

高强度超声波及反应时间对聚苯胺微观结构影响的研究

刘展晴

(渭南师范学院化学与材料学院,渭南 714099)

摘 要 采用高强度超声波以及改变反应时间来调控聚苯胺的结构和形貌;利用傅里叶变换红外光谱仪、扫描电子显微镜、透射电子显微镜对所制聚苯胺的结构和形貌进行表征和分析。结果表明:高强度超声波及反应时间对聚苯胺结构和形貌产生明显的影响,特别是长时间、高强度超声波作用下,制备的聚苯胺呈现新的结构特征。

关键词 高强度超声波,聚苯胺,反应时间,形貌

Influence of ultrasonic-assisted and reaction time on microstructure of polyaniline

Liu Zhanqing

(School of Chemistry and Materials, Weinan Teachers University, Weinan 714099)

Abstract The structure and morphology of polyaniline were regulated by ultrasonic-assisted method and reaction time changed. The structure and morphology were characterized and analyzed using infrared spectroscopy (FT-IR), scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscope (TEM). The results showed that there were some differences on the structure and morphology of polyaniline under ultrasonic-assisted and different reaction time. Especially, polyaniline synthesized by long term and high intensity ultrasonic-assisted showed new structure characteristics.

Key words high intensity ultrasonic, polyaniline, reaction time, morphology

聚苯胺(PANI)作为导电高分子材料之一,其独特的电学性能和光学性能,以及原料廉价、合成简单和环境稳定性好等优势引起学者极大的关注。特别是 PANI 的导电能力、掺杂与反掺杂的可调性这一特点^[1-3],使得 PANI 在光电材料研究领域受到高度重视。PANI 独特的导电特性使其在防腐技术、传感器、电磁屏蔽技术、电致变色和隐身技术等方面具有潜在的应用价值^[1-5]。研究发现,PANI 的结构通常对其表现出的电学和光学性能有着决定性的作用,如 PANI 微米管、纳米管分子结构更有序,电导率更高;PANI 微米管有助于提高微波吸收材料的性能^[6-7]。因此有必要对 PANI 的结构和形貌特征进行深入研究。本研究是在前期工作^[8]基础上进行的,通过改变反应时间以及在长时间、高强度超声波作用下制备不同结构的 PANI,进一步研究反应条件对 PANI 结构和形貌的影响。研究发现,高强度超声波作用下制备的 PANI 的结构和形貌发生了明显变化。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

苯胺、盐酸(HCl)、过硫酸铵(ASP)。所有试剂均为分析纯,均购自西安化学试剂厂。

傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR, Equinox 55 型),德国 Bruker 公司;扫描电子显微镜(SEM, Quanta 200 型),美国 FEI 公司;透射电子显微镜(TEM, H-600 型),日本电子株式会社;双频超声波清洗机(SB-5200D 型),宁波新芝生物科技股份有限公司;集热式恒温加热磁力搅拌器(DF-II 型),陕西太康生物科技有限公司。

1.2 PANI 的制备

(1)将苯胺溶液与 HCl 的水溶液混合均匀,温度控制在 0~5℃,然后向苯胺的混合液中缓慢滴加 ASP 溶液,搅拌反应一定时间(3, 6, 9h),经抽滤、蒸馏水和 HCl 洗涤,干燥后得到 PANI 粉末。

(2)将苯胺溶液、碳纳米管与 HCl 的水溶液混

基金项目:国家自然科学基金(21503150);陕西省自然科学基金(2017JM2037);陕西省教育厅项目(17JK0277);渭南师范学院研究项目(16ZRR04)

作者简介:刘展晴(1981-),男,博士,副教授,主要从事功能高分子材料和复合材料的研究。

合均匀,温度控制在 $0\sim 5^{\circ}\text{C}$,然后向苯胺的混合液中缓慢滴加 ASP 溶液,在高强度超声波作用下超声反应 6h,经抽滤、蒸馏水和 HCl 洗涤、干燥后得到 PANI/碳纳米管。

