

微乳液法合成纳米聚苯胺的研究

马利¹, 陈云¹, 刘家河¹, 王成章²

(1. 重庆大学, 重庆 400045; 2. 兵器工业第 59 研究所, 重庆 400039)

[摘要] 采用微乳液法制得了纳米聚苯胺,并讨论了乳化剂、氧化剂的用量对聚苯胺粒子的粒径、电导率、分子链结构等的影响。

关键词:微乳液;纳米聚苯胺;电导率

中图分类号:TQ320.6; TM242 文献标识码:A 文章编号:1001-3563(2005)01-0057-02

Research of nanopolyaniline by microemulsion

MA Li¹, CHENG Yun¹, LIU Jia-he¹, WANG Cheng-zhang²

(1. Chongqing university, Chongqing 400045, China;

2. No. 59 Research institute of china ordnance industry, Chongqing 400039, China)

Abstract: This article is mainly about the synthesis of nanopolyaniline in microemulsion (oil in water) consisting four elements: dodecylbenzene sulfonic acid (DBSA), aniline, n-butyl alcohol and water, in which DBSA served as dopant, surfactant and the source of proton, while n-butyl alcohol served as co-surfactant. Meanwhile, dosage of surfactant and oxidant were studied.

Key words: Microemulsion; Nanopolyaniline; Conductivity

聚苯胺因其具有环境稳定性好、独特的掺杂机制、优异的电化学性能等优点,成为最重要的导电高分子材料之一^[1]。掺杂态聚苯胺特有的导电性、电致变色等物理化学性能,使其在显示器件、二次电极、气体分离等方面具有广阔的应用前景。

聚苯胺实用化最大的障碍在于其不溶不熔,难以加工应用。导电高聚物纳米化可将导电高分子的导电性和纳米粒子的功能性结合在一起,能极大地改善导电高聚物的可加工性,因此已成为近年来研究的热点^[2]。

本文通过微乳液聚合,采用十二烷基苯磺酸作为掺杂剂和乳化剂,并提供反应所需的酸性环境,正丁醇为助乳化剂,在苯胺/十二烷基苯磺酸/正丁醇/水四元微乳液体系中,制备了纳米聚苯胺,并讨论了乳化剂、氧化剂的用量对聚苯胺粒子的粒径、电导率、分子链结构等的影响。

1 实验

1) 试剂及原材料。苯胺(A_n,分析纯)、十二烷基苯磺酸(DBSA,分析纯)、过硫酸铵(APS,分析纯)、正丁醇(分析纯)、去离子水(二次蒸馏)、盐酸、无水乙醇等。

2) 聚苯胺的合成。将十二烷基苯磺酸、水、苯胺、正丁醇按一定的比例混合并剧烈搅拌,制得透明的微乳液,然后把配制好的过硫酸铵溶液慢慢滴加到微乳液中,滴加完毕,聚合一段时间后,加入过量的乙醇破乳,抽滤后用蒸馏水、乙醇反复

清洗,滤饼在 60℃ 下真空干燥 24h,烘干后用研钵仔细研磨,然后进行测试。

3) 性能测试。粒径分析:用原子力显微镜分析(CSPM-2000型);电导率:用四探针电导率仪测定其电导率(CSPM-2000);红外光谱分析:取少量的聚苯胺粉末,使用 KBr 压片法进行测量,分析聚苯胺分子的微观结构;紫外可见光谱:以间甲基酚作参比物,扫描范围选择 190~900nm。

2 结果与讨论

2.1 聚苯胺的粒径

图 1 为聚苯胺的原子力显微镜分析图片。从图 1 中可看出,用微乳液所制备的聚苯胺,其粒径分布很窄(<30nm),10nm 以下的聚苯胺粒子就占了近 95% (为摩尔分数,下同),最大粒径也不过是 30nm,且所占的量非常少。因此,用微乳液法来制备粒径分布窄、均匀的纳米聚苯胺是完全成功的。同时,由两个样品的对比来看,乳化剂对聚苯胺纳米粒子的形成还是有影响的:当增大乳化剂用量时,5nm 以下聚苯胺纳米粒子所占的比例从 83.33% 上升到 85.19%,也就是说,聚苯胺纳米粒子的分布更窄。造成这种现象的原因可能是乳化剂用量增加时,能更有效地避免所生成的聚苯胺粒子间的团聚。

