

自组装合成超疏水聚苯胺片状多级结构*

钟文斌[†],熊昌伦

(湖南大学 材料科学与工程学院,湖南 长沙 410082)

摘要:采用无模板-化学氧化聚合法,在全氟辛酸(PFOA)的水溶液中以过硫酸铵(APS)为氧化剂聚合苯胺(Ani)自组装合成超疏水聚苯胺(PANI)片状多级结构.利用SEM,FT-IR,XRD和UV-vis对其形貌和结构进行了表征.当PFOA浓度为0.0024 mol/L,聚合温度为25℃时,氧化剂APS的量与苯胺相同;Ani浓度为0.022 mol/L时,合成的PANI为长几十微米宽大约为2~5 μm的片状结构,该片状结构表面由长大约1 μm直径约为100 nm的PANI纤维组成;而Ani浓度为0.044 mol/L时,合成的PANI长为20 μm左右宽大约为2~3 μm的片状结构,该片表面布满短而粗的不规整纤维,并且发现它们的水接触角分别为149°和151°,表明该材料具有超疏水性能.

关键词:聚苯胺;超疏水;自组装;多级结构

中图分类号:O631

文献标志码:A

Self-assembled Synthesis of Super-hydrophobic Polyaniline with Hierarchical Structure

ZHONG Wenbin[†], XIONG Changlun

(College of Materials Science and Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China)

Abstract: In this paper, super-hydrophobic polyaniline with hierarchical structure has been synthesized via a “soft template chemical oxidation” method with aniline as monomer, ammonium persulfate as oxidant in the solution of perfluorocaproic acid (PFOA). The morphologies and structures of the polyaniline were further proved by SEM, FT-IR, XRD and UV-vis. When $[PFOA] = 0.0024 \text{ mol/L}$, $[ANI] = 0.022 \text{ mol/L}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $[APS] = [ANI]$, the synthesized PANI was a sheet structure about tens of micrometers in length and 2~5 μm in width, in which the surface of sheet structure was composed of PANI fiber (about 1 μm in length with a diameter ca. 100 nm). When $[ANI] = 0.044 \text{ mol/L}$, the synthesized PANI was a sheet structure of about 20 μm in length and 2~3 μm in width, in which the surface was covered with short thick irregular fibers. The water contact angles of both structures were 149° and 151°, respectively. These results demonstrate that the as-prepared PANIs exhibit excellent hydrophobic properties.

Key words: polyaniline; super-hydrophobic; self-assembled; hierarchical structure

超疏水表面具有许多独特的性能,如自清洁、防腐、抗氧化等,因此超疏水在国防和民用生活

* 收稿日期:2016-12-06

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51273061,51473049),National Natural Science Foundation of China(51273061, 51473049)

作者简介:钟文斌(1970—),男,湖南长沙人,湖南大学教授

[†] 通讯联系人,E-mail: wenbinzhong@163.com

中有着广泛的应用前景,如在卫星天线、船舶防污、微流体传输、挡风玻璃等方面都有广泛应用.因此,研究人员在超疏水理论研究方面做了大量的工作.对于此方面的研究开始于20世纪50年代,自Wenzel^[1]和Baxter等^[2]报道了液相、固相实际接触面积分率与接触角之间的关系以及粗糙表面上粗糙度之后,关于超疏水表面理论的研究日渐增多. Barthlott和Neinhuis^[3-4]等通过对荷叶表面自清洁现象的研究,认为荷叶表面上的粗糙微米结构的乳突以及表面蜡状物的存在共同引起自清洁的发生.王景明等人^[5]发现在荷叶表面微米结构的乳突上还存在着纳米结构,他们认为自清洁的根本原因是微米结构与纳米结构相结合的阶层结构引起表面强疏水性.随着人们对超疏水理论的深入研究发现,材料表面自由能和表面形态是影响材料疏水性能的两个主要因素^[6].因此,通常有两种途径制备超疏水性表面:一种是在具有一定粗糙度的表面上涂覆表面能低的物质;另一种是通过改变材料的表面形态和表面粗糙度来实现.目前,已研究出多种可以制备超疏水表面的方法,主要包括:等离子体处理技术、模板印刷法、相分离法、溶胶-凝胶法、刻蚀法、电纺法和电化学法等^[7-8].但是,这些方法有着成本高、工艺复杂等缺点,因此,制备工艺简单、成本低廉、性能优良以及大面积的超疏水表面是现如今超疏水表面技术的主要研究目标之一.

