http://pmse.scu.edu.cn

聚苯胺微乳液的连续化合成及在水性聚氨酯涂料中的应用

邰宇航，孙佳宁，乔文强，王植源
（大连理工大学 化工学院 高分子材料系 精细化工国家重点实验室，辽宁 大连 116024）

摘要：基于连续流反应器，采用微乳液聚合的方式合成了十二烷基苯磺酸（DBSA）掺杂的聚苯胺（PANI-DBSA），所制得的PANI-DBSA微乳液不经过后处理可直接与非离子水性聚氨酯（WPU）涂料以一定比例共混制备涂层。使用傅里叶变换红外光谱仪、紫外可见光分光光度计、扫描电镜、X射线衍射仪等对所制备的聚苯胺进行了结构表征，使用四探针电导率测试仪、体积表面电阻率测试仪等对所制备的聚苯胺与共混涂料进行电导率与电阻率测试。结果表明，通过连续流微反应器制备的PANI-DBSA具有良好的导电性，将其直接用于非离子水性聚氨酯涂层的改性，能够实现10^7~10^{11} Ω共5个数量级之间的表面电阻率调控，且当w(PANI-DBSA/WPU)=10%时，共混涂层具有最低的表面电阻率，为4.83×10^7 Ω。

关键词：连续流反应器；微乳液聚合；聚苯胺；水性聚氨酯；表面电阻率
中图分类号：TQ316.33+4　　**文献标识码：**A　　**文章编号：**1000-7555（2023）11-0111-08

聚苯胺（PANI）作为一种合成方式简单、具有特殊性质的导电聚合物，在金属腐蚀保护[1,2]、传感器[3,4]和超级电容器[5,6]等领域得到了广泛的应用。

苯胺（AN）的聚合过程为快速的强放热反应，采用常规的间歇式反应制备聚苯胺往往会因为局部过热导致固体的大量析出，抑制了单体与引发剂的接触，难以实现短时间内的高转化率，导致反应周期较长。而连续流微通道反应器因具有较小的内径，可以快速移除反应热、提高传质效率[7]，成为近年来有机合成领域的重要手段。基于连续流微通道反应器合成聚苯胺的液-液相聚合方法也被广泛报道[8~10]，包括乳液聚合、沉淀聚合、悬浮聚合等。相较于常规间歇式聚合，基于连续流反应器的液-液相聚合能显著提高PANI的制备效率，有望实现工业化生产。

AN的聚合过程需要使用无机酸（如盐酸、磷酸等）或有机酸（如十二烷基苯磺酸、水杨酸等）作为质子酸催化剂。同时，质子酸会与PANI主链中的亚胺结构形成掺杂态的翠绿亚胺盐，而掺杂态的PANI具有良好的导电性。相对于无机酸，有机酸掺杂的PANI具有更稳定的掺杂效果。十二烷基苯磺酸（DBSA）是一种廉价易得的有机酸，在PANI的合成过程中，既可以作为表面活性剂，又可以作为质子酸催化剂，并能与PANI掺杂提高PANI的导电性。

微乳液聚合是乳液聚合的一种，但又有别于传统乳液聚合[11]。乳液体系是热力学不稳定体系，乳胶粒径在4000 nm以内，而微乳液体系为热力学稳定体系，乳胶粒径为8~80 nm，可以作为苯胺聚合的良好途径。有文献报道了PANI的液-液相聚合并将其运用于涂料共混，实现了涂料性能的提高[12,13]。但此方法需要先通过沉淀等操作方式处理反应液，再将得到的PANI固体配制成溶液或微乳液进行涂料共混，存在操作繁琐、成本较高的缺点，限制了实际应用。

基于上述分析，本文使用连续流微通道反应器，通过微乳液聚合的方式，合成了DBSA掺杂的聚苯胺（PANI-DBSA），并在PANI-DBSA微乳液不进行后处理的情况下直接与水性聚氨酯（WPU）涂料共混。本文的研究目的在于实现PANI微乳液的高效连续化制备，验证其在水性涂料改性应用中的可行性，从而简

doi:10.16865/j.cnki.1000-7555.2023.0254
收稿日期：2023-02-26
通讯联系人：乔文强，主要从事红外光电功能高分子材料及器件、特种弹性体材料的设计合成与性能等研究，E-mail: wqqiao@dlut.edu.cn

