

• 研究论文 •

恒定磁场(0.4 T)对聚苯胺微观取向结构的影响

马 利* 卢 苇 甘孟瑜 陈 超 严 俊 陈奉强

(重庆大学化学化工学院 重庆 400044)

摘要 在恒定磁场(0.4 T)条件下, 采用乳液聚合法合成了十二烷基苯磺酸掺杂聚苯胺(PAn), 并通过透射电子显微镜(TEM)、X 射线衍射(XRD)、傅立叶红外光谱(FT-IR)、电导率、产物复合膜电阻率的各向异性, 以及产物间甲酚(*m*-cresol)溶液的电导率在外电场作用下变化的分析与表征, 系统研究了磁场对 PAn 的微观取向结构及其性能的影响. 实验结果表明, 与无磁场条件下制备的聚苯胺(PAn_O)相比, 磁场条件下制备的聚苯胺(PAn_M)具有更高的结晶度和明显的微观取向结构, 其微粒有序排列和堆砌成了许多具有一定长/径比的条状聚集体; PAn_M/PVA(聚乙烯醇)复合膜经磁化成膜, 可以表现出明显的导电性能的各向异性; PAn_M/*m*-cresol 溶液的电导率, 在有、无外场(电场)作用下存在明显的突变. 分析认为: 由于磁场条件下制备的 PAn 粉末存在着微观取向和显著的抗磁磁化率的各向异性, 在外磁场作用下其堆砌方式会进一步演变成宏观的取向, 随之表现出物理性能上的各向异性.

关键词 聚苯胺; 磁场; 微观取向结构; 导电性能的各向异性

Effect of a Constant Magnetic Field (0.4 T) on Orientation Microstructure of Polyaniline

MA, Li* LU, Wei GAN, Meng-Yu CHEN, Chao YAN, Jun CHEN, Feng-Qiang

(College of Chemistry & Chemical Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044)

Abstract Polyaniline (PAn) doped with dodecyl benzenesulfonic acid was synthesized by emulsion polymerization in the presence of a constant magnetic field (0.4 T). The micro-morphology and orientation microstructure of the PAn were systematically investigated using transmission electron microscopy, X-ray diffraction, FT-IR spectroscopy, conductivity, the resistance anisotropy of the PAn/PVA composite film and the conductivity change of the PAn/*m*-cresol solution under an external electric field, showing that compared with the PAn_O synthesized in the absence of a magnetic field, there is significant microcosmically preferred orientation in the PAn_M synthesized in the presence of a magnetic field, their particles arrange and pack orderly to form plenty of strip aggregates with some ratio of the length to width, and they achieve conforming orientation when magnetized. In addition, the PAn_M is obviously found to have higher crystallinity. The PAn_M/PVA composite film cured under a condition of magnetization shows the remarkable anisotropic electrical conductivity. And the *m*-cresol solution prepared from PAn_M underwent an obvious abrupt change in its conductivity from the presence of an external electric field to its absence. It was thought that because of the existence of microcosmically preferred orientation, the macroscopic orientation of the PAn_M was evolved in the presence of an outside magnetic field, and the anisotropic electrical conductivity in this PAn was identified here.

Keywords polyaniline; magnetic field; orientation microstructure; anisotropic electrical conductivity

* E-mail: mlsys607@126.com

Received November 9, 2007; revised January 17, 2008; accepted January 31, 2008.

国家自然科学基金(No. 20176066)资助项目.

聚苯胺(PAn)作为目前最有希望商品化的优异的导电高分子之一,引起了人们广泛的关注^[1,2]. 磁场效应对自由基类的高分子合成具有显著的影响^[3], 因此把磁场引入PAn的合成过程中, 已成为PAn合成研究的热点^[4,5]. 资料显示^[6], 无磁场作用下制备的PAn其分子链及晶粒在各个方向上取向的几率都是均等的. 而外磁场存在时, 由于PAn分子的反磁性, 其具有各向异性抗磁磁化率, 可导致其内部结构单元优先沿某一特定方向生长排列, 即发生一定程度的取向, 使产物的分子链排列更加有序, 结构更加规整, 同时表现为材料在物理性能方面的各向异性^[7]. 磁场通过影响PAn的微观结构, 如共轭链长、分子链规整度、聚集态等, 进而对其宏观性能构成影响^[6,8], 比如: 会使PAn的电导率、溶解/分散性、热解温度等产生不同程度的提高.

