

聚苯胺水基胶体分散液及其复合物的研究

I. 制备、表征及复合物的表现形貌、力学性能

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 以聚乙烯醇(PVA)为稳定剂(steric stabilizer)利用分散聚合(dispersion polymerization)的原理,成功地制备出了稳定的聚苯胺(PAn)水基胶体分散液.聚苯胺颗粒的大小受聚合条件如稳定剂浓度、单体浓度、温度以及搅拌状态等的影响.PVA通过物理作用吸附在PAn颗粒的表面,起到阻止PAn颗粒进一步团聚的作用.但这种作用力较弱.PAn颗粒的原始尺寸大小约为20nm.由此原始颗粒组成了尺寸在100 nm~200 nm左右的稳定颗粒.

关键词 聚苯胺, 分散聚合, 分散液, 纳米颗粒

1985年,MacDermid等首次报道了通过控制氧化聚合时pH值,在酸性水溶液中得到较高电导率($5 \sim 10 \text{ S/cm}$)的聚苯胺(PAn)粉末^[1].由于聚苯胺原料便宜,合成简单,并且在空气中稳定性极好,从而具有极大的应用潜力.但共轭的主链结构使聚苯胺不溶不熔,大大影响了其实用化的进程^[2].十多年来,为改进聚苯胺的溶解性和可加工性能,已作了大量的工作^[2~5].如在聚苯胺的苯环上取代长链烷基,或合成聚苯胺与其它可溶性高分子的接枝共聚物和嵌段共聚物从而提高了聚苯胺在普通有机溶剂中的溶解性.利用具有较大分子尺寸的质子酸如十二烷基苯磺酸和樟脑磺酸等作为掺杂剂,使掺杂态的苯胺可溶解于普通非极性或弱极性有机溶剂中.这是由于大尺寸的反离子(counter ion)镶嵌在聚苯胺分子链间,减弱了聚苯胺分子链间的相互作用.另外,反离子的有机基团与溶剂具有强烈的溶剂化作用,也诱导了聚苯胺的溶解.在这里,反离子相当于起了表面活性剂的作用.然而,通过动态光散射实验发现可溶性聚苯胺在有机溶剂中具有强烈的分子链聚集趋势.聚苯胺只有在很低的浓度($10^{-4} \sim 10^{-6} \text{ g/ml}$)时才表现为单分子链的行为^[6],在通常的浓度下聚苯胺分子链呈聚集状态,实际上是一种胶体分散体系(colloidal dispersion).从这种意义上考虑,将聚苯胺直接制备成水基胶体分散液^[7]无疑是一种更直接和经济的方法.另外,水作为主要的溶剂,从而也减少了环境污染,符合当前全球性环境保护的发展趋势.在苯胺的聚合体系中加入高分子表面活性剂(polymeric surfactant)做为稳定剂(steric stabilizer),利用分散聚合(dispersion polymerization)的原理^[8],可以将聚苯胺制备成水基胶体分散液(aqueous colloidal dispersion)^[9,10].我们利用聚乙烯醇(PVA)做为稳定剂和成膜剂,成功地制备出了稳定的聚苯胺水基胶体分散液和PAn/PVA导电复合膜,聚苯胺颗粒近似为球形,粒径100 nm左右.分散液能稳定存在一年以上.本文就聚

苯胺水基胶体分散液的制备, 聚苯胺粒子的大小、形貌, 分散液的稳定性以及由分散液浇铸(cast)而得的导电复合膜的红外光谱、力学性能及表观形貌等进行了研究. 分散液及复合膜的紫外光谱、复合膜的导电性等结果另文发表.

1 实验部分

1.1 PAn 分散液的制备

将含 1.22 g $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (分析纯) 和 3.5 g HCl (30%, 分析纯) 的 20 g 水溶液在搅拌下缓慢与 250 ml 三颈烧瓶中的 30 g 5% 聚乙烯醇 (水解度 98%, 聚合度为 1750 ± 50) 水溶液混合, 以防止絮凝产生. 然后, 在快速机械搅拌下 (1500 转/min), 将含 1.0 g 苯胺 (分析纯, $185^\circ\text{C}/10^5\text{Pa}$) 和 3.5 g HCl 的 10 g 水溶液缓慢滴入上述溶液, 历时 30 min. 反应液逐渐由乳白色变为兰色、兰绿色、绿色、墨绿色, 连续搅拌 4 h. 由于强烈的搅拌作用, 反应体系呈细腻的泡沫状态, 失去流动性. 静置 24 h, 从泡沫中析出墨绿色悬浮液 55 g.

