

聚苯胺纳米粒子的反胶束法合成及自组装

邢双喜 褚莹* 隋晓萌

(东北师范大学化学学院 长春 130024)

摘 要 分别在2-乙基己基琥珀酸钠(AOT)、聚氧乙烯烷基苯基醚(OP)及溴化十六烷基三甲基铵(CTAB)3种表面活性剂构建的反胶束体系中合成了聚苯胺纳米粒子;利用紫外-可见、红外光谱、X射线粉末衍射及透射电镜等对产物进行了结构表征和形态观察;讨论了反胶束水池大小、苯胺单体浓度及表面活性剂种类等对聚苯胺纳米粒子尺寸和形态的影响;首次探讨了反胶束体系中聚苯胺纳米粒子的形成过程。结果表明,聚苯胺纳米粒子的尺寸随着反胶束水池的增大而增大,并能在较高单体浓度下进行自组装,聚苯胺纳米粒子从球形组装为米粒状;单体浓度从0.05 mol/L增大到0.2 mol/L时,以及表面活性剂带有电荷时,在AOT及CTAB反胶束体系中自组装聚苯胺粒子的致密度增强。

关键词 聚苯胺, 纳米粒子, 反胶束, 自组装

中图分类号: O647

文献标识码: A

文章编号: 1000-0518(2004)12-1315-05

近年来,以模板法合成聚合物成为研究的热点之一,因为它提供了一种合适的反应模式,使聚合物自组装有了可能^[1],其中聚苯胺由于其独特的性能而倍受关注,聚苯胺纳米管、纳米棒等不同形态及性能的产物已有相关报道^[2,3]。制备聚苯胺所用的模板有微乳液^[4]、立体模板剂^[5]、阳极氧化铝^[6]、胶束^[7,8]、反胶束^[9,10]及溶胶-凝胶^[11]等多种方法,其中,Ichinohe等^[9]报道了反胶束法合成聚苯胺,但仅对其结构进行了常规的表征(如紫外-可见光谱、红外光谱及分子量等),迄今尚未见到有关反胶束法调控聚苯胺的尺寸、形态及其自组装的研究报道,而这恰恰是反胶束模板法合成纳米材料的一个特色。本文利用不同类型的反胶束体系合成了聚苯胺纳米粒子,考察了不同合成条件下所得聚苯胺纳米粒子的形态,探讨了反胶束法合成聚苯胺纳米粒子的自组装过程。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

苯胺、过硫酸铵、溴化十六烷基三甲基铵(CTAB)、2-乙基己基琥珀酸钠(AOT)、环己烷、正己醇、盐酸均为国产分析纯;异辛烷为进口分装(中国医药(集团)上海化学试剂公司),苯胺经二次蒸馏,聚乙二醇辛基苯基醚(OP),化学纯。756MC紫外-可见分光光度计,氯仿作溶剂;MAGNA 560红外光谱仪(美国),KBr压片,分辨率 4 cm^{-1} ,扫描次数8次;XRD-6000 X射线衍射仪(日本),管电压40 kV,管电流30 mA, $\text{CuK}\alpha$,扫描范围 $5^\circ < 2\theta < 60^\circ$;SDY-I型四探针电阻率仪,20 MPa下压片,直径13 mm;HITACHI-7500透射电子显微镜(日本),加速电压80 kV。

1.2 聚苯胺的合成

分别配制浓度为0.1 mol/L的AOT/异辛烷、CTAB/正己醇及OP/正己醇/环己烷溶液。室温下,取80 mL表面活性剂溶液,加入1 mL盐酸(4 mol/L)搅拌至澄清透明,得到反胶束溶液。滴加0.3 mL苯胺,搅拌均匀后加入预先配制的质量浓度为500 g/L过硫酸铵的盐酸溶液(盐酸浓度为4 mol/L),控制 $n(\text{苯胺单体}):n(\text{过硫酸铵})=1:1$,体系由无色变为深蓝色表明反应的进行。控制搅拌速度,反应进行24 h后加入甲醇终止反应,减压抽滤,用甲醇、乙醚、盐酸及蒸馏水洗涤后于红外灯下烘干、于60℃真空干燥36 h,所得产物为掺杂态聚苯胺(PANI)。透射电镜所用样品依据不同合成条件制备,产物在乙醇中超声分散10 min。

