

苯胺与吡咯共聚物空心球的自组装制备及性能*

吕秋丰** 张佳音 何志伟

(福州大学材料科学与工程学院 福州 350108)

摘 要 以碱性溶液为反应介质,苯胺和吡咯为单体,采用稀释聚合法制备苯胺-吡咯共聚物自组装空心微球.研究了搅拌条件、共聚单体摩尔比、聚合反应介质和聚合时间对共聚物形貌的影响.采用扫描电子显微镜、透射电子显微镜、红外光谱、广角X射线衍射、热重分析仪和四探针技术表征了共聚物的形貌、结构和性能.研究表明,聚合反应条件对共聚物的形貌有重大影响,通过调整聚合反应条件,可以实现共聚物形貌的有效调控.共聚单体总摩尔浓度为0.05 mol/L,氨水溶液作为反应介质,在静态条件下反应24 h可以得到尺寸均一、平均外直径为610~863 nm,壳厚144~162 nm的自组装共聚物空心微球.同时,研究了共聚物对银离子的吸附性能,结果表明共聚物对银离子有还原作用,吸附后共聚物表面有纳米银的生成.

关键词 苯胺-吡咯共聚物,自组装,空心球,稀释聚合法,吸附性能

微/纳米尺寸导电聚合物空心球由于其在微胶囊包覆、药物释放与传递、微反应器和生物传感器等领域具有广阔的应用前景而引起人们的广泛关注^[1-6].其中,聚苯胺和聚吡咯空心球通常由模板法制备^[1,2,7-9],该方法可以通过选取合适的模板来实现空心球尺寸的有效控制.然而模板的制备和去除使得空心球的制备过程繁杂,而且会造成实验重现性差、模板去除后空心球结构会遭到破坏等缺点.Wan等通过掺杂剂(如水杨酸^[10,11]、 β -萘磺酸^[12]、全氟辛磺酸^[13])或单体盐所形成的胶束作用实现聚苯胺的软模板法自组装法制备.近来,他们在既无任何掺杂剂又无硬模板的条件下,以过硫酸铵为氧化剂直接氧化聚合制备出导电聚间甲基苯胺空心微球^[14],该无模板法简单易行,利于导电聚合物及其衍生物微/纳米结构的大量制备.而聚吡咯空心胶囊则可以在壳聚糖存在下由一步法制备得到^[15,16].为了提高聚苯胺的导电性能,上述空心球的制备通常是在低pH值,即酸性介质中进行.然而,Zhang等^[17,18]发现在无有机酸或其他酸存在下,以氢氧化钠水溶液为反应介质也可得到聚苯胺及其衍生物空心球.近来,我们发现吡咯单体在氢氧化钠水溶液中聚合可以获得直径为58~185 nm的聚吡咯纳米颗粒^[19].碱性介质对苯胺和吡咯的共聚产物的影响,由于苯胺和吡咯的共聚物结构不同于它们各自的均聚物

而引起人们的关注.目前,反向乳液聚合^[20]、模板聚合^[21,22]、化学^[23-25]及电化学^[26,27]氧化聚合已用于苯胺-吡咯共聚物的合成.我们采用静态聚合法,在不同反应介质中制备了纳米结构苯胺-吡咯共聚物^[28],然而该共聚物空心球的制备报道很少^[21],特别是在无掺杂剂条件下,对于自组装苯胺-吡咯共聚物空心微球的制备鲜见报道.因此,本研究将碱性聚合介质应用于苯胺和吡咯单体的共聚合,由稀释聚合法^[29,30]制备自组装苯胺-吡咯共聚物空心微球,并研究共聚物的银离子吸附性能.

1 实验部分

1.1 主要试剂与仪器

苯胺(ANI),过硫酸铵、氨水、浓盐酸、氢氧化钠、*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)、二甲基亚砜(DMSO)、甲酸、浓硫酸、硝酸银、氯化钾、铬酸钾均为分析纯,吡咯(PY)和1-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)为化学纯,购自国药集团化学试剂有限公司.采用扫描电子显微镜(SEM, Philips-FEI公司XL30)、透射电子显微镜(TEM, JEM-2010, Jeol)、傅立叶红外光谱仪(FTIR 5700, Nicolet)、广角X射线衍射仪(Ultima III, Rigaku)等分析产物的形貌和结构.采用美国TA公司Q600SDT型热分析系统在氮气气氛中对样品进行热重分析.将共

* 2011-06-07 收稿,2011-07-21 修稿;福州大学科技发展基金(基金号 2009-XQ-03)资助项目; ** 通讯联系人, E-mail:

qiufenglv@163.com; qiufenglv@fzu.edu.cn

doi:10.3724/SP.J.1105.2012.11190

聚物粉末压制直径为 15 mm, 厚度为 2 mm 的薄片, 采用四探针测试仪 (SX1934 (SZ-82) 型, 苏州仪器厂) 在 20℃ 下测定其电导率.

