

PAn-PEG-PAn 三嵌段共聚物的合成和表征*

马会茹 官建国 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 在合成 α, ω -双(对氨基苯基)聚乙二醇(BAPPEG)的基础上, 用化学氧化共聚法制备了 PAn-PEG-PAn 三嵌段共聚物. 研究了共聚时苯胺(An)与 BAPPEG 摩尔比 (r)对共聚物的化学组成、UV-Vis 谱图、热稳定性和在水溶液中的自组装特性的影响. 结果表明: 随着 r 的增加, 共聚物中 PAn 链段的含量增大; 其 UV-Vis 谱图中对应 PAn 链段的吸收峰出现红移, 且红移的程度增加; 热稳定性提高. 三嵌段共聚物在水中表现出自组装特性: 随着 r 的增加, 先形成粒径约为 90 nm 的 PAn 链段/PEG 链段球型核壳胶束, 然后形成长度为 400~800 nm, 直径约为 30 nm 的棒状结构, 和棒状结构聚集形成的网状结构, 最后又变成球型胶束.

关键词: 聚苯胺, 聚乙二醇, 嵌段共聚物, 自组装
中图分类号: O648

近年来, 由刚性链段和柔性链段组成的嵌段共聚物引起了人们极大的研究兴趣. 这主要是因为这类共聚物存在液晶相和微相分离结构, 而且它们两者又会产生显著的相互作用^[1-3], 从而能在选择性溶剂中趋向于自组装成具有特定纳米结构的超分子聚集体, 表现出新颖的光、电和力学性能^[4-5]. 这在生态学、药物输送、靶向载体、污水处理、环境净化以及用作“纳米反应器”制备单分散的金属粒子和纳米晶等方面有着巨大的应用前景^[6-8].

经酸掺杂后的聚苯胺(PAn)是典型的电子传导的高分子, 聚乙二醇(PEG)的生物相容性好, 且与金属锂盐络合后是典型的传导 Li^+ 的快离子导体, 由它们两者组成的共聚物不仅能够用作生物材料, 而且兼具的电子和离子传导特性, 使它在全固态锂离子电池、聚合物发光电池(LEC)、电致变色器件、固态传感器以及光刻技术等领域都有着重要的潜在应用^[9]. 我们将苯胺(An)与 α, ω -双(对氨基苯基)聚乙二醇(BAPPEG)进行化学氧化共聚制备刚性-柔性-刚性三嵌段共聚物 PAn-PEG-PAn, 研究共聚时 An 与 BAPPEG 摩尔比 (r)对共聚物的化学组成、UV-Vis 谱图和热稳定性的影响, 及共聚物在水溶液中的自组装特性.

1 实验部分

1.1 试剂与原料

$\text{Cl}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_8\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ 自制; 苯胺(An), AR, 减压蒸馏收集恒温馏分放置于冰箱待用; 过硫酸铵, AR, 避光干燥保存; 去离子高纯水; 其它试剂如二氯亚砷、 N, N -二甲基甲酰胺、对氨基苯酚、氢氧化钠、四丁基溴化铵(TBAB)和浓盐酸等均为分析纯, 使用前未进一步处理.

1.2 α, ω -双(对氨基苯基)聚乙二醇的合成

参考发明专利^[10], 制备 α, ω -双(对氨基苯基)聚乙二醇(BAPPEG). 简述如下: 在 500 mL 圆底烧瓶中加入对氨基苯酚 22.37 g、NaOH 32.80 g 和 1.12 g TBAB, 于室温下搅拌 10 min 后, 加入干燥的 $\text{Cl}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_8\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ 43.70 g, 并加热到 60 °C 搅拌 24 h. 冷却后, 加入 100 mL 二氯甲烷并搅拌均匀、抽滤分离出固体不溶物, 收集滤液并蒸馏除去二氯甲烷, 真空干燥 24 h 后得到产物.

