

利用天然生物分子合成导电聚苯胺的研究

王莹莹, 陈建波*

(上海师范大学生命科学学院, 上海 200234)

摘要:本文综述了利用多种不同的天然生物分子如蛋白质(包括酶和氨基酸)、糖类、核酸、多巴胺和柠檬汁等为模板合成导电聚苯胺的研究进展。本文首先介绍了这些天然生物分子对产物聚苯胺的手性、导电率、形态以及其它方面性质的影响,归纳了利用天然生物分子合成导电聚苯胺的研究进展,然后分析了导电聚苯胺合成过程中面临的问题并对该领域的未来发展进行了展望,以期为制备性质优良和环境友好的新型导电聚苯胺材料提供有益的参考。

关键词:聚苯胺; 天然生物分子; 导电率; 研究进展

1 引言

20 世纪 70 年代,科学家们发现掺杂碘的聚乙炔具有金属的特性,这一发现打破了有机聚合物都是绝缘体的传统观念,开创了导电聚合物的研究领域,使得世界范围内导电聚合物的研究得以迅速发展。导电聚合物不仅具有较高的电导率,而且具有光电性质、非线性光学性质、发光和磁性能等,在很多方面都有广泛的应用。在众多聚合物中聚苯胺(Polyaniline, PANI)由于具有良好的环境稳定性以及易于合成等特点而备受关注。

传统的聚苯胺的合成方法主要为化学法,包括电化学法、二次掺杂法、原位化学氧化聚合法、模板法、自组装法等^[2~5]。原位化学氧化聚合法是把化学氧化剂直接加入到苯胺溶液中,使苯胺发生氧化聚合反应。相比于原位化学氧化聚合法,电化学聚合过程无氧化还原剂加入,但电化学法只适宜合成小批量的聚苯胺。模板聚合法是苯胺单体通过酸和基底相互作用,使其优先在分子模板上排列聚合,从而制备不同形态的聚苯胺。模板法分为软模板和硬模板两种,其中软模板法的模板可以通过水或者甲醇洗涤除去,但是这种方法对合成的 PANI 难以进行有效控制。硬模板法则是利用模板的表面形状作为模型,在模板中加入苯胺单体进行聚合,然后将模板除去,从而制备不同形貌的 PANI。自组装法是将手性有机酸引入反应体系,其与苯胺作用生成的盐作为微观结构的媒介,可以起到“类模板”和自掺杂作用。二次掺杂法是指将本征态聚苯胺溶于特定的有机溶剂中,该方法广泛应用于手性聚苯胺膜的制备。在这些 PANI 的化学合成方法中大多使用了强酸或者大量的有机溶剂,会向环境中排放腐蚀性酸性废物及其它有害成分,对生态系统造成了不利影响,所以能够减少环境污染的合成路线亟待建立。

研究表明,天然生物分子可以用来辅助合成导电聚苯胺。相较于传统的化学试剂,生物分子不但来源广泛、绿色友好,而且其天然存在的手性结构对聚苯胺的合成具有极大的应用价值。例如,手性导电聚合物因其在材料科学、化学和生物传感器、催化、制药、对映选择性分离等领域的潜在应用而备受关注^[6],但是所需的手性单体的制备过程繁琐、化学手性掺杂诱导剂价格昂贵,而存在手性结构的生物分子如蛋白质、氨基酸等能够代替化学手性试剂^[7~9]。另外生物分子的参与使得聚苯胺的其它性质,如形态、手

10.14028/j.cnki.1003-3726.2020.03.003

收稿:2019-03-28;修回:2019-11-29;

基金项目:国家自然科学基金(21303105);

作者简介:王莹莹(1994-),女,上海师范大学硕士研究生,主要研究领域为利用生物模板合成导电聚苯胺;

* 通讯联系人:陈建波(1973-),女,上海师范大学生命科学学院副教授、硕士研究生导师,主要研究领域为酶催化与导电聚合物的合成。E-mail: jianboch@shnu.edu.cn.