2004-01-16收稿, 2004-06-05修回

国家自然科学基金资助课题(20173008)

通讯联系人: 褚莹,女,1944年生,教授; E-mail: chuying@nenu.edu.cn; 研究方向: 胶体与界面化学

2 结果与讨论

由于 3 种体系所得产物的各谱图基本相近,所以仅列出在 CTAB 体系中得到的聚苯胺的各种谱图。

2.1 紫外-可见光谱

从掺杂态聚苯胺的紫外-可见光谱可以看出(图 1),在 340 ~ 420 nm 之间出现了平台,它由 320 ~ 360 nm 与 400 ~ 420 nm 的吸收带结合而成,其中前者是苯式结构 $\pi-\pi^*$ 电子跃迁引起的,后者与在 800 nm 左右出现的较强吸收峰则与掺杂度和极化子的形成有关^[7]。

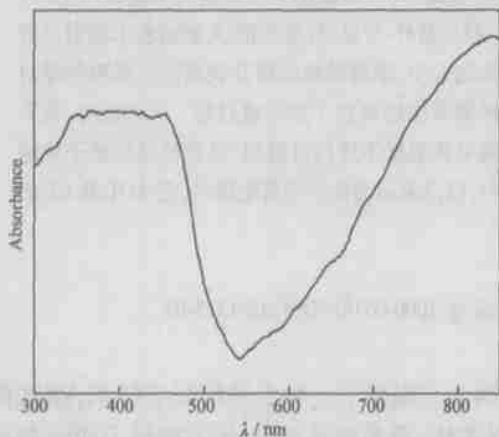


图 1 掺杂态聚苯胺的紫外-可见图谱

Fig. 1 UV-Vis spectrum of doped PANI

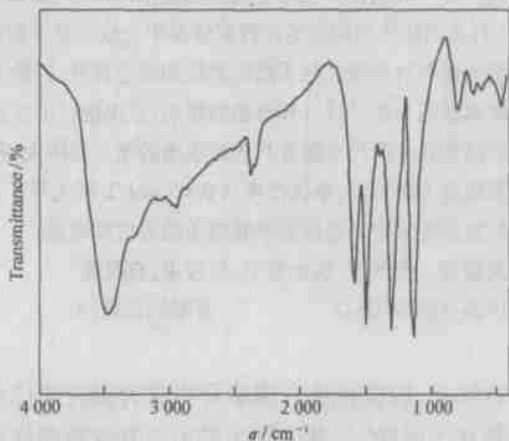


图 2 掺杂态聚苯胺的红外图谱

Fig. 2 IR spectrum of doped PANI

2.2 红外光谱

从红外光谱(图 2)可以看出,掺杂态的聚苯胺结构中醌式结构 $N=Q=N$ 的 1587 cm^{-1} 、苯环的伸缩振动吸收的 1497 cm^{-1} 以及苯环面外和面内弯曲振动的 1140 cm^{-1} 谱带都清晰可见,表明所得产物为掺杂态聚苯胺^[12]。

2.3 X 射线粉末衍射

X 射线粉末衍射主要峰值与文献^[13]数值相吻合,如图 3 中箭头所示,说明得到的产物为部分结晶的掺杂态聚苯胺。

2.4 电导率

由反胶束法在 3 种体系中合成得到的聚苯胺的电导率一般在 $0.1 \sim 2\text{ S/cm}$ 之间^[10],这与水溶液合成法得到的聚苯胺的电导率差别不大,但反胶束法使用的酸量仅为水溶液合成法所用酸量的 $1/20$ 。这说明由于反胶束的模板作用提供了相对集中的微环境,不仅提高了掺杂效果,而且较好地克服了大量酸性废水排放造成的环境污染。

2.5 透射电镜

2.5.1 反胶束水池大小的影响 图 4a、图 4b 及图 4c 分别为苯胺/盐酸溶液体积为 0.1、0.2 及 0.4 mL (反胶束中水与表面活性剂的浓度比 W_0 分别为 11、

22 及 44),其它反应条件一致时所得掺杂态聚苯胺的 TEM 照片,苯胺单体的浓度为 0.05 mol/L 。从图中可以看出,所得粒子的尺寸随着水池 W_0 的增大而增大,这是因为苯胺的聚合反应在水池中进行,水池的大小决定了苯胺聚合的空间。

