

# 吡咯/3-氨基苯磺酸半导体共聚物纳米颗粒的制备

后振中

(西安科技大学材料科学与工程学院, 西安 710054)

**摘要** 采用简单的化学氧化聚合法在无外加稳定剂的条件下成功地合成了自稳定性的吡咯/3-氨基苯磺酸半导体共聚物纳米颗粒。紫外和红外光谱的分析结果证实吡咯和 3-氨基苯磺酸之间确实发生了共聚。3-氨基苯磺酸投量对共聚物颗粒的产率、电导率、尺寸及分布有明显影响。当其投量为 30mol% 时, 共聚物颗粒表现出最小的平均粒径(约 80nm)和相对较高的产率及电导率。电镜表征的结果表明共聚物纳米颗粒呈现不规则的粒状形貌且尺寸分布比较均一。共聚物纳米颗粒的形成和自稳定性与颗粒表面电负性磺酸基的静电排斥效应和亲水性有关。

**关键词** 化学氧化聚合, 共聚, 吡咯, 3-氨基苯磺酸, 纳米颗粒

## Synthesis and characterization of pyrrole/3-aminobenzenesulfonic acid semiconductive copolymer nanoparticles

Hou Zhenzhong

(Department of Material Science and Engineering, Xi'an University of Science and Technology, Xi'an 710054)

**Abstract** Self-stabilized semiconductive copolymer nanoparticles were successfully synthesized by a facile chemical oxidative polymerization of pyrrole and 3-aminobenzenesulfonic acid without any external stabilizer. UV-vis and FT-IR spectra indicated that a copolymerization indeed occurred between 3-aminobenzenesulfonic acid and pyrrole. The polymerization yield, bulk electrical conductivity and size of the copolymer particles were significantly influenced by the feed ratio of 3-aminobenzenesulfonic acid. The copolymer exhibited the smallest diameter of about 80nm and relatively high yield and electrical conductivity with 3-aminobenzenesulfonic acid feed ratio of 30mol%. The copolymer nanoparticles were found that had irregular granular morphology with relatively narrow size distribution by FE-SEM and TEM. The formation and intrinsic self-stabilization of the copolymer nanoparticles were proposed based on the powerful static repulsion and hydrophilicity from negatively charged sulfonic groups on the nanoparticles.

**Key words** chemical oxidative polymerization, copolymerization, pyrrole, 3-aminobenzenesulfonic acid, nanoparticle

分子链具有长程  $\pi$  共轭结构的导电高分子目前得到了人们的广泛重视。导电高分子作为一种多功能材料在许多高技术领域中有巨大的应用价值, 包括化学和生物传感器<sup>[1-2]</sup>, 二次电池<sup>[3]</sup>, 发光二极管<sup>[4]</sup>, 驱动器<sup>[5-6]</sup>, 光伏器件<sup>[7]</sup>, 存储设备<sup>[8]</sup> 以及防腐涂层<sup>[9]</sup>。聚吡咯具有较高的电导率, 简单的合成过程, 良好的环境稳定性和生物相容性等优点<sup>[10-12]</sup>, 是最重要的导电高分子之一。特别是纳米结构的聚吡咯材料一直是近年来的研究热点, 处于纳米尺度的材料其光、电、磁以及机械性能与宏观材料显著不同, 表现出更为优异的物理和化学性质。聚吡咯纳米材料被广泛地用于传感器、超电容器、生物医药和碳纳米材料的前驱体<sup>[13]</sup>。

聚吡咯纳米颗粒通常由分散聚合或微乳液聚合法制备, 这两种方法都需要向体系中加入分散剂和表面活性剂等稳定剂, 导致后处理过程复杂, 而没有稳定剂保护的纳米颗粒又很不稳定, 在数分钟内就会发生不同程度的聚集。近年来, 一种独特的“荷电单体共聚法”被用于合成无外加稳定剂的自稳定聚苯胺共聚物纳米颗粒<sup>[14]</sup>。含有电负性基团的共单体在与苯胺的共聚过程中产生静电排斥效应, 有效地避免聚合物的“二