1.2 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.

1.3 PAn 颗粒的表征

在超速离心机 (20000 转/min) 上将聚苯胺颗粒沉降下来, 用去离子水洗涤数次后, 重新分散到稀盐酸中并转移到覆盖有方华膜 (胶棉醋酸戊酯薄膜)^[11] 并喷碳的铜网上, 干燥后在 Hitachi H800 型 TEM 仪上观察聚苯胺颗粒大小与形貌.

1.4 其它

PE1600 FTIR 红外光谱仪测 PAn/PVA 复合膜的红外光谱. Hitachi S-530 型扫描电镜观察表观形貌. Instron 1122 材料试验机测力学性能.

2 结果与讨论

2.1 聚苯胺颗粒大小和形貌

通过 TEM 观察, 聚苯胺颗粒呈近球形, 如图 1(a), 其粒径大小受 PVA 浓度、苯胺浓度、反应温度和搅拌速度等因素影响, 见表 1.

Table 1 influence of polymerization condition on PAn particle size

No.	C_{PVA} (w %)	C_{An} (w %)	T ($^\circ\text{C}$)	d_{PAn} (nm)	Stability
1	1.25	0.8	15	500	unstable
2	1.25	1.6	15	—	precipitated
3	2.5	0.8	15	80~100	stable
4	2.5	1.6	15	150~200	stable
5	2.5	0.8	0~5	100~150	stable
6	2.5	1.6	0~5	150~200	stable
7	2.5	2.4	0~5	230~260	unstable

从实验结果看, 只有当 PVA 的浓度达到一定值时, 才能形成稳定的分散液. 在稳定剂

浓度低于 1.25% 时得不到稳定的分散液, 这时聚苯胺颗粒较大易于沉降. 在稳定剂浓度大于 2.5% 以后, 由于在反应体系中有大量的无机盐 ($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 和 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 等), 易使稳定剂絮凝而影响稳定效果. 稳定剂与苯胺的相对浓度也影响了聚苯胺颗粒的大小. 在较低的苯胺浓度, 所得聚苯胺颗粒较小, 分散液稳定. 在较高苯胺浓度下, 聚苯胺颗粒较大, 分散液不稳定, 聚苯胺易从分散液中沉降下来. 在较低的反应温度下, 倾向于得到较大的聚苯胺颗粒. 这同文献报道的在酸性水溶液中的情形相似^[12]. 搅拌速度也是影响聚苯胺粒径和形态的重要因素. 强烈快速的机械搅拌容易得到球形且粒径较小的聚苯胺颗粒. 另一方面, 如用速度较慢且剪切力小的电磁搅拌, 则不易得到球形颗粒, 而往往得到针状或纤维状的聚苯胺(结果另文发表). 可见聚苯胺颗粒的大小及形貌是 PVA 的稳定作用、聚苯胺颗粒之间的聚集趋势以及反应体系所受剪切作用的大小等各方面因素相互作用的平衡结果.

将经过负染色法(用醋酸双氧铀的乙醇溶液染色)处理的样品在高放大倍数的 TEM 上观察, 可以看到较大的聚苯胺颗粒(100 nm)是由较小的颗粒(约 20 nm)聚集而成的, 如图 1(b). 这预示通过超声分散等非平衡手段或改变反应条件(如选择其它高分子表面活性剂、氧化剂等), 可以获得更小粒径的 PAn 颗粒. 结果将另文报道.

