

尺寸可控的聚苯胺复合微球的电纺制备与表征^{*}

王亮¹ 丁春梅¹ 朱英^{1**} 万梅香² 江雷^{1,2**}

(¹北京航空航天大学化学与环境学院 北京 100191)

(²中国科学院化学研究所有机重点固体重点实验室 北京 100190)

摘要 以十二烷基苯磺酸(DBSA)掺杂的导电聚苯胺与聚乙二醇(PEG)及 Fe_3O_4 的混合氯仿溶液,采用静电纺丝(spinning technology)方法制备含 Fe_3O_4 纳米颗粒的导电聚苯胺(PANI)/PEG/ Fe_3O_4 复合微球. SEM结果表明,电纺所得的PANI/PEG/ Fe_3O_4 复合微球结构依赖于PEG聚合物浓度、静电纺丝电压和 Fe_3O_4 的添加量. 随着PEG质量浓度的增加,微球从彼此粘结变化为较为规则的微球结构,并且直径呈增大趋势;当电纺电压逐渐增加时,微球尺寸逐渐减小;而在PANI/PEG溶液中加入不同量的 Fe_3O_4 后,电纺产物的形貌几乎没有变化. FTIR结果表明,静电纺丝过程没有改变各组分的性质;XRD分析表明,电纺工艺不影响复合微球中PANI组分的分子结构;磁性测试结果表明, Fe_3O_4 的添加诱导复合微球呈超顺磁性,其饱和磁强度(Ms)随 Fe_3O_4 的加入量的增加而增加.

关键词 电纺, 聚苯胺, 微球结构, 尺寸可控, 超顺磁

微/纳米结构的导电聚苯胺(PANI)因其独特的掺杂/脱掺杂机理、可调的导电性、良好的环境稳定性等特点,在生物传感器、人工肌肉、微触发器、抗静电涂层、电磁屏蔽材料、抗腐蚀等领域具有广泛的应用前景^[1-3]. 目前,许多方法包括模板法^[3]、界面聚合法^[4]、种子法^[5]、无模板法^[6-8]等已被用于纳米纤维、纳米管、纳米线、微球等聚苯胺的制备. 静电纺丝作为一种制备微/纳米材料的新型技术,因具有操作工艺简单、应用范围广、功耗低等优点而受到广泛关注^[9-11]. 近年来,采用静电纺丝技术除了制备一些非导电聚合物纤维或薄膜外^[12-13],还制备出了多种导电聚合物的纳米纤维^[14-16]. 除此之外,采用静电纺丝制得其他微/纳米结构导电聚合物也有文献报道,例如朱英等^[17]通过电纺制得具有类荷叶结构的聚苯胺/聚苯乙烯(PANI/PS)混合薄膜,而且所得到的薄膜同时具有导电性、超疏水性和环境稳定性. 另外,He等^[18]采用电纺法制备出微球结构的聚丁二酸丁二酯,这种微球表面具有很多纳米孔.

将磁性纳米粒子掺杂到聚合物中所形成的复

合材料因其具有优异的电学、磁学、光学等特性,在生物传感^[19]、生物医药^[20]、细胞分离^[21]以及电磁屏蔽^[22]等领域都有广阔的应用前景,已经引起了人们的重视. 孔丝纺等^[23]通过改进的悬浮聚合方法,制备了表面含有羧基的多孔的顺磁性高分子微球. Reddy等^[24]采用化学氧化聚合和自组装方法制备了电磁功能的 Fe_3O_4 /PANI纳米颗粒.