另外, 磁场对苯胺的聚合行为也存在影响. 这主要是由于: 磁场会引发三重态自由基的能级分裂(塞曼效应)^[9], 制约了自由基从三重态向单重态的系间窜跃, 增加了三重态/单重态自由基的数量比, 从而使自由基寿命延长, 引发效率提高, 最终导致苯胺聚合反应速率及分子量的提高. 同时, 磁流体力学效应^[10], 也会导致质量传递加速, 影响聚合反应的速率及进程.

目前在磁场对苯胺的电化学聚合和溶液聚合行为、产物结构与性能的影响研究方面, 已取得了一些实质性的成果^[11,12], 证实了磁场效应与苯胺聚合反应速率、产物分子的取向性、导电性、溶解/分散性等多项宏观性能的正相关性^[11~13]. 但关于磁场环境中苯胺的乳液聚合及其产物的磁致取向方面的系统研究, 尚未见报道. 本文在乳液聚合法合成PAn的基础上, 在聚合过程中外加0.4 T的恒定磁场, 通过与无磁场作用下合成的聚苯胺进行比较, 系统探讨了磁场作用对PAn的微观形貌、取向结构及性能的影响.

1 实验部分

1.1 试剂及药品

苯胺(An, 分析纯)、十二烷基苯磺酸(DBSA, 分析纯)、过硫酸铵(APS, 分析纯)、二甲苯(分析纯)、聚乙烯醇(PVA, 纯度 $\geq 90.5\%$, 平均聚合度: 1799 ± 50)、去离子水(二次蒸馏)、盐酸、无水乙醇等(均为分析纯).

1.2 十二烷基苯磺酸掺杂聚苯胺的合成

定量称取苯胺单体于三颈瓶反应器中, 然后向反应器中加入一定摩尔比的DBSA水溶液 100 mL, 调节pH值为2.5~3, 搅拌片刻加入25 mL二甲苯, 继续搅拌使体系形成均匀的乳液, 再向体系中缓慢滴加一定量的APS溶液, 控制一定的温度进行反应. 反应器始终置于0.4 T恒定磁场中(或无磁场中). 反应结束后, 移除磁场,

破乳、抽滤、洗涤、烘干、研磨, 便得到磁场环境下制备的聚苯胺 PAn-M(或无磁场环境下制备的聚苯胺 PAn-O).

1.3 PAn/PVA 复合膜的制备与磁化

定量称取有、无磁场条件下制备的聚苯胺试样 PAn-M 和 PAn-O, 分别与同体积的聚乙烯醇(PVA)水溶液($w=5\%$)充分混合. 各取一定量的分散液, 在相同规格的玻板上, 各自分别平行浇铸两块膜板. 各取一块置于强度为0.4 T、方向与浇铸液面相平行的恒定磁场中(如图1所示); 各自剩余的膜板则置于非磁场环境中, 均在室温下固化, 备用.