性、生物相容性、稳定性等方面能够同时得到改善或提高,因此利用生物分子合成聚苯胺的反应路线极具广阔的应用前景。

1.1 氨基酸

氨基酸是天然的手性物质,Zhang 等^[10]使用含有丙氨酸和其它氨基酸的溶液来聚合纳米棒状的聚苯胺(见图 1)。不同氨基酸存在时合成的纳米棒的内径不同,在分子量较小的氨基酸溶液中 PANI 纳米管的内径在 15~31nm 范围内,而在分子量较大的氨基酸溶液中 PANI 纳米管的内径约 35~80nm。用此方法所获得的聚苯胺是一种高表面积纳米管,因而提升了聚苯胺纳米管的应用潜能。随后,Li 等^[11]在 L-苯丙氨酸饱和溶液中合成了具有片状、球形和海胆样形态的手性聚苯胺。实验发现,L-苯丙氨酸与苯胺的摩尔比对形态至关重要。当 L-苯丙氨酸/苯胺的摩尔比为 0.25 或 0.5 时,合成的 PANI 具有片状形态和光滑的表面,这些片状以花朵状结合在一起(见图 1B)。这些具有特定形态的手性 PANI,尤其是类似海胆的手性 PANI,可用作对映选择性传感的电位传感器。

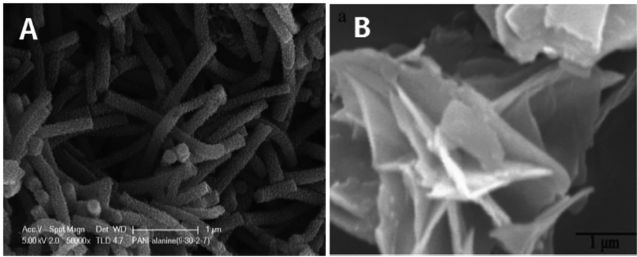


图 1 A. 利用丙氨酸等氨基酸合成纳米棒状聚苯胺的 SEM 图像^[10];B. 利用 L-苯丙氨酸饱和溶液合成手性聚苯胺^[11]
Figure 1 A. SEM images of doped PANI nanotubes formed from the reaction of APS with aniline in the presence of the amino acids^[10]; B. SEM images of PANI doped by l-phenylalanine^[11]

Gao 等使用碱性氨基酸 L-赖氨酸或 L-精氨酸作为掺杂剂和 pH 缓冲剂,制备得到了具有矩形或圆形横截面的聚苯胺纳米管和空心微球^[12]。该研究通过简单地调节碱性氨基酸掺杂剂的浓度,不需要任何外来模板或表面活性剂,就能够可控地产生具有不同形态的 PANI 微纳米结构。该方法为选择性合成具有不同形貌的 PANI 微观结构提供了一种新途径,并为聚合过程提供了新的视角。

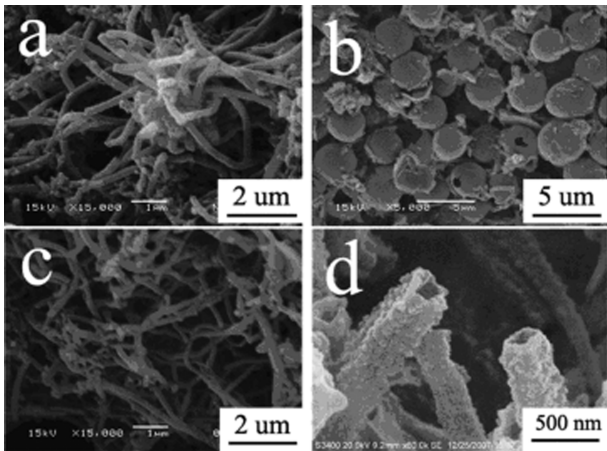


图 2 不同浓度碱性氨基酸作为掺杂剂和 pH 缓冲剂,制备具有:
(a)圆形横截面纳米管;(b)空心微球;(c)圆形横截面纳米管;(d)矩形截面纳米管的聚苯胺^[12]
Figure 2 The SEM images of PANI microstructures under different concentration of reactants:
(a) nanotubes with circular cross section; (b) hollow microspheres; (c) nanotube with circular cross section and
(d) nanotubes with rectangular cross section^[12]

1.2 酶

近年来,酶促法合成聚苯胺的研究越发普遍和深入。与化学方法相比,酶促方法的优点在于能够在常温条件下进行合成而不产生有毒的副产物。Sahoo^[13]和邹飞雪等都使用辣根过氧化物酶进行酶促反应,其中邹飞雪等^[14]以琥珀酸二(2-乙基己基)酯磺酸钠(AOT)胶束为模板,一步法合成得到了手性聚苯胺。如图3所示,在一定程度上,导电 PANI 的量随 AOT 浓度的增加而增加。AOT 在聚合过程中起着双重作用,既充当模板又充当分散剂,与其它苯胺生物聚合反应相比,此实验需要的模板剂量较低,减轻了对 HRP 活性的负面影响,但产生了更多的导电 PANI。这种方法不需要外来手性诱导剂,并且能够合成具有良好的分散性和导电性的聚苯胺。

