

高磺化度聚苯胺体系中的分形结构研究*

吴秋菊 吴立新 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 通过透射电镜的观察研究发现磺化聚苯胺的胶体聚集体和胶粒内部结构都具有分形体的特征,从而将分形的概念及其数学模型引入共轭导电聚合物体系之中.磺化聚苯胺胶体的聚集为很不均匀的分支状开放结构,其形成过程可用扩散控制集团聚集模型(DLCA)进行模拟,计算机模拟生成的图形及其分形维数都与实验观测结果相当吻合.胶粒由于是在分散介质所形成的平均化场中生成,屏蔽效应减弱,是比由它组成的聚集体要致密的球形结构,该结构的生成可用随机两点模型模拟且结果相近.

关键词 磺化聚苯胺, 纳米胶体, 分形

磺化聚苯胺(SPAn, 其化学结构见图1), 作为一种可加工的导电聚合物, 由于其独特的自掺杂机制, 较高的室温电导率, 优良的空气稳定性和热稳定性等优势, 近年来已经受到科学工作者的普遍关注. 围绕磺化聚苯胺的合成方法及反应机理、结构与性能、独特的自掺杂机制等方面, 人们已经进行了大量的研究^[1~3]. 磺化聚苯胺在二次电池、发光二极管、抗静电材料及作为酶活性控制剂等诸多方面显示出优良的应用前景^[4~6].

我们曾经报道过处于水介质中的磺化聚苯胺并非是聚合物的真溶液, 而实际上是多个分子聚集形成的胶体结构, 受分散环境影响, 胶粒的粒径

在 50~300nm 之间波动. 而且每个胶粒都有进一步的精细结构, 其内部是由多个粒径在 10~20nm 的小球(SPAn 的单分子链)疏松堆积组成^[7]. 但是实验中我们注意到许多现象, 诸如胶粒的结构, 聚集体的形态等, 难以用经典的胶体理论给出恰当的解释. 同时从电镜照片中我们发现不论胶体聚集体还是胶粒内部结构都具有明显的分形体的特征, 因而我们尝试将前沿数学领域中的分形理论引入导电聚合物体系, 力求从一种全新的角度对这种复杂的化学体系进行研究以给出简明而准确的描述.

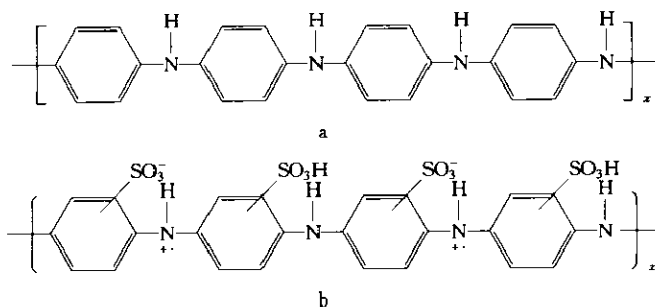


Fig. 1 Schematic structure of (a) leucoemeraldine base (LEB), (b) sulfonated polyaniline (SPAn)_x ($x \gg 1$) is the degree of polymerization

自七十年代中期美籍法国著名数学家 Mandelbrot 提出分形(Fractal)概念以来, 国际上对分形理论的研究异常活跃. 其研究对象是在非线性系统中产生的不光滑和不可微的几何形体, 对应的定量参数是维数. 分形体的一个严格定义是, 如果一个物体的 Hausdoff-Besicvitch 维超过欧

几里德空间维, 那么这个物体就是分形体, 而一个不太正式但易于接受的概念是, 分形体是在所有空间尺度上都有细节的物体^[8]. 作为非线性科学的一个有力工具, 自然界中存在的不能用欧氏几何学描述的极不规则、极其复杂的几何图形和结构正是分形几何学的研究对象. 由于共轭导电聚

