

[研究简报]

碱性条件下聚苯胺形貌的调控

闫雪, 刘娜, 金娥, 王兴, 张万金

(吉林大学麦克德米德实验室, 长春 130012)

关键词 聚苯胺; pH; 形貌

中图分类号 O631

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2007)02-0391-03

近几年, 共轭聚合物的微/纳米结构(如: 纤维、管、球等)由于在低维系统和决定材料性质及应用方面的重要作用而备受瞩目^[1~3]. 其潜在的应用领域包括分子导线、化学传感、气体分离及光电子器件等. 聚苯胺(PANI)^[4]具有优异的电学性能, 良好的加工性和突出的环境稳定性, 是典型的共轭聚合物和非常实用的聚合材料之一. 聚苯胺已应用于纳米器件的制取^[5], 其微观结构或形貌是影响器件效能的重要因素, 因而制备和研究聚苯胺的低维结构是当前的热点问题之一. 其制备方法主要有模板法^[1,6,7]和无模板法^[5,8,9]. 研究发现, 温度、各反应物的浓度、摩尔比及时间等反应条件对苯胺的聚合形貌均有较大影响. 研究表明, 聚苯胺形貌与 pH 值也密切相关^[10~12]. Kaner 等^[11]发现, 在制备纳米纤维的传统方法中, 无论采用无机酸还是有机酸, 其降低浓度均导致产物形貌呈粒子状. 我们的前期研究结果表明, 在碱性条件下亦可获得聚苯胺空心微球^[12]. 可见, pH 值对聚苯胺形貌的形成具有调控作用.

本文报道碱性条件对苯胺聚合形貌的影响.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器 苯胺(纯度 98%, 北京化工厂); 过硫酸铵(纯度 98%, 沈阳化工厂); 氢氧化钠(纯度 96%, 北京化工厂); 无水甲醇(纯度 99%, 北京化工厂); *N*-甲基-2-吡咯烷酮(纯度 99%, 北京化工厂); 溴化钾(德国 Bruker 公司, G. R. 级).

日本 Shimadzu 公司 SSX-550 型扫描电子显微镜, 粉末样品直接黏附于导电胶上; 日本 JEOL 公司 JEM-3010 型透射电子显微镜, 工作电压为 300 kV, 样品分散于无水乙醇中, 涂覆碳膜的铜网承接滴加样品; 德国 Bruker 公司 VECTOR22 型傅里叶红外光谱仪, 粉末样品, 溴化钾压片; 日本 Shimadzu 公司 UV-2501 型紫外光谱仪, *N*-甲基-2-吡咯烷酮作溶剂.

1.2 实验过程 苯胺(An)单体经减压蒸馏后置于冰箱中(低于 -5 °C)保存; 用 NaOH 调节反应起始 pH 值, 分别为 10.6, 11.6, 12.3 和 12.9.

以 pH = 11.6 为例, 合成方法如下: 将 50 mg NaOH 于 250 mL 容量瓶中制成 5 mmol/L 溶液. 取 40 mL 上述碱液移入 50 mL 锥形瓶中, 加入 2 mmol 苯胺, 在室温下超声约 30 min 后, 于 -5 °C 静置 1 h; 将 2 mmol 过硫酸铵(APS)加入到 20 mL 锥形瓶中, 加入 10 mL 去离子水制成溶液, 于 -5 °C 静置; 当溶液经充分低温处理后, 将氧化剂溶液倒入苯胺的碱水溶液中, 此时混合溶液的起始 pH = 11.6, 将此混合溶液于 -5 °C 静置 24 h 完成氧化聚合. 聚合产物经过滤、反复水洗、甲醇冲洗 3 次后, 于 30 °C 真空干燥 24 h, 得到粉体样品.

2 结果与讨论

2.1 形态学研究 图 1 为在不同碱性条件下所制得的聚苯胺样品的扫描电镜照片. 由图 1 可见, 随着

收稿日期: 2006-08-23.

基金项目: 国家“九七三”计划(批准号: 001CB610505)资助.

联系人简介: 张万金(1954 年出生), 男, 教授, 博士生导师, 主要从事特种工程塑料、电活性苯胺齐聚物及导电聚苯胺的研究.

E-mail: wjzhang@jlu.edu.cn

pH 值的提高, 聚苯胺形貌由线形纤维状结构逐步聚集成球形结构. 在 $\text{pH} \leq 11.6$ 时, 产物为明显的线形纤维, 直径约 $200 \sim 150 \text{ nm}$; 当 $\text{pH} = 12.9$ 时, 产物为明显的球形结构, 直径约为 $2.5 \mu\text{m}$; 而当 $\text{pH} = 12.3$ 时, 产物表现为纤维结构向球形结构转变的过渡态.

