

无模板法聚苯胺纳米管的制备及表征^{*}

张玉梅^{1**} 张霞² 李玲¹ 李治芳²

(宁夏医科大学¹ 基础医学院² 药学院 银川 750004)

摘要 以过硫酸铵 (APS) 为氧化剂, 在无模板, 无掺杂酸条件下, 利用超声辅助合成了聚苯胺纳米管. 通过透射电子显微镜、傅里叶红外光谱、紫外-可见光谱、X-射线衍射对产物的形貌、结构和性能进行了表征. 研究表明, 形成的聚苯胺纳米管内径约为 10 nm, 外径约为 80 nm, 长度约为 26 μm , 且管径均匀. 苯胺单体浓度越高, 聚合速率越快. 但是, 聚苯胺的形貌与苯胺单体的浓度无关, 而与苯胺和过硫酸铵的摩尔比有关. 超声在纳米管的形成中起主要作用, 它阻止球状胶束无规则团聚, 使得在较高的苯胺浓度下 (0.2 mol/L) 也可形成纳米管. 合成的聚苯胺电导率为 $5 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, 结晶度不高.

关键词 聚苯胺, 纳米管, 无模板法, 形貌

近年来, 聚苯胺纳米管由于具有生物相容性^[1]、电活性、高比表面积等优点, 在生物医学领域展现出诱人的应用前景. 利用聚苯胺构建仿生界面是聚苯胺在生物医学领域研究最多的一个方面, 它实现了胆固醇^[2]、病毒^[3]、炭疽热^[4]等多达几十种生物组分的痕量检测. 研究表明, 管状聚苯胺比其他形貌的聚苯胺材料有更高的催化性和选择性^[5]. 由于具有准一维中空结构, 危岩课题组曾提出^[6], 聚苯胺纳米管里能够包裹药物, 可实现药物的缓慢释放. 其后, Tao^[7]将酸性红包裹在聚苯胺纳米管中, 证实了聚苯胺纳米管对药物的缓释行为. 在组织工程方面, 聚苯胺可调控细胞的增值与分化^[8,9], 定向诱导组织器官的再生修复.

目前, 科研工作者开发出多种制备聚苯胺纳米管的方法. 按照使用模板的类型可以划分为“硬模板法”^[10]和“软模板法”^[11]. 硬模板法利用材料的内表面或外表面作为模板对苯胺单体进行聚合, 然后去除模板可得到不同形貌的聚苯胺纳米材料. 硬模板方法的优点是可以根据模板的孔径控制聚苯胺纳米结构的直径, 然而模板的制备以及除去比较麻烦. 软模板法直接利用双亲性分子作为结构导向分子, 通过自组装的方法形成纳米管. 表面活性剂^[12]、定向生长分子^[13]、胶体颗粒^[14]通常用作合成聚苯胺纳米结构的软模板. 软

模板法虽然避免了去除模板的后处理过程, 但是难以控制纳米结构的直径和形貌. 万梅香等^[15]利用掺杂剂或者掺杂剂-单体超分子 (盐) 构成的胶束充当软模板, 创建了一种无模板制备聚苯胺纳米管的方法. 这种方法不需要任何模板和后处理, 简化了合成过程. 科研工作者利用这种方法还合成了纳米线^[16]、中空微球^[17]、交叉纳米管^[18]等多种形貌的聚苯胺材料. 之后, 万梅香课题组经过进一步研究发现在不加掺杂剂的情况下也可以直接合成聚苯胺纳米管, 称为简化无模板聚合方法 (simplified template-free method)^[19]. 但是由于受聚合速率影响, 只有低浓度的苯胺单体 (0.06 mol/L) 才能形成纳米管, 增加苯胺单体浓度 (0.2 mol/L), 聚苯胺的形貌则由管状向 2D 玫瑰状转化.

本文以过硫酸铵 (APS) 为氧化剂, 在超声条件下, 采用简化的无模板法成功地合成了聚苯胺纳米管, 且合成的纳米管不受苯胺单体浓度的影响. 超声在纳米管形成中起到主要作用.

