

合成聚苯胺/碳化钨复合材料及聚合机理探讨*

黄 惠 郭忠诚**

(昆明理工大学冶金与能源工程学院 昆明 650093)

摘 要 采用在原位聚合苯胺的反应介质中分散碳化钨(WC)的方法制备了掺杂聚苯胺/碳化钨(PANI/WC)复合物,并研究了苯胺在 WC 表面的聚合机理.通过扫描电镜(SEM)、透射电镜(TEM)、傅立叶红外光谱(FTIR)、拉曼光谱(Raman)和 X 射线衍射(XRD)对复合物进行了表征.结果表明,苯胺的聚合倾向于在 WC 颗粒表面进行,形成了 PANI 包覆 WC 的复合材料;WC 粒子与 PANI 大分子之间存在强的相互作用,并且复合前后 WC 的晶型并未发生变化,WC 的存在导致红外光谱有明显的蓝移现象,复合后在 3446 cm^{-1} 处的红外吸收峰变得很弱;在拉曼光谱中,代表醌环 $\text{C}=\text{N}$ 键的伸缩振动峰红移了 9 cm^{-1} ,并且强度也有很大程度提高.说明 PANI 与 WC 之间有化学键的作用,它们之间的化学键作用发生在 $\text{C}=\text{N}$ 键的 N 原子上.聚合反应优先在 WC 粒子表面进行,生成 PANI 包覆结构,并提出了 PANI/WC 复合物的形成机制.

关键词 聚苯胺, 碳化钨, 复合材料, 包覆, 聚合机理

高分子材料与无机粒子所形成的复合材料可充分利用两者性能互补的优势,因而成为传统材料功能化和新材料开发的重要途径.近几年来,导电聚合物/无机粒子复合材料的研究已引起人们的重视.这种新型复合材料既保留高分子材料的优点,又发挥无机粒子的独特性能,是具有良好力学性能及独特的光、电、磁性能的复合材料,从而拓宽高分子材料的应用领域.在众多的导电高分子材料中,聚苯胺(polyaniline, PANI)原料便宜、合成简便、耐高温及抗氧化性能良好,电导率可变,在许多领域显示出广阔的应用前景^[1,2].目前,已有很多关于聚苯胺复合材料的报道,如聚苯胺与 TiO_2 复合得到疏水性的复合物^[3]、聚苯胺与 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 复合后得到磁性的复合物等^[4].另外,在 V_2O_5 层间引入导电聚苯胺,形成杂化材料,有助于改善 V_2O_5 的导电性、电化学特性及光电性能^[5],并在光学性能方面具有新的应用^[6,7].尤其是近年来的研究成果表明,在聚苯胺中引入金属粒子(如金、银、铂、钯、铜等),所形成的复合材料与基体聚苯胺相比,其电性能、电化学响应性能和电催化性能等都得到进一步提升,显示出更为广阔的应用前景^[8~12].

另外,由于碳化钨(WC)与金属铂具有相似

的表面电子结构,WC 作为潜在的能够替代铂族贵金属催化材料被广泛研究.迄今为止,国内外鲜见关于合成 PANI/WC 复合材料及聚合机理研究方面的报道.本文利用原位聚合法制备掺杂态 PANI/WC 复合物,采用扫描电镜(SEM)、透射电镜(TEM)、傅立叶红外光谱(FTIR)、拉曼光谱(Raman)、X 射线衍射(XRD)对 PANI/WC 复合物进行表征,并对其聚合机理进行初步探讨.

1 实验部分

1.1 主要原料

苯胺(ANI),分析纯,中国医药集团上海化学试剂公司,经二次减压蒸馏提纯,密封,置于黑暗处保存;碳化钨(WC),分析纯,含量不小于 99.7%,平均粒径为 $1\text{ }\mu\text{m}$,长沙市维优金属材料有限公司;硫酸(H_2SO_4)、过硫酸铵($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, APS)和氯化钡(BaCl_2)均为天津市北方天医化学试剂厂出品.

