

酸掺杂纳米聚苯胺纤维的制备及酯化性能研究

杨晓霞, 陈思武, 苏丹丹, 贾庆明

(昆明理工大学 化学工程学院, 云南 昆明 650224)

摘要: 采用快速混合法制备了各种酸(硫酸、盐酸、硝酸及乙酸等)掺杂的纳米聚苯胺纤维, 扫描电子显微镜分析结果表明获得的聚苯胺纤维的直径在 50~200 nm 之间, 酸掺杂类型对聚苯胺纤维的形貌影响不大. 红外光谱及紫外可见光谱分析表明所得聚苯胺为掺杂态. 以正醇和冰乙酸反应合成乙酸正酯为目标反应, 考察催化剂制备条件对其活性的影响规律, 结果表明掺杂酸为硫酸, 其摩尔浓度为 2.0 mol/L, 苯胺摩尔浓度为 0.3 mol/L, 过硫酸铵与苯胺的摩尔浓度比为 1:2 时, 在相同反应条件下, 乙酸正酯的收率最大, 达 65.6%.

关键词: 纳米聚苯胺纤维; 制备; 酯化

中图分类号: TQ 032.41 文献标识码: A 文章编号: 1007-855X(2010)02-0098-04

Preparation and Esterification Properties of Acid-Doped Polyaniline Nanofibers

YANG Xiao-xia, CHEN Si-wu, SU Dan-dan, JIA Qing-ming

(Faculty of Chemical Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650224, China)

Abstract Polyaniline nanofibers doped by a variety of acids (sulfuric acid, hydrochloric acid, nitric acid and acetic acid, etc.) are prepared by using rapid mixture method. It is shown through the scanning electron microscopy analysis that the diameter of the polyaniline fiber is between 50~200 nm and that acid type has little effect on the morphologies. The polyaniline is found to be in the doping state through IR and UV-V is spectral analysis. The esterification of n-butanol and acetic acid is regarded as the goal reaction to study the effects of preparation conditions on the catalytic activity. The results prove that the yield of n-butyl acetate reaches the maximum amounting to 65.6%, when the doping acid is sulfuric acid, its molar concentration is 2.0 mol/L, aniline molar concentration is 0.3 mol/L, and ammonium persulfate and aniline molar concentration ratio is 1:2.

Key words polyaniline nanofiber; preparation; esterification

0 引言

酸催化剂在有机合成和工业过程中起到非常重要的作用. 如硫酸、氢氟酸常用于烷基化、酯化、水合等反应中. 然而, 这些液体酸催化剂多具有毒、腐蚀性强, 很难从反应体系中分离出来等缺点. 因此, 人们希望研究开发出不同类型的固体酸催化剂, 如沸石、介孔分子筛、 $\text{SO}_4^{2-}/\text{M}_x\text{O}_y$ 型固体超强酸、树脂酸等代替液体酸, 但这些固体酸催化剂也存在各自的不足, 限制其工业化进程. 如沸石等分子筛型酸催化剂活性不高, $\text{SO}_4^{2-}/\text{M}_x\text{O}_y$ 型固体超强酸遇水易失活, 再生困难等. 研究开发环境友好的有机转换的新型固体酸催化剂是催化领域的研究热点.

聚苯胺作为一种本征型导电高分子, 其制备成本低、环境稳定性好(不溶于大多数有机溶剂, 也不会因温度的升高而熔化)、微观结构可控, 在电、磁、光材料, 气体储存, 分子识别等领域已展现出优异的性能. 由于聚苯胺具有特殊的酸掺杂特性, 能与硫酸、盐酸等无机酸, 苯磺酸、甲苯磺酸等有机酸进行掺杂. 酸

收稿日期: 2009-09-11. 基金项目: 云南省中青年学术技术带头人后备人才项目(项目编号: 2009CJ029); 云南省自然科学基金项目(项目编号: 2008ZC020M); 云南省教育厅基金项目(项目编号: 08Y0096).