1.2 苯胺-吡咯共聚物的制备

通过改变聚合体系搅拌条件、共聚单体摩尔比、聚合反应介质种类及反应时间制备了一系列苯胺-吡咯 (PACP) 共聚物. 一个典型的共聚物 (PACP(90:10)), 即苯胺与吡咯摩尔比为 90:10) 制备过程是分别准确量取 0.81 mL 苯胺和 0.07 mL 吡咯置于 250 mL 干燥洁净烧杯中, 加入 150 mL 0.1 mol/L 氨水溶液, 将单体混合均匀后在 25℃ 水浴中恒温 0.5 h. 另称取 2.28 g 过硫酸铵溶于 50 mL 0.1 mol/L 氨水溶液中, 过硫酸铵完全溶解后将该溶液在 25℃ 水浴中恒温 0.5 h. 然后将氧化剂溶液加入到单体混合溶液中, 搅拌使反应液混合均匀, 而后在无搅拌条件下继续反应至 24 h. 反应结束, 取 2 mL 反应液至烧杯中以大量蒸馏水终止反应, 静置沉淀后去掉上层清液, 然后再用大量蒸馏水同样方法洗涤多遍, 用以做产物形貌测试. 将剩余溶液过滤, 在 60℃ 下干燥 7 天至恒重, 得共聚物粉末, 其产率为 72.5%.

1.3 苯胺-吡咯共聚物对 Ag(I) 的吸附

移取 25 mL 初始浓度为 50 mmol/L 的硝酸银溶液置于 50 mL 带塞锥形瓶中, 然后准确称取一定量的共聚物吸附剂加入到锥形瓶中, 磁力搅拌 5 min, 而后于 25℃ 下静态吸附至 24 h. 吸附完成

后将溶液过滤, 将滤液置于 50 mL 的酸式滴定管中, 滴入搅拌中的淡黄色氯化钾标准溶液中 (以铬酸钾为指示剂), 当整个溶液呈砖红色时, 到达滴定终点.

2 结果与讨论

2.1 共聚物的形貌及形成机理

2.1.1 搅拌条件的影响

在不同搅拌条件下, 苯胺与吡咯单体摩尔比为 90:10, 共聚单体总摩尔浓度为 0.05 mol/L, 25℃ 反应 24 h 制备的苯胺-吡咯共聚物 (PACP(90:10)) 的形貌如图 1 所示. 由图 1(a) 可看出, 以 0.1 mol/L 氨水溶液为反应介质时, 在磁力搅拌条件下得到的共聚产物为棒状、片状以及大小不一颗粒的混合物, 即无定型结构. 然而在静态条件下可以大量得到尺寸均一、平均直径为 1.45 μm 的共聚物微球 (图 1(b)), 而且还可以看出, 共聚物微球的外壳是由长约 200 nm, 厚 70 nm 的纳米片状结构自组装而成. 透射电子显微镜的进一步分析表明, 所得共聚物绝大部分为外直径为 610 ~ 863 nm, 壳厚 144 ~ 162 nm 的完整空心球 (图 1(c)), 但是部分空心球的外壳较厚. 自组装 PACP 微球的成功制备表明, 在聚合体系中无外加模板、掺杂剂或表面活性剂存在时, 静态聚合条件可以实现聚合物的形貌的可控性^[31].

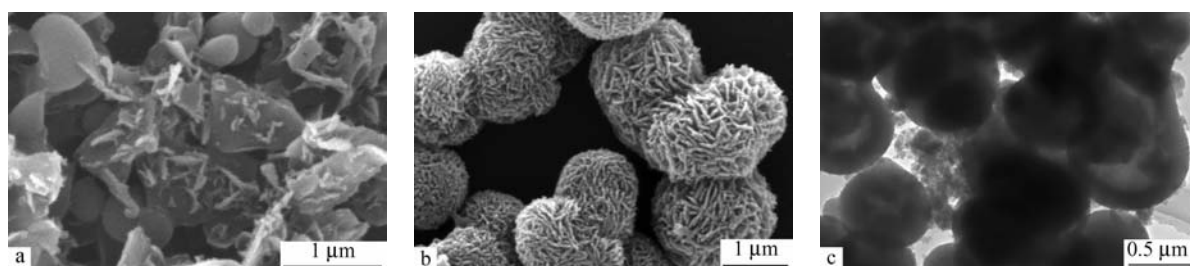


Fig. 1 SEM (a,b) and TEM (c) images of PACP (90:10) copolymers prepared under magnetic stirring (a) and without stirring (b,c) in $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ solution at 25℃ for 24 h

自组装苯胺-吡咯共聚物微球的形成可能是因为静态条件下, 当过硫酸铵溶液加入到苯胺和吡咯单体的混合液中后, 共聚反应发生在单体和水溶液的界面上; 在聚合反应初期, 通过均相成核生成共聚物初生纳米纤维, 而后随时间延长增长成为纳米纤维. 由于在静态聚合过程中异相成核被抑制, 共聚物纳米纤维在增长的同时发生自组装, 最终组装成为共聚物微球^[32]. 然而, 在聚合

体系存在机械搅拌时, 机械搅拌会打断自组装过程的进行、影响成核过程并引发聚集现象^[33], 初生纤维很可能成为“核”, 并进一步增长, 使得最终产物为共聚物粒子和无定型结构. 因此在稀释聚合中静态过程有利于共聚物自组装过程的进行.