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

苯胺 (中国国药集团有限公司, 分析纯), 使用前需重新蒸馏并于暗处保存. 过硫酸铵 (北京

^{*} 2013-11-26 收稿, 2014-01-21 修稿; 宁夏高等学校科学技术研究项目 (项目号 NGY2013063) 资助.

^{**} 通讯联系人, E-mail: zhym_0@hotmail.com

doi:10.11777/j.issn1000-3304.2014.13417

化工厂,分析纯),无水甲醇、无水乙醇购于中国药集团有限公司,均为分析纯直接使用.实验用水为去离子水.

通过电子透射显微镜(H-7650B,日本日立公司)观察样品的形貌,采用傅里叶红外光谱仪(TENSOR 27,德国布鲁克公司)、紫外-可见分光光度计(UV-2550,日本岛津公司)分析样品的结构,X 射线衍射仪(D/MAX2200PC,日本理学公司,封闭靶 Cu)测试样品的结晶性能.实验中还用超声波清洗仪(KQ-400KDE,昆山市超声仪器有限公司),真空干燥箱(DZF-300,郑州长城科工贸有限公司),循环水式真空泵(SHB-B,郑州长城科工贸有限公司).

1.2 聚苯胺纳米管的合成

将 0.9 mL 苯胺单体溶于 50 mL 去离子水中,电磁搅拌 30 min 后,加入 50 mL,0.25 mol/L 过硫酸铵溶液,迅速搅拌 30 s,于冰浴中超声反应 2 h.反应结束后,将溶液过滤,产物分别用水、甲醇、乙醇洗至无色,于真空干燥箱 45 ℃干燥 24 h,得聚

苯胺纳米管.

2 结果与讨论

2.1 聚苯胺纳米管的透射电子显微镜

苯胺单体与氧化剂浓度比对聚苯胺的形貌有重要的影响,因此,采用不同比例的苯胺单体与过硫酸铵氧化剂制备聚苯胺纳米材料,观察其形貌变化.图 1 为产物的透射电子显微镜(TEM)图像.从图中可以看出,当苯胺与过硫酸铵的摩尔比 1:0.5 时,形成了大量聚苯胺纳米管,纳米管的外径约为 23 nm,内径约为 7.5 nm,长度约为 150 ~ 180 nm,因而管短且管径较细.当二者摩尔比为 1:1 时,纳米管的外径约为 60 nm,内径约为 8.6 nm,长度约为 0.9 ~ 2.8 μm,纳米管变长,管径变粗,但是产物中伴有少量直径约为 65 nm 的无规则纳米粒.当二者摩尔比变为 1:1.25 时,形成的聚苯胺纳米管几乎没有杂质,纳米管的外径约为 80 nm,内径约为 10 nm,长度约为 26 μm,形成了超长且管径均一的聚苯胺纳米管.

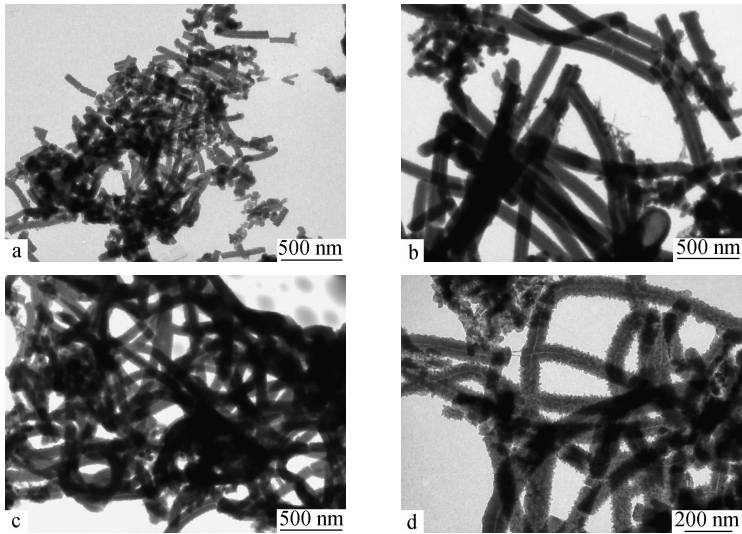


Fig. 1 TEM images of polyaniline nanotubes with different [An]/[APS] ratios: (a) 1:0.5, (b) 1:1, (c) 1:1.25 and (d) 1:1.25
Reaction condition: [An] = 0.2 mol/L