次生长”, 促使共聚物纳米颗粒的形成和稳定分散。可以说, 共聚物中带有电负性基团的单元发挥了稳定剂的作用, 是一种独特的“内稳定剂”。该方法合成简便、成本低廉, 开辟了一条制备纯净无污染, 具有良好分散性和自稳定性的导电聚合物纳米颗粒的新途径。本研究采用“荷电单体共聚法”一步合成了聚吡咯/3-氨基苯磺酸共聚物纳米颗粒, 考察了单体配比对共聚物分子结构和性能的影响以及共聚物纳米颗粒的形貌、尺寸及其分布。

## 1 实验部分

### 1.1 共聚物纳米颗粒的合成

采用化学氧化法合成吡咯/3-氨基苯磺酸共聚物: 称取适量的 3-氨基苯磺酸放入装有 100mL 1mol/L 盐酸水溶液的烧杯中, 搅拌至全部溶解。用移液管量取相应的吡咯单体混入此溶液中, 搅拌至吡咯完全溶解, 过滤除去少量不溶性杂质, 得到两种单体的混合溶液。称取一定量的过硫酸铵溶解于 1mol/L 的盐酸水溶液中制成氧化剂溶液备用, 使过硫酸铵与单体的摩尔比为 1/2。把配制好的混合单体溶液和氧化剂溶

基金项目: 陕西省科技统筹创新工程计划项目(2011KTCQ01-36)和校级培育基金

作者简介: 后振中(1981—), 男, 讲师, 博士, 从事光电功能高分子材料的研究。

液放入 15℃ 的水浴中恒温 30min,在磁力搅拌的作用下把氧化剂滴入单体溶液中,控制滴加速度为 1 滴/秒。溶液颜色逐渐变为不透明的深褐色,最终成为深黑色。持续搅拌 24h 后,取出反应液并离心沉降得到固体产物,用去离子水和乙醇反复洗涤产物直到洗涤液变得无色,将产物在 50℃ 的真空烘箱中干燥 48h,最终得到黑色的共聚物粉末,称重并计算共聚物的表观产率。

## 1.2 主要表征设备

用紫外-可见和红外光谱对共聚物的结构进行表征。紫外-可见吸收光谱仪为 760CRT 型双光束紫外-可见分光光度计,以二甲基亚砜为溶剂;红外光谱由 EQUINOX55 型傅里叶变换红外光谱仪记录,采用溴化钾压片法制样。用激光粒度仪、透射和扫描电镜对共聚物纳米颗粒的尺寸形貌进行表征。纳米颗粒在水溶液中的尺寸及分布由美国贝克曼库尔特公司生产的 LS230 型激光粒度仪测定;采用 Hitachi Model H600 型透射电镜和 Quanta 200 FEG 型场发射扫描电镜观察共聚物颗粒的真实尺寸和形貌。共聚物粉末的室温电导率由 SDY-4 型四探针仪测定(卓川电子科技有限公司,北京)。

## 2 结果与讨论

### 2.1 共聚物的电导率和产率

图 1 所示的是 3-氨基苯磺酸投量的变化对共聚物产率和电导率的影响。随着 3-氨基苯磺酸投量的增加,共聚物的产率和电导率均呈现下降趋势,这是由于吸电子磺酸基团的空间位阻和对电子的定域作用不仅使 3-氨基苯磺酸的聚合活性较低而且在一定程度上破坏了共聚物分子链的长程共轭结构,阻碍电子的链内和链间跃迁<sup>[15]</sup>。仔细观察可以发现,3-氨基苯磺酸投量在 10%~30% (摩尔分数) 时,共聚物电导率的变化比较缓慢,说明磺酸基在共聚物中表现出自掺杂作用<sup>[16]</sup>,这在一定程度上弥补了共轭性下降导致的电导率损失。然而,决定共聚物导电性能的关键仍然是分子链的共轭性。另一方面,电负性的磺酸基又能产生“静电排斥效应”,可有效避免分子链的过度生长,促进纳米颗粒的形成和稳定。因此,合适的 3-氨基苯磺酸投量是能否最终形成具有相对较高电导率且稳定分散的共聚物纳米颗粒的关键。