化工艺步骤，降低成本，为共混材料的高效连续制备提供新思路。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

AN、戊醇：分析纯，安耐吉化学有限公司，其中AN二次蒸馏后使用；过硫酸铵（APS）：分析纯，3A化学；DBSA：化学纯，罗恩试剂；纯水：实验室自制；非离子型水性聚氨酯（WPU-1704B）：安徽安大华泰新材料有限公司。

连续流反应器：昆山复希工程技术有限公司；高速分散机：德国艾卡公司。

1.2 PANI-DBSA的合成

1.2.1 单体微乳液的配制：在0 ℃，先向锥形瓶中加入适量纯水与DBSA，磁力搅拌，至形成透明均一溶液后再加入少量戊醇，最后加入适量AN配置成c(AN)=0.6 mol/L的溶液，使n(AN):n(DBSA)=1:0.75，再搅拌30 min，备用。

1.2.2 引发剂混合液的配制：在0 ℃，先向锥形瓶中加入适量纯水与DBSA磁力搅拌，至形成透明均一溶液后，加入适量APS，使n(APS):n(DBSA)=1:0.75。再搅拌30 min，备用。

1.2.3 连续化微乳液聚合：以1:1的体积比，将单体微乳液和引发剂混合液分别经过液相进料泵输送入体积为30 mL预冷至0 ℃的管式反应器，随后进入液-液相混合器混合。混合后的反应液进入二级填料式连续流反应器（总体积为240 mL）在0 ℃进行聚合反应，在反应器出口用容器收集产物，通过调整液相泵流速控制物料在反应器内的停留时间。聚合反应原理及连续流反应器装置如Fig.1(a)和Fig.1(b)所示。

1.3 PANI-DBSA/WPU-1704B共混膜的制备

经测定，非离子型水性聚氨酯乳液WPU-1704B与PANI-DBSA-5微乳液的固含量分别为34.6%和12.9%，以此为基准计算后续共混时PANI-DBSA微乳液的用量与共混乳液的固含量。称量50.0 g的WPU-1704B（含有17.3 g水性聚氨酯），分别按m(PANI-DBSA):m(WPU-1704B)为0%，1%，3%，5%，8%，10%，12%和15%称量PANI-DBSA，配置成不同比例的共混液，将PANI-DBSA-5含量不同的8个共混涂层样品命名为a~h。制备共混液时，向盛有50.0 g WPU-1704B的四氟烧杯中加入不同比例的PANI-DBSA乳液，使用高

