

电化学合成吡咯与己内酰胺导电共聚物*

李宁远 徐嘉琪 单丹 张鼎 薛怀国**

(扬州大学化学化工学院 扬州 225002)

摘要 采用恒电位方法实现了吡咯与己内酰胺在导电玻璃电极上的直接电化学共聚,聚合反应在含有 0.1 mol/L 吡咯和 1.5 mol/L 己内酰胺的硝基甲烷电解质溶液中进行,外加电位控制在 1.2 V 以上. 聚合产物中聚吡咯与聚己内酰胺链段的组成可通过调节合成电位加以控制. 共聚物的形貌、结构与性质采用扫描电子显微镜、热重分析、红外光谱等手段加以表征. 结果表明,吡咯与己内酰胺混合液在电极上的电化学氧化产生了两者的共聚物而非共混物,共聚物显示了比聚吡咯较好的柔性. 对吡咯与己内酰胺电化学共聚的可能机理进行了探讨.

关键词 电化学聚合, 聚吡咯, 己内酰胺, 共聚物

导电聚合物在化学电源、电催化、光电子器件、生物医学、电磁屏蔽、化学与生物传感器等领域有着广泛、诱人的应用前景^[1~10]. 但导电聚合物在溶解性能、机械性能、力学性能上的不足限制了其应用^[11]. 通过对导电聚合物进行修饰和改性不但可以改善导电聚合物这些性能,而且能使导电聚合物中引入功能基团以便其进一步的修饰和应用. 对导电聚合物的功能修饰一般采用复合、共混、接枝、共聚等方法^[12~15]. 在这些方法中,采用导电聚合物单体与绝缘高分子单体共聚的方法可得到均一、稳定的聚合物^[16~18],而电化学共聚可以在电极材料上直接得到聚合物膜,方法简单,膜的组成易于控制,有利于后续的电化学研究与应用^[19]. 在我们前面的研究工作中,采用电化学聚合方法成功实现了聚吡咯与环氧丙烷、四氢呋喃、己内酯的共聚^[20~22]. 本文采用电化学方法合成了吡咯与己内酰胺共聚物,对聚合物进行了红外光谱、扫描电子显微分析、热重分析等表征.

1 实验部分

1.1 实验试剂

吡咯 (Fluka 公司、化学纯),使用前经减压蒸馏. 四正丁基铵四氟化硼 (Acros 公司)、己内酰胺、二氯甲烷、丙酮均为分析纯. 硝基甲烷 (上海试剂一厂),使用前经无水硫酸镁干燥 24 h 并蒸

馏.

1.2 实验方法

1.2.1 吡咯与己内酰胺共聚物的制备

吡咯均聚物及其与己内酰胺共聚物采用恒电位法合成,实验在美国 CHI 公司的 CHI660 电化学工作站上进行. 导电玻璃 (ITO) 电极为工作电极,铂电极为辅助电极,银/氯化银电极 (饱和 KCl) 为参比电极. 在电化学池内加入一定量的四正丁基铵四氟化硼、硝基甲烷、吡咯、己内酰胺,均匀混合后通入氮气 15 min,反应时体系内充入微弱氮气流以保持一定的压力^[19]. 反应一定时间后,在工作电极上形成一层聚合物. 聚合物膜经丙酮浸泡以便除出残余电解液;再用二氯甲烷抽提 24 h,除去膜中未反应的单体;然后在 40℃ 下真空干燥至恒重.

1.2.2 聚合物膜表面与结构分析

吡咯均聚物及其与己内酰胺共聚物的表面形态使用荷兰 Philips 公司的 XL-30 ESEM 扫描电子显微镜观测. 红外光谱测量在美国 Bruker 公司的 IFS66/S 型富立叶红外光谱仪上进行,采用 KBr 压片法准备样品. 热重分析采用德国 Netzsch 公司的 STA 409 同步热分析仪进行测试,测量温度范围为 30 ~ 800℃,升温速率为 10 K/min. DSC 分析采用德国 Netzsch 公司的 DSC204 差示扫描量热仪,测量温度范围为 0 ~ 250℃,升温速率为 4 K/min. 电导率采用四探针法测量.