2.1.2 聚合单体摩尔比的影响

共聚单体摩尔比也是影响共聚物形貌、结构

及性能的重要因素. 图 2 是以 0.1 mol/L 氨水溶液为反应介质, 单体总摩尔浓度为 0.05 mol/L, 在静态条件下制备的聚苯胺(PANI)、聚吡咯(PPY)以及苯胺与吡咯摩尔比分别为 50:50 和 10:90 时共聚物的形貌图. 由图 2(a)可知, 所得聚苯胺主要为平均直径约 200 nm, 长度为 2~5 μm 的纤维结构, 而聚吡咯则为平均直径为 170 nm 的颗粒(图 2(d)), 而且团聚较为明显. 当苯胺与吡咯摩尔比为 50:50 时, 共聚物的形貌发生了很大变化, 产物为直径大小不一、表面光滑的球状颗粒(图 2(b)). 二者摩尔比为 10:90 时所得共聚物为无规则小颗粒, 这些小颗粒团聚在一起(图 2(c)). 综

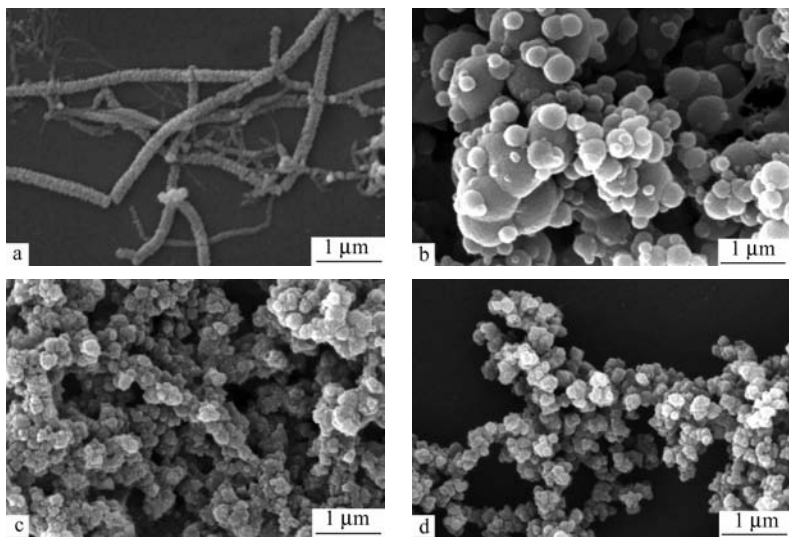


Fig. 2 SEM images of the polymers prepared in $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ solution at 25°C for 24 h with different ANI:PY molar ratios: (a) 100:0 (PANI), (b) 50:50, (c) 10:90 and (d) 0:100 (PPY)

2.1.3 聚合反应介质的影响

分别选用去离子水、NaOH 水溶液和盐酸水溶液为聚合反应介质替代氨水溶液, 在静态条件下制得的共聚物的形貌如图 3 所示. 从图 3(a)可以看出, 在去离子水介质中得到大小不一的 PACP (90:10) 共聚物颗粒; 而以 0.1 mol/L NaOH 水溶液为反应介质时, 可获得直径约 3.5~4.3 μm 、表面似羊毛状的共聚物微球(图 3(b)). TEM 的结果表明所得 PACP 微球为实心球(图 3(c)), 而且微球的外壳是由平均直径为 82 nm 的纳米纤维自组装而成(图 3(d)), 这与 NaOH 水溶液介质中制备的聚苯胺和聚吡咯的形貌均不相同^[17,36], 由此也可说明该研究所得产物为共聚物. 以 1 mol/L 盐酸水溶液为反应介质时, 所得产物为平均直径为 55 nm、长度为 220 nm 至 1.33 μm 的共聚物纳米纤维(图 3(e)). 然而 Guo 等^[36]的研究

合图 1 和图 2 的结果可知, 共聚单体摩尔比对其聚合产物的形貌有巨大影响, 苯胺链节为主的聚合产物趋于纤维状结构, 而吡咯链节为主的聚合产物则为颗粒状结构, 这是因为苯胺单体具有形成聚合物纳米纤维的特性^[34], 而聚吡咯通常为颗粒^[19]. 同时, 形貌随共聚单体摩尔比的变化说明共聚物的结构也在随之变化, 也证明苯胺和吡咯单体在碱性介质中可以发生共聚反应, 这与文献报道的这二种单体可以在不同种类介质中发生共聚反应的结果相同^[35]. 因此, 为了有效控制 PACP 共聚物的形貌, 获得空心球结构, 在后续研究中我们选取苯胺与吡咯摩尔比为 90:10.

表明在氨水溶液中制备的苯胺的均聚物为纳米棒状粒子、微棒状产物, 或表面光滑的聚合物球, 由此说明通过优选聚合反应介质可以很好地调控 PACP 共聚物的形貌.

2.1.4 聚合反应时间的影响

聚合反应时间也是影响 PACP 共聚物空心球的一个重要因素. 由图 4 可以看出, 共聚物的形貌依赖于聚合反应时间, 在反应进行至 0.4 h 时, 产物为自组装片状结构和不完整微球的混合物(图 4(a)). 随时间增长至 1 h 时, 片状结构所占份数减少, 外直径为 1.5 μm 完整的空心球含量急剧增加(图 4(b)). 聚合时间继续延长至 2、4 和 12 h 时, 片状结构消失, PACP 共聚物空心球的外直径分别逐渐增长为 1.7(图 4(c)), 2.0(图 4(d)) 和 2.7 μm (图 4(e)). 因此聚合反应时间的延长, 有利于获得大小均一的共聚物空心球.