聚苯胺(PANI)因具有物理化学性能优异、价格低廉、结构多样等优点^[9-10]而备受关注.PANI掺杂机理独特,不同掺杂质子酸可导致合成的PANI结构不同,并且在用质子酸掺杂时,PANI链上的电子数不发生变化.虽然目前有关于PANI疏水性方面的研究报道^[11-13],然而采用全氟辛酸(PFOA)做掺杂剂制备超疏水PANI片状多级结构还未见报道.

本文在无表面活性剂的条件下,利用PFOA作掺杂剂,过硫酸铵(APS)为氧化剂化学氧化制备超疏水PANI,探讨了Ani浓度、掺杂剂PFOA和反应时间对产物形貌的影响,并用SEM,FT-IR,XRD,UV-vis以及水接触角实验对产物进行了表征和分析.

1 实验部分

1.1 实验原料、仪器

1.1.1 实验原料

苯胺(AR),国药集团化学试剂有限公司,经减

压蒸馏使用;全氟辛酸(AR),进口;过硫酸铵(AR),天津恒兴试剂有限公司.

1.1.2 实验仪器

采用日本日立公司的S-4800场发射扫描电子显微镜(SEM)观察材料的形貌;日本岛津公司的IRAffinity-1傅里叶红外光谱仪,德国西门子公司的D8 AdvanceX-ray衍射仪和日本Jasco公司紫外光谱仪表征材料的结构;日本Kyowa公司的G-1测试材料水接触角.

1.2 PANI片状多级结构的制备及表征

具体的制备方法如下:把一定量的PFOA加入含100 mL去离子水的三口烧瓶中,搅拌待PFOA完全溶解后加入Ani单体,在室温下(25℃)搅拌2 h后,把APS(APS与Ani的摩尔比为1:1)加入到上述混合液中,5 s后停止搅拌.反应保持24 h,反应完成后对产品进行离心分离,并用去离子水洗涤,直至上层清液无色,得到PANI产物.

2 结果与讨论

2.1 PANI的形貌表征

2.1.1 Ani的浓度对PANI微/纳米结构的影响

PFOA作为一种有机强酸可与苯胺反应形成既具有亲水基团又具有疏水基团的PFOA/Ani胶束,该胶束指导合成PANI微/纳米结构^[14].当PFOA浓度为0.002 4 mol/L,Ani浓度分别为0.022 mol/L和0.044 mol/L时,采用与Ani等摩尔量的APS在25℃进行氧化聚合.产物的形貌如图1所示,当Ani浓度为0.022 mol/L,合成的PANI长为几十微米宽大约为2~5 μm的片状结构,该片状结构表面由长大约1 μm、直径约为100 nm的PANI纤维组成(图1(a),(b)).当Ani浓度为0.044 mol/L,形成的PANI为长约20 μm、宽约为2~3 μm的片状结构,且发现该片表面布满短而粗的不规整纤维(图1(c),(d)).该体系合成的PANI形貌明显与全氟辛烷磺酸(PFOSA)体系合成的PANI不同^[15].另外,我们对合成的PANI的表面润湿性能进行了表征,它们的水接触角分别为149°(图1(b))和151°(图1(d)),这表明该材料具有超疏水性能.这个结果可能归结以下两个原因:1)PFOA具有低的表面能,从而使经PFOA掺杂的PANI的表面能降低;2)合成的PANI具有微/纳米结构.此两方面因素共同导致了合成的PANI具有优异的超疏水性能.另外,当苯胺的浓度增加,合成

PANI 的水接触角增大,表明适当增加苯胺单体浓度可以提升其超疏水性能。

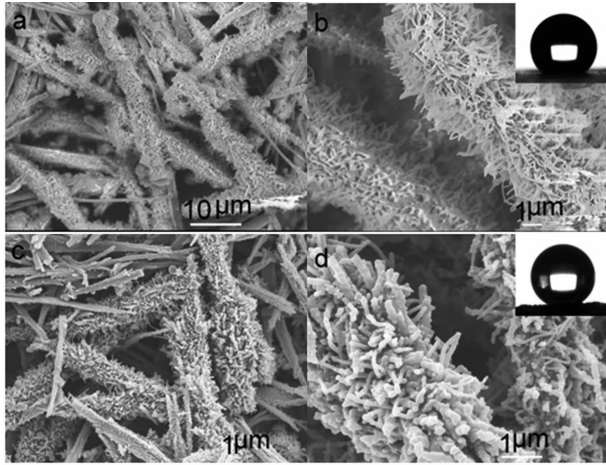


图 1 PANI 的 SEM 图, [PFOA]=0.002 4 mol/L, (a,b)[Ani]=0.022 mol/L, (c,d)[Ani]=0.044 mol/L
Fig.1 The SEM images of PANI, [PFOA]=0.002 4 mol/L, (a,b)[Ani]=0.022 mol/L, (c,d)[Ani]=0.044 mol/L