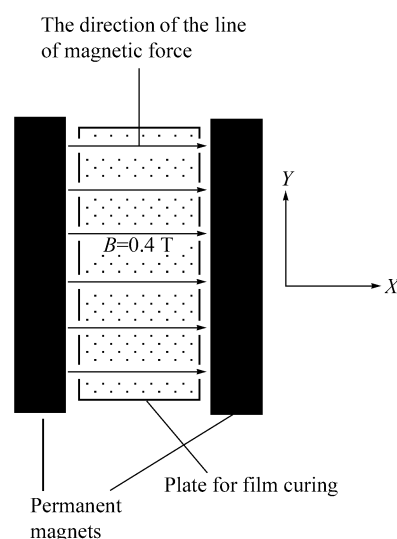


图1 PAn/PVA 复合膜磁化成膜示意图

Figure 1 The curing process of the PAn/PVA composite film in magnetic field

1.4 PAn/PVA 复合膜导电性能各向异性的测定

在制备好的 PAn/PVA 复合膜的表面, 分别沿平行磁力线方向(X方向)和垂直磁力线方向(Y方向)用万用表测定电阻大小, 极间距1 cm.

1.5 PAn/间甲酚(*m*-cresol)溶液电导率的测定

定量称取有、无磁场环境下制备的聚苯胺试样 PAn-M 和 PAn-O, 分别与足量的 *m*-cresol 混合, 室温下充分搅拌, 抽滤并取其滤液, 得到 PAn-M/*m*-cresol 和 PAn-O/*m*-cresol 溶液. 采用电热器加热, 使溶液从室温开始缓慢升温至 120 °C, 之后断开电源, 移除电热器, 溶液温度又从 120 °C 逐渐自然降至室温. 在溶液的升降温过程中, 采用 DDS-IIIC 型电导率仪每隔 2 °C 测量一次溶液的电导率, 并绘制溶液的升降温曲线.

1.6 结构及性能测试

1.6.1 X 射线衍射分析(XRD)

XRD-6000 X 射线衍射仪(日本), 管压 40 kV, 管电

流 30 mA, CuK α , 扫描范围 5°~50°.

1.6.2 红外光谱分析(FT-IR)

550II 型傅立叶红外光谱分析仪(美国), KBr 压片.

1.6.3 透射电子显微镜测试(TEM)

Tecnai20 型透射电子显微镜, 加速电压 200 kV. 样品需经有、无磁化包埋处理和超薄切片制样, 分别制得包膜样 A (PAn-M 磁化包埋)、B (PAn-M 无磁化包埋)、C (PAn-o 磁化包埋)、D (PAn-o 无磁化包埋).

1.6.4 四探针电导率测试

采用 FW-4 型压片机于 10 MPa 下将粉末聚苯胺压片(直径 12 mm, 厚约 1 mm), 保压时间: 10 min, 并通过 SX1934(SZ-82)数字式四探针测试仪测试其电导率.

2 结果与讨论

2.1 磁场对聚苯胺微观形貌、结构的影响

分别对有、无磁场条件下制备的聚苯胺进行磁化(和无磁化)包埋处理, 通过对其切片包膜进行 TEM 分析, 探讨了不同外场作用对聚苯胺微观形貌和取向结构的影响, 见图 2. 由图 2 可见, 有、无磁场条件下制备的两种聚苯胺的微观相貌和结构存在较大的区别. 对于 PAn-o(图 2C, D), 其微粒呈现为不规则的卵石状, 粒径大约为 30~60 nm, 彼此间无序堆砌, 无取向; 而 PAn-M(图 2A, B), 其微粒呈现粒径约 40~80 nm 的棉球状, 且彼此之间有序排列成具有较大长/径比的条状聚集体, 显示 PAn-M 已具有了显著的微观取向. 认为这主