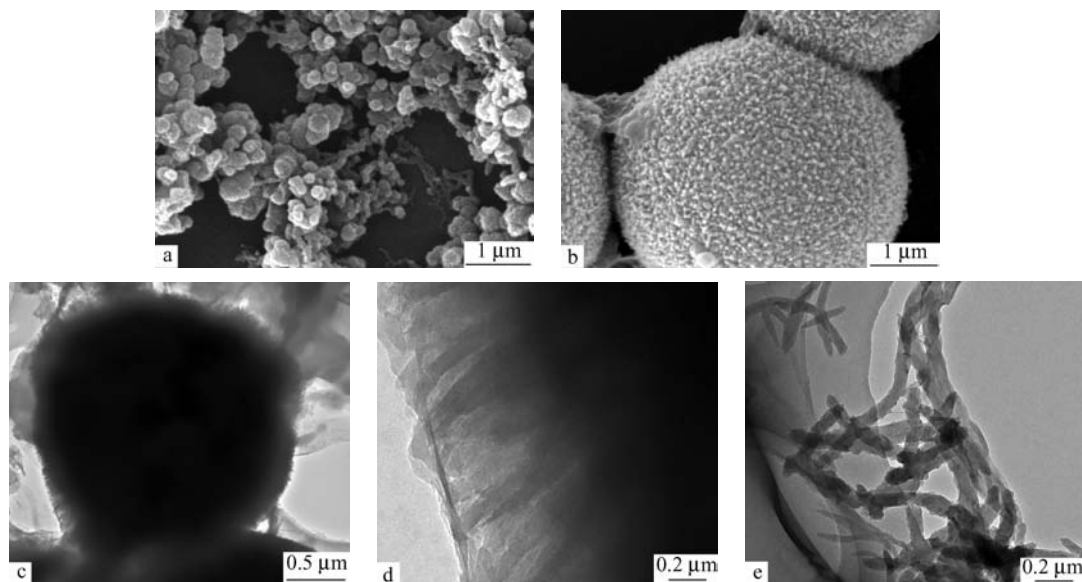


Fig. 3 SEM (a,b) and TEM (c,d,e) images of PACP (90:10) copolymers prepared at 25°C for 24 h in different reaction media: (a) deionized water, (b,c,d) NaOH and (e) HCl

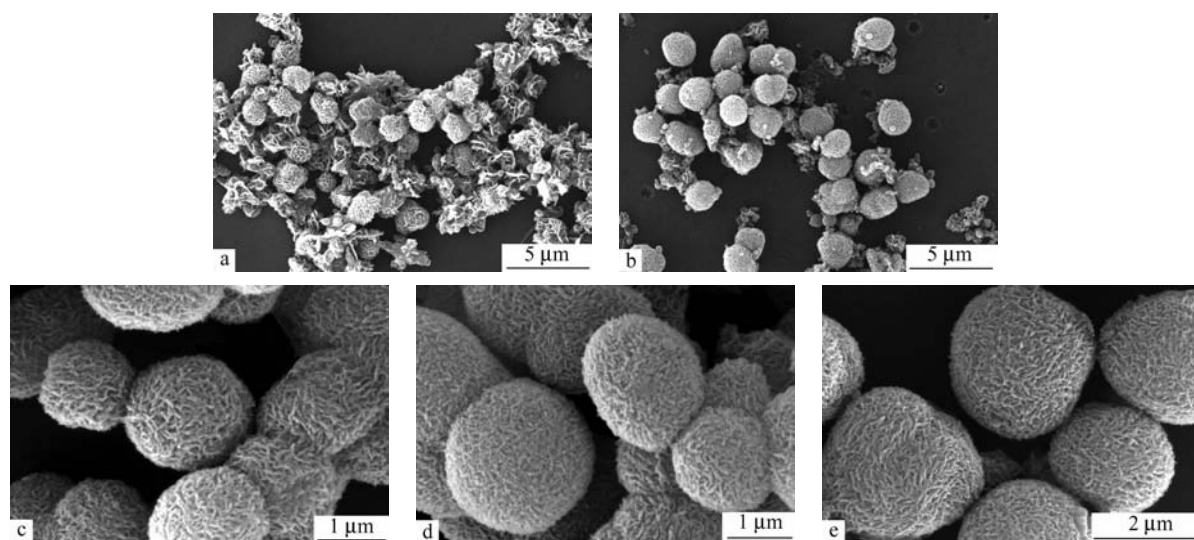


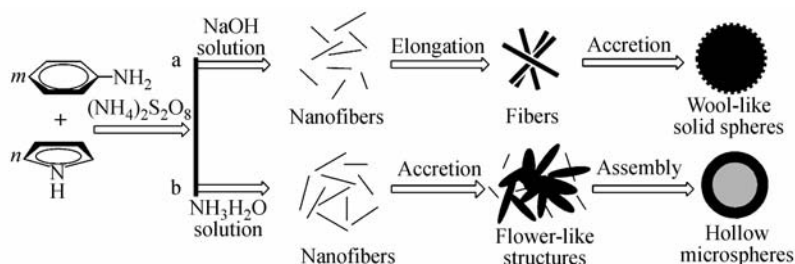
Fig. 4 SEM images of PACP (90:10) hollow spheres prepared in $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ solution at 25°C under different polymerization times: (a) 0.5 h, (b) 1 h, (c) 2 h, (d) 4 h and (e) 12 h