* 庆祝沈之荃院士 80 华诞专稿; 2011-01-21 收稿, 2011-03-02 修稿; 国家自然科学基金 (基金号 20773108)、国际合作项目 (项目号 21010102073) 和江苏省“青蓝工程”人才计划资助; ** 通讯联系人, E-mail: chhgxue@yzu.edu.cn
doi:10.3724/SP.J.1105.2011.11019

2 结果与讨论

2.1 吡咯与己内酰胺的电化学聚合

图 1 是 0.1 mol/L 吡咯、1.5 mol/L 己内酰胺及其两者混合溶液的阳极极化曲线. 由图可见, 吡咯在 0.8 V 左右发生电流突变(图 1(a)), 表明吡咯单体在电位高于 0.8 V 时被氧化并在工作电极上发生聚合^[23]. 己内酰胺在 0~2.0 V 的电位区间内没有发生明显的电化学反应(图 1(c)); 进一步实验也发现, 将 1.5 mol/L 己内酰胺溶液在 1.5 V 下恒电位电解 1 h 后, 没有任何聚合物在电极和溶液中形成, 这说明己内酰胺在本实验条件下是无法实现电化学聚合的. 而对于两单体的混合溶液(图 1(b)), 当电位上升至 1.1 V 时阳极电流发生突变, 这表明此时有电化学反应发生; 同时在 1.5 V 左右出现第二个电流突变, 说明在电位较高时溶液具有更高的电化学活性.

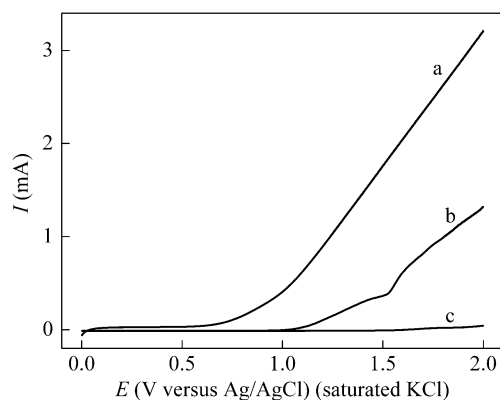


Fig. 1 Anodic polarization curves of (a) 0.1 mol/L pyrrole, (c) 1.5 mol/L caprolactam and (b) the mixture of 0.1 mol/L pyrrole and 1.5 mol/L caprolactam in nitro methane containing 0.05 mol/L Bu_4NBF_4 at a scan rate of 50 mV/s

在吡咯与己内酰胺混合溶液中发生电化学聚合时, 在 ITO 电极上逐渐形成了一层灰黑色的自支撑膜, 该聚合物膜具有较好的柔性, 可从电极表面轻易剥落, 其机械强度明显优于纯聚吡咯膜. 共聚物的导电性能要比纯的聚吡咯要低, 在不同的电位下聚合所得产物的电导率有所不同. 在 0.1 mol/L 吡咯、1.5 mol/L 己内酰胺混合溶液中恒电位 1.5 V 下所得聚合物的电导率为 0.64 S/cm, 而在较高和较低电位下聚合所得产物电导率均高于这一值. 在 1.2 V 和 1.4 V 下聚合所得产物电导率分别为 1.1 S/cm 和 0.86 S/cm, 而在 1.6 V 和 1.7 V 下聚合所得产物电导率分别为

1.4 S/cm 和 1.3 S/cm. 所得聚合物的玻璃化转变温度为 55℃, 而在实验测量温度范围内聚吡咯没有玻璃化转变温度, 聚己内酰胺玻璃化转变温度为 49℃.

2.2 聚合物的红外光谱表征

图 2 显示了聚吡咯、聚己内酰胺和共聚产物的红外光谱. 聚吡咯的特征吸收主要有 1540 cm^{-1} 处的吡咯环的骨架振动峰以及 1290~1000 cm^{-1} 吡咯环上的面内变形振动峰(图 2(a))^[20]. 聚己内酰胺的特征吸收主要有 2940 cm^{-1} 处的 $-\text{CH}_2-$ 的伸缩振动峰、1640 cm^{-1} 处酰胺基团中 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动峰、1542 cm^{-1} 处 $\text{N}-\text{H}$ 弯曲振动和 $\text{C}-\text{N}$ 伸缩振动的组合(图 2(c)). 而在吡咯与己内酰胺的共聚产物中, 2940、1640、1542、1290~1000 cm^{-1} 处都有明显的特征吸收(图 2(b)); 这表明在聚合物中含有一 CH_2- 、酰胺键羰基和吡咯环. 由于己内酰胺在实验条件下不发生电化学均聚, 而合成产物中不反应的单体已被去除, 因此产物中己内酰胺链的存在说明了电氧化产生的吡咯正离子自由基等中间体可能引发了己内酰胺的开环聚合, 从而得到了吡咯与己内酰胺的共聚物.

