

二茂铁基表面活性剂/聚苯乙烯磺酸钠 自组装复合物的制备及其电化学性能研究

彭 军 杨育农 谢宇芳 杨表芳

(广州合成材料研究院有限公司, 广州 510665)

摘 要 将 2 种二茂铁基表面活性剂(11-二茂铁基)正十一烷基三甲基溴化铵(FTMA)和二(11-二茂铁基)正十一烷基二甲基溴化铵(BFDMA), 分别与聚苯乙烯磺酸钠(PSS)进行离子自组装, 制备了 2 种新型的、具有氧化还原活性的复合物 PSS-FTMA 和 PSS-BFDMA, 并对制得的 PSS-FTMA 和 PSS-BFDMA 进行测试。研究表明, 复合物处于介晶态, 修饰电极的电化学行为都受扩散控制的准可逆过程, PSS-FTMA 的电极反应速率为 0.69, 比 PSS-BFDMA 电极反应速率 0.13 要高 4.3 倍, PSS-FTMA 具有较好的电化学性能。

关键词 二茂铁基表面活性剂, 聚苯乙烯磺酸钠, 离子自组装, 电化学

Preparation and electrochemistry of ferrocenyl surfactant/sodium poly(styrenesulfonate) self-assembly complex

Peng Jun Yang Yunong Xie Yufang Yang Biaofang

(Guangzhou Synthetic Materials Research Institute Co., Ltd., Guangzhou 510665)

Abstract Two new and redox active complexes PSS-FTMA and PSS-BFDMA were prepared via ionic self-assembly of sodium poly(styrenesulfonate)(PSS) and two ferrocenyl surfactant, FTMA and BFDMA, and the prepared samples were tested and analyzed. The research results indicated that the complexes exhibited mesomorphic structures, The electrochemical behavior of modified electrode was a quasi reversible process controlled by diffusion. The electrode reaction rate of PSS-FTMA was 0.69, which was 4.3 times higher than that of PSS-BFDMA. PSS-FTMA had better electrochemical performance.

Key words ferrocenyl surfactant, sodium poly(styrenesulfonate), ionic self-assembling, electrochemical behavior

新型氧化还原型聚合物的研究和发展引起了科研人员的很大关注, 在电催化^[1-3]、光电化学^[4]、生物传感器^[5]、药物控制释放^[6]和生物电池^[7-9]等领域有巨大的应用潜力。二茂铁及其衍生物作为一种典型的电子媒介, 具有优良的氧化还原活性, 在应用时易被共价接枝到高分子链上, 制备出各种各样的新型氧化还原活性高分子。然而, 鲜见采用自组装方法将二茂铁引入高分子, 形成的高分子多为分子无规排列的非晶高分子, 且不利于材料的应用。

离子自组装技术是超分子材料的最简易制备方法, 这种技术通过静电力作用, 将相反电荷不同组成的结构亚单元结合在一起, 形成变化多样的具有纳米级结构与功能复合物和材料。本研究采用不同尾链结构(单尾和双尾)的二茂铁基表面活性剂

(11-二茂铁基)正十一烷基三甲基溴化铵(FTMA)和二(11-二茂铁基)正十一烷基二甲基溴化铵(BFDMA), 与聚苯乙烯磺酸钠(PSS)进行离子自组装, 制备了新型的氧化还原型复合物, 并对其分子结构、电化学行为进行了研究和探讨。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

聚苯乙烯磺酸钠(PSS, $M_w = 70000 \text{ g/mol}$)、11-溴代正十一酸(Alfa, $> 98\%$)、二茂铁(Alfa, $> 98\%$)、四氢呋喃(THF, 经除水后使用)、氯化亚砷(蒸馏后使用)、二氯甲烷(蒸馏后使用), 国药集团化学试剂有限公司。

真空干燥箱(DZF-6210 型), 上海一恒科技有限

基金项目: 2017 年广州合材院研究开发基金(KJ06201712406)

作者简介: 彭军(1983-), 男, 博士, 高级工程师, 主要研究方向为高分子材料的合成工艺、性能检测和老化寿命评估。

公司;电动搅拌器(RW 20 型),德国 IKA 公司;X 射线衍射仪(XRD, X'pert PRO 型),荷兰飞利浦公司;核磁共振仪(^1H -NMR, AVANCE III TM 600MHz 型),德国布鲁克公司;电化学工作站(CHI660A 型),上海辰华公司。

