

高压条件下聚吡咯薄膜的生长^①

顾大伟 袁丕方 金鑫 王新生 沈临江[●]

(南京工业大学理学院, 南京 210009)

摘要: 在高压条件下 (300MPa), 采用化学氧化原位聚合法在清洁的石英基片上制备得到了均匀导电的聚吡咯 (PPy) 薄膜。利用原子力显微镜测量和分析了 PPy 薄膜的表面形貌和厚度, 确立了 300MPa 反应条件下 PPy 薄膜的生长曲线。实验结果表明, 高压条件对薄膜的生长影响很大。在其他反应条件相同的情况下, 高压条件下薄膜生长过程中的诱导期和聚合期与常压条件相比明显缩短。这说明高压条件所导致的反应液黏度的增加和自由基吸附的加强是薄膜生长加速的关键因素。

关键词: 聚吡咯; 薄膜; 原位聚合; 高压条件

The Polypyrrole Film Grows under High Pressure^②

Gu Dawei Yuan Peifang JinXin Wang Xinsheng Shen Linjiang[●]

(College of Science, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009)

Abstract: A series of conducting polypyrrole (PPy) films were prepared on quartz substrates by in situ polymerization with different reaction time at the hydrostatic high pressure of 300MPa. The thickness and morphology of PPy films were measured by AFM. The growth curve of PPy film prepared at 300MPa was obtained. The effect of high pressure on the growth of the film was very obvious. It was found that the increase of viscosity of the reaction solution and the enhancement of adsorption of the cation radicals resulted by high pressure were the critical factor for synthesizing PPy films.

Keywords: polypyrrole, thin film, in situ polymerization, high pressure

1 引言

自从 1977 年合成出导电聚乙炔以来^[1], 导电高聚物的研究取得了长足发展, 人们相继合成了聚吡咯、聚对苯亚基、聚噻吩、聚苯胺等许多导电高聚物^[2]。作为三大导电高聚物之一的聚吡咯 (PPy) 因其原料便宜, 合成简便, 具有良好的环境稳定性以及优良的导电性, 在二次电池、金属防腐、传感器、电致发光等方面有着广泛的应用^[3,4]。由于 PPy 薄膜具有潜在的应用前景, 薄膜的制备工艺一直是聚吡咯研究的热点之一。从现有资料看, 合成条件对 PPy 薄膜性能的影响很大。基片的表面性质, 氧化剂、掺杂剂以及酸的种类, 反应物的摩尔比等因素对 PPy 薄膜性能的影响是人们研究的重点^[5~7]。

作为重要的热力学参量, 压力在聚合物的形成中扮演着重要的角色。最近南京理工大学成功地在高压条件下利用原位聚合法制得了导电聚苯胺薄膜。研究表明高压合成条件对 PANI 薄膜的性能以及生长过程影响很大^[8,9]。在本文中选择了导电聚吡咯作为研究对象,

● 基金项目: 国家自然科学基金项目 (No. 10374053)。

● 通讯作者: 沈临江, E-mail: ljshen@njut.edu.cn。

初步探讨了在高压条件下 PPy 薄膜的生长过程。

2 实验

参照高压条件下制备导电聚苯胺 (PANI) 薄膜的方法^[8,9], 分别配置 0.04mol/L 的吡咯单体盐酸溶液 (0.14mL 吡咯单体溶于 50mL 1mol/L 的 HCl 水溶液) 和 0.12mol/L 的 FeCl₃ 盐酸溶液 (1.62g FeCl₃ · 6H₂O 溶于 50mL 1mol/L 的 HCl 水溶液中)。在 5℃ 的冰水浴中将这两种溶液充分混合后, 加入 0.0026mol 的对甲苯磺酸 (PTS) 作为掺杂剂。将反应混合液注入高压反应腔, 插入清洁的石英基片, 再施加 300MPa 的高压进行反应。高压反应腔温度预先设置在 5℃, 将高压反应温度稳定维持在 5℃。通过控制反应时间, 在高压条件下制备得到一组不同反应时间的 PPy 薄膜样品 (A 组)。保持反应温度、反应物浓度等反应条件不变, 在常压条件下再制备一组不同反应时间的 PPy 薄膜样品 (B 组), 以便于考察高压条件对制备 PPy 样品的影响。反应结束后, 仔细清洗 PPy 薄膜样品, 清洗后的样品放入真空干燥皿中在室温下真空干燥 24h 备用。使用 CSPM4000 型原子力显微镜 (本原仪器公司, 中国) 对干燥后的 A 组和 B 组 PPy 薄膜样品的薄膜厚度及表面形貌进行了表征。

