

具有伸展链构象聚苯胺/蒙脱土混杂纳米复合物的合成与表征*

吴秋菊 薛志坚 漆宗能** 王佛松

(中国科学院化学研究所工程塑料国家重点实验室 北京 100080)

摘 要 报道了具有聚苯胺伸展链构象的聚苯胺/粘土(PAn/MMT)混杂纳米复合物的合成与表征. 用插层聚合的方法将聚苯胺分子链嵌入层状蒙脱土的片层之中, 从而得到一种高电导率的聚苯胺/层状硅酸盐混杂纳米复合物. 通过 X-射线衍射(XRD), 付立叶红外(FT-IR), 四探针电导率测量以及定性和定量的电子光谱分析等手段对产物进行了表征, 结果表明, 90%以上的聚苯胺的分子链被插入蒙脱土的片层中间. 由于聚苯胺分子链在受限的纳米空间生成, 聚苯胺以伸展的单分子链构象存在. 该构象在苯胺的通常聚合中不可能生成. 通过对聚合过程进行吸收光谱监测, 发现该聚合是扩散控制过程.

关键词 聚苯胺, 伸展链构象, 插层聚合

插层聚合(intercalative polymerization)是指将单体插入层状或多孔状无机物的片层或孔隙之间, 从而得到无机/有机混杂复合物. 许多无机化合物如硅酸盐类, 磷酸盐类, 石墨, 金属氧化物, 硫化物, 氧氯化物等具有典型的层状结构, 而且其层间距通常处于分子尺寸, 因而理论上可以实现无机相与有机相在分子水平或者纳米水平的复合, 从而赋予该类插层复合物(intercalated composite)以新的优良性能. 由于共轭聚合物如聚苯胺, 聚吡咯, 聚噻吩等通常具有较高的电导率, 在诸如抗静电、电致变色、电极材料等诸多方面有着优良的应用前景, 因而近来关于导电聚合物/无机物插入型混杂纳米复合物的研究受到越来越多的科学工作者的关注. 一些导电聚合物已经被成功地插入无机层状物质的层间, 如 polyaniline/ MoO_3 ^[1], polyaniline/ $\text{H}_2\text{O}_2\text{PO}_4$ ^[2], polyaniline/ V_2O_5 ^[3], polypyrrole/mordenites, polythiophene/mordenites等^[4]. 许多相应的新的优良性能也已见诸报道, 如在 polypyrrole/mica-type silicate 体系^[5]中, 平行($\sigma_{\parallel}$)与垂直方向($\sigma_{\perp}$)的直流电导率的各向异性($\sigma_{\parallel}/\sigma_{\perp}$)可高达 10^3 , 当 PAn/ MoO_3 复合物作锂离子二次电池的阴极时, 电池容量和可逆性能都得到提高. 但是由于该类多相聚合体系的复杂性, 许多有关结构和性能的问题尚待解决^[6], 而有关这方面定量的研究报道较少.

本文采用蒙脱土(montmorillonite, MMT)作为主体, 与其它层状无机物相比, 蒙脱土具有如下优点: (1)蒙脱土是一种天然矿物, 是由硅氧四面体和铝氧八面体堆积而形成的一种层状结构, 层间通常靠吸附阳离子来维持电荷平衡. 对于钠蒙脱土而言, 苯胺单体容

* 1998-06-10 收稿, 1998-10-10 修稿; 国家自然科学基金资助项目(基金号 59543005); ** 通讯联系人

易通过离子交换进入蒙脱土的层间,而且由于蒙脱土与苯胺间形成配位作用,插在层间的单体很难重新脱离^[7]。(2)MMT 是一种不具有氧化性质的惰性主体,因而被插入到层间的苯胺单体的聚合可以根据需要人为控制;(3)蒙脱土是一种二维有序的层状结构,单体插入层间之后,引发剂仍能进入并且在层间引发聚合,这对于控制和监测聚合过程研究聚合机理尤为重要。而对于三维有序的无机主体来说,类似的方法并不可行。这是由于单体已将无机通道堵塞,外加的引发剂分子很难通过扩散深入通道引发聚合。由此可见,蒙脱土这些结构方面的优点有助于我们排除一些存在于其它体系的复杂因素的干扰,定量地研究混杂复合物的结构以及从分子水平探讨插层聚合的反应机理。