1.3 PAn-PEG-PAn 三嵌段共聚物的合成

用化学氧化共聚法制备 PAn-PEG-PAn 三嵌段共聚物(Fig.1). 控制温度低于 5 °C, 将 BAPPEG 的 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 溶液和过硫酸铵($n(\text{BAPPEG})+n(\text{An})=n(\text{NH}_4)_2\text{SO}_8$)的 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 溶液在三颈烧瓶中混合、抽真空充氮后, 控制温度在 0 °C 左右, 边机械搅拌边缓慢滴加 An 的 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 溶液, 并继续搅拌 24 h. 反应产物先用水洗涤至滤液无色, 再用 1

2004-10-15 收到初稿, 2004-12-31 收到修改稿. 联系人: 官建国(E-mail: guanjj@mail.whut.edu.cn, Tel: 027-87218832, Fax: 027-

87879468). *国家自然科学基金(29904005)和教育部优秀青年教师(2002[350])基金资助项目

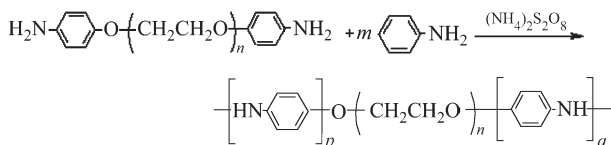


图1 PAn-PEG-PAn 三嵌段共聚物的合成路线

Fig.1 Synthetic route of PAn-PEG-PAn triblock copolymer

mol·L⁻¹ HCl 溶液洗涤三次, 60 °C 真空干燥 24 h, 得到掺杂态 PAn-PEG-PAn 三嵌段共聚物, 将其用氨水充分反掺杂并真空干燥后得到本征态三嵌段共聚物. 改变 An 与 BAPPEG 的摩尔比(r), 制备得到组成不同的三嵌段共聚物.

1.4 结构表征

用意大利产 FLASH 112 SERIES EA 型 C、H、N 元素分析仪测定本征态三嵌段共聚物中 C、H、N 三种元素的含量, 并用方程 $\frac{[N]}{[C]} = \frac{Y}{6Y+2n}$ (式中 $n=9$, $Y=$

$p+q$, p 和 q 的含义见图 1) 求出 PAn 链段的总长度 Y . 将样品与 KBr 研磨均匀后压片, 用美国 Nicolet 公司 60-SXB 型 FT-IR 光谱仪测试红外光谱. 将三嵌段共聚物溶解在 *N*-吡咯烷酮中配成透明溶液, 用北京瑞利分析仪器公司 UV-1600 紫外-可见光分光光度计测试其 UV-Vis 吸收光谱.

将 PAn-PEG-PAn 三嵌段共聚物超声分散在水中后, 浸入铜网并取出, 用滤纸吸去多余的溶液, 自然晾干, 用日本 HITACHI H-600 分析型透射电子显微镜观察共聚物在水中自组装形成的微观结构, 加速电压为 100 kV. 用日本 Rigaku 公司的 TAS-100 热重分析仪测试三嵌段共聚物的热稳定性, 气氛为 N₂, 试样从室温升至 700 °C, 升温速率为 10 °C·min⁻¹.

2 结果与讨论

2.1 红外光谱分析

图 2 所示的为 α, ω -双端氯取代聚乙二醇 (Cl(CH₂CH₂O)₈CH₂CH₂Cl), α, ω -双(对氨基苯基)聚乙二醇(BAPPEG), 三嵌段 PAn-PEO-PAn 共聚物的红外光谱图. 图 2a 中 663 cm⁻¹ 处为 C-Cl 特征吸收峰; 2868 和 1110 cm⁻¹ 两处分别为亚甲基的 C-H 伸缩振动峰和烷基醚的 C-O-C 的伸缩振动峰. 由图 2b 可见在 3430 cm⁻¹ 和 3357 cm⁻¹ 处出现了伯胺的 N-H 伸缩振动双峰, Cl(CH₂CH₂O)₈CH₂CH₂Cl 中 663 cm⁻¹ 处的 C-Cl 吸收峰消失, 在 828、518 cm⁻¹ 处出

