

偶氮染料掺杂聚吡咯纳米/微米结构材料的制备

李 亮,陈 旭,艾建连

(武汉工程大学材料科学与工程学院,湖北 武汉 430074)

摘 要:采用软模板自组装的方法,使用偶氮染料甲基橙为掺杂剂,以及不同的氧化剂三氯化铁、过硫酸铵(APS)制备出具有纳米/微米结构的聚吡咯材料;同时,采用了其他不同的偶氮染料金橙Ⅳ、橙黄 G 和偶氮荧光桃红成功合成其他纳米/微米结构材料聚吡咯。利用傅立叶变换红外光谱、扫描电子显微镜、四探针电阻率测试仪对材料进行表征。结果表明甲基橙分子高度掺杂在聚吡咯分子链中,改变了聚吡咯分子的共轭结构,使其产生了缺陷,从而能够增加聚吡咯的导电性能;用甲基橙为掺杂剂合成的聚吡咯都成一维管状,说明甲基橙掺杂剂在反应中起到了纤维状胶束模板的作用;其他偶氮染料金橙Ⅳ、橙黄 G 和偶氮荧光桃红为掺杂剂时没有形成聚吡咯纳米管状结构;金橙Ⅳ体系合成的聚吡咯电导率最高。

关键词:导电聚合物;聚吡咯;微观形貌

中图分类号:O633

文献标识码:A

doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2013.04.013

0 引 言

如今,纳米/微米结构材料的研究和发展给化学、物理、材料、信息等众多应用领域带来了新的机会与活力。导电聚合物材料的纳米/微米结构化同样受到了广泛关注^[1-3]。在导电聚合物中,聚吡咯(PPy)具有高电导率、氧化还原性和环境稳定性,因此得到了广泛的研究。聚吡咯导电聚合物纳米/微米结构材料可以通过化学聚合和电化学聚合得到,制备方法包括硬模板法、软模板自组合法等^[4-6]。

染料掺杂,特别是偶氮染料掺杂,是目前应用最广泛的掺杂剂。偶氮染料上的磺酸基团能够进入聚吡咯分子主链,更好的提高聚吡咯的结晶性能。此外,偶氮染料通常能够在水溶液中形成胶束,在聚合过程中吡咯单体以这些胶束为模板,生长成具有特殊微观结构的聚吡咯。这是因为在聚合过程中,染料分子能够极大地改变聚吡咯的微观形貌和理化性能^[6]。但是一般的染料溶解度非常低,而结构中带有磺酸基团的染料则能非常容易地与水相容,使其能够广泛地应用于导电聚合物的合成。特别是含有两个磺酸基团的染料,有两个磺酸基阴离子连接聚吡咯主链,使聚吡咯分子链结构更加规整有序。

1 实验部分

1.1 FeCl₃ 为氧化剂合成纳米结构聚吡咯

首先向 20 mL 含 5 mmol/L 甲基橙水溶液中加入 1 mmol 无水三氯化铁氯化铁固体,立即出现深红色絮状物沉淀,搅拌待三氯化铁溶解后加入 1 mmol 吡咯单体,室温磁力搅拌 20 h。用无水乙醇和蒸馏水洗涤,抽滤至滤液无色。45 ℃下真空干燥得到聚吡咯纳米管。

将甲基橙(MO)换成橙黄 G,金橙Ⅳ,偶氮荧光桃红,重复实验。

1.2 以过硫酸铵为氧化剂合成纳米结构聚吡咯

用 2 mol/L 的盐酸将 20 mL 含 5 mmol/L 甲基橙水溶液调成 pH=2,此时溶液颜色变为深红,后加入 1 mmol APS,搅拌 1 min 后滴入 1 mmol 吡咯单体,室温磁力搅拌 20 h。用无水乙醇和蒸馏水洗涤,抽滤至滤液无色。45 ℃下真空干燥得到聚吡咯纳米管。

将甲基橙换成橙黄 G,金橙Ⅳ,偶氮荧光桃红,重复实验。

1.3 产品性能检测

傅立叶变换红外光谱(FTIR)测试在 Nicolet Impact-420 型红外光谱仪上进行;扫描电子显微镜(SEM)测试采用 JSM-5510LV(JEOL Co.)型扫