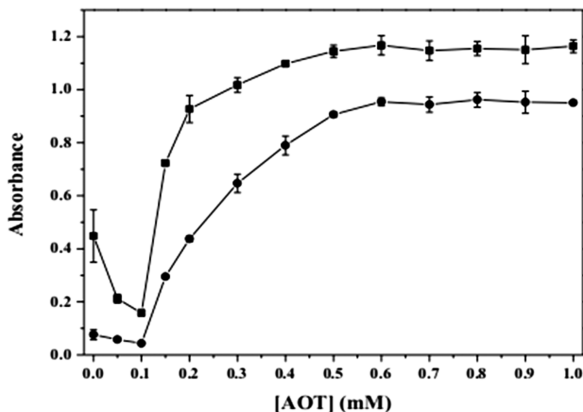


图3 随着 AOT 浓度的增加,吸光度 400nm(■)和 1000nm(●)处的变化^[14]

Figure 3 Variation of the absorbance at 400 nm (■) and 1000 nm (●) with the concentration of AOT^[14]

大豆过氧化物酶(SBP)的结构与过氧化物酶相似,但 SBP 的热稳定性和催化活性明显高于 HRP。根据这一特点,Cruz-Silva 等研究了大豆过氧化物酶(SBP)在 1℃ 下在水性或部分有机介质中催化聚苯胺的合成^[15]。实验显示:与 HRP 相比,SBP 是一种更好的耐酸性过氧化物酶,它提高了反应的产率并减少了苯胺氧化所需的酶量。

漆酶与过氧化物酶相比,在酸性条件下具有较高的活性和稳定性,因此在导电聚苯胺的合成中显示出显著的优势。Karamyshev 等利用从毛云芝菌(*Coriolus hirsutus*)中分离的漆酶,以磺化聚苯乙烯(SPS)作为模板进行聚合^[16]。这样合成的聚苯胺在水溶液中的溶解度较高。而张雅等^[17]利用曲霉漆酶在全氟辛烷磺酸钾盐(PFOS)的体系中聚合,PFOS 掺杂的 PANI 可显著提高棉织物的电光性能和热稳定性。

Kausaite 等采用来自青霉菌(*Penicillium vitale*)的葡萄糖氧化酶(GOx)产生过氧化氢来引发苯胺的聚合,GOx 的作用不同于以前用于合成聚苯胺的其它酶^[18]。这种生物诱导合成的 PANI 将用于新的生物医学应用和生物燃料电池。

1.3 蛋白质

郭红冲等用血红蛋白(Hb)为模板辅助合成获得了手性聚苯胺,实验结果表明,蛋白质如牛血红蛋白和牛血清白蛋白都具有诱导合成手性 PANI 的能力^[19]。扫描电子显微镜和透射电子显微镜图像表明,所获得的手性导电聚苯胺呈现纳米级球形结构。此外, Hb 诱导合成的手性导电聚苯胺的电导率达到了 $7.3 \times 10^{-1} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$,这表明蛋白质诱导的手性聚苯胺具有较高的电导率。此后,Chen 等^[20]用改性的血红蛋白(Hb)诱导手性聚苯胺的合成,实验发现经分离、灭活后, Hb 仍可成功诱导手性 PANI 的形成,实验结果显示, PANI 的手性与蛋白质的空间结构没有密切的关系。

1.4 糖类

1.4.1 硫酸葡聚糖(DSA) 硫酸葡聚糖(DSA)是一种半合成多糖,由于其高度有序的结构和其手性结

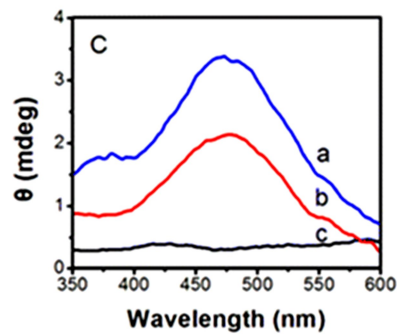


图 4 手性 PANI 在(a)10mg,(b)6mg 和(c)0mg Hb 存在下的 CD 光谱^[19]
Figure 4 CD spectra of chiral PANI in the presence of (a) 10 (b) 6 and (c) 0 mg Hb^[19]

构,已被用作毛细管电泳中的手性选择剂和对映体的分离。Guo 等通过在硫酸葡聚糖(DSA)存在下合成手性 PANI,实验发现 PANI 的手性受到苯胺环中的取代基的影响^[21]。另外,他们还发现,静电相互作用不仅推动了大分子复合物的形成,而且在保持 PANI 在所得复合物中的手性构象起到了重要的作用。