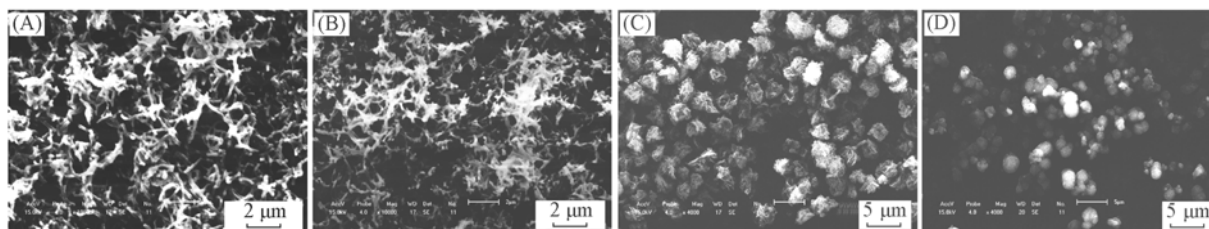


Fig. 1 SEM images of PANI synthesized at different pH values

pH: (A) 10.6; (B) 11.6; (C) 12.3; (D) 12.9.

图 2 为样品的透射电镜照片. 由图 2 可见, pH 值小于 11.6 时, 所得产物为纳米管, 其内径约为 10 nm ; 随着 pH 值的提高, 线性结构逐步聚集成实心的微球结构, 且表面趋向光滑. 说明通过调节反应的初始 pH 值, 不仅可以实现聚苯胺形貌的转变, 而且还可以实现聚苯胺微/纳米结构的调控.

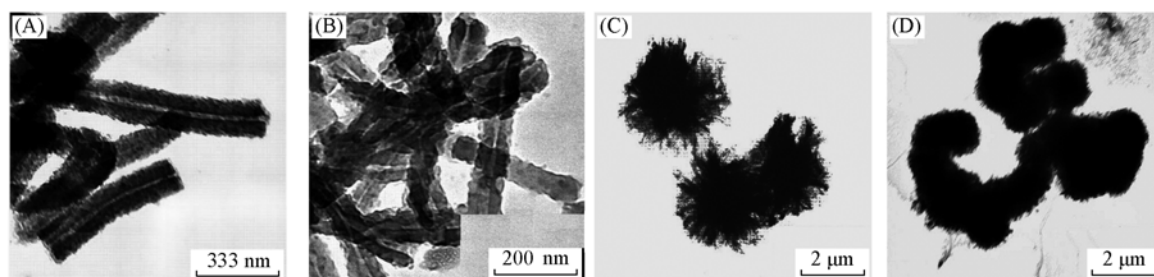


Fig. 2 TEM images of PANI synthesized at different pH values

pH: (A) 10.6; (B) 11.6; (C) 12.3; (D) 12.9.

2.2 分子结构表征 图 3 为样品的紫外-可见光谱. 由图 3 可见 $270, 370$ 和 620 nm 处出现明显的吸收峰. 通常 620 nm 处的吸收是由苯型环的高占有轨道和醌型环的低占有轨道之间的 $n-\pi^*$ 跃迁造成的^[13]; Wan 等^[14] 则提出这种吸收是由聚合物链中存在胺醌式结构, 由亚胺单元激发产生的. 与传统方法合成的聚苯胺不同的是, 其紫外光谱中没有出现 320 nm 处的 $\pi-\pi^*$ 跃迁, 而是在 270 和 370 nm 附近出现两个强吸收峰, 这是由碱性条件下生成的取代对苯醌型异质结构造成的^[15]. 与聚苯胺中间氧化态样品相比, 其吸收强度在 320 nm 处比在 620 nm 处略高, 由此推断样品中 320 nm 处的吸收峰被掩盖了, 即聚苯胺主链上含有高氧化态的异质结构.

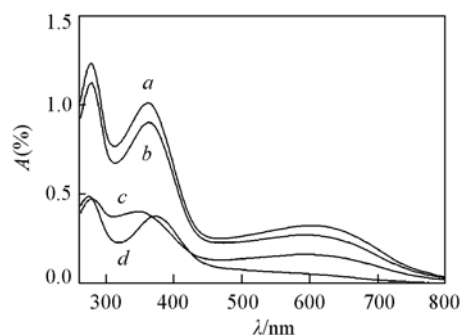


Fig. 3 UV-Vis spectra of the samples

pH: a. 10.6; b. 11.6; c. 12.3; d. 12.9.

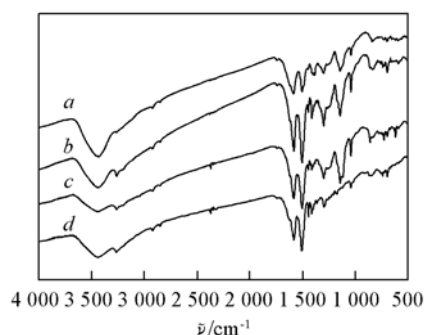


Fig. 4 FTIR spectra of the samples

pH: a. 10.6; b. 11.6; c. 12.3; d. 12.9.