2.1.2 PFOA 的量对 PANI 形貌的影响

图 2 展示了在其他聚合条件一致的情况下, PFOA 不同的量对 PANI 形貌的影响。从图中可以观察到,当 PFOA 浓度为 0.001 mol/L 时,生成的 PANI 为粒子和片状结构,并且该片状结构容易断裂;仔细观察该粒子由 PANI 纤维构成;另外,部分片状产物弯曲(图 2(a),(b)).当 PFOA 浓度为 0.001 9 mol/L 时,产物为大量的片状结构,该片状结构长约几十微米和宽为 2~5 μm;并且部分片状结构表面由许多 PANI 纳米纤维组成(图 2(c),(d));明显的当 PFOA 浓度为 0.002 4 mol/L 时,产物长为几十微米宽大约为 2~5 μm 的片状结构,该片状结构表面由长大约 1 μm 直径约为 100 nm 的 PANI 纤维组成,该微/纳米结构的规整性比在其他 PFOA 浓度合成的 PANI 好(图 2(e),(f)).

2.1.3 反应时间对 PANI 形貌的影响

从图 3 可以看出在其他反应条件相同的情况下,聚合反应时间直接影响多级结构 PANI 的形貌。从图 3 中发现,当反应时间为 30 min 时,产物全部为竹叶状或片状的 PANI,该片的宽度为 0.5~1.3 μm。而反应时间为 24 h 时,形成的 PANI 长为 20 μm 左右宽大约为 2~3 μm 的片状结构,且该片表面含不规整的纤维。由此可知,PANI 的微/纳米结构的形成分两步:1)Ani 在少量的 PFOA(0.002 4 mol/L)体系中,首先形成片状 PANI 低聚物^[16],由于 Ani 的浓度远大于 PFOA 的浓度,从而反应液的 pH 较高,在较高 pH 条件下聚合苯胺有利于片状结

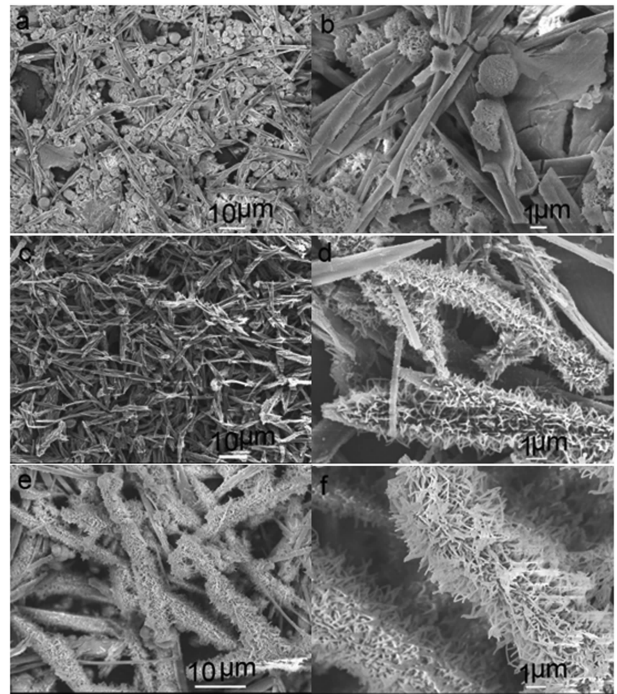


图 2 PANI 的 SEM 图, [Ani]=0.022 mol/L, (a,b)[PFOA]=0.001 mol/L, (c,d)[PFOA]=0.001 9 mol/L, (e,f)[PFOA]=0.002 4 mol/L
Fig.2 The SEM images of PANI, [Ani]=0.022 mol/L, (a,b)[PFOA]=0.001 mol/L, (c,d)[PFOA]=0.001 9 mol/L, (e,f)[PFOA]=0.002 4 mol/L

