

基于灰色理论的掺杂态导电聚苯胺的制备及导电性能研究*

冯辉霞,鲁华涛,刘生丽,王毅,张德懿

(兰州理工大学 石油化工学院,甘肃 兰州 730050)

摘要: 以苯胺(An)为单体,氨基磺酸(SA)为掺杂剂,过硫酸铵(APS)为氧化剂,采用化学氧化聚合法合成了掺杂态导电聚苯胺。考察了 $n(\text{苯胺})/n(\text{掺杂剂})$ 、 $n(\text{苯胺})/n(\text{氧化剂})$ 和反应时间对聚苯胺电导率的影响。结果表明,当 $n(\text{An}) : n(\text{SA}) : n(\text{APS}) = 1 : 6 : 0.4$ 、反应时间为 6h 时,聚苯胺的电导率最高达到 0.87S/cm。进一步利用灰色关联分析,定量地分析了各因素对掺杂态导电聚苯胺电导率的影响程度,得出了各因素影响电导率的大小顺序为掺杂剂、氧化剂、反应时间。并以氨基磺酸的添加量为基本建立了掺杂态导电聚苯胺电导率的灰色预测模型(灰色离散 Verhulst 模型),预测了氨基磺酸不同添加量下的电导率,平均预测精度为 97.25%。结果证明,灰色系统理论在掺杂态导电聚苯胺的电导率的预测中是可行的。

关键词: 聚苯胺;氨基磺酸;化学氧化聚合法;灰色关联度;灰色离散 Verhulst 模型

中图分类号: TQ324.8; O632.7 文献标识码:A
DOI:10.3969/j.issn.1001-9731.2013.20.003

1 引言

1987 年 MacDiarmid 提出了聚苯胺(PANI)的结构式,如图 1 所示^[1]。图中, $y(0 \leq y \leq 1)$ 值代表 PANI 的氧化还原程度、不同的结构、组分和颜色及电导率。当 $y=1$ 时为完全还原的全苯式结构,对应的是还原态;当 $y=0$ 时为全醌式结构,对应的是全氧化态;而 $y=0.5$ 时为苯-醌交替结构,对应着中间氧化态。

PANI 具有导电性^[2]、防腐性、电致变色性和防电磁辐射等性能^[3],且具有较好的环境稳定性、单体成本低、易于合成以及独特的质子酸掺杂机制等优点,被认为是最有实际应用前景的导电聚合物之一。PANI 是

典型的有机导电聚合物,其结构中的 π 电子虽具有离域能力。但它并不是自由电子,分子中的共轭结构使 π 电子体系增大,电子离域性增强,可移动范围增大,当共轭结构达到足够大时,化合物即可提供自由电子,从而能够导电。近年来的研究发现^[4-9],用大分子有机酸,如磺酸类作为质子提供源,即可提高 PANI 的电导率,也可以有效地解决 PANI 的加工性能和可溶解性能。因为相对分子质量较大的质子酸既具有表面活化作用,又可使 PANI 分子内及分子间的构象更有利于分子链上的电荷离域化,这也是目前解决聚苯胺加工性能的一个重要研究方向。

关于聚苯胺的文献报道很多,但是以氨基磺酸为掺杂剂合成导电聚苯胺的报道不多^[10]。本文采用化学氧化聚合法,以氨基磺酸为掺杂剂,以过硫酸铵为氧化剂,合成了导电聚苯胺,探讨了氧化剂、掺杂剂和反应时间对其导电性能的影响。研究掺杂态导电聚苯胺电导率的变化规律,需要做大量的相关因素实验。掺杂态导电聚苯胺电导率的影响因素主要有掺杂剂、氧化剂的添加量,以及反应时间,其次还受许多不确定因素的影响。因此掺杂态导电聚苯胺电导率是一个既含有已知信息又含有未知或非确定信息的灰色系统,可以用灰色理论对其研究^[11]。为了简化实验,达到节能、节材及节时的目的,本文利用灰色关联分析^[12]和灰色预测模型^[13]系统地研究了掺杂态导电聚苯胺的影响因素。在已获得的部分实验数据的基础上,利用灰色关联分析,量化地分析了各因素对掺杂态导电聚苯胺电导率的影响程度,找出了其中最重要的影响因素。建立了掺杂态导电聚苯胺电导率相对于氨基磺酸添加量变化的灰色离散 Verhulst 模型,获得了较高的模拟精度。

