·化学实验· doi: 10.3866/PKU.DXHX201609014 www.dxhx.pku.edu.cn

聚苯胺-木质素磺酸复合物的合成及其染料吸附性能
——介绍一个综合性研究型实验

吕秋丰* 谢琼琳 曹 静
(福州大学材料科学与工程学院，福州 350116)

摘要：以苯胺为单体，木质素磺酸为分散剂，采用化学氧化聚合法合成成本低廉、吸附性能优异的聚苯胺-木质素磺酸(PAL)复合物。要求学生掌握复合物的合成操作步骤、复合物的表征及其染料吸附性能测试的方法。通过对比实验结果，为研究型实验教学提供思路。该实验利于加深学生对高分子学科知识的理解与运用，培养他们的综合实验能力。

关键词：综合研究型实验；聚苯胺-木质素磺酸复合物；化学氧化聚合；吸附
中图分类号：G64；O6；TQ35；TB324

Synthesis and Dye-Adsorption Performance of Polyaniline-Lignosulfonate Composite: Introducing a Comprehensive Research Experiment

LÜ Qiu-Feng* XIE Qiong-Lin CAO Jing
(*College of Materials Science and Engineering, Fuzhou University, Fuzhou 350116, P. R. China*)

Abstract: A new research-based comprehensive experiment was introduced. Low-cost polyaniline-lignosulfonate (PAL) composite with high-adsorption performance was synthesized *via* a facile oxidative chemical polymerization from aniline monomers by using lignosulfonate as a dispersant. Students are required to master the experimental procedures of PAL composite synthesis, and systematically understand the methods of characterization and dye-adsorption performance measurements of PAL. Through this experiment, students can study and apply polymer chemistry, polymer physics, and functional polymer, as well as develop their comprehensive experimental abilities.

Key Words: Research-based comprehensive experiment; Polyaniline-lignosulfonate composite; Oxidative chemical polymerization; Adsorption

随着现代印染工业的高速发展，染料废水排放总量不断增大并逐渐成为当前土壤、水体的主要污染源之一[1]。常用的染料废水处理技术有吸附法、电化学法、氧化法、生物絮凝法等。其中吸附法由于选择性好、操作简单方便、可循环使用等特点，适合染料废水的处理。在众多吸附剂中，聚苯胺具有环境稳定性好、原料廉价易得、合成方法简便、可广泛适用于各种复杂的吸附环境等优点，并且其分子中含有大量亚氨基功能基团，可与有机染料发生相互作用，成为一种吸附性能良好的吸附剂[2,3]。木质素磺酸盐具有可再生和来源丰富的优点[4]，作为一种廉价的纸浆加工副产品，其多功能性使其应

*通讯作者，Email: qiufenglv@163.com; qiufenglv@fzu.edu.cn
基金资助：福州大学第九批高等教育教学改革工程项目

用价值日益增加，已应用于聚苯胺-木质素磺酸复合物的制备[5−7]。

在该综合实验中，采用化学氧化聚合方法，在木质素磺酸存在的条件下实现苯胺单体的聚合，获得聚苯胺-木质素磺酸复合物。该复合物中具有三维网络状结构的木质素磺酸盐分子的引入，可以有效改善聚苯胺的结构，使复合物对有机染料的吸附性能得以提升，可获得合成方便、成本低廉、吸附性能优异的新型吸附剂材料。通过该实验，可以训练学生的聚合物合成实验操作及聚合过程的现象观察等能力；同时还能让学生掌握高分子材料领域的大型科研仪器的使用方法以及聚合物性能的影响因素等。该实验涵盖的内容丰富，有助于培养学生的科研兴趣及分析问题、解决问题的能力，适合高分子材料类高年级本科生的实验教学。

1 实验目的

1) 通过查阅文献，了解苯胺单体的物理化学性质及实验安全注意事项。
2) 掌握聚苯胺的化学氧化聚合方法及合成影响因素。
3) 掌握聚苯胺的结构表征方法、实验测试仪器设备及其操作。
4) 掌握聚苯胺-木质素磺酸复合物的吸附性能测试方法及影响因素。
5) 会使用分析软件对实验数据进行处理和分析。