为了考察苯胺单体浓度对材料形貌的影响,分别以 0.06, 0.1 和 0.2 mol/L 的苯胺制备聚苯胺纳米管.当苯胺浓度为 0.2 mol/L 时,在反应初始阶段,体系颜色由无色变成黄色,并逐渐有棕色产物生成,当反应进行到 30 min 时,体系颜色由棕变蓝,当反应进行到 1 h 时,体系颜色变绿.降低苯胺浓度,溶液发生颜色转变所需的时间增长.如苯胺浓度为 0.1 mol/L 时,反应 4.5 h 之后体系

颜色变绿,而当苯胺浓度降低至 0.06 mol/L 时,在聚合 12 h 以后体系颜色才变绿.图 2 反应了体系 pH 随反应时间的变化情况.在反应起始阶段,溶液呈弱酸性.随着反应的进行,过硫酸铵被还原,释放出质子,溶液 pH 值逐渐减小,待溶液颜色变绿后,体系 pH 值基本不再变化.从图 2 中可以看出,苯胺单体的浓度越大,pH 值减小越快,说明聚合速率越快.图 3 为 3 种浓度条件下聚苯胺

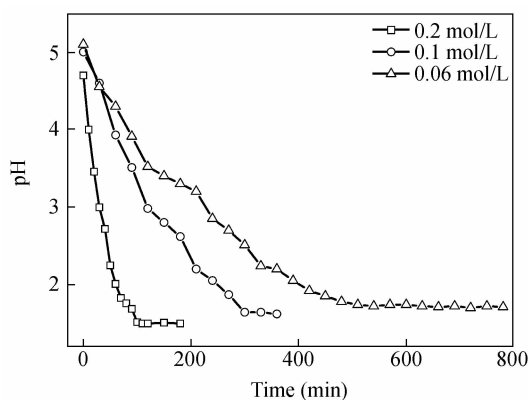


Fig. 2 Variation of the pH value with the polymerization time

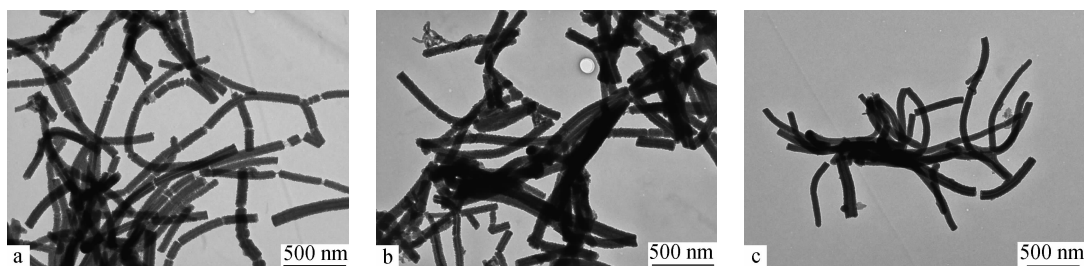


Fig. 3 TEM images of polyaniline nanotubes with different aniline concentrations: (a) 0.06 mol/L, (b) 0.1 mol/L and (c) 0.2 mol/L
Reaction condition: $[An]/[APS] = 1:1.25$

重要作用. 根据万梅香小组提出的微胶束自组装机理^[20], 在初始阶段, 由于苯环的疏水性以及氨基的亲水性在水中形成了低表面张力的球形胶束, 随着氧化剂的加入, 胶束作为模板进行聚合. 如果聚合在完全静置的条件下进行, 当苯胺浓度较低时, 在氢键等作用力的驱动下, 胶束线性增长形成纳米管; 当苯胺浓度较高时, 形成的大量胶束来不急组装就猛烈碰撞, 导致无规则纳米结构的形成. 因此万梅香小组能够在低浓度苯胺中合成纳米管, 而在高浓度溶液中形成玫瑰状结构. 当反应在超声水浴中进行, 超声起分散作用, 即使苯胺浓度很高, 也有效地阻止了球形胶束的相互碰撞,