收稿日期:2012-12-27

基金项目:国家自然科学基金(20904044)

作者简介:李 亮(1978-),男,湖北黄石人,教授,博士,研究方向:功能高分子合成及其应用。

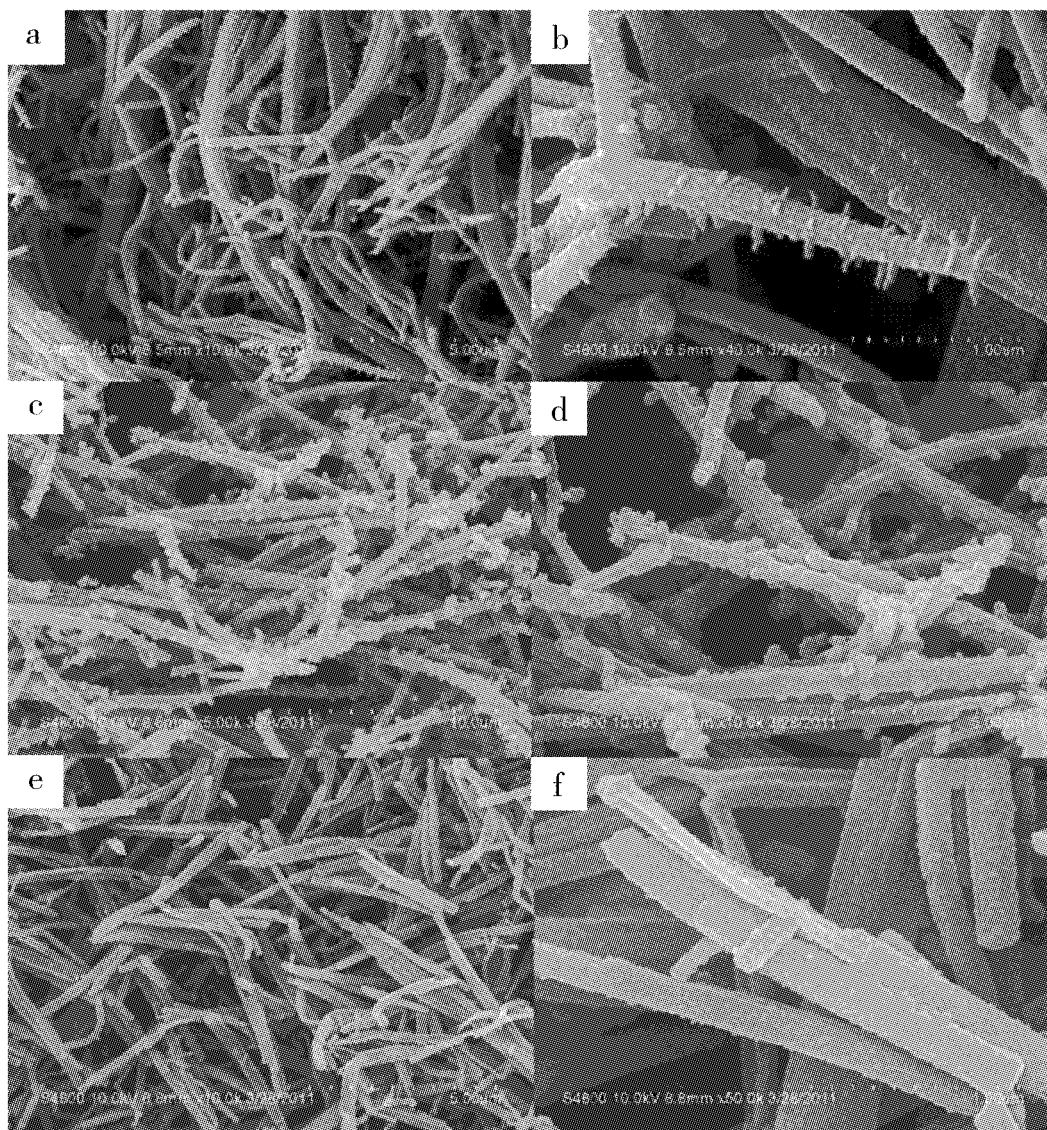
描电子显微镜;经研磨后的聚吡咯在 15 MPa 压力下压成直径为 13 mm 的圆片后,使用 SDY-4 型四探针电阻率测试仪测试其室温电导率。