2 实验原理

导电聚合物作为功能高分子材料是近些年来快速发展的研究热点之一，由于导电聚合物特殊的结构和物化性能，使其在电子工业、信息工程、国防工程及能源领域具有广阔的应用前景。聚苯胺作为导电聚合物家族的重要成员，具有原料便宜、合成简便、稳定性高、室温导电性可调控等优点。聚苯胺的结构式最早由MacDiarmid等给出[8]，提出了被广泛接受的苯式还原单元(a)和醌式氧化单元(b)结构共存($0 \le y \le 1$)的模型(图1)。依两单元所占比例不同，聚苯胺可有3种极端形式。即全还原态($y = 1$)、全氧化态($y = 0$)和中间氧化态($y = 0.5$)，而且聚苯胺的各态之间可以相互转化，不同氧化还原状态的聚苯胺可通过适当的掺杂方式获得导电聚苯胺。

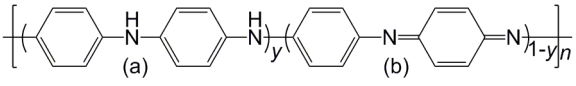

图1 聚苯胺的分子结构

常用的聚苯胺合成方法有化学氧化聚合法与电化学聚合法，其中化学氧化聚合法适宜大批量合成聚苯胺，易于进行工业化生产。对其合成过程来说，聚合体系主要有：单体，反应介质(水溶液、有机溶剂)，引发剂，分散剂等。这些实验参数，如单体的物质的量浓度、反应介质种类及浓度、引发剂种类及浓度、反应时间、反应温度等都会对聚苯胺的结构、形貌以至性能产生影响[9]。通过选择适当的反应参数，可以调控聚合物的结构及性能。

苯胺单体的化学氧化聚合法通常是在酸性反应介质中，以引发剂引发单体发生聚合反应得到聚苯胺。最常用的介质酸是HCl，所得聚苯胺的电导率高，但容易发生脱掺杂；在H_2SO_4、$HClO_4$水溶液体系中可得到高电导率的聚苯胺，但这些质子酸会残留在聚苯胺的表面，影响产品质量；而在HNO_3、CH_3COOH体系中所得到的聚苯胺为绝缘体。非挥发性的有机质子酸(如十二烷基磺酸、十二烷基苯磺酸、樟脑磺酸、萘磺酸等)掺杂，可获得稳定性好且具有可溶解性的功能质子酸掺杂聚苯胺。

所用的引发剂是具有氧化性的试剂，如$(NH_4)_2S_2O_8$(过硫酸铵)、$K_2Cr_2O_7$、KIO_3、$FeCl_3$、$FeCl_4$、H_2O_2、$Ce(SO_4)_2$、MnO_2、BPO(过氧化苯甲酰)等，其中过硫酸铵由于水溶性好、不含金属离子、氧化能力强、后处理方便等优点，是最常用的引发剂。也可用复合引发剂，如$(NH_4)_2S_2O_8$和碳酸酯类过氧

化物的体系，以及Fe^{2+}与H_2O_2的复合体系。在一定范围内，随着引发剂用量的增加，高分子产率和电导率也增加。当引发剂用量过多时，体系活性中心相对较多，不利于合成高分子量的聚苯胺，并且聚苯胺的过氧化程度增加，电导率下降。

在过硫酸铵体系中，在一定温度范围内，随着反应体系温度升高，产物产率增加。由于苯胺聚合是放热反应，且聚合过程有一个自加速过程，单体浓度过高时会发生暴聚[10,11]，一般单体浓度以0.25−0.5 mol·L^{-1}为宜，此时介质酸最佳浓度范围为1.0−2.0 mol·L^{-1}。反应温度对聚苯胺的电导率影响不是很大，而在低温下(冰水混合浴)聚合有利于提高聚苯胺的相对分子质量并获得相对分子质量分布较窄的产物。