1.2 材料合成

取 0.9 g 酸处理后的 WC 超声分散于 25 mL 1 mol/L 硫酸水溶液中,磁力搅拌 1 h 后转入超声分散 30 min ;在上述溶液中加入 4.7 g 苯胺后继续分散 20 min ,缓慢滴加过硫酸铵溶液(2.85 g 过

* 2009-11-05 收稿,2009-12-07 修稿;国家自然科学基金(基金号 50974065)、全国优秀博士学位论文作者专项基金(基金号 20052253)、昆明理工大学优秀博士学位论文培养专项基金(基金号 20081028)和昆明理工大学分析测试基金(基金号 2009009)资助项目; ** 通讯联系人, E-mail: zhongcheng.guo@163.com

硫酸铵溶于 25 mL 1 mol/L 硫酸溶液), 20℃ 下聚合 6 h 左右, 反应结束后抽滤, 依次用 0.2 mol/L 硫酸溶液和蒸馏水洗涤, 直至取 10 mL 滤液滴加 2 滴 0.1 mol/L BaCl₂ 溶液观察不到白色沉淀为止. 将滤饼在 60℃ 真空干燥, 研磨即可得到 PANI/WC 复合材料. 在不加 WC 的情况下, 重复上述步骤, 制备 PANI 做对比实验.

1.3 材料表征

SEM 采用荷兰飞利浦公司的 XL30ESEM 型扫描电镜观察, TEM 采用日本日立公司 H-800 型透射电子显微镜观察样品的形貌; FTIR 用 PK6000 型红外光谱仪测试, Raman 光谱采用英国 Renishaw 公司 Invia 生产的拉曼光谱仪, 激发光源是 514.5 nm 处的绿光; XRD 用日本理学 Rigaku 公司生产的 D/max-3BX 型 X 射线衍射仪.

2 结果与讨论

2.1 形貌分析

图 1 给出了 PANI/WC 和 WC 的 SEM 照片, 可以看出 WC 的表面有大量的毛刺, 呈无规则形状; 而 PANI/WC 复合材料呈现棉花状的表面形貌, 这可以说明复合材料中 WC 被 PANI 包裹. 为了更深入的了解 PANI/WC 复合材料的微观特性, 对复合材料微区的不同位置进行能谱分析, 微区的概貌图和某一局部的能谱图如图 2 所示及图中不同位置各元素的含量如表 1 所示.

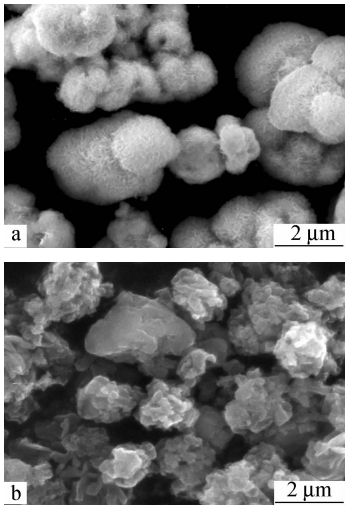


Fig. 1 SEM images of (a) WC and (b) PANI/WC composites

表 1 中给出 PANI/WC 复合材料中表面任意 6 个位置所含成分中元素的质量分数, 除主要元素 C、N、O、S 和 W 外, 并没有含有其它杂质元素;

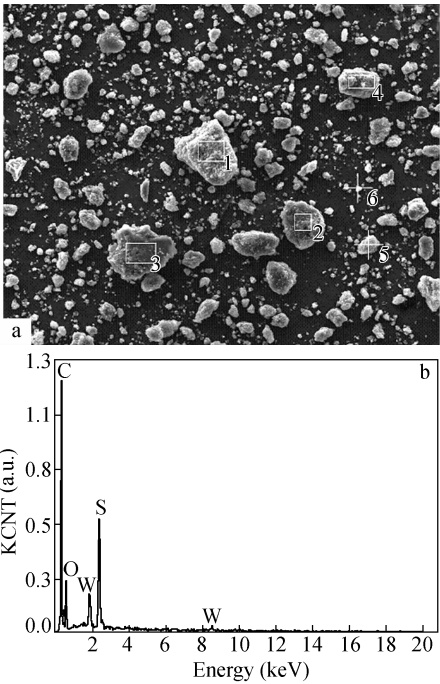


Fig. 2 (a) SEM image and (b) energy spectrogram analysis of point 2 in PANI/WC composites

其中 C、N、O 和 S 是 PANI 分子中所含有的主要元素, C 和 W 是 WC 中所含有的主要元素. 由能谱分析得到的数据进一步说明 PANI/WC 复合材料中有一部分 PANI 并没有在 WC 的表面聚合, 比如图 2 中的点 6 的成分基本上是纯 PANI 的成分, 几乎没有 WC 的成分, 证实了 TEM 图中所出现的为未包覆 WC 的 PANI 粒子.