1.4.2 硫酸软骨素 硫酸软骨素被称为粘多糖,常用在毛细管电泳手性材料中。Guo 等用 CHS 与苯胺聚合,形成具有手性的 PANIs-CHS 分子复合物^[22],实验研究了 PANI-CHS 在去掺杂和再掺杂循环中的 CD 光谱变化,实验发现大分子内络合有助于稳定 PANI 中的手性构象以防止外消旋化,并发现 PANI-CHS 表现出 pH 敏感的手性特征。在 PANI 中掺入硫酸软骨素,增加了其在毛细管电泳中用作电活性对映选择性分离材料的可能性,并且对不同氧化还原状态下 PANI 的电导率和光学活性的研究表明它可用作手性电极。

1.4.3 纤维素 甘蔗蔗渣是一种由纤维素、半纤维素和木质素组成的农业残渣。Shalini 等使用从甘蔗蔗渣中提取的纤维素为原料,采用原位氧化聚合,以过硫酸铵为氧化剂聚合得到 PANI。实验表明,产物能够抑制野生型和医学上抗药的革兰氏阴性和革兰氏阳性细菌的生长^[23]。如图 5 所示,PANI-C 对金黄色葡萄球菌的抑菌圈直径约为 $16\pm0.43\text{mm}$,对于大肠杆菌的抑菌圈直径为 $13\pm0.45\text{mm}$ 。这一结果说明了聚苯胺-纤维的抗菌性能,意味着它们能够在医药设备、食品和饮料包装的制造中起到有效的抗菌作用。

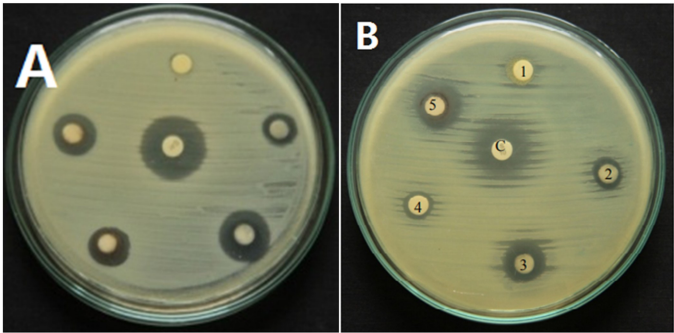


图 5 A 为新型纳米复合材料对金黄色葡萄球菌的抗菌活性;
B 为新型纳米复合材料对大肠杆菌的抗菌活性^[23]
Figure 5 A Antibacterial activity of novel nanocomposite against *Staphylococcus aureus*;
B Antibacterial activity of novel nanocomposite against *Escherichia coli*^[23]

羧甲基纤维素钠(CMC)是当今世界上使用范围最广、用量最大的纤维素种类。Li 等利用 CMC 制备了聚苯胺的复合水凝胶,其电导率随 CMC 的浓度和交联剂的量而变化。当 CMC 浓度为 6%时,复合水

凝胶的电导率达到最高($7.73\times10^{-4}\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$),然后随着 CMC 浓度的增加而减小^[24]。实验结果表明,CMC/PANI 复合水凝胶有应用于电刺激控制药物释放、传感材料和其它领域的潜力。细菌纤维素(BC)是自然界中发现的最纯的纤维素形式,多篇文献报导了利用 BC 的特点制备得到不同性质的 PANI-BC 复合材料,总结如下(表 1)。

表 1 利用细菌纤维素制备改性聚苯胺
Table 1 Modification of polyaniline by bacterial cellulose polymerization

纤维素种类或来源	产物特点	文献
甘蔗蔗渣	能够抑制野生型和医学上抗药的革兰氏阴性和革兰氏阳性菌的生长,增强了聚苯胺-纤维的抗菌性能。	[23]
羧甲基纤维素钠(CMC)	聚合产物有应用于电刺激控制药物释放、传感材料和其它领域的潜力	[24]
细菌纤维素(BC)	BC/PANI 导电复合水凝胶相比于纯 BC 膜,电导率从 $6.3\times10^{-8}\text{ S/cm}$ 增加到 $1.3\times10^{-2}\text{ S/cm}$;	[25]
	BC/PANI 复合材料的电导率达到 $3.8\times10^{-1}\text{ S/cm}$,该复合材料可用于生物和化学传感器;	[26]
	扩展了聚合物的表面积,将微生物燃料电池的输出功率从 1 mW/m^2 提高到 117 mW/m^2 ;	[27]
	增大了比表面积,所产生的 BC/PANI 膜的电导率可达到 $1.4\times10^{-1}\text{ S/cm}$ 。	[28]