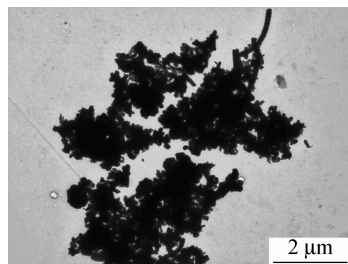


Fig. 4 TEM images of polyaniline nanotubes without ultrasonic irradiation

Reaction conditions: $[An] = 0.2 \text{ mol/L}$, $[An]/[APS] = 1:1.25$

的 TEM 图. 3 种浓度下, 苯胺都能聚合形成管径均匀的超长纳米管. 这表明, 在目前的合成条件下, 苯胺单体的浓度只影响聚合的速度, 不会影响聚苯胺的形貌. 这与万梅香小组的实验结果不同. 通过下面的实验, 我们对这 2 种不同的结论进行了详细的分析.

在优化的实验条件下, 使聚合在完全静置的条件下完成. 产物在约 2 h 后出现蓝色, 2.5 h 后出现绿色, 聚合速率低于超声条件下的聚合速率, 且合成的聚苯胺为无规则的纳米粒, 无纳米管生成 (如图4所示), 说明超声在纳米管的形成中起

促使胶束有序组装从而得到管状结构聚苯胺. 有关超声在聚苯胺微/纳米结构中的作用, Zhang 等^[21]也做了非常详细的解释. 另外, 从图 3 中可以看出, 形成的纳米管管壁较厚. 这是因为超声不能完全避免球形胶束的团聚, 仍有部分胶束发生碰撞形成纳米粒. 尤其当溶液 pH 低于 2.5 时^[22], 溶液中存在大量的纳米粒, 这些纳米粒在已形成的纳米管表面堆积黏附, 导致纳米管管壁较厚.

2.2 聚苯胺的紫外-可见光谱图

图 5 为聚苯胺的紫外-可见光谱图. 合成的聚苯胺纳米管在图 5 中共出现 3 个特征峰, 其中位于 330 nm 左右的特征峰归属于聚苯胺分子链上苯环 $\pi-\pi^*$ 电子的跃迁, 位于 630 nm 处的特征峰对应于苯环最高占有轨道 (HOMO) 和醌环最低占有轨道 (LUMO) 之间的 $n-\pi^*$ 电子跃迁. 这 2 个峰都是本征态聚苯胺的典型吸收峰. 另外, 在 450 nm 左右处出现一处肩峰, 这是掺杂所导致的极化子吸收峰, 代表产物处于掺杂状态^[23]. 但是峰的强度较低, 说明掺杂度不高. 经测量, 聚苯胺纳米管的电导率约为 $5 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$.

2.3 聚苯胺的傅里叶红外光谱图

图 6 给出聚苯胺纳米管的傅里叶红外光谱图. 出现在 1560 cm^{-1} 和 1492 cm^{-1} 处的吸收峰对

应聚苯胺中醌环和苯环的 $C=C$ 伸缩变形振动, 位于 1300 cm^{-1} 处的吸收峰为二级芳胺的 $C-N$ 伸缩振动, 在 1128 cm^{-1} 处的吸收峰为芳环的 $C-H$ 面内弯曲振动. 此外, 在指纹区 815 cm^{-1} 的吸收峰为苯环的 1,4 取代引起的 $C-H$ 面外弯曲振动吸收. 所得谱图与文献中报道的聚苯胺红外光谱一致^[24].

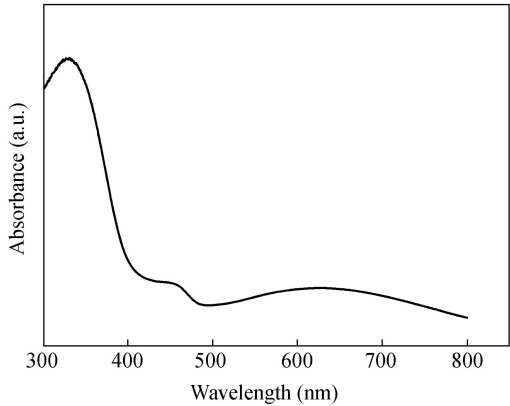


Fig. 5 UV-Visible spectrum of polyaniline nanotubes
Reaction conditions: $[An] = 0.2\text{ mol/L}$, $[An]/[APS] = 1:1.25$