构的形成^[17];2)随着聚合反应时间的延长,溶液的 pH 降低,有利于 PANI 纤维的形成^[18]。

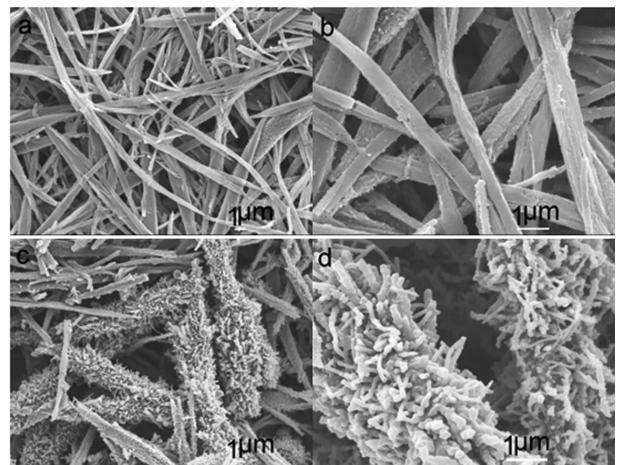


图 3 PANI 的 SEM 图, [PFOA]=0.002 4 mol/L, [Ani]=0.044 mol/L, (a,b) 30 min, (c,d) 24 h
Fig.3 The SEM images of PANI, [PFOA]=0.002 4 mol/L, [Ani]=0.044 mol/L, (a,b) 30 min, (c,d) 24 h

2.2 PANI 的结构分析

2.2.1 PANI 的 FT-IR 和 XRD 分析

通过对 Ani 浓度为 0.044 mol/L 和 PFOA 浓度为 0.002 4 mol/L 时获得的超疏水 PANI 进行傅

里叶红外光谱(FT-IR)分析(图4(a)).据文献[19]报道,本征态 PANI 的 FTIR 经分析认为: $1\ 590\ \text{cm}^{-1}$ 是醌式结构中 $\text{C}=\text{C}$ 的吸收振动峰; $1\ 499\ \text{cm}^{-1}$ 是芳香烃结构中环内 $\text{C}=\text{C}$ 的特征峰; $1\ 379\ \text{cm}^{-1}$ 和 $1\ 302\ \text{cm}^{-1}$ 峰是芳香胺结构($\text{C}-\text{N}$)引起的吸收峰; $1\ 161\ \text{cm}^{-1}$ 峰为苯醌环式振动所致; $830\ \text{cm}^{-1}$ 是苯环的面外弯曲振动吸收峰,同时因为 $830\ \text{cm}^{-1}$ 处只有一个吸收峰,说明苯胺的聚合是对位聚合, $505\ \text{cm}^{-1}$ 是芳环弯曲振动导致的吸收峰.与本征态聚苯胺相比,本实验所得掺杂态聚苯胺(图4(a))的特征峰向低频有不同程度的移动, $1\ 590\ \text{cm}^{-1}$ 峰移到 $1\ 570\ \text{cm}^{-1}$; $3\ 220\ \text{cm}^{-1}$ 处对应于亚氨基形成的不同类型的分子内氢键的 $\text{N}-\text{H}$ 伸缩振动吸收峰, $1\ 500\ \text{cm}^{-1}$ 的吸收峰对应 PANI 分子中苯环结构中 $\text{C}=\text{C}$ 的伸缩振动吸收峰, $1\ 301\ \text{cm}^{-1}$ 峰是芳香胺 $\text{C}-\text{N}$ 的吸收所致, $694\ \text{cm}^{-1}$ 为 $\text{N}-\text{H}$ 面外弯曲摆动峰, $831\ \text{cm}^{-1}$ 为苯环上取代基的振动峰;在 $1\ 043\ \text{cm}^{-1}$ 处的峰为质子化特征峰. $1\ 155\ \text{cm}^{-1}$ 和 $1\ 250\ \text{cm}^{-1}$ 处的峰归结于 CF_2 的对称和非对称伸缩振动,这进一步表明了聚苯胺被 PFOA 掺杂^[15].掺杂态聚苯胺特征峰形和峰位变化主要源于两个方面的原因:一方面可能是正电荷一部分离域到芳环上,使其电子云密度下降,振动频率降低,峰向低频移动;另一方面可能是 PANI 经掺杂后,电子云重排,在整个大分子链上形成共轭结构.从而合成的超疏水有机酸掺杂 PANI 结构中的吸收峰发生了一定的红移.

