

微/纳米结构的聚苯胺及其浸润性研究*

丁杭军^{1,2} 朱长进¹ 周智明¹ 万梅香^{2**}

(¹ 北京理工大学化工与环境学院 北京 100081)

(² 北京分子科学国家实验室 中国科学院化学研究所有机固体实验室 北京 100080)

摘 要 借助沉积聚合辅助的‘无模板’法在玻璃基片上制备出水杨酸掺杂的微/纳米结构的聚苯胺. 实验发现, 微/纳米结构的形貌及其浸润性依赖于掺杂剂与单体的摩尔比和沉积时间. 当低分子量的聚苯胺微米球和纳米球共存时, 其沉积的表面呈现出高的疏水性(接触角 $\theta = 148.0^\circ$), 这主要来源于微/纳米共存的结构导致高的表面粗糙度, 能捕获更多的空气所致. FTIR, 紫外-可见光谱和 X 光射线衍射表征了微/纳米球的分子结构及其结晶性.

关键词 聚苯胺, 水杨酸, 无模板法, 沉积聚合, 浸润性

浸润性是固体表面的一个重要特征. 它在人们的日常生活、工业以及农业生产等各方面发挥着重要的作用. 为此具有特殊浸润性的表面研究引起了广泛的关注^[1~3]. 通常用水或油与表面的接触角(θ)来表征固体表面的浸润性, 一般地, 与水的接触角 $\theta > 150.0^\circ$ 时定义为超疏水, 而当接触角 $\theta < 5^\circ$ 时为超亲水. 众所周知, 物体表面的浸润性由物体表面材料的自由能及其微/纳米结构决定. 最近的研究表明, 荷叶表面有很多微米级的乳突, 其上又有许多纳米结构, 这种微/纳米共存的结构使其具有超疏水的性质, 从而产生自清洁的效应^[4]. 因此, 致力于模仿荷叶结构, 构建表面具有特殊几何形状的粗糙结构, 从而改善固体表面的浸润性的研究目前已成为热点问题^[5~9].

微/纳米结构的聚苯胺由于具有优异的物理化学性能, 独特的掺杂机理, 良好的环境稳定性, 价廉的原料和易于合成等优点以及在二次电池, 电磁屏蔽, 电子器件等方面的潜在应用, 成为最具开发前景的一类新型纳米功能材料^[10]. 制备导电聚合物微/纳米结构的方法很多, 例如“模板法”^[11], “电喷法”^[12], “表面活性剂辅助合成”^[13], “界面聚合”^[14], “种子聚合”^[15], “稀释聚合”^[16]等. 最近, 万梅香等^[17]提出了一种“无模板”的方法制备导电聚合物微/纳米结构. 该法采用具有表面活性剂性质的有机酸作为掺杂剂, 掺杂剂和单体通过自组装形成超分子胶束, 作为‘软模板’形成导电聚合物的微/纳米结构. 其实质是一个自组

装的过程, 所用掺杂剂同时起到掺杂剂和模板的双重作用, 省去了模板和它繁杂的后处理过程. 因此, 相对于其他的方法而言, 该法简便, 廉价. 目前, 该方法的普适性和可控性已被广泛证实^[18~24], 但是关于聚苯胺微/纳米结构的浸润性的报道却很少.

本文采用沉积聚合辅助的‘无模板’法在玻璃基片上制备了微/纳米结构的聚苯胺并研究了其浸润性. 借助结构表征讨论了微/纳米结构的形成机理.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

苯胺(An, 北京化工厂)在使用前减压蒸馏. 过硫酸铵(APS, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, 分析纯, 北京化工厂), 水杨酸(SA, 分析纯, 北京益利精细化学品有限公司), 乙醇(分析纯, 北京化工厂), 乙醚(分析纯, 北京化工厂), 间甲酚(分析纯, 常州市新华活性材料研究所)等试剂未经处理. 载玻片置于 piranha 溶液(98% 浓硫酸和 30% 双氧水以体积比 7:3 混合)中, 90°C 下加热 30 min, 然后用乙醇, 丙酮, 大量蒸馏水冲洗, 最后再用氮气吹干.

采用扫描电镜(SEM, Hitachi-530), 傅立叶红外(FTIR, EOUNINOX55, Bruker), 紫外可见吸收(UV, V-570 型紫外吸收分光光度计), X-射线衍射(XRD, D/max-2400)等手段对产物进行结构表征. 德国 Dataphysics 公司 OCA20 型视频自动接触角

测定仪测定聚苯胺膜的浸润性,每个样品平行测定 3 次,取平均值.