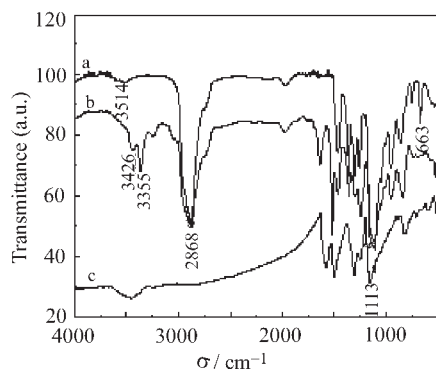


图2 (a) Cl(CH₂CH₂O)₈CH₂CH₂Cl, (b) BAPPEG, (c) PAn-PEG-PAn 的红外光谱图

Fig.2 IR spectra of (a) Cl(CH₂CH₂O)₈CH₂CH₂Cl, (b) BAPPEG, (c) PAn-PEG-PAn triblock copolymer

现对位二取代苯环上 C-H 面外弯曲振动的特征吸收峰. 在 2869 和 1106 cm⁻¹ 两处也分别出现了亚甲基的 C-H 伸缩振动峰和烷基醚的 C-O-C 伸缩振动峰. 由此可见反应生成了 α, ω -双(对氨基苯基)聚乙二醇(BAPPEG). 此外, 在图 2c 中, 3439 cm⁻¹ 为芳仲胺 N-H 的伸缩振动吸收峰, 1566 cm⁻¹ 为聚苯胺链段的醌式结构 N=Q=N 的吸收振动峰, 1494 cm⁻¹ 为苯式结构 N-B-N 的特征吸收振动峰, 1110 cm⁻¹ 为烷基醚的 C-O-C 的伸缩振动峰. 由此可见, 用 BAPPEG 与 An 进行化学氧化共聚生成了刚性-柔性-刚性三嵌段共聚物 PAn-PEG-PAn. 这是因为在投料时, 先加入 BAPPEG 和过硫酸铵的盐酸溶液, 使 BAPPEG 先于苯胺被氧化; 此外由于取代基的给电子效应, BAPPEG 比苯胺的反应活性更高, 生成的亲核性自由基进攻苯胺的对位发生聚合, 反应依此进行, 有效地抑制了苯胺的自聚, 使共聚物链段不断增加^[11-12].

2.2 紫外-可见光谱分析

图 3 为 PAn-PEG-PAn 共聚物的 UV-Vis 光谱图. 图中 325 nm 左右处的吸收峰来自苯环的 $\pi-\pi^*$ 电子跃迁, 620 nm 左右的吸收峰是来自聚苯胺链段醌式结构的 $n-\pi^*$ 电子跃迁. 可见随着 r 的增加, 对应 PAn 链段的 $\pi-\pi^*$ 电子与 $n-\pi^*$ 电子的吸收带均产生了红移, 且红移程度增加. 这说明共聚物体系的 π 电子跃迁所需能量降低, 离域性增大. 由此可推测共聚时随 r 的增加, 共聚物中 PAn 链段长度增大, 这与表 1 中的元素分析结果一致. 表 1 的结果表明随着共聚时 r 从 3 增加到 200, 共聚产物中 PAn 链段

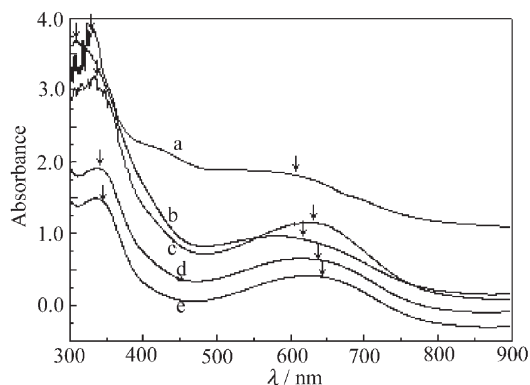


图3 PAn-PEG-PAn 三嵌段共聚物的紫外-可见光谱

Fig.3 UV-Vis spectra of PAn-PEG-PAn triblock copolymers synthesized with different r

r : (a) 3, (b) 20, (c) 60, (d) 100, (e) 200

平均长度, 从 4.9 增加到 112.8.