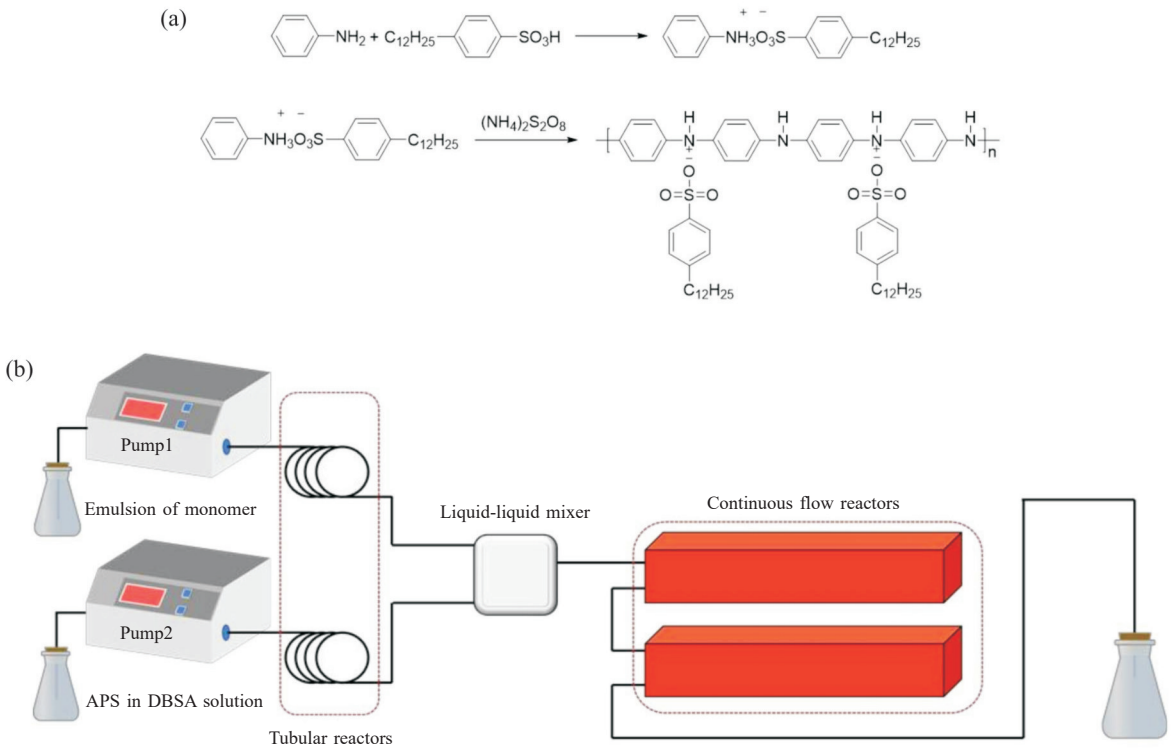


Fig. 1 (a) Principles of the polymerization; (b) diagram of the continuous flow reactor

Tab. 1 Properties of blend emulsion samples

Sample code	*m*(PANI-DBSA):*m*(WPU-1704B) /%	Viscosity/(mPa·s)	Solid content/%	Hydrodynamic diameter/nm
a	0	124.4	34.6	173
b	1	120.2	34.0	104
c	3	112.6	33.0	81
d	5	105.1	32.0	92
e	8	96.8	30.8	82
f	10	91.5	30.0	93
g	12	86.1	29.3	91
h	15	73.2	28.4	93

速分散器在1.9×10^4 r/min的分散条件下高速分散60 s，将所得共混液超声15 min后静置过夜，使泡沫全部消去。各共混乳液的固含量、水合直径及25 ℃的黏度如Tab.1所示。将所制备的共混乳液分别均匀涂在玻璃板表面和打磨后的马口铁表面，放置在调至水平的热台上，室温（20 ℃）晾置5 h自然成膜。将形成于玻璃板上的膜揭下，并置于40 ℃的热台上加热1 h，得到蓝色至翠绿色的半透明膜。

1.4 测试与表征

1.4.1 PANI-DBSA的结构表征：采用紫外-可见-近红外分光光度计（Shimadu UV-3700，日本岛津株式会社）监控聚合反应进程，取反应液用纯水稀释10倍，测试PANI-DBSA反应液样品的紫外吸收光谱，测试波长范围为300~1000 nm，扫描间隔为0.5 nm。取少量微乳液样品，使用丙酮破乳、沉淀并干燥，得到黑色固体粉末，采用傅里叶变换红外光谱仪（IRAffinity-1S WL，日本岛津株式会社）通过溴化钾压片法分析PANI-DBSA的红外光谱，波数范围500~4000 cm^{-1}。使用X射线衍射仪（D8 Advance，德国布鲁克公司）在Cu靶、2.2 kW的电压下测定PANI-DBSA固体样品的广角X射线衍射谱图。将PANI-DBSA固体粉末样品均匀放置在带有导电胶的样品台上，使用场发射扫描电镜（NOVA NanoSEM 450，美国FEI公司）在加速电压为15 kV的条件下观测PANI-DBSA的表面形貌。

1.4.2 共混涂层的性能测试：使用四探针电导率测试仪（RTS-9，广东四探针科技有限公司）对压片后的PANI-DBSA进行导电性测试；使用数字旋转黏度计（DV2T，美国Brookfield公司）在25 ℃检测共混乳液的黏度；使用激光粒度仪（LitersizerTM 500，美国Anton Paar公司）以水为空白分散体系，检测共混乳液的粒径；参照国标GB/T 6739-2006测试共混涂层硬度；参照国标GB1720-1979测试共混涂层附着力；使用动态力学热分析仪（DMA850，美国TA仪器）在－50~150 ℃对裁成样条的共混涂层进行动态力学性能测试；使用北京航天纵横检测仪器有限公司的ZST系列体积表面电阻率测试仪对共混涂层进行表面电阻率测试，由于涂层存在空气接触面与玻璃板接触面，分别将其命名为A表面和G表面并分别测试其电阻率，并将二者取平均值作为最终电阻率测试结果。