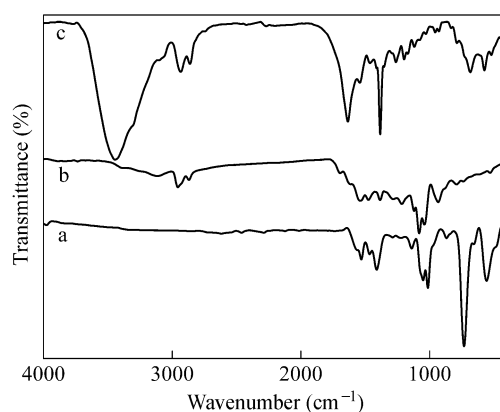


Fig. 2 FTIR spectra of (a) polypyrrole, (b) pyrrole-caprolactam copolymer prepared potentiostatically at 1.5 V and (c) polycaprolactam

为进一步考察聚合过程的特征, 我们研究了在不同聚合电位下得到的聚合物的红外光谱(如图 3 所示). 由图 3 看出, 当聚合电位从 1.2 V 增至 1.5 V 时, 己内酰胺链段中 $-\text{CH}_2-$ 的伸缩振动峰(2940 cm^{-1}) 强度增大, 这表明共聚物中己内酰胺链段的含量增加; 然后随着聚合电位的进一步增大, $-\text{CH}_2-$ 的伸缩振动峰强度明显减弱, 聚合物中己内酰胺链段的含量减少, 这可能是由于吡咯在电极表面氧化成的正离子自由基在高电

位下大部分通过偶合形成均聚物,而很少引发第二单体己内酰胺的开环聚合所致. 这一现象与正极极化曲线(图 1(b))中在 1.5 V 处出现第二个电流突变以及电导率测量所得结果相一致. 聚合电位较低时,生成的吡咯正离子自由基的数量较少,其引发己内酰胺的聚合的机会较少;当聚合电位在 1.5 V 以上时,聚合反应主要发生的是电活性较高的聚吡咯链的增长. 为了保证聚合物中较高含量的聚己内酰胺链段,在共聚实验中我们控制聚合电位为 1.5 V.

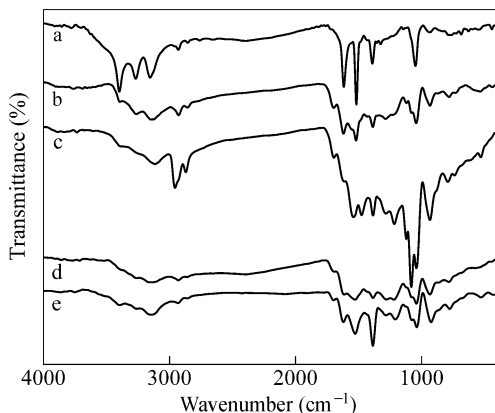


Fig. 3 Pyrrole-caprolactam copolymer prepared potentiostatically at (a) 1.2 V, (b) 1.4 V, (c) 1.5 V, (d) 1.6 V and (e) 1.7 V in CH_3NO_2 containing 0.1 mol/L pyrrole, 1.5 mol/L caprolactam and 0.05 mol/L Bu_4NBF_4

2.3 聚合物形貌表征

图 4 分别表示了电化学合成的聚吡咯(a)及其与己内酰胺共聚物(b)的扫描电镜图. 由图可见,在 ITO 上合成的聚吡咯膜显示了疏松的球状粒子结构,粒子分布比较均匀. 但吡咯与己内酰胺共聚物的表面形貌与聚吡咯相比有明显的区别,呈类似“木耳”状的表面形貌. 这一形貌的差异可能是因为聚己内酰胺这种柔性链段与聚吡咯连接后,改变了聚吡咯的刚性分子结构所致. 共聚物膜在外观上呈现出柔软的性质也证实了这一推测.

2.4 热重(TGA)分析

在 10 K/min 的升温速率和 30 ~ 800℃ 温度范围内,聚吡咯、聚己内酰胺以及共聚物的热重分析曲线如图 5 所示. 聚己内酰胺在 500℃ 前表现稳定,然后快速分解,在 600℃ 时几乎完全分解(曲线(a));聚吡咯加热至 650℃ 时仍保持原重量的 50% (曲线(b));而共聚产物随着温度的升高

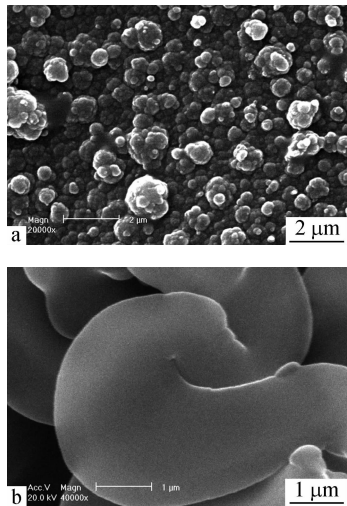


Fig. 4 SEM photographs of (a) polypyrrole and (b) pyrrole-caprolactam copolymer prepared potentiostatically at 1.5 V

重量不断减少,到 800℃ 时完全分解(曲线(c)).

