

一种合成片状结构聚苯胺的新方法

李 亮,赵 旭,李 强

(武汉工程大学 材料科学与工程学院,湖北 武汉 430074)

摘 要:利用无模板法成功合成了片状结构的聚苯胺.用扫描电镜,红外和 X 射线衍射对产物进行了表征.通过对聚苯胺形貌和结构的研究,分析了聚苯胺的形成机理.而且对影响实验的参数,包括掺杂剂的种类,单体浓度,反应酸度进行了系统的研究.

关键词:聚苯胺;模板;掺杂剂;酸度

中图分类号:O633

文献标识码:A

doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2011.07.016

0 引 言

由于导电聚合物在传感器、超级电容器、电池屏蔽、防腐、电子器件,电致发光和电致变色器件^[1-5]方面的潜在性质,在最近 30 年被广泛研究.特别是聚苯胺由于合成简单,没有氧化掺杂和对环境稳定成为研究的热点.由于它优良的强度和电导率^[6-7]等性质,寻求稳定可靠的方法来合成聚苯胺微/纳米结构引起了很多关注.

聚苯胺纳米纤维^[8-9],纳米管、纳米颗粒、纳米微球已经用很多方法合成出来.然而,除了用硬模板高岭石, V_2O_5 , 汉克特石或软模板法^[10]合成外,关于片状聚苯胺的合成却很少.用模板法合成的聚苯胺,在应用前需要除去模板才能得到纯的聚苯胺.除去模板的工作是繁重的,并且在这个过程中聚苯胺可能被破坏.自由模板法由于其成本低廉,适用大规模生产以及不需要模板和后处理,被认为是最有前途的合成方法.郭和他的工作者报道了用自由模板法在苯胺溶液中合成片状结构聚苯胺.然而,由于苯胺浓度很低以及氧化剂和单体严格的比例,导致产率很低,限制了它的实际大规模应用.因此,通过自由模板法合成片状结构聚苯胺仍然是一个巨大的挑战.

合成聚苯胺要排放大量的废液,需要大量的能源来处理这些废液.特别是在全球资源短缺和环境恶化的状况下,寻求一个有效的方法回收利用这些废液有利于降低成本和减少污染.然而,到现在还没有关于回收这些废液的研究.在下述实验中通过回收废液,成功得到了一个简单、新颖、

经济、环保的方法合成出尺寸可控的片状结构聚苯胺.有趣的是,以前报导的合成聚苯胺纳米结构需要氧化剂,例如过硫酸铵,氯化铁等.而现在得到的不同形貌的纳米聚苯胺的驱动力是氢键结合和高氧化态的苯胺低聚物,并且成本低,对环境有益.提出了一个关于片状结构聚苯胺形成的机制,这个机制对聚苯胺形貌的形成提供了一些新观点,也许对合成其它纳米结构物质有帮助.

1 实验部分

1.1 原 料

实验使用材料为:苯胺(减压蒸馏), $HClO_4$, H_2SO_4 , HCl , 过硫酸铵,去离子水.

1.2 片状聚苯胺的合成

合成片状结构聚苯胺过程很简单,就是把苯胺加入到苯胺聚合反应的废液中.有代表性的反应是,0.01 mol 的苯胺和 1.00 mL 的质子酸混合在 100 mL 水溶液中,0.025 mol 的过硫酸铵混合在 100 mL 水溶液中, $HClO_4$, H_2SO_4 , HCl , 用作掺杂剂.把两种溶液快速混合,在聚合反应前立即摇动确保充分混合.可以看到聚合反应过程中有绿色的翠绿亚胺盐产生,室温静置 4 h 有混合物沉淀下来.当聚合终止时,得到深绿色聚苯胺粉末,用孔径为 0.22 μm 的薄膜过滤后得到得到粉红色滤液,把 0.023 mol 苯胺加入到粉红色滤液中室温静置反应 24 h.当粉红色溶液几乎变为无色时,有聚苯胺析出.并改变苯胺浓度和 pH 值进行多次实验.得到的沉淀用去离子水冲洗直至无色,最后在 50 $^{\circ}C$ 条件下真空干燥至少 48 h 并保存在干燥器中.