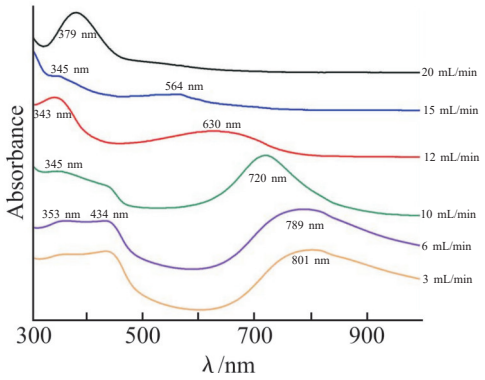


Fig. 2 UV-vis curves of PANI-DBSA as a function of liquid pump feed velocity

2 结果与讨论

2.1 UV-Vis分析

在采用连续流微反应器制备PANI-DBSA时，通过进样流速的调节，调控样品在微反应器中的停留时间即聚合反应时间，通过分析不同停留时间样品的吸收光谱，以确定最佳的反应时间。不同流速时样品的吸收光谱如Fig.2所示，进样流速与停留时间的对应关系及不同样品的最大吸收峰见Tab.2所示。光谱形状与最大吸收波长的变化可以用聚苯胺主链的链内构象和掺杂效应来解释[14]。在PANI-DBSA-1的UV-Vis吸收光谱中，仅在379 nm处观察到极化子带，

为 —B—NH—B— 片段中的π→π*跃迁效应（其中B代表苯式结构），表明此时的聚合物主链长度较短，聚合度较低。随着进料流速降低，停留时间延长，样品的吸收波长有逐渐红移的趋势，表明新的共轭吸收带生成，这反映了PANI-DBSA主链长度的增加。PANI-DBSA-3样品的UV-vis吸收光谱在630 nm处出现了较明显的吸收峰，归属为 —N=Q=N— 片段的跃迁（其中Q代表醌式结构），这意味着形成了具有一定聚合度的本征态聚苯胺。PANI-DBSA-4样品的UV-vis吸收光谱在340~450 nm处开始出现肩带，且最大吸收波长红移至720 nm，表明了聚合度和掺杂效果的同步提高。当停留时间为20 min时，PANI-DBSA-5样品具有更高的吸收波长（789 nm），该吸收峰归属为偶氮键顺式异构体的极化子峰。当停留时间为40 min时，PANI-DBSA-6样品的最大吸收波长不再发生明显红移，表明聚合度与掺杂度已基本达到上限[15]，并且该条件下的体系黏度较大，液相泵的进料负荷较高，因此确定20 min为最佳停留时间。

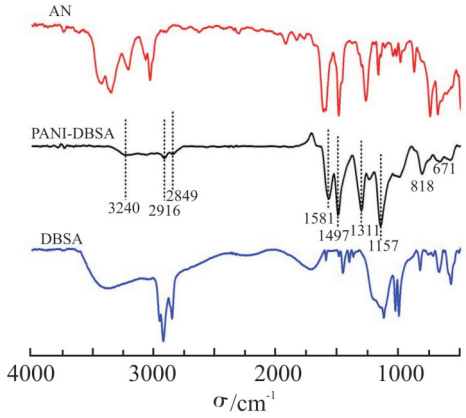


Fig. 3 FT-IR spectra of AN, DBSA and PANI-DBSA

2.2 FT-IR 分析

以PANI-DBSA-5为例，对比其与原料AN，DBSA的FT-IR谱图，结果如Fig. 3所示。3240 cm^{-1}为氨基的N—H伸缩振动峰，2916 cm^{-1}和2849 cm^{-1}对应DBSA中烷基链的C—H伸缩振动峰，1581 cm^{-1}和1497 cm^{-1}处为苯环的C=C骨架振动，1311 cm^{-1}为与苯环相连的氨基的C—N伸缩振动，1157 cm^{-1}为苯环的C—H面内弯曲振动，818 cm^{-1}为苯环对位取代的C—H面外弯曲振动，671 cm^{-1}为亚胺结构掺杂的磺酸基S=O伸缩振动特征吸收峰。FT-IR的结果表明，成功合成了DBSA掺杂的PANI。