2.3 共聚物在水中形成的自组装结构

图4为不同PAn链段长度的PAn-PEG-PAn三嵌段共聚物在水中形成的微观结构. 水对PAn链段是不良溶剂, 对PEG链段是良溶剂. 因此PAn-PEG-PAn共聚物在水中能够微相分离, 进行自组装. 由图4可见随着不溶链段PAn含量的增加, 三嵌段共聚

表1 苯胺与 α,ω -双(对氨基苯基)聚乙二醇(BAPPEG)的投料比对PAn-PEG-PAn三嵌段共聚物组成的影响

Table 1 Relationship between r and the composition of PAn-PEG-PAn triblock copolymer

r	$w_C(\%)$	$w_H(\%)$	$w_N(\%)$	Y
3	73.62	5.45	9.01	4.9
9	68.89	5.27	9.94	8.7
20	68.49	4.50	11.26	15.8
60	68.34	4.58	12.13	30.3
100	67.99	4.69	12.55	54.2
200	67.52	4.46	12.80	112.8

r : the molar ratio of feed aniline to feed BAPPEG, Y : the average length of PAn segment

物在水中先形成以PAn链段为核、PEG链段为外壳, 直径约为90 nm的球型胶束, 然后转变成长为400~800 nm, 直径约为30 nm的棒状, 当An与BAPPEG的投料比为60时, 发现棒状结构发生聚集, 形成网状结构, 投料比为200时又形成了球型胶束. 对比图4a和图4d可发现, 当PAn链段较短时, 形成的粒子大小均匀, 壳层光滑, 而随着PAn链段

