

纳米聚苯胺的合成及其性能表征

马利 陈云 刘家和 (重庆大学化学化工学院 400045)

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: TQ 630.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-1696(2005)01/02-0022-03

0 前言

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。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, 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。

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 实验部分

1.1 试剂及原材料

[收稿日期] 2004-10-22

[作者简介] 马利, 男, 重庆大学副教授, 主要从事胶粘剂与功能高分子的研究。

[通讯联系人] 陈云, 重庆大学 A 区 12 舍 2 单元 441 # (400045), 电话: 023-65108522, 13594089259, E-mail: chenyun19790819@sina.com

苯胺 (An, 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。

1.2 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°C 下真空干燥 24 h, 烘干后用研钵仔细研磨, 然后进行性能测试。

1.3 性能测试

粒径分析: 用原子力显微镜 (CSPM-2000 型) 进行粒径分析。

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 190~900 nm。

2 结果与讨论

2.1 聚苯胺的粒径

从原子力显微镜的分析 (图 1、2) 来看, 用微乳液所制备的聚苯胺, 其粒径分布很窄 (30 nm 以下), 10 nm 以下的聚苯胺粒子就占了近 95%, 最大粒径也不过是 30 nm, 且所占比例非常小。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

可行的。同时,从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,5 nm 以下聚苯胺粒子所占的比例从 83.33% 上升到 85.19%,也就是说,聚苯胺粒子的粒径分布更窄。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。

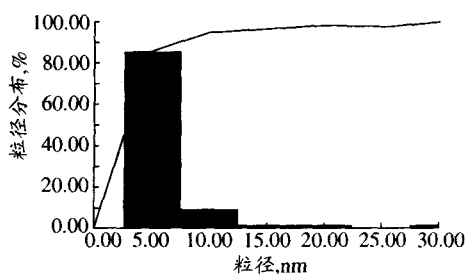


图 1 样品 1(苯胺:乳化剂 = 4:5)的原子力分析

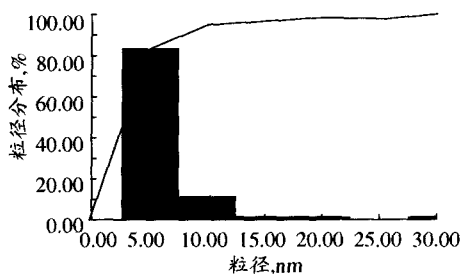


图 2 样品 2(苯胺:乳化剂 = 1:1)的原子力分析

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。

乳化剂用量对聚苯胺电导率的影响见图 3。由图 3 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。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 DBSA : An = 1.25 : 1。

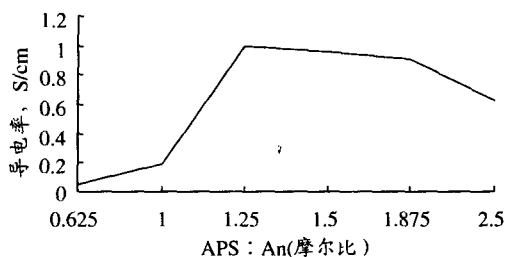
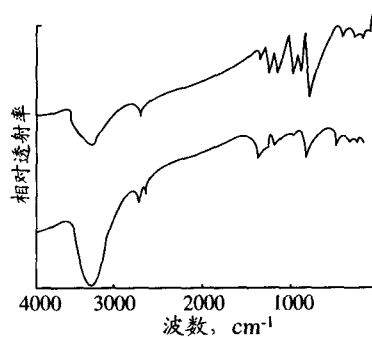


图 3 乳化剂用量对聚苯胺电导率的影响

2.3 聚苯胺的分子链结构

图 4 是样品 A 和 B 的红外光谱图。图中 3400 cm^{-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。 2800 cm^{-1} 左右的吸收峰来自十二烷基苯磺酸中亚甲基 CH_2 的伸缩振动,而 1220 cm^{-1} 处的吸收峰则来自 C—O 与 C—N 的伸缩振动。大约在 1487 cm^{-1} 和 1497 cm^{-1} 处的吸收来自于苯环的特征峰。宽而强的吸收峰 1124.84 cm^{-1} 、 1134.65 cm^{-1} 则包含着 N = Ar = N 模式的振动。 808.87 cm^{-1} 、 759 cm^{-1} 处的吸收来自二取代苯环上 C—H 弯曲振动。另外,大约在 1548 cm^{-1} 和 1587 cm^{-1} 的吸收来自醌环的特征峰,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。由分析可知,A 样品中二取代苯环的吸收峰为 808.87 cm^{-1} ,而 B 样品中相应的吸收峰只有 759 cm^{-1} ,说明氧化剂含量少时,二取代苯环的含量较多,它的存在不利于聚苯胺电导率的提高。本实验选择 APS 与 An 的摩尔比为 1.25。