1.2 微/纳米结构聚苯胺的制备

采用沉积聚合 (deposition ploymerization) 辅助的‘无模板’法在玻璃基片上制备聚苯胺微/纳米结构,其制备过程是将 0.2 mL 苯胺 (An, 2.0 mmol) 和不同比例的水杨酸 (SA) 加入到 10 mL 去离子水中,磁力搅拌使其混合均匀.苯胺与水杨酸发生酸碱反应,并在溶液中生成苯胺盐的胶束 (An-SA 盐).立即将已清洗干净的玻璃基片垂直地插入上述溶液中,浸泡 30 min 后,快速加入预先冷却的 5 mL (0.4 mol/L) 过硫酸铵的水溶液,并将上述反应体系置于冰水浴中冷却至 0 ~ 5℃.然后,在静置的反应条件下,于不同的反应时间将玻片垂直地从反应体系中取出,依次用大量的蒸馏水,乙醇冲洗玻片表面,最后用氮气吹干.反应体系中水杨酸与苯胺单体的摩尔比 (表示为 SA/An) 分别为 0.01, 0.1, 0.5, 和 1.0 等.反应时间分别为 15 min, 30 min, 60 min, 90 min, 24 h 等.

2 结果与讨论

2.1 沉积在基片上的聚苯胺的形貌及其浸润性

实验发现,通过改变掺杂剂 (水杨酸) 与苯胺单体的摩尔比,可以实现从聚苯胺纳米管到空心微米球的转变,这与我们以前的实验结果相吻合^[25].当 SA 和 An 的摩尔比小于 0.1 时,得到直径为 150 nm 的 PANI 纳米管,而在 SA 和 An 的摩

尔比在 0.1 到 0.5 之间时, PANI 纳米管和空心微球共存,而当 SA 和 An 的摩尔比大于 0.5 时,只有 2 ~ 3 μm 的 PANI 微米球生成.为此,我们选择上述 3 种比例,借助沉积聚合的‘无模板’法在玻璃基片上制备聚苯胺微/纳米结构.发现无论在哪种情况下,聚合时间对产物在固-液表面上的沉积都会产生重大的影响.在聚合反应时间比较短时 (15 min),基片表面即有一层非常薄的褐色的透明膜生成,随着聚合时间的延长,膜的厚度加厚,且颜色逐渐加深,慢慢地由褐色变为蓝色,12 h 之后,最终形成一层墨绿色的致密膜,说明此时导电聚苯胺已经生成.实验结果表明基片上制得的聚苯胺微/纳米结构的形貌及其浸润性与 SA 和 An 的摩尔比及沉积时间有关,现分述如下.

2.1.1 SA/An = 0.1 时,聚苯胺微米管及其浸润性

当 SA/An = 0.1,水杨酸含量低,溶液酸性较低,反应开始时 pH 值大约在 5.8,反应溶液中形成的聚苯胺为管状,直径 150 nm 左右,与我们以前的结果相吻合^[25].图 1 给出了不同反应时间吸附在基片上的聚苯胺的典型形貌.从图中可以清楚地看到,吸附于基片上的聚苯胺形貌依赖于反应时间.反应 15 min 时,基片上吸附一层由片状物质构成的膜;30 min 时,这些片状物质相互叠加成为玫瑰花形;随着时间的延长 (如 60 min 时),基片表面除了片状物和玫瑰花外,开始出现较长的纳米管;90 min 时的形貌与 60 min 时一致,只是吸附的纳米管明显增多.反应终止时,即反应 24 h