由以上分析可知,以氨水溶液为反应介质时,可以大量获得自组装 PACP (90:10) 共聚物空心球,其形成机理可能是与单体的性质、反应液的初始 pH 值以及反应过程中 pH 值的变化有关.通常,为了提高聚苯胺的导电性能,苯胺单体的聚合均在酸性介质,即低 pH 值条件下进行,苯胺首先被质子化并转化为苯胺正离子,而后继续聚合为掺杂态聚苯胺^[32].当以 NaOH 溶液为聚合反应介质时,苯胺的质子化受到抑制.随着过硫酸铵溶液的加入,聚合反应在中性的苯胺单体分子间进行^[32,37],从而所得聚苯胺的形貌与酸性条件下不

同(示意图 1(a)).然而,不同 pH 值聚合反应介质对吡咯聚合产物的形貌影响很小^[19,38].因此,在碱性介质中制得的苯胺与吡咯共聚物的形貌必然与聚苯胺和聚吡咯两种均聚物不同.氨水溶液为反应介质时,随氧化剂过硫酸铵的加入,在几分钟内反应液的 pH 值迅速由 11.1 降至 7.0,并由无色变为褐色.反应 0.5 h 后,得到自组装片状结构和不完整微球的混合物(图 4(a)).这是因为苯胺单体的氧化聚合具有形成纳米纤维的特性^[34],在共聚反应的初始首先生成初生共聚物纳米纤维,进而增长为纳米纤维;同时自组装成为片

状结构共聚物. 随反应的持续进行, 这些片状结构和新生成的纳米纤维共同自组装成为共聚物空心球(示意图 1(b)). 由于共聚物自组装微球不能在非常短的时间内完成, 所以在反应进行到 0.5 ~ 1 h 时, 产物是自组装片状结构和不完整微球

的混合物. 随着聚合中自组装过程的持续可得到完整、尺寸分散均一的共聚物空心球. 因此 12 ~ 24 h 的反应时间利于共聚物空心球的形成和稳定存在.



Scheme 1 Schematic illustration of the possible formation mechanism of PACP copolymers with different morphologies

2.2 共聚物的结构

PACP (90:10) 共聚物及其 2 种均聚物的典型红外光谱和广角 X 射线衍射如图 5 所示. 由图 5(a) 可以看出, 聚苯胺的红外谱图在波数为 1585、1508、1298 和 1151 cm^{-1} 处出现特征吸收峰^[35,37], 在波数为 1556、1479、1198、1047 和 926 cm^{-1} 处则出现聚吡咯的特征吸收峰^[39]. 对于 PACP 共聚物, 谱图中 1700 cm^{-1} 左右弱的吸收峰归结于 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动, 表明聚吡咯链节被轻微的过氧化^[28]. 位于 1639 cm^{-1} 的峰是吩嗪状结构中碳碳双键的伸缩振动特征吸收峰^[40], 包括碳氮双键的伸缩振动特征吸收峰^[35,41]. 1583 cm^{-1} 处的吸收峰归属于醌环的伸缩峰. 位于 1506 和 1446 cm^{-1} 的是碳碳单键伸缩振动特征吸收峰, 1412 和 1043 cm^{-1} 处是氮氮单键振动特征吸收峰的^[42], 表明聚合反应过程有头-头键接结构的形成^[43]. 位于 1300 cm^{-1} 处峰(苯式-醌式-苯式交替结构中碳氮单键的伸缩振动峰)的强度较酸性条件下制备的聚苯胺弱^[31], 表明碱性介质中制备的聚苯胺氧化态的含量增加.

由图 5(b) 可知, 3 种聚合物均为无定形结构^[39,44]. 聚苯胺在 2θ 为 20.3°、25.5° 处出现 2 个衍射峰, 分别归属于聚苯胺链节上平行和垂直的重复单元结构^[44]. 聚吡咯在 2θ 为 26.1° 处出现 1 个衍射峰, 与其链节的层状有序结构有关. 而 PACP 共聚物仅在 2θ 为 19.3° 处出现 1 个较强的衍射峰, 对应于共聚物中聚苯胺链节的有序性. 这也说明 PACP 共聚物的结构与其二种均聚物相比发生了较大变化.

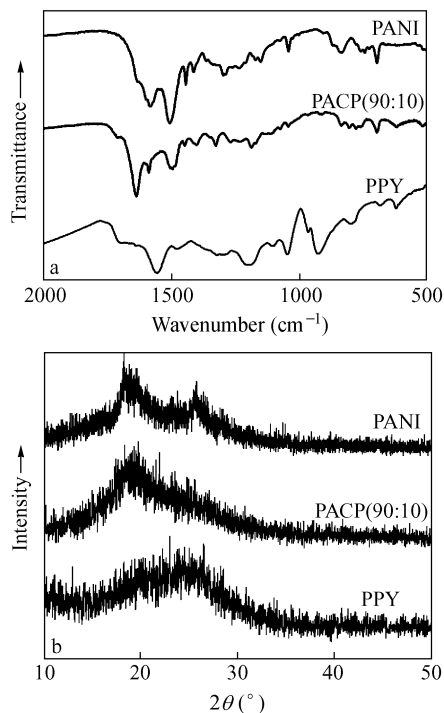


Fig. 5 FTIR spectra (a) and wide-angle X-ray diffractograms (b) of polyaniline (PANI), PACP (90:10) copolymer and polypyrrole (PPY) prepared in $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ solution at 25°C for 24 h