2.5.2 苯胺单体浓度的影响 图 5a 和图 5b 是 CTAB 及 OP 反胶束体系中苯胺单体浓度分别为 0.05 和 0.2 mol/L 时的 TEM 照片 ($W_0=22$)。可以看出,用不同单体浓度的苯胺,可获得形态不同的聚苯胺。

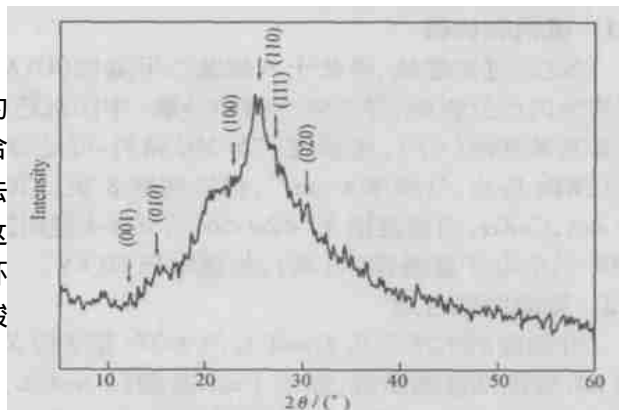


图 3 掺杂态聚苯胺的 X 射线粉末衍射谱图

Fig. 3 XRD pattern of doped PANI

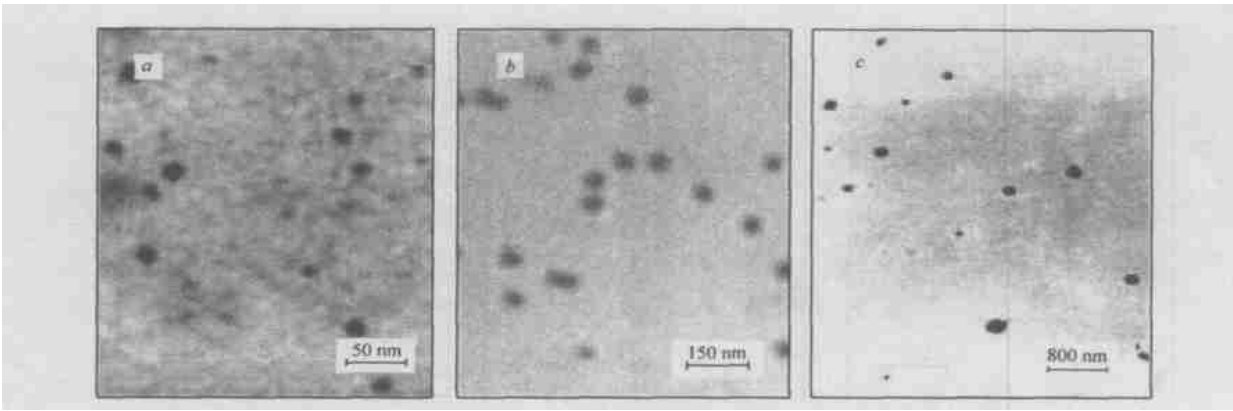


图 4 水池大小变化时聚苯胺纳米粒子的透射电镜照片

Fig. 4 TEM images of PANI nanoparticles synthesized from the solutions with different W_0

W_0 : a. 11; b. 22; c. 44;

W_0 is the concentration ratio of water and surfactant in reversed micelle to characterize the size of the water pool

浓度为 0.05 mol/L 时得到的主要是球形颗粒(粒径约为 40 nm), 照片中颗粒较大者为组装所致; 浓度为 0.2 mol/L 时得到的为米粒状聚苯胺, 长约 400 nm, 宽为 50 nm。在 CTAB 反胶束体系中, 由于水池中苯胺盐酸盐的浓度增大, 所得产物较多, 粒子之间发生一定程度的相互作用, 从而由球形颗粒堆积并组装成米粒状, 图 5a 中已经可以见到某些米粒状组装体的生成(图中较大的颗粒)。图 5c 和图 5d 为 OP 体系中随着苯胺单体浓度增大所得产物的 TEM 照片, 但在此体系中, 苯胺单体浓度低时没有发现米粒状颗粒的形成, 说明表面活性剂的种类及结构等对于聚苯胺的形成有一定的影响。