2 结果与讨论

2.1 SEM 扫描电镜分析

2.1.1 氧化体系对聚吡咯微观形貌影响 图 1 是以甲基橙为染料掺杂的聚吡咯的扫描电镜图。其中 a、b 都是以无水三氯化铁为氧化剂, c、d 都是以过硫酸铵(APS)为氧化剂,但是未用盐酸酸化, e、f 都是以过硫酸铵为氧化剂,并事先将甲基橙溶液酸化。从图 1 可以看出,用甲基橙为掺杂剂合成的聚吡咯都成一维管状。MO—FeCl₃ 体系聚合出的聚吡咯管四周有刺状伸出,形成类似狼牙棒形

状;而 MO—APS(未酸化)体系合成的聚吡咯管四周有小颗粒附着;MO—APS 体系合成的聚吡咯管光滑,均匀,没有管状以外形状的聚吡咯。由于 FeCl₃—MO 体系所形成的模板比较不稳定,FeCl₃ 会与甲基橙分子发生相互作用,使得管状物断裂成碎片,成管率大约为 90%,因此在形成聚吡咯管的过程中难免还会形成别的形状。而酸化后的甲基橙能够形成较为稳定的絮状沉淀,并且这种模板成管率几乎为 100%,而当导电聚合物单体在其表面聚合形成管状结构后,作为模板的 MO 沉淀可以顺利地溶解于中性的水中而被除去。因此酸化后的 MO—APS 体系合成的聚吡咯管又光滑又均匀。



(a) / (b) MO—FeCl₃; (c) / (d) MO—APS (未酸化); (e) / (f) MO—APS

图 1 在不同氧化体系下以甲基橙为掺杂剂聚吡咯的扫描电镜图片

Fig. 1 SEM images of PPy prepared in different oxidation system with methyl orange as the dopant

2.1.2 掺杂剂种类对聚吡咯微观形貌的影响

图2为无任何染料掺杂的聚吡咯扫描显微图.图中表明没有偶氮染料掺杂时,得到的是不规则颗粒的PPy,而不是聚吡咯纳米管状结构.这更好地说明了甲基橙等偶氮染料掺杂剂在反应中起到了纤维状胶束模板的作用.

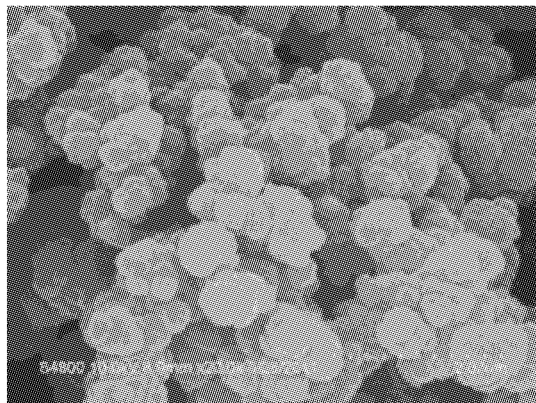
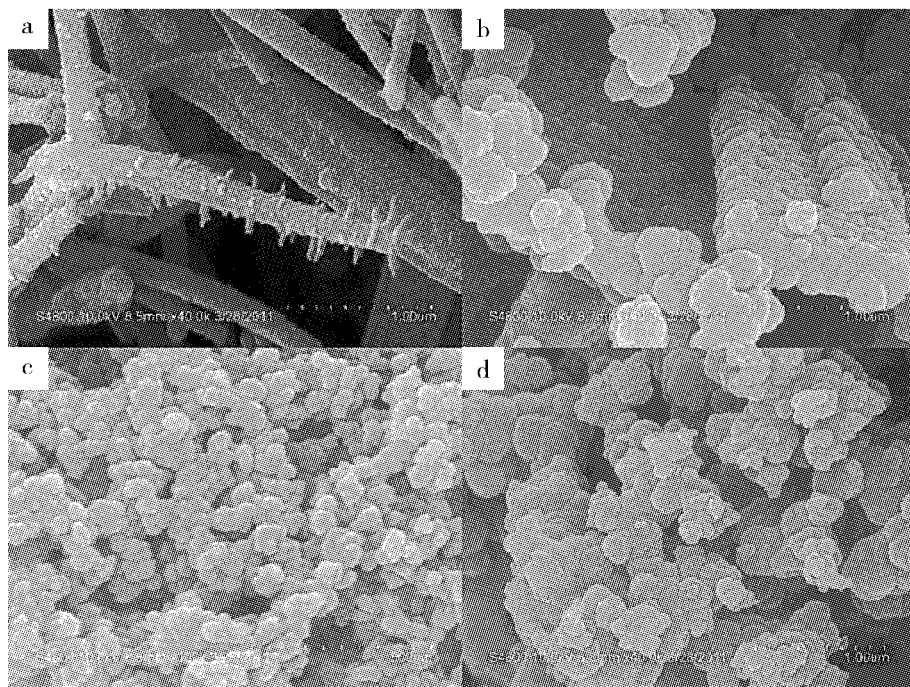