第一作者简介: 杨晓霞(1982-), 女, 硕士研究生. 主要研究方向: 功能高分子材料. E-mail: yangxiaoxia0615@163.com

掺杂的聚苯胺已在有机转化方面显示出了优异的催化性能. 印度化工研究所的 Palaniappan 教授课题组在这方面做了大量的研究工作^[1-5]. 如他们利用 H_2SO_4 、 HCl 、 $HClO_4$ 、 HF_4 等无机酸或对-苯磺酸、5-磺基水杨酸等有机酸对聚苯胺进行掺杂, 获得不同酸掺杂的聚苯胺催化剂, 在无溶剂的情况下, 将这些酸掺杂的聚苯胺用于 Mannich 反应, 显示出较高的转化率和选择性^[4]. 最近, 中科院化学所韩布兴教授课题组用氢碘酸掺杂的聚苯胺在不需要任何其他有机试剂并在温和的条件下实现了 CO_2 与环氧丙烷反应生成碳酸丙烯酯^[6]. 除了利用有机酸、无机酸掺杂聚苯胺作为催化剂外, 也有利用杂多酸掺杂聚苯胺作为催化剂的报道^[7-9]. 不管是无机酸、有机酸还是杂多酸掺杂的聚苯胺催化剂突出的优点是制备成本低、容易分离及重复使用性能较好, 是一种环境友好的固体酸催化剂, 在烷基化、酯化、水合等有机转化方面具有广阔的应用前景.

尽管如此, 目前对聚苯胺制备条件及纳米结构的聚苯胺对其催化性能的影响研究未有详细报道. 本文采用快速混合的方法制备得到纳米聚苯胺纤维, 以乙酸与正丁醇的酯化为目标反应, 系统研究聚苯胺制备条件对催化剂性能的影响规律, 为聚苯胺在催化领域中的应用提供一些实验数据.

1 实验部分

1.1 试剂及仪器

试剂: 苯胺, 过硫酸铵, 浓硫酸, 冰乙酸, 正丁醇均为分析纯; 实验所用蒸馏水均为二次蒸馏水.

仪器: 飞利浦 X L30 ESEM - TMP 型扫描电镜, NICO LET - MPACT - 400 型红外光谱仪, HX - 502T 型电子天平, D40 - 2F 型电动搅拌机调速器, DZF - 6021 型真空干燥器, ZDHW 型调温电热套, GC122 型气相色谱仪.

1.2 浓硫酸掺杂聚苯胺催化剂的制备

本实验采用快速混合法制备不同酸掺杂的纳米聚苯胺纤维. 以硫酸掺杂的聚苯胺为例, 其具体制备步骤如下: 首先配制一定摩尔浓度的硫酸溶液 300 mL, 并将其等分为两等份, 在一份硫酸溶液中加入一定量的苯胺单体, 在室温下搅拌均匀, 形成 A 液. 向另一份硫酸溶液中加入计量的过硫酸铵, 并搅拌均匀, 形成 B 液. 将 B 液在室温下快速倒入 A 液中, 然后在室温下静置 12 h 然后利用减压过滤分离反应体系, 并用蒸馏水、丙酮洗涤, 直至滤液为无色. 最后将获得的固体在 $50^\circ C$ 下真空干燥 12 h 即得硫酸掺杂的聚苯胺催化剂.

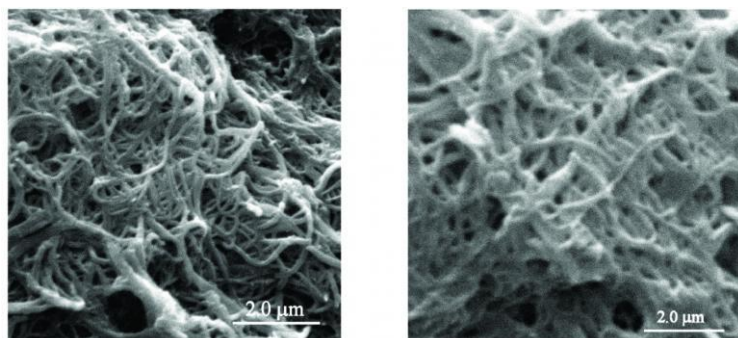
1.3 乙酸正丁酯的合成

在 250 mL 三颈瓶中按一定计算比加入正丁醇, 乙酸和一定量的催化剂, 装上温度计、分水器和回流冷凝管, 控制回流反应温度为 $105^\circ C$, 加热每隔半小时在反应器中取一次样, 静置冷却. 利用酸碱滴定法计算乙酸的转化率. 将取出样的一部分用饱和碳酸钠溶液中和, 无水硫酸镁干燥, 过滤, 即得透明液体用气相色谱检测各组分含量, 并利用归一化法计算乙酸正丁醇的收率.

