

PEG 链段对聚乙二醇接枝聚苯胺结构与性能的影响*

马会茹 官建国** 柳 娜 卢国军 袁润章

(武汉理工大学材料复合新技术国家重点实验室 武汉 430070)

摘 要 将苯胺(An)与甲氧基聚乙二醇邻氨基苯基醚氧化共聚,制备了梳状接枝共聚物 PAn-g-PEG.研究了梳状接枝共聚物的 UV-Vis、微观结构、热稳定性和溶解成膜性等随侧链聚乙二醇(PEG)链段的变化规律.结果表明随 PAn-g-PEG 中 PEG 链段长度和含量的提高,共聚物的溶解性和成膜性能显著提高,电子导电率缓慢降低,热稳定性变差.共聚物具有微相分离结构,其形态随 PEG 链段的改变分别为“海-岛相”和“双连续相”;提高 PEG 链段长度和含量,PAn-g-PEG 能形成稳定的水溶性分散体系,并能浇注成柔韧平整的导电高分子自支撑膜.

关键词 聚苯胺,聚乙二醇,接枝共聚物,溶解性,成膜性

导电高分子聚苯胺(PAn)具有制备简单,环境稳定性好,电导率可调的特点,在二次电池^[1]、电流变液^[2,3]、防腐节能涂料^[4]、传感器^[5]等方面有重要应用.但聚苯胺链的刚性大、链间氢键的相互作用强,使得它一般不溶不熔,很难加工成型,从而严重影响到它的实用化.为了改善 PAn 的溶解性和可加工性,人们先后提出了用有机酸掺杂 PAn^[6]、制备含 PAn 的复合乳胶粒子^[7]、或在 PAn 的苯环或氮原子上引入可溶性基团^[8]等方法,并取得了相当的成功.水溶性高分子聚乙二醇(PEG)不仅具有无毒、生物相容性好,而且与碱金属离子络合能形成固体电解质^[9],因而若能克服 PEG 与 PAn 间较大的界面结合能,获得 PEG 改性的 PAn,它可望具有水溶、生物相容和离子-电子混合传导等特性^[10-15].为此,Kang 等^[10-12]将本征态聚苯胺还原,通过 N 烷基化反应制备了 PEG 接枝的 PAn 共聚物.王献红等^[13]用酸性磷酸酯掺杂 PAn 与聚氧乙烯在水中混得到了水溶性 PAn-聚氧乙烯共混物.

本文用一步氧化法使苯胺与甲氧基聚乙二醇邻氨基苯基醚(*o*-PEGAPE)共聚,直接制备梳状接枝共聚物 PAn-g-PEG.研究了 PEG 链段对 PAn-g-PEG 结构与性能的影响,发现共聚物具有微相分离结构,通过改变 PEG 链段的含量或长度,能得到水溶性的导电高分子,并可直接浇注成自支撑膜.

1 实验部分

1.1 主要试剂

苯胺(中国医药集团上海化学试剂公司),分析纯,减压蒸馏收集恒温馏分置于冰箱中保存待用;甲氧基聚乙二醇邻氨基苯基醚(*o*-PEGAPE,其中 PEG 链段长度(M_{PEG} 均为 400,除非另外标明),自制;实验用水为去离子水;其它试剂均为分析纯,买来即用.

1.2 PAn-g-PEG 共聚物的制备

用化学氧化共聚法制备 PAn-g-PEG,共聚反应式见图 1.在 0℃左右和搅拌的条件下,往盛有 *o*-PEGAPE 的 1 mol/L 盐酸溶液的三口烧瓶中加入 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 的盐酸溶液后,用恒压滴液漏斗缓慢滴加 An 的盐酸溶液,并反应 24h.结束后,用去离子水洗涤至体系中无硫酸根离子,再依次用乙醇和丙酮洗涤除去低分子量的有机物.收集固体分,在 80℃真空干燥 24 h 得到蓝黑色掺杂态 PAn-g-PEG 共聚物.用稀氨水平衡去掺杂法得到去掺杂共聚物.改变 *o*-PEGAPE 或其与 An 的投料比,得到组成不同的 PAn-g-PEG 共聚物.

1.3 结构表征

用美国 Nicolet 公司 60-SXB 型 FT-IR 光谱仪测试 PAn-g-PEG 共聚物的红外光谱,样品采用 KBr 压片法制备;用北京瑞利分析仪器公司 UV-1600 紫外-可见分光光度计测试 PAn-g-PEG 共聚物的 *N*-甲基吡咯烷酮(NMP)溶液的紫外吸收光谱.