1 实验部分

1.1 原料

盐酸、氯化钠、过硫酸铵为分析纯;苯胺为分析纯,使用前经减压蒸馏;钠蒙脱土为工业品,阳离子交换容量为 80meq/100g,粒径为 40 μ m,使用前经饱和氯化钠溶液洗涤多次。

1.2 仪器

红外吸收谱由 Perkin-elmer 2000 红外记录分析仪,经 KBr 压片法得;X-射线衍射谱由 Rigaku D/MAX/2400 X-射线衍射分析仪测得;在 UV-PC2 光谱分析仪上测得紫外-可见吸收谱;在 Shimadzu UV3100 光谱分析仪上测得紫外-可见-近红外吸收谱;用四探针法进行电导率测量。

1.3 合成

将 5g 钠蒙脱土分散到 250mL 去离子水中,80 $^{\circ}$ C 搅拌 2h,然后加入 1mL 苯胺,0.02mol HCl,在 80 $^{\circ}$ C 搅拌 6h 后,用大量去离子水洗涤多次,降至室温后,用 HCl 调节 pH 值至 2,然后加入 0.8g(0.0035mol)过硫酸铵((NH₄)₂S₂O₈),在电磁搅拌下聚合(0~5 $^{\circ}$ C 时,聚合 18h,室温时聚合 11h,45 $^{\circ}$ C 时聚合 8h),经过滤,洗涤,真空干燥得墨绿色粉末产物。

2 结果与讨论

2.1 结构与表征

PAn/MMT 混杂复合物的合成经过两个主要步骤,即苯胺单体的插入和单体的层间聚合,其示意图见图 1。

单体的插入过程中过量的苯胺阳离子(An⁺)的加入使 An⁺能够完全取代 Na⁺。经过去离子水的多次洗涤,离心,在最终的洗涤残液的紫外吸收光谱中,苯胺的特征振动(280nm, $n-\pi^*$)已经消失(图 2 curve e),表明所有游离的 An⁺ 都已经被除去。收集所有的洗涤残液,用定量紫外吸收光谱(先做出苯胺吸收度-浓度的工作曲线)检测分析其中苯胺的含量,可得苯胺的饱和插入量是蒙脱土的 6.8wt%,该值略低于根据蒙脱土阳离子交换容量(CEC=80meq/100g)所计算得出的值(7.36wt%)。所存在的差异可能是由于较慢的动力学扩散的限制,或者是两种检测方法的系统误差所致(离子交换容量是经化学滴定得到,而本文所采取的为光学吸收法,故彼此可能存在系统误差)。

为了研究在聚合环境中已插入的苯胺单体是否能够脱离无机主体的束缚,我们将洗

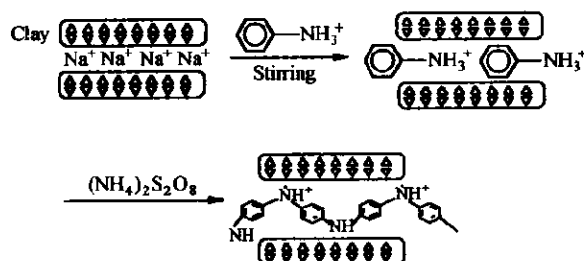


Fig. 1 Schematic structure of the synthesis of PAN/MMT nanocomposite

涤干净的 An/MMT 分散到 400mL 去离子水中,用盐酸调节酸度至 pH 值为 2,在室温下电磁搅拌 11h,然后通过紫外吸收光谱检测其离心液中苯胺的含量图 2, curve d), 我们发现只有少量的单体(占有已插入单体的 8%)重新从层间脱离出来,这是由于 An⁺与蒙脱土之间存在库仑力作用,形成了比较稳定的复合物(complex)体系. 由于上述操作条件与聚合时的环境(除引发剂)完全相同,因此我们可以推断在聚合过程中绝大多数的苯胺分子仍然处于无机主体的层间,所得到的产物中聚合物链的大多数(估计大于 90%)插在蒙脱土的片层之间,是一种无机/有机混杂纳米复合物.