由于苯胺单体可以在宽泛的实验条件下发生聚合反应，即使在第二成份(如天然高分子表面活性剂、水溶性聚合物、氧化石墨烯等)存在的情况下也可以获得结构均一、性能优异的聚合物。本实验中，我们选用带有磺酸官能团的天然高分子表面活性剂——木质素磺酸为分散剂，采用化学氧化聚合法制备聚苯胺-木质素磺酸复合物，通过“实验参数选取–聚合物合成–结构表征–性能测试”的研究型实验教学过程，不仅可以让学生了解科学研究的基本工作思路，还可以培养学生综合运用所学高分子化学、高分子物理和功能高分子的基础知识和实验技能，合理选择实验方案，解决实验过程中遇到的实际问题。

3　试剂和材料

3.1　主要试剂

苯胺、过硫酸铵、盐酸、*N*-甲基吡咯烷酮、*N*,*N*-二甲基甲酰胺和甲酸为分析纯试剂；溴化钾为光谱纯试剂；木质素磺酸钠为工业级原料；染料分子中孔雀石绿为分析纯，刚果红、橙黄和亚甲基蓝为指示剂级别，苋菜红为生物染色剂级别。

3.2　主要仪器

电子分析天平、磁力搅拌器、烧杯、量筒、移液管、吸管、温度计、水浴锅、铁架台、烧杯夹、锥形瓶、容量瓶、滴液漏斗、玻璃棒、保鲜薄膜、橡皮筋、布氏漏斗、抽滤瓶、多循环水泵、培养皿、真空干燥箱、超声波仪等。场发射扫描电子显微镜、傅立叶红外光谱仪、紫外-可见光谱仪、宽角X射线衍射仪、四探针测试仪。

4　实验内容与步骤

4.1　实验预习和准备

开始实验前，要求学生做好以下预习和准备工作：查阅文献，了解苯胺单体的物理化学性质及实验安全注意事项；了解聚苯胺的研究现状及其化学氧化聚合方法；了解影响聚苯胺结构和性能的主要合成参数，设计实验参数；了解聚苯胺及其复合物结构及性能的表征方法，了解实验测试仪器的原理和使用方法；学习ChemBioOffice、Origin等实验软件的使用方法。

4.2　PAL复合物的合成

学生自行设计实验参数进行复合物的合成。一个代表性的制备过程如下。

反应条件：以苯胺为单体，木质素磺酸盐为分散剂，1.0 mol·L^{-1}盐酸水溶液为反应介质，过硫酸铵为引发剂，通过化学氧化聚合法合成PAL复合物。

1) 准确称取0.207 g木质素磺酸钠(木质素磺酸钠/苯胺质量比为1 : 9)置于250 mL干燥洁净的烧杯中，加入70 mL 1.0 mol·L^{-1}盐酸水溶液，搅拌使其充分溶解。

2) 用移液管准确量取1.83 mL苯胺加入步骤(1)的溶液中，并搅拌使其均匀，得到苯胺和木质素磺酸钠的混合溶液A，将其置于25 °C水浴中恒温30分钟。

3) 另准确称取4.564 g过硫酸铵加入到100 mL烧杯中，加入30 mL 1.0 mol·L^{-1}盐酸水溶液，搅拌使其充分溶解，得过硫酸铵溶液B，置于25 °C水浴中恒温30分钟。

4) 当溶液充分恒温后，将过硫酸铵溶液B以3秒/滴的速度加入到苯胺和木质素磺酸钠的混合溶液A中。以引发剂开始滴加为起点，记录反应溶液的温度变化；滴加结束后，将此混合液在磁力搅拌条件下于25 °C水浴中恒温反应24 h。

5) 反应结束后，反应液用布氏漏斗真空过滤，经反复水洗后，滤饼置于已称重的培养皿中，放入60 °C烘箱中干燥处理72 h，得到粉末样品。称重、计算产率。

4.3 PAL的表征

1) 形貌分析：将洗涤干净的PAL分散液滴在单晶硅片上，烘干后采用德国Carl Zeiss公司的Ultra 55扫描电子显微镜观察试样形貌。

2) 结构分析：采用美国Nicolet FT-IR 5700红外光谱仪、澳大利亚Varian Cary50 Conc紫外-可见光谱仪、日本Rigaku D/max Ultima III X射线粉末衍射仪分析PAL的结构。

3) 溶解性能测定：取少量粉末样品分别置于4个25 mL的称量瓶中，然后分别加入1−2 mL不同溶剂(*N*-甲基吡咯烷酮、*N*,*N*-二甲基甲酰胺、甲酸、浓硫酸)，室温下搅拌使其溶解，24 h后记录聚合物在各种不同溶剂中的溶解性以及溶液的颜色。