1.3 分析与表征

采用 FT-IR 对 PANI 样品的结构进行分析。PANI 样品经喷金处理后,采用 Quanta200 型 SEM 对 PANI 形貌进行观察。采用 TEM 对 PANI 的结构特征进行分析。

2 结果与讨论

2.1 FT-IR 表征

图 1 为不同反应时间条件下 PANI 粉末的 FT-IR 谱图。从图可以看出,不同反应时间合成的 PANI 粉末的特征吸收峰位置基本一致,分别出现在 $3446, 1599, 1418, 1126\text{cm}^{-1}$ 处。从图中曲线 a、b、c 可以看出, PANI 在 1599cm^{-1} 附近出现的醌环 $[-\text{N}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{N}-]$ 伸缩振动特征吸收峰、 1418cm^{-1} 附近出现的苯环伸缩振动特征吸收峰、 1126cm^{-1} 附近出现的醌式结构特征吸收峰都向低波数方向移动,并且随着反应时间的延长,向低波数方向移动越来越明显,而吸收强度却依次减弱。这可能是由于反应时间不同,产物的聚合程度不同,因此通过聚合反应得到的 PANI 的结构也发生一定程度的改变。也可能是由于随着反应时间的延长, PANI 形成的分子链在氧化环境中氧化降解,导致吸收带波长增加,从而使吸收峰发生红移现象^[9-11]。

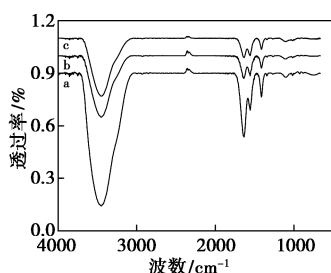


图 1 PANI 粉末在不同反应时间的 FT-IR 谱图
(a:反应 3h;b:反应 6h;c:反应 9h)

2.2 SEM 分析

图 2 为不同反应时间条件下 PANI 粉末的 SEM 图。由图可以看出:反应时间为 9h 时, HCl 掺杂的 PANI 主要呈层状结构;反应时间为 3h 和 6h 时, PANI 呈现明显的颗粒状结构,而且团聚现象比较明显。这可能是由于随着反应时间的延长,产物的聚合程度不同,聚合物的相对分子质量增大,使其溶解度降低。反应时间为 3h 和 6h 时,聚合物的溶

解度较大且较为相近,故聚合所得 PANI 的形貌相似;反应时间为 9h 时,聚合物的溶解度相对较小,从而在一定程度上影响了 PANI-HCl 的结构。从 SEM 图观察, PANI 更接近于层状结构,说明反应时间在一定程度上影响了聚合物的形貌。

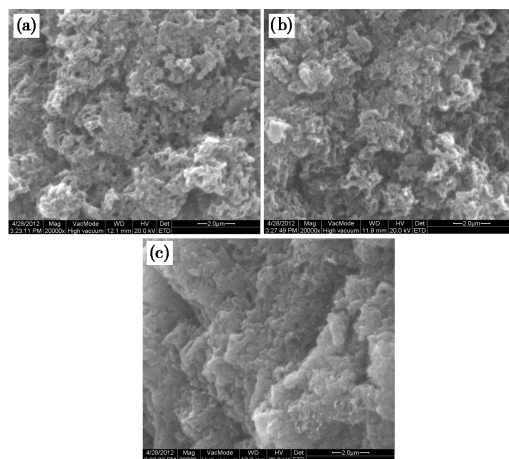


图 2 不同反应时间条件下 PANI 粉末的 SEM 图
[(a)反应 3h;(b)反应 6h;(c)反应 9h]