本文利用静电纺丝技术,通过改变电纺液的组成和浓度、纺丝电压等实验条件,制备导电PANI/PEG复合微球以及含有 Fe_3O_4 磁性颗粒的导电PANI/PEG/ Fe_3O_4 复合微球.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

聚苯胺(PANI,分析纯,吉林正基集团);十二烷基苯磺酸(DBSA,分析纯,日本东京化学工业株式会社);聚乙二醇(PEG,分析纯,相对分子量 2×10^4 ,相对分子量 2×10^4 ,北京化学试剂公司);三氯化铁($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,分析纯,广东汕头市西陇化工厂);氯化亚铁($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$,分析

^{*} 2010-07-14 收稿, 2010-09-21 修稿; 国家重点基础研究发展计划(973 计划, 项目号 2007CB936403, 2010CB934701)、国家自然科学基金(基金号 20974006)、北京市自然科学基金(基金号 20974006)、新世纪优秀人才支持计划(项目号 NECT-08-0030)和中央高校基本科研业务费专项资金(项目号 YWF-10-01-B16)资助; ** 通讯联系人, E-mail: zhuying@buaa.edu.cn; jianglei@iccas.ac.cn
doi:10.3724/SP.J.1105.2011.10220

纯, ACROS ORGANICS); 三氯甲烷 (CHCl_3 , 分析纯, 北京化工厂); 氨水 ($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 分析纯, 北京化工厂); 乙醇 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, 分析纯, 北京化工厂).

天津市东文高压电源厂 DW300-1 型高压直流电源; 日本 JSM-6700F 场发射扫描电子显微镜; 德国布鲁克公司 EQUINOX55 红外光谱仪; 英国牛津 VSM3001 型振动样品磁强计.

1.2 制备聚苯胺溶液和 Fe_3O_4 纳米颗粒

称取 0.1 g 导电态聚苯胺粉末和 0.128 g 十二烷基苯磺酸 (DBSA), 加入到 10 mL 氯仿溶剂中. 室温下, 将混合溶液超声波搅拌混合 5 ~ 6 h, 然后过滤除去未溶的聚苯胺颗粒, 收集滤液作为导电聚苯胺的标准溶液.

称取 0.416 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 0.15 g $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 粉末 (物质的量比为 2:1), 放入三口烧瓶中, 量取 20 mL 水将其溶解. 室温下水浴加热, 机械搅拌并回流, 同时通 N_2 气保护. 待温度升至 60°C , 向溶液中加入 1 mL 25% ~ 28% 的 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 恒温下继续搅拌反应 20 min, 然后停止加热, 自然冷却至室温, 得到 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-H}_2\text{O}$ 体系. 利用磁分离方法除去其中的水, 得到磁性 Fe_3O_4 纳米颗粒. 然后分别用水、乙醇、氯仿清洗 Fe_3O_4 纳米颗粒, 最后分散到适量氯仿中, 并向溶液中加入 0.01 g 的 DBSA, 超声波搅拌混合 30 min 左右, 得到 Fe_3O_4 /氯仿的分散体系.

1.3 配制 PANI/PEG 溶液及 PANI/PEG/ Fe_3O_4 溶液

量取 5 mL PANI 标准溶液放入 15 mL 锥形瓶中, 然后加入一定质量的 PEG, 超声混合, 放置大约 2 ~ 3 h 后, 得到 PANI/PEG 溶液.

按照一定的质量比例, 将 Fe_3O_4 /氯仿体系加入到 PANI/PEG 溶液中, 摇匀, 得到 PANI/PEG/ Fe_3O_4 溶液体系.

1.4 静电纺丝

图 1 为静电纺丝装置示意图. 将聚合物溶液装入竖直放置的注射器中, 利用高压直流电源在金属针头上加正高压, 距离针尖正下方数厘米位置水平放置接收屏, 针尖和接收装置之间的垂直距离称为固化距离 (TCD). 在重力作用下, 聚合物溶液将从注射器中往下滴, 当在两极间加上高压时, 两极之间形成静电场, 在强电场力作用下, 滴下的溶液分裂成无数的微小的纺丝细流. 纺丝细流在高速下落过程中, 溶液中的溶剂将挥发掉, 形成所需的聚合

物纤维, 并在接收屏 (锡纸) 上收集.

采用上述方法, 通过改变实验条件对制备的 PANI/PEG 及 PANI/PEG/ Fe_3O_4 溶液进行电纺, 并分别研究不同浓度和不同纺丝电压对实验结果的影响.