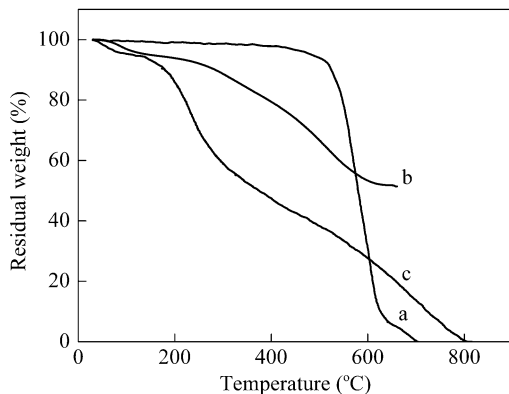


Fig. 5 TGA curves obtained under nitrogen for (a) polycaprolactam, (b) polypyrrole and (c) pyrrole-caprolactam copolymer prepared potentiostatically at 1.5 V in CH_3NO_2 containing 0.1 mol/L pyrrole, 1.5 mol/L caprolactam and 0.05 mol/L Bu_4NBF_4
Temperature range: 30 ~ 800℃; Rate: 10 K/min

2.5 聚合反应机理

吡咯与己内酰胺共聚反应的可能机理如图 6 所示. 吡咯单体在电极表面首先被氧化成正离子自由基,正离子自由基通过偶合形成低聚物^[24]. 由于 ITO 电极的成核点少,一些正离子活性物质扩散到溶液中,它们一部分可进一步与吡咯单体反应使聚吡咯链不断增长,形成吡咯的均聚物;另一部分则引发第二单体己内酰胺的正离子开环聚合,形成 β 位接有己内酰胺的新活性中心^[19],该活性中心进一步与己内酰胺反应,从而形成了吡咯与己内酰胺的共聚物.

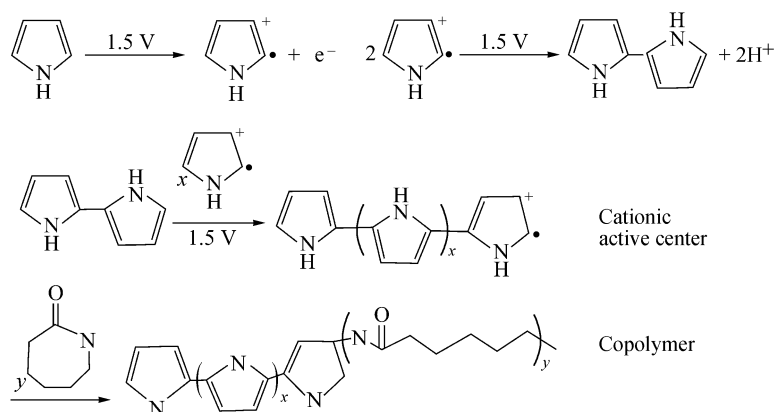


Fig. 6 Possible mechanism of the electrochemical copolymerization of pyrrole and caprolactam in nitromethane solution

3 结论

采用电化学方法可一步实现吡咯与己内酰胺的共聚合,通过聚合电位的控制可调节聚合物中

吡咯和己内酰胺链段的相对含量. 在聚吡咯链中引入己内酰胺链段可使聚合物具有较好的生物相容性,从而可作为电化学生物传感器中生物分子固定的理想材料,这一方面的工作正在开展之中.