用电化学的方法也可得到片状结构的聚苯胺. 典型的过程如下:聚苯胺的合成在高纯度氮气氛围, 电脑控制的 PAR 273A 稳压器封闭的玻璃容器中进行的. 25 mL 的电解液中包含 1.00 mol/L 的硫酸和 0.25 mol/L 的苯胺, 反应后聚苯胺沉淀在不锈钢片上. 这个反应在 0.85 V 电压下持续 2 400 s. 冲洗电解液后得到粉红色滤液和聚苯胺膜. 多次实验得到的产物和上面一样.

1.3 片状聚苯胺的表征

片状聚苯胺的形貌用扫描电镜表征. 典型的扫描电镜实验是用金包裹样品, 然后放到观测台上检测. 片状聚苯胺的结构用红外光谱表征. 用 KBr 压片和 Nicolet MANGA - IR 560 分光光度计检测 4 000~500 cm^{-1} 范围的光谱. X 射线衍射扫描样品的衍射角从 5° 到 40° .

2 结果与讨论

图 1 显示的是获得的聚苯胺的扫描电镜图片, 图中聚苯胺都是片状结构的. 扫描电镜图片表明其侧向尺寸是几百纳米.

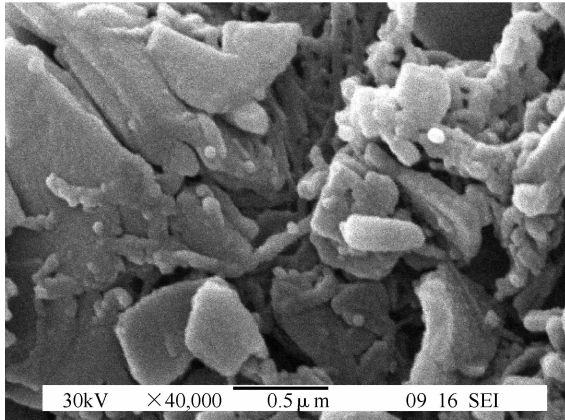


图 1 聚苯胺的扫描电镜图片
Fig. 1 SEM image of polyaniline

图 2 为用傅里叶红外光谱表征了片状聚苯胺的化学结构. 片状结构聚苯胺的红外光谱的主要峰值与以前报道的结果一致. 3 224 cm^{-1} 出现的吸收峰是由于 N—H 键的伸缩振动. 1 564 cm^{-1} 与 1 492 cm^{-1} 处的峰分别对应聚苯胺分子结构中的醌式结构和苯环上的 C=C 双键的伸缩振动. 1 295 cm^{-1} 处对应苯环上 C—N 键的伸缩振动. 1 109 cm^{-1} 处的峰对应 C—H 键面内弯曲振动, 879 cm^{-1} 处的峰对应 1,4 取代苯环上的 C—H 面外弯曲振动. 798 cm^{-1} , 701 cm^{-1} 和 617 cm^{-1} 处的峰对应苯基的 5 个 C—H 键组的摇摆振动. 聚苯胺样品的纳米尺寸表明片状结构聚苯胺由大量的聚合物分子链终端组成. 这些谱带的出现也表明,

片状聚苯胺链通过一个固定的形态及链链相互作用.