合物如聚苯胺、聚吡咯等都存在着很强的分子间相互作用,存在自聚集的倾向,与其它组分共混时往往在宏观或微观尺度上形成分形结构.值得指出的是,将分形的概念和理论模型引入这类导电聚合物体系中,很可能有助于建立电导率、分散尺寸和体积分数之间的定量关系.该问题正是导电聚合物共混领域中的一个难点.另一方面,从分形的角度研究,该体系有其本身的特殊性和优势.聚苯胺体系由于极强的分子内及分子间作用力,以紧缩链构象(球形)存在.磺化聚苯胺作为一种亲水的聚苯胺衍生物,磺酸基并没有完全消除聚苯胺主链的分子内及分子间作用力,聚合物分子仍旧以近球形构象存在^[7].因此,选择该体系研究其分形特征,可以合理地忽略高分子链结构,而直接以球形粒子为基本结构单元,便于进行数学模型模拟.

1 实验部分

按照文献[3]所述的方法(以 Leucoemeraldine base(LEB)为反应物)与条件制备磺化聚苯胺.用 HITACHI H800 型透射电镜观察样品的形貌结构.动态光散射结果在 Zeta Plus DI200SM 激光散射仪上得到,激光波长为 532nm,样品浓度为 2.6×10^{-5} g/mL,信号处理作用自带系统 DLS 软件 version 1.30.

2 结果与讨论

2.1 胶体聚集体

透射电镜所得的图象(图 2)实际上反映的是胶体聚集体的形貌.其制备样品的过程就是胶体干燥失水的过程,由于稳定胶体的条件(水化作用和排斥双电层)遭破坏,胶粒在分子间力的作用下必然发生聚集,其聚集的方式可以用 DLCA(Diffusion-limited cluster aggregation 扩散控制集团聚集)模型^[9]来描述,许多粒子被随机地分布在二维或三维格点位置上,这些粒子都处于随机行走(布朗运动)状态.当相邻的格点被随机行走的粒子占据后,这些粒子形成一个联合体,然后该联合体作为一个单位再随机运动,这样不断继续下去,联合体就会象滚雪球那样越滚越大.当完全干燥时,得到的聚集体是一种开放的没有明显中心的结构.而且由于集团凝聚时最前面的分支的尖端能最有效地俘获住扩散过来的粒子.这样,使得小的涨落被扩大.粒子进入集团内部的几率比起粒子吸附于集团表面的

几率要小,即存在屏蔽效应^[10],所以形成的大集团呈分支状,很不均匀.图 3 为 DLCA 模型的计算机模拟生长图形(分形维数为 $1.4 \sim 1.45$)^[9],与实际的由透射电镜获得的图形非常类似.电镜照片经计算机图形分析得到的平均分形维数为 1.43,其测定方法如下.经图形扫描将照片图形转换为数字化位图(Bitmap)文件,以质心或种子为圆心,对不同半径 R 的圆,计算圆内的粒子数 $M(R)$,再测定 $M(R)$ 与 R 的双对数坐标曲线的斜率,该斜率即为分维^[11~13](图 4).

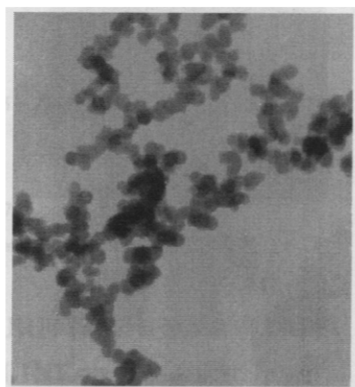


Fig. 2 TEM image of SPAn particles (pH=3) ($\times 3 \times 10^4$)

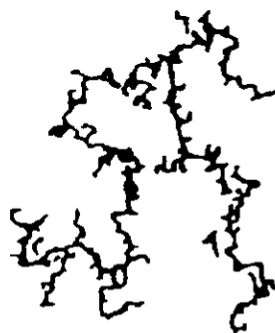


Fig. 3 Simulation image by computer using DLCA model (adapted from Ref. [9])