4) 导电性能测定：将聚合物粉末压片后，在20 °C下用苏州电讯仪器厂SX1934型四探针测试仪测定试样的电阻，计算其电导率。

4.4 PAL的染料吸附性能

4.4.1 标准曲线的绘制

分别配制刚果红、苋菜红、橙黄、孔雀石绿粉末和亚甲基蓝的1 g·L^{-1}储备水溶液。对以上5种染料溶液，分别各配制浓度为0.1、0.2、0.4、0.6、0.8、1、2、3、4、6、7、8、9及10 mg·L^{-1}的标准溶液，采用紫外-可见光谱仪测量其吸光度(刚果红、苋菜红、橙黄、亚甲基蓝和孔雀石绿在测量时吸收波长分别为499、520、484、664及620 nm)，然后分别绘制吸光度与浓度的关系曲线，得到5种染料溶液的标准曲线。

4.4.2 PAL吸附剂对不同染料的吸附性能实验

探究吸附剂PAL对以上5种染料的吸附性能。分别向5支50 mL锥形瓶中加入50 mg的PAL吸附剂，并分别取25 mL初始浓度为50 mg·L^{-1}的染料溶液于50 mL锥形瓶中。超声振荡3 min后密封放在30 °C的恒温水浴锅中吸附6 h。吸附结束后，将溶液过滤得到滤液，以紫外-可见光谱仪测量滤液的吸光度。

4.4.3 PAL吸附剂对刚果红吸附性能的影响实验

实验步骤同4.4.2小节，依次改变以下影响因素，研究PAL对刚果红(CR)的吸附性能。

1) 吸附时间的影响实验：在30 °C的恒温水浴锅中，吸附时间分别为0.5、1、2、3、4、6 h，测试吸附时间对CR吸附性能的影响。

2) 吸附剂浓度的影响实验：分别取浓度为0.4、0.8、1.2、1.6、2 g·L^{-1} PAL吸附剂，在30 °C的恒温水浴锅中吸附6 h，测试吸附剂浓度对CR吸附性能的影响。

3) 刚果红浓度的影响实验：在30 °C的恒温水浴锅中，改变CR浓度(10−600 mg·L^{-1})，测试吸附时间对CR吸附性能的影响。

4) 吸附温度的影响实验：分别在25、30和40 °C的恒温水浴锅中吸附6 h，测试吸附温度对CR吸附性能的影响。

4.4.4 实验数据计算

将测定得到的滤液的吸光度，根据4.4.1小节所得的标准曲线计算滤液中染料的剩余浓度。PAL对染料的吸附容量(Q)和吸附率(q)分别用式(1)和式(2)来计算：

$$Q = V(c_0 - c)/m \tag{1}$$

$$q = (c_0 - c)/c_0 \times 100\% \tag{2}$$

其中：Q为吸附容量，即单位质量PAL吸附剂对染料的吸附容量(mg·g^{-1})；c_0和c分别为染料的初始浓度和吸附平衡时的剩余浓度(mg·L^{-1})，V为染料溶液的体积(L)：m为吸附剂的质量(g)；q为吸附率，即染料的去除率。

5　实验数据处理与结果分析

5.1　PAL反应液温度随时间的变化曲线及其产率

从引发剂开始滴加时为起点，做出聚苯胺合成初始阶段反应液温度随时间的变化曲线，要求至少要与选取不同合成参数的其他2个实验小组的数据对比。通过数据分析，讨论不同实验参数对苯胺合成过程的影响规律，加深对苯胺放热聚合过程的理解。