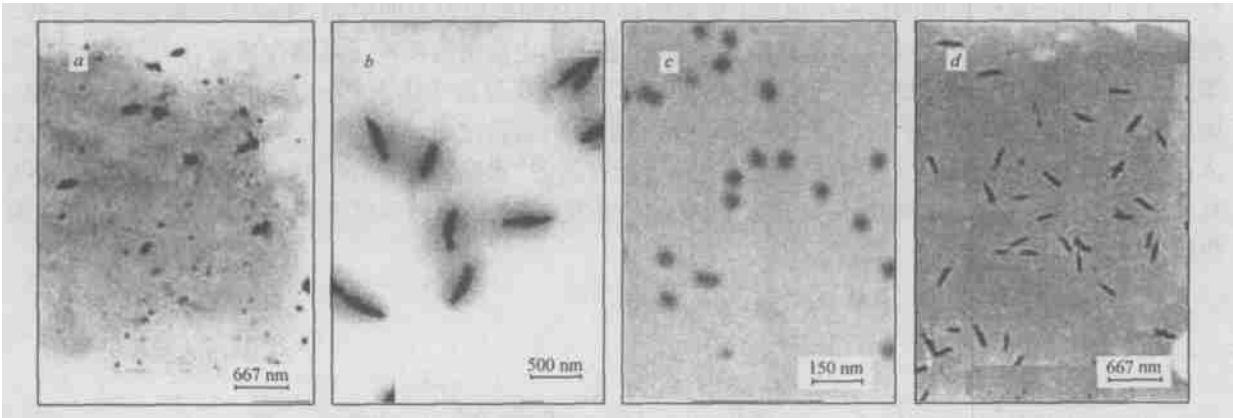


图 5 苯胺单体浓度不同时聚苯胺纳米粒子的透射电镜照片

Fig. 5 TEM images of PANI nanoparticles synthesized from the solutions with different aniline concentrations

a. [An] = 0.05 mol/L, CTAB; b. [An] = 0.2 mol/L, CTAB; c. [An] = 0.05 mol/L, OP; d. [An] = 0.2 mol/L, OP

2.5.3 表面活性剂种类的影响 图 6a ~图 6c 分别为苯胺单体浓度为 0.2 mol/L, 滴加体积为 0.2 mL 时在 OP 体系、CTAB 体系及 AOT 体系中合成的聚苯胺的 TEM 照片 ($W_0=22$)。这些产物为球形聚苯胺颗粒的组装体。CTAB 及 AOT 体系中合成的聚苯胺颗粒堆积密度较高, 而 OP 体系中所得到米粒状的产物显然由球形颗粒的堆积所形成。这可能与 CTAB 和 AOT 带电荷有关, 由于产物与表面活性剂分子之间存在的静电相互作用致使产物排列更加致密。而非离子型表面活性剂 OP 反胶束体系则可能仅仅依靠粒子间的范德华力相互作用, 因而产物的致密度不高。

2.6 反胶束中聚苯胺纳米粒子的自组装过程

Ichinohe 等^[9]认为苯胺的聚合反应完全是在“水池”中进行的, 对此并无直接的证明, 而 Byoung-Jin Kim^[7]认为在用胶束法合成聚苯胺纳米粒子时大多数的苯胺单体溶于胶束/水的界面, 聚合反应主要在