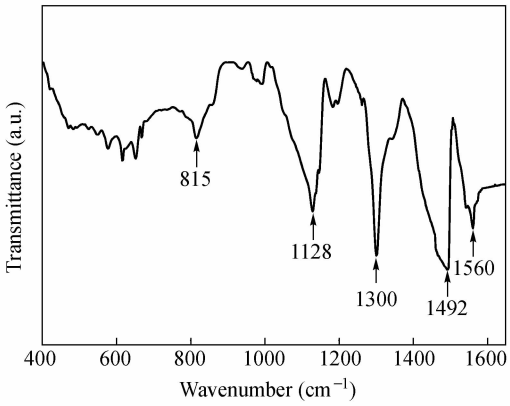


Fig. 6 Fourier transform infrared spectrum of polyaniline nanotubes
Reaction conditions: $[An] = 0.2\text{ mol/L}$, $[An]/[APS] = 1:1.25$

2.4 聚苯胺的 X-射线衍射图谱

图 7 为聚苯胺的 X-射线衍射图谱. 图 7 中出现 3 个特征峰. 其中位于 15.2° 的较弱衍射峰, 代表聚苯胺的 $[011]$ 面, 位于 22.3° 的强衍射峰对应与聚苯胺主链平行的 $[100]$ 面^[25]; 中心位于 25.2° 的衍射峰对应与聚苯胺主链正交的 $[110]$ 面, 且 22.3° 处的信号峰强度强于 25.2° 处的信号峰强度, 这些峰出现在宽的背景吸收峰上, 表明了产物的无定型结构.

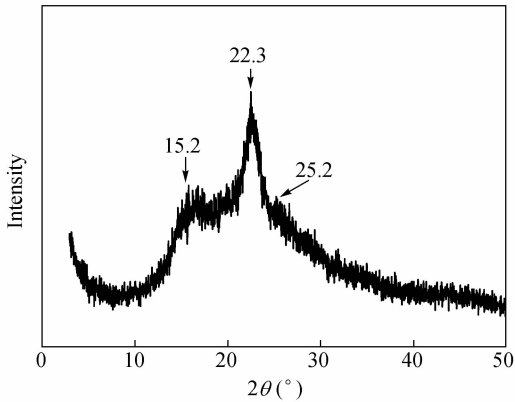


Fig. 7 XRD pattern of polyaniline nanotubes
Reaction conditions: $[An] = 0.2\text{ mol/L}$, $[An]/[APS] = 1:1.25$

3 结论

本文以过硫酸铵为氧化剂, 采用简化的无模板法合成了管径均匀的超长聚苯胺纳米管. 研究主要以透射电子显微镜为手段, 考察了影响聚苯胺纳米管形貌的因素, 发现在高浓度苯胺单体溶液也能合成聚苯胺纳米管, 但合成的产物电导率和结晶度不高. 超声在聚苯胺纳米管形成过程中起主要作用, 它阻止球状胶束无规则团聚, 使聚合向有序的方向进行.

REFERENCES

- 1 Wang H J, Ji L W, Li D F, Wang J Y. J Phys Chem B, 2008, 112(9): 2671 ~ 2677
- 2 Shin Y J, Kameoka J J. Ind Eng Chem, 2012, 18(1): 193 ~ 197
- 3 Du M, Yang T, Li X, Li X, Jiao K. Talanta, 2012, 88: 439 ~ 444
- 4 Huan T N, Ganesh T, Han S H, Yoon M Y, Chung H. Biosens Bioelectron, 2011, 26(10): 4227 ~ 4230
- 5 Sreedhar B, Radhika P, Neelima B. Polym Adv Technol, 2009, 20: 950 ~ 958
- 6 Wei Yen(危岩), Li Baosong(李保松), Fu Changkui(付长奎), Qi Hongxu(齐宏旭). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2010, (12): 1399 ~ 1405
- 7 Xia H B, Tao X T. J Mater Chem, 2011, 21(8): 2463 ~ 2465
- 8 Fryczkowski R, Kowalczyk T. Synthetic Met, 2009, 159(21-22): 2266 ~ 2268
- 9 Prabhakaran M P, Ghasemi-Mobarakeh L, Jin G R. J Biosci Bioeng, 2011, 112(5): 501 ~ 507
- 10 Martin C R. Chem Mater, 1996, 8(8): 1739 ~ 1746