	Mass fraction of each element (wt%)				
	C	N	O	S	W
Point 1	69.86	9.14	12.20	4.57	4.23
Point 2	67.88	6.94	11.57	6.02	6.88
Point 3	69.42	8.72	14.86	4.84	4.34
Point 4	68.71	10.14	13.08	3.99	4.09
Point 5	75.59	6.30	13.40	3.37	1.34
Point 6	77.19	7.76	13.00	2.01	0.03

图 3 给出不同放大倍数下 PANI/WC 的 TEM 照片. 从图可以看出, 颜色较深的为 WC, 由于 WC 有一定的几何形状, 颜色较深; 其外边包裹的 PANI 颜色比较浅, 即 PANI 倒伏在 WC 表面生长, 由于元素的原子系数较少所致. 此图表明, 聚苯胺不均匀的分散在 WC 的表面, 形成包覆结构.

2.2 结构分析

图 4 为 PANI/WC 复合材料和纯 PANI 的红

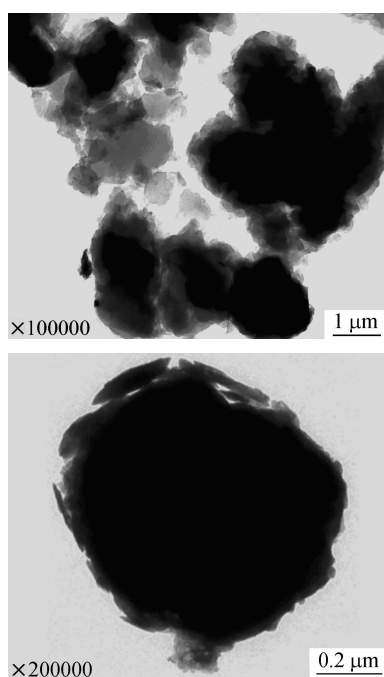


Fig. 3 TEM micrographs of PANI/WC composites

外光谱图. 从图可看出, 两条曲线的形状相似, 说明复合后生成的高分子聚合物仍为 PANI, 但有一些细微的差别. 对于纯 PANI 而言, 3448 cm^{-1} 左右的吸收峰对应着 N—H 键振动, 1561 cm^{-1} 左右的吸收峰为链中醌环的 C = C 键的伸缩振动峰, 1472 cm^{-1} 左右的吸收峰为苯环 C = C 的伸缩振动峰, 1292 cm^{-1} 左右的吸收峰为与醌式有关的 C—N 伸缩振动峰, 1239 cm^{-1} 左右的吸收峰为与苯环有关的 C—N 伸缩振动峰, 1122 cm^{-1} 左右的吸收峰为 PANI 质子化过程中 B—N^+ 、 $\text{Q}=\text{N}^+$ 和 $\text{N}=\text{Q}=\text{N}$ 结构中的 C—H 的平面弯曲振动醌环的伸缩振动峰, 此峰的出现表明掺杂反应已经发生^[13], 798 cm^{-1} 左右的吸收峰来自二取代苯环上的 C—H 面的外弯曲振动峰. 波数更低一些的峰

主要被认为由于端基小分子的存在引起的.