用美国 PE-2400 II 型 CHN 元素分析仪测定 PAn-*g*-PEG 共聚物中 C、H、N 的含量; 用公式 $\frac{[N]}{[C]} = \frac{x+y}{6y+(9+2n)x}$ 和 $[EO]\% = \frac{nx}{(n+1)x+y} \times 100\%$ (x, y 的含义见图 1) 计算共聚物中氧乙基

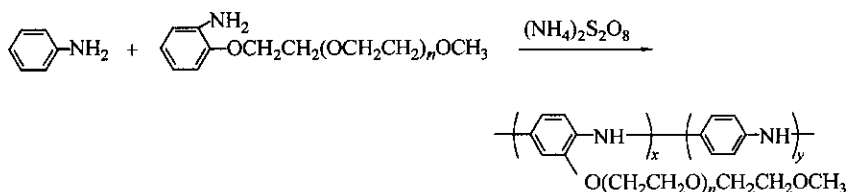


Fig. 1 The synthetic route of comb-shape grafting copolymer PAn-*g*-PEG

1.4 性能测试

1.4.1 溶解性 称取一定量的反掺杂 PAn-*g*-PEG 共聚物, 加入溶剂, 50℃ 下恒温磁力搅拌 24 h, 离心分离去除不溶物, 再将不溶物洗涤、干燥、称重、计算 PAn-*g*-PEG 的溶解度 α 。

1.4.2 热稳定性 用日本 Rigaku 公司生产的 TAS-100 热重分析仪测试 PAn-*g*-PEG 的热稳定性, 气氛为氮气, 试样从室温升至 700℃, 升温速率为 10 K/min。

1.4.3 导电性 将干燥后的样品粉末填入模具, 用 NYL-500 型压力试验机在 30 MPa 压强下压成厚约 2 mm, 直径约 12 mm 的圆形薄片, 用 SZ-82 型数字式四探针测试仪测定 PAn-*g*-PEG 在室温下的电子导电率。

2 结果与讨论

图 2 为共聚物 PAn-*g*-PEG 的红外光谱图。图中 3385 cm^{-1} 处为芳仲胺 N—H 的伸缩振动吸收峰; 1582、1460 cm^{-1} 为醌环和苯环中 C=C 伸缩振动吸收峰; 1370 cm^{-1} 为 $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\text{C}-$ 中 C—N 伸缩振动吸收峰; 1315 cm^{-1} 为芳仲胺 C—N 伸缩振动吸收峰; 1205 和 887 cm^{-1} 分别代表苯环上 C—H 面内以及面外弯曲振动。在 2873 cm^{-1} , 1108 cm^{-1} 处出现了 PEG 链段的两个特征吸收峰, 分别表示 $-\text{CH}_2-$ 中的 C—H 伸缩振动和烷基醚 C—O—C 的伸缩振动峰。这说明用 An 与 PEGAPE 共聚得到了共聚物 PAn-*g*-PEG。

2.1 紫外光谱分析

图 3 为 PAn 和 PAn-*g*-PEG 共聚物的紫外可见光谱。图中聚苯胺在 324 nm 处的吸收峰来自苯环部分的 $\pi-\pi^*$ 跃迁, 而 639 nm 处的吸收带来自醌式结构。与纯 PAn 相比, 共聚物 PAn-*g*-PEG 中

($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$) 的摩尔百分含量 ($[EO]\%$)。

用日本 Hitachi H-600 分析型透射电子显微镜观察共聚物的微观相结构, 加速电压为 100 kV。试样是将铜网浸入不同 PAn-*g*-PEG 的 DMSO 或水溶液中, 然后取出在室温下干燥得到。

的苯式、醌式吸收峰都向更短的波长方向移动。这说明在苯环上引入 mPEG 侧链显著影响了苯环的空间构象, 柔性侧链与苯环间的相互作用导致了共聚物骨架产生了扭曲, 这种非共平面效应导致共聚物骨架的共轭长度减小从而使吸收带蓝移, 且蓝移程度随着 EO 含量的增大而增加。