2.2 聚苯胺的导电性

本征态的聚苯胺不具有导电性,只有经过掺杂才具备电

收稿日期:2004-10-12;修订日期:2004-12-19

作者简介:马利(1958-),男,石家庄人,重庆大学副教授,主要从事胶粘剂与功能高分子的研究。

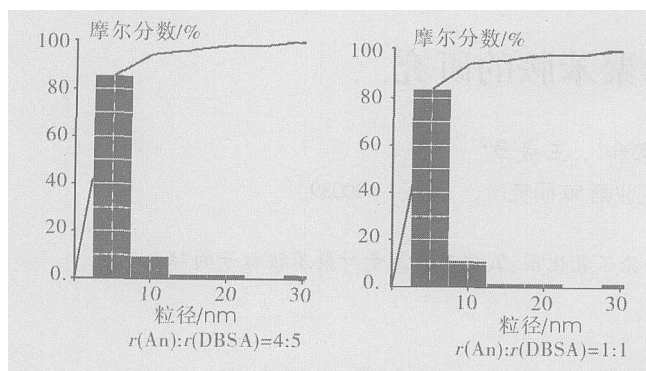


图 1 样品原子力分析

Fig 1 The AFM charts of the samples

化学活性。对于聚苯胺,从方便、实用等方面考虑,使用质子酸进行掺杂。在本实验中, DBSA 既可以作为乳化剂、掺杂剂来使用,同时也可以提供苯胺聚合时所需的酸性环境。

由图 2 可知:随着乳化剂用量的加大,电导率先升后降。可能的原因是微乳液中乳化剂的量增大,聚合所得的粒子粒度更小,导致了电导率的提高。这一变化的趋势与 Osterholm 用 DBSA 作乳化剂和质子酸掺杂剂进行苯胺的乳液聚合所得结果类似^[4]。乳化剂的过量使用,使其在溶液中处于缔合状态,不利于自由移动,而量少时,又没有足够的活性剂来保护新生成的聚苯胺而导致聚苯胺聚集。在 DBSA 和 An 的摩尔比为 1.25 时,聚苯胺的电导率达到一个最大值,此时作为掺杂剂的对阴离子进入了主链,因此本实验选择 $r(\text{DBSA}) : r(\text{An}) = 1.25$ 。

2.3 聚苯胺的分子链结构

图 3 是样品 A 和 B 的红外光谱图。从图 3 中可以看出 3400cm^{-1} 左右吸收峰较为宽而强,这不仅表明可能含有氨基和亚氨基,同时可能含有水分等。 2800cm^{-1} 左右则来自十二烷基苯磺酸中亚甲基 CH_2 的伸缩振动,而和 1220cm^{-1} 则来自 $\text{C}-\text{O}$ 与 $\text{C}-\text{N}$ 的伸缩振动。大约在 1487cm^{-1} 和 1497cm^{-1} 处的吸收则来自于苯环的特征峰。宽而强吸收峰 1124.84cm^{-1} 、 1134.65cm^{-1} 包含着 $\text{N}=\text{Ar}=\text{N}$ 模式的振动。 808.87cm^{-1} 、 759cm^{-1} 则来自二取代苯环上 $\text{C}-\text{H}$ 弯曲振动。另外,大约在 1548cm^{-1} 和 1587cm^{-1} 的吸收则来自醌环的特征峰,可以看出苯环与醌环的含量比大约为 1,即聚苯胺分子链中还原结构与氧化结构含量之比约为 1,本次合成的聚苯胺分子链中还原结构与氧化结构含量比例基本上是合理的,从而说明了所制得的聚苯胺大部分都是翠绿亚胺,电导率较高^[3]。由分析可知, A 样品中二取代苯环的吸收峰为 808.87cm^{-1} ,而 B 样品中相应的吸收峰只有 759cm^{-1} ,说明氧化剂含量少时,二取代苯环的含量较多,它的存在是不利于聚苯胺电导率的提高。本实验是选择 APS 与 An 的摩尔比为 1.25。