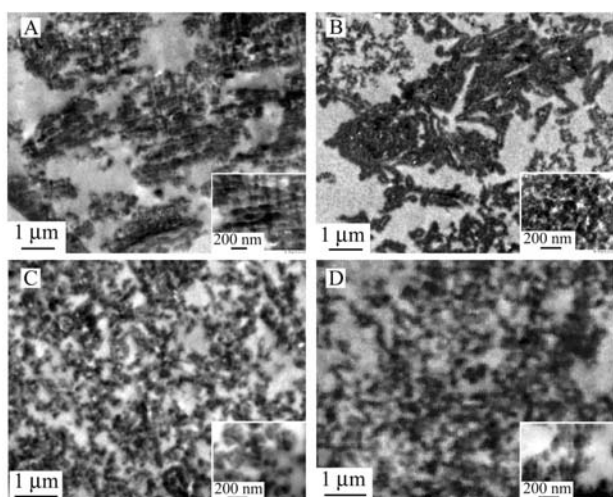


图 2 有、无磁场下制备聚苯胺的 TEM 图片

(A) PAn-M 磁化包埋; (B) PAn-M 无磁化包埋; (C) PAn-o 磁化包埋; (D) PAn-o 无磁化包埋

Figure 2 TEM images of PAn-M and PAn-o

(A) PAn-M, embedded with magnetization; (B) PAn-M, embedded without magnetization; (C) PAn-o, embedded with magnetization; (D) PAn-o, embedded without magnetization

要是由于 PAn-M 的粒子具有了更显著的抗磁磁化率各向异性^[6,14], 即不同方向上粒子对磁场的响应特性发生了明显的分化(内部存在着净磁矩, 且指向某一方向)^[15], 这极大地增强了微粒间聚集时的取向排列, 导致其产生显著的微观取向. 通过对图 2 中 A, B 的对比可以看出, 未经磁化包埋的 PAn-M, 其条状聚集体的伸展方向缺乏取向的一致性; 而经过磁化包埋的 PAn-M, 其条状聚集体则由许多枕状的微粒有序排列而成, 显示出高度的取向一致性. 这可能是由于具有强抗磁磁化率各向异性的 PAn-M 微粒及条状聚集体单元, 在磁场作用下发生了一致的旋转或重排所致^[6,14]. 另外, 苯胺在聚合过程中受到磁场拉伸、取向效应^[16,17]的影响, 导致其分子链、链段、晶片及微纤在某一方向上的择优排列、生长以及分子采取较伸展的构像等, 也是导致其结构取向一致性的内在因素. 而 PAn-o 本身不存在明显的微观取向, 且抗磁磁化率各向异性微弱, 因此, 不论是否经过磁化包埋处理, 其微粒均呈现离散、无序的排列和分布.

为了验证不同磁场强度对 PAn 导电性能的影响规律, 本文采用四探针法对不同磁场强度下制备的 PAn 进行了电导率测试, 结果见表 1.

表 1 不同磁场强度下制备 PAn 的电导率

Table 1 The data of conductivity for PAn synthesized under different magnetic field intensity

Magnetic field intensity/T	0	0.2	0.4	0.6
Conductivity/(S•cm ⁻¹)	0.75	1.01	1.25	1.06

由表 1 可见, 与无磁场条件(0 T)下制备的 PAn 相比, 磁场条件下制备 PAn 的电导率均明显增高, 其中 0.4 T 磁场强度下制备的 PAn 其电导率最高.

2.2 PAn/PVA 复合膜导电性各向异性的分析

图 3 显示了不同 PAn/PVA 复合膜在有、无磁化条件下成膜后, 其导电性能的测试结果. 从图 3A 看出, PAn-M/PVA 经磁化成膜, 其单位距离的电阻存在着显著的各向异性, 且其垂直于磁力线方向(Y 方向)上的单位距离电阻(0.190 k Ω)明显低于平行于磁力线方向(X 方向)上的单位距离电阻(0.352 k Ω), 这是因为复合膜中 PAn 的取向是沿着垂直于磁场的方向发生的^[6,11], 而在取向的方向上材料的导电性通常有明显提高. 而对于 PAn-o/PVA 复合膜经磁化成膜以及 PAn-M 和 PAn-o 与 PVA 复合膜的常规成膜, 其沿 X 和 Y 方向上单位距离的电阻几乎均无明显差异(如图 3B, C, D 所示), 说明这些膜是导电性能各向同性的.