2.3 共聚物的性能

2.3.1 溶解性能

苯胺-吡咯共聚物 (90:10) 及其 2 种均聚物在 NMP、甲酸 (formic acid)、DMF、DMSO、以及浓硫酸溶液中的溶解情况和溶液颜色如表 1 所示. 可以看出, 聚苯胺在 5 种溶剂中均可以溶解, 但是溶液的颜色不同. 这是因为溶剂分子与聚苯胺分子链的相互作用不同, 使得聚苯胺分子链呈现不

同的构象所致^[44]. 聚吡咯在以上溶剂中的溶解性能很差, 不溶于 NMP、DMF 和 DMSO, 微溶于甲酸和浓硫酸. 然而二者的共聚物 PACP (90:10) 均溶于以上 5 种溶剂, 而且溶液的颜色均不同于对应

聚苯胺溶液的颜色. 由此说明共聚物的分子链与溶剂分子的相互作用不同, 共轭长度与均聚物也不同. 这些结果也充分说明聚合产物确实是共聚物, 而非二均聚物的混合物.

Table 1 The solubility and solution color of PANI, PACP (90:10) copolymer and PPY in different solvents

Samples	Solubility ^a in solvents and solution color ^b				
	NMP	Formic acid	DMSO	DMF	H ₂ SO ₄
PANI	S (M)	S (DP)	S (OR)	S (DP)	S (DB)
PACP(90:10)	S (DO)	S (DR)	S (DR)	S (DR)	S (BP)
PPY	IS (CL)	SS (Y)	IS (CL)	IS (CL)	SS (DY)

^a Solubility: S = soluble; IS = insoluble; SS = slightly soluble; ^b Solution color: M = magenta; BP = dark purple; OR = orange red; DB = dark black; DO = deep orange; DR = dark red; CL = colourless; Y = yellowish; DY = deep yellow

2.3.2 热性能

图 6 为 PACP 共聚物空心球及聚苯胺、聚吡咯的热重分析曲线. 可以看出, 聚苯胺的热稳定性较好, 在 180℃ 时开始失重, 达到 350℃ 时分解速度最快, 当加热到 800℃ 时, 共聚物的残碳率为 38.9%. 从图中可以看到, 聚吡咯的热稳定性最差, 温度在 150℃ 附近, PPY 粉末开始出现失重, 温度在 200℃ 以后, 失重趋势减缓, 到 320℃ 以后失重速率开始明显加快, 当温度达到 600℃ 时, 产品的重量只剩下原来的 34.2%. 然而对于 PACP 共聚物在温度接近 100℃ 时, 共聚物中吸附的水份及其结合水开始挥发. 达到 240℃ 时, 共聚物开始分解, 共聚物的失重主要是升温过程中小分子的脱除, 这可能是因为碱性条件下制备的共聚物分子量不够高, 致使其热稳定性有所降低. 当加热到 800℃ 时, 共聚物的残碳率为 45.6%, 高于其相应的 2 种均聚物. 由此也说明所得产物并非 2 种均聚物的混合物. 因为热解温度在 1200℃ 以下时炭产物中的氮原子仍然部分保留, 因此该共聚物微球可用以制备用途更加广泛的含氮空心炭微球^[45].

2.3.3 电性能

在室温下由四探针法测得聚苯胺和聚吡咯的电导率分别为 0.040 S/cm 和 0.75 S/cm; 而 PACP (90:10) 共聚物空心球的电导率为 0.0057 S/cm, 低于 2 种均聚物的电导率, 因此其导电性不好, 这是因为在碱性介质中制备的共聚物是脱掺杂状态, 而且由于共聚效应使得共聚物主链的共轭长度减小, 导致共聚物的电导率很低^[35]. 若要提高其导电性, 可以通过酸的再次掺杂来实现.

2.3.4 银离子吸附性能

在 25℃ 时聚苯胺、苯胺-吡咯共聚物和聚吡

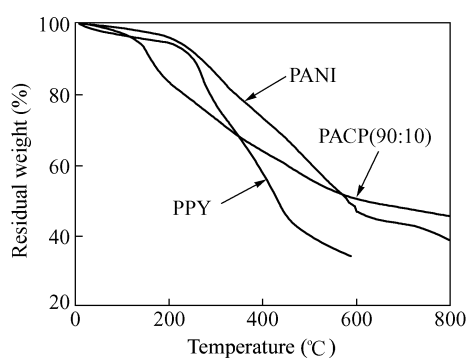


Fig. 6 TGA curves of the PANI, PACP (90:10) hollow spheres and PPY samples

咯 3 种样品 50mg 对 50 mmol/L 的 Ag(I) 吸附 24 h 的吸附容量分别为 302.4、450 和 324 mg/g. 由此可知, 共聚物空心球对 Ag(I) 的吸附效果较好, 这是因为空心球结构具有较大的比表面积, 而且其结构变得疏松, 有利于 Ag(I) 充分地与其共聚物链上的活性点接触, 从而使共聚物对银离子的吸附量提高^[46]. 对吸附产物进一步进行广角 X 射线衍射分析发现, 共聚物空心球吸附银离子后的产物中有单质银的生成. 如图 7(a) 所示, 吸附银后产物的 X-射线衍射曲线中除了非晶态聚合物的峰外, 在 2θ 角为 38.10°、44.24°、64.4°、77.3° 处都出现了一组衍射锐峰, 分别对应于金属银晶体 (111)、(200)、(220) 和 (311) 晶面的衍射 (PDF card no. 65-2871), 这表明样品为单质银. 这说明苯胺-吡咯共聚物空心球对 Ag(I) 的吸附过程中存在着氧化还原反应, Ag(I) 在共聚物空心球表面上发生了还原而形成单质银, 这也可以由图 7(b) 中吸附银产物的 TEM 结果得到充分证明. 在图 7(b) 中, 直径约为 10~30 nm 的纳米单质银粒子分散在苯胺-吡咯共聚物空心球的

表面,而不是散落在空心球之外.因此,我们认为苯胺-吡咯共聚物空心球对银离子的吸附先是银离子与共聚物主链上的以亚氨基形成络合物,而

后二者之间发生氧化还原反应^[46],银离子在共聚物空心球表面上还原,进而增长成为单质银粒子.