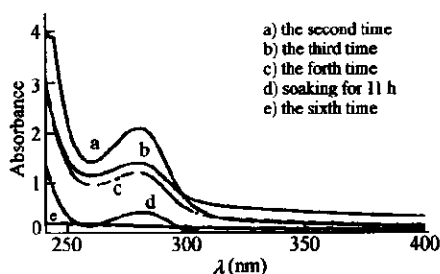


Fig. 2 UV absorption of the samples washed out of An/MMT

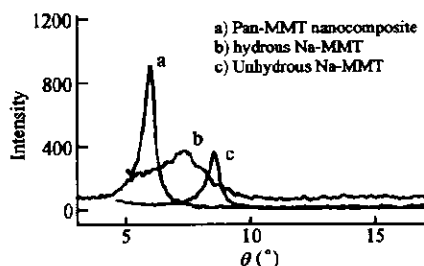


Fig. 3 XRD patterns

a) PAN/MMT $d_{001} = 1.482\text{nm}$, b) hydrous Na-MMT $d_{001} = 1.200\text{nm}$, c) Na-MMT $d_{001} = 0.96\text{nm}$

通过 X-射线衍射(XRD)的表征(图 3),我们发现 PAN/MMT 复合物的层间距(d_{001})为 1.482nm,比蒙脱土的层间距(0.96nm)扩大了 0.522nm,该值与 PAN/ V_2O_5 体系非常接近(0.523nm)^[3],低于 PAN/ FeOCl 体系(0.594nm)^[8]. 显然,高度为 0.522nm 的层间只能容纳聚苯胺的单分子层,而且其链构象很可能是伸展状态,而非本体聚苯胺常常呈现的紧缩链构象.

电子光谱的研究结果(图 4)证实了我们的上述推断. PAN/MMT 纳米复合物(curve e)与由普通化学聚合得到的 PAN(curve f)在电子吸收光谱中存在明显差别. 后者通常在 740~810nm 附近出现一较强的吸收峰(其峰位与合成条件有关),对应于自由电子的离域($n-\pi$ 跃迁);而在纳米复合物中该峰已被一出现在近红外区的宽吸收带(有的学者称之为 free-carrier tail)^[9]所取代,这是由于当 PAN 以伸展的链构象存在时,自由电子离域性

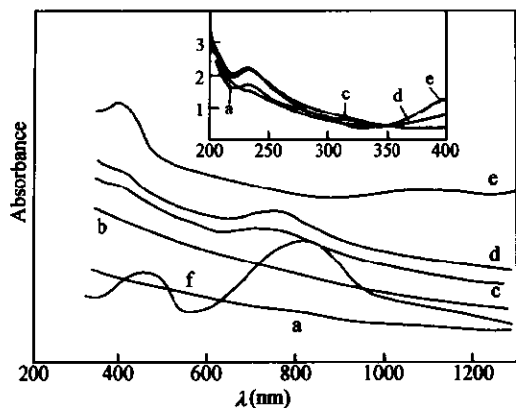


Fig. 4 UV-Vis-NIR spectra of the intermediates

a) 0min, b) 5min, c) 14min, d) 80min, e) 160min, f) bulk PAN
(pH=2, $T=45^{\circ}\text{C}$)

中,蒙脱土片层不仅有效地减少了聚苯胺分子间的相互作用,而且其有限的纳米空间还限制了分子内相互作用,使之以伸展的单分子链存在。

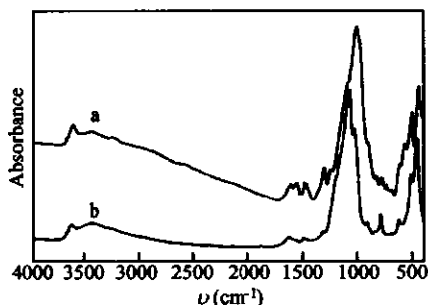


Fig. 5 FT-IR spectra

a) PAn/MMT nanocomposite Blends of PAn and NaMont (The content of PAn is 7.2%); b)