分析认为, 产生上述现象的根本原因是: PAn-M 的抗磁磁化率各向异性显著增强, 并形成了许多具有较大长/径比的条状聚集体单元. 如果在其复合膜固化过

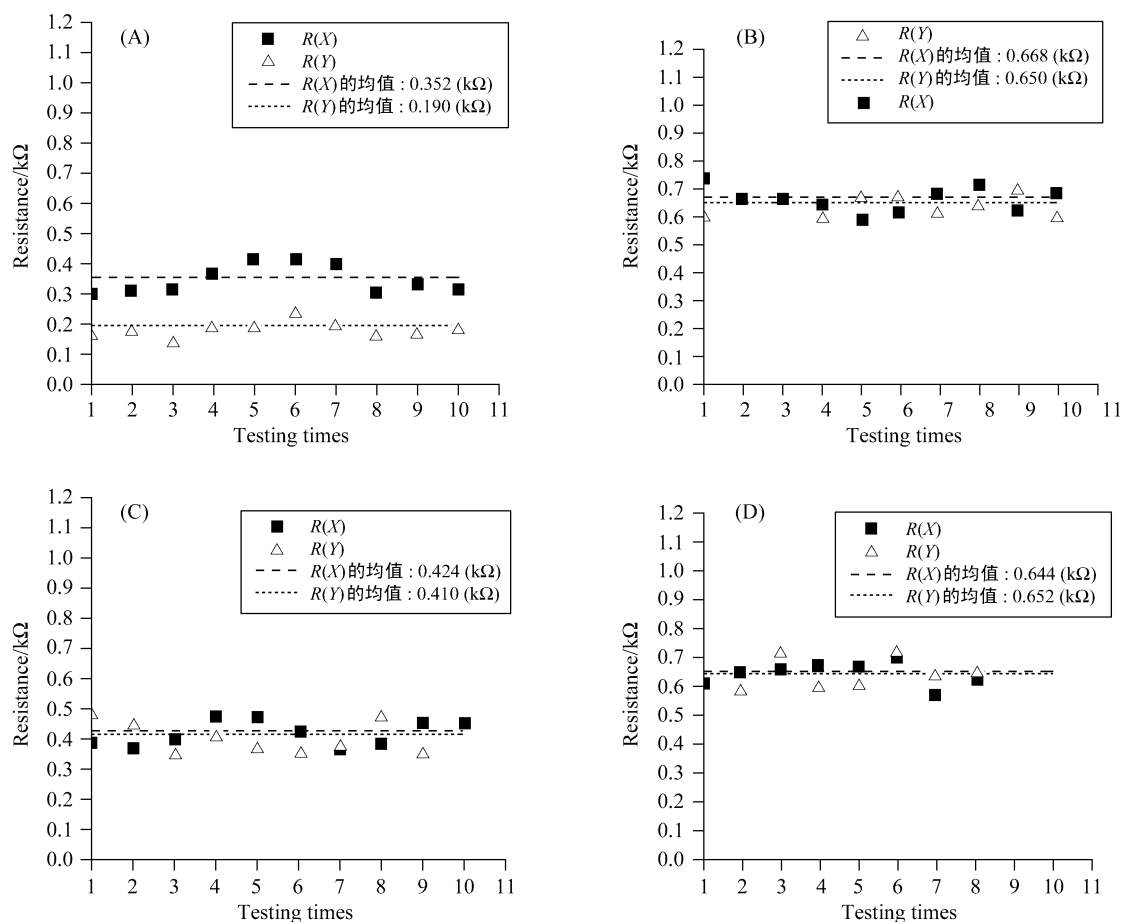


图3 固化条件对 PAN/PVA 复合膜单位电阻的影响

Figure 3 Effect of curing condition on the unit resistance of the PAN/PVA composite films

(A) PAN-M/PVA film, cured in a magnetic field (0.4 T); (B) PAN-O/PVA film, cured in a magnetic field (0.4 T); (C) PAN-M/PVA film, cured without a magnetic field; (D) PAN-O/PVA film, cured without a magnetic field

