

聚苯胺水基胶体分散液及其复合物的研究

II. 紫外光谱及导电性能

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 利用紫外可见光谱研究了聚苯胺(PAn)在水基胶体分散液中掺杂与脱掺杂过程,证实了PAn的掺杂与脱掺杂是完全可逆的过程.当 $\text{pH}=3.5$ 时,开始脱掺杂,当 $\text{pH}=6.0$ 时,脱掺杂已基本结束.PAn颗粒的大小也对紫外光谱有影响.当聚苯胺颗粒尺寸达到纳米量级时($\leq 100\text{ nm}$),复合膜光谱吸收峰明显兰移,表现出了表面效应和量子尺寸效应.聚苯胺/聚乙烯醇复合膜的电导率不仅受聚苯胺含量的影响,同时也受复合膜中聚苯胺颗粒聚集状态的影响.较小的聚苯胺颗粒,使复合膜具有较低的渗滤阈值.

关键词 聚苯胺,水基胶体分散液,纳米颗粒,复合膜,电导率,兰移

我们以聚乙烯醇(PVA)为稳定剂,制备出了稳定的聚苯胺(PAn)水基胶体分散液^[1],这为在水介质中研究PAn的掺杂和脱掺杂过程提供了可能.由于PAn颗粒的大小在一定范围内可以通过改变聚合条件来控制,从而可以研究不同粒径对PAn紫外可见光谱的影响.

近来,对于获得低渗滤阈值的导电高分子复合物的研究,引起了广泛的兴趣^[2~4].低渗滤阈值导电高分子复合物的获得及研究不仅有科学意义,还具有极大的应用价值.通常,大多数导电高分子,包括PAn在内,在掺杂态下缺乏加工性,不溶不熔,给复合物的制备带来了困难.另外,如何控制导电高分子在复合物中的形态,仍然是一个难题,并且是能否获得低渗滤阈值导电高分子复合物的关键.利用分散聚合可以较好地控制PAn粒子的大小和形貌,并且可将其分散液直接涂布为性能良好的复合膜.我们研究了PAn颗粒大小、含量以及聚集状态对于PAn/PVA复合膜电导率的影响.

1 实验部分

1.1 PAn/PVA 复合膜的制备

取部分分散液用无水乙醇沉淀,并用90%乙醇洗涤数次后,重新分散在稀盐酸($\text{pH}\leq 1$)溶液中,涂布在聚四氟乙烯平板上,干燥成膜.

1.2 紫外光谱及电导率的测量

分散液的 pH 值用 HCl 和 $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 调节, pS-2 型 pH 计测 pH 值,岛津UV-250光谱

仪测分散液和复合膜的紫外可见吸收光谱. 四探针法测电导率.

2 结果与讨论

2.1 紫外可见光谱

利用聚苯胺水基胶体分散液的紫外可见光谱可以研究聚苯胺在水介质中的掺杂和脱掺杂过程. 但必须注意的是, 聚苯胺是以微粒形式存在于介质中, 而非真正的溶液, 所以聚苯胺的粒径将是影响其光谱特性的重要因素. 由于 PVA 在紫外和可见光范围是透明的, 故分散液的光谱能真实反映聚苯胺的光谱特性.