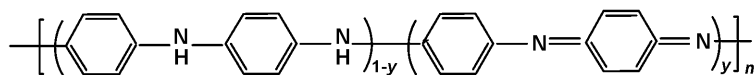


图 1 聚苯胺(PANI)的结构式

Fig 1 The structure of PANI

* 基金项目:国家自然科学基金资助项目(51063003);国家科技部科技人员服务企业行动资助项目(2009GJG10041);甘肃省自然科学基金资助项目(ZS021-A25-028-C,3ZS062-B25-027,3ZS-042-B25-008,0809DJZA011);甘肃省高校基本科研业务费资助项目(1105ZTC136)。

收到初稿日期:2012-11-22

收到修改稿日期:2013-06-01

通讯作者:冯辉霞

作者简介:冯辉霞 (1966-)女,甘肃临夏人,教授,博士,博士生导师,主要研究方向为化学功能材料、绿色化学。

2 实验

2.1 掺杂态导电聚苯胺的制备及导电性能测试

2.1.1 主要原料和测试仪器

原料: 苯胺(An, 分析纯, 天津市福晨化学试剂厂); 氨基磺酸(SA, 工业级); 过硫酸铵 $((\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8)$, 分析纯, 天津市永大化学试剂有限公司; 过硫酸钾 $(\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8)$, 分析纯, 天津市致远化学试剂有限公司。

仪器: QYL 20tD 油压千斤顶, KDY-1 型四探针电阻率/方阻测试仪, JSM-6701F 冷场发射型扫描电镜, Nicolet AVTAR 360 FT-IR 型红外光谱仪, 岛津 XRD6000 型衍射仪。

$$\rho = (V/I) \times F(S/D) \times F(W/S) \times W \times F_{sp} \times F_t, \sigma = 1/\rho$$

其中, V 是电压, I 是电流, S 是探针间距, D 是被测样片的直径, $F(S/D)$ 是直径修正系数, W 是被测样片的厚度, $F(W/S)$ 是厚度修正系数, F_{sp} 是探针间距修正系数, F_t 是温度修正系数。

2.2 灰色离散 Verhulst 模型的建立及邓氏关联度的计算

2.2.1 邓氏关联度的计算

原始等距序列 X_0 与 X_1 分别为:

$$X_i = (x_i(1), x_i(2), \dots, x_i(n)), i=0, 1, \dots, m$$

第一步: 求 X_0 与 X_1 初值像

$$X'_i = \frac{X_i}{x_i(1)} = \left(\frac{x_i(1)}{x_i(1)}, \frac{x_i(2)}{x_i(1)}, \dots, \frac{x_i(n)}{x_i(1)} \right) =$$

$$(x'_i(1), x'_i(2), \dots, x'_i(n)), i=0, 1, \dots, m$$

第二步: 求差序列。记:

$$\Delta_i = (\Delta_i(1), \Delta_i(2), \dots, \Delta_i(n)),$$

$$\Delta_i(k) = |x'_0(k) - x'_i(k)|, i=1, 2, \dots, m$$

第三步: 求两极最大差与最小差。记:

$$M = \max_i \max_k \Delta_i(k), m = \min_i \min_k \Delta_i(k)$$

第四步: 求关联系数。

$$\gamma_{oi}(k) = \frac{m + \xi M}{\Delta_i(k) + \xi M},$$

$$\xi \in (0, 1) \quad k=1, 2, \dots, n; i=1, 2, \dots, m$$

第五步: 计算关联度。

$$\gamma_{oi} = \frac{1}{n} \sum_{k=1}^n \gamma_{oi}(k); i=1, 2, \dots, m$$

2.2.2 灰色离散 Verhulst 模型的建立

设有非负数据序列:

$$X^{(0)} = (x^{(0)}(1), x^{(0)}(2), \dots, x^{(0)}(n))$$

第一步: I-AGO, 得到:

$$X^{(1)} = (x^{(1)}(1), x^{(1)}(2), \dots, x^{(1)}(n))。$$

其中:

$$x^{(1)}(k) = \sum_{i=1}^k x^{(0)}(i)$$

第二步: 建立倒数序列:

$$Y^{(1)} = (y^{(1)}(1), y^{(1)}(2), \dots, y^{(1)}(n))$$

其中:

2.1.2 掺杂态聚苯胺的制备

首先, 将 0.011mol 苯胺单体和 0.066mol 氨基磺酸充分反应一定时间; 其次, 将 0.0044mol 过硫酸铵的水溶液加入上述反应液中, 室温反应 6h, 开始滴加过硫酸铵时, 反应液由原来的无色迅速变为墨绿色; 再次, 将反应液经过滤、蒸馏水反复洗涤至滤液呈中性; 最后, 将滤饼 40℃ 下真空干燥, 粉碎后得导电聚苯胺。

2.1.3 聚苯胺电导率的测定

将聚苯胺墨绿色粉末用 QYL 20tD 油压千斤顶压成圆形薄片, 使用 KDY-1 型四探针电阻率/方阻测试仪测量薄片的电阻率, 通过电阻率和电导率的倒数关系, 得到聚苯胺的电导率:

$$y^{(1)}(k) = \frac{1}{x^{(1)}(k)}, (k=1, 2, \dots, n)$$

第三步: 确定灰色 Verhulst 模型:

$$y^{(1)}(k+1) = \beta_0 + \beta_1 k + \beta_2 y^{(1)}(k)$$

第四步: 运用最小二乘法计算参数估计:

$$\beta = (B^T B)^{-1} B^T Y = (\beta_0, \beta_1, \beta_2)^T$$

其中:

$$Y = \begin{bmatrix} y^{(1)}(2) \\ y^{(1)}(3) \\ \vdots \\ y^{(1)}(n) \end{bmatrix}, B = \begin{bmatrix} 1 & 1 & y^{(1)}(1) \\ 1 & 2 & y^{(1)}(2) \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ 1 & n-1 & y^{(1)}(n-1) \end{bmatrix}$$

第五步: 若初始条件为:

$$y^{(1)}(1) = \frac{1}{x^{(1)}(1)} = \frac{1}{x^{(0)}(1)},$$

则灰色离散 Verhulst 模型的解为:

$$\hat{x}^{(1)}(k+1) = \left[k\beta_0 + \frac{k(k+1)}{2}\beta_1 + \frac{1}{x^{(0)}(1)} \right]^{-1},$$

$$\beta_2 = 1$$

$$\hat{x}^{(1)}(k+1) =$$

$$\left[\frac{\beta_0(1-\beta_2^k) + k\beta_1 - \beta_1\beta_2(1-\beta_2^k)}{1-\beta_2} + \frac{\beta_2^k}{x^{(0)}(1)} \right]^{-1},$$

$$\beta_2 \neq 1$$

第六步: 还原初值:

$$x^{(0)}(k+1) = x^{(1)}(k+1) - x^{(1)}(k),$$

$$k=1, 2, \dots, n-1$$

3 结果与讨论

3.1 掺杂态聚苯胺的导电性能分析

3.1.1 掺杂剂用量对聚苯胺导电性能的影响

在其它试剂用量不变的条件下, 研究了掺杂剂氨基磺酸用量对合成的导电聚苯胺的电导率的影响, 如图 2 所示。随着氨基磺酸用量的增加, 电导率急剧上升, 达到最大值 0.20S/cm; 当氨基磺酸的用量继续增加, 电导率急剧减小并且趋于平缓。这是由于氨基磺酸掺杂到聚苯胺中后, 使得聚苯胺主链上的电子云密度降低, 降低了原子间的力常数, 产生诱导效应; 同时

