

用多种仪器分析反相微乳液法制备的纳米聚苯胺

王 静 许鑫华 范国梁

(天津大学分析中心 天津 300072)

摘 要 采用透射电镜和红外光谱联用的方法对反相微乳液法制备的纳米聚苯胺进行研究。将其聚合产物与溶液聚合的产物比较,从聚合物的构成及形貌两方面分析,可以证明,反相微乳液法制备的聚苯胺不仅在尺寸上达到了纳米级,而且它的分子结构也与传统的溶液方法所得产物一致。

关键词 聚苯胺 红外光谱 透射电镜 反相微乳液

1 前 言

聚苯胺(PAN)是一种典型的共轭导电聚合物,作为一种功能性材料,近年来在很多领域取得广泛的应用,如电池、电致发光显示器、非线性光学材料、传感器等等。本征态的聚苯胺是深褐色粉末,但本征态的聚苯胺几乎是不导电的,只有掺杂的聚苯胺才呈现导电性。由于聚苯胺独特的掺杂机理,吸引了各国研究者的关注。随着对导电聚苯胺研究的进一步深入和应用领域的扩展,使得传统方法制备的聚苯胺很难达到特殊的实验要求,但是一旦物质的尺寸达到了纳米级,它的物理、化学性质将有很大的改观,甚至产生一些大尺寸聚苯胺所不具备的光、电、磁特性¹。一些研究表明,不同的聚合过程可以赋予聚苯胺不同的微观结构及结晶性,并且产物可以达到纳米尺寸,这种改变可以大大提高聚苯胺的导电性²。为制得纳米尺寸的聚苯胺,我们采用目前制备纳米微粒比较流行的聚合方法——反相微乳液聚合法³,并将其与常用的溶液聚合法进行比较,并用透射电镜和红外光谱联用的分析方法对两种聚合法所得产物从微观形貌和分子结构进行分析,证明本实验合成了纳米的聚苯胺。

透射电镜可以直接对产物的微观形貌进行观察,并能测出其粒子的尺寸。用其对反相微乳液法的产物进行透射电镜分析,能够证明得到的产物尺寸是否是纳米级。红外光谱是一种分析物质结构成分典型的方法,谱图具有可辨明的化学键结构的特征峰,依据各种化学键不同的吸收峰峰值,可判定产物的结构。因此,可将纳米产物进行红外光谱分析。由于同种物质具有相同的红外吸收峰,所以根据红外光谱图可以非常简便的验

证合成纳米材料过程的有效性。

2 实验方法

2.1 仪器

BIO-BAD EXALIBUR FTS3000 型红外光谱仪
JOEL-100CX-II 透射电子显微镜

2.2 合成方法

2.2.1 反相微乳液法

将配比准确的苯胺盐酸盐溶液与氧化剂过硫酸铵水溶液分别加入 Triton/正己醇/环己烷/水的分散体系中,常温下混合两种溶液,搅拌至反应完全。反应结束后将微乳液破乳、干燥,可制得盐酸掺杂的聚苯胺。该产物经氨水冲洗处理后得到本征态的聚苯胺。

表 1 反相微乳液法的原料配比

体系	Triton	正己醇	环己烷	单体相	氧化剂相
1	12g	8g	40g	A1	B1
2	12g	8g	40g	A2	B2
3	12g	8g	40g	A3	B3

2.2.2 溶液聚合法

将纯净的苯胺加入盐酸,并溶解在水中,在搅拌作用下将重铬酸钾溶液滴入苯胺溶液中,反应结束后得到盐酸掺杂的聚苯胺。该产物经氨水处理即得到本征态的聚苯胺。

2.3 实验条件

2.3.1 透射电镜分析

将一滴 0.5% 火棉胶酯酸以物质溶液滴在蒸馏水表面上,液滴会沿水面扩散,待溶剂挥发后,形成厚约为 20~30nm 的薄膜。以铜网捞起

该膜，即形成作透射电镜的载体。直接将已制得的稳定的聚苯胺反相微乳液滴一滴在该支撑膜上，令其自然摊开，铜网下放一块滤纸以吸收掉剩余的液体，然后放入透射电镜下观察，并以统计方法求出粒子的平均直径。