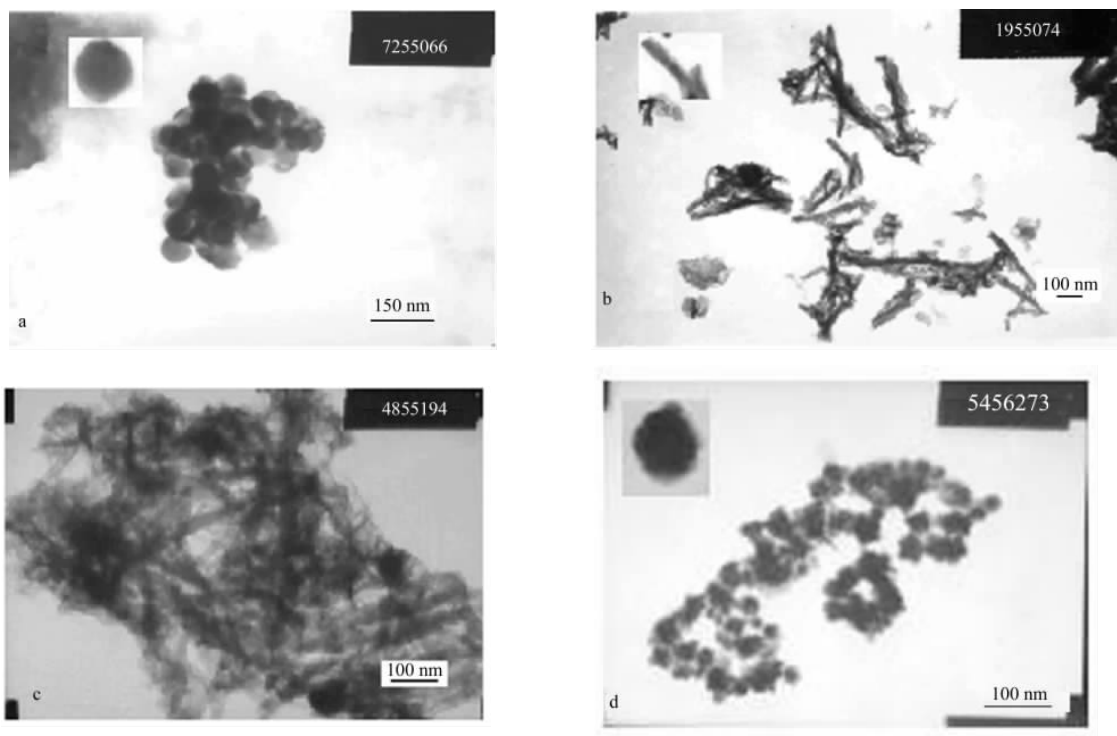


图4 PAn-PEG-PAn 三嵌段共聚物在水中自组装微观结构的TEM照片

Fig.4 TEM micrographs for the aggregates self-assembled in water of PAn-PEG-PAn triblock copolymers synthesized with different r

r : (a) 3, (b) 20, (c) 60, (d) 200

的增加,壳层相对较薄且厚度不均匀,粒径分散性较大.说明当可溶性链段 PEG 较长时,疏水性的 PAn 链段相互聚集,亲水性的 PEG 折叠链段在水中自由伸展,将聚集在一起的 PAn 链段“包裹”形成了以 PAn 链段为核,PEG 链段为壳的球形结构的星形胶束.当不溶链段 PAn 变长时,PAn 链段之间由于氢键的作用吸引力增加,因此更多的链可以聚集进入一个聚集体,导致球体积增大,引起熵的减小,为了保持能量最低,胶束改变形态,形成了可以降低核尺寸的棒状结构和网状结构.此外,球形胶束之间黏结性的碰撞是形成棒状胶束的另一驱动力.当不溶链段 PAn 继续变长时,更多的 PAn 链段聚集在一起,链段之间更强的相互作用使 PEG 的折叠链拉伸,形成了大核(由 PAn 链段组成)、薄壳(由 PEG 链段组成)的形态不很规则的球形胶束.

2.4 共聚物的热稳定性

图 5 为不同 An 与 BAPPEG 投料比的 PAn-PEG-PAn 共聚物热重曲线图.图中 100~200 °C 之间的热重损失主要为样品表面 HCl 的失去所致.230 °C 左右开始的重量损失主要来自于 PEG 链段的分解.350 °C 左右开始的重量损失主要来自于聚苯胺链段的分解.而由图也可以看出,随着 An 投料量和共聚物中聚苯胺链段长度增加,共聚物的热稳定性提高.

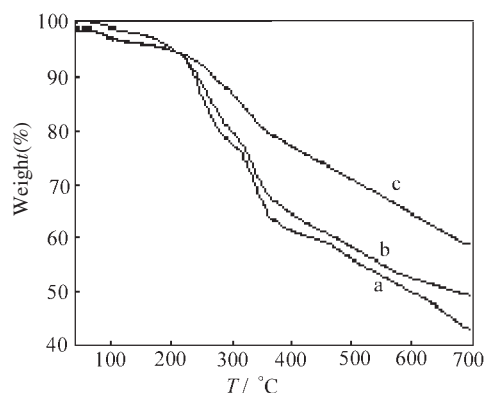


图 5 PAn-PEG-PAn 三嵌段共聚物的热重曲线
Fig.5 TG curves of PAn-PEG-PAn triblock copolymers synthesized with different r : (a) 3, (b) 9, (c) 20