2.3 长时间、高强度超声波对 PANI 形貌的影响

图 3(a)为无超声波作用、反应 6h 得到的 PANI 粉末的 SEM 图。图 3(b)和图 3(c)分别为超声波强度为 40%、超声 1h,继续反应 5h 条件下得到的 PANI 粉末的 SEM 图和 TEM 图。在超声波作用下制备 PANI 粉体已经在前期工作中进行了部分研究,也有了一些初步的结果^[8]。从图 3(b)可以看出,在超声波作用下制备的 PANI 呈短棒状结构,且具有一定的分散性,这可以在图 3(c)中得到进一步证实。而无超声波作用制备的 PANI 整体呈模糊的颗粒状态[见图 3(a)],颗粒之间互相连接且出现团聚现象。

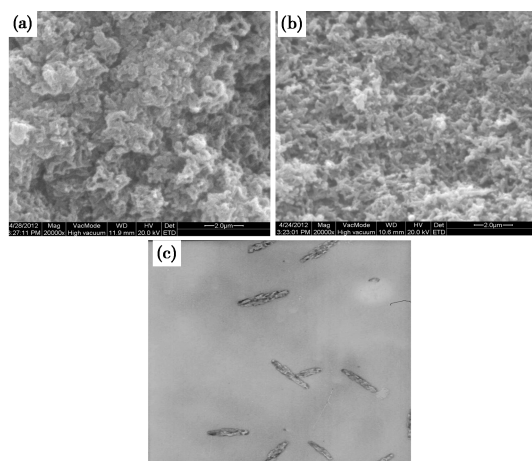


图 3 PANI 的 SEM 图和 TEM 图
[(a)无超声波作用的 SEM 图;(b)超声波作用的 SEM 图;
(c)超声波作用的 TEM 图]

本次实验中,长达 6h、高强度超声波作用下(强度为 80%)制备的 PANI 粉末的结构与之前制备的 PANI 的结构^[8]有明显差异。图 4 为超声波作用下 PANI 粉末的 SEM 图。对 SEM 图进行分析,发现除 PANI 呈短棒状结构这一特征外,在 PANI 短棒的表面同时长满大量微小颗粒状或棒状 PANI,从图 4(b)和图 4(d)中可以明显观察到这些现象。这可能与超声波有很大的关系,超声波产生微射流的模板和冲击作用,使得 PANI 出现更微细的 PANI 结构^[11-12]。在长时间和高强度超声波作用下,模板和冲击作用时间长,且冲击作用强,因而出现大量微小颗粒状或棒状 PANI 沿着 PANI 短棒的表面生长的现象^[11-12]。

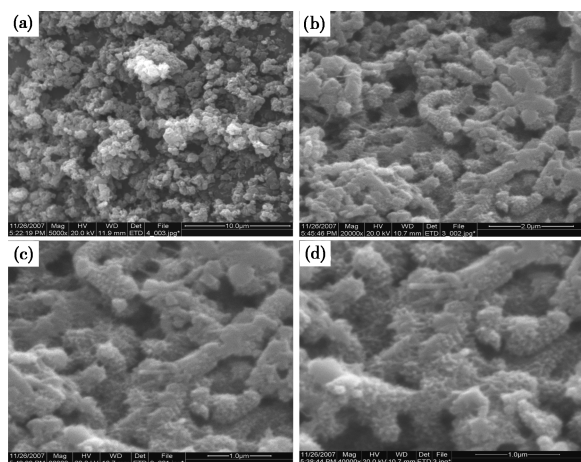


图 4 超声波作用下 PANI 粉末的 SEM 图
[(a)放大 5000 倍;(b)放大 20000 倍;(c)放大 30000 倍;
(d)放大 40000 倍]

图 5 为超声波作用下, PANI/多壁碳纳米管(MWNT)粉末的 SEM 图。观察 SEM 图发现, PANI/MWNTs 棒状结构的直径有大有小,由于所用的 MWNTs 直径是统一的,所以很可能是 PANI 包裹 MWNT 的厚度不均造成的;另一方面也说明 PANI 成功包裹了直径较大的棒状结构 MWNT,直径较小的棒状结构可能为包覆层较薄的 PANI/MWNTs 和未包覆的 MWNTs,在放大倍数为 4×10^4 的 PANI/MWNTs 粉末 SEM 图[图 5(b)]箭头