A—APS 与 An 的摩尔比为 1;B—APS 与 An 的摩尔比为 1.25

图 4 聚苯胺的红外谱图

2.4 聚苯胺的紫外-可见光谱图

图 5 是分别用微乳液聚合法和乳液聚合法制备的聚苯胺的紫外-可见吸收光谱图。

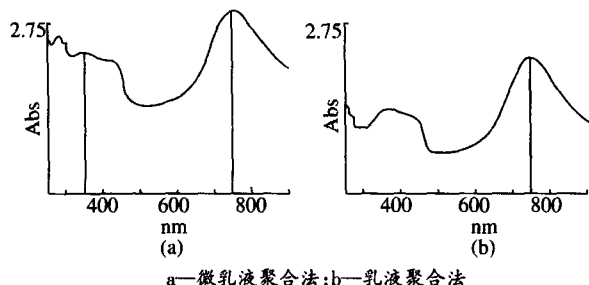


图 5 聚苯胺的紫外-可见吸收光谱

从图 5 中可以看出,两条吸收曲线都有两个大的吸收峰:曲线 1 的吸收峰分别在 200 nm 和 370 nm 左右,而曲线 2 的两个吸收峰分别在 212 nm 和 380 nm 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 12 nm 和 10 nm。这种随着粒径的减小,光谱吸收峰蓝移的现象,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方向移动。同时,根据两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行的。

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、氧化剂用量提高,可以提高聚苯胺的电导率,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。

参考文献

- [1] 王利祥,王佛松. 导电聚苯胺的研究进展(I)[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(II)电子现象、导电机理、性质和应用. 应用化学,1990,7(6):1~8
- [3] 尚小明,杨文军,等. 翠绿亚胺碱的超快光克尔和光致吸收效应. 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 Colloid 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. 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. 高分子材料制备与工程,2000,(3):23~25

欢迎邮购《上海涂料》历年期刊光盘、合订本

《上海涂料》创刊于 1962 年,是以报道涂料新技术研究成果和应用成就为主要内容的专业期刊。以深刻、丰富的技术内容,全面、及时地报导涂料领域的最新科技进展,跟踪世界涂料工业的最新动向。设有“探索研究”、“涂装技术”、“专论综述”、“测试分析”、“行业动态”、“业界访谈”等栏目。

现有少量 1980~2001 年过刊光盘,200 元/套,欢迎邮购。另有 1987~2004 年合订本,每年为一套(1991、1992、1997、2002 年已售完),1987~2000 年为 50 元/套;2001~2004 年为 80 元/套。

联系人:汪世平

电话:021-52820086

传真:021-52808959

E-mail: shtl@shcoating.com

地址:上海市云岭东路 345 号(200062)