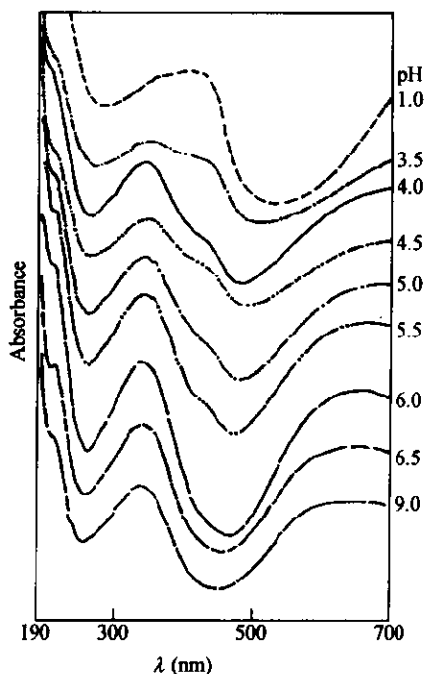


Fig. 1 UV-Vis spectra of PAn dispersions vs pH value

图 1 是 PAn 分散液的紫外可见光谱随 pH 值的变化情况. 当 $\text{pH}=9.0$ 时, 表现为典型的本征态聚苯胺的吸收光谱, 吸收峰位置在 335 nm 和 650 nm. 掺杂态聚苯胺的特征吸收峰分别在 325~360 nm、400~430 nm 和 789~826 nm. 但在大多数情况下, 前两个峰合并成一个最大吸收在 389 nm~420 nm 的变形的宽峰^[5,6]. 在分散液中情形类似, 见图 1. 当 $\text{pH}=1$ 时, 表现为典型的掺杂态聚苯胺的特征吸收, 最大吸收位置在 420 nm. 随着 pH 值的升高, 可以清楚地看到 420 nm 处代表掺杂态聚苯胺的吸收峰逐渐减弱, 而 335 nm 处代表本征态聚苯胺的吸收峰逐渐加强, 780~826 nm 的吸收峰逐渐向短波方向移动, 最后在 650 nm 出现, 成为本征态聚苯胺的特征吸收. 通过研究发现, 当 $\text{pH}=3.5$ 时, 聚苯胺已开始脱掺杂. $\text{pH}=4.0$ 时, 420 nm 处的吸收峰已很小. $\text{pH}=6.0$ 时, 脱掺杂已基本结束, 其光谱吸收与本征态聚苯胺的相同. 研究其掺杂过程所得结果完全相同, 说明聚苯胺的质子酸掺杂和脱掺杂是完全可逆的过程.

不同粒径的聚苯胺对其吸收光谱也有影响, 如图 2. 聚苯胺粒径为 150~200 nm 的 PAn/PVA 复合膜有两个吸收峰, 一个是在 212 nm 的尖峰, 另一个是变形的宽峰, 最大吸收在 380 nm. 当聚苯胺粒径减小至 80~100 nm 时, 两个吸收峰在 200 nm 和 370 nm, 分别蓝移了 12 nm 和 10 nm.

这种随粒径的减小而导致的光谱吸收峰蓝移现象与无机纳米粒子的情形相似^[7], 在聚苯胺与 SiO_2 凝胶玻璃所形成的有机/无机纳米复合物中也发现了类似的现象^[8]. 这同聚苯胺粒径达纳米量级有关. 纳米粒子具有极大的比表面积, 表面层的电子所占比例不能忽视, 而表面电子与颗粒内部的电子的行为有很大的差别, 使得纳米尺寸聚苯胺粒子与较大尺寸的粒子的光谱特性明显不同. 即表面效应和量子尺寸效应使纳米粒子的能隙变宽, 光谱吸收向短波移动.

图 3 反映了复合膜中聚苯胺含量对光谱吸收的影响. 可以看到紫外吸收峰位置随聚苯胺含量的减少逐渐蓝移的情况. 这说明聚苯胺在相同粒径不同含量下, 在复合膜中的聚集状态发生了变化. 在高含量时, PAN 粒子相互接触形成网络, 其光谱特性与大颗粒或本体的相同. 但在较低含量时, PAN 粒子以独立的质点分散在基质中, 从而才能表现出明显的量子尺寸效应, 光谱吸收峰明显蓝移.

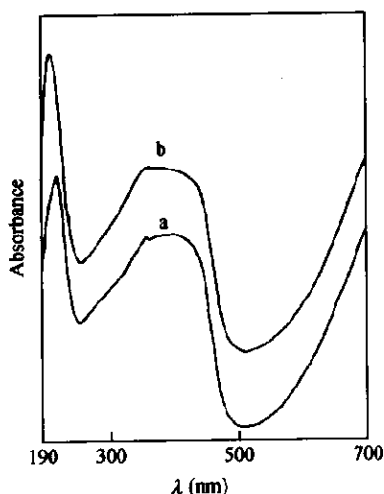


Fig. 2 UV-Vis spectra of PAN/PVA blend films vs PAN particle size in diameter
a. 150~200 nm b. 80~100 nm

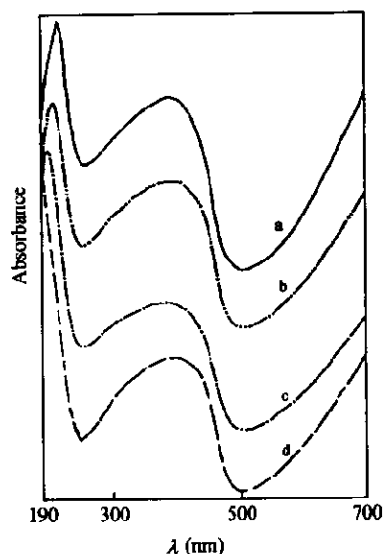


Fig. 3 UV-Vis spectra of PAN/PVA blend films vs PAN content in blend films
a. 8.0% b. 1.0% c. 0.4% d. 0.2%

2.2 PAN/PVA 复合膜的电导率

聚苯胺与绝缘材料形成的导电复合物的电导率和渗滤阈值同聚苯胺的电导率、颗粒大小、形态以及绝缘材料的种类有关. 但在以往的研究中发现^[9,10], 聚苯胺在复合物中的形态很难控制, 多为较大的球形颗粒(500 nm~10 μm), 从而导致较高的渗滤阈值(10%左右). 如果聚苯胺具有纳米量级的粒径, 单位体积的聚苯胺将具有极大的表面积, 其在复合物中相互接触形成导电通道的机会大大增加, 渗滤阈值势必大幅度降低.