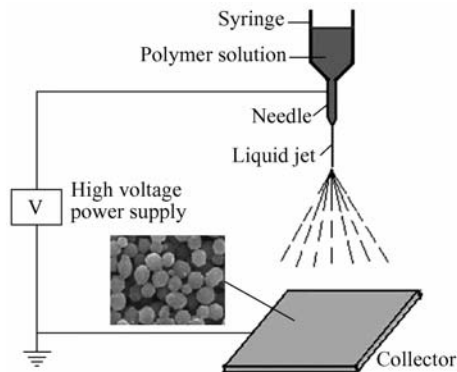


Fig. 1 Schematic illustration of the electrospinning process

2 结果与讨论

2.1 电纺产物的微观形貌分析

2.1.1 PEG 百分质量浓度对电纺产物微观结构的影响

图 2 所示为相同实验条件 (TCD 为 10 cm, 纺丝电压为 8 kV) 下, 含不同 PEG 质量百分浓度的 PANI/PEG 混合溶液静电纺丝结果的 SEM 图, 其中图 2(a) ~ 2(f) 对应的 PEG 质量百分浓度分别为 5 wt%, 8 wt%, 9 wt%, 10 wt%, 11 wt% 和 12 wt%. 对比图 2 中的 6 幅 SEM 图可以看出, 当溶液 PEG 质量百分数为 5 wt% 时 (图 2(a)), 静电纺丝产物为不规则颗粒, 颗粒的平均直径约为 $2\ \mu\text{m}$. 当溶液 PEG 质量百分数为 8 wt% 时 (图 2(b)), 产物为彼此粘结在一起的微球, 微球形状不太规则, 平均直径约为 $3\ \mu\text{m}$; 当溶液的 PEG 浓度增大到 9 wt% (图 2(c)), 产物为平均直径约为 $3\ \mu\text{m}$ 的球形结构, 且微球表面光滑. 当溶液的和 10 wt% 时 (图 2(d)), 静电纺丝样品得到中几乎全是具有规则球形而且表面光滑的微球, 并且大小比较均匀, 直径在 $4 \sim 5\ \mu\text{m}$ 范围; 当 PEG 浓度继续增大时, 微球的形状仍然比较规则, 但是微球表面出现了少量纳米颗粒, 并呈现出大小不均的现象 (图 2(e)、(f)).

上述实验结果分析得出, 聚合物溶液中的 PEG 质量百分浓度可以调控电纺微球的尺寸.

2.1.2 纺丝电压对电纺产物微观结构的影响

为研究工作电压对电纺产物结构的影响, 我

们研究了 PEG 的质量浓度为 10 wt% 时的 PANI/PEG 混合溶液在不同工作电压下的电纺产物,其

中 TCD 为 10 cm,结果如图 3 的 SEM 图所示.