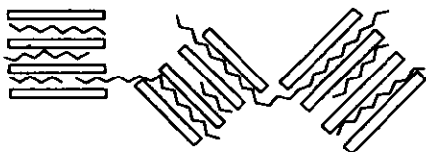


Fig. 6 Schematic model of PAn/MMT nanocomposite

同时我们还注意到,在聚合过程中有少量单体从层间脱出成为自由单体,当聚合完成时,它们很可能在不同的无机片层之间充当聚合物桥,从而有利于电导率的提高。

提高,甚至可以在整个链上实现离域,电子能级劈裂增多,最终发生弥散,在宏观上表现为特定的吸收峰消失,而在长波区出现宽的吸收带。我们知道通常的聚苯胺由于分子内和分子间的强相互作用,以紧缩链构象存在导致自由电子的离域只能在较近距离内实现。典型的“free-carrier tail”通常出现在大分子有机酸掺杂的聚苯胺体系,如 dodecylbenzene-sulfonic acid (DBSA), d,l-camphor sulfonic acid (CSA) 充当掺杂剂的导电态聚苯胺^[9]。大分子掺杂剂的空间阻碍作用使紧缩链打开成伸展链。由此可见,在 PAn/MMT 混杂纳米复合物

图 5 是 PAn/MMT 混杂纳米复合物和 PAn 与 Na-MMT 的混合物(其聚苯胺的含量与复合物相同)的红外光谱。 917.7cm^{-1} 和 840.6cm^{-1} 是蒙脱土的特征振动, 1489.1cm^{-1} 、 1562.9cm^{-1} 、 1311.5cm^{-1} 分别对应着 N-B-N 伸缩振动, $\text{N}=\text{Q}=\text{N}$ 伸缩振动, C-N 伸缩振动(其中 B 为苯式结构, Q 为醌式结构)^[10,11], 表明在 PAn/MMT 中聚苯胺以 emeraldine salt 形式存在。另外与混合物相比,纳米复合物在高频区存在着明显的吸收,这同样是由自由电子在聚苯胺链上的良好离域所产生。

PAn/MMT 混杂纳米复合物的室温电导率为 10^{-3}S/cm , 在此体系存在着两方面因素,它们对电导率的影响起相反的作用,示意图见图 6。一方面纳米复合物中聚苯胺含量较低,而且绝缘的无机片层的阻碍限制了不同分子链之间的电子传输,使电导率降低。但是另一方面,聚苯胺以共轭程度很高的伸展链构象存在,因此在平行于片层方向应该有良好的导电性。同

2.2 聚合过程的研究

插层聚合为进一步深入研究聚苯胺的单链结构和聚合机理提供了一种新颖的并且有前途的便利途径. 我们知道, 聚苯胺由于分子内和分子间的强的相互作用, 通常的化学聚合和电化学聚合很难得到聚苯胺的单分子链, 由于不熔和难溶等因素的制约, 人们目前对于聚苯胺的链结构尤其是单链结构仍然知之不详. 而当聚苯胺与无机层状主体实现纳米复合后, 无机物的片层可以有效地隔离不同的分子链, 减弱分子间的相互作用, 消除不同分子链的自聚集现象, 使制备聚苯胺单链成为可能. 而且由于蒙脱土层状硅酸盐层间有限的纳米空间限制, 聚苯胺只能以比较伸展的链构象存在, 其结果是电子离域更趋完全, 从而在宏观上表现出高的电导率. 同时我们还注意到处于层间的苯胺单体的聚合速率大大低于一般条件下的苯胺聚合. 通常的苯胺的化学氧化聚合, 从引发到聚合完成只需几分钟的时间, 如此高的反应速率不利于反应中间体的分析和聚合机理的研究. 为此人们不得不采取化学的或者热力学的控制方法终止或延缓反应进程. 而在 PAN/MMT 插层聚合体系中聚合速率低, 因而我们可以不采用任何外加的延缓手段, 就可以对反应过程进行跟踪分析以揭示其聚合反应机理.

与苯胺的一般化学氧化聚合相比, 苯胺的插入聚合速率大大减慢. 当聚合温度控制在 $0\sim 5^{\circ}\text{C}$ 时, 反应需 18h, 室温下需要 11h, 45°C 时需要大约 8h. 我们推测这是由于在受限的纳米环境中, 引发和链增长都不易实现, 而导致聚合速率的降低. 反应过程中我们可以清楚地观察到体系颜色的转变, 从粉色到兰色, 最终墨绿色.

我们用电子光谱跟踪研究了苯胺的插入聚合过程(图 4). 当反应温度控制在 45°C 时, 诱导期持续约 10min, curve a 中出现在 240nm 处的吸收峰对应于苯胺离子的 $\pi-\pi^*$ 跃迁, 在诱导期内该峰逐渐增强, 普通的苯胺化学聚合中也可以观察到类似的现象^[10,12], 这可能是由于形成了苯胺阳离子自由基, 而且它比苯胺具有更高的吸光系数^[10].