- 11 Li X, Wan M X, Li X N, Zhao G L. *Polymer*, 2009, 50(19):4529 ~ 4534
- 12 Carswell A D W, O' Rear E A, Grady B P. *J Am Chem Soc*, 2003, 125(48):14793 ~ 14800
- 13 Wang X, Liu N, Yan X, Zhang W J, Wei Y. *Chem Lett*, 2005, 34(1):42 ~ 43
- 14 Bartlett P N, Birkin P R, Ghanem M A, Toh C S. *J Mater Chem*, 2001, 11:849 ~ 853
- 15 Zhang Z M, Wei Z X, Zhang L J, Wan M X. *Acta Mater*, 2005, 53(5):1373 ~ 1379
- 16 Ding Hangjun(丁杭军), Zhu Changjin(朱长进), Zhou Zhiming(周智明), Wan Meixiang(万梅香), *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2007, (5):462 ~ 466
- 17 Lu Qi(路崎), Zhao Qiang(赵强), Zhang Hongming(张红明), Li Ji(李季), Wang Xianhong(王献红), Wang Fosong(王佛松), *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2012, (8):1080 ~ 1084
- 18 Wan M X. *Adv Mater*, 2008, 20(15):2926 ~ 2932
- 19 Ding H J, Shen J Y, Wan M X, Chen Z J. *Macromol Chem Phys*, 2008, 209(8):864 ~ 871
- 20 Zhang Z M, Wei Z X, Wan M X. *Macromolecules*, 2002, 35(15):5937 ~ 5942
- 21 Zhang D H, Wang Y Y. *Mater Sci Eng B*, 2006, 134(1):9 ~ 19
- 22 Laslau C, Zujovic Z D, Travas-Sejdic J. *Macromol Rapid Comm*, 2009, 30:1663 ~ 1668
- 23 Huang Y F, Lin C W. *Polymer*, 2009, 50(3):775 ~ 782
- 24 Zhang L J, Long Y Z, Chen Z J, Wan M X. *Adv Funct Mater*, 2004, 14(7):693 ~ 698
- 25 Xiao H M, Zhang W D, Lv C, Fu S Y, Wan M X, Mai Y W. *Macromol Chem Phys*, 2010, 211(9):1109 ~ 1116

Synthesis and Characterization of Polyaniline Nanotubes by Template-free Method

Yu-mei Zhang^{1*}, Xia Zhang², Ling Li¹, Zhi-fang Li²

(¹ Basic Medical Science College, ² Pharmacy College, Ningxia Medical University, Yinchuan 750004)

Abstract A practical way to synthesize polyaniline nanotubes was developed using ammonium persulfate (APS) as the oxidant in the absence of any templates and acidic dopants. The structure, morphology and property of the product were characterized by FTIR spectrometry, UV-Vis spectrophotometry, transmission electron microscopy and X-ray diffraction. Polyaniline nanotubes with the outer diameter of *ca.* 80 nm, inner diameter of *ca.* 10 nm and the length of 26 μm were obtained with the aid of ultrasonic irradiation. Due to the protons produced during the polymerization, the pH value of the solution decreased with the increasing polymerization time and the polymerization rate increased with the aniline concentration. However, the morphology of polyaniline was irrelevant to the aniline concentration, but affected by the molar ratio of aniline to APS. Ultrasonic irradiation played an important role in the formation of polyaniline nanotubes. It prevented the rapid agglomeration of spherical micelles and made the self-assembly of micelles more orderly. As a result, polyaniline nanotubes can be synthesized at a higher aniline concentration. The conductivity of polyaniline was determined to be $5 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$.

Keywords Polyaniline, Nanotube, Template-free method, Morphology

* Corresponding author: Yu-mei Zhang, E-mail: zhym_0@hotmail.com