在聚苯胺分散聚合过程中, 苯胺一经聚合形成不溶的聚苯胺时, 立即被稳定剂包裹而稳定, 避免了进一步的聚集, 从而可以得到较小粒径的聚苯胺颗粒. 小的粒径导致了低的渗滤阈值. 当聚苯胺含量只有 0.2% 重量比时, 复合膜电导率即可达 10^{-6} S/cm 数量级. 其渗滤阈值远远低于导电碳黑复合物的 16%^[11] 和较大颗粒聚苯胺复合物的 10%^[9], 见图 4.1. 很明显, PAN/PVA 复合膜具有双重渗滤阈值. 第一个在 PAN 含量为 0.2% 时, 从纯 PVA 的小于 10^{-8} S/cm 跃迁到 2.1×10^{-6} S/cm. 然后在一定含量范围内(0.2%~22.0%) 电导率保持恒定. 这说明 PAN 粒子是以独立的颗粒形式存在于复合膜中, PAN 颗粒之间

通过隧道机制导电.第二个渗滤阈值出现在 PAn 含量为 2.0% 时,此后,电导率随 PAn 含量增加迅速上升,这说明 PAn 粒子已开始形成导电网络.

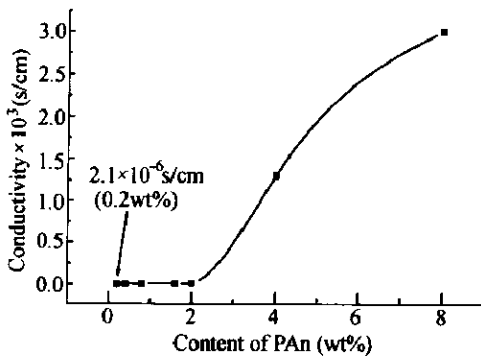


Fig. 4(1) Plot of conductivity vs PAn content in PAn/PVA blend films (no alcohol was added)

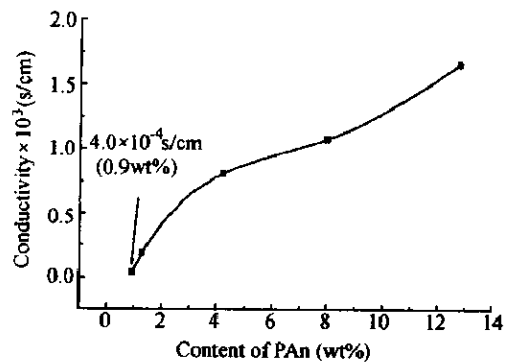


Fig. 4(2) Plot of conductivity vs PAn content in PAn/PVA blend films (10% alcohol was added)

聚苯胺在复合膜中的聚集状态也是影响电导率的重要因素.当在聚苯胺分散液中加入适当溶剂(如乙醇),使聚苯胺与聚乙烯醇之间的相互作用力减弱,在成膜过程中聚苯胺颗粒之间的聚集倾向加大,与聚乙烯醇之间产生明显的相分离,在较低的 PAn 含量时即形成了导电网络,没有明显的渗滤阈值出现,从而在相同粒径和含量下,复合膜的电导率大幅度升高,见图 4.2.如当聚苯胺粒径在 80 nm~100 nm 左右时,聚苯胺含量只有 0.9% 的复合膜电导率即可达 4.0×10^{-4} S/cm.

图 5 是 PAn 含量为 0.9% 和 PAn/PVA 复合薄膜的 TEM 形貌.可见在非常低的 PAn 含量时,由于 PVA 与 PAn 之间的作用力被减弱(滴加 10% 乙醇),使 PAn 颗粒容易相互聚集在一起.在 TEM 上可清晰的观察到 PAn 颗粒之间已经发生了明显的聚集,形成了一些连续的导电通道.这种情况在没有乙醇存在而成膜时不易发现.说明 PAn 与 PVA 之间良好的界面作用起到了阻止 PAn 颗粒相互聚集的作用.从而, PAn 含量在一定范围内,其 PAn/PVA 复合膜的电导率基本保持恒定,直到 PAn 含量达到一定值(如 2.0%)以后, PAn 颗粒才能相互接触连接成网络.