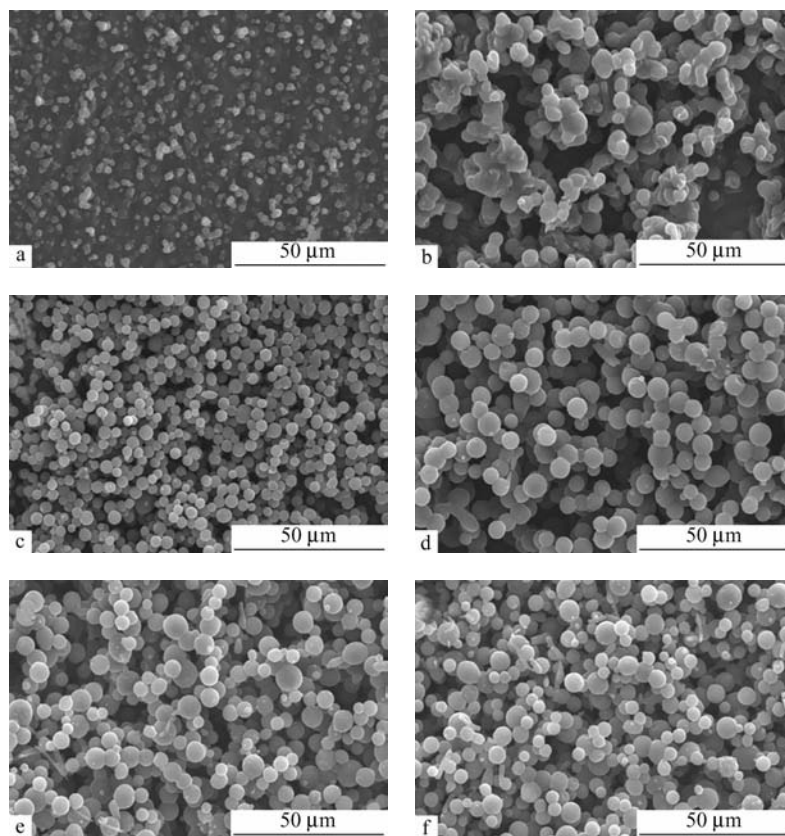


Fig. 2 SEM images of the electrospun products from PANI/PEG blend with various concentrations
a) 5 wt% ; b) 8 wt% ; c) 9 wt% ; d) 10 wt% ; e) 11 wt% ; f) 12 wt%

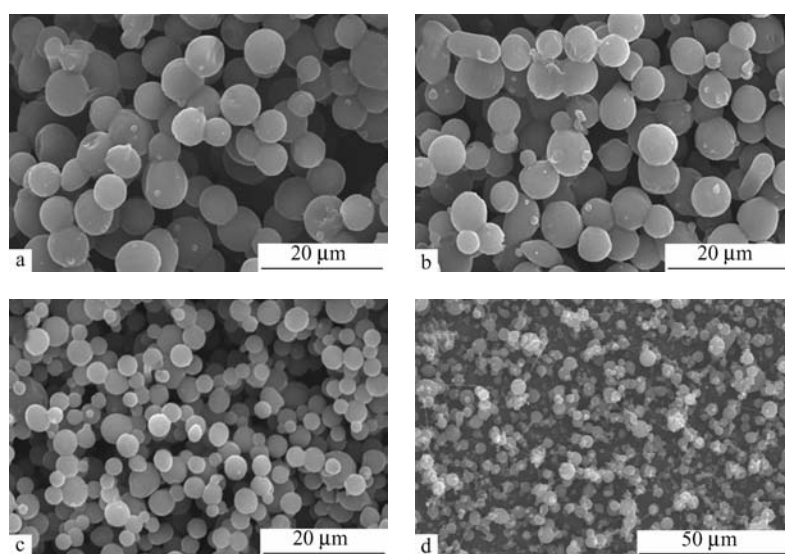


Fig. 3 SEM images of the electrospun products from 10 wt% PANI/PEG blend at various voltages
a) 6 kV ; b) 8 kV ; c) 10 kV ; d) 12 kV

从图 3(a)~3(d)可以看出,随着纺丝电压的增大,微球的直径呈变小趋势,而且形状和大小逐渐变得不规则.例如,电压为 6 kV 和 8 kV 时,所得的产物为较为规则的微球结构,微球之间存在彼此粘连的现象,直径在 5 μm 左右(图 3(a)、3(b));当电压变为 10 kV 时,微球大小变得不太规则,直径在 2~4 μm 范围(图 3(c));而当电压增大到 12 kV 时,部分微球的直径已经达到了 1 μm 以下,而且在微球之间出现了一些细小的纤维(图 3(d)).根据电纺的机理,我们认为高的工作电压容易使液滴裂分为更细的纺丝流,因而工

作电压愈高所得的微球直径减小.这可能是由于电压过大,聚合物在较强的电场力作用下被拉伸所致.

从上述实验可以看出,电纺工作电压可以调节 PANI/PEG 微球的尺寸大小.