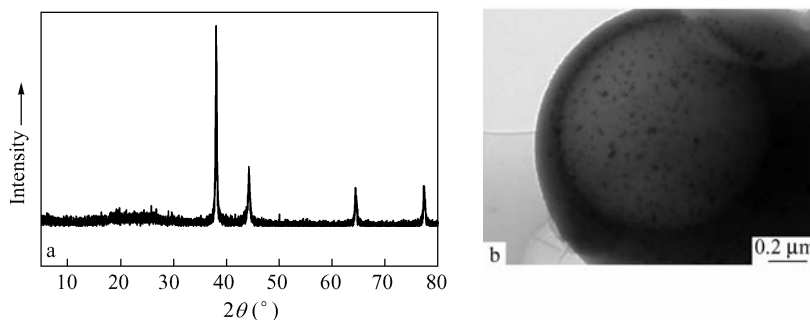


Fig. 7 Wide-angle X-ray diffraction curve (a) and TEM image (b) of PACP hollow spheres adsorbing silver ions

3 结论

采用稀释聚合法,以氨水溶液为反应介质,成功制备了自组装苯胺-吡咯共聚物空心微球.扫描电子显微镜、透射电子显微镜、红外光谱和广角X射线衍射的研究结果表明搅拌条件、共聚单体摩尔比、聚合反应介质及聚合反应时间等对共聚物

的形貌有重要影响.通过优化聚合反应条件,可以实现自组装共聚物空心球的可控性.苯胺和吡咯单体总摩尔浓度为 0.05 mol/L,以氨水溶液作为反应介质时,在静态条件下可以获得尺寸均一的自组装苯胺-吡咯共聚物空心微球;而且共聚物空心微球具有很好的银离子吸附性能.

REFERENCES

- Marinakos S M, Novak J P, Brousseau III L C, House A B, E M Edeki, Feldhaus J C, Feldheim D L. *J Am Chem Soc*, 1999, 121: 8518 ~ 8522
- Niu Z, Yang Z, Hu Z, Lu Y, Han C C. *Adv Funct Mater*, 2003, 13: 949 ~ 954
- Yang X, Dai T, Wei M, Lu Y. *Polymer*, 2006, 47: 4596 ~ 4602
- Feng X, Mao C, Yang G, Hou W, Zhu J. *Langmuir*, 2006, 22: 4384 ~ 4389
- Zhang Y, Xu W, Yao W, Yu S. *J Phys Chem C*, 2009, 113: 8588 ~ 8594
- Zhang J, Wang S, Xu M, Wang Y, Xia H, Zhang S, Guo X, Wu S. *J Phys Chem C*, 2009, 113: 1662 ~ 1665
- Bai M Y, Cheng Y J, Wickline S A, Xia Y. *Small*, 2009, 5: 1747 ~ 1752
- Park M K, Onishi K, Locklin J, Caruso F, Advincula R C. *Langmuir*, 2003, 19: 8550 ~ 8554
- Liu X, Wu H, Ren F, Qiu G, Tang M. *Mater Chem Phys*, 2008, 109: 5 ~ 9
- Zhang L, Wan M, Wei Y. *Macromol Rapid Commun*, 2006, 27: 888 ~ 893
- Zhang L, Wan M X. *Adv Funct Mater*, 2003, 13: 815 ~ 820
- Wei Z, Wan M. *Adv Mater*, 2002, 14: 1314 ~ 1317
- Zhu Y, Hu D, Wan M, Jiang L, Wei Y. *Adv Mater*, 2007, 19: 2092 ~ 2096
- He Haiyong (何海勇), Zhu Ying (朱英), Li Xin (李昕), Wang Qibao (王启宝), Wan Meixiang (万梅香), Jiang Lei (江雷). *Acta Polymerica Sinica* (高分子学报), 2008, (12): 1181 ~ 1184
- Cheng D, Xia H, Chan H S O. *Langmuir*, 2004, 20: 9909 ~ 9912
- Yang X, Lu Y. *Polymer*, 2005, 46: 5324 ~ 5328
- Wang X, Liu N, Yan X, Zhang W, Wei Y. *Chem Lett*, 2005, 34: 42 ~ 43
- Jin E, Bian X, Lu X, Kong L, Wang C, Zhang W. *Mater Chem Phys*, 2010, 120: 336 ~ 340
- Lü Qiufeng (吕秋丰), Weng Zhiyong (翁志勇). *Acta Polymerica Sinica* (高分子学报), 2009, (6): 513 ~ 519
- Palaniappan S, Sydul S B, Srinivas P. *J Appl Polym Sci*, 2010, 115: 1695 ~ 1701
- Zhou C, Han J, Song G, Guo R. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2008, 46: 3563 ~ 3572
- Li X, Zhang X, Li H. *J Appl Polym Sci*, 2001, 81: 3002 ~ 3007
- Zhang A, Wang L, Zhang L, Zhang Y. *J Appl Polym Sci*, 2010, 115: 1881 ~ 1885
- Kim J W, Cho C H, Liu F, Choi H J, Joo J. *Synth Met*, 2003, 135-136: 17 ~ 18