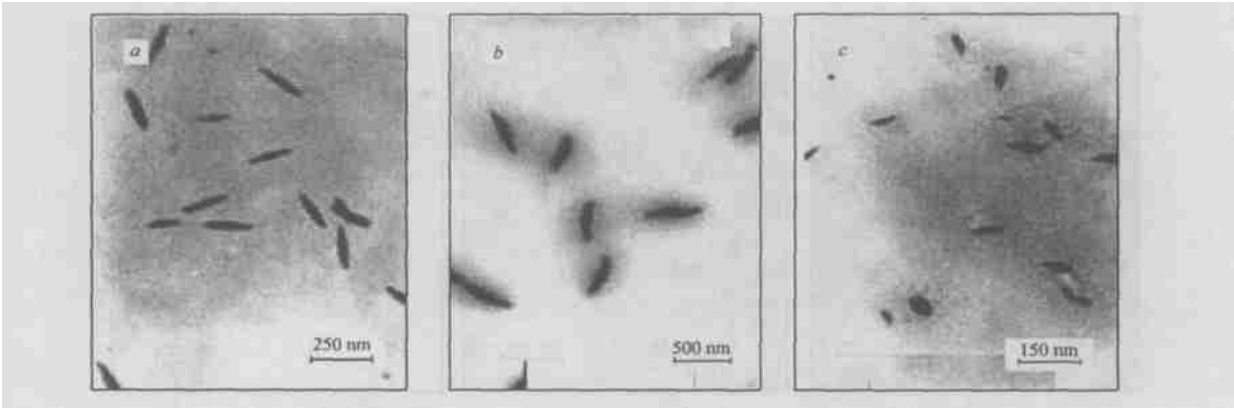
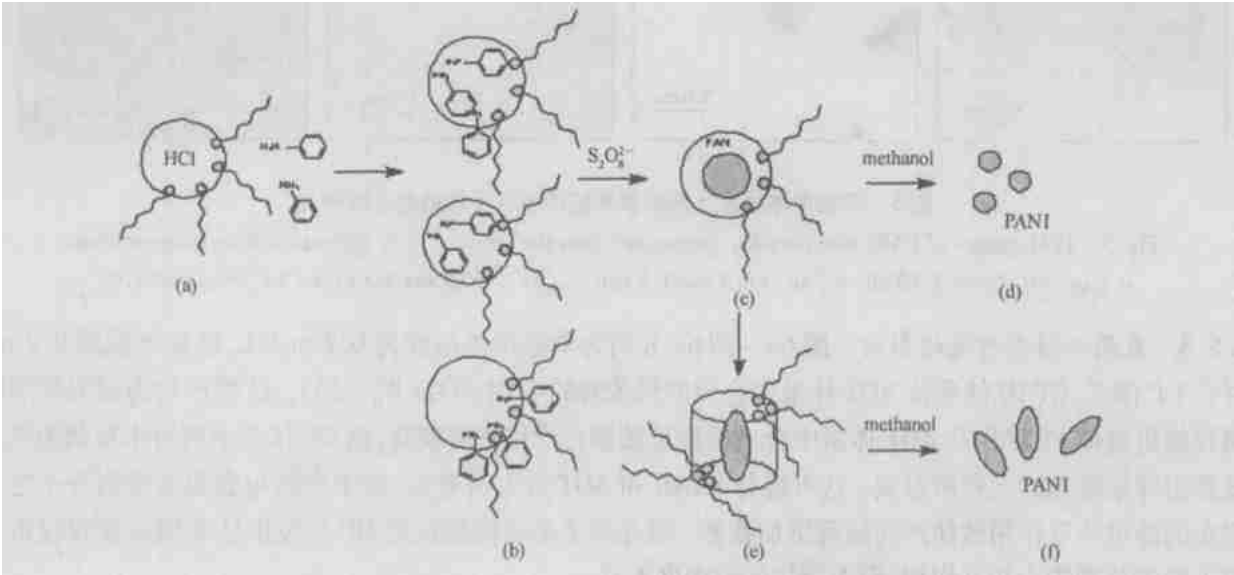


图 6 表面活性剂变化时聚苯胺纳米粒子的透射电镜照片
Fig. 6 TEM images of PANI nanoparticles synthesized from the solutions with different surfactant
a. OP; b. CTAB; c. AOT