2 结果与讨论

2.1 聚苯胺的形貌特征

物质的微观形貌对其性能有重要的影响, 特别是对催化材料来说, 其微观形貌对催化性能的影响显著. 而聚苯胺的微观形貌(从一维到三维纳米结构)可以利用简单的方法进行控制. 如界面聚合法、稀溶液法、超声辅助合成法等, 这些方法不需要利于任何软、硬模板及乳化剂的加入就能成功获得纳米结构的聚苯胺. 本论文采用快速混合法, 在苯胺摩尔浓度为 0.2 mol/L , 过硫酸铵与苯胺的摩尔浓度比为 1:2 硫酸或盐酸的摩尔浓度为 1.0 mol/L , 反应在常温 ($25^\circ C$ 左右) 下制备的不同酸掺杂的聚苯胺, 其微观形貌如图 1 所



(a) 硫酸掺杂聚苯胺的扫描电镜图 (b) 盐酸掺杂聚苯胺的扫描电镜图

图1 聚苯胺的扫描电镜图

Fig.1 SEM images of polyaniline doped by different acids

图 1 所

示.从图 1 看出,聚苯胺由相互缠结的长纤维组成,其聚苯胺纤维的平均直径在 50~200 nm 之间.同时由图 1(a)与图 1(b)的比较来看,酸的种类对聚苯胺的微观形貌没有明显的影响.由于聚苯胺的微观形貌受聚苯胺本身的分子结构特征(直链型分子)与聚合环境这两方面的影响.采用快速混合法制备聚苯胺时,所有单体的聚合机会都是均等的,同时反应体系一直处于静置状态,没有出现扰动,因而也不会出现异相成核的可能,在这样的聚合环境中,聚苯胺沿着自身直链分子的结构特征形成相互交结的纤维.对硫酸、盐酸而言,酸的加入主要的作用是形成相应的苯胺盐,增加苯胺单体在水中的溶解性,对聚苯胺的形成过程影响较小.

2.2 聚苯胺的分子结构特征

图 2 是硫酸掺杂的聚苯胺的 FT-IR 图.由图 2 看出,在 $1560\sim 1580\text{ cm}^{-1}$ 和 $1480\sim 1500\text{ cm}^{-1}$ 出现明显的吸收峰,其分别对应醌环的 C=C 伸缩振动和苯环的 C=C 伸缩振动特征峰, $1290\sim 1305\text{ cm}^{-1}$ 和 $1235\sim 1245\text{ cm}^{-1}$ 分别对应 C-N 和 C=N 键伸缩振动特征峰, $1116\sim 1145\text{ cm}^{-1}$ 和 $810\sim 820\text{ cm}^{-1}$ 分别对应 C-H 的面内弯曲振动和面外弯曲振动特征峰.说明所得产品是含有苯环和醌环结构的聚苯胺.同时在 510 cm^{-1} 附近的吸收峰证实了 SO_4^{2-} 的存在,说明聚苯胺被硫酸掺杂.

为了进一步说明硫酸掺杂的聚苯胺的分子结构特征,进行了 UV-Vis 的分析.由图 3 看出,纯聚苯胺在 302 nm, 420 nm 及 836 nm 处都出现 UV-Vis 吸收峰,分别对应 $\pi-\pi^*$ 、激化子- π^* 及 π -激化子的跃迁峰.表明聚苯胺主要是以掺杂态的形式存在.