2.4 聚苯胺的紫外—可见光谱

图 4 是分别用微乳液聚合法和乳液聚合法制得的聚苯胺

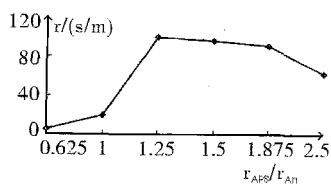


图 2 乳化剂用量对聚苯胺电导率的影响

Fig 2 The effect of APS on PAN's conductivity

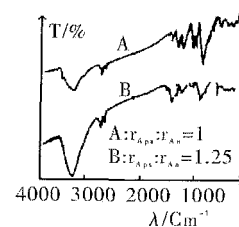


图 3 聚苯胺的红外谱图

Fig 3 FTIR spectrum of PAN

UV - vis 吸收图。从图 4 中可以看出, 2 条吸收曲线都有两个大的吸收峰: 图 4a 中曲线的吸收峰分别在 200nm 和 370nm 左右, 图 4b 中曲线的两个吸收峰分别在 212nm 和 380nm 左右, 也就是说用微乳液方法制备的聚苯胺与常规乳液法制备的相比, 其紫外吸收光谱的两个大的吸收峰分别蓝移了 12nm 和 10nm 。这种随着粒径的减小, 光谱吸收峰蓝移的现象, 是与聚苯胺达到纳米量级有很大关系。因为纳米粒子具有很高的比表面积, 表面层的电子所占的比例不能忽略, 表面电子与内部的电子的行为有很大的差异, 使得纳米尺度的粒子与非纳米尺度粒子的光谱特性不同, 造成这种现象的根源是纳米粒子的表面效应和量子尺寸效应使纳米粒子的能隙变宽, 最终使光谱吸收向短波移动。同时, 根据 2 种不同方法所制备的聚苯胺的紫外吸收光谱, 可以验证用微乳液法所制备的聚苯胺, 其粒径比用常规乳液法制备的聚苯胺要小得多。这也说明, 用微乳液法来制备聚苯胺纳米粒子是可能的。

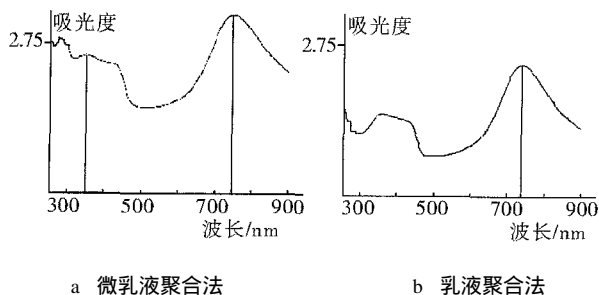


图 4 聚苯胺的紫外可见吸收光谱

Fig 4 UV - Vis spectrum of PAN

3 结 语

微乳液法可以合成出具有纳米尺寸的聚苯胺粒子, 经破乳、真空干燥后, 聚苯胺粒子则有一定程度的团聚, 这种团聚会对电导率产生不利的影响。乳化剂、氧化剂用量的提高, 可以提高聚苯胺电导率, 氧化剂量少时会产生较多的二取代苯环结构, 这种结构的存在会降低聚苯胺的电导率。本实验在 DBSA、APS 和 An 摩尔比均为 1.25 的条件下制得了电导率较高的纳米聚苯胺。

(下转第 61 页)