程中不经磁化处理, 这些条状聚集体单元在各个方向上的取向是不一致的, 因而表现为导电性能的各向同性; 而经过磁化处理, 那些具有强抗磁磁化率各向异性的单元, 尤其那些具有大长/径比的条状聚集体单元, 可能发生旋转或重排, 达到宏观的取向一致, 因而磁化成膜的 PAN-M/PV 复合膜表现出了显著的导电性能的各向异性。

2.3 间甲酚溶液中聚苯胺的微观取向

有资料表明, PAN/*m*-cresol 溶液的电导率在外场(电场)作用下会发生突变, 研究认为这是因 PAN 分子发生了取向重排所致^[18]。为此, 本文对有、无磁场环境下所制备聚苯胺(PAN-M 和 PAN-O)的间甲酚溶液进行了电导率随温度的变化实验, 结果见图 4。

图 4 显示了 PAN/*m*-cresol 溶液在有、无外场(电场)作用下电导率的升、降温曲线。由图 4 可见, 两种溶液的电导率在有、无外场作用下均会发生明显的突变, 而 PAN-M/*m*-cresol 溶液电导率的突变要比 PAN-O/*m*-cresol 溶液显著得多。实验同时显示, 对于 PAN-M/*m*-cresol 和

PAN-O/*m*-cresol 溶液, 在升温过程中的任何温度条件下, 只要取消外场, 电导率均会发生突跃, 而重新加载外场后电导率又会回归到升温曲线的轨迹当中。本文认为, 这些现象的产生均是因为外场作用导致了 PAN 分子发生取向重排所致, 且说明 PAN-M 的分子取向更为显著。这与资料^[18]中的研究分析结果相吻合。

2.4 XRD 分析

图 5 为 PAN-M 和 PAN-O 的 XRD 图。从峰形来看, 二者的谱线相似, 都在 $2\theta=20^\circ$, 25° 处出现了明显的宽衍射峰, 说明实验所合成的 PAN 样品均为部分结晶的^[19,20], 此外也有尖峰夹杂在其中, 这些与 MacDiarmid 等^[1]研究的结果类似。 $2\theta=20^\circ$, 25° 的这两个峰是由于 PAN 的规整性所致。其中 PAN-M 峰的强度明显较 PAN-O 的要大, 且宽度更宽, 根据文献^[21]近似结晶度与衍射峰面积的关系, 表明 PAN-M 分子链的有序性和结晶性比 PAN-O 更高。分析认为, 这是由于 PAN-M 存在显著的微观取向, 其分子链在某一方向上的择优排列和链的伸展构象, 都有助