2.3.2 红外光谱分析

将不同的聚苯胺粉末分别与 150 倍重的溴化钾在玛瑙研钵中研成细粉，在红外灯下充分干燥后放入压片模中，用油压机压制成透明的薄膜（压力 1500mPa，时间 10min），进行测试分析。

3 实验结果

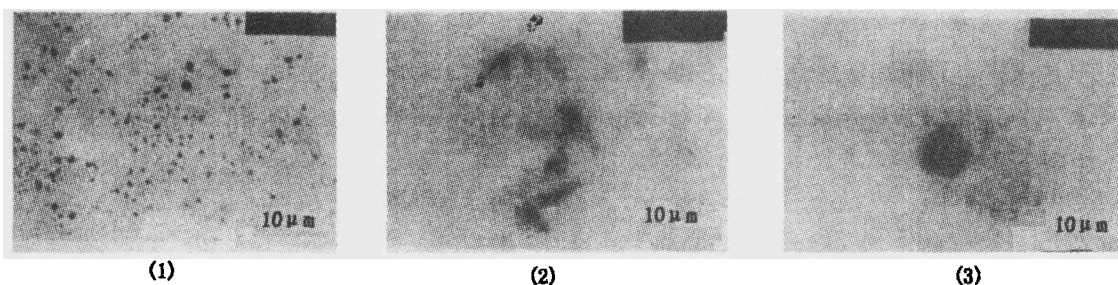


图 1 三种反相为乳液法制备的纳米聚苯胺透射电镜照片

3.2 产物红外光谱分析

根据透射电镜分析结果，选取样品 1 作为红外光谱分析的样品。如图（1）、（2）是两种不同聚合方法所得去掺杂聚苯胺的红外光谱图。

比较图（1）、（2）两图，吸收峰并没有明显的差异。图 2 中 827、1165、1300、3270 cm^{-1} 等

3.1 透射电镜

如图 1，为 1、2 和 3 三种反相微乳液体系所得纳米聚苯胺的透射电镜照片。由图 1 可见，产物的平均粒径均在几十纳米左右，而溶液聚合法所得的聚苯胺的粒径均在 100nm 以上。同时反相微乳液法形成球状、棒状、片状等不同的微观结构形态。透射电镜的实验结果表明，反相微乳液法所得的产物确实是纳米材料，但其分子的化学组成是否与溶液聚合法所得的聚苯胺一致，将由下面的红外光谱分析证明。

处所出现的较强的吸收峰分别对应于二取代苯的 C—H 面外弯曲振动，N = Ar = N 的模式振动，C—N 伸缩振动及 N—H 的伸缩振动。1494 cm^{-1} 处出现的两个强吸收峰为苯环的特征吸收峰，即 N—Ar—N 环与 N = Ar = N 环的骨架振动。