1.4.4 环糊精 环糊精(CD)是具有疏水内腔和亲水外侧的环状低聚糖。Lee 等^[29]使用不混溶的有机/水相双相体系和环糊精通过简单的界面聚合制备得到了手性聚苯胺纳米棒(C-PANI-NB)。Li 等在 β -环糊精存在下,通过苯胺的氧化聚合得到了自分散导电聚苯胺纳米纤维(SD-PANI)^[30]。而 Prasannan 等利用 β -环糊精(β -CD)通过简单的微乳液聚合技术合成了“毛状海胆”形聚苯胺(PANI)^[31]。Gu 等^[32]证明只有以 β -环糊精为模板可合成矩形或方形孔形状的 PANI,并且发现矩形或方形 PANI/CD 纳米管的形成受 ANI 和 β -CD 的总添加量控制。

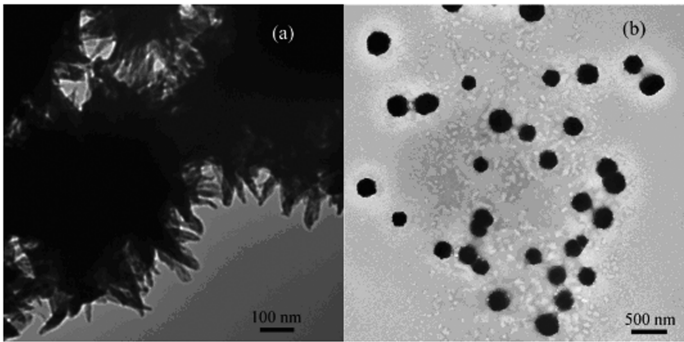


图 6 利用 β -环糊精合成的毛状海胆形聚苯胺的 SEM 和 TEM 图像^[31]
Figure 6 TEM images of polyaniline trichoides synthesized by β -cyclodextrins^[31]

为比较几种不同环糊精对产物的影响,Gu 等^[33]则以 α -、 β -和 γ -环糊精为模板,合成了具有扁平,矩形和三角形三种形态的聚苯胺(如图 7 所示)。实验发现,PANI/ β -CD 显示出最大孔径和比表面积及最小电导率,而 PANI/ α -CD 则呈现了最小孔径和比表面积及最大电导率^[29]。

1.5 核酸

早在 1999 年,Nagarajan 等^[34]利用酶合成法在 DNA 基质上合成聚苯胺,圆二色性结果表明,通过 PANI 的氧化还原态诱导,DNA 二级结构可发生可逆转变。随后在 2001 年,Nagarajan 等又以 DNA 为模板,使用辣根过氧化物酶催化聚合,发现聚苯胺在 DNA 上的“包裹”引起了 DNA 二级结构的可逆变化,导致形成过度缠绕的多晶型物^[35]。这种独特的 PANI/DNA 交织复合物已被用于“探测”和控制 DNA 双螺旋的构象。

Kobayashi 等采用一种可加工的水溶性 DNA 包含 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 的光聚合体复合材料聚合,制备了一

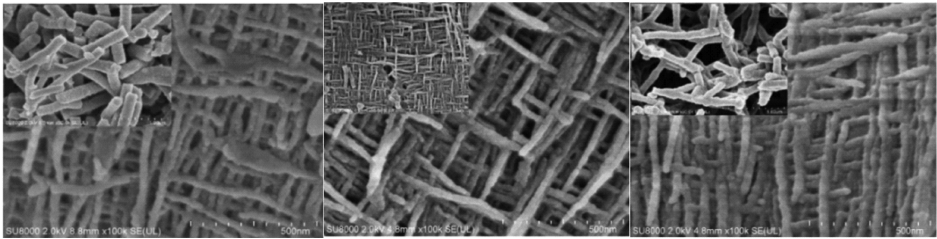


图 7 以 α -、 β -和 γ -CDs 分别为模板的聚苯胺纤维的扫描电镜(SEM)图像^[33]

Figure 7 FESEM images of three PANI nanofibers templated by α - , β - and γ -CDs, respectively Characterization^[33]

种具有快速反应的红色发光二极管^[36]。之后,Uemura 等也在 DNA 存在的情况下,通过与 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 复合体的光催化反应,成功地制备了一种 DNA 聚苯胺复合物^[37]。而 Sergeev 等首先用 DNA 诱导聚苯胺的合成^[38],之后 Nickels 等通过三种不同的方法在 DNA 模板上合成聚苯胺,实验表明,DNA 模板似乎最适用过硫酸铵的氧化聚合形成聚苯胺^[39]。Lima 等使用电阻抗光谱(EIS)技术来研究低极性介质中聚苯胺/DNA 复合物的形成^[40],反应形成了一种高度多孔异构结构的导电复合物。PANI 链和 DNA 分子之间的强相互作用导致形成互聚物复合物,这影响了溶液的光学和电学性质。