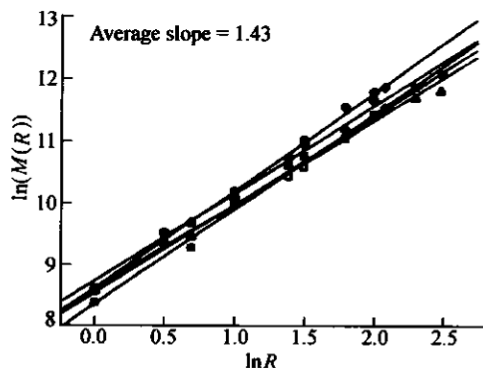


Fig. 4 The double-logarithm plot of particles number $[M(R)]$ versus the radius (R) in colloid aggregates. Fractal dimension $(D_f) \cong 1.43$

2.2 胶粒的结构

SPAn 胶体中每个胶粒都存在进一步的精细结构,透射电镜及原子力显微镜^[7]的结果表明胶粒是由多个直径为 20nm 左右的小粒子组成的疏松的结构,其外观仍满足分形体的自相似性特征(图 5).

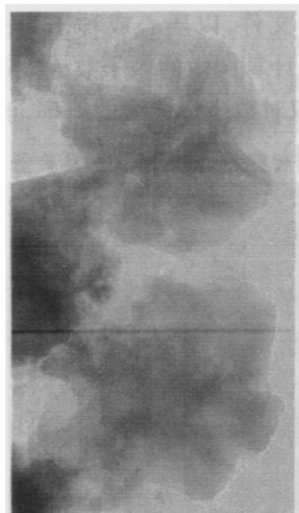


Fig. 5 TEM image of SPAn colloidal particle ($\times 32 \times 10^4$)

在水溶液中,小粒子在分子间作用力的驱动下自发形成胶粒.由于分散介质提供的溶剂化作用,体系中不仅存在小粒子的聚集,同时仍旧存在小粒子从聚集体的脱离.其聚集与脱离可视为一个动态平衡过程,当粒子均匀分散于介质(水)中时,粒子有足够的时间实现重组与平衡,即已经附着于聚集体的粒子可以随机地从聚集体边缘脱离出去,这些逸出的粒子继续做布朗运动,在碰到该聚集体的另一部分时,可以再次粘附到聚集体上,或者远离聚集体而消失,其结果是分散介质起到平均化场的作用,所得聚集体的分叉要少于无分散介质时的状态.此情形满足随机雨点(Random rain)模型的假定^[14],图 3 所示为随机雨点模型的计算机模拟结果(图 6),比 DLCA 模型要致密得多,与实验所得电镜照片非常相近(图 5).随机雨点模型的理论分形维数为 $1.86 \sim 2$ ^[14,15],而图 5 实测的分形维数为 1.86(图 7,测定方法同图 4),表明 RR 模型可以成功地模拟 SPAn 胶粒内部的分形结构.

实验中我们观察到 SPAn $\frac{1}{2}$ °体聚集体和胶粒内部都具有分形特征,而根据 Flory 的理论,高分子的链结构同样具有分形特征.也就是说,在

SPAn 的二级、三级和胶态聚集体结构上都存在分形特征^[16].值得指出的是分形理论已经成功地应用于高分子链结构和胶体聚集体结构的研究,而作为中间桥梁的胶粒的内部分形特征尚未引起人们的注意.我们认为,在实验上观察到胶粒内部的分形结构并尝试引入数学模型进行研究,是



Fig. 6 Simulation image by computer using RR model (adapted from Ref. [14])

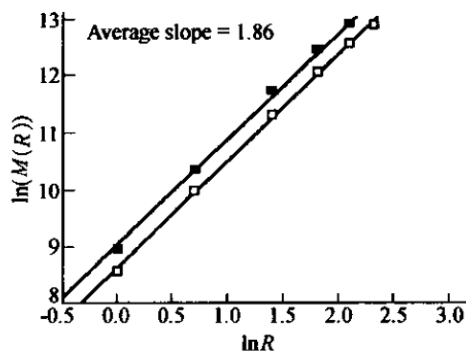


Fig. 7 The double-logarithm plot of particles number $[M(R)]$ versus the radius (R) in SPAn colloidal particles