3 结论

采用化学氧化法将苯胺(An)与 BAPPEG 进行共聚,制备了 PAn-PEG-PAn 三嵌段共聚物.随着嵌段共聚物中 PAn 链段的增加,三嵌段共聚物的耐热性提高,其在 UV-Vis 谱图中的吸收峰红移程度增加.三嵌段共聚物在水中表现出自组装特性:随着 PAn 链段的增加,三嵌段共聚物在水中先形成以聚苯胺链段为核、聚乙二醇链段为外壳,直径约为 90 nm 球型胶束,然后转变成成长为 400~800 nm,直径约为 30 nm 的棒状,棒状结构发生聚集,形成网状结构,最后又变成球型胶束.此外由于聚苯胺经酸掺杂后为电子传导的导电高分子,而聚乙二醇中的醚氧键能够与锂离子络合,锂离子的迁移使其具有离子导电特性,因此 PAn-PEG-PAn 三嵌段共聚物可望兼具电子-离子导电特性.有关它的电子-离子导电特性我们将在另文中报道.

References

- 1 Tu, Y. F.; Wan, X. H.; Zhang, H. L.; Fan, X. H.; Lv, D. N.; Chen, X. F.; Zhou, Q. F. *Chinese Journal of Polymer Science*, **2003**, *21* (5): 569
- 2 Fischer, H.; Poser, S.; Arnold, M.; Frank, W. *Macromolecules*, **1994**, *27*(24): 7133
- 3 Park, J. W.; Thomas, E. L. *Adv. Mater.*, **2003**, *15*(7-8): 585
- 4 Lee, M.; Kim, J. W.; Hwang, I. W.; Kim, Y. R.; Oh, N. K.; Zin, W. C. *Adv. Mater.*, **2001**, *13*(18): 1363
- 5 Agrawal, A. K.; Jenekhe, S. A. *Chem. Mater.*, **1996**, *8*: 579
- 6 Harada, A.; Kataoka, K. *Macromolecules*, **1995**, *28*(15): 5294
- 7 Moffitt, M.; Eisenberg, A. *Macromolecules*, **1997**, *30*(15): 4363
- 8 Kataoka, K.; Harada, A.; Nagasaki, Y. *Adv. Drug Deliv. Rev.*, **2001**, *47*: 113
- 9 Liu, N.; Guan, J. G. *Chemistry*, **2003**, *66*(9): w065 [柳娜, 官建国. 化学通报(网络版)(*Huaxue Tongbao Wanluo ban*), **2003**, *66* (9): w065]
- 10 Guan, J. G.; Li, M. C.; Zhao, S. L.; Liu, Z. H. The aromatic amino-terminated polyether chemical compound preparation method and its application in adhesive. CN Patent, 1483751A. 2003 [官建国, 李茂春, 赵素玲, 刘志华. 端芳香氨基聚醚化合物制备方法及其在胶粘剂中的应用. 中国专利, CN1483751A. 2003]
- 11 Kinlen, P. J.; Frushour, B. G.; Ding, Y.; Menon, V. *Synthetic Metals*, **1999**, *101*: 758
- 12 Prevost, A.; Petit, A.; Pla, F. *European Polymer Journal*, **1999**, *35*: 1229

The Preparation and Characterization of PAn-PEG-PAn Rod-coil Triblock Copolymers *

MA, Hui-Ru GUAN, Jian-Guo LU, Guo-Jun YUAN, Run-Zhang

(State Key Laboratory of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070)

Abstract PAn-PEG-PAn rod-coil triblock copolymers were prepared by chemical oxidation copolymerization of aniline and α, ω -bis(*p*-aminophenyl) poly(ethylene glycol) (BAPPEG) and were characterized by IR, elemental analysis, UV-Vis absorption spectroscopy, thermogravimetric analysis and TEM. The results showed that with increasing the molar ratio of feed An to feed BAPPEG(*r*), the PAn segment length in the copolymer increased, which was indicated by the red shift of the UV-Vis characteristic absorption peak corresponding to the PAn segment, and the thermal stabilities were enhanced. The rod-coil-rod triblock copolymers in water self-assembled into such different nano-structures as core-shell micelles, rods or rods-based net structures, depending on the PAn segment length.

Keywords: Polyaniline, Poly(ethylene glycol), Rod-coil block copolymer, Self-assembly