1.6 多巴胺

多巴胺(DA)是一种典型的儿茶素衍生物,Tan 等通过一步氧化聚合^[41],由不同的多巴胺和苯胺的摩尔比制备出不同形态和性质的 DA-PANI。该实验的一大亮点是用 HeLa 细胞对改性后聚苯胺进行 MTT 测定,结果显示 DA-PANI 的细胞相容性相比于纯 PANI 有所改善(如图 8a 所示)。与纯的 PANI 相比,多巴胺改性的 PANI 对基材的粘附性大大增加,分散性也显著提高(如图 8b 所示)。

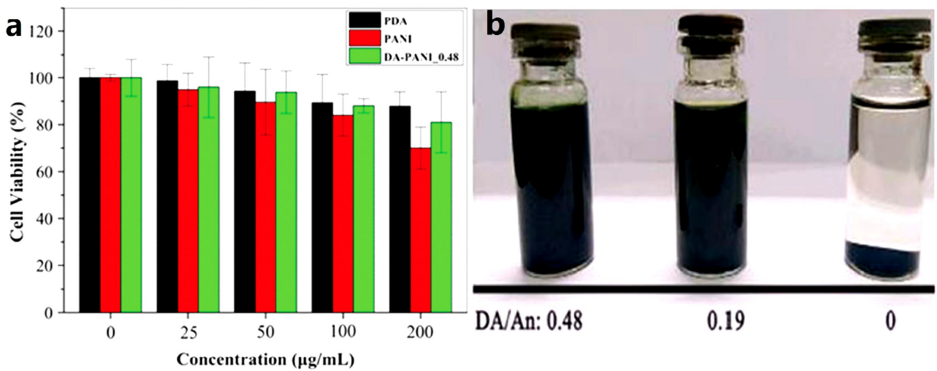


图 8 (a)PDA、PANI 和 DA-PANI 在 37℃ 温育 24h 后,对 *HeLa* 细胞的体外细胞毒性(MTT 测定);

(b) 48h 后,用 5mL 水分散 DA-PANI 的图像^[41]

Figure 8 (a) *In vitro* cytotoxicity (MTT assay) of PDA, PANI and DA-PANI against *HeLa* cells after incubation for 24h at 37℃; (b) showed the digital image of vials with 5 mL water-dispersed DA-PANI solution after 48h^[41]

1.7 柠檬汁

聚苯胺的工业生产使用无机强酸,会排放出腐蚀性酸性废物,对生态系统有不利影响。而柠檬汁是一种环保并具有生物相容性的酸性溶液,是绿色合成 PANI 的低成本材料。Gautam 等^[42]利用天然柠檬汁为多组分模板合成了 PANI-Lemon。聚合产物 PANI-Lemon 是一种低密度聚合物,有明显的纳米棒形状(如图 9 所示),PANI-Lemon 的比表面积大,呈现多孔结构,PANI-Lemon 显示出比 PANI-HCl 和 PANI-柠檬酸更高的峰值电流,这归因于其较好的电荷转移(如图 10 所示)。实验利用 PANI-柠檬改性的碳糊毛细管电极成功用于儿茶酚传感器,改性电极表现出高灵敏度($49.68\mu\text{A}\mu\text{M}^{-1}\text{cm}^{-2}$)、较宽的线性范围($5\mu\text{M}$ 至 100mM)、低检测限($2.1\mu\text{M}$)和较短的响应时间(2s)。该实验还提出了一个生态友好的概

念“多组分模板效应”,即使用合适的天然提取物进行纳米级形态学操作。这个概念同样适用于合成其它聚合物和纳米粒子。

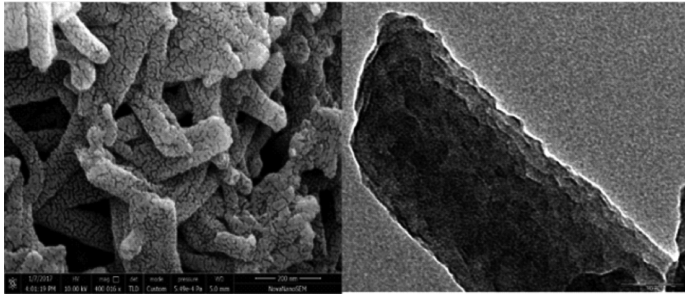


图 9 PANI-Lemon 的扫描电子显微镜(SEM)图像^[42]
Figure 9 SEM images of PANI-Lemon^[42]