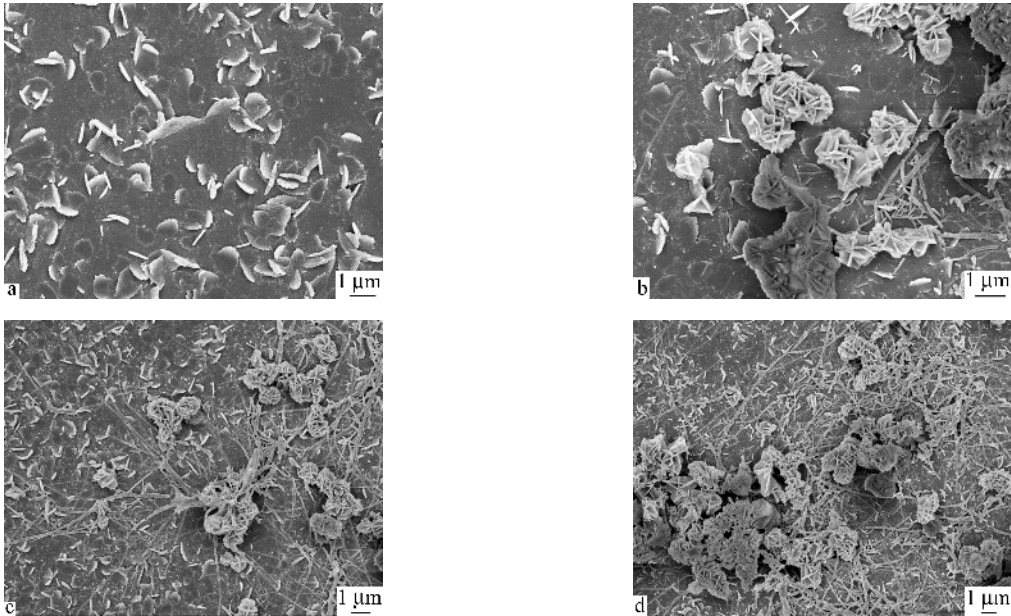


Fig. 1 The morphology of PANI deposited on the glass slide at the different reaction time : (a) 15 min, (b) 30 min, (c) 60 min, (d) 90 min on the condition of the molar ratio of SA to An is 0.1 (SA/AN = 0.1)

之后,基片上沉积的聚苯胺的形貌与此时反应中得到的聚苯胺形貌一致^[25],均为直径为 150 nm 的微米管.不同沉积时间膜表面的接触角测试表明,各时期表面的接触角变化不大,平均为 90°左右.

2.1.2 SA/An = 0.3 时,共存的聚苯胺微米管/球及其浸润性 当 SA/An = 0.1 ~ 0.5,反应溶液中聚苯胺微米管与微米球共存,也与以前报道的

结果一致^[25].如图 2 所示,反应 15 min 时,基片上沉积了一些棒状物和小颗粒;30 min 时,开始出现一些片状物,仍与颗粒共存;随着时间的延长(如 60 min 时),颗粒与片状结构相互堆积形成类似于菜花的形貌;90 min 时的形貌与 60 min 时基本一致,颗粒与片状结构堆积在一起.

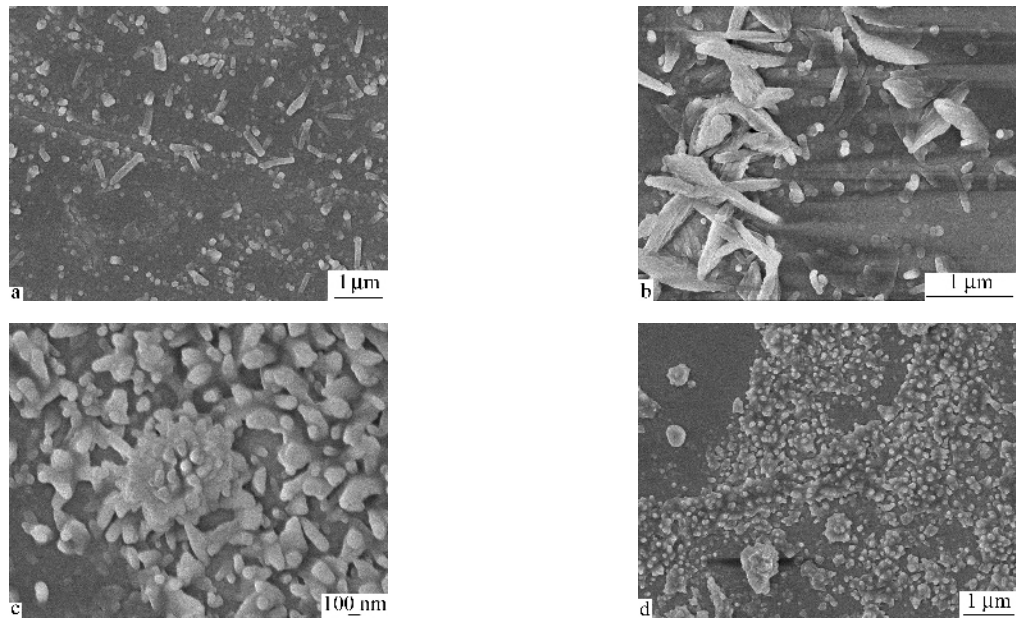


Fig. 2 The morphology of PANI deposited on the glass slide at the different reaction time : (a) 15 min, (b) 30 min, (c) 60 min, (d) 90 min on the condition of the molar ratio of SA to An is 0.3 (SA/An = 0.3)