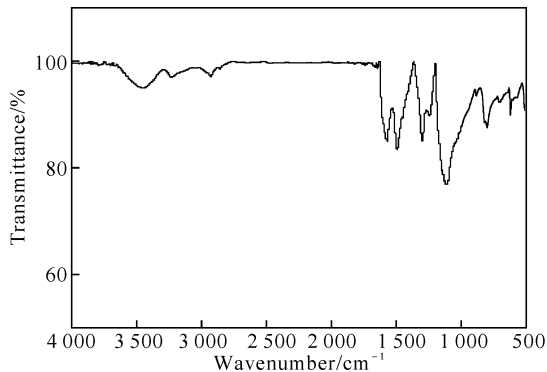


图 2 聚苯胺的红外图谱
Fig. 2 FTIR spectrum of polyaniline

为了进一步了解晶型, 用 X 射线衍射分析了聚苯胺的纳米结构. 图 3 显示的是用 HClO_4 做掺杂剂得到的片状结构聚苯胺的 X 射线衍射图. 在 $2\theta=8.2^{\circ}$ 和 22.3° 可以清晰地观察到 2 个不同的峰. $2\theta=8.2^{\circ}$ 的峰对应掺杂剂和邻近主链氮原子之间的周期距离, 这表明掺杂剂分子隧道在聚苯胺分子链之间的相对顺序. $2\theta=22.3^{\circ}$ 的峰对应聚合物分子链在垂直方向的周期性. 比较以前报道的结果, 与传统的聚苯胺粉末和薄膜相比, 片状结构聚苯胺在结构排列没有明显区别.

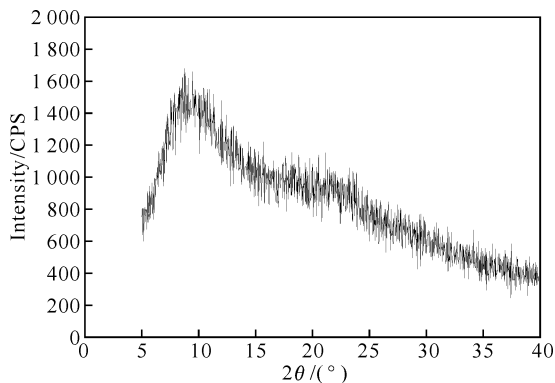


图 3 聚苯胺的 X 射线衍射图谱
Fig. 3 XRD pattern of polyaniline

片状聚苯胺的形成机制与下面 3 个因素有关. 第一, 高氧化态苯胺低聚物(这导致了粉色滤液的产生)在形成纳米结构时起着重要作用. 它们可能引起聚合反应, 但是不能使聚合反应过程剧烈的进行下去. 为了消除残余过硫酸铵在聚合反应中的影响, 设计了一套实验方法合成片状聚苯胺, 就是在实验部分描述的用电化学合成聚苯胺的滤液. 在电化学聚合过程中没有用到传统的氧化剂, 因此在滤液中只有高氧化态苯胺低聚物. 可以得出结论当苯胺单体加入到滤液中后, 促使反应进行的是高氧化态苯胺低聚物而不是残余的过硫酸铵. 此外, 当聚苯胺加入到反应系统中时, 聚

合反应剧烈而且迅速,片状结构聚苯胺也不会得到.因此,相对缓慢的反应速率得到高氧化态苯胺低聚物有利于聚苯胺纳米结构的形成.

第二,在早期的苯胺聚合阶段,除了普遍的 π 连接苯胺分子,氧化反应也通过连接苯胺分子产生氨基二苯胺.随后,连接苯胺分子转化为吩噻单元被了解,同时氨基二苯胺也产生由吩噻单元组成的低聚体.这些吩噻结构在水中的低溶解性和平滑的几何结构导致在二维空间沉淀,例如不规则的片状结构.以后,这些不溶的平滑的中间低聚物能够作为模板去引导超分子的结构,最终在形态学上逐渐形成片状结构.形成的吩噻结构能通过图 2 中的红外光谱的特征峰确定出来.例如,在 1600 cm^{-1} 的吸收峰相当于部分取代的吩噻的 $\text{C}=\text{C}$ 伸缩振动, 1412 cm^{-1} 处的峰归于杂环吩噻完整均衡的拉伸.同时,吩噻也可通过 1230 cm^{-1} 处的峰以及 1109 和 1154 cm^{-1} 处的频带确定出来.然而,一些峰急剧减弱,例如,那些在 1412 cm^{-1} 、 1109 cm^{-1} 和 1154 cm^{-1} 处的峰,可能是归于局部对称性和低的振动跃迁能级.

第三,在最终的产物中有大量的氢键,可以通过红外光谱 3224 cm^{-1} 处的强峰监测,通常是归于亚苯胺的 $\text{N}-\text{H}$ 键的伸缩振动.氢键和非键合力对原料的超分子结构有着重要影响.众所周知氢键的存在象征着聚苯胺分子链向超分子组装,例如纳米管.现在的工作是平滑的吩噻单元和苯胺单体通过氢键结合可加入到低聚物中,使聚苯胺分子链按特定的分子几何方向增长.同时,聚苯胺分子链与氢键作用进一步稳定形成片状结构,最终得到片状聚苯胺.