与 PANI 相比, PANI/WC 复合材料中的各吸收峰都变宽、变钝, 同时峰的强度也有所下降并且还发生明显的蓝移. 变化明显的是 1561 和 1472 cm^{-1} 处出现的两个吸收峰分别蓝移到了 1568 cm^{-1} 和 1475 cm^{-1} , 1122 cm^{-1} 蓝移到 1130 cm^{-1} . 这可解释为在 PANI 与 WC 的复合过程中, 它们之间有化学键的结合, 而 PANI 具有一种全共轭的分子结构, 这种影响会随着大 π 键影响整个分子链的振动频率, 导致蓝移. 而 3446 cm^{-1} 左右的吸收峰移动不明显, 由于 N—H 键不在 PANI 主链上, 它的振动受共轭的影响很小, 所以它的波数没有明显的变化. 但是可以看出在纯 PANI 中, N—H 键的振动很强; 而与 WC 复合后这个峰减弱很多甚至接近于消失, 说明 N—H 键已经很少或者已经变成其它形式存在. 通过与后面的 Raman 光谱分析结果认为, PANI 与 WC 之间存在化学键的作用, 它们之间的结合可能就发生在 N 原子上, 取代大部分的 N—H 键的结合, 这也就是为什么在红外光谱中 N—H 键的振动吸收峰在复合后减弱甚至消失的原因.

图 5 为 PANI/WC 复合材料和纯 PANI 的拉曼光谱图. 图 5(a) 中, 1622 cm^{-1} 对应着苯环中 C—C 键的伸缩振动峰, 1510 cm^{-1} 对应着醌环中 C = N 键的伸缩振动, 1408 cm^{-1} 的拉曼峰说明 PANI 的掺杂程度, 1337 cm^{-1} 对应着氮正离子自由基 ($\text{C—N} + \cdot$ 模式振动) 的伸缩振动, 1190 cm^{-1} 对应着苯环 C—H 键的面外弯曲振动峰; 在低于 1000 cm^{-1} 处出现的许多小拉曼峰对应着 PANI 链的变形振动峰. 而图 5(b) 中, 醌环中 C = N 键的伸缩振动峰为 1491 cm^{-1} , 红移了 9 cm^{-1} , 并且强度也有很大程度提高. 同时, 在 1166 cm^{-1} 出现了新的拉曼峰对应着醌环 C—H 键的面外弯曲振动峰. 可以说明 WC 与 PANI 之间的化学键的作用发生在 C = N 键的 N 原子上, 这也证实了红外分析中的推测.

图 5(b) 中, 低于 1000 cm^{-1} 以下的一些小的吸收峰略有增强, 这也对应着 WC 的拉曼特征谱峰. 由于复合物中 WC 的含量很低, 而且 WC 的分子量比较高, 为 195.84 , W—C 键的摩尔比在整个复合物中的量就更低, 导致在拉曼光谱中表现出来其特征峰就比较低. 对整个拉曼峰而言略有增强, 也证明在复合物中有 WC 的存在, 与前面的能谱分析相符. 为了更进一步证明 WC 的存在, 下面

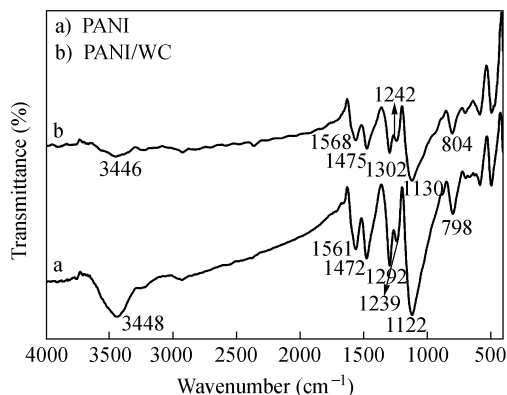


Fig. 4 FTIR spectra of the pure PANI and PANI/WC composites

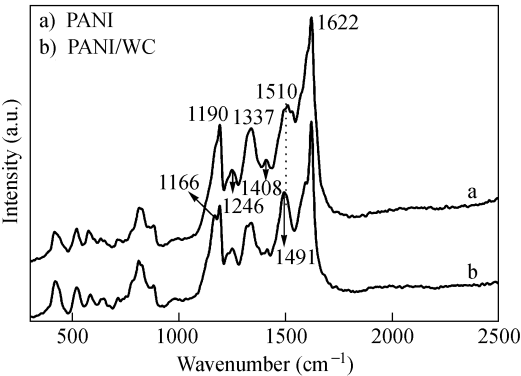


Fig. 5 Raman spectra of the pure PANI and PANI/WC composites

通过 XRD 分析.