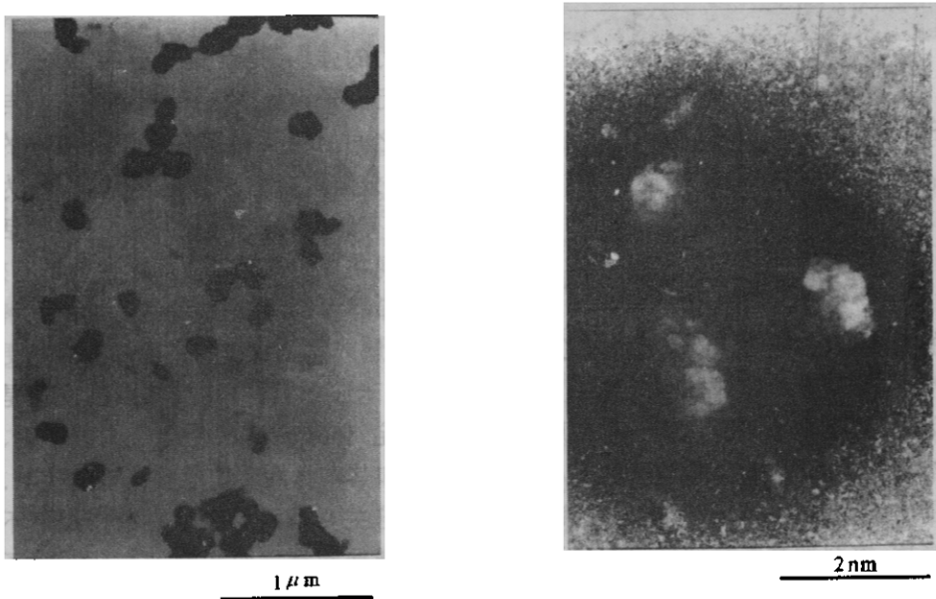


Fig. 1 TEM of PAn particles (Table 1, No. 5, a. $\times 20,000$; b. $\times 100,000$)

Condition of preparation: (a) $C_{\text{PVA}} = 2.5\%$, $C_{\text{An}} = 0.8\%$; $0 \sim 5^\circ\text{C}$; An:Oxid = 1:1; Vigorous stirring (1500 r/min); (b) negative-stained

2.2 红外光谱

与 PVA 相比, 在 PAn/PVA 复合膜的红外光谱中多出了两个吸收峰, 分别在 1596 cm^{-1} 和 1504 cm^{-1} . 很明显, 这是聚苯胺的两个特征吸收峰. 1596 cm^{-1} 对应于聚苯胺中醌式结构的伸缩振动吸收, 1504 cm^{-1} 对应于苯式结构的伸缩振动吸收^[13,14], 如图 2. 在

PAn/PVA 的红外光谱中没有出现能表示在 PAn 和 PVA 之间存在化学键合的吸收峰. 这说明作为空间稳定剂的 PVA 只是通过物理作用吸附在 PAn 颗粒的表面, 起到了防止 PAn 颗粒进一步团聚的作用. 由于只是物理吸附, 其作用力较弱, 当改变介质环境时, 易使这种吸附作用遭到破坏. 如大幅度稀释分散液可使部分 PVA 从 PAn 颗粒表面脱离, 造成 PAn 颗粒的聚集. 另外, 如果加入其它有机溶剂, 也可以减弱 PAn 与 PVA 之间的作用力, 使 PAn 颗粒发生一定程度的聚集. 这同 Armes 等报道的用化学接枝法使稳定剂分子接枝在 PAn 颗粒表面所得到的分散液不同. 后者可以任意稀释, 反复沉淀, 再分散. 其所说的 PAn 颗粒, 实际上, 是一种接枝共聚物. 由于稳定剂分子通过化学键连接在 PAn 颗粒上, 作用力强, 包裹紧密, 使 PAn 颗粒的电导率大大降低. 分散液愈稳定, 所得 PAn 颗粒的电导率也愈低^[15]. 而在 PAn/PVA 体系中, 由于相互作用较弱, 在成膜过程中聚苯胺颗粒很容易行成导电网络, 使复合膜具有很低的渗滤阈值和较高的导电率.

2.3 分散液的稳定性

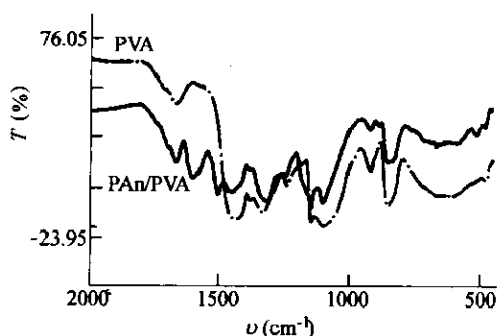


Fig. 2 FT-IR spectra of PVA, PAn/PVA

分散液的稳定性与下列因素: 稳定剂种类、浓度、稳定剂与单体的浓度比、体系粘度、分散粒子的大小、溶剂以及无机盐等有关. 前三者决定了稳定剂与分散粒子之间相互作用力的强弱, 是至关重要的. 通过对稳定剂进行分子设计或选择, 提高稳定剂与分散粒子之间的相互作用有利于分散液的稳定. 根据分散聚合的原理可以预计, 作为稳定剂, 具有嵌段共聚结构的高分子表面活性剂比无规共聚的高分子表面活性剂更有效.