聚苯胺的分子结构对它的性质有重要影响.掺杂剂可以控制聚苯胺的分子结构.掺杂剂的尺寸和数量对聚苯胺分子链有重要影响.分子链越规整,共轭物的长度越长,片状结构越容易形成.图 4(a)、(b)、(c) 显示的是分别用 HCl 、 HClO_4 和 H_2SO_4 作掺杂剂的扫描电镜图片.图片清晰地表明聚苯胺有相似的片状结构,但是片的大小不同.用 H_2SO_4 作质子酸得到聚苯胺的侧向尺寸大于 HClO_4 , HClO_4 大于 HCl .实验结果表明选择适当的掺杂剂可以直接控制片状聚苯胺的侧向尺寸.这也许成为调整聚苯胺物理和化学性质不可缺少的手段.此外,不同质子酸得到的聚苯胺显示了相似厚度范围(100 nm).通过传统合成方法得到的片状结构聚苯胺的厚度与这种方法是一致的.

为了进一步了解聚苯胺微/纳米片的形成,本文系统研究了单体浓度和酸度对聚苯胺微/纳米

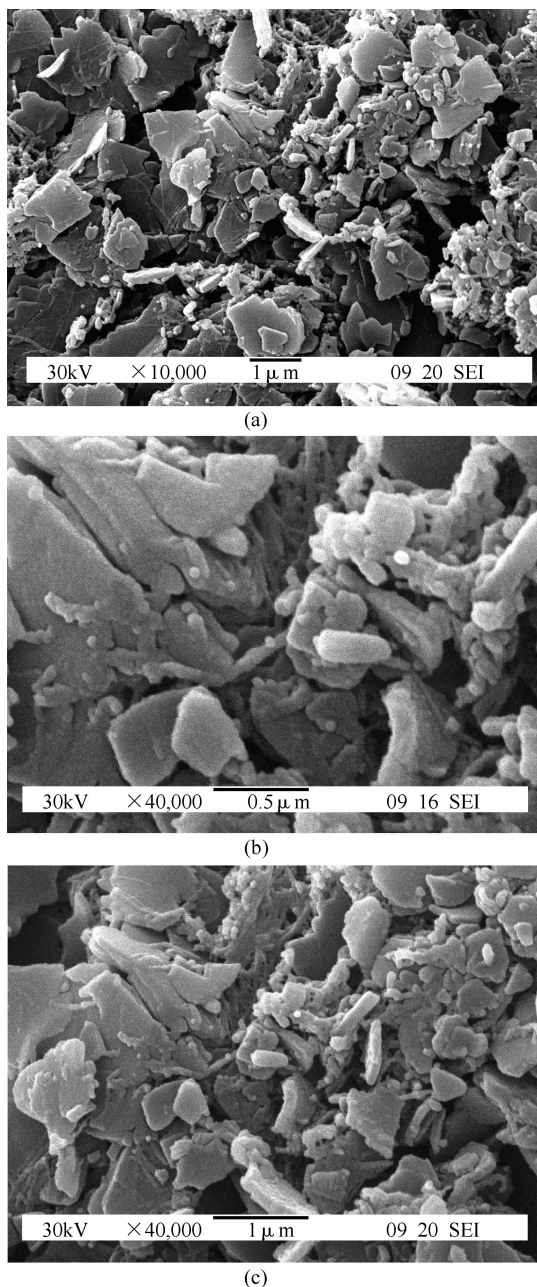


图 4 不同掺杂剂合成聚苯胺的扫描电镜图片

Fig. 4 SEM images of polyaniline doped with

注: HCl ; HClO_4 ; H_2SO_4

片的影响.实验结果表明,单体浓度基本对形态没有影响,但是对聚苯胺微/纳米片的聚合速率有重要影响.当苯胺浓度范围为 0.01 至 0.50 mol/L ,聚苯胺的形态都是片状结构的,聚苯胺微/纳米片的尺寸也是一致的.然而,聚合速率随单体浓度的增加而增加.酸度是影响聚苯胺形貌的另一个重要因素.根据以前的工作,酸度可以调节聚苯胺纳米结构的品质.实验结果表明,反应体系的 pH 值范围从 0 到 14 时,形貌是一致的没有明显变化.这是片状聚苯胺合成技术的一个重要阶段,因为以前的合成方法通常需要一个弱酸性或接近中性的环境.然而,当反应体系酸度达到 4.00 mol/L ,