2.3 聚苯胺制备条件对催化性能的影响

在醇酸比为 2:1,反应温度为 105°C ,催化剂的用量为醇重量的 5%,反应时间为 1.5 h,通过单因素法考察聚苯胺的制备条件对催化性能的影响.从表 1 看出,掺杂酸类型对催化剂的活性和选择性都有影响.由于酸性催化酯化反应,一般是酰-氧键断裂的双分子酯化作用,酸催化的作用首先是使羧基中的羰基上的氧原子接受质子,使羰基碳原子正电荷增加,然后是亲核试剂(如 ROH)进攻羰基碳原子形成过渡状态,发生羧酸的酰-氧键断裂而脱去一分子水,最后释放出一个质子而生成酯.所以质子(酸催化剂提供)的活性、强度对酯化有重要影响.当掺杂酸为乙酸时,其乙酸的转化率最低;而利用硫酸掺杂时,乙酸的转化率最高.同时发现用硝酸掺杂时,催化剂的选择性最差.所以在接下来的研究中,采用硫酸掺杂的聚苯胺作为催化剂考察其他制备条件对催化性能的影响.

表 2 是掺杂酸硫酸摩尔浓度对酯化反应性能的影响.可看出随着硫酸摩尔浓度的增加,乙酸的转化率及乙酸正丁酯的收率都增加.当硫酸摩尔浓度达到 2.0 mol/L 时,乙酸正丁酯化的收率达到最大,达 65.66%.随着硫酸摩尔浓度的进一步增加,乙酸的转化率变化不大,而乙酸正丁酯的收率略有降低.可能是由于当硫酸摩尔浓度较低时,单

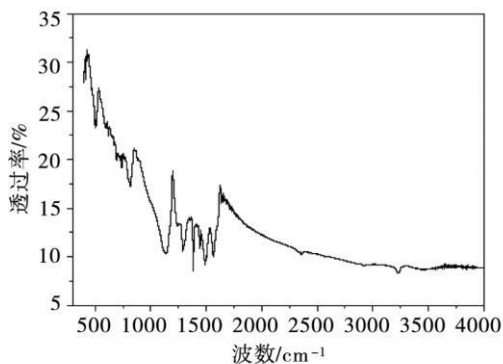


图2 硫酸掺杂聚苯胺的红外光谱图
Fig.2 FT-IR curve of polyaniline doped by sulfuric acid

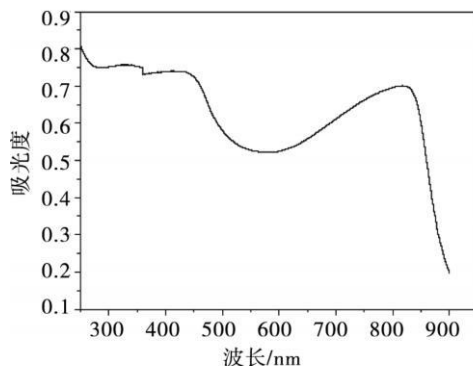


图3 硫酸掺杂聚苯胺的紫外-可见光谱图
Fig.3 UV-Visible curve of polyaniline doped by sulfuric acid

表 1 掺杂酸类型对酯化反应性能的影响

Tab 1 Effect of acid type on esterification

掺杂酸类型	硝酸	硫酸	盐酸	乙酸
乙酸转化率 /%	57.36	66.02	56.30	36.26
乙酸正丁酯收率 /%	50.11	65.66	56.07	35.95

表 2 硫酸摩尔浓度对酯化反应性能的影响

Tab 2 Effect of sulfuric acid concentration on esterification

硫酸摩尔浓度 / $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	0.5	1.5	2.0	2.5
乙酸转化率 /%	48.74	56.17	66.02	66.87
乙酸正丁酯收率 /%	48.09	55.89	65.66	64.36

位质量的聚苯胺没有达到充分掺杂, 所以其活性质子量较少, 从而催化性能较差。

表 3 是苯胺摩尔浓度对酯化反应性能的影响, 可看出随着苯胺摩尔浓度的增加, 乙酸的转化率逐渐降低。在本实验中, 当考察苯胺摩尔浓度对聚苯胺形貌的影响时, 发现当苯胺单体摩尔浓度增加时, 聚苯胺纤维直径增加, 当其摩尔浓度达到 0.5 mol/L 时, 聚苯胺的纤维结构不明显, 表现出不规则的颗粒状, 其比表面积较低。所以, 苯胺摩尔浓度越低, 越有利于形成纳米聚苯胺纤维, 其比表面积越大, 对应催化活性越高。但从实验过程看, 当苯胺摩尔浓度降低时, 反应速率变慢, 制备聚苯胺催化剂时间变长。因此, 综合考虑, 选择聚苯胺摩尔浓度为 0.3 mol/L 较合适。表 4 是不同过硫酸铵与苯胺摩尔浓度比下