反应 24 h 之后,如图 3 所示,基片上沉积的聚苯胺形貌是完全分离的,即在基片的上部全部都是直径 2 ~ 3 μm 的微米球,而其下部则全是微

米管.这可能是由于空心球的比重小于微米管所致.不同时间表面的接触角变化不大,平均为 80°左右.

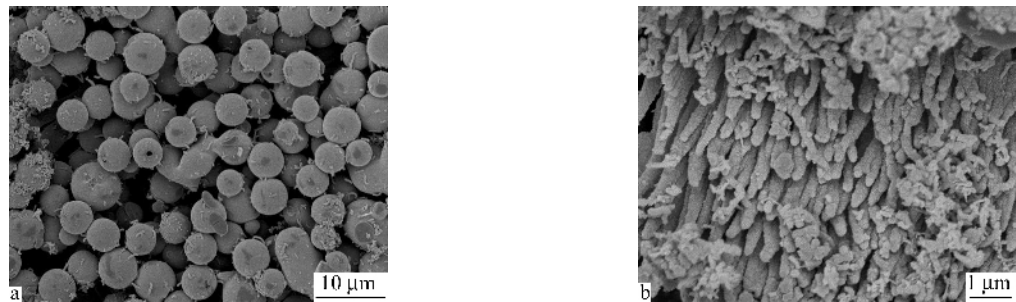


Fig. 3 The morphology of PANI deposited on the glass slide at the reaction time of 24 h on the condition of the molar ratio of SA to An is 0.3 (SA/An = 0.3)

a) On the top of the glass substrate ; b) On the bottom of the glass substrate

2.1.3 SA/An = 1.0 时,聚苯胺微球及其浸润性 当 SA/An = 1.0,反应溶液中聚苯胺为球形,也与以前报道的结果一致^[25].在基片上沉积的聚苯胺也为球形,但是这些微球聚集态的形貌依赖于沉积时间.如图 4 所示,反应 15 min 时,基片上

零星地分散着一些纳米球,其直径在 300 ~ 400 nm 之间;30 min 时,纳米球的大小没有明显改变,只是其密度增大,形成一层膜覆盖于基片表面.但 60 min 之后,在纳米球组成的膜上又沉积了一些尺寸较大的微米球(直径 2 ~ 8 μm),构成了一种

独特的微/纳米球共存的结构. 90 min 时, 纳米球组成的膜上沉积的微米球继续增多, 形成了多层结构的膜. 24 h 之后, 基片上的产物形貌与反应溶液中的完全一致.

有趣的是, 此时聚苯胺膜的接触角随着沉积时间发生了规律性的变化. 从图中可以看出, 15 min 时, 膜表面的接触角为 56.7° , 与空白基片上的接触角 (50.6°) 相一致. 随着反应时间的延长 (如 30 min 到 60 min 时), 接触角从 99.4° 上升到 148.0° . 但 90 min 后, 接触角却下降到 88.2° . 由此可见, 在反应时间为 60 min 时, 接触角达到最大值 148.0° , 接近于超疏水. 从上述的微观形貌上看, 在 60 min 得到的聚苯胺膜是由 300 ~ 400 nm 的纳米球和 2 ~ 8 μm 的微米球共同构成的. 正是

这种微/纳米共存的结构提高了表面的粗糙度, 使足够多的空气填充在微/纳米球之间, 减少了水与聚苯胺膜之间的接触, 从而引起其表面浸润性的改变. 通过公式^[26]可以得到很好的解释:

$$\cos\theta = f_1\cos\theta' - f_2$$

其中 θ 为微/纳米粗糙结构表面的接触角, θ' 为相同组分的平滑膜的接触角, f_1 和 f_2 分别表示固/液界面和气/液界面所占的分数 ($f_1 + f_2 = 1$). 实验测得相同组分的平滑膜 θ' 为 51.2° , 通过公式计算, 在 $\theta = 148.0^{\circ}$ 时, f_2 为 0.917, 表明在聚苯胺微/纳米球表面液/气界面占的比例非常大. 换句话说, 表示在微/纳米球之间能捕捉足够的空气, 这是产生疏水表面的重要原因.