2.3 物相分析

图 6 为纯 PANI、WC 粒子和 PANI/WC 复合材料的 XRD 图. 由图可知, 纯 PANI 具有一定程度的结晶, 它的衍射峰主要在 $2\theta = 10^\circ \sim 30^\circ$ 之间; 可以更明显地观察到中心位于 $2\theta = 20^\circ$ 以及 $2\theta = 26^\circ$ 的两个衍射峰, 它们分别代表了周期性平行于聚合物链基团以及周期性垂直于聚合物链基团^[14]所产生的衍射峰. WC 粒子的 XRD 图在 2θ 为 $30^\circ \sim 90^\circ$ 范围内表现出几个相对较强的衍射峰, 其谱线与六方晶系的 WC (PDF: 粉末衍射卡片号为 JCPDS 720097) 谱线完全相符, 其晶面指数依次为 (001), (100), (101), (110), (002), (111), (200), (102) 和 (201).

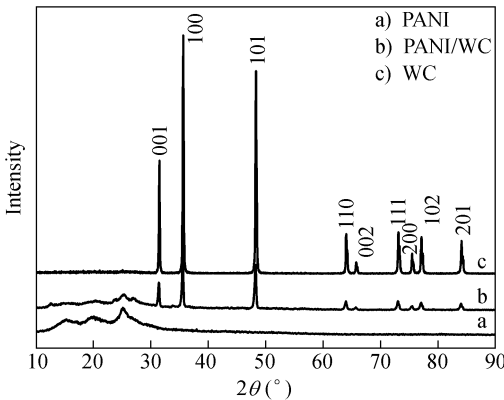


Fig. 6 XRD patterns for the pure PANI, WC particles and PANI/WC composites

相对于纯 PANI 而言, PANI/WC 复合材料在 $10^\circ \sim 30^\circ$ 之间的衍射峰的面积变窄, 且强度略有减小, 表明 PANI 骨架之间由于 WC 的掺杂作用, 使得 PANI 分子链有序性提高, 结构缺陷减少, 极子和电子离域化程度增加, 从而极子带结构更分

散, 能隙降低, 链规整程度增加, 体现在谱图上衍射峰面积变窄和强度变弱, 这与于雅鑫报道的 CdS/聚苯胺复制材料的结果一致^[15]. 而在 $30^\circ \sim 90^\circ$ 之间出现了六方晶系 WC 的特征衍射峰, 其晶面指数仍然为 (001), (100), (101), (110), (002), (111), (200), (102) 和 (201). 但是, 衍射峰的强度有很大程度的减弱, 这说明在复合材料中 WC 的结构和晶型并没有发生明显的变化. 说明 PANI 的出现也没有改变 WC 的晶体结构. 以上这些现象都表明 PANI 与 WC 之间并不是简单的包覆关系, 而是存在一定的化学键作用, 也进一步说明光谱分析结果.

2.4 聚合机理浅析

WC 为一种浅灰色物质, 通常以六方晶体结构形式存在. 如图 7 所示. 从结构化学角度而言, WC 属于一种二元填隙物, 即 C 原子处于 W 原子的密堆积的空隙中形成的一种化合物. 从这个晶体结构出发, WC 晶体结构并非中心对称, 这就导致其晶面的极性. 对于一个理想的 WC 晶体结构, 在其 3 个晶面 (101), (100), (110) 上, 一层 C 原子只能与双层 W 原子配位, 若最上面一层原子为 C 原子, 其位置将配位不饱和, 所构成的晶体结构将不稳定. 而在其它晶面上由于可以允许 C 原子以 3~4 层的形式与单层 W 原子并排, 因此, 其最上面一层应该是 C 原子. 这种位置上 C 原子由于相互的斥力可以被下面的 W 原子层所屏蔽从而使得其可以稳定形式存在, 并形成一层“碳化”面, 导致 WC 所带电荷为正电荷.