制备的聚苯胺作为催化剂时的实验结果, 表明过硫酸铵与苯胺摩尔浓度比对聚苯胺的催化活性也有明显影响。氧化剂过硫酸的用量过高、过低, 都不利于提高聚苯胺的催化性能。当过硫酸铵与苯胺摩尔浓度比为 1:2 时, 乙酸的转化率最高。

3 结 论

1) 扫描电子显微镜分析结果表明采用快速混合法能获得直径在 50~200 nm 之间的酸掺杂的聚苯胺纳米纤维, 酸掺杂类型对聚苯胺的形貌影响不大。红外光谱及紫外-可见光谱分析结果表明聚苯胺为掺杂态。

2) 聚苯胺的制备条件对其催化性能有明显影响。正丁醇和乙酸的酯化反应结果表明掺杂酸为硫酸, 其摩尔浓度为 2.0 mol/L, 苯胺摩尔浓度为 0.3 mol/L, 过硫酸铵与苯胺的摩尔浓度比为 1:2 时, 在相同反应条件下, 乙酸正丁酯的收率最大, 达 65.66%。

参考文献:

- [1] Ram MS, Pakniappan S. Benzoylperoxide oxidation route to polyaniline salt and its use as catalyst in the esterification reaction[J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 2003, 201(1-2): 289-296
- [2] Pakniappan S, Shekhar RC. Synthesis of 7-hydroxy-4-methyl coumarin using polyaniline supported acid catalyst[J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 2004, 209(1-2): 117-124
- [3] Srinivas U, Srinivas C, Narendar P, et al. Polyaniline-sulfate salt as an efficient and reusable catalyst for the synthesis of 1,5-benzodiazepines and 2-phenylbenzimidazoles[J]. *Catalysis Communications* 2007, 8(1): 107-110
- [4] John A, Palanari JPY, Pakniappan S. Clean synthesis of 1,8-dioxo-dodecahydroxanthene derivatives catalyzed by polyaniline-p-toluenesulfonate salt in aqueous media[J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 2006, 248(1-2): 121-125
- [5] Pakniappan S, John A. A novel polyaniline-fluoroboric acid-dodecylhydrogensulfate salt versatile reusable polymer based solid acid catalyst for organic transformations[J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 2005, 233(1-2): 9-15
- [6] He JL, Wu TB, Zhang ZF, et al. Cycloaddition of CO₂ to epoxides catalyzed by polyaniline salts[J]. *Chemistry - A European Journal* 2007, 13(24): 6992-6997
- [7] 吕仁庆, 马荔, 曹作刚, 等. 杂多酸掺杂聚苯胺的表征及催化研究进展[J]. *东北师大学报: 自然科学版*, 2000, 32(1): 41-47
- [8] Adam BS, Roman D, Anna ML, et al. Polyaniline supported heteropolyacid (H₄SiW₁₂O₄₀) as the catalyst for MTBE synthesis[J]. *Journal of Catalysis* 1999, 185(2): 363-370
- [9] Zhou GD, Cheng TX, Li WX, et al. Dehydrogenation activity and structure of polyaniline supported heteropolyacid catalysts[J]. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters* 2003, 79(2): 294-302

表 3 苯胺摩尔浓度对酯化反应性能的影响

Tab 3 Effect of aniline molar concentration on esterification

苯胺摩尔浓度 /mol·L ⁻¹	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5
乙酸转化率 /%	68.94	66.76	66.02	63.58	51.60
乙酸正丁酯收率 /%	68.63	66.31	65.66	62.95	51.07

表 4 过硫酸铵与苯胺摩尔浓度比对酯化反应性能的影响

Tab 4 Effect of ammonium persulfate and aniline concentration molar ratio on esterification

过硫酸铵与苯胺摩尔浓度比	3:1	2:1	1:1	1:2	1:3
乙酸转化率 /%	55.00	60.71	61.84	66.02	59.74
乙酸正丁酯收率 /%	54.37	60.32	61.32	65.66	59.72