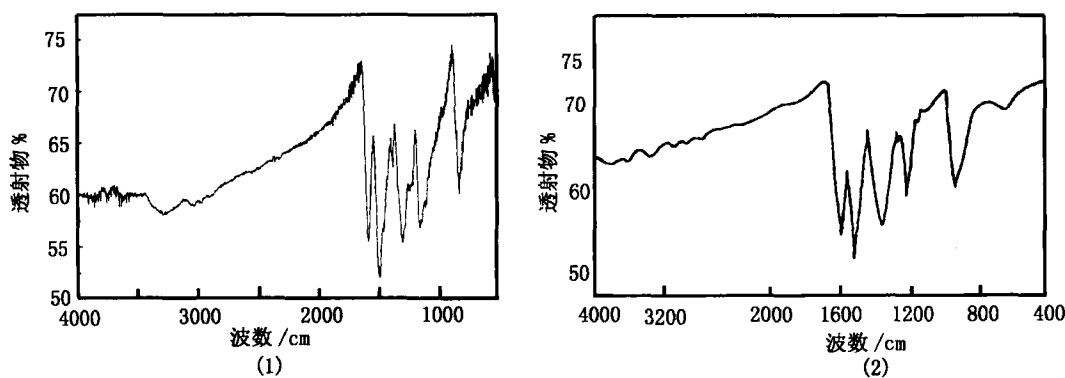


图 2 反相微乳液聚合法（1）和溶液聚合法（2）产物红外谱图

表 2 不同聚合方法红外谱图特征峰比较

聚合方法	特征吸收峰 cm^{-1}	C—H 弯曲振动	N = Ar = N 模式振动	C—N 伸缩振动	N—H 伸缩振动	N—Ar—N 环与 N = Ar = N 环的骨架振动
溶液聚合法		832	1165	1308	3320	1497
反相微乳液聚合法		827	1165	1300	3270	1494

（上转第 26 页）

烟用香精中乳酸的测定。

致谢: 本工作得到河北科技大学环境科学与工程学院邓长元高级工程师, 黄群贤教授的大力支持, 在此表示衷心的感谢!

参考文献

- 1 王月侠. 糖和酸在卷烟加料中的作用研究进展 [J]. 烟草科技, 2000, (4): 11~13.
- 2 冯振声, 周伯清. 食品中乳酸的快速气相色谱分析

[J]. 色谱, 1992, (1): 44~45.

- 3 南京大学化学系有机化学教研室. 有机化学: 下册 [M]. 北京: 人民教育出版社, 1981.196.
- 4 天津大学有机化学教研室. 有机化学 [M]. 北京: 人民教育出版社, 1979.281~282.
- 5 张向宇. 实用化学手册 [M]. 北京: 国防工业出版社, 1988.116~117.
- 6 魏文德. 有机化工原料大全 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1996.523.

Rapid determination of lactic acid in tobacco essence by gas chromatography

Su Guosui Su Hongjun

(Technical Center of Shijiazhuang Cigarette Factory Hebei Shijiazhuang 050051)

Abstract To establish a method for rapid determination of lactic acid in tobacco essence by gas chromatography. The gas chromatography column is a 2m×3mm I.d. Stainless tube packed with GDX-102 stationary phase and the detector is FID. The result showed that the linear range of calibration curve was 0.08~2.50 mg/mL ($r = 0.9978$); Recovery was 97%. The method is simple, accurate and sensitive.

Key words Lactic acid α -hydroxyl acid Acetaldehyde Tobacco essence Gas chromatography

(下接第 28 页)

4 结论

根据以上的实验结果可知, 不同的微乳液组成配比可以生成球形、棒状、片状的纳米聚苯胺。并且通过红外光谱的分析, 反相微乳液法所得产物的红外谱图与溶液法所得的产物红外谱图一致。这样就证明了反向微乳液法可以用来制备纳米的聚苯胺。这也表明红外光谱与透射电镜联用分析可以用于研究不同的化合物结构, 并确定

其微观形貌, 因此在改进高分子材料的制备工艺过程中有非常大的应用价值。

参考文献

- 1 张力德、牟季美, 《纳米材料和纳米结构》, 北京: 科学出版社, 2001
- 2 A. Mani, K. Athinarayanasamy, P. Kamaraj, Journal of Materials Science Letters., 1995 (14): 1594~1596
- 3 曹同玉、刘庆普、胡金生, 《聚合物乳液合成原理性能及应用》, 北京: 化学工业出版社, 1997

The analysis about PAN nano-particle polymerized in inverse microemulsion with IR spectrum and TEM

Wan Jing Xu Xinghua Fan Guoliang

(The Analytical Center of Tianjin University Tianjin 300072)

Abstract In this paper, we adopt an inverse microemulsion system to prepare polyaniline (PAN) nano-particles and make comparison among the characters of products of two system, solution and inverse microemulsion, with IR spectrum and TEM (transmission electron microscope). We can prove not only the size of the PAN polymerized in inverse microemulsion is within 100nm, but also the microstructure is consistent with the PAN polymerized in solution.

Key words Polyaniline IR spectrum TEM Inverse microemulsion