2.1.3 磁性聚苯胺微球电纺结构

图 4 为当 TCD 为 10 cm,纺丝电压为 8 kV 下,PEG 的质量浓度为 10% 时 PANI/PEG 混合溶液与 Fe_3O_4 的质量比例分别为 8:1、6:1 和 4:1 的混合液的电纺产物的 SEM 图.

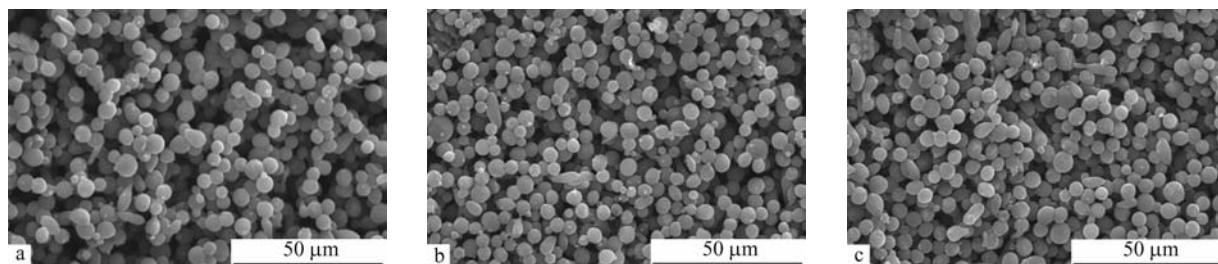


Fig. 4 SEM images of the electrospun products from 10 wt% PANI/PEG/ Fe_3O_4 blend with various ratios of PANI/PEG to Fe_3O_4
a) 8:1; b) 6:1; c) 4:1

如图 4 所示,在 PANI/PEG 溶液中加入 Fe_3O_4 纳米颗粒,当 PANI/PEG 与所加入的 Fe_3O_4 质量比为 8:1 时,得到了较为规则的微球结构,直径在 5 μm 左右;当比例变为 6:1 时,电纺产物仍然是微球结构,直径在 4~5 μm 范围,同时出现了较少量的的小颗粒;而当比例减小到 4:1 时,电纺产物的形貌变化不大,依然是直径在 5 μm 左右的微球结构.上述结果表明,当电纺溶液中加入 Fe_3O_4 纳米颗粒的质量比在 8:1~4:1 的范围内,其不改变微球结构.

2.2 聚合物微球的分子结构与性能表征

2.2.1 红外光谱分析

图 5 是静电纺丝所得样品与原溶液的红外光谱对比.

图 5 中,2880 cm^{-1} 处为 PEG 的特征峰^[25].图中在 819,1126,1226,1301,1464 和 1557 cm^{-1} 处为掺杂态聚苯胺的特征衍射峰;此外,在 800~820 cm^{-1} 附近也观察到 PANI 的红外吸收^[26].582,803 和 884 cm^{-1} 谱带是由于氧化铁晶格变形和 OH^- 结合到 Fe_3O_4 纳米颗粒^[27].从图中还可以看出,(a)和(b)两条曲线的特征峰没有变化,说明静电纺丝过程不仅不改变溶液的分子结构,而且导电聚苯胺也没有发生脱掺杂.

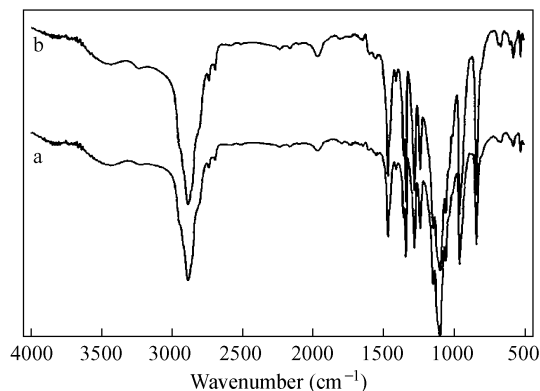


Fig. 5 FTIR spectra (a) PANI/PEG/ Fe_3O_4 blend and (b) the PANI/PEG/ Fe_3O_4 electrospun product

2.2.2 XRD 分析

图 6 是静电纺丝 PANI/PEG/ Fe_3O_4 所得样品与原溶液中 PANI/PEG/ Fe_3O_4 的 XRD 分析.