由于掺杂作用,分子链中的电子、电荷的离域化作用增加,产生了共轭效应,从而导致 π 电子容易跃迁,使得 PANI 具有好的导电性。

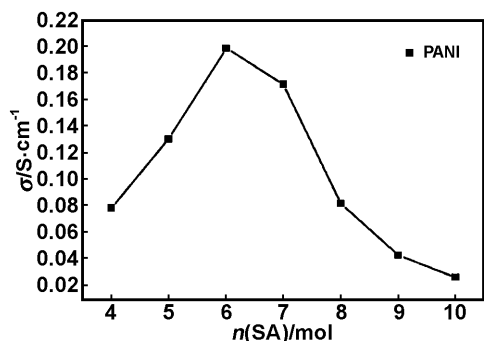


图2 掺杂剂用量对聚苯胺电导率的影响

Fig 2 Influence of the amount of dopant on the conductivity of PANI

3.1.2 氧化剂对聚苯胺导电性能的影响

在掺杂剂氨基磺酸用量一定的条件下,研究了氧化剂对合成的聚苯胺电导率的影响。规律如图3所示,随着氧化剂用量的增大,电导率先上升后下降。

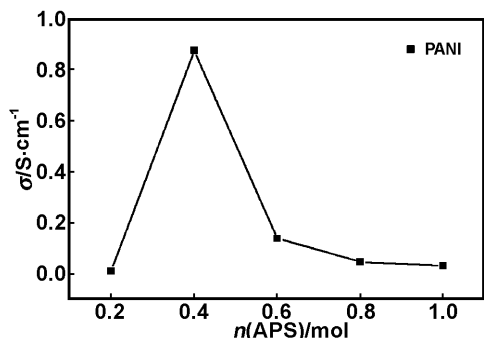


图3 氧化剂(APS)对聚苯胺电导率的影响

Fig 3 Influence of the oxidants(APS) on the conductivity of PANI

当 $n(An) : n(SA) : n(APS) = 1 : 6 : 0.4$ 时, PANI 的电导率为 $0.87 S/cm$ 。

引发剂的用量对 PANI 的电导率起决定性作用。引发剂用量太少时,得到的 PANI 氧化不够充分,部分为还原态, PANI 大分子聚合度低,产物缺乏长的导电通道,电导率低;引发剂用量较多时,反应的活性中心多,反应速度较快, PANI 分子中的氧化单元大大多于还原单元,但不利于生成相对高分子质量和规整性好的 PANI 大分子,产物中缺乏长的导电通道,而且过量的氧化剂可使生成的 PANI 主链进一步氧化,生成氧化态 PANI 而导致电导率降低。

3.1.3 反应时间对聚苯胺导电性能的影响

在 $n(An) : n(SA) : n(APS) = 1 : 6 : 0.4$ 的基础上,研究了不同反应时间对 PANI 电导率的影响。由图4可知,反应时间为2、4和8h时,合成的 PANI 的电导率基本相同,都较低;当反应时间为6h时,合成的 PANI 的电导率较高。PANI 经过质子酸掺杂,电子发生了离域,这种电子云的重排导致掺杂态 PANI 的大分子形成共轭结构形式,从而有利于提高 PANI 的导

电性能。时间过长太短都会不同程度地影响掺杂、氧化反应所致。

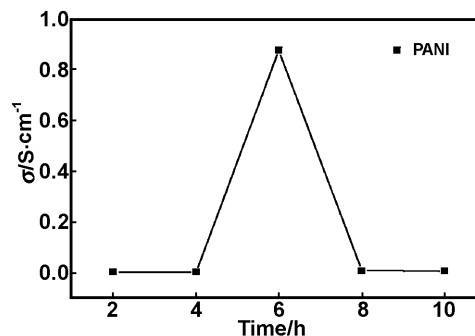


图4 反应时间对聚苯胺电导率的影响

Fig 4 Influence of the time on the conductivity of PANI

3.2 基于灰色关联度的掺杂态导电聚苯胺导电性能影响因素的定量分析

上述 3.1 单因素实验虽然定性分析了各因素对聚苯胺导电材料电导率的影响,但没有定量分析各因素对电导率的影响大小,而采用灰色关联分析是可以实现的。

本文采用邓氏关联度对影响电导率的主次因素进行分析(计算步骤参考 2.2.1)。在关联系数取 $\xi=0.5$ 时,计算掺杂剂添加量、氧化剂(APS)添加量、反应时间的邓氏关联度为:

$$\gamma_{\text{掺杂剂}} = 0.9831 > \gamma_{\text{氧化剂}} = 0.9507 > \gamma_{\text{反应时间}} = 0.8558$$

因素的关联度越大,说明因素对电导率的影响越突出。因此各因素影响盐酸掺杂聚苯胺导电材料电导率的主次顺序为掺杂剂、氧化剂(APS)、反应时间。

3.3 基于灰色离散 Verhulst 模型的掺杂剂对导电聚苯胺导电性影响的预测

通过 3.1、3.2 可知影响掺杂态导电聚苯胺电导率变化的主要因素为掺杂剂的添加量,但同时受多种因素的交互影响。所以掺杂态导电聚苯胺电导率的变化是一个既含有已知信息又含有未知或是非确定信息的灰色系统。掺杂剂的用量对电导率的影响没有典型的线性分布规律,需要大量的实验才能确定掺杂剂对电导率的影响规律。因此,应用灰色理论建立掺杂剂用量对电导率预测的数学模型,能够降低实验量,达到节能、节材等目的。

根据图2的原始数据建立电导率 $X^{(0)}(k)$ 的灰色离散 Verhulst 预测模型(建模方法参考 2.2.2)。

通过计算得参数估计值为:

$$\beta = \begin{pmatrix} 0.00010962 \\ -0.0000022932 \\ 0.29181 \end{pmatrix},$$

模型的解为:

$$x^{(1)}(k+1) = \left[\frac{0.00010962(1-0.29181^2) - 0.0000022932k}{0.70819} + \frac{0.00000066916(1-0.29181^2)}{0.50154} + \frac{0.29181^2}{783} \right]^{-1}$$

为了直观判断灰色模型的预测精度,可通过残差大小对模型值和实际值进行逐点检验。

残差可表示为:

$$\epsilon(k) = x^{(0)}(k) - \hat{x}^{(0)}(k)$$

表1列出了模拟值与真实值的对比数据。

表1 电导率预测数据、残差及精度

Table 1 Forecast data, residual and average precision of the conductivity

掺杂剂用量 (mol)	原始值 (S/cm)	模拟值 (S/cm)	残差 (S/cm)	精度 (%)	平均精度 (%)
4	0.0783	—	—	—	—
5	0.1301	0.13003	-0.00007	99.946	97.25
6	0.1982	0.19967	-0.00147	99.258	
7	0.1712	0.16596	0.00524	96.939	
8	0.0815	0.08700	-0.0055	93.251	
9	0.0426	0.04178	0.00082	98.075	
10	0.0262	0.02516	0.00104	96.031	

从表1可以看出掺杂态导电聚苯胺预测值与实测值的对比呈现出较高的预测精度。这说明利用灰色系统理论来预测掺杂态导电聚苯胺的电导率是可行的。

4 结 论

(1) 采用化学氧化聚合法合成了掺杂态导电聚苯胺,研究了掺杂剂氨基磺酸、氧化剂过硫酸铵以及反应时间对聚苯胺电导率的影响。当反应时间为6h, $n(\text{An}) : n(\text{SA}) : n(\text{APS}) = 1 : 6 : 0.4$ 时,聚苯胺的电导率最高达到0.87S/cm。

(2) 利用灰色关联分析,量化分析了各因素对掺杂态导电聚苯胺电导率的影响程度,找出了各因素对电导率影响的主次顺序为:掺杂剂、氧化剂、反应时间。

(3) 采用灰色系统理论建立了掺杂态导电聚苯胺电导率预测的数学模型,预测值呈现较高的预测精度。

Study on preparation and property of doped conductive polyaniline(PANI) base on grey system theory