3 结果与讨论

使用 CSPM4000 型原子力显微镜扫描在 PPy 薄膜上构造出来的台阶, 可以较为精确的得到样品的薄膜厚度。图 1(a) 和图 1(b) 分别显示的是 A 组和 B 组 PPy 薄膜厚度随反应时间的变化情况。利用薄膜厚度作为薄膜生长的指标, 通过图 1(a) 和图 1(b) 就分别得到了高压和常压条件下 PPy 薄膜的生长曲线。比较图 1(a) 和图 1(b) 可以发现高压条件下 PPy 薄膜的生长明显快于常压条件下 PPy 薄膜的生长。

通常原位聚合导电聚苯胺薄膜可以划分为三个阶段, 即诱导期, 聚合期以及生长耗尽期^[9,10]。从图 1 显示的数据看, PPy 薄膜的生长过程同样可以划分为以上三个阶段。图 1 中虚线 1 和 2 分别代表了 PPy 薄膜生长过程中诱导期的结束以及聚合期的结束。进一步观察图 1 可以发现, 与常压条件下 PPy 薄膜生长的诱导期 (约 30min) 和聚合期 (约 130min) 相比, 高压条件下 PPy 薄膜生长的诱导期 (约 1min) 和聚合期 (约 9min) 被大大缩短; 尤其值得注意的是, 进入生长耗尽期后, 高压条件下 PPy 薄膜的厚度 (约 103nm) 明显大于常压条件下 PPy 薄膜的厚度 (约 55nm)。这和高压条件下聚苯胺薄膜的生长情况相一致。在高压下, 电聚苯胺薄膜的生长过程强烈地受到合成压力的影响。高压条件所导致的反应液黏度的增加和自由基吸附的加强影响着聚苯胺薄膜的生长^[8,9]。对于 PPy 薄膜在高压条件的合成, 高压条件的引入, 反应液黏度的增加和自由基吸附的加强也同样是 PPy 薄膜生长的

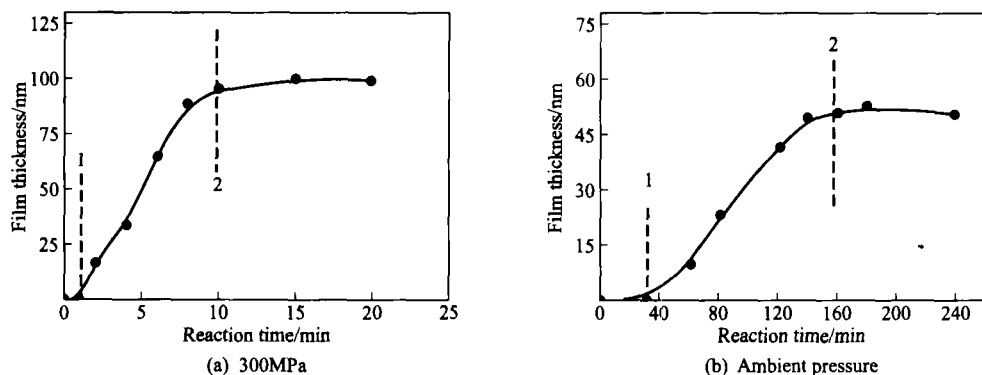


图 1 不同压力条件下制备的 PPy 薄膜厚度随反应时间变化情况

Fig. 1 Film thickness of PPy films prepared at different pressure with various reaction time

关键因素。

一般来说,薄膜制备条件的差异会影响到薄膜的形貌^[9,11]。实验利用原子力显微镜分别测量了进入生长耗尽期的 A 组和 B 组 PPy 薄膜的表面形貌。图 2(a)、图 2(b) 显示的分别是 300MPa 和常压条件下制备的 PPy 薄膜的表面形貌。比较图 2(a) 和图 2(b), 可以发现 300MPa 条件下制备的 PPy 薄膜表面形貌明显不同于常压条件下制备的 PPy 薄膜。在常压条件下, 制备得到的 PPy 薄膜表面与其他研究小组的结果类似^[12], 是由大量的球形 PPy 颗粒组成。而 300MPa 条件下制备的 PPy 薄膜表面形貌则呈现出更为紧凑的结构, 而且这些紧密排列的 PPy 颗粒与常压情况下的 PPy 颗粒相比更为细小。这可能是由于 PPy 的分子柔软, 容易卷曲^[12], 加上反应过程中高压条件直接导致反应液黏度的迅速增加而会影响基片的表面能, 使得基片表面上更容易形成细小的 PPy 颗粒。