图 6 中,(a)、(b) 分别是电纺 PANI/PEG/ Fe_3O_4 复合微球和电纺前 PANI/PEG/ Fe_3O_4 混合物的 XRD 分析图谱.其中 2θ 为 19.2° 和 23.4° 两个尖峰,是 PEG 的特征衍射峰^[28].据文献报道^[29],PANI 的特征衍射峰在 18° 和 25° 左右,这与 PEG 的两个特征衍射峰位重合,因而形成了两个较强的衍射峰.图中 2θ 为 30.1°、35.5°、43.1°、

53.5°、57.0° 和 62.6° 分别是 Fe_3O_4 的 [220]、[311]、[400]、[422]、[511]、[400] 晶面的特征衍射峰. 对比 (a)、(b) 两图可以看出, 电纺前后 PANI/PEG/ Fe_3O_4 的 XRD 图谱几乎相同, 这表明电纺工艺对复合微球中 PANI 组分的分子结构影响非常小.

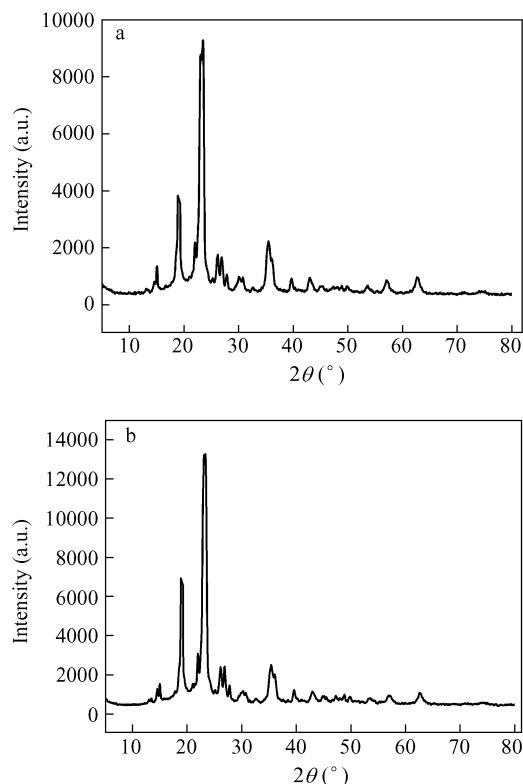


Fig. 6 XRD pattern (a) the PANI/PEG/ Fe_3O_4 electrospun product and (b) PANI/PEG/ Fe_3O_4 blend

2.2.3 磁性分析

图 7 是在室温下 10% PANI/PEG 与 Fe_3O_4 的质量比分别为 8:1、6:1、4:1 时混合液静电纺丝所得磁性微球的磁滞回线.

由图 7 可以看出, 复合物材料的剩余磁化强度 (M_r) 和矫顽力 (H_c) 为零, 呈现超顺磁性. 对比 (a)、(b)、(c) 3 条曲线可以看出, 当溶液中 Fe_3O_4 含量增加时, 电纺微球的饱和磁化强度 (M_s) 分别为 3.46 emu/g、4.72 emu/g 和 11.84

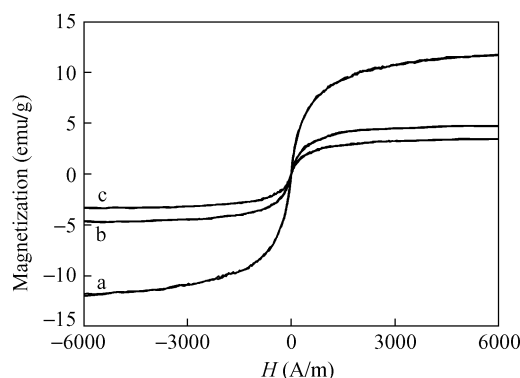


Fig. 7 Magnetization curves of electrospun products from 10 wt% PANI/PEG/ Fe_3O_4 blend with various content of Fe_3O_4
a) 10 wt% PANI/PEG to Fe_3O_4 (8:1) $M_s = 3.46$ emu/g; b) 10 wt% PANI/PEG to Fe_3O_4 (6:1) $M_s = 4.72$ emu/g; c) 10 wt% PANI/PEG to Fe_3O_4 (4:1) $M_s = 11.84$ emu/g