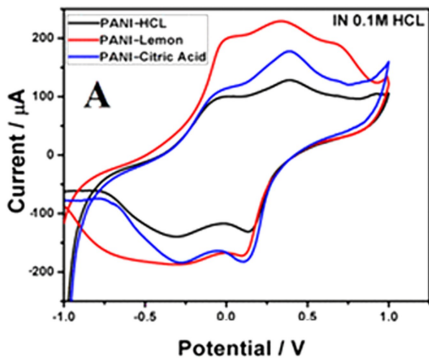


图 10 在 0.1M HCl 中,用 PANI-HCl,PANI-柠檬酸和 PANI-Lemon 改性的碳糊电极的循环伏安图^[42]
Figure 10 Cyclic voltammogram of carbon paste electrode modified with PANI-HCl, PANI-Citric acid, and PANI-Lemon in 0.1M HCl^[42]

2 结语与展望

本文以几种较为典型的天然生物分子为例,综述了利用天然生物分子辅助合成导电聚苯胺方面的进展。研究表明生物分子在改进聚苯胺的一些性质,如形态、手性、生物相容性、稳定性等的同时,也减少了手性试剂昂贵、化学反应所带来的环境污染等问题。这些改性聚苯胺在电子、生物医学、生物传感器等领域都有较好的应用前景。但目前利用天然生物分子辅助合成聚苯胺还存在诸多需要解决的问题:(1)实验结果显示蛋白质(包括酶和氨基酸)、DNA 以及环糊精都能够诱导合成手性聚苯胺,但糖类、多巴胺、柠檬汁等还未发现有此功能,需要进一步实验确认;(2)目前的研究仅限于单一生物分子,多生物分子的联合使用较为少见,多生物分子的联合使用效果比较令人期待;(3)生物分子的生物活性一般比较低,这也限制了生物分子的实际应用,所以进一步深入研究如何提高生物分子的稳定性是值得关注的;(4)在生物相容性方面的研究还较少,在未来的聚苯胺材料研究中,聚合物的生物相容性也是一个必要的研究方向;(5)目前对于聚苯胺形态方面的关注还比较少,多数研究忽略了形态与性能的关系。这些方面的研究对于制备多功能、高性能的导电聚苯胺及其复合材料,拓展其应用范围具有重要的意义和价值。

参考文献:

[1] 王冉冉. 科技展望,2016,19: 73.
[2] Zhao X, Lv L, Pan B, Zhang W, Zhang S, Zhang Q. Chem Eng J, 2011, 170(2/3): 381~394.