粉(4.2g, 4.5g, 4.8g)、CMC(0.22g, 0.25g, 0.28g)、甘油(0.7ml, 1.0ml, 1.3ml)三水平进行正交实验。

表5 正交试验结果

Tab. 5 Results of orthogonal test

序号	试验因素			测定指标		
	A 淀粉/g	B CMC/g	C 甘油/ml	<i>d</i> /mm	μ /MPa	<i>E</i> /%
1	4.2	0.22	0.7	0.0748	8.553	55.29
2	4.2	0.25	1.0	0.0695	7.271	82.80
3	4.2	0.28	1.3	0.0920	3.471	86.18
4	4.5	0.22	1.0	0.0646	1.802	69.60
5	4.5	0.25	1.3	0.0904	6.372	80.89
6	4.5	0.28	0.7	0.0882	4.691	87.90
7	4.8	0.22	1.3	0.0886	9.349	57.68
8	4.8	0.25	0.7	0.0824	8.741	54.67
9	4.8	0.28	1.0	0.0897	6.748	88.83
膜厚	K ₁	7.465	7.693	8.178	=24.65	
	K ₂	8.102	8.063	7.542		
	K ₃	8.985	8.895	8.932		
	R	1.520	1.202	1.390		
抗拉强度	K ₁	6.431	9.901	7.328	=22.82	
	K ₂	8.970	7.460	8.307		
	K ₃	8.280	4.970	6.803		
	R	2.539	4.931	1.504		
延伸率	K ₁	4.76	63.86	61.95	=74.18	
	K ₂	79.46	72.79	85.17		
	K ₃	67.06	84.64	74.92		
	R	74.70	20.78	23.22		

由表5数据可知,影响膜厚因素的主次顺序为:A>C>B;影响膜抗拉强度因素的主次顺序为:B>A>C;影响膜延伸率因素的主次顺序为:A>C>B;分析比较可知第2组为最佳组合,即A2B2C2时产品比较理想。

3 结 语

经过试验找出最佳延流体积(75ml去离子水溶解),最佳烘烤温度(85℃),在这个工艺条件下,进一步讨论了淀粉用量,CMC的用量和甘油用量,在正交试验基础上得出结论:m(淀粉):m(甘油):m(CMC)=4.2:1.0:0.25,这为今后的玉米淀粉可食性膜的工业化生产有一定的指导作用。

参 考 文 献

- [1] 陈雪,邹锁柱,等.用普鲁兰酶改进淀粉膜质量的研究[J].食品工业科技,2002,(10):20-21
- [2] 刘邻涓.含脂改性纤维素可食性膜工艺和性质研究[J].食品科学,1995,(7):47-51
- [3] 李志达,朱秋亭,等.可食性淀粉膜材料与性能研究[J].中国粮油学报,1997,12(1):20-23
- [4] Luis M Rayas. Development and characterization of biodegradable/edible film. Journal of Food Science, 1997; (1): 160-163.
- [5] 刘通讯.可食性褐藻酸钠膜的成膜特性及性质研究[J].食品工业科技,1996,(4):4-9

(上接第58页)

参 考 文 献

- [1] 王利祥,王佛松.导电聚苯胺的研究进展(1)[J].应用化学,1990,7(5)
- [2] 王利祥,王佛松.导电聚合聚苯胺的研究进展 电子现象、导电机理、性质和应用[J].应化学,1990,7(6):1-8
- [3] 尚小明,扬文军,等.翠绿亚胺碱的超快光克尔和光致吸收效应[J].物理学报,1997,(12)

- [4] Gangopadhyay R, De A. Conducting polymer nanocomposite: a brief overview[J]. Chem Mater, 2000, 12(3): 608-622.
- [5] Ray S S, Biswas M. A colloidal silica poly(N-vinylcarbazole) nanocomposite dispersible in aqueous and nanoaqueous media[J]. Mater Res Bull, 1998, 33(4): 533-538.
- [6] 徐相凌,殷亚东,葛学武,等.微乳液聚合研究进展[J].高等化学学报,1999,(3):478-485
- [7] 井新利,郑茂蓝,蓝立文.反向微乳液法合成导电聚苯胺纳米粒子[J].高分子材料科学与工程,2000,(3):23-25