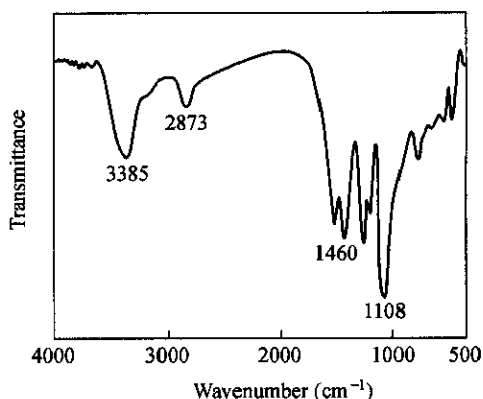


Fig. 2 FTIR spectrum of grafted copolymer PAn-*g*-PEG

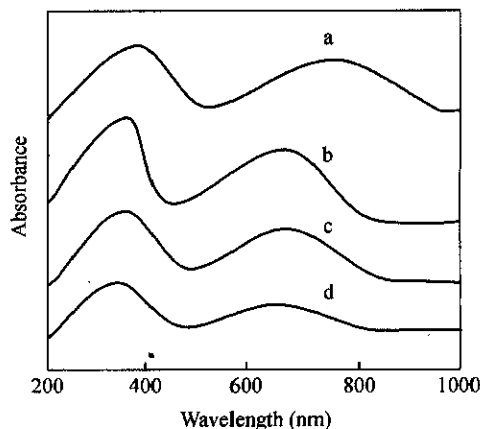


Fig. 3 UV-Visible spectra of undoped copolymers PAn-*g*-PEG $[EO]\%$: a) 0%; b) 31.2%; c) 42.9%; d) 52.2%

2.2 PAn-*g*-PEG 共聚物的溶解性与成膜性

由表 1 知, 共聚物的溶解性能较纯 PAn 有很

大提高,在溶剂 NMP、DMF、DMSO 中均具有较好的溶解性,在普通有机溶剂 THF 中也有一定的溶解性.这是因为,一方面柔性侧链 PEG 在极性和非极性有机溶剂中均具有很好的溶解性,另一方面在 PAn 主链上接枝上侧链 PEG 后,较长的柔性侧链增加了刚性主链大分子的链间距,减小了聚苯胺链之间的相互作用力,提高了共聚物的溶解性.表 1 还表明增加 PEG 链段长度和增加 PEG 链段数目均能改善 PAn-*g*-PEG 的溶解性,但前者比后者更有效.当 $M_{\text{PEG}} = 1000$, $[\text{EO}] \% \geq 44.2 \%$ 时,去掺杂后的 PAn-*g*-PEG 具有水溶性.

Table 1 The solubility of undoped PAn-*g*-PEG with different compositions in various solvents*

M_{PEG}	$[\text{EO}] \%$ (%)	NMP	DMF	DMSO	THF	H ₂ O
400	31.2	S	S	S	PS	IS
400	42.9	S	S	S	PS	PS
400	52.2	S	S	S	S	PS
1000	44.2	S	S	S	S	S
1000	48.6	S	S	S	S	S

* S: soluble ($\alpha \geq 50\%$); PS: partially soluble ($0 \leq \alpha \leq 50\%$); IS: insoluble ($\alpha \approx 0$)

图 4 为以 DMSO 或水为溶剂,得到的 PAn-*g*-PEG 共聚物的 TEM 照片.可见 PAn-*g*-PEG 表现出微相分离结构,其相形态依赖于组成和溶剂的种类.若以 DMSO 为溶剂,在 $[\text{EO}] \%$ 较低时, PAn-*g*-PEG 形成以 PEG 链段为球形分散相,聚苯胺链段为连续相的“海-岛结构”,其中,球形分散相相畴尺寸约为 250 nm 左右,单分散性较好;由于 PEG 链段形成的分散相含量较低和作为连续相聚苯胺链段刚性较强,因此共聚物所形成的膜较脆,有龟裂的纹痕(见图 4a).随着 $[\text{EO}] \%$ 的提高,形成的 PAn-*g*-PEG 膜会表现出“双连续相结构”,并逐渐变得柔韧平整(见图 4b).这说明提高 PAn-*g*-PEG 中的 EO 单元含量,共聚物的成膜性能提高.图 4(c)表明 $[\text{EO}] \% = 48.6 \%$, $M_{\text{PEG}} = 1000$ 的 PAn-*g*-PEG 形成了类似米粒状的微相分离结构,分散相的长约 100 nm,直径约 15 nm.此时,一方面,由于 PEG 侧链包覆在 PAn 刚性链段形成的微区表面,阻止了 PAn 链的聚集而形成沉淀;另一方面,PEG 链与水之间强的氢键作用也促使 PAn-*g*-PEG 分散在水中,从而使共聚物与水能形成稳定的水溶性胶束.将其浇注可以直接得到表面光亮平整且具有很好柔韧性的自支撑膜.这说明用该法能极

大地改善聚苯胺的溶解性和可加工性,同时还能避免有机溶剂对环境的污染,并可望赋予共聚物的离子和电子的混合传导特性.