FENG Hui-xia, LU Hua-tao, LIU Sheng-li, WANG Yi, ZHANG De-yi

(School of Petrochemical Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

Abstract: With aniline(An) as monomer, sulfamic acid(SA) as dopant, ammonium persulfate(APS) as oxidant, prepared doped conductive polyaniline(PANI) via chemical oxidation polymerization. We researched the effect of molar ratio of An and dopant, An and oxidant, and reaction time to the conductivity of PANI. The conductivity of PANI was to 0.87S/cm, when reaction time was 6h and $n(\text{An}) : n(\text{SA}) : n(\text{APS}) = 1 : 6 : 0.4$. Furthermore, the extents of factors affecting the conductivity of PANI were analyzed quantitatively using the grey relational analysis with the order of the dopant, oxidant, reaction time. And basing on grey prediction theory, the grey discrete Verhulst model of the conductivity of PANI was built with the sulfamic acid(SA) addition as base quantity by dealing with the original experiment data. The conductivity of PANI was predicted at the different sulfamic acid(SA) addition. The average accuracy was 97.25%. The application examples showed that these new methods had higher accuracy, therefore the conductivity of PANI forecasting based on grey system theory was feasible.

Key words: polyaniline; sulfamic acid; chemical oxidation polymerization; grey relativity; grey discrete Verhulst model

这证明以小样本、贫信息的不确定系统为研究对象的灰色理论预测掺杂态导电聚苯胺电导率是可行的。

参考文献:

- [1] Mac Diarmid A G, Chiang J C, Richter A F, et al. Polyaniline: a new concept in conducting polymers[J]. Synth Met, 1987, 18:285-290.
- [2] Ma Ronghua, Wang Fuping. Synthesis and properties of polyaniline doped with cobalt substituted silicotungstate isomers in keggin structure[J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2007, 23(3):445-450.
- [3] Duan Yuping, Wu Guangli, Li Xiaogang, et al. On the correlation between structural characterization and electromagnetic properties of doped polyaniline [J]. Solid State Sciences, 2010, 12:1374-1381.
- [4] 付志兵,唐永建,王朝阳. 超声化学法合成聚苯胺及其表征[J]. 功能材料, 2009, 40(12):2020-2022.
- [5] 钟新仙,汪艳芳,王芳平等. 不同形貌的甲酸掺杂聚苯胺的电容性能[J]. 功能材料, 2010, 41(1):66-68.
- [6] 王学智,王秀峰,包柳,等. 磺基水杨酸掺杂聚苯胺纳米棒的界面聚合法制备及表征[J]. 功能材料, 2010, 41(11):1940-1943.
- [7] 陈德贤,郑玉婴,张通,等. 磺基水杨酸掺杂导电聚苯胺纳米材料的制备与性能研究[J]. 功能材料, 2012, 43(11):1373-1377.
- [8] 谢英男,詹自力,张红芹,等. 有机磺酸掺杂聚苯胺的气敏性能[J]. 高校化学工程学报, 2009, 23(1):154-159.
- [9] 谷威,李志强,朱申敏,等. 高能球磨法固相掺杂制备樟脑磺酸掺杂聚苯胺[J]. 化学学报, 2008, 66(9):1097-1101.
- [10] 冯辉霞,邵亮,王毅,等. 氨基磺酸掺杂导电聚苯胺/OMMT 纳米复合材料的制备与性能研究[J]. 功能材料, 2007, 38(10):1731-1733.
- [11] 刘思峰,邓聚龙. GM(1,1)模型的适用范围[J]. 系统工程理论与实践, 2000, 20(5):121-124.
- [12] 田民,刘思峰,卜志坤. 灰色关联度算法模型的研究综述[J]. 统计与决策, 2008, 1:24-27.
- [13] 崔立志,刘思峰,李致平. 灰色离散 Verhulst 模型[J]. 系统工程与电子技术, 2011, 33(3):590-593.