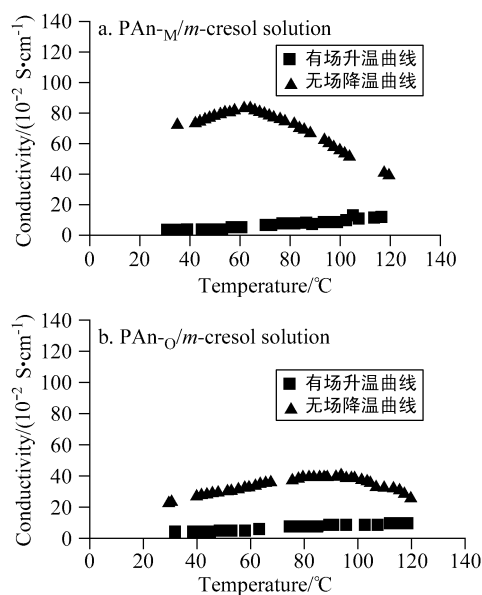


图4 PAn/m-cresol 溶液电导率随温度的变化曲线

Figure 4 Temperature dependence of conductivity of the PAn/m-cresol solution

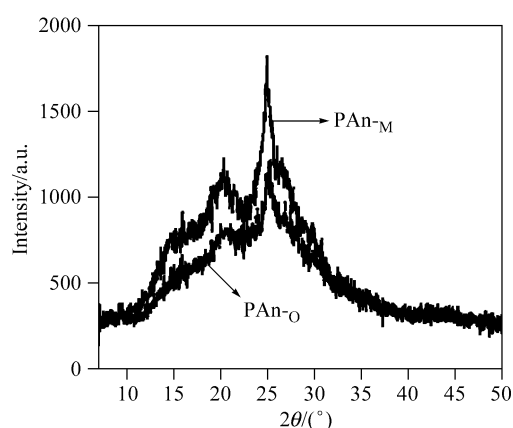


图5 PAn-M和PAn-O的XRD图谱

Figure 5 X-ray diffraction patterns of PAn-M and PAn-O

于 PAn-M 分子的规整性和对称性的提高, 最终导致材料结晶性能的改观. 热重分析结果表明: PAn-M 的热分解温度(244 °C)高于 PAn-O 的热分解温度(220 °C), 也说明了前者的结晶性能优于后者.

2.5 FT-IR 分析

图 6 为 PAn-M 和 PAn-O 的 FT-IR 图谱. 其中主要的强吸收峰都出现在 809, 1152, 1298, 1496 和 1572 cm^{-1} 附近, 分别代表 1,4-二取代苯 C—H 面外弯曲振动, $\text{Q}=\text{NH}^+-\text{B}$ 的模式振动, C—N 伸缩振动以及醌式环和苯式环的两个强的特征吸收峰^[22].

由图 6 可见, 相对于 PAn-O 而言, PAn-M 的主要特征峰多数都发生了低频移动: 其中归属于 $\text{N}=\text{Q}=\text{N}$ 环

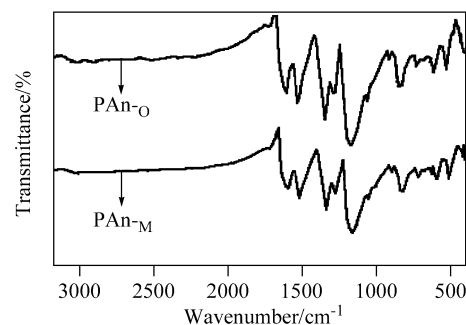


图6 PAn-M和PAn-O的FT-IR图谱

Figure 6 FT-IR spectra of PAn-M and PAn-O

骨架振动的峰, 由 1572.57 cm^{-1} 移至 1562.24 cm^{-1} 处, 明显向低频移动了 10 cm^{-1} ; 归属于 $\text{Q}=\text{NH}^+-\text{B}$ 模式的振动峰则由 1152.41 cm^{-1} 移至 1140.52 cm^{-1} 处, 向低频移动了 12 cm^{-1} . 考虑到 PAn-M 与 PAn-O 所采用的聚合手段和掺杂体系相同, 因此认为, 主要特征峰向低频的移动, 是由于 PAn-M 的微观取向导致了共轭链的增长, 掺杂更容易发生, 进而使得电荷的离域化作用增强^[23], π 键的电子云密度降低, 从而使 $\text{N}=\text{Q}=\text{N}$ 和 $\text{Q}=\text{NH}^+-\text{B}$ 的振动频率降低所致.

3 结论

由于抗磁磁化率各向异性的缘故, 磁场条件下制备的聚苯胺具有明显的微观取向性, 表现出其复合膜电导性的各向异性及其间甲酚溶液电导率对外场(电场)的敏感反应. 由于分子微观取向的存在, 导致其结晶性明显提高.