《上海涂料》编辑部

2005 年 1 月

CONTENTS

- A Challenge to the 21th Century—Brief Discussion on Technical Trend in the World Coatings Industry**.....ZHOU Guo-xiang(1)
Abstract: The paper gave a brief introduction to the transformation process of world coatings technology, sketched out upcoming coating technology—hybrid technology, fluoropolymer based technology, hyperbranched polymers, coatings based on nanotechnology, intelligent coatings.
Keywords: hybrid technology, fluoropolymer based technology, hyperbranched polymer; coatings nanotechnology; intelligent coatings
- Utilization of the Long Term Antibacterial and Algicide Effect of Zinc Sulfide in Interior and Exterior Coatings**
.....WANG Tie-bao(4)
Abstract: The white pigment of zinc sulfide could partially replace some titanium dioxide and have long term antibacterial and algicide properties. So it has a very wide usage in interior and exterior coatings.
Keywords: zinc sulfide; white pigment; self cleaning; long term antibacterial and algicide properties; interior and exterior coatings
- Application of Bionics in Architectural Coatings—Emulsion Paint with Lotus Leaf Effect**LIN Xuan-yi(7)
Abstract: Development, mechanism and dirt pick-up resistance etc. of lotus leaf effect borne emulsion paint were discussed.
Keywords: emulsion paint with lotus leaf effect; mechanism; pick-up resistance
- Progress of Fluorocarbon Elastomer Coatings**.....LIU Guo-jie(9)
Abstract: Development history, manufacture, application and advance of fluorocarbon elastomer coatings were sketched.
Keywords: fluorocarbon elastomer; elastomer coatings; waterborne fluorocarbon elastomer coatings
- Study and Development of Marine Antifouling Coatings**.....LI Hui-juan, WANG Guo-jian(14)
Abstract: Development of marine antifouling coatings was presented briefly and the prospect of new non-toxic antifouling coatings were reviewed.
Keywords: marine coatings; antifouling coatings; low surface energy
- Preparation of Silicone - Acrylate Emulsion with High Organosiloxane**.....WANG Guo-jian, CHEN Feng(19)
Abstract: Silicone - acrylate emulsion with high organosiloxane content was synthesized by restraining hydrolyzing. The influence of several technics parameters on the process of polymerization and the stability of the emulsion were discussed.
Keywords: silicone - acrylate emulsion; stability of the emulsion; water resistance
- Study on the Synthesis and Characteristic of Nano - Polyaniline**.....MA Li, CHEN Yun, Liu Jia-he(22)
Abstract: This article is mainly discussed about the synthesis of nanopolyaniline in microemulsion(oil in water) consisting of 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.
Keywords: microemulsion; nanopolyaniline; conductivity
- High Permeability Organic Silicon Waterproof and Antipollution Coatings**.....HUANG Yue-wen, LIU Wei-qu(25)
Abstract: The solvent-based high permeability waterproof and antipollution coatings with functional silane, siloxane and oligosiloxane were prepared. The effects of the functional groups, content, viscosity and catalysts in these agents on the water contact angle, water-absorption, surface optical properties such as luster and color and antipollution property of several building materials were discussed.
Keywords: high permeability; waterproof and antipollution coatings; active organic silicon; surface properties
- Study on Synthesize Technology of Polyether Aromatic Polyurethane Acrylate**.....YU Zhong-ping(28)
Abstract: The synthesis of polyether aromatic polyurethane acrylate and its influencing factors were discussed.
Keywords: polyether urethane; synthesis; technology
- Preparation and Property of a New - type Antifogging Coatings for Glass**.....LIU Xuan-guo, LOU Bai-yang(31)
Abstract: In this article, based on the antifogging theory we prepared an antifogging coatings having hydrophilic property. The coatings has good antifogging property as well as good transparent and resistance to scuffing property.
Keywords: antifogging coating; acrylate resin; antifogging property; contact angle
- Waterborne Rusted Antirust Paint**.....ZHANG Xi, HU Ai-qiong(34)
Abstract: The waterborne rusted antirust paint with excellent comprehensive properties was prepared with phenylacrylic emulsion as basic material and red-iron and zinc phosphate as main antirust pigment, the influencing factors on paint properties were discussed.
Keywords: red-iron waterborne rusted antirust paint; phenylacrylic emulsion; pigment volume concentration
- Sagging Control and the Orange Peel Optimization of the Edge During ESTA Painting of Automobile**
.....XU Chun, ZHOU Jie, WANG Ting-fu, et al(36)
Abstract: By optimizing the spraying profile of ESTA, using flow-inducing method, installing the electrostatic absorption device and pasting iron sheet, the paint sagging and the orange peel are improved.
Keywords: edge; sagging; orange peel; electrostatic absorption device; spraying profile

Editor: YU Jian-feng

Publisher: Shanghai Coatings Co. Ltd., Shanghai Research Institute of Paint and Coatings

Add: No. 345 Yun Ling East Road, Shanghai

Zipcode: 200062

Http: //www.shcoatings.com

Tel: (021) 52820086 52802348 x 16 52808959

Fax: (021) 52808959

E-mail: shtl@shcoating.com