为了进一步明白合成的超疏水 PANI 的分子结构,我们对所合成的产物进行了 XRD 表征.从图4(b)中可以观察到,在 $2\theta=6.2^\circ$ 和 $2\theta=25.4^\circ$ 处有明显的峰,而 $2\theta=6.4^\circ$ 处的尖峰表明 PANI 分子链具有好的层状结构; $2\theta=25.4^\circ$ 归结于 PANI 盐的有序结构^[20];而 $2\theta=17^\circ\sim 19^\circ$ 的 3 个尖峰可能与反应形成的有序吩嗪单元有关^[16].从以上结果可知:合成的超疏水 PANI 具有好的结晶结构.

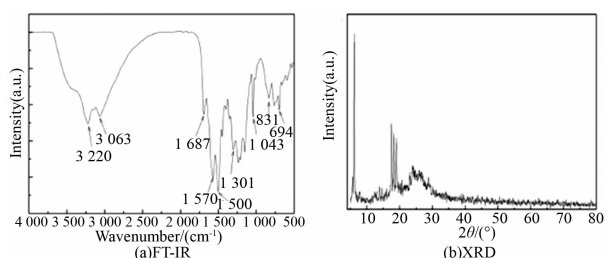


图4 PANI 的 FT-IR 和 XRD 图谱

Fig.4 FT-IR and XRD spectras of the PANI

2.2.2 PANI 的 UV-vis 分析

图5为不同时间产物在水溶液中的紫外光谱吸收图.从图中可以清楚地看到,不同时间 PANI 的紫外吸收光谱无太大的变化.由图5(a)发现,在 $303\ \text{nm}$ 和 $447\ \text{nm}$ 处有中等吸收峰,这是 PANI 链上苯

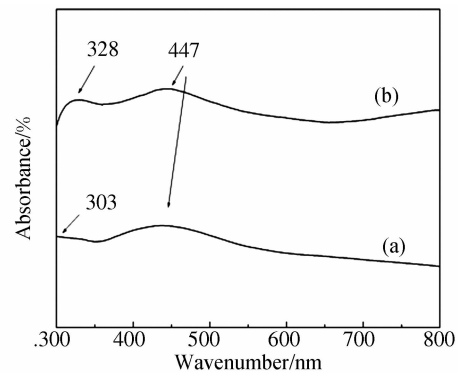


图5 不同反应时间合成的 PANI 的 UV-vis 图, $[\text{PFOA}] = 0.002\ 4\ \text{mol/L}$, $[\text{Ani}] = 0.044\ \text{mol/L}$; (a) 30 min, (b) 24 h
Fig.5 The UV-vis spectra of PANI at different reaction time, $[\text{PFOA}] = 0.002\ 4\ \text{mol/L}$, $[\text{Ani}] = 0.044\ \text{mol/L}$; (a) 30 min, (b) 24 h

环的 $\pi-\pi^*$ 跃迁所致,这可能是由于 PANI 链的氧化程度较大,引起紫外吸收向长波移动;图5(b)中反应 24 h 后产物的紫外吸收光谱显示, $303\ \text{nm}$ 处的吸收峰已移至 $328\ \text{nm}$,同时 $447\ \text{nm}$ 处的吸收峰没有移动,可能是后一阶段 PANI 分子量增大,虽然产物中苯式结构单元比例增大,但链上醌式结构单元数增多,醌环的 $\pi-\pi^*$ 跃迁增强的原因. $700\ \text{nm}$ 以后,曲线(b)呈递增的趋势,而曲线(a)为递减趋势,表明反应 24 h 获得的 PANI 导电性比反应 30 min 的要强,因随反应时间的延长,溶液的 pH 降低,从而合成的 PANI 被更好的掺杂.

3 结论

本文采用 PFOA 作为掺杂剂和 APS 为氧化剂, PFOA 作为长链有机酸与 Ani 单体反应形成胶束,该胶束指导合成 PANI 微/纳米结构.具体结论如下:

1) 当 PFOA 浓度为 $0.002\ 4\ \text{mol/L}$, Ani 浓度分别为 $0.022\ \text{mol/L}$ 和 $0.044\ \text{mol/L}$ 时,合成的 PANI 为超疏水的 PANI 微/纳米结构.

2) 在含 PFOA 的体系中聚合苯胺,得到的 PANI 具有较好的结晶性能.

3) 通过观察聚合反应过程,该体系的 PANI 存在两次成核增长,第一步形成片状结构,第二步

PANI 纳米纤维在片状结构表面生长.