emu/g. 由此可见, Fe_3O_4 添加的质量比可以调节聚苯胺复合微球的饱和磁化强度.

2.2.4 导电性分析

由标准四探针法测得样品的导电率约为 1×10^{-6} S/cm. 通常, 掺杂态的导电聚苯胺具有良好的导电性, 但由于在本实验中加入不导电的 PEG 高分子聚合物, 使其影响了聚苯胺的导电性, 而造成导电聚苯胺的导电性下降.

3 结论

静电纺丝制备 PANI/PEG 微球研究表明, PEG 的浓度和纺丝电压可以控制电纺微球的形貌, 即随着 PEG 质量浓度的增加, 微球从彼此粘结变化为较为规则的微球结构, 直径也随之从 2 μm 增大到 5 μm 左右, 同时电导率降低. 当电纺电压逐渐增加时, 由于液滴更易分裂为微细的纺丝流, 而导致微球直径愈小. 在 PANI/PEG 溶液中加入 Fe_3O_4 后, 电纺产物的形貌几乎没有变化, 而复合微球表现出超顺磁性, 其饱和磁化强度随 Fe_3O_4 的添加量的增加而增加. 此外, 红外光谱和 XRD 分析表明, 电纺过程不影响目标产物的分子结构.

REFERENCES

- 1 Li D, Huang J X, Richard B K. Acc Chem Res, 2009, 42: 135 ~ 145
- 2 Wan M X. Macromol Rapid Commun, 2009, 30: 963 ~ 975
- 3 Xia L, Wei Z X, Wan M X. J Colloid Interface Sci, 2010, 341: 1 ~ 11
- 4 Chiou N R, Lu C M, Guan J J, Lee L J, Epstein A J. Nature Nanotechnology, 2007, 2: 354 ~ 357
- 5 Jackowska K, Bieguński A T, Tagowska M. J Solid State Electrochem, 2008, 12: 437 ~ 443