以聚乙烯醇为例, 控制聚醋酸乙烯的水解条件得到的具有嵌段结构的部分水解聚乙烯醇比无规水解或完全水解的聚乙烯醇具有更高的表面活性, 与聚苯胺颗粒的相互作用更强, 有利于聚苯胺颗粒的稳定. 体系粘度也是一个重要因素, 分散体系只有达到一定粘度才能保持稳定. 体系粘度又受稳定剂分子量、浓度以及溶剂种类的影响. 分散粒子的大小受制备条件和其本身性质如溶解性等的控制. 在一定范围内, 分散粒子越小, 所得分散液也应越稳定. 这主要是在重力场作用下不易沉降的缘故. 溶剂种类影响到稳定剂分子在体系中的伸展状态进而影响到与分散粒子之间的相互作用. 无机盐与稳定剂的絮凝密切相关. 多数无机盐是表面活性剂尤其是高分子表面活性剂的有效絮凝剂. 在其它因素一定的情况下, 如何控制由无机盐引起的絮凝是制备稳定悬浮液的关键.

在以 PVA 为悬浮剂、 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 为氧化剂、水为溶剂的体系中, 要得到稳定的分散液关键是控制 PAn 颗粒的大小和防止 PVA 的絮凝. PAn 颗粒的大小可以通过改变分散聚合的条件如 PVA 浓度、PVA/An 浓度比、聚合温度以及搅拌状态来控制, 如表 1. 尽管 PAn 颗粒的原始尺寸大约为 20 nm 左右(如前所述), 但这样小的尺寸使 PAn 颗粒具有极高的比表面积和表面能, 是不稳定的. PVA 作为表面活性剂与 PAn 颗粒之间的作用力较弱不足以使之长期稳定. 所以小的 PAn 颗粒倾向于形成较大的颗粒以降低其表面能. 在

此体系中,形成稳定分散液的 PAn 颗粒的最可几尺寸为 80~200 nm. 在这个范围内分散液能稳定存在一年以上. 如果 PAn 颗粒尺寸大于 200 nm, 由于重力场的作用会逐渐沉降下来. 作为氧化剂的 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 以及生成的 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 都是 PVA 的有效絮凝剂, 在这里我们通过缓慢滴加的方法来控制絮凝的发生.

2.4 PAn/PVA 复合膜的表现形貌

从 SEM 上看到, 在 PAn/PVA 复合膜中, 聚苯胺是以球形颗粒存在, 且分布均匀, 粒径与悬浮液中基本一样, 如图 3(a、b).

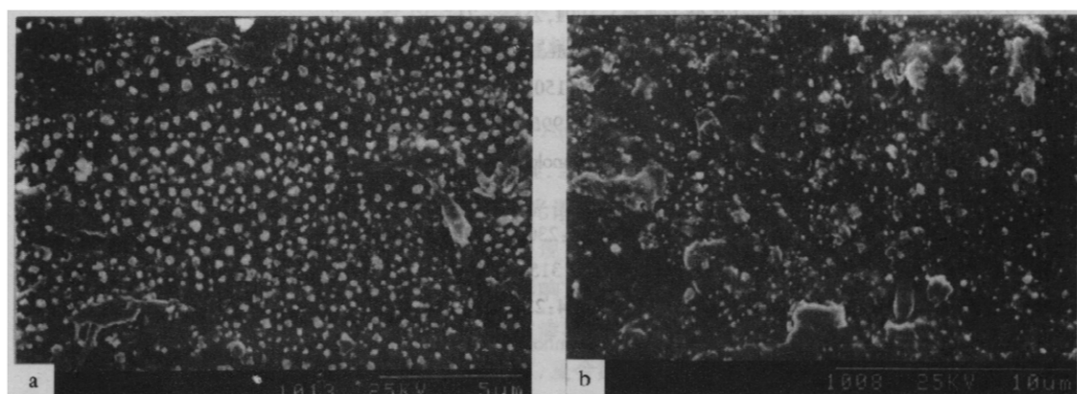


Fig.3 SEM of PAn/PVA blend film (Table 1, No. 3, a. side to air; b. side to plate)

2.5 PAn/PVA 复合膜的力学性能

PVA 既是一种高分子表面活性剂, 同时又是一种很好的成膜材料. 从而可以利用 PVA 的良好成膜性, 将聚苯胺分散液涂布为力学性能良好的复合膜, 见表 2.