计算PAL的产率，至少与选取不同合成参数的其他2个实验小组的数据做图表对比，并分析讨论造成产率差异的原因。

5.2　PAL的表征

对获得的PAL复合物的形貌进行分析，与纯聚苯胺的形貌对比，可以考查合成实验参数对复合物形貌的重大影响。做出PAL复合物的红外光谱图、紫外-可见光谱图、宽角X射线衍射曲线，并对其进行结构分析。通过不同实验小组数据的对比分析，使学生理解合成参数对聚合物形貌、结构和物化性能的影响，以便反馈到实验参数的选取环节，培养学生对实验研究过程基本思路的理解和掌握。将实验结果与文献中聚苯胺或其复合物的形貌、红外光谱、紫外-可见光谱、宽角X射线衍射峰及溶解性能和导电性能进行对比分析，让学生了解研制新型高分子材料的创新过程，以培养他们对高分子化学、高分子物理和功能高分子基础知识的综合运用能力。

5.3　PAL的染料吸附性能

5.3.1　PAL吸附剂对不同染料的选择吸附性能

本实验中，分别探究吸附剂PAL对刚果红、苋菜红、橙黄、亚甲基蓝、孔雀石绿5种染料的吸附性能，其中前3种染料属于阴离子染料，后二者属于阳离子染料。由于PAL吸附剂是在盐酸介质中合成得到，其中的聚苯胺成分处于掺杂态，即分子链上带有阳离子中心，而木质素磺酸结构上则带有部分阴离子磺酸基团，因此该复合物对这些染料的吸附具有选择性。

通过PAL吸附剂对5种染料的吸附性能研究，获得其对不同种类染料的选择性吸附信息，结果表明，PAL复合物具有很好的染料选择性吸附性能，在相同的吸附条件下其对CR的吸附性能明显优于其他4种染料。

5.3.2　PAL吸附剂对CR的吸附性能

1) 吸附时间的影响：在30 °C的恒温吸附条件下，吸附时间分别为0.5、1、2、3、4、6 h时，PAL对刚果红的吸附性能曲线如图2所示。可以看出，随着吸附时间的延长，PAL复合物的吸附容量和吸附率也随着升高，但当吸附时间达6 h时，二者均趋于稳定值，即趋于吸附平衡，PAL对CR的吸附率达99.0%。特别是吸附时间为2 h时，PAL对CR的吸附率即可达98.7%。因此PAL对CR的吸附吸附效果优异，而且吸附平衡时间较短。

2) 吸附剂浓度的影响：PAL吸附剂的浓度分别为0.4、0.8、1.2、1.6、2 g·L^{-1}，在CR初始浓度为10 mg·L^{-1}、30 °C恒温水浴锅中吸附6 h时，PAL对CR的吸附性能曲线如图3所示。由图3可知，PAL对CR的吸附性能优异，随着吸附剂浓度的增加，其吸附率由97.1%增加到99.0%。由于吸附剂浓度的增加不能使吸附剂容量和吸附率同时提高，因此为了获得较高的染料去除率，吸附剂浓度取2 g·L^{-1}为宜。

3) 吸附温度的影响：为了探究吸附温度的影响，在相同条件下，改变吸附温度为25、30及40 °C，得图4的吸附性能曲线。结果表明，PAL对CR的吸附容量随温度升高而增加，当吸附温为40 °C时，复合物的吸附容量达到5 mg·g^{-1}，吸附率达到100%。这一结果说明PAL对CR的吸附是个吸热过程。