References

- MacDiarmid, A. G. *Synth. Met.* **2002**, 125(1), 11.
- Swapna Rao, P.; Subrahmanya, S.; Sathyanarayana, D. N. *Synth. Met.* **2002**, 128(3), 311.
- Chiriac, A. P.; Simionescu, C. I. *Prog. Polym. Sci.* **2000**, 25(2), 219.
- Kan, J.; Jiang, Y.; Zhang, Y. *Mater. Chem. Phys.* **2007**, 102(2~3), 260.
- Wang, B.-C.; Xu, B.-S. *J. Taiyuan Univ. Technol.* **2002**, 22(1), 54 (in Chinese).
(王保成, 许并社, 太原理工大学学报, **2002**, 22(1), 54.)
- Duan, Y.-P.; Liu, S.-H.; Guan, H.-T.; Wen, B. *Acta Chim. Sinica* **2005**, 63(17), 1595 (in Chinese).
(段玉平, 刘顺华, 管洪涛, 温斌, 化学学报, **2005**, 63(17), 1595.)
- El-Tonsy, M. M.; Meikhail, M. S.; Felfel, R. M. *Polym. Test.* **2004**, 23(3), 355.
- Monkman, A. P.; Adams, P. *Synth. Met.* **1991**, 41(3), 891.
- Chen, W.-N. *J. Wuzhou Teachers College Guangxi* **1980**,

- 14(3), 57 (in Chinese).
(陈文纳, 广西梧州师范高等专科学校学报, **1980**, 14(3), 57.)
- 10 Lv, R.; Zhang, S.; Shi, Q.; Kan, J. *Synth. Met.* **2005**, *150*, 115.
- 11 Cai, L.-T.; Yao, S.-B.; Zhou, S.-M. *Electrochemistry* **1995**, *1*(2), 159 (in Chinese).
(蔡林涛, 姚士冰, 周绍民, 电化学, **1995**, *1*(2), 159.)
- 12 Duan, Y.-P.; Liu, S.-H.; Guan, H.-T. *Funct. Mater.* **2005**, *36*(9), 1455.
- 13 Torbet, J.; Nicolau, Y. F.; Djurado, D. *Synth. Met.* **1999**, *101*, 825.
- 14 Ding, X.-W.; Wang, J.; Zhang, Q.-F.; Fang, J. *Acta Materialiae Compositae Sinica* **2000**, *12*(4), 38 (in Chinese).
(丁学文, 王俊, 张其芳, 方俊, 复合材料学报, **2000**, *12*(4), 38.)
- 15 Wang, J.; Liu, X.-P. *J. Baoding Teachers College* **2002**, *15*(2), 23 (in Chinese).
(王静, 刘喜排, 保定师范专科学校学报, **2002**, *15*(2), 23.)
- 16 Jiang, B.-Z.; Yang, J.-M. *Chemistry* **1991**, (10), 11 (in Chinese).
(蒋秉植, 杨健美, 化学通报, **1991**, (10), 11.)
- 17 Cai, L.-T.; Yao, S.-B.; Zhou, S.-M. *J. Electroanal. Chem.* **1997**, *421*, 45.
- 18 Zheng, Y.-D.; Li, J.-B.; Huang, J.-L. *Polym. Mater. Sci. Eng.* **1999**, *15*(3), 150 (in Chinese).
(郑裕东, 李吉波, 黄炯亮, 高分子材料科学与工程, **1999**, *15*(3), 150.)
- 19 Cao, Y.; Andreatta, A.; Heeger, A. J.; Smith, P. *Polymer* **1989**, *30*(12), 2305.
- 20 Huang, J.; Wan, M. *Solid State Commun.* **1998**, *108*(4), 255.
- 21 Li, Q.; Cruz, L.; Phillips, P. *Synth. Met.* **1993**, *57*(2~3), 4697.
- 22 Zeng, X. R.; Ko, T. M. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **1997**, *35*, 1993.
- 23 Wang, P.; Wang, Q.-C.; Wang, J.; Qiu, G.-L.; Fan, J.-F.; Zhou, C.-X. *Acta Polym. Sin.* **2006**, (9), 1100 (in Chinese).
(王鹏, 王庆昭, 王剑, 邱光磊, 范俊峰, 周持兴, 高分子学报, **2006**, (9), 1100.)

(A0711092 PAN, B. F.; ZHENG, G. C.)