图2 不含染料掺杂的聚吡咯扫描显微图

Fig. 2 SEM image of PPy prepared without MO

图3以不同偶氮染料为掺杂剂,以 FeCl_3 为氧化剂合成聚吡咯的扫描电镜图片. a为甲基橙, b为金橙IV, c为橙黄G, d为偶氮荧光桃红. 图3中可以看出, a能形成管状结构聚吡咯; b能形成层

状物,但是外面包裹颗粒;图c和图d都是颗粒物,但c较为均匀.在实验过程中,实验现象也很好说明了这一结论.如图4以氯化铁做氧化剂为例,甲基橙体系形成的絮状沉淀最多最密集,金橙IV体系中有类似絮状物悬浮,橙黄G和荧光桃红没有沉淀物存在.这就解释了不同掺杂剂存在的情况下获得了不同微观形貌的聚吡咯.因此,MO和金橙IV掺杂剂能起到一定模板作用.但是也无法完全否定其他染料的模板作用,因为要形成单一稳定形状,与氧化剂种类,掺杂剂浓度,单体浓度,和氧化剂滴加速率等众多因素有关.有表明当加入氧化剂 FeCl_3 速度很快时,得到聚吡咯微观形貌非管状,而是颗粒状,只有在慢速滴加 FeCl_3 时才可以得到形貌较为规整的聚吡咯微/纳米管.产生这一现象的原因,是像偶氮荧光桃红这类偶氮染料掺杂生成的聚吡咯是以染料形成的胶束为类模板进行沉积的,它不同于甲基橙和金橙IV很迅速的形成絮状纤维模板,而是一个非常缓慢的过程.当氧化剂一次性快速大量加入时,短时间内生成大量聚吡咯,它的沉积就会变得无序,因此生成的聚吡咯多为颗粒状或不规则形状.