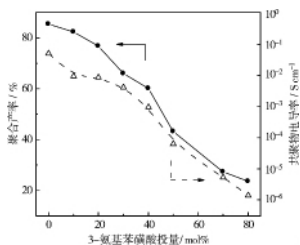


图 1 共聚物的产率(上)和电导率(下)随 3-氨基苯磺酸投量增大的变化趋势

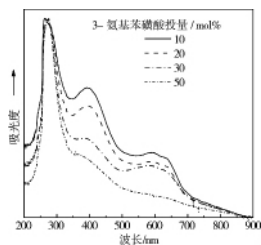


图 2 不同 3-氨基苯磺酸投量下所得共聚物的紫外光谱图

### 2.2 共聚物的结构

#### 2.2.1 紫外光谱的表征

吡咯/3-氨基苯磺酸共聚物在二甲基亚砜中有一定的溶解性,可用来进行紫外光谱的研究,结果如图 2 所示。共聚物

分别在 250~300,350~450,500~700nm 处出现 3 个明显的吸收峰,其中 250~300nm 处的吸收峰属于共聚物分子链中芳香环的  $\pi-\pi^*$  跃迁吸收,500~700nm 之间的吸收峰属于共聚物主链中共轭大  $\pi$  键和磺酸基的自掺杂作用造成的  $n-\pi^*$  跃迁吸收<sup>[17]</sup>,而位于 350~450nm 的峰则是聚吡咯的特征吸收峰<sup>[18]</sup>。这些充分说明单体间确实发生了聚合反应,形成共聚物。随着 3-氨基苯磺酸投量的提高,共聚物在 350nm 以后的吸收峰逐渐减弱,说明分子链的共轭性降低,这与共聚物电导率的研究结果一致。

#### 2.2.2 红外光谱的表征

吡咯/3-氨基苯磺酸共聚物和吡咯均聚物的红外吸收光谱如图 3 所示。在  $3430\text{cm}^{-1}$  处很强的吸收峰 a 代表胺基或亚胺基中 N-H 伸缩振动和样品中的少量水分;在  $1500\text{--}1750\text{cm}^{-1}$  间的较宽吸收带 b 表明共聚物骨架上  $\text{C}=\text{C}/\text{C}-\text{C}$  的伸缩振动,也可能与  $\text{C}=\text{N}$  伸缩和胺基中 N-H 的弯曲振动有关<sup>[19]</sup>;在  $1405\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰 c 和  $1302\text{cm}^{-1}$  处微弱的吸收是芳香环中 C-N 伸缩以及面内变形振动的特征峰<sup>[20]</sup>;  $1100\text{--}1220\text{cm}^{-1}$  之间出现的吸收峰 d 反映了 S=O 的不对称伸缩振动;C-H 面内变形以及 S=O 对称伸缩振动的特征峰则出现在  $1033\text{cm}^{-1}$  处(吸收峰 e)<sup>[20-22]</sup>;在  $900\text{cm}^{-1}$  出现的吸收峰 f 是苯环中 C-H 面外振动和/或双极化带的特征峰<sup>[20-21]</sup>。事实上,聚合物的红外谱图反映的是整个分子的固定结构而非孤立的官能团,因此两个明显的关于 S=O 键的特征吸收峰 d 和 e 表明所得聚合物分子中含有磺酸基团,这是吡咯和 3-氨基苯磺酸之间发生共聚的直接证据。随着 3-氨基苯磺酸投量增加,吸收峰 d 和 e 的强度明显提高,表明共聚物分子链中 3-氨基苯磺酸单元增多。至于聚吡咯(图 3(A))的图谱中也出现微弱的 S=O 特征吸收峰,可能是氧化剂反应后形成的少量  $\text{SO}_4^{2-}$  作为阴离子配对掺杂在聚合物链上所致。