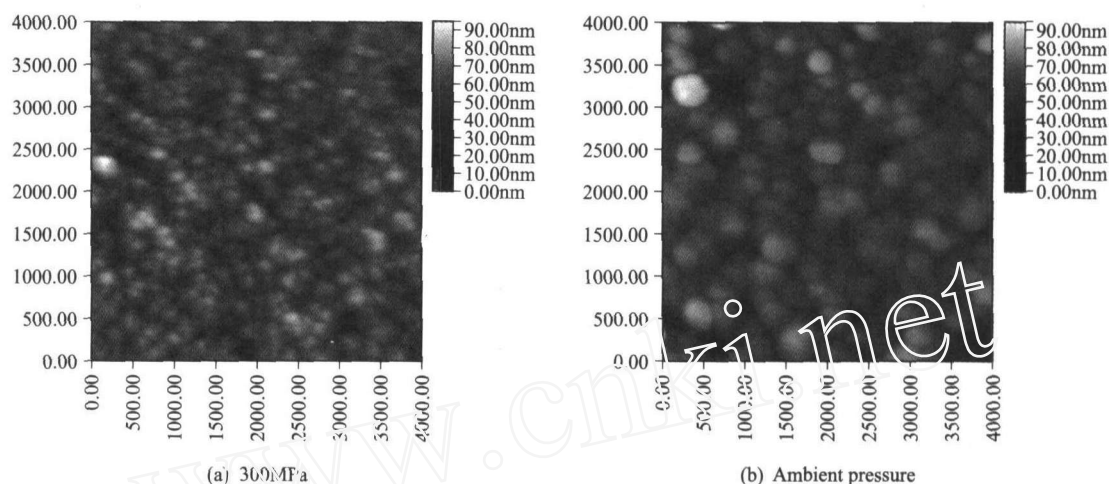


图 2 不同压力条件下制备的 PPy 薄膜表面形貌 ($4\mu\text{m}\times 4\mu\text{m}$)

Fig. 2 The morphology of PPy film prepared under different pressure ($4\mu\text{m}\times 4\mu\text{m}$)

4 结论

在 300MPa 的高压条件下成功地制备了 PPy 薄膜。研究发现高压条件对 PPy 薄膜的生长影响很大。在其他反应条件相同的情况下, 高压条件下 PPy 薄膜生长速度明显快于常压条件下 PPy 薄膜生长速度, 而且高压条件下制备得到的 PPy 薄膜厚度也明显高于常压条件下制备得到的 PPy 薄膜。此外, 300MPa 高压条件下制备的 PPy 薄膜表面由更为细小的颗粒紧密排列而成。这可能是由于在高压条件的诱导下, 柔软、易卷曲的 PPy 的分子容易形成更为细小的 PPy 颗粒, 排列得更为紧密, 高压条件所引起的反应液黏度的迅速增加影响着基片的表面能, 使得基片表面上更容易形成细小的 PPy 颗粒。高压条件所导致的反应液黏度的增加和自由基吸附的加强是影响 PPy 薄膜生长的关键因素。

参 考 文 献

- [1] Shirakawa H. The discovery of polyacetylene film—the dawning of an era of conducting polymers [J]. Current Applied Physics, 2001, 1: 281~286.
- [2] MacDiarmid A G. Synthetic metals; “a novel role for organic polymers” [J]. Current Applied Physics, 2001, 1: 269~279.
- [3] MacDiarmid A G. Polyaniline and polypyrrole; where are we headed? [J]. Synthetic Metals, 1997, 84: 1~3.
- [4] Yuan L S, Li B F, Jiang L. Photoelectric responses of Langmuir-Blodgett film containing bacteriorhodopsin on ITO modified with polypyrrole film [J]. Thin Solid Films, 1999, 340: 262~264.

- [5] Appel G, Schmeißer D, Yfantis A, et al. Highly conductive polypyrrole films on non-conductive substrates [J]. *Synthetic Metals*, 1996, 83: 197~200.
- [6] Li C M, Sun C Q, Chen W, et al. Electrochemical thin film deposition of polypyrrole on different substrates [J]. *Surface & Coatings Technology*, 2005, 198: 474~477.
- [7] Kaynak A. Effect of synthesis parameters on the surface morphology of conducting polypyrrole films [J]. *Materials Research Bulletin*, 1997, 32: 271~285.
- [8] Gu D W, Li J S, Liu J L, et al. Polyaniline thin films in situ polymerized under very high pressure [J]. *Synthetic Metals*, 2005, 150: 175~179.
- [9] Shen L J, Gu D W, Li J S, et al. The growth of PANI films at 450MPa [J]. *Synthetic Metals*, 2005, 155: 110~115.
- [10] Sapurina I, Riede A, Stejskal J. In-situ polymerized polyaniline films: 3 film formation [J]. *Synthetic Metals*, 2001, 123: 503~507.
- [11] Stejskal J, Sapurina I, Proke's J, et al. In-situ polymerized polyaniline films [J]. *Synthetic Metals*, 1999, 105: 195~202.
- [12] Wang P C, Huang Z, MacDiarmid A G. Critical dependency of the conductivity of polypyrrole and polyaniline films on the hydrophobicity/hydrophilicity of the substrate surface [J]. *Synthetic Metals*, 1999, 101: 852~853.