Fractal dimension (D_f) $\cong 1.86$

一项具有启发性的工作.有理由相信类似的分形结构不仅存在于磺化聚苯胺体系,在一定浓度范围内也很可能存在于其它的胶体和胶束体系.实际上分形结构对阐述胶体及胶束的特殊性质(如催化性)可能很有帮助.因为经典的欧几里德几何结构是一种致密体系,无法显示迁移功能,所以在这种结构内发生催化作用的可能性很小.而分形结构是一种疏松的,有一定活动场所的体系,有很好的灵活性和输运性,能发挥相转移作用^[17].

REFERENCES

- 1 Yue J, Epstein A J. *J Am Chem Soc*, 1990, 112: 2800 ~ 2801
- 2 Yue J, Wang A H, Cromack K R, Epstein A J, MacDiarmid A G. *J Am Chem Soc*, 1991, 113: 2665 ~ 2671
- 3 Wei X L, Wang Y Z, Long S M, Bobeczko C, Epstein A J. *J Am Chem Soc*, 1996, 118: 2545 ~ 2555
- 4 MacDiarmid A G, Epstein A J. *Synth Met*, 1994, 65: 103 ~ 116
- 5 Patil A D, Ikenoue Y, Basescu N, Colaneri N, Chen J, Wudl F, Heeger A J. *Synth Met*, 1987, 20: 151 ~ 159
- 6 Barbero C, Miras M C, Koetz R, Hass O. *Synth Met*, 1993, 55: 1539 ~ 1544
- 7 Wu Q J, Xue Z J, Qi Z N, Wang F S. *Synth Met*, in press
- 8 Stauffer D, Stanley H E. *From Newton to Mandelbrot*. Berlin: Springer-Verlag, Heidelberg, 1996
- 9 Meakin P. *J Chem Phys*, 1984, 81(10): 4637 ~ 4639
- 10 Vicsek T. *Fractal Growth Phenomena*. Singapore: World Scientific, 1992. 138
- 11 Salome L, Carmona F. *Carbon*, 1991, 29: 599 ~ 604
- 12 Friel J J, Pande C S. *J Mater Res*, 1993, 8: 100 ~ 104
- 13 Reghu M, Yoon C O, Yang Y, Moses D, Heeger A J. *Macromolecules*, 1993, 26: 7245 ~ 7249
- 14 Ball R C, Witten T A. *Phys Rev A*, 1984, 29: 2966 ~ 3012
- 15 Zhang Jizhong. *Fractal*. Beijing: Tsinghua University, 1995
- 16 Flory P J. *Principles of polymer chemistry*. New York: Cornell Univ Press Ithaca, 1979
- 17 Li Houqiang, Zhao Huaming. *Fractal Theory and its Application in Molecular Sciences*. Beijing: Science Press, 1993

THE STUDY OF FRACTAL STRUCTURE IN HIGHLY SULFONATED POLYANILINE

WU Qiuju, WU Lixin, QI Zongneng, WANG Fosong

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

Abstract By using the method of transmission electron microscope (TEM) the fractal structures were found in the colloid aggregates and colloidal particles of the highly sulfonated polyaniline, which is an important processable conductive polymer. In the present paper the concept and the mathematical model of fractal have been introduced into the studies of conjugated polymers. The colloid aggregates appear as an open dendritic structure and its growing process can be analoged by the diffusion limited cluster aggregate (DLCA) model. The analog pattern by computer and the theoretic fractal dimension are consistent with the experimental results. Since the colloidal particle is generated in the flattening field of the dispersion media, the screening effect is weakened, and the colloidal particle is a spheroidal structure, which is denser than the colloid aggregates. The random rain (RR) model can be applied here and the analog graph is in agreement with the TEM image.

Key words Sulfonated polyaniline, Nanometer colloid, Fractal structure