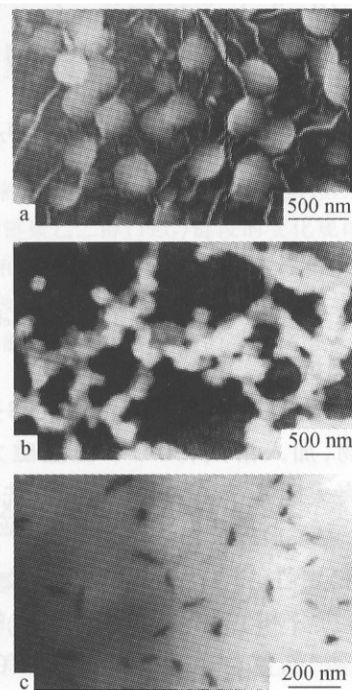


Fig. 4 TEM images of the doped PAn-*g*-PEG with (a) $[\text{EO}] \%$ of 42.9% and M_{PEG} of 400 in DMSO; (b) $[\text{EO}] \%$ of 52.2% and M_{PEG} of 400 in DMSO; (c) $[\text{EO}] \%$ of 48.6% and M_{PEG} of 1 000 in water

2.3 热稳定性

图 5 表明 PAn-*g*-PEG 在 260℃ 和 400℃ 左右两处出现了明显的失重,而纯 PAn 的明显失重发生在 400℃ 左右.这说明 PAn-*g*-PEG 在 260 ~ 400℃ 之间的热失重主要归因于 PEG 链段的断裂分解反应和含 PEG 单元侧基的聚苯胺链节的分解.此外,由图还可以看出随着共聚物中 EO 单元含量的增加,共聚物在 260 ~ 400℃ 之间失重现象越发显著,这说明共聚物中 PEG 侧链的引入使其热稳定性明显低于聚苯胺的热稳定性.

2.4 电子导电率

图 6 为 EO 单元含量对 PAn-*g*-PEG 共聚物电导率的影响.由图可知,共聚物 PAn-*g*-PEG 的电导率均低于纯 PAn 的电导率.这是由于苯环取代基甲氧基聚乙二醇从位阻效应和电子效应两方面对聚苯胺主链的结构产生了影响所致.一方面,在 PAn 主链的苯环上接枝 PEG 链段会使原本就不是共平面结构的 PAn 主链造成更为严重的非平面结构,从而导致 PAn 主链的共轭长度进一步变短(见图 3),降低电导率;另一方面,侧链 PEG 的

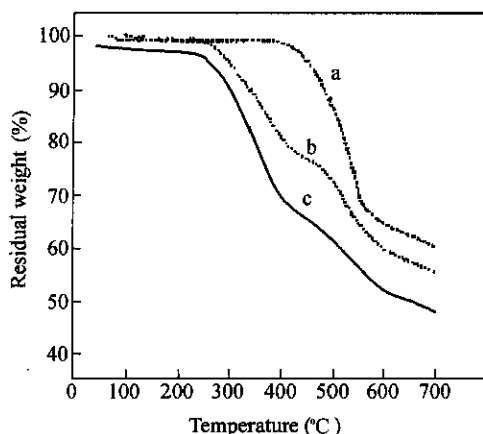


Fig. 5 TG curves of PAN (a) and PAN-g-PEG with [EO] % of (b) 31.2% and (c) 42.9%

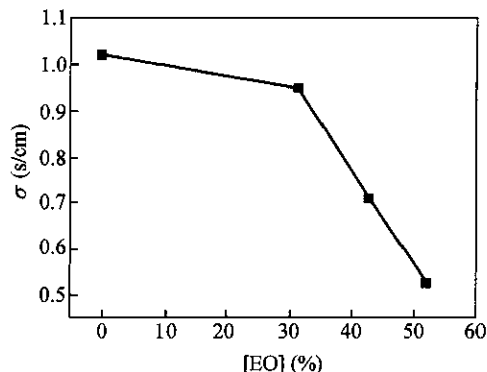


Fig. 6 Influence of [EO] % on electronic conductivity for PAN-g-PEG at room temperature

引入也会增加 PAN 链间距,降低 PAN 链间的相互作用,从而削弱胺基与亚胺基之间的氢键作用,提高 PAN 链中的电子定域能力,降低电导率.图 6 也表明随着 EO 单元含量增加到 PAN-g-PEG 的 50% 左右,共聚物的电导率没有出现大幅度的降低,只是从约 1.0 S/cm 缓慢降低到 0.5 S/cm.这可解释为是由于共聚物中 PAN 主链与 PEG 侧链有共价键连接,抑制了宏观相分离行为和 EO 单元含量大时形成了“双连续相结构”(见图 4b),有利于形成电子传输通道所致.