形成聚苯胺的尺寸不统一,最终产品存在着一个横向尺寸在几十微米的聚苯胺.这种现象可能是由于酸度增加引起的聚苯胺骨干构象的改变导致C—N—C角度的变化.同样的,当反应体系碱度达到4.00 mol/L,也发生类似的现象.

3 结 语

总的来说,采用一个简单、新颖、经济、环保的方法合成出尺寸可控的片状结构聚苯胺.反应用的溶液是废液而不是传统的化学氧化剂,有利于节约能源,减少污染.系统的研究了掺杂剂种类,苯胺浓度和酸度对片状聚苯胺形貌的影响.通过研究形貌变化和聚苯胺纳米片的红外光谱,提出了聚苯胺微/纳米片的形成机制,包括对合成,形貌控制和组装提供了一些新观点,也许对合成其它纳米形貌导电聚合物有帮助.

参考文献:

- [1] Nascimento G M D, Temperini M L A. Synthesis and spectroscopic characterization of polymer and oligomers of ortho - phenylenediamine [J]. Eur Polym J, 2008(44): 3501 - 3511.
- [2] Wang Y G, Li H Q, Xia Y Y. Ordered whiskerlike polyaniline grown on the surface of mesoporous carbon and its electrochemical capacitance performance [J]. Adv Mater, 2006 (18): 2619 - 2623.
- [3] Li G C, Zhang C Q, Peng H R, et al. Hollow self - doped polyaniline micro/nanostructures: microspheres,

- and nanotubes [J]. Macromol. Rapid Commun, 2008 (29): 1954 - 1958.
- [4] Adhikari A, Claesson A, Pani J, et al. Electrochemical behavior and anticorrosion properties of modified polyaniline dispersed in polyvinylacetate coating on carbon steel [J]. Electrochim Acta, 2008 (53): 4239 - 4247.
- [5] Chen C C, Hwang S R, Li W H, et al. Enhanced electroluminescence of polymer light - emitted diodes with direct polyaniline synthesized anodes [J]. Polym J, 2002(34): 271 - 274.
- [6] Li G C, Jiang L, Peng H R. One - dimensional polyaniline nanostructures with controllable surfaces and diameters using vanadic acid as the oxidant [J]. Macromolecules, 2007(40): 7890 - 7894.
- [7] Sadek A Z, Wlodarski W, Shin K, et al. A polyaniline/WO₃ nanofiber composite - based ZnO hydrogen gas sensor [J]. Synth Met, 2008(158): 29 - 32.
- [8] Zhang H B, Wang J X, Zhou Z B, et al. Preparation of nanostructured polyaniline and its super - amphiphilic behavior [J]. Macromol. Rapid Commun, 2008(29): 68 - 73.
- [9] Huang J X, Kaner R B. Syntheses and applications of conducting polymer polyaniline nanofibers [J]. Angew Chem Int Ed, 2004(43): 5817 - 5821.
- [10] Han J, Song J P, Guo R. Nanostructure - based leaf - like polyaniline in the presence of an amphiphilic triblock copolymer [J]. Adv Mater, 2007(19): 2993 - 2999.

Facile method for synthesis of sheet - like polyaniline

LI Liang, ZHAO Xu, LI Qiang

(School of Material Science and Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: Polyaniline (PANI) micro/nanosheets are successfully synthesized by a template - free method. Scanning electron microscopy, FT-IR spectroscopy and XRD are used to characterize the products. By investigating the morphologies and chemical structures of the PANI micro/nanosheets, a possible formation mechanism is proposed. In addition, the effects of experimental parameters, such as the kind of dopant, concentration of aniline, and acidity of reaction system, have been systematically investigated.

Key words: PANI; template; dopant; acidity

本文编辑:陈小平