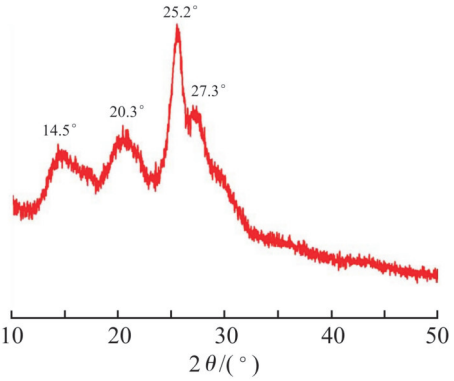


Fig. 4 XRD pattern of PANI-DBSA-5

2.3 XRD 分析

PANI-DBSA-5的XRD谱图如Fig.4所示。DBSA掺杂的PANI在14.5°，20.3°和25.2°处出现了衍射峰，分别对应PANI的(010)，(001)和(110)反射晶面[16]。与本征态PANI不同，PANI-DBSA在27.3°处出现了衍射峰，推测是由于DBSA的质子掺杂效应导致。DBSA的质子掺杂到主链的醌式结构—N=Q中，形成亚胺

Tab. 2 Absorption peaks of PANI-DBSAs

Sample code	Flow velocity/(mL·min^{-1})	Residence time/min	Wavelength/nm
PANI-DBSA-1	20	6	379
PANI-DBSA-2	15	8	564
PANI-DBSA-3	12	10	630
PANI-DBSA-4	10	12	720
PANI-DBSA-5	6	20	789
PANI-DBSA-6	3	40	801

盐，其长烷基侧链分离了PANI骨架层结构，从而改变了PANI的结晶性能，产生新的衍射峰。

2.4　形貌分析

PANI-DBSA-5粉末样品放大8×10^4倍与1.6×10^5倍的SEM图像分别如Fig.5(a)和Fig.5(b)所示。可以观察到，PANI-DBSA-5固体样品的表面形貌以棒状颗粒为主，伴随有少量球形颗粒，颗粒长约50~400 nm、直径约50~70 nm。Han等研究发现，样品的形态受表面活性剂浓度的影响，当DBSA的浓度小于0.15 mol/L时，胶束形态会呈片状或纤维管状；当DBSA的浓度大于0.15 mol/L时，胶束形态会向棒状或圆柱状转变[17]。在本研究中，DBSA的浓度为0.45 mol/L，这使得PANI在聚合时呈现了棒状颗粒为主的表面形貌。

2.5　导电性能分析

电导率测试结果如Tab.3所示。由测试结果可知，PANI-DBSA-5的电导率可达到2.88 S/cm。PANI-DBSA-6的电导率为2.92 S/cm，略高于PANI-DBSA-5，表明了PANI聚合度和掺杂度的提高，但提高程度不明显。这与UV-Vis得出的结论一致。有机酸DBSA对主链中亚胺结构的掺杂稳定，不易发生去掺杂，从而使样品具有更加良好的导电性，为该类材料用于其他聚合物体系，调控材料的电性能创造了条件。

2.6　PANI-DBSA/WPU-1704B共混涂层的附着力与硬度

将PANI-DBSA-5含量不同的8个共混涂层样品命名为a~h，其铅笔硬度和附着力测试结果如Tab.4所

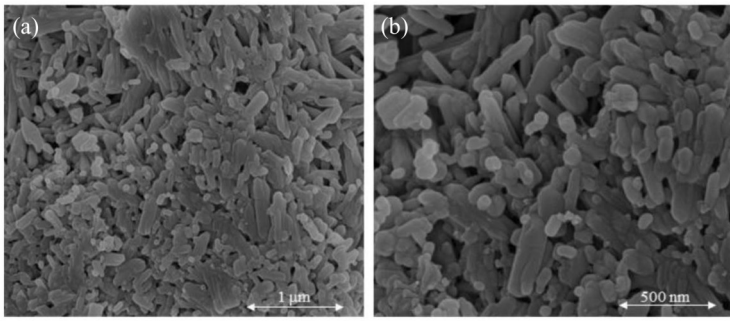


Fig. 5 SEM surface morphologies of PANI-DBSA-5
(a): 80000×; (b): 160000×

Tab. 3 Conductivity of PANI-DBSA

Sample number	Thickness /mm	Conductivity /(S·cm^{-1})	Resistivity /(Ω·cm)
PANI-DBSA-5	0.78	2.88	0.35
PANI-DBSA-6	0.81	2.92	0.34