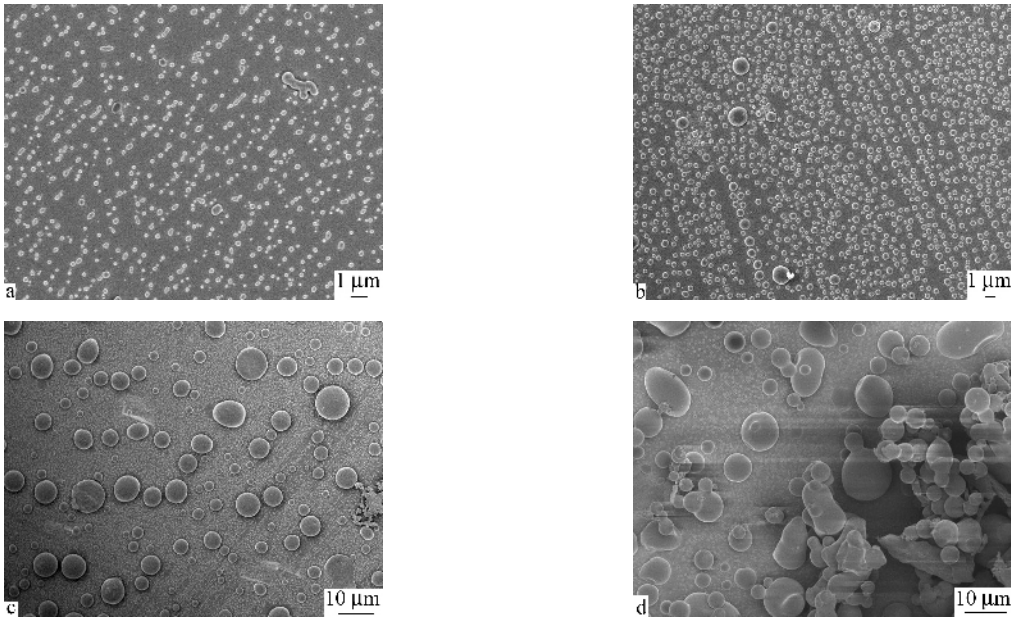


Fig. 4 The morphology of PANI deposited on the glass slide at the different reaction time :(a) 15 min, (b) 30 min, (c) 60 min, (d) 90 min on the condition of the molar ratio of SA to An is 1.0(SA/An = 1.0)

综上所述, 基片上沉积的聚苯胺微/纳米结构的形貌及其浸润性强烈地依赖于反应条件. 现在不同 SA/An 比值下, 典型的聚苯胺微/纳米结构

的形貌及与水的接触角和沉积时间的关系总结于表 1 和图 5.

Table 1 Influence of the the reaction time and the molar ratio of SA to An on the morphology and the water contact angle (CA) of PANI film deposited on the glass substrate

Time	SA/An = 1.0		SA/An = 0.3		SA/An = 0.1	
	Morphology	CA(°)	Morphology	CA(°)	Morphology	CA(°)
15 min	Nanospheres	56.7	Grain + club	80.6	Flake	98.9
30 min	Nanospheres	99.4	Grain + flake	79.0	Roes-like	89.0
60 min	Microspheres + nanospheres	148.0	Gauliflower-like	88.6	Rose-like + microtubes	88.6
90 min	Microspheres	88.2	Grain + cauliflower-like	66.0	Rose-like + microtubes	82.7
24 h	Microspheres	41.6	Top microspheres	50.7	Microtubes	53.5
			Bottom microtubes			

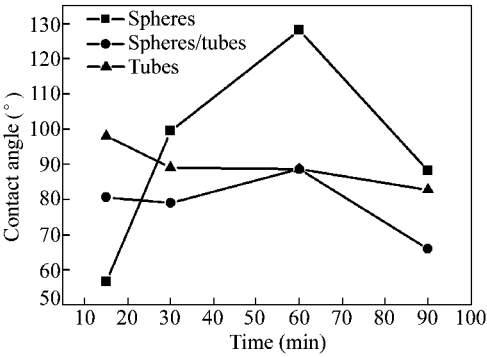


Fig. 5 Influence of the reaction time on water contact angle on the film constructed of different morphology