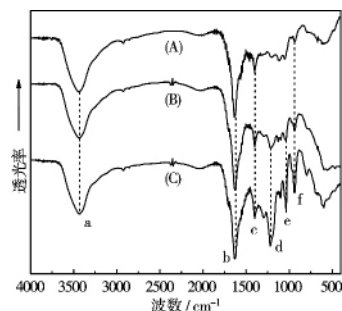


图 3 聚吡咯和吡咯/3-氨基苯磺酸共聚物的红外吸收谱图 [(A)聚吡咯;(B)3-氨基苯磺酸(投量为 30mol% 的共聚物);(C)3-氨基苯磺酸(投量为 50mol% 的共聚物)]

### 2.3 共聚物颗粒的尺寸和形貌

#### 2.3.1 激光粒度分析

为了研究共聚物纳米颗粒的尺寸及其分布,用激光粒度仪对共聚物颗粒的水分散液进行测定,结果见图 4。可以看出,投入适量 3-氨基苯磺酸合成的共聚物颗粒在水中的数均直径都小于 800nm,而聚吡咯颗粒的数均直径约为  $4.5\mu\text{m}$ ,远远大于共聚物颗粒的尺寸,说明 3-氨基苯磺酸作为共聚单体起到了减小聚合物颗粒尺寸的作用,这归结于磺酸基的“静电

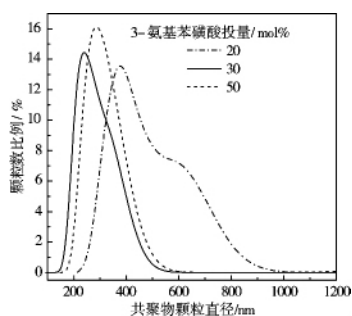


图 4 不同 3-氨基苯磺酸投量下所得共聚物颗粒在纯水中的粒度分布

排斥效应”<sup>[17]</sup>,同时它还能有效地稳定这些高表面能的共聚物纳米颗粒。当 3-氨基苯磺酸投量为 30% (摩尔分数) 时,共聚物颗粒在水中的粒径最小(数均直径约 259nm)且尺寸分布相对比较均一,而继续增加投量却又导致共聚物颗粒尺寸略有增大,这是因为磺酸基是亲水性基团,共聚物中 3-氨基苯磺酸单元含量越高,水的溶胀作用就越强,共聚物颗粒的尺寸反而变大。激光粒度分析有力地证实了 3-氨基苯磺酸单体对形成纳米颗粒的重要作用以及通过简单的化学氧化共聚制备无外加稳定剂的导电聚合物纳米颗粒的可行性。需要指出的是,除了水的溶胀作用以外,激光粒度仪的测定结果也只反映共聚物的表观尺寸,只有通过电镜表征才能得到其真实尺寸。研究发现,将 3-氨基苯磺酸投量为 30% (摩尔分数) 的共聚物纳米颗粒分散液静置 1 个月以上也没有出现团聚和沉淀现象。

### 2.3.2 电镜分析

根据激光粒度测定的结果,对 3-氨基苯磺酸投量为 30% (摩尔分数) 的共聚物进行透射电镜和扫描电镜的表征(图 5)。可以看出,共聚物颗粒呈现不规则的土豆状形貌,粒径分布相对比较均一。对比激光粒度的分析结果,透射电镜照片显示的共聚物颗粒尺寸要小得多,粒径为 80nm 左右,透射电镜表征的是干燥状态下的共聚物纳米颗粒,没有溶胀作用,而且高真空的测试条件能够最大限度地排除水分。在扫描电镜下共聚物颗粒的粒径约为 110nm,比透射电镜测量的结果略大,这是由于在测试过程中对样品喷金所致。