REFERENCES

- 1 Snook G A, Kao P, Best A S. *J Power Sources*, 2011, 196: 1 ~ 12
- 2 Mermilliod N, Tanguy J, Petiot F. *J Electrochem Soc*, 1986, 133: 1073 ~ 1079
- 3 Malinauskas A. *Synth Met*, 1999, 107: 75 ~ 83
- 4 Pecher J, Mecking S. *Chem Rev*, 2010, 110: 6260 ~ 6279
- 5 Cosnier S. *Biosen Bioelectron*, 1999, 14: 443 ~ 456
- 6 Pirsa S, Alizadeh N. *Sens Actuat B*, 2010, 147: 461 ~ 466
- 7 Xue H G, Mu S L. *J Electroanal Chem*, 1995, 397: 241 ~ 247
- 8 An K H, Jeong S Y, Hwang H R, Lee Y H. *Adv Mater*, 2004, 16: 1005
- 9 Wei Yen (危岩), Li Baosong (李保松), Fu Changkui (付长奎), Qi Hongxu (齐宏旭). *Acta Polymeric Sinica* (高分子学报), 2010, (12): 1399 ~ 1405
- 10 Qiao Y S, Shen L Z, Dou T, Hu M. *Chinese J Polym Sci*, 2010, 28: 923 ~ 930
- 11 Lindenberger H, Schafersiebert D, Roth S, Hanack M. *Synth Met*, 1987, 18: 37 ~ 41
- 12 De Paoli M A, Gazotti W A. *Macromol Symp*, 2002, 189: 83 ~ 103
- 13 Corres M A, Mulgica A, Carrasco P M, Cortazar M M. *Polymer*, 2006, 47: 6759 ~ 6764
- 14 Balci N, Toppare L, Akbulut U, Stanke D, Hallensleben M L. *J Macromol Sci-Pure Appl Chem*, 1998, A35: 1727 ~ 1739
- 15 Granato F, Bianco A, Bertarelli C, Zerbi G. *Macromol Rapid Comm*, 2009, 30: 453 ~ 458
- 16 Tarkuc S, Sahin E, Toppare L, Colak D, Cianga I, Yagci Y. *Polymer*, 2006, 47: 2001 ~ 2009
- 17 Kizilyar N, Toppare L, Onen A, Yagci Y. *J Appl Polym Sci*, 1999, 71: 713 ~ 720
- 18 Jerome C, Martinot L, Louette P, Jerome R. *Macromol Symp*, 2000, 153: 305 ~ 319
- 19 Jin S, Liu X R, Zhang W, Lu Y, Xue Q. *Macromolecules*, 2000, 33: 4805 ~ 4808
- 20 Shi C J, Xue H G, Shen Z Q, Li Y F, Yang C H. *J Appl Polym Sci*, 2003, 89: 2624 ~ 2627
- 21 Li N Y, Shan D, Xue H G. *Eur Polym J*, 2007, 43: 2532 ~ 2539
- 22 Li N Y, Shan D, Shi C J, Xue H G. *J Appl Polym Sci*, 2009, 112: 1070 ~ 1075
- 23 Skotheim T A. *Handbook of Conducting Polymers*. New York: Marcel Dekker, 1986
- 24 Takakubo M. *J Electroanal Chem*, 1989, 258: 303 ~ 311

ELECTROCHEMICAL SYNTHESIS OF CONDUCTING COPOLYMER OF PYRROLE AND CAPROLACTAM

LI Ningyuan, XU Jiaqi, SHAN Dan, ZHANG Ding, XUE Huaiguo

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Yangzhou University, Yangzhou 225002)

Abstract The direct electrochemical copolymerization of pyrrole and caprolactam on an indium-tin oxide (ITO) electrode was carried out by potentiostatic methods. The polymerization reaction was controlled under the applied potential over 1.2 V versus Ag/AgCl (saturated KCl) electrode in the nitromethane solution containing 0.05 mol/L tetrabutyl ammonium tetrafluoroborate (Bu_4NBF_4), 0.1 mol/L pyrrole and 1.5 mol/L caprolactam. The composition of polypyrrole and polycaprolactam chain in the obtained products can be adjusted by controlling the synthesis potential in the process of polymerization. Characterizations of the structure, morphology and thermal properties of the novel copolymer were based on scanning electron microscopy (SEM), thermal gravimetric analysis (TGA) and Fourier transform infrared (FTIR) spectra studies. The results showed that the electrochemical oxidation of pyrrole and caprolactam comonomers generated true copolymers rather than blends of the two homopolymers. The copolymer of pyrrole and caprolactam showed a better flexibility than pure polypyrrole obtained under the same polymerization condition. A probable mechanism of the copolymerization of pyrrole and caprolactam was proposed. The existence of polycaprolactam matrix in copolymer was desired to improve the hydrophilic characteristic and the biocompatibility of the polymer film, and thus the copolymer film can be used as a good immobilization material for proteins in the construction of electrochemical biosensors.

Keywords Electrochemical polymerization, Polypyrrole, Caprolactam, Copolymer