2.2 自组装微/纳米结构的形成机理

以前的实验结果表明^[25],水杨酸是一种具有表面活性剂功能的掺杂剂,其结构同时具有疏水的苯环(—C₆H₄—)和亲水的羟基(—OH)和羧基(—COOH).为此它可在溶液中形成球形的胶束.这些胶束可以作为自组装微/纳米结构的“软模板”.显然胶束的聚集形态受反应条件控制,若沿球形的胶束表面向外生长,最后形成球形颗粒^[27]或者是胶束沿一维的方向伸展,最后形成纤维状的形貌^[28].当基片插入到溶液中时,胶束吸附在固-液界面上^[29].因为氧化剂 APS 是水溶性的,不能进入到胶束内部,所以,加入氧化剂 APS 后,立即在胶束表面进行苯胺的氧化聚合,并自组装形成聚苯胺的微/纳米结构.因此,很容易理解为什么在不同反应条件下(例如不同的掺杂剂和单体摩尔比),不同的聚合时间在基片上会形成多种形貌的聚苯胺.

2.3 微/纳米结构的聚苯胺的结构表征

借助红外光谱 (FTIR) 和紫外光谱 (UV-Vis) 以及 X-射线衍射 (XRD) 表征了在不同 SA/An 摩尔比情况下得到的聚苯胺的结构.以 SA/An = 1.0 时的微米球为例,表征了不同沉积时间的产物结构.从图 6 中可见,24 h 的沉积聚合物具有典型的掺杂态的聚苯胺的分子结构^[30],产物均在 1580 cm⁻¹, 1495 cm⁻¹, 1302 cm⁻¹, 1143 cm⁻¹ 和 825 cm⁻¹ 出现较强吸收峰.它们分别归属于醌环的 C=C 伸缩振动,苯环的 C=C 伸缩振动, C—N 键伸缩振动, C=N 键伸缩振动和 1,4-二取代苯环的振动.而 15 min 到 90 min 的沉积物,其主链结构与聚苯胺相似,在 1580 cm⁻¹ 和 1495 cm⁻¹ 处出现较强的醌环和苯环的 C=C 伸缩振动吸收峰,但在 1500 cm⁻¹ 到 500 cm⁻¹ 之间,出现很多弱而小的吸收

峰^[31],指纹区在 694 和 758 cm⁻¹ 存在两个明显的吸收,归属于苯环上的单取代振动吸收^[32],这些结果表明,15 到 90 min 的沉积物均属于苯胺的低聚物.

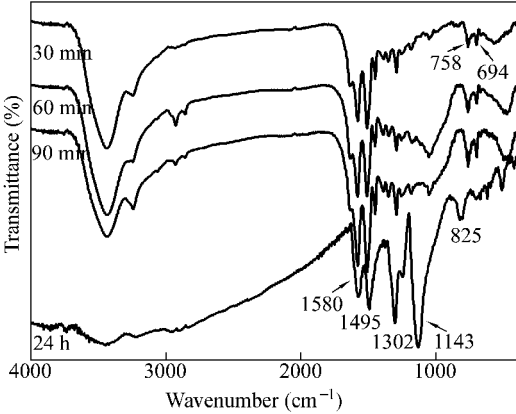


Fig. 6 FTIR of the PANI-SA micro/nanospheres deposited on the glass substrate at different deposition time

UV-Vis 光谱(图 7)测试结果进一步证实了上述结论,除了 24 h 的产物属于掺杂态的聚苯胺^[33],在 430 nm 和 800 nm 处出现归属于质子掺杂后的极化子峰外,其余在聚合初期短时间内的产物均属于苯胺的低聚物^[34],只在 400 ~ 500 nm 左右出现一个吸收峰,而且随着聚合时间的增长,吸收峰表现出明显的红移,这是由于低聚物小分子链随聚合时间不断增长,引起共轭效应增强的结果.