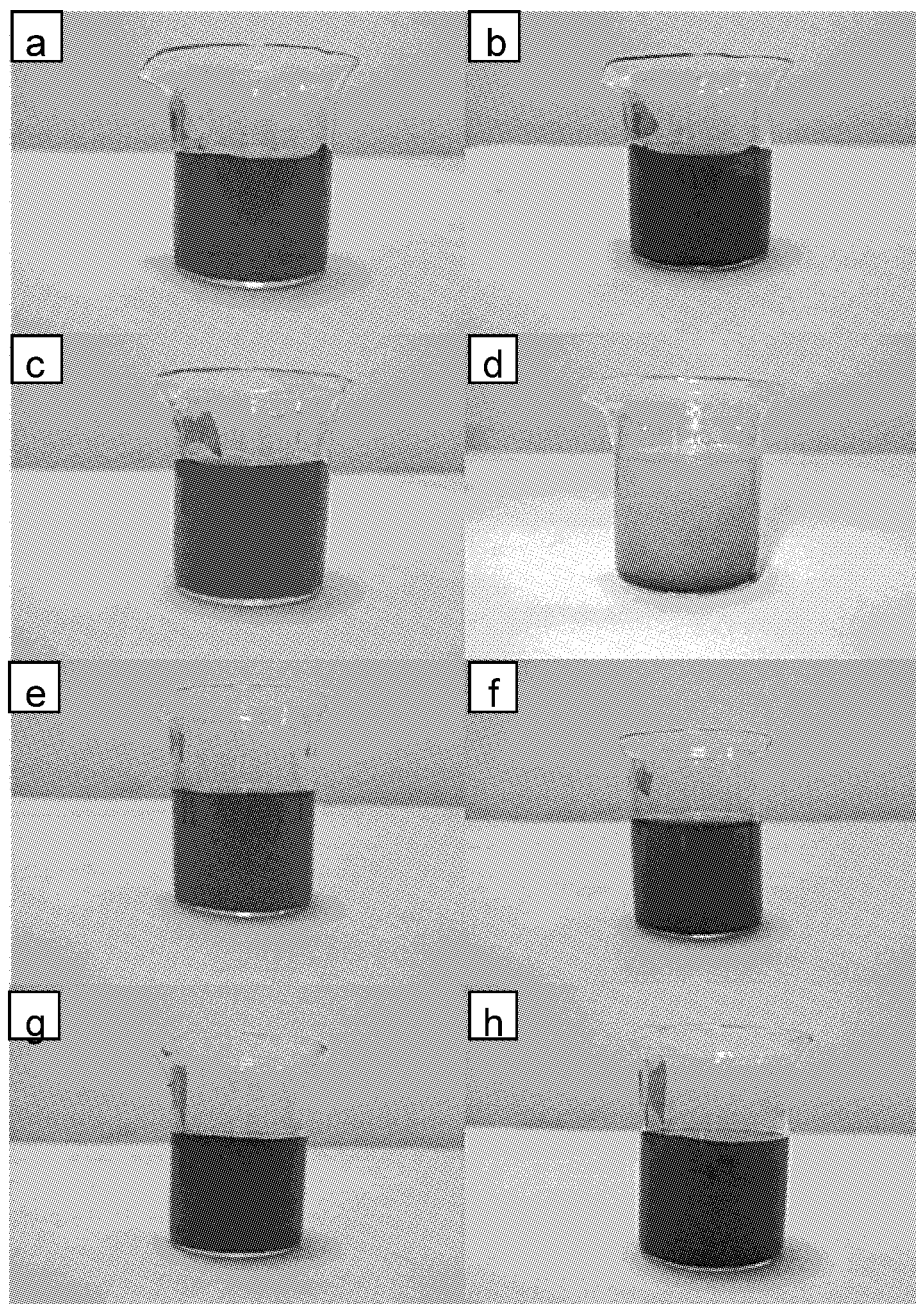
(a) MO; (b) 金橙IV; (c) 橙黄G; (d) 偶氮荧光桃红

图3 以 FeCl_3 为氧化剂,不同种类掺杂染料体系合成聚吡咯的扫描电镜图片

Fig. 3 SEM images of PPy prepared with different dyes

将扫描电镜的结果和表观收率结合起来分析,即MO— FeCl_3 体系合成聚吡咯的微观形貌为管状,其收率71.94%,若是以APS为氧化剂,聚

吡咯的形貌更规整,管状更光滑,其收率则高达128.36%.若掺杂体系能够充分形成管状模板,那么聚吡咯在模板上合成越充分,收率越大.



(a)、(c)、(e)、(g)分别为甲基橙、金橙Ⅳ、橙黄和偶氮荧光桃红溶液；
(b)、(d)、(f)、(h)为分别为添加 FeCl_3 后甲基橙、金橙Ⅳ、橙黄和偶氮荧光桃红体系溶液

图 4 不同种类染料加入 FeCl_3 后的情况

Fig. 4 Photos of the dye solutions after adding FeCl_3

2.2 红外分析

$\text{MO}-\text{FeCl}_3$ 体系和 $\text{MO}-\text{APS}$ 体系的红外光谱图见图 5。

图 5a 和图 5b 中都出现了聚吡咯环的特征振动吸收峰,比如 1542 cm^{-1} , 1467 cm^{-1} 等,其中 1542 cm^{-1} 附近的吸收峰是吡咯环的碳碳双键 ($\text{C}=\text{C}$) 和碳碳单键 ($\text{C}-\text{C}$) 骨架上不对称伸缩振动产生的, 1467 cm^{-1} 附近的吸收峰为吡咯环上 $\text{C}=\text{C}/\text{C}-\text{C}$ 与共轭的 $\text{C}-\text{N}$ 键的对称伸缩振动产生的,说明聚合时吡咯环没有遭受破坏, 1640 cm^{-1} 附近出现的强吸收峰为吡咯环 NH_2 的面内弯曲振