- [3] Jabeen N, Xia Q, Yang M, Xia H. ACS Appl Mater Inter, 2016, 8(9): 6093~6100.
- [4] Sen T, Mishra S, Shimpi N G. RSC Adv, 2016, 6(48): 42196~42222.
- [5] Zarrintaj P, Ahmadi Z, Vahabi H, Ducos F, Reza Saeb M, Mozafari M. Mater Today: Proc, 2018, 5(7): 15852~15860.
- [6] Kaur G, Adhikari R, Cass P, Bown M, Gunatillake P. RSC Adv, 2015, 5(47): 37553~37567.
- [7] Kane-Maguire L A P, Macdiarmid A G, Norris I D, Wallace G G, Zheng W. Synth Met, 1999, 106(3): 171~176.
- [8] Li W, Wang H L. J Am Chem Soc, 2004, 126(8): 2278~2279.
- [9] Zhang X, Chechik V, Smith D K, Walton P H, Duhme-Klair A, Luo Y. Synth Met, 2009, 159(19/20): 2135~2140.
- [10] Zhang L, Peng H, Zujovic Z D, Kilmartin P A, Travas-Sejdic J. Macromol Chem Phys, 2007, 208(11): 1210~1217.
- [11] Li Y, Wang B, Feng W. Synth Met, 2009, 159(15/16): 1597~1602.
- [12] Gao C, Ai M, Li X, Xu Z. J Polym Sci Pol Chem, 2011, 49(10): 2173~2182.
- [13] Sangrama K, Sahoo R N S R. Macromolecules, 2004, 37(2004): 4130~4138.
- [14] Zou F, Xue L, Yu X, Li Y, Zhao Y, Lu L, Huang X, Qu Y. Colloids and Surfaces A: Physicochem Eng Asp, 2013, 429: 38~43.
- [15] Cruz-Silva R, Romero-Garcia J, Angulo-Sánchez J L, Ledezma-Pérez A, Arias-Marin E, Moggio I, Flores-Loyola E. Eur Polym J, 2005, 41(5): 1129~1135.
- [16] Karamyshev A V, Shleev S V, Koroleva O V, Yaropolov A I, Sakharov I Y. Enzyme Microb Tech, 2003, 33(5): 556~564.
- [17] Zhang Y, Fan X, Wang Q, Cavaco-Paulo A. RSC Adv, 2016, 6(54): 49272~49280.
- [18] Kausaite A, Ramanaviciene A, Ramanavicius A. Polymer, 2009, 50(8): 1846~1851.
- [19] Guo H C, Chen J B, Xu Y. ACS Macro Lett, 2014, 3(4): 295~297.
- [20] Chen J, Kong X, Huang L. Chinese J Chem Phys, 2018, 31(1): 111~116.
- [21] Yuan G, Kuramoto N. Macromolecules, 2002, 35(26): 9773~9779.
- [22] Yuan G, Kuramoto N. Macromol Chem Phys, 2004, 205(13): 1744~1751.
- [23] Shalinia A, Nishanthib R, Palanib P, Jaisankarb V. Mater Today-Proc, 2016, 3(6): 1633~1642.
- [24] Li J, Fang L, Tait W R, Sun L, Zhao L, Qian L. RSC Adv, 2017, 7(86): 54823~54828.
- [25] Shi Z, Zang S, Jiang F, Huang L, Lu D, Ma Y, Yang G. RSC Adv, 2012, 2(3): 1040~1046.
- [26] Lee H, Chung T, Kwon H, Kim H, Tze W T Y. Cellulose, 2012, 19(4): 1251~1258.
- [27] Mashkour M, Rahimnejad M, Mashkour M. J Power Sources, 2016, 325: 322~328.
- [28] Alonso E, Faria M, Mohammadkazemi F, Resnik M, Ferreira A, Cordeiro N. Carbohydr Polym, 2018, 183: 254~262.
- [29] Lee K, Gopalan A I, Lee S H, Kim M S. Nanotechnology, 2006, 17(2): 375~380.
- [30] Li X, Zhao Y, Zhuang T, Wang G, Gu Q. Colloid Surface A, 2007, 295(1/3): 146~151.
- [31] Prasannan A, Truong T L B, Hong P, Somanathan N, Shown I, Imae T. Langmuir, 2011, 27(2): 766~773.
- [32] Gu Z J, Ye J R, Song W, Shen Q. Mater Lett, 2014, 121: 12~14.
- [33] Gu Z J, Zhang Q C, Shen Q. J Polym Res, 2015, 22(2): 1~4.
- [34] Nagarajan R, Tripathy S K, Kumar J, Samuelson L A, Bruno F F. MRS Proc, 1999, 600: 249.
- [35] Nagarajan R, Liu W, Kumar J, Tripathy S K, Bruno F F, Samuelson L A. Macromolecules, 2001, 34(12): 3921~3927.
- [36] Kobayashi N, Uemura S, Kusabuka K, Nakahira T, Takahashi H. J Mater Chem, 2001, 11(7): 1766~1768.
- [37] Uemura S, Shimakawa T, Kusabuka K, Nakahira T, Kobayashi N. J Mater Chem, 2000, 11(2): 267~268.
- [38] Sergeev V G. Dokl Phys Chem, 2003, 390(1/3): 118~121.
- [39] Nickels P, Dittmer W U, Beyer S, Kotthaus J P, Simmel F C. Nanotechnology, 2004, 15(11): 1524~1529.
- [40] de Lima S V, de Oliveira H P, Andrade C A S, de Melo C P. Colloid Surface A, 2015, 471: 139~147.
- [41] Tan J, Xie Z, Zhang Z, Sun Y, Shi W, Ge D. J Mater Chem, 2018, 53(1): 447~455.
- [42] Gautam V, Singh K P, Yadav V L. ACS Sustain Chem Eng, 2017, 6(2): 2256~2268.

Study on the Synthesis of Conducting Polyaniline by Using Biomolecules

WANG Ying-ying, CHEN Jian-bo*

(College of life science of Shanghai Normal University, Shanghai 200234, China)

Abstract: This paper mainly concentrates on the synthesis of PANI by using several different natural biomolecules such as proteins (including the enzymes and amino acids), sugars, nucleic acids, dopamine and lemon juice. Firstly, we introduced the effects of natural biomolecules on the chirality, electrical conductivity and morphology of conducting polyaniline and the research progress on the synthesis of conducting polyaniline by using natural biomolecules are summarized. Then, the problem existed in the synthesis of PANI is analyzed and the future prospects in this field are discussed, which can provide useful references to the preparation of environment friendly conducting PANI with excellent properties.

Key words: Polyaniline; Natural biomolecule; Electrical conductivity; Research progress