Tab. 4 Blending system performance of WPU-1704B/PANI-DBSA-5

Sample code	*m*(PANI-DBSA-5): *m*(WPU-1704B)/%	ρ_s/Ω	σ_s/(S·cm^{-1})	*E*'/MPa	T_g/℃	Pencil hardness	Level of adhesion
a	0	7.69×10^{11}	1.30×10^{-12}	3260	99	H	1
b	1	2.01×10^{11}	4.98×10^{-12}	3095	90	H	1
c	3	8.49×10^{9}	1.18×10^{-10}	3185	93	H	1
d	5	2.12×10^{9}	4.72×10^{-10}	3553	91	H	2
e	8	2.67×10^{8}	3.75×10^{-9}	3488	93	H	2
f	10	4.83×10^{7}	2.07×10^{-8}	3599	84	H	2
g	12	1.09×10^{8}	9.17×10^{-9}	3662	77	H	3
h	15	3.56×10^{8}	2.81×10^{-9}	3373	75	H	3

示。测试结果表明，共混涂层的硬度良好，均为1 H。由于共混材料的主体是WPU，材料的硬度主要由WPU决定，因此硬度几乎不随PANI含量的变化而变化。涂层附着力为1~3级，且随PANI-DBSA微乳液含量的增加而降低。这是因为随着PANI-DBSA含量的增加，涂层中WPU的含量降低，导致界面之间的作用力减弱，附着力降低。

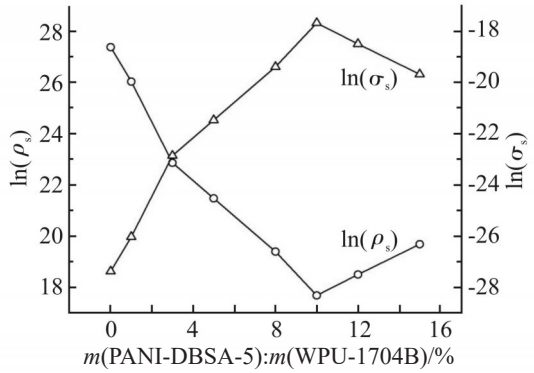


Fig. 6 Surface electrical properties of the blend films

2.7 共混涂层的表面电阻率变化

共混涂层的表面电阻率（ρ_s）和表面电导率（σ_s）的测试结果见Tab.4。对ρ_s和σ_s测试结果取自然对数，并以m(PANI-DBSA-5)/m(WPU-1704B)为自变量，以对数表面电导率(ln(σ_s))和对数表面电阻率(ln(ρ_s))为因变量绘制曲线，得到共混涂层的表面电性能变化趋势，如Fig.6所示。根据表面电阻率测试结果可知，未添加PANI-DBSA-5微乳液的WPU涂层具有较高的表面电阻率，可达到7.69×10^{11} Ω，为绝缘材料。通过提高WPU体系内PANI-DBSA-5微乳液的含量可以降低其表面电阻率，但在PANI-DBSA-5微乳液的添加量达到一定程度时，其表面电阻率不再下降，反而出现上升趋势。此现象表明PANI-DBSA-5对WPU的导电性能的提高是有限的，这是因为其微乳液中含有未聚合的AN单体、游离的DBSA以及少量残留的APS，这些物质会降低PANI的导电性能，从而削弱了PANI对WPU表面电阻率降低的效果。当PANI-DBSA-5与WPU-1704B的质量比为10%时，材料具有最低的表面电阻率和最高的表面电导率，分别为4.83×10^{7} Ω和2.07×10^{-8} S/cm。这意味着可以通过改变PANI-DBSA-5微乳液的添加量而调节共混膜的表面电阻率，且表面电阻率的调节范围为10^{7}~10^{11} Ω。

2.8 共混涂层的动态力学性能

薄膜的DMA测试结果如Tab.4和Fig.7所示。Fig.7(a)为损耗模量（tan δ）随温度的变化曲线，其峰值对应的温度为薄膜的玻璃化转变温度（T_g）。T_g随PANI-DBSA-5含量的增高整体呈现降低趋势。高温时的T_g归属于WPU-1704B的非晶态硬段[18]，PANI-DBSA-5微乳液含量的增加使共混涂层中WPU的比例降低，聚氨酯分子链之间的距离增加，空间位阻变小，链段开始运动时需要的能量减少，从而表现为T_g降低，这也证明PANI-DBSA-5与WPU-1704B具有一定的相容性。Fig.7 (b)为储能模量（E'）随温度变化的曲线，对比共混涂层在－50 ℃时的储能模量，发现其储能模量随PANI-DBSA-5含量的增加呈现先上升后下降的趋势，这是因为少量PANI-DBSA-5微乳液会增加WPU软段和硬段之间的距离，提高微相分离程度[19]，储能模量随之上升；而过量的PANI-DBSA-5微乳液会增加WPU软段和硬段的相容性，削弱了微相分离带来的效果，从而使储能模量下降。