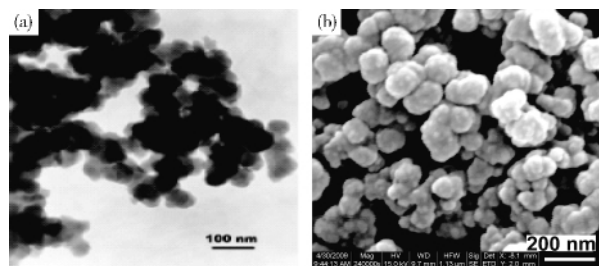


图 5 3-氨基苯磺酸投量为 30mol% 的共聚物纳米颗粒的 (a)透射电镜;(b)场发射扫描电镜照片

## 3 结论

利用简单的化学氧化聚合法在无外加稳定剂的条件下,

依靠电负性磺酸基团的静电排斥效应,直接合成了吡咯/3-氨基苯磺酸共聚物半导体纳米颗粒,同时具有相对较好的产率和电导率。共聚物纳米颗粒呈现无规则的土豆状形貌,实际粒径约为 80nm,尺寸分布相对比较均一且在水中的分散性和自稳定性良好。由于含有磺酸基、亚氨基等功能性基团和较高的比表面积,该半导体共聚物纳米颗粒可用于酶固定、催化和重金属离子吸附等领域,还可与其他通用高分子复合制备均匀的导电纳米复合材料。

### 参考文献

[1] Li J, Kendig C E, Nesterov E E. [J]. J Am Chem Soc, 2007, 129 (51): 15911-15918.

[2] Wang Y B, Sotzing G A, Weiss R A. [J]. Chem Mater, 2003, 15 (2): 375-377.

[3] Song H K, Palmore G T R. [J]. Adv Mater, 2006, 18(13): 1764-1768.

[4] Lee T W. [J]. Adv Funct Mater, 2007, 17(16): 3128-3133.

[5] Berdichevsky Y, Lo Y H. [J]. Adv Mater, 2006, 18 (1): 122-125.

[6] Pytel R, Thomas E, Hunter I. [J]. Chem Mater, 2006, 18(4): 861-863.

[7] Stefopoulos A A, Chochos C L, Prato M, et al. [J]. Chem A Eur J, 2008, 14(28): 8715-8724.

[8] Barman S, Deng F J, McCreery R. L. [J]. J Am Chem Soc, 2008, 130(33): 11073-11081.

[9] Hermelin E, Petitjean J, Lacroix J C, et al. [J]. Chem Mater, 2008, 20(13): 4447-4456.

[10] Pumera M, Smid B, Peng X, et al. [J]. Chem A Eur J, 2007, 13 (27): 7644-7649.

[11] Munoz-Rojas D, Oro-Sole J, Ayyad O, et al. [J]. Small, 2008, 4 (9): 1301-1306.

[12] George P M, Lyckman A W, LaVan D A, et al. [J]. Biomaterials, 2005, 26(17): 3511-3519.

[13] Jang J. [J]. Adv Polym Sci, 2006, 199: 189-259.

[14] Lü Q F, Huang M R, Li X G. [J]. Chem A Eur J, 2007, 13 (21): 6009-6018.

[15] Nguyen M T, Kasai P, Miller J L, et al. [J]. Macromolecules, 1994, 27(13): 3625-3631.

[16] Yamamoto T, Shimizu T, Kurokawa E. [J]. React Funct Polym, 2000, 43(1-2): 79-84.

[17] Li X G, Lü Q F, Huang M R. [J]. Chem A Eur J, 2006, 12(5): 1349-1359.

[18] Park S, Shim Y B. [J]. J Electrochem Soc, 1993, 140 (3): 609-614.

[19] Morales J, Olayo M G, Cruz G J, et al. [J]. J Appl Polym Sci, 2002, 85(2): 263-270.

[20] Karim M R, Lee C J, Lee M S. [J]. Polym Adv Technol, 2007, 18(11): 916-920.

[21] Lee G J, Lee S H, Ahn K S, et al. [J]. J Appl Polym Sci, 2002, 84(14): 2583-2590.

[22] Chen S A, Hwang G W. [J]. Macromolecules, 1996, 29 (11): 3950-3955.

收稿日期: 2012-04-19

修稿日期: 2012-09-05