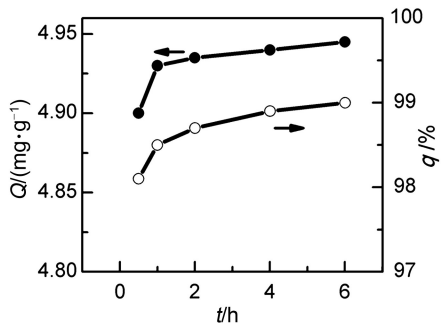

图2　吸附时间对CR吸附性能的影响

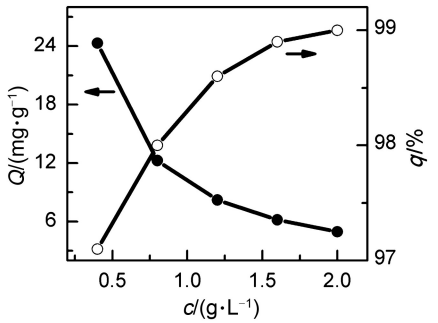

图3　PAL吸附剂浓度对CR吸附性能的影响

4) 刚果红浓度的影响：相同条件下，把CR初始浓度从10 mg·L^{-1}提高至600 mg·L^{-1}，PAL对CR的吸附性能如图5所示。PAL对CR的平衡吸附量随染料初始浓度的提高而增加，而吸附率则相应降低。当CR初始浓度持续增加后，平衡吸附量和吸附百分率的变化逐渐趋缓。CR溶液初始浓度增加到600 mg·L^{-1}时，PAL的吸附容量趋于饱和，达到122.4 mg·g^{-1}，但其吸附率则下降到40.8%。因此综合考虑吸附容量和染料吸附率(即去除率)时，染料浓度在200 mg·L^{-1}以下时，其吸附率高于93.4%，效果较佳。

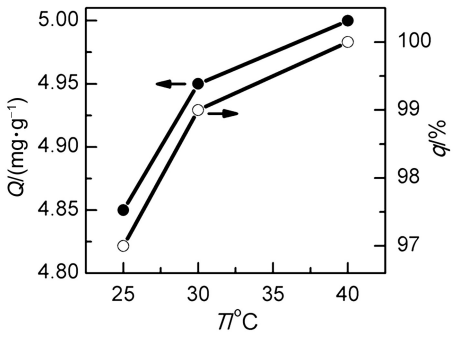

图4　吸附温度对CR吸附性能的影响

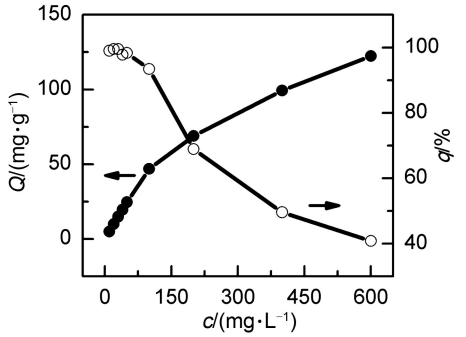

图5　CR初始浓度对吸附性能的影响

6　结　语

本实验来源于科研成果，是集材料合成、表征和性能研究为一体的综合性较强的实验，所用实验原料廉价易得，实验重复性好，内容新颖、丰富，能够激发学生的科研兴趣，可用于高等学校本科生的综合实验中。通过完整的实验教学过程，加深学生对高分子学科知识的理解、掌握与综合运用，对学生的分析问题、解决问题能力及创新能力的培养与提高均有积极意义。

参　考　文　献

[1] 张林生, 张胜林, 夏明芳. 印染废水处理技术及典型工程. 北京: 化学工业出版社, 2005.
[2] 陈　诚, 李　曦, 刘　信, 胡善洲, 焦龙华, 董玉林, 刘　鹏, 李全华. 实验技术与管理, **2014,** *31* (4), 61.
[3] Bhaumik, M.; McCrindle, R. I.; Maity, A.; Agarwal, S.; Gupta, V. K. *J. Colloid Interf. Sci.* **2016,** *466*, 442.
[4] Lü, Q.; Wang, C.; Cheng, X. *Microchim. Acta* **2010,** *169*, 233.
[5] Gupta, G.; Birbilis, N.; Cook, A. B.; Khanna, A. S. *Corros. Sci.* **2013,** *67*, 256.
[6] Roy, S.; Fortier, J. M.; Nagarajan, R.; Tripathy, S.; Kumar, J.; Samuelson, L. A.; Bruno, F. F. *Biomacromolecules* **2002,** *3*, 937.
[7] Shao, L.; Qiu, J. H.; Feng, H. X.; Liu, M. Z.; Zhang, G. H.; An, J. B.; Gao, C. M.; Liu, H. L. *Synth. Met.* **2009,** *159*, 1761.
[8] MacDiarmid, A. G.; Chiang, J. C.; Richter, A. F.; Epstein, A. J. *Synth. Met.* **1987,** *18*, 285.
[9] 景遐斌, 王利祥, 王献红, 耿延候, 王佛松. 高分子学报, **2005,** No. 5, 655.
[10] Wu, J.; Tang, Q.; Li, Q.; Lin, J. *Polymer* **2008,** *49*, 5262.
[11] 龙云泽, 陈兆甲, 张志明, 万梅香, 郑　萍, 王楠林. 物理学报, **2003,** *52*, 175.