3 结论

通过基于连续流反应器的微乳液聚合，在停留时

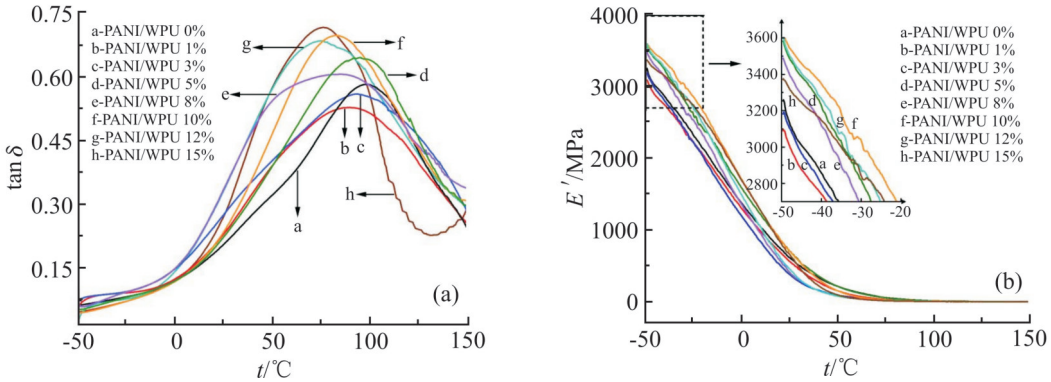


Fig. 7 Dynamic mechanical analysis results

(a): curves of tan δ with temperature; (b): curved of E' with temperature

间为20 min的条件下成功合成了PANI-DBSA-5微乳液，其固体样品的电导率为2.88 S/cm。PANI-DBSA-5微乳液能够以一定比例直接与非离子水性聚氨酯WPU-1704B制备共混涂层，简化了改性水性聚氨酯涂层的制备工艺。结果表明，共混涂层可以实现由10^7~10^{11} Ω这5个数量级之间的表面电阻率调控。当PANI-DBSA-5与WPU-1704B的质量比为10%时，共混涂层具有最低的表面电阻率。共混涂层的硬度良好，不会随PANI-DBSA-5微乳液含量的增加发生变化，但附着力会随PANI-DBSA-5微乳液含量的增加而下降。共混涂层的玻璃化转变温度与储能模量均随PANI-DBSA-5微乳液含量的增加而呈现降低趋势，证明2种体系具有一定的相容性。本研究实现了聚苯胺微乳液的高效连续化制备，所得聚苯胺微乳液可以直接应用于聚氨酯水性乳液得改性，简化了操作步骤，降低了生产成本，为涂料改性提供了一种新的思路。

参考文献：

[1] Gao F, Mu J, Bi Z, *et al*. Recent advances of polyaniline composites in anticorrosive coatings: a review[J]. Progress in Organic Coatings, 2021, 151: 106071.

[2] 郭浩, 杭建忠, 孙小英,等. 纳米Al_2O_3溶胶复合水性聚苯胺环氧树脂涂层的制备及性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2018, 34(11): 130-136.
Guo H, Hang J Z, Sun X Y, *et al*. Preparation and properties of waterborne polyaniline /epoxy composite containing nano- Al_2O_3 sol[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2018, 34(11): 130-136.

[3] Hong S Y, Lee Y H, Park H, *et al*. Stretchable active matrix temperature sensor array of polyaniline nanofibers for electronic skin[J]. Advanced Materials, 2016, 28: 930-935.

[4] 张宁. 聚苯胺电化学传感器的制备及对有机物的检测研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2020.
Zhang N. Preparation of polyaniline electrochemical sensors and research of the detection of organic matter[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2020.

[5] Baker C O, Huang X, Nelson W, *et al*. Polyaniline nanofibers: broadening applications for conducting polymers[J]. Chemical Society Reviews, 2017, 46(5): 1510-1525.