参考文献

- [1] WENZEL R N. Surface roughness and contact angle[J]. *J Phys Chem*, 1949, 53 (9): 1466—1467.
- [2] BAXTER S, CASSIE A B D. Wettability of porous surfaces[J]. *Trans Faraday Soc*, 1944, 40: 546—551.
- [3] BARTHOLOTT W, NEINHUIS C. Purity of the sacred lotus, or escape from contamination in biological surfaces[J]. *Planta*, 1997, 202(1): 1—8.
- [4] NEINHUIS C W. Characterization and distribution of water-repellent, self-cleaning plant surfaces [J]. *Annals of Botany*, 1997, 79(6): 667—677.
- [5] 王景明, 王轲, 江雷, 等. 荷叶表面纳米结构与浸润性的关系[J]. *高等学校化学学报*, 2010, 31(8): 1596—1599.
WANG Jingming, WANG Ke, JIANG Lei, *et al.* Effects of chemical composition and nano-structures on the wetting behaviour of lotus leaves[J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2010, 31(8): 1596—1599. (In Chinese)
- [6] LIU B, WANG W, JIANG G, *et al.* Study on hierarchical structured PDMS for surface super-hydrophobicity using imprinting with ultrafast laser structured models[J]. *Appl Surf Sci*, 2016, 364: 528—538.
- [7] 石璞, 陈洪, 龚惠青, 等. 超疏水表面的制备方法[J]. *功能高分子学报*, 2008, 21(2): 230—236.
SHI Pu, CHEN Hong, GONG Huiqing, *et al.* Methods to prepare superhydrophobic surface[J]. *Journal of Functional Polymers*, 2008, 21(2): 230—236.
- [8] 代学玉, 冷宝林, 高兰玲, 等. 超疏水表面的制备方法[J]. *广东化工*, 2014, 41(20): 90—91.
DAI Xueyu, LENG Baolin, GAO Lanling, *et al.* Preparation of the surface with superhydrophobicity[J]. *Guangdong Chemical Industry*, 2014, 41(20): 90—91. (In Chinese)
- [9] BHADRA S, KHASTGIR D, SINGH N K, *et al.* Progress in preparation, processing and applications of polyaniline[J]. *Prog Polym Sci*, 2009, 34: 783—810.
- [10] OLEJNIK P, GNIADK M, PALYS B. Layers of polyaniline nanotubes deposited by langmuir-blodgett method[J]. *J Phys Chem C*, 2012, 116: 10424—10429.
- [11] ZHOU C, GONG X, QU Y, *et al.* Hydrophobic and high adhesive polyaniline layer of rectangular microtubes fabricated by a modified interfacial polymerization[J]. *Appl Surf Sci*, 2016, 379: 124—131.
- [12] FAN H, WANG H, GUO J, *et al.* SDBS-assisted preparation of novel polyaniline planar-structure: Morphology, mechanism and hydrophobicity[J]. *J Colloid Interf Sci*, 2014, 414: 46—49.
- [13] ZHU Y, LI J, WAN M, *et al.* 3D-boxlike polyaniline microstructures with super-hydrophobic and high-crystalline properties[J]. *Polymer*, 2008, 49: 3419—3423.
- [14] LUO C, PENG H, ZHANG L, *et al.* Formation of nano-/microstructures of polyaniline and its derivatives[J]. *Macromolecules*, 2011, 44: 6899—6907.
- [15] ZHU Y, HU D, WAN M X, *et al.* Conducting and superhydrophobic rambutan-like hollow spheres of polyaniline[J]. *Adv Mater*, 2007, 19: 2092—2096.
- [16] ZHOU C, HAN J, SONG G, *et al.* Polyaniline hierarchical structures synthesized in aqueous solution: micromats of nanofibers[J]. *Macromolecules*, 2007, 40 (20): 7075—7078.
- [17] LASLAU C, ZUJOVIC Z D, ZHANG L, *et al.* Morphological evolution of self-assembled polyaniline nanostructures obtained by pH-stat chemical oxidation[J]. *Chem Mater*, 2009, 21(5): 954—962.
- [18] CHIOU N R, EPSTEIN A J. Polyaniline nanofibers prepared by dilute polymerization[J]. *Adv Mater*, 2005, 17: 1679—1683.
- [19] WANG T, ZHONG W, NING X, *et al.* Facile synthesis of polyaniline “sunflowers” with arrays of oriented nanorods[J]. *J Colloid Interf Sci*, 2009, 334: 108—112.
- [20] TANG Q, WU J, SUN X, *et al.* Templateless self-assembly of highly oriented polyaniline arrays[J]. *Chem Commun*, 2009, 16 (16): 2166—2167.