此界面进行。据此可以设想反胶束法合成聚苯胺纳米粒子的过程如下(见示意图):反胶束可以看作是球形微反应器,首先形成以盐酸水溶液为“水池”的反胶束体系(a),待“水池”分布均匀后,滴加的苯胺单体向“水池”靠近并与盐酸结合形成苯胺盐酸盐,从而进入“水池”或者是像表面活性剂一样在界面排列(b)。水溶性的过硫酸铵作为引发剂加入体系后也向“水池”接近,于是就在“水池”这个微环境中与苯胺接触引发反应,得到受控的球形聚苯胺纳米颗粒(c, d)。形成反胶束的表面活性剂与纳米聚苯胺之间的相互作用及粒子间因界面面积增大而造成的团聚趋势,导致反胶束进一步组合并重叠成棒状组合体(e)。组合体两端的表面活性剂分子可以比较紧密地靠拢,空间较小,粒子也少;但中间部位的表面活性剂分子则由于尾链之间的排斥作用而不能紧密排列,从而形成较大的空间,使粒子聚集得更多一些,最终得到米粒状的聚苯胺(f)。当苯胺浓度较高时,较高的电荷密度使粒子间结合紧密,不易拆散;而当苯胺浓度较低时,形成的组装体不够稳定,所以加入甲醇破坏反胶束体系时,一般得到均匀的球状颗粒。因反胶束体系处于总是不断地拆散,又不断地重新组合的运动之中,反应物和产物可以脱离“水池”进入连续相,而同时又有其它产物在“水池”中生成,或有新的“水池”将脱落的产物粒子包复;组装体可以在某一瞬间形成,又在另一瞬间拆散,如此不断循环往复,导致最终得到尺寸和形态均匀的聚苯胺纳米组装体。



反胶束中聚苯胺纳米粒子的自组装过程
Scheme Synthesis of PANI nanoparticles in reversed micelle and their self-assembly

参 考 文 献

- 1 ZHU Hui(朱蕙), YUAN Xiao-Feng(袁晓凤), JIANG Ming(江明), *et al.* *Chin J Appl Chem*(应用化学)[J], 2001, **18**(5): 336
- 2 Wei Z, Zhang Z, Wan M. *Langmuir*[J], 2002, **18**: 917
- 3 Qiu H, Wan M. *Macromolecules*[J], 2001, **34**: 675
- 4 Mani A, Selvan S T, Phani K L N, *et al.* *J Mater Sci Lett*[J], 1998, **17**(5): 385
- 5 Stejskal J, Kratochvil P, Helmstedt M. *Langmuir*[J], 1996, **12**: 3 389
- 6 Wang Z, Chen M, Li H L. *Mater Sci Eng A*[J], 2002, **328**: 33
- 7 Kim B J, Oh S G, Han M G, *et al.* *Synth Met*[J], 2001, **122**: 297
- 8 Kim B J, Oh S G, Han M G, *et al.* *Langmuir*[J], 2000, **16**: 5 841
- 9 Ichinohe D, Arai T, Kise H. *Synth Met*[J], 1997, **84**: 75
- 10 XING Shuang-Xi(邢双喜), CHU Ying(褚莹), SUI Xiao-Meng(隋晓萌), *et al.* *J Northeast Normal Univ*(东北师范大学学报)[J], 2003, **2**: 56
- 11 Jang S H, Han M G, Im S S. *Synth Met*[J], 2000, **110**(1): 17
- 12 Tang J S, Jing X B, Wang F S *et al.* *Synth Met*[J], 1988, **24**: 231
- 13 Pouget J P, Jozefowicz M E, Macdiarmid A G, *et al.* *Macromolecules*[J], 1991, **24**: 779

Synthesis and Self-assembly of Polyaniline Nanoparticles Synthesized in Reversed Micelles

XING Shuang-Xi, CHU Ying^{*}, SUI Xiao-Meng

(Faculty of Chemistry, Northeast Normal University, Changchun 130024)

Abstract Polyaniline (PANI) nanoparticles were prepared in reversed micell systems consisted of sodium di(2-ethylhexyl)sulfosuccinate, *p*-octyl polyethylene glycol phenylether and cetyltrimethyl ammo-nium bromide, respectively. UV-Vis, IR and X-ray diffractometry were used to characterize the structure of the PANI nano-particles. The influences of size of “water pool” of reversed micelle, aniline concentration and the kind of the surfactant on the size and morphology of the products were investigated. The self-assembly of PANI nano-particles in reversed micelle is discussed briefly. The results show that the size of PANI nanoparticles became bigger with increase the size of “water pool”, and ellipsoidal PANI could be formed from the small round nanoparticles by self-assembly at a high concentration. Increasing the aniline concentration from 0.05 mol/L to 0.2 mol/L and using ionic surfactant such as AOT or CTAB, would make the assembly products more compact.

Keywords polyaniline, nanoparticle, reversed micelle, self-assembly