[6] 徐惠, 李琦, 陈泳,等. 过渡金属离子电化学掺杂聚苯胺的超级电容性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2018, 34(1): 83-88.
Xu H, Li Q, Chen Y, *et al*. Polyaniline electrode doped with transition metal ions for electrochemical supercapacitors[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2018, 34(1): 83-88.

[7] Cubaud T, Tatineni M, Zhong X, *et al*. Bubble dispenser in microfluidic devices[J]. Physical Review E, 2005, 72:037302.

[8] Song Y, Liu S, Wang B, *et al*. Continuous and controllable preparation of polyaniline with different reaction media in microreactors for supercapacitor applications[J]. Chemical Engineering Science, 2019, 207: 820-828.

[9] Singh R, Veeramani K, Bajpai R, *et al*. High-throughput template-free continuous flow synthesis of polyaniline nanofibers[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2018, 58: 5864-5872.

[10] Thomas K, John T, Christian H, *et al*. Continuous flow process for preparing conducting polymers: US,11065594B2 [P]. 2021-07-20.

[11] 曹同玉, 刘庆普, 胡金生. 聚合物乳液合成原理、性能及应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 1997.

[12] 李自军, 刘胜林, 耿刚强. 聚苯胺微乳液的制备及其在水性醇酸涂料中的应用[J]. 涂料工业, 2018, 48(1): 11-16.
Li Z J, Liu S L, Geng G Q. Preparation of polyaniline microemulsion and its application in waterborne alkyd coatings [J]. Paint & Coatings Industry, 2018, 48(1): 11-16.

[13] Huang M L, Tang Y J, Wang X Y, *et al*. Preparation of polyaniline/cellulose nanocrystal composite and its application in surface coating of cellulosic paper[J]. Progress in Organic Coatings, 2021, 159: 106452.

[14] Kuramoto N, Tomita A. Aqueous polyaniline suspensions: chemical oxidative polymerization of dodecylbenzene- sulfonic acid aniline salt[J]. Polymer, 1997, 38: 3055-3058.

[15] Palaniappan S, John A. Polyaniline materials by emulsion polymerization pathway[J]. Progress in Polymer Science, 2008,

33: 732-758.

[16] Han M G, Cho S K, Oh S G, *et al*. Preparation and characterization of polyaniline nanoparticles synthesized from DBSA micellar solution[J]. Synthetic Metals, 2002, 126: 53-60.

[17] Han Y G, Kusunose T, Sekino T. Facile one-pot synthesis and characterization of novel nanostructured organic dispersible polyaniline[J]. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2010, 47: 1024-1029.

[18] Kwon J Y, Kim E Y, Kim H D. Preparation and properties of waterborne- polyurethane coating materials containing conductive polyaniline[J]. Macromolecular Research, 2004, 12: 303-310.

[19] Parcheta P, Głowińska E, Datta J. Effect of bio- based components on the chemical structure, thermal stability and mechanical properties of green thermoplastic polyurethane elastomers[J]. European Polymer Journal, 2020, 123: 109422.

Continuous Flow Synthesis of Polyaniline Microemulsion and Its Application in Waterborne Polyurethane Coatings

Yuhang Tai, Jianing Sun, Wenqiang Qiao, Zhiyuan Wang

(*Department of Polymer Science, School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China*)

ABSTRACT: The dodecylbenzenesulfonic acid (DBSA) doped polyaniline (PANI- DBSA) was synthesized by microemulsion polymerization based on a continuous flow reactor. Without post-treatment, the prepared PANI-DBSA microemulsion can be directly blended with nonionic waterborne polyurethane (WPU) to prepare coatings. The structure of PANI- DBSA was characterized by FT- IR, UV- visible spectrophotometer (UV- vis), SEM and XRD. Four- probe conductivity meter and volume surface resistivity meter were used to measure the conductivity and resistivity of PANI and its blend coatings. The results show that the PANI- DBSA has a good electrical conductivity. When the microemulsion of PANI-DBSA was directly used in the modification of WPU coatings, the surface resistivity can range from 10^7 Ω to 10^{11} Ω. The blend coating has the lowest surface resistivity of 4.83×10^7 Ω when the mass ratio of PANI-DBSA/WPU is 10%.

Keywords: continuous flow reactor; microemulsion polymerization; polyaniline; waterborne polyurethane; surface resistivity