- 25 Stejskal J, Trchová M, Ananieva I A, Janča J, Prokeš J, Fedorova S, Sapurina I. *Synth Met*, 2004, 146: 29 ~ 36
- 26 Sari B, Talu M. *Synth Met*, 1998, 94: 221 ~ 227
- 27 Fusalba F, Bélanger D. *J Phys Chem B*, 1999, 103: 9044 ~ 9054
- 28 Lü Qiufeng(吕秋丰), Cheng Xiansu(程贤甦). *Polym Mater Sci Eng(高分子材料科学与工程)*, 2010, 26(1): 19 ~ 21; 25
- 29 Chiou N R, Epstein A J. *Synth Met*, 2005, 153: 69 ~ 72
- 30 Chiou N R, Epstein A J. *Adv Mater*, 2005, 17: 1679 ~ 1683
- 31 Lü Q F, Wang C Y, Cheng X S. *Microchim Acta*, 2010, 169: 233 ~ 239
- 32 Stejskal J, Sapurina I, Trchová M, Konyushenko E N, Holler P. *Polymer*, 2006, 47: 8253 ~ 8262
- 33 Li D, Kaner R B. *J Am Chem Soc*, 2006, 128: 968 ~ 975
- 34 Huang J, Kaner R B. *Angew Chem Int Ed*, 2004, 43: 5817 ~ 5821
- 35 Lim V W L, Kang E T, Neoh K G, Ma Z H, Tan K L. *Appl Surf Sci*, 2001, 181: 317-326
- 36 Zhou C, Han J, Song G, Guo R. *Eur Polym J*, 2008, 44: 2850 ~ 2858
- 37 Zhang X, Kolla H S, Wang X, Raja K, Manohar S K. *Adv Funct Mater*, 2006, 16: 1145 ~ 1152
- 38 Lehr I L, Quinzani O V, Saidman S B. *Mater Chem Phys*, 2009, 117: 250 ~ 256
- 39 Lü Q F. *Microchim Acta*, 2010, 168: 205 ~ 213
- 40 Stejskal J, Sapurina I, Trchová M, Konyushenko E N. *Macromolecules*, 2008, 41: 3530 ~ 3536
- 41 Trchová M, Šeděnková I, Konyushenko E N, Stejskal J, Holler P, Čirić-Marjanović G. *J Phys Chem B*, 2006, 110: 9461 ~ 9468
- 42 Venancio E C, Wang P, MacDiarmid A G. *Synth Met*, 2006, 156: 357 ~ 369
- 43 Yan Xue(闫雪), Liu Na(刘娜), Jin E(金娥), Wang Xing(王兴), Zhang Wanjin(张万金). *Chem J Chinese Universities(高等学校化学学报)*, 2007, 28(2): 391 ~ 393
- 44 Lü Q F, Huang M R, Li X G. *Chem- Eur J*, 2007, 13: 6009 ~ 6018
- 45 Lin L, Niu H, Zhang M, Song W, Wang Z, Bai X. *Appl Surf Sci*, 2008, 254: 7250 ~ 7254
- 46 Li X G, Liu R, Huang M R. *Chem Mater*, 2005, 17: 5411 ~ 5419

SELF-ASSEMBLY PREPARATION AND PROPERTIES OF POLY(ANILINE-*co*-PYRROLE) HOLLOW SPHERES

Qiu-feng Lü, Jia-yin Zhang, Zhi-wei He

(College of Materials Science and Engineering, Fuzhou University, Fuzhou 350108)

Abstract Self-assembled poly(aniline-*co*-pyrrole) (PACP) hollow spheres were prepared *via* dilute polymerization under an unstirred condition using ammonia as a polymerization medium. The morphology of the PACP copolymers was studied by choosing several important parameters such as stirring condition, comonomer molar ratio, synthetic media and polymerization time. The morphology, structure and properties of the PACP copolymer spheres were characterized by scanning electron microscopy, transmission electron microscopy, FTIR, wide angle X-ray diffraction, thermogravimetric analysis and four-probe technique. It was found that the above-mentioned polymerization conditions had important influence on the morphology of the PACP copolymers. The polymerization parameters could be used to guide the PACP copolymer morphology from flower-like structures to hollow spheres in polymerization process. Uniform self-assembled PACP copolymer hollow spheres with outer diameter and shell thickness of 610 ~ 863 nm and 144 ~ 162 nm, respectively, formed under the optimal polymerization conditions of an unstirred condition, comonomer concentration of 0.05 mol/L in ammonia solution for 24 h. Moreover, the Ag(I) ions adsorbability of the PACP copolymer spheres was examined. TEM and wide angle X-ray diffraction results showed that silver nanoparticles with 10 ~ 30 nm size were homogeneously dispersed in the PACP copolymer hollow spheres after adsorption, indicating that the copolymer spheres would have reactive adsorbability of Ag(I) ions.

Keywords Poly(aniline-*co*-pyrrole), Self-assembly, Hollow spheres, Dilute polymerization, Adsorption property