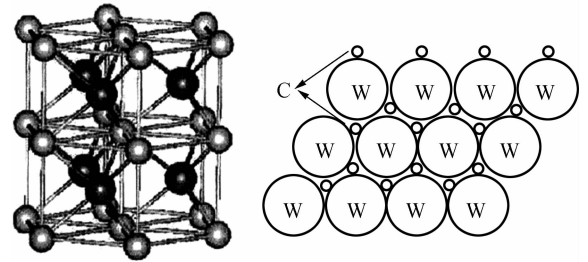


Fig. 7 Model of the hexagonal tungsten carbide lattice
Black ball (or big ball) represent W and gray ball (or small ball) represent C

因此, 在酸性溶液中 WC 表面吸附大量的负电荷, 即吸附大量的掺杂剂的对负离子在 WC 粒子的表面; 另外, 当苯胺单体溶解在酸性溶液中时被转变成苯胺正离子, 一种特殊的吸附也可能在 WC 粒子的表面发生. 由于静电相互作用出现在吸附负离子 WC 表面和苯胺正离子之间, 即苯胺

正离子自由基吸附在 WC 粒子表面. 当加入氧化剂时, 聚合反应就首先从这些初级成核中心开始; 而且表面一旦生成苯胺二聚体、三聚体或 PANI 大分子时, 它们都会催化加速苯胺正离子的氧化聚合. 导致 WC 粒子表面上的苯胺周围介质中聚合发生得更早、更快形成均匀包覆的 PANI 膜. 也可能是 WC 对苯胺的氧化聚合有催化作用, 能使聚合优先在粒子表面进行, PANI 倒伏在 WC 上生长形成 PANI 包覆结构, 苯胺在 WC 表面的聚合过程如图 8 所示.

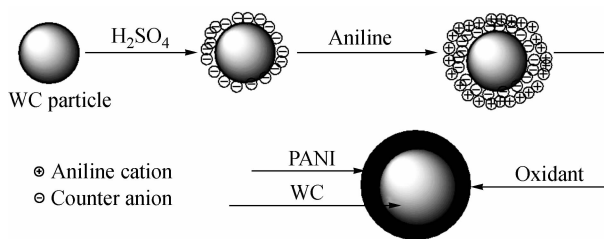


Fig. 8 Schematic illustration of the polymerization procedure for aniline in the surface of WC particle

WC 与 PANI 复合不是简单的混合, 而是 WC 粒子中表层 C 原子与聚合物骨架产生强烈的化学键作用, 也就是 WC 和 PANI 之间的缔合作用, 使得 PANI 分子链的电子云密度下降, 降低了原子间的力常数, 链中电子、电荷的离域化作用增强, 导致导电能力有一定程度的增强. 另外, 当

WC 粒子中 C 与聚合物骨架中 C=N 键的 N 原子产生强烈的化学键作用, 使得有部分的 W 原子游离出来, 表现出金属的导电能力. 因此, PANI/WC 复合材料的导电能力是 PANI 的电子导电和自由电子导电共同作用的结果, 具体的导电机制有待于进一步的研究.

3 结论

在原位聚合苯胺的反应介质中分散 WC 的方法, 过硫酸铵为氧化剂, 硫酸为掺杂剂, 通过化学氧化聚合法制备了 PANI/WC 复合材料, 并研究了苯胺在 WC 表面的聚合机理. 研究结果显示, WC 以 1 μm 左右晶粒分散于聚苯胺基之中, 由于 WC 粒子的存在, 苯胺单体首先吸附在 WC 粒子表面, 当过硫酸铵加入到溶液中后, 聚合过程首先在 WC 粒子表面进行, 这导致了聚合物对 WC 粒子的吸附及围绕 WC 粒子的受限生长, PANI 与 WC 之间存在化学键合作用, 形成了 PANI 包覆 WC 的复合材料; WC 粒子与 PANI 大分子之间存在强的相互作用, 对复合材料的热稳定性起到提高作用, 并且复合前后 WC 的晶型并未发生变化. 光谱分析说明 PANI 与 WC 之间有化学键的作用, 它们之间的化学键作用发生在 C=N 键的 N 原子上, 并提出了 PANI/WC 复合物的形成机制.