图 4 为样品的红外光谱. 聚苯胺的典型振动吸收^[16] 如下: 3444 cm^{-1} 为 N—H 振动吸收峰, 3257 cm^{-1} 为氢键吸收峰, 1583 cm^{-1} 为醌型环内 C=C 振动吸收峰, 1509 cm^{-1} 为苯型环内 C=C 振动吸收峰, 1300 cm^{-1} 为 C—N 振动吸收峰, 1146 cm^{-1} 为与醌型环相关的铵质子— $\text{H}^+\text{N}=\text{C}$ 振动吸收峰, 833 cm^{-1} 为苯环上的 C—H 简并振动吸收峰. 另外, 在 1655 cm^{-1} 处存在弱的肩峰, 这与传统的聚苯胺

样品相异, 它归属于对苯醌的羰基振动^[10], 这与紫外光谱分析结果一致. 图 4 中在 1450, 1414 和 1043 cm^{-1} 产生弱振动吸收, 这是传统聚苯胺样品中所没有的, 归属于 N—N 键的拉伸振动^[15], 表明产物分子中存在头对头链接, 即苯胺在碱性条件下有部分歧化反应发生. 值得注意的是, 3444, 3257 和 1146 cm^{-1} 处的吸收峰强度随着 pH 值的提高而逐渐减弱, 说明与 N 原子相关的质子趋于减少, 同时暗示了电学性能的降低.

2.3 电学性能研究 采用四探针法测定样品的电导率如下: pH = 10.6 时 $\sigma = 1.1 \times 10^{-4}$ S/cm; pH = 11.6 时 $\sigma = 6.3 \times 10^{-5}$ S/cm; pH = 12.3 时 $\sigma = 4.4 \times 10^{-6}$ S/cm; pH = 12.9 时 $\sigma < 10^{-9}$ S/cm. 与传统聚苯胺相比其导电性下降^[17], 这是由于异质结构减小了主链的 π 共轭长度造成的, 但是部分样品的电导率处于半导体范畴, 具有电学性能, 这是由于氧化剂 APS 在聚合过程中释放出硫酸根和大量质子^[18], 同时起到掺杂剂的作用所导致的^[12].

综上所述, 采用碱法可以有效地制备具有半导体性能的聚苯胺低维结构, 通过调整碱强度即可实现可控制备聚苯胺纳米管及微球结构, 不仅丰富了导电聚苯胺的研究工作, 而且为制备聚苯胺微/纳米结构提供了新的途径.

参 考 文 献

- [1] Martin C. R. . Science[J], 1994, **266**(5193): 1961—1966
- [2] Caruso F. , Caruso R. A. , Möhwald H. . Science[J], 1998, **282**(5391): 1111—1114
- [3] Parthasarathy R. V. , Martin C. R. . Nature[J], 1994, **369**: 298—301
- [4] MacDiarmid A. G. . Angew. Chem. Int. Ed. [J], 2001, **40**: 2581—2590
- [5] Huang J. , Virji S. , Weiller B. H. , *et al.* . J. Am. Chem. Soc. [J], 2003, **125**(2): 314—315
- [6] Wu C. G. , Bein T. . Science[J], 1994, **264**(5166): 1757—1759
- [7] Zhang X. Y. , Goux W. J. , Manohar S. K. . J. Am. Chem. Soc. [J], 2004, **126**(14): 4502—4503
- [8] Carswell A. D. W. , O'Rear E. A. , Grady B. P. . J. Am. Chem. Soc. [J], 2003, **125**(48): 14793—14800
- [9] Huang W. S. , Humphrey B. D. , MacDiarmid A. G. . J. Chem. Soc. , Faraday Trans. [J], 1986, **82**(1): 2385—2396
- [10] Okamoto H. , Kotaka T. . Polymer[J], 1998, **39**(18): 4349—4358
- [11] Huang J. , Kaner R. B. . J. Am. Chem. Soc. [J], 2004, **126**(3): 851—855
- [12] Wang X. , Liu N. , Yan X. , *et al.* . Chem. Lett. [J], 2005, **34**(1): 42—43
- [13] Kim Y. H. , Foster C. , Chiang J. , *et al.* . Synth. Met. [J], 1989, **29**(1): 285—290
- [14] Wan M. , Yang J. . J. Appl. Polym. Sci. [J], 1995, **55**(3): 399—405
- [15] Venancio E. C. , Wang P. C. , MacDiarmid A. G. . Synth. Met. [J], 2006, **156**(5/6): 357—369
- [16] Furukawa Y. , Ueda F. , Hyodo Y. , *et al.* . Macromolecules[J], 1988, **21**(5): 1297—1305
- [17] MacDiarmid A. G. , Chang J. C. , Halpern M. , *et al.* . Mol. Cryst. Liq. Cryst. [J], 1985, **121**: 187—189
- [18] Stejskal J. , Kratochvil P. , Jenkins A. D. . Polymer[J], 1996, **37**(2): 367—369

Polyaniline Morphological Regulation and Control Under Alkaline Condition

YAN Xue, LIU Na, JIN E, WANG Xing, ZHANG Wan-Jin*
(Alan G. MacDiarmid Institute, Jilin University, Changchun 130012, China)

Abstract Morphology of polyaniline was tunable during *in situ* oxidative polymerization of the monomer aniline simply by changing pH values within the alkaline region, which could be regulated from tubular to spherical shapes with pH being increased. UV-Vis and FTIR spectra were used to characterize the molecular structures of the assembled samples, which was responsible for the lower electrical conductivity.

Keywords Polyaniline; pH; Morphology

(Ed.: W, Z)