综上所述,用一步化学氧化法将苯胺与甲氧基聚乙二醇邻氨基苯基醚(*o*-PEGAPE)共聚,制备

了侧链含有柔性甲氧基聚乙二醇的梳状接枝共聚物 PAN-g-PEG,该方法与纯 PAN 的制备方法类似,简单易行,共聚物的结构可控. PAN-g-PEG 具有良好的溶解性和成膜性能,而且电导率降低较少,但其热稳定性较聚苯胺变差.增加 PEG 链段长度和增加 PEG 链段数目均能改善 PAN-g-PEG 的溶解性和可加工成膜性能,但前者比后者更有效. [EO] % = 48.6 %, $M_{\text{PEG}} = 1000$ 的 PAN-g-PEG 在水中呈现出类似米粒状的纳米结构,能形成稳定的水溶性分散体系.能浇注成表面光亮平整且具有很好柔韧性的自支撑导电高分子膜,并可望赋予其离子和电子的混合传导特性.

REFERENCES

- Oyama N. *Macromol Symp*, 2000, 159(1): 221 ~ 228
- Xie H Q, Guan J G, Guo J S. *J Appl Polym Sci*, 1997, 64(8): 1641 ~ 1647
- Guan Jianguo(官建国), Ma Yongmei(马永梅), Wang Changsheng(王长胜), Xie Hongquan(谢洪泉). *Acta Polym Sin(高分子学报)*, 1997, (3): 277 ~ 282
- Mirmohseni A, Oladegaragoze A. *Synthetic Metals*, 2000, 114: 105 ~ 108
- Miao Y Q, Guan J G. *Analytical Letters*, 2004, 37(6): 1053 ~ 1062
- Cao Y, Smith P, Heeger A J. *Synthetic Metals*, 1992, 48: 91 ~ 97
- Xue Zhijian(薛志坚), Qi Zongneng(漆宗能), Wang Fosong(王佛松). *Acta Polym Sin(高分子学报)*, 1997, (4): 439 ~ 444
- Baek S, Ree J J, Ree M. *J Polym Sci Polym Chem*, 2002, 40(8): 983 ~ 994
- Guan J G, Yuan R Z, Xie H Q. *Polymer*, 1998, 39(22): 5307 ~ 5314
- Wang P, Tan K L, Zhang F, Kang E T, Neoh K G. *Chem Mater*, 2001, 13(2): 581 ~ 587
- Chen Y J, Kang E T, Neoh K G, Wang P, Tan K L. *Synthetic Metals*, 2000, 110(1): 47 ~ 55
- Zhang F, Kang E T, Neoh K G, Wang P, Tan K L. *Biomaterials*, 2002, 23(3): 787 ~ 795
- Wang Y J, Wang X H, Li J, Zhang H F, Mo Z S, Jing X B, Wang F S. *J Polym Sci Polym Phys*, 2002, 40(7): 605 ~ 612
- Li Z F, Ruckenstein E. *J Colloid Interf Sci*, 2004, 269(1): 62 ~ 71
- Liu Na(柳娜), Guan Jianguo(官建国). *Chemistry Online(化学通报)*, 2003, 66(9): w065

EFFECT OF PEG SEGMENTS ON THE MICROSTRUCTURE AND PROPERTIES OF POLY(ETHYLENE GLYCOL)-GRAFTED POLYANILINE

MA Huiru, GUAN Jianguo, LIU Na, LU Guojun, YUAN Runzhang

(*State Key Lab of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing, Wuhan university of Technology, Wuhan 430070*)

Abstract The comb-shaped copolymers PAn-*g*-PEG were prepared by chemical oxidation copolymerization of aniline and methoxyl poly(ethylene glycol) *o*-aminophenyl ether. The UV-visible spectra, microstructures, thermal stabilities, solubility and film-forming properties of the copolymers were investigated as functions of side-chain poly(ethylene glycol) (PEG) segments. The results show that when the PEG segments length or its content in the grafted copolymers are increased, the solubility and film-forming property of PAn-*g*-PEG improve remarkably, and the electrical conductivity decreases slowly, while the thermal stability becomes worse. TEM images indicate that the copolymers exhibit microphase separation and morphology change from the "sea-island" mode to the "bicontinuous" one with increasing the length or content of the PEG segments. A soft and smooth conducting polymeric film can be directly obtained by casting the stable aqueous dispersion of PAn-*g*-PEG, which becomes water-soluble when the PEG segments length or content are increased.

Key words Polyaniline, Poly(ethylene glycol), Grafting copolymer, Solubility, Processability