Table 2 The mechanical properties of PAn/PVA blend films

No.	Content of PAn (wt %)	Tensile strength (MPa)	Elongation at break(%)
1	Pure PVA	99.96	21.3
2	0.2	96.73	46.7
3	2.0	90.65	32.3
4	4.0	101.33	24.7
5	8.0	108.49	10.7

$d_{\text{PAn}} = 80 \sim 100 \text{ nm}$; $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$; An:Oxid = 1:1; $C_{\text{PVA}} = 2.5\%$; vigorous stirring (1500 r/min)

在 PAn/PVA 复合膜中, 聚苯胺以颗粒形式填充在聚乙烯醇基质中. 聚苯胺可视为刚性粒子, 同时尺寸为纳米量级. 聚苯胺纳米粒子与聚乙烯醇之间具有良好的粘结性, 这些都应与其力学强度的提高有密切关系. 对于 PAn/PVA 复合膜力学性能的研究仍在进行中.

REFERENCES

- 1 MacDiarmid A G, Chiang J C, Halpern M, et al. *Mol Cryst Liq Cryst*, 1985, 121:173~180
- 2 Li S Z, Cao Y, Xue Z J. *Synth Met*, 1987, 20:141~149
- 3 Bi X T, Xue S Z. *Polymer International*, 1991, 26:151~155
- 4 Heeger A J. *Synth Met*, 1993, 55-57:3471~3482
- 5 Li S Z, Dong H O, Cao Y. *Synth Met*, 1989, 29: E329~E336
- 6 Gettinger C L, Heeger A J, Pine D J, et al. *Synth Met*, 1995, 74:81~88
- 7 Qian R Y(钱人元). *Polymer Bulletin(高分子通报)*, 1991, 2:65~71
- 8 Barrett K E J(Ed) *Dispersion Polymerization in Organic Media*, Wiley, London, 1975
- 9 Dearnitt C, Armes S P J *Colloid and Interface Sci*, 1992, 150(1):134~142
- 10 Banerjee B, Bhattacharyya S N, Mandal B M. *Langmuir*, 1995, 11:2414~2418
- 11 Allen T. *Particle Size Measurement*, 3rd ed (Powder Technology Series) Chapman & Hall, 1981, Trans. by La HP(喇华璞), et al, Chinese construction press, 1984, 204
- 12 Cao Y, Andreatta A, Heeger A J, et al. *Polymer*, 1989, 30:2305~2311
- 13 Cao Y, Li S Z, Xue Z J, et al. *Synth Met*, 1986, 16:305~315
- 14 Tang, J S, Jing X B, Wang B C, et al. *Synth Met*, 1988, 24:231~238
- 15 Geng Yanhou(耿延候), Jing Xiabin(景遐斌), Wang Xianhong(王献红), et al, *Polymer Bulletin(高分子通报)*, 1995, 2:86~91

STUDIES ON POLYANILINE AQUEOUS DISPERSIONS AND ITS BLENDS

I. PREPARATION, CHARACTERIZATION AND MORPHOLOGY, MECHANICAL PROPERTIES OF PAN/PVA BLENDS

XUE Zhijian, QI Zongneng, WANG Fosong

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

Abstract Stable polyaniline (PAN) aqueous dispersions were obtained using poly(vinyl alcohol) (PVA) as steric stabilizer via dispersion polymerization. The size of PAN was influenced by the steric stabilizer (PVA) concentration, monomer (aniline) concentration, temperature and stirring state. The stable PAN particles with size of 100 nm ~ 200 nm in diameter were composed of original particles whose size in diameter was about 20 nm. The enhanced aggregation of PAN particles was prevented by the presence of PVA which absorbed on the surface of PAN particles via physical interaction. In addition, the interaction between PAN and PVA was moderate.

Key words Polyaniline, Dispersion polymerization, Dispersions, Nanoparticles