为了证明 PAn 颗粒的这种自聚集的能力,我们还研究了在无表面活性剂存在时纯 PAn 颗粒的自聚集行为. PAn 可以很好地溶解于浓硫酸中形成溶液.将 2.0% 的纯 PAn 硫酸溶液,在快速搅拌下(1500r/min),滴入大量水中使 PAn 重新沉淀出来,得到无表面活性剂存在下的 PAn 颗粒分散体系.在这种分散体系中,仅凭肉眼即可分辨出, PAn 颗粒处于一种松散的聚集状态,如絮状一样悬在水中.经搅拌后絮状聚集被破坏成小颗粒,但停止搅拌后又立即形成絮状悬浮.将此分散体系转移到覆盖有方华膜的铜网上,干燥后在 TEM 上观察.如图 6 所示, PAn 颗粒自发地聚集形成了棒状的形态结构.这种棒状的 PAn 颗粒进而形成了类似于树枝状的形态结构,同我们在 PAn/PVA 复合膜中观察到的聚集

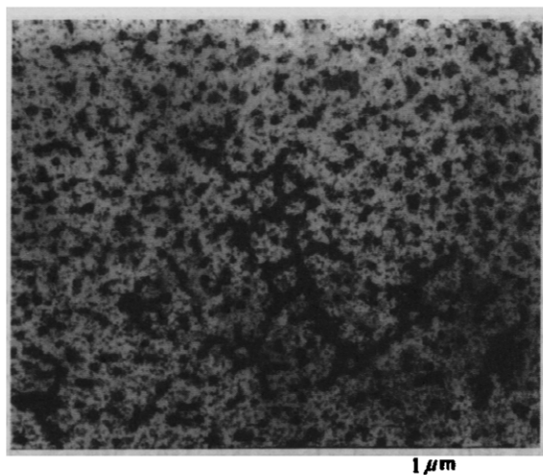


Fig. 5 TEM image of PAN/PVA thin film



Fig. 6 TEM image of pure PAN particles

现象相似. 这说明 PAN 颗粒具有较强的自聚集的能力, 如果善加利用, 则可很好地控制 PAN 在复合物中的形态, 得到具有低渗滤阈值和较高电导率的复合物.

REFERENCES

- 1 Xue Z J, Qi Z N, Wang F S. IUPAC MACRO SEOUL, Seoul, 1996, 444
- 2 Yang C Y, Cao Y, Smith P, et al. Synth Met, 1993, 53:293~301
- 3 Reghu M, Yoon C O, Yang C Y, et al. Macromolecules, 1993, 26:7245~7249
- 4 Wang Y, Rubner M F. Macromolecules, 1992, 25:3284~3290
- 5 Zuo F, Mc Call R P, Cinder J M, et al. Synth Met, 1989, 29:E445~450
- 6 Stejskal J, Kratochvil P, Radhakrishnan N. Synth Met, 1993, 61:225~231
- 7 Zhang L D(张立德), Mu J M(牟季美). Nanomaterial Science(纳米材料学), Shenyang: Liaoning Science Press, 1994, 38
- 8 Xue Z J, Qi Z N, Wang F S. First East-Asian Polymer Conference, Shanghai, 1995, 258~259
- 9 Bi X T, Xue Z J. Polymer International, 1991, 26:151~155
- 10 Xue Z. J, Bi X T. J Appl Polym Sci, 1993, 47:2073~2078
- 11 Cao Y(曹镛), Ye C(叶成), Zhu D(朱道本). (Trans), Conducting Polymer Materials(导电高分子材料), Beijing: Science Press, 1988, 208

STUDIES ON POLYANILINE AQUEOUS DISPERSIONS AND ITS BLENDS

II . UV-VIS SPECTRA AND CONDUCTIVITY

XUE Zhijian, QI Zongneng, WANG Fosong

(*State Key Lab. of Engineering Plastics, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080*)

Abstract Doping and dedoping process of PAN in the aqueous dispersions was investigated via the UV-vis spectra. The PAN-HCl started to dedoped when $\text{pH} = 3.5$, the dedoping of PAN-HCl was completed when $\text{pH} = 6.0$. UV-Vis spectra of PAN/PVA blend films was also investigated. It was found that when the size of PAN particles was less than $75 \sim 100 \text{ nm}$, the absorption bands shifted towards shorter wavelengths compared with that of PAN particles larger than $150 \sim 250 \text{ nm}$. The conductivity of PAN/PVA blend films depended not only on the PAN content but also the aggregated state of PAN in the blend films. The smaller size of PAN particles led to the lower percolation threshold of PAN/PVA blend films.

Key words Polyaniline, Dispersions, Nanoparticles, Composite film, Conductivity, Blue shift