动吸收和可能存在的羰基 ($\text{C}=\text{O}$)。在 3400 cm^{-1} 附近的宽峰为典型的 $\text{N}-\text{H}$ 键与 $\text{C}-\text{H}$ 键伸缩振动的混合吸收峰, 1301 cm^{-1} 和 1035 cm^{-1} 附近的峰为聚吡咯环 $=\text{C}-\text{H}$ 面内振动峰;而 960 cm^{-1} 出现的吸收峰是由 $\text{C}-\text{C}$ 的面外弯曲振动引起的, 1181 cm^{-1} 附近的吸收峰为 MO 分子上的磺酸基团的伸缩振动峰,在 2924 cm^{-1} 和 2854 cm^{-1} 处出现了两处非常弱的吸收峰应该是甲基橙上甲基和亚甲基的伸缩振动吸收峰。由图 5 红外光谱图可以分析,由于 MO 分子高度掺杂在 PPy 分子链中,改变了 PPy 分子的共轭结构,使其产生了缺

陷,从而能够增加 PPy 的导电性能。

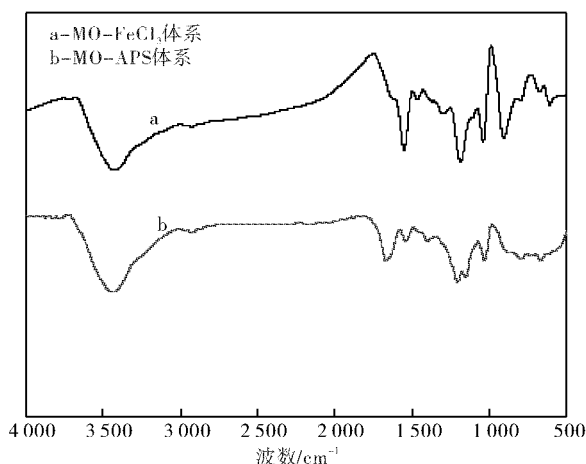
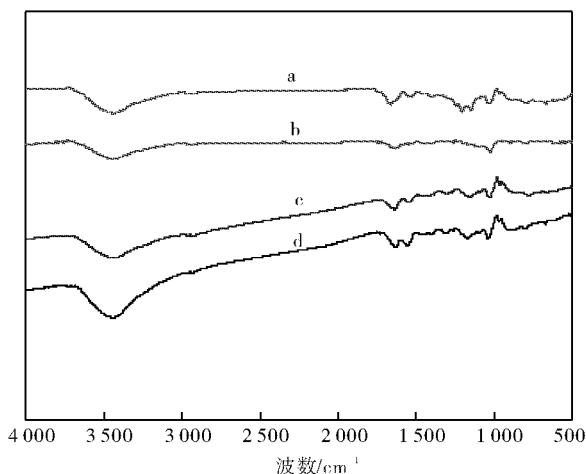


图5 MO为掺杂剂制备聚吡咯的红外光谱

Fig. 5 FTIR spectra of PPy oxidized

以 FeCl_3 为氧化剂分别以不同染料掺杂的聚吡咯的红外光谱见图6。



(a) MO; (b) 金橙IV; (c) 橙黄G; (d) 偶氮荧光桃红

图6 以 FeCl_3 为氧化剂不同染料掺杂的聚吡咯的红外光谱

Fig. 6 FTIR spectra of PPy prepared with different dyes

图6a~d比较类似,都出现了聚吡咯环的特征振动吸收峰,1542 cm^{-1} 附近的吸收峰是吡咯环骨架上不对称伸缩振动产生的;1467 cm^{-1} 附近的吸收峰为吡咯环上与共轭的C—N键的对称伸缩振动产生的;1640 cm^{-1} 附近出现的强吸收峰为吡咯环 NH_2 的面内弯曲振动吸收和可能存在的羰基 $\text{C}=\text{O}$ (吡咯过氧化) 共同产生的。1181 cm^{-1} 附近的吸收峰为偶氮染料中存在的磺基的伸缩振动引起,说明偶氮染料掺杂在聚吡咯里。1035 cm^{-1} 附近的峰为聚吡咯环 $=\text{C}-\text{H}$ 面内振动峰在。已有文献报道聚吡咯和掺杂态聚吡咯的红外光谱在3400 cm^{-1} 处左右存在一个较强的N—H伸缩振动峰,随着掺杂程度的增加,该峰逐渐变弱^[3]。