聚合体系由粉色到兰色的转变意味着聚合的开始. 这一阶段, 插入聚合体系在电子光谱上开始表现出与普通聚合明显的差别. (1) 后者由于单体和自由基的消耗, 240nm 吸收峰强度显著降低^[10], 而前者当 397nm 和 713nm 峰出现时, 240nm 峰的吸收强度却没有显著变化; (2) 后者通常能发现 330nm 峰^[10] (对应于苯式结构中的电子转移) 的出现, 前者观察不到该峰, 而 397nm 峰 (对应于 emeraldine salt 中的极化子结构) 却提前出现在这一阶段. 这表明在自由基阳离子生成, 偶合及成盐三个过程中, 自由基阳离子的生成是慢过程, 是该聚合反应的决速步骤, 而自由基阳离子的生成在很大程度上受引发剂向无机纳米片层的扩散所控制, 因此可以说该插层聚合是一种动力学扩散控制过程.

随着聚合的进行, 397nm、713nm 两个峰强度逐渐增强, 表明生成物含量的增多. 同时, 随着聚合度的提高, 电子离域性逐渐提高, 起初出现在 713nm ($n-\pi$ 跃迁) 处的吸收峰逐渐红移, 聚合时间为 14min 时为 713nm, 25min 时为 730nm, 80min 时为 743nm, 到 140min 时, 此峰已消失, 而由一出现在近红外区的宽吸收带所取代, 其原因上文已经讨论过, 此处不再赘述.

REFERENCES

- 1 Kerr T A, Wu H, Nazar L F. *Chem Mater*, 1996, 8:2005~2015
- 2 Liu Y J, Kanatzidis M G. *Inorg Chem*, 1993, 7:1525~1528
- 3 Kanatzidis M G, Wu C. *J Am Chem Soc*, 1989, 111:4139~4142
- 4 McCann G F, Millar G J, Bowmaker G A, Cooney R P. *J Chem Soc Faraday Trans*, 1995, 91:4321~4328
- 5 Mehrotra V, Giannelis E P. *Solid State Communications*, 1991, 77:155~158
- 6 Wu C. G, DeGroot D C, Marcy H O, Schindler J L, Kannewurf C R, Liu Y J, Hirpo W, Kanatzidis M G. *Chem Mater*, 1996, 8:1992~2004
- 7 Krishnamoorti R, Vaia R A, Giannelis E P. *Chem Mater*, 1996, 8:1728~1734
- 8 Wu C G, Degroot D C, Marcy H O, Schindler J L, Kannewurf C R, Bakas T, Papaefthymiou V, Hirpo W, Yesinowski J P, Liu Y J, Kanatzidis M G. *J Am Chem Soc*, 1995, 117:9229~9242
- 9 Alan G M, Arthur J E. *Synth Met*, 1995, 69:85~92
- 10 Zhijian Xue. Ph.D. Dissertation, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, 1998
- 11 Cao Y, Li S, Xue Z, Guo D. *Synth Met*, 1986, 16:305~309
- 12 Stejskal J, Kratochvil P. *Synth Met*, 1993, 61:225~231

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF PAN/CLAY HYBRID WITH EXTENDED CHAIN CONFORMATION OF POLYANILINE

WU Qiuju, XUE Zhijian, QI Zongneng, WANG Fosong

(*State Key Laboratory of Engineering Plastics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080*)

Abstract Synthesis and characterization of high conductivity polyaniline/clay hybrid nanocomposite with extended chain conformation are presented in this paper. The conductive emealdine salt form of polyaniline is inserted into the galleries of montmorillonite to produce the hybrid with high conductivity. The properties of the hybrid are characterized by X-Ray diffraction (XRD), FT-IR, conductivity measurement, qualitative and quantitative analysis of electron and optical spectra, the results show that what we obtained is really a nanocomposite and over 90% polyaniline chain is inserted between the layers. In the nanocomposite polyaniline exists in single chains with extended-chain conformation owing to the confined environment in the nanometer size gallery. Monitoring the polymerization process by electron and optical spectra it was found that the polymerization is a diffusion-limited process.

Key words Polyaniline, Extended chain conformation, Intercalation polymerization