- 6 Zhu Y, Li J M, Wan M X, Jiang L. *Eur J Inorg Chem*, 2009, 2860 ~ 2864
- 7 Zhu Y, Li J M, Wan M X, Jiang L. *Macromol Rapid Commun*, 2007, 28: 1339 ~ 1344
- 8 Zhu Y, Li J M, Wan M X, Jiang L. *Macromol Rapid Commun*, 2008, 29: 239 ~ 243
- 9 Li D, Xia Y N. *Adv Mater*, 2004, 16: 1151 ~ 1170
- 10 Yu Q Z, Shi M M, Deng M, Wang M, Chen H Z. *Mater Sci and Eng*, 2008, 150: 70 ~ 76
- 11 Zhang Chunxue (张春雪), Yuan Xiaoyan (袁晓燕), Wu Lili (邬丽丽), Sheng Jing (盛京). *Acta Polymerica Sinica* (高分子学报), 2006, (2): 294 ~ 297
- 12 Wang X F, Huang Z M. *Chinese J Polym Sci*, 2010, 28 (1): 45 ~ 53
- 13 Song T Y, Yao C, Li X S. *Chinese J Polym Sci*, 2010, 28 (2): 171 ~ 179
- 14 Sanders E H, Kloeckorn R, Bowlin G L, Simpson D G, Wnek G E. *Macromolecules*, 2003, 36: 3803 ~ 3805
- 15 Megelski S, Stephens J S, Chase D B, Rabolt J F. *Macromolecules*, 2002, 35: 8456 ~ 8466
- 16 Norris I D, Shaker M M, KO F K, MacDiarmid A G. *Synth Met*, 2000, 114: 109 ~ 114
- 17 Zhu Y, Zhang J C, Zheng Y M, Huang Z B, Feng L, Jiang L. *Adv Funct Mater*, 2006, 16: 568 ~ 574
- 18 He J H, Liu Y, Chaos, Xu L, Yu J Y. *Solitons and Fractals*, 2007, 32: 1096 ~ 1100
- 19 Pal S, Alcolija E C. *Biosens Bioelectron*, 2009, 24: 1437 ~ 1444
- 20 Latham A, Williams M E. *Acc Chem Res*, 2008, 41: 411 ~ 420
- 21 Wang D S, He J B, Rosenzweig N, Rosenzweig Z. *Nano Letters*, 2004, 4: 409 ~ 413
- 22 Guo J Y, Ye X Y, Liu W, Wu Q, Shen H Y, Shu K Y. *Mater Lett*, 2009, 63: 1326 ~ 1328
- 23 Kong Sifang (孔丝纺), Wen Xiufang (文秀芳), Pi Pihui (皮丕辉), Cheng Jiang (程江), Yang Zhuoru (杨卓如). *Acta Polymerica Sinica* (高分子学报), 2008, (2): 168 ~ 173
- 24 Reddy K R, Lee K P, Gopalan A L. *Colloids and Surfaces A: Physicochem Eng Aspects*, 2008, 320: 49 ~ 56
- 25 Zhu Y, Li J M, He H Y, Wan M X, Jiang L. *Macromol Rapid Commun*, 2007, 28: 2230 ~ 2236
- 26 Gupta A K, Wells S. *IEEE Transactions on Nanobioscience*, 2004, 3: 66 ~ 73
- 27 Kryszewski M, Jeszka J K. *Synth Met*, 1998, 94: 99 ~ 104
- 28 Namini P A, Babaluo A A, Bayati B. *International Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2007, 3: 37 ~ 43
- 29 Zhang Z M, Wan M X, Wei Y. *Adv Funct Mater*, 2006, 16: 1100 ~ 1104

ELECTROSPINNING PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF SIZE CONTROLLABLE POLYANILINE COMPOSITE MICOSPHERES

WANG Liang¹, DING Chunmei¹, ZHU Ying¹, WAN Meixiang², JIANG Lei^{1, 2}

(¹ School of Chemistry and Environment, Beihang University, Beijing 100191)

(² Key Laboratory of Organic Solids, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100090)

Abstract Polyaniline (PANI) microspheres containing Fe₃O₄ nanoparticles are prepared by means of electrospinning technology using a blending chloroform solution of dodecylbenzene sulfonic acid (DBSA) doped polyaniline (PANI) with polyethylene glycol (PEG) and Fe₃O₄ nanoparticles. SEM images indicate that composite microspheres of PANI/PEG/Fe₃O₄ are prepared by means of electrospinning technology, and the diameters are in the range of 2 ~ 5 μm, which are significantly influenced by the concentration of PEG polymer, the applied voltage and the mass ratio of Fe₃O₄ in the polymers. With increasing the concentration of PEG, cohesive microspheres turn into regular ones, meanwhile the diameters increase. In comparison, the increasing applied voltage results in gradually reduced diameters of the microspheres. In addition, the microspheres are hardly affected by the addition of various amounts of Fe₃O₄ nanoparticles. It is found that the addition of Fe₃O₄ nanoparticles does not affect the polymeric chain structure of PANI. However, the added Fe₃O₄ nanoparticles contribute superparamagnetic properties to the composite microspheres, especially the saturated magnetization (M_s) increases with the increase of the adding content of Fe₃O₄ nanoparticles. Furthermore, the conductive ratio of the electrospinning conduct is about 1×10^{-6} S/cm.

Keywords Electrospinning technology, Conducting polyaniline, Microsphere structures, Sizes controlled, Supper-magnetic properties