2.3 电导率测定

表1为不同氧化剂和染料掺杂体系下聚吡咯的电导率。由表1可以看出,以偶氮染料掺杂合成的聚吡咯都具有较高的电导率,最高达到了5.714 S/cm。以 FeCl_3 为氧化剂的掺杂体系制备的聚吡咯的电导率远远大于以APS为氧化剂制备的聚吡咯的电导率。而不同偶氮染料之间比较,以金橙IV为掺杂剂制备的PPy的电导率最高,其次是甲基橙,橙黄G,最后是偶氮荧光桃红。不同染料体系所制备出来的掺杂的聚吡咯电导率不同,这可能和制备过程中掺杂度不同有关。

表1 不同氧化剂和染料掺杂体系下聚吡咯的电导率

Table 1 Conductivities of PPy prepared with different oxidants and dyes S/cm

	甲基橙	金橙IV	橙黄G	偶氮荧光桃红
FeCl_3	2.123	5.714	1.516	0.609
APS	0.086	0.258	0.036	0.015

3 结 语

通过对4种偶氮染料制备的聚吡咯进行红外、SEM、电导率测定,得到以下结论:**a.**只有甲基橙为染料的体系能成功合成出聚吡咯纳米管状结构,而金橙IV能合成层状聚吡咯纳米结构,其余的均为颗粒状;**b.**几种偶氮染料相比,甲基橙的产率最高,其次是金橙IV,橙黄G和偶氮荧光桃红;**c.**金橙IV体系合成的聚吡咯电导率最高,其次是甲基橙;橙黄G;偶氮荧光桃红。

致谢

本研究得到国家自然科学基金委员会提供的资金资助,特表感谢!

参考文献:

- [1] Xiao Y H, Che J F, Sun X L, et al. Application of Al_2O_3 in the electrosynthesis of polypyrrole with fuzzy morphology-microtentacle[J]. Polym Adv Technol, 2007,18:569-573.
- [2] Ferreira J, Santos M J, Matos R, et al. Structural and electrochromic study of polypyrrole synthesized with azo and anthraquinone dyes[J]. J Electroanal Chem, 2006,591:27-32.
- [3] 赵旭,李强,李亮. 回形针状纳米聚苯胺的合成及表征[J]. 武汉工程大学学报, 2011,33(7):63-65.
- [4] Girotto E M, Gazotti W A, Tormena C F, et al. Photoelectronic and transport properties of polypyrrole doped with a dianionic dye[J]. Electrochimica Acta, 2002,47:1351-1357.

- [5] Dai T Y, Lu Y. Water-soluble methyl orange fibrils as versatile templates for the fabrication of conducting polymer microtubules[J]. *Macromol Rapid Commun*, 2007, 28: 629-633.
- [6] Huang J Y, Quan B G, Liu M J, et al. Conducting polypyrrole conical nanocontainers: formation mechanism and voltage switchable property[J]. *Macromol Rapid Commun*, 2008, 29: 1335-1340.

Preparation of polypyrrole with nano/micro structures doped by azo dyes

LI Liang, CHEN Xu, AI Jian-lian

(School of Materials Science and Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: Polypyrrole materials with different nano/micro structures doped by different azo dyes was prepared using soft-template self-assembly. Four different azo dyes of methyl orange, golden orange IV, orange G, and azophloxine were chosen as the dopant. The effect of the oxidants on the morphology of polypyrrole was also studied. Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), Scanning electron microscopy (SEM) and four-point probe were carried out to characterize the structures and properties of the as-prepared polypyrrole. The results indicate that when methyl orange is highly doped in the polypyrrole chain, its conjugated structure of polypyrrole changes and the conductivities of polypyrrole is enhanced; polypyrrole with one-dimensional structure can be only obtained in the case of methyl orange as the dopant; the other azo dyes, gold orange IV orange G and azophloxine can not result in the formation of one-dimensional structure; polypyrrole doped by golden orange IV has the highest conductivity.

Key words: conducting polymer; polypyrrole; microscopic morphology

本文编辑: 龚晓宁