REFERENCES

- Li X G, Huang M R, Duan W, Yang Y L. Chem Rev, 2002, 102: 2925 ~ 3030
- Genies E M, Boyle A, Lapkowski M, Tsintavis C. Synth Metals, 1990, 369: 139 ~ 182
- Liu Shaoqiong (刘少琼), Yu Huangzhong (于黄中), Huang He (黄河), Xiong Yuying (熊予莹). Chemical Research in Chinese Universities (高等学校化学学报), 2002, 23(1): 161 ~ 163
- Wang Z Z, Bi H, Liu J, Sun T, Wu X L. J Magn Magn Mater, 2008, 320(16): 2132 ~ 2139
- Wang Peng (王鹏), Wang Qingzhao (王庆昭), Wang Jian (王剑), Qiu Guanglei (邱光磊), Fan Junfeng (范俊峰), Zhou Texing (周特兴). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 2006, (9): 1100 ~ 1105
- Murugan A V, Kwon C W, Campet G, Kale B B, Mandale A B, Sainker S R, Gopinath C S, Vijayamohan K. J Phys Chem B, 2004, 108: 10736 ~ 10742
- Nguyen T, Wu J, Tolbert S H, Schwartz B J. Adv Mater, 2001, 13: 609 ~ 611
- Tan Y W, Li Y F, Zhu D B. J Colloid Interface Sci, 2003, 258(1): 244 ~ 251
- Athawale A A, Bhagwat S V, Katre P P, Chandwadkar J, Karandikar P. Mater Lett, 2003, 57(25-24): 3889 ~ 3894
- Bhattacharjee R R, Chakraborty M, Mandal T K. J Nanosci Nanotechnol, 2003; 3(6): 487 ~ 491
- Zheng Guoxiang (郑国祥), Shao Yong (邵勇), Xu Bin (徐斌). Acta Chimica sinica (化学学报), 2006, 64: 733 ~ 737
- Yi Delian (易德莲), Qin Xiaorong (秦晓蓉), Liu Juan (刘娟), Cao Shuchao (曹淑超), Wu Lin (伍林). J Wuhan Univ of Sci & Tech (Natural Science Edition) (武汉科技大学学报(自然科学版)), 2006, 29(1): 59 ~ 63
- Yin Guangming (殷广明), Liu Qigang (刘启刚), Bi Ye (毕野), Yang Wanli (杨万丽), Lu Rengjiang (吕仁江), Zhou Derui (周德瑞). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 2008, (5): 430 ~ 434
- Li X, Chen W C, Bian C, He J, Xu N, Xue G. Appl Surf Sci, 2003, 217(1-4): 16 ~ 22
- Yu Yaxin (于雅鑫), Zhang Dewen (张德文), Lu Ping (陆平). J of Changchun Univ of Tech (长春工业大学学报(自然科学版)), 2008, 29(6): 670 ~ 374

SYNTHESIS AND POLYMERIZATION MECHANISM OF
POLYANILINE/TUNGSTEN CARBIDE COMPOSITES

HUANG Hui, GUO Zhongcheng

(Faculty of Metallurgical and Energy Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093)

Abstract Polyaniline/tungsten carbide (PANI/WC) composite was synthesized by chemical oxidative polymerization of aniline in the presence of tungsten carbide (WC) particles, and aniline polymerization mechanism in the surface of WC particles was studied. Then the composites were characterized by means of SEM, TEM, FTIR, Raman and XRD measurements. The results showed that aniline was preferentially polymerized on the surface of WC to form a layer of PANI on the WC surface. Strong interaction existed between PANI and WC particles, and the crystal structure of WC was unchanged in the composites. The FTIR spectra of PANI/WC composites had obvious blue-shift phenomenon due to WC existence, and that the 3446 cm^{-1} absorption peak of the PANI/WC composites became weaker than that of PANI. In the Raman spectra of PANI/WC composites, stretching vibration peak at 1491 cm^{-1} of quinine ring $\text{C}=\text{N}$ bond had red-shifted 9 cm^{-1} and the intensity was also largely increased. The results indicated that there was a chemical bond between PANI and WC, and their chemical bond occurred in the N atoms of $\text{C}=\text{N}$ bond. Polymerization took place at the surface of WC particles to form core-shell structure.

Keywords Polyaniline, Tungsten carbide, Composites, Coating, Polymerization mechanism