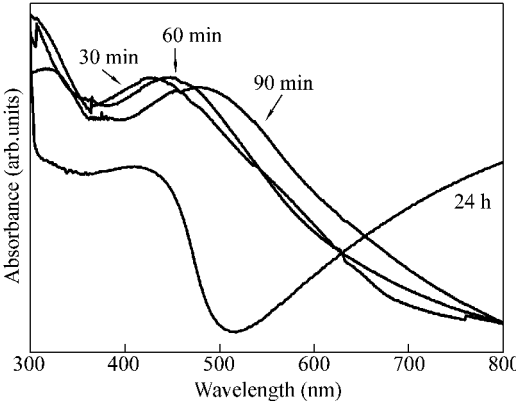


Fig. 7 UV-Visible spectra of the PANI-SA micro/nanospheres deposited on the glass substrate at different time

图 8 是不同沉积时间产物的 X-射线衍射谱图,从中可以看出,24 h 的沉积产物与反应溶液中得到的产物一致均为无定形,在 2θ = 20° 左右出现一个宽的衍射峰,就是无定形峰^[35]. 30 到 90 min 的产物中,除了 20° 以外,在 25° 处存在一个较小的

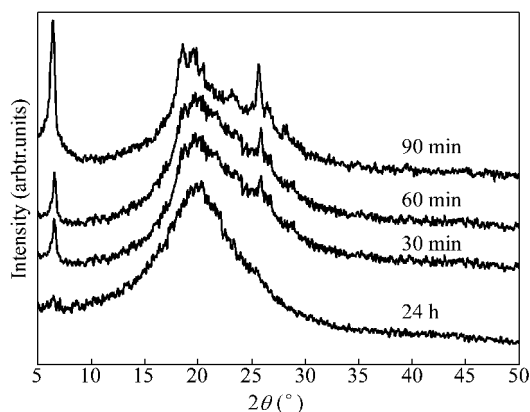


Fig. 8 X-ray diffraction of PANI-SA micro/nanospheres deposited on the glass substrate at different time

衍射峰,这也是聚苯胺的特征峰,由垂直于聚合物链的周期性排列^[35]引起.此外,在 $2\theta = 6.46^\circ$

($d = 1.39 \text{ nm}$)处出现一个非常尖锐的峰,且强度随聚合时间而增强,该峰归属为聚苯胺主链上的氮原子和掺杂剂之间的短程有序^[36].以上结果表明,沉积物的结晶性与沉积时间有关.

综上所述,采用沉积聚合辅助的‘无模板’法制备出水杨酸掺杂的聚苯胺微/纳米结构.实验发现沉积在玻璃基片上的聚苯胺微/纳米结构的形貌和浸润性依赖于水杨酸和苯胺单体的摩尔比及沉积时间.尤其是,当低分子量的聚苯胺的微米球与纳米球共存时,沉积膜的表面呈现出高的疏水性($\theta = 148.0^\circ$),这主要是来源于微/纳米结构导致高的表面粗糙度所致.

致谢 感谢中国科学院化学所江雷教授提供接触角的测试设备.