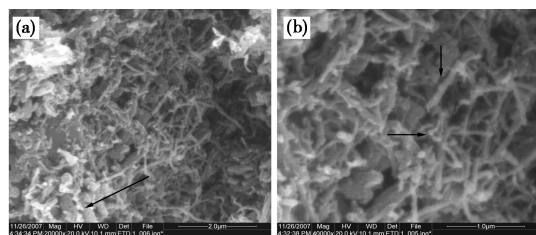


图 5 超声波作用下 PANI/MWNTs 粉末的 SEM 图
[(a)放大 20000 倍;(b)放大 40000 倍]

处可以清楚看到,同时还出现了未包覆的纯 PANI。纯 PANI 可以在放大倍数为 2×10^4 的 PANI/MWNTs 粉末 SEM 图[图 5(a)]箭头处清楚看到。

3 结论

HCl 掺杂以及反应时间的改变对 PANI 结构和形貌产生明显的影响:

(1)随着反应时间的延长, PANI 醌式特征峰出现红移现象, PANI 结构由颗粒状变为接近于层状结构。

(2)在长达 6h 及高强度超声波作用下制备的 PANI 粉末的结构与之前所制 PANI 结构有明显的差异,除 PANI 呈现短棒状结构这一特征外,同时出现大量微小颗粒状或棒状 PANI 沿着短棒 PANI 表面生长的现象。

参考文献

- [1] 官兆合,梁国正,卢婷利,等.导电聚合物的研究进展[J].玻璃钢/复合材料,2003,23(1):45-47.
- [2] 吴宗汉,朱方铭,罗曼.聚苯胺防腐涂料的制备与应用[J].现代涂料与涂装,2008,11(12):34-37.
- [3] 丁硌,杨继萍.苯胺在十二烷基苯磺酸/水体系中的乳液聚合过程研究[J].高分子学报,2008,21(3):246-250.
- [4] 冯辉霞,邵亮,邱建辉,等.溶液法合成氨基磺酸掺杂聚苯胺的研究[J].功能材料,2007,38(5):523-525.
- [5] Wang F C, Xu X P, Gong J, et al. Polyaniline microrods synthesized by a polyoxometalates/poly(vinyl alcohol) microfibers template[J]. Materials Letters, 2005, 59(29):3982-3985.
- [6] Huang J X, Virji S, Weiller B H, et al. Polyaniline nanofibers: facile synthesis and chemical sensors[J]. Journal of the American Chemical Society, 2003, 125:314-315.
- [7] 吴丹,朱超,强骥鹏,等.聚苯胺的掺杂及其应用[J].工程塑料应用,2006,34(9):70-73.
- [8] 刘展晴.制备条件对聚苯胺结构和形貌影响的研究[J].化工新型材料,2015,43(3):164-166.
- [9] Nekrasov A A, Gribkova L, Eremina T V, et al. Electrochemical synthesis of polyaniline in the presence of poly(amidosulfonic acid) with different rigidity of polymer backbone and characterization of the films obtained[J]. Electrochimica Acta, 2008, 53(11):3789-3797.
- [10] Umesh S, Suresh W. Chemical synthesis, spectral characterization and electrical properties of poly(aniline-co-m-chloroaniline)[J]. Reactive and Functional Polymers, 2005, 65(15):343-350.
- [11] Xia H S, Wang Q. Ultrasonic irradiation: a novel approach to prepare conductive polyaniline/nanocrystalline titanium oxide composites[J]. Chemistry of Materials, 2002, 14(5):2158-2165.
- [12] Xia H S, Wang Q. Preparation of conductive polyaniline/nanosilica particle composites through ultrasonic irradiation[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2003, 87(11):1811-1817.

收稿日期:2017-07-15

修稿日期:2018-05-07