REFERENCES

- 1 Sun T, Feng L, Gao X, Jiang L. *Acc Chem Res*, 2005, 38: 644 ~ 652
- 2 Marmur A. *Langmuir*, 2004, 20: 3517 ~ 3519
- 3 Nakajima A, Fujishima A, Hashimoto K, Watanabe T. *Adv Mater*, 1999, 11: 1365 ~ 1368
- 4 Feng L, Li S, Li Y, Li H, Zhang L, Zhai J, Song Y, Liu B, Jiang L, Zhu D. *Adv Mater*, 2002, 14: 1857 ~ 1860
- 5 Li H, Wang X, Song Y, Liu Y, Li Q, Jiang L, Zhu D. *Angew Chem Int Ed*, 2001, 40: 1743 ~ 1746
- 6 Liu H, Li S, Zhai J, Li H, Zhang Q, Jiang L, Zhu D. *Angew Chem Int Ed*, 2004, 43: 1146 ~ 1149
- 7 Feng L, Li S, Li H, Zhai J, Song Y, Jiang L, Zhu D. *Angew Chem Int Ed*, 2002, 41: 1221 ~ 1223
- 8 Feng L, Song Y, Zhai J, Liu B, Xu J, Jiang L, Zhu D. *Angew Chem Int Ed*, 2003, 42: 800 ~ 802
- 9 Jiang L, Zhao Y, Zhai J. *Angew Chem Int Ed*, 2004, 43: 4338 ~ 4341
- 10 Wan Meixiang (万梅香). *Chinese Polymer Bulletin (高分子通报)*, 1999, (3): 47 ~ 53
- 11 Martin C R. *Science*, 1994, 266: 1961 ~ 1966
- 12 Norries I D, Shaker M M, Ko F K, MacDiarmid A G. *Synth Met*, 2000, 114: 109 ~ 114.
- 13 Zhang X, Manohar S K. *Chem Commun*, 2004, 20: 2360 ~ 2361
- 14 Huang J, Kaner R B. *J Am Chem Soc*, 2004, 126: 851 ~ 856
- 15 Zhang X, Goux W J, Manohar S K. *J Am Chem Soc*, 2004, 126: 4502 ~ 4503
- 16 Chiou N R, Epstein A. *J Adv Mater*, 2005, 17: 1679 ~ 1683
- 17 Wan Meixiang (万梅香), Shen Youqing (申有青), Huang Jie (黄洁). *Chin patent*, ZL 9810099165. 1999-07-07
- 18 Huang J X, Wan M X. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 1999, 37: 1277 ~ 1284
- 19 Shen Y Q, Wan M X. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 1999, 37: 1443 ~ 1449
- 20 Zhang Z M, Wei Z X, Wan M X. *Macromolecules*, 2002, 35: 5937 ~ 5942
- 21 Yang Y S, Wan M X. *J Mater Chem*, 2001, 11: 2022 ~ 2027
- 22 Qiu H J, Wan M X, Matthews B, Dai L M. *Macromolecules*, 2001, 34: 675 ~ 677
- 23 Qiu H J, Wan M X. *Chinese J Polym Sci*, 2001, 19: 65 ~ 70
- 24 Li Yongming (李永明), Wan Meixiang (万梅香). *Journal of Functional Polymers (功能高分子学报)*, 1998, 11: 337 ~ 342
- 25 Zhang L J, Wan M X. *Adv Funct Mater*, 2003, 13: 815 ~ 820
- 26 Cassie A B D, Baxter S. *Trans Faraday Soc*, 1944, 40: 546 ~ 561
- 27 Kim B J, Oh S G, Han M G, Im S S. *Langmuir*, 2000, 16: 5841 ~ 5845
- 28 Xin Lingyun (辛凌云), Zhang Xiaogang (张校刚). *Acta Polymerica Sinica (高分子学报)*, 2005, (3): 437 ~ 441
- 29 Biggs S, Walker L M, Kline S R. *Nano Lett*, 2002, 2: 1409 ~ 1412
- 30 MacDiarmid A G, Chiang J C, Richter A F. *Synth Met*, 1987, 18: 285 ~ 290
- 31 Cao Y, Li S, Xue Z, Guo D. *Synth Met*, 1986, 16: 305 ~ 315

- 32 Laska J, Widlarz J. *Polymer*, 2005, 46 : 1485 ~ 1495
- 33 Zhang W J, Feng J, MacDiarmid A G, Epstein A J. *Synth Met*, 1997, 84 : 119 ~ 120
- 34 Wei Y, Tang X, Sun Y, Focke W W. *J Polym Sci A Polym Chem*, 1989, 27 : 2385 ~ 2396
- 35 Pouget J P, Józefowicz M E, Epstein A G, Tang X, MacDiarmid A G. *Macromolecules*, 1991, 24 : 779 ~ 789
- 36 Yang Y, Wan M. *J Mater Chem*, 2002, 12 : 897 ~ 901

STUDIES ON THE MICRO/NANO-STRUCTURED POLYANILINE AND ITS WETTABILITY

DING Hangjun^{1,2}, ZHU Changjin¹, ZHOU Zhiming¹, WAN Meixiang²

⁽¹⁾ School of Chemical Engineering and Environment, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081)

⁽²⁾ Beijing National Laboratory for Molecular Science, Organic Solid Laboratory, Center for Molecular Science,
Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080)

Abstract Micro/nano-structures of salicylic acid (SA) doped polyaniline (PANI) deposited on a glass substrate were prepared by a template-free method associated with a deposition process. It is found that the morphology and wettability of the PANI-SA deposited on the substrate are affected by the molar ratio of dopant to aniline (An) and deposition time. A highly hydrophobic surface with a water contact angle of 148° is constructed by the co-existence of microspheres and nanofibers prepared at the reaction time of 60 min and $[SA]/[An] = 1:1$. It originates from the contribution of the air trapped in the inter-space of rough surface aggregated by micro/ nano-structures. The molecular structure characterized by FTIR and UV-Visible shows that the product obtained in the initial stage of polymerization is oligoaniline, while the final product is identical to the emeraldine salt form of PANI.

Key words Polyaniline, Salicylic acid, Template-free method, Deposition polymerization, Wettability