1.2 样品的制备

11-溴代正十一烷基二茂铁制备过程见参考文献[10]。

复合物 1 的制备如下:称取 11-溴代正十一烷基二茂铁(0.8g, 1.9mmol)加到三甲胺的乙醇溶液中,采用真空干燥箱(DZF-6210 型,上海一恒科技有限公司)60℃反应 48h,反应结束后进行提纯,得到黄色固体,记为复合物 1。

复合物 2 的制备如下:称取 PSS (50mg, 1.46mmol)和复合物 1(0.2g, 1.46mmol)分别溶解在 8mL 热水中,然后采用电动搅拌器(RW 20 型,德国 IKA 公司)进行搅拌,将 PSS 的水溶液逐滴滴加到复合物 1 的水溶液中,产生大量的沉淀物。将沉淀物过滤,用热水洗涤 3 次,采用真空干燥箱(DZF-6210 型,上海一恒科技有限公司)35℃真空干燥 72h,得到黄色固体,即制得 PSS-FTMA,记为复合物 2。

复合物 3 的制备如下:称取 30% (wt, 质量分数,下同)二甲胺水溶液(30mL)加到 11-溴代正十一烷基二茂铁(0.8g, 1.9mmol)与丙酮(20mL)的溶液中,室温下反应 24h,提纯后得到复合物 3。

复合物 4 的制备如下:将复合物 3(0.35g)加到 11-溴代正十一烷基二茂铁(0.4g, 0.95mmol)与乙醇(30mL)的溶液中,采用真空干燥箱(DZF-6210 型,上海一恒科技有限公司)78℃回流反应 48h,提纯得到复合物 4。

复合物 5 的制备如下:称取 PSS (50mg, 1.46mmol)和复合物 4(0.2g, 1.46mmol)分别溶解在 8mL 热水中,然后采用电动搅拌器(RW 20 型,德国 IKA 公司)进行搅拌,将 PSS 的水溶液逐滴滴加到复合物 4 的水溶液中,产生大量的沉淀物。将沉淀物过滤,用热水洗涤 3 次,采用真空干燥箱(DZF-6210 型,上海一恒科技有限公司)35℃真空干燥 72h,得到黄色固体,即制得 PSS-BFDMA,记为复合物 5。

1.3 样品的测试

广角 X 射线衍射(WAXD)和小角 X 线散射(SAXS)均采用 X 射线衍射仪(XRD, X'pert PRO 型,荷兰飞利浦公司)在室温条件下测试。采用核磁

共振仪(^1H -NMR, AVANCE III TM 600MHz 型,德国布鲁克公司)对样品进行测试。采用电化学工作站(CHI660A 型,上海辰华公司)对样品进行循环伏安(CV)测试,室温,扫描速率为 0.06V/s。

2 结果与讨论

2.1 WAXD 分析

PSS-FTMA 的 WAXD 谱图见图 1。从图可以看出, PSS-FTMA 在 $2\theta = 16.6^\circ$ 处出现 1 个很宽的弥散峰,在室温条件下,存在双折射现象, PSS-FTMA 处于结晶与非晶之间的介晶态结构。

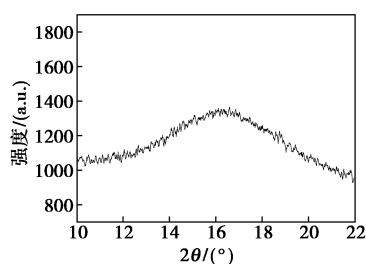


图 1 PSS-FTMA 的 WAXD 谱图

2.2 SAXS 分析

在室温条件下, PSS-FTMA 和 PSS-BFDMA 的 SAXS 谱图见图 2。从图可以看出, PSS-FTMA 有比较明显的衍射峰,存在一些长程有序的结构,衍射峰对应的散射矢量分别为 0.289nm^{-1} 和 0.573nm^{-1} ,它们分别对应长周期值为 3.46nm 和 1.73nm;并有 2 个等 d^{-1} 间距的衍射峰,这是层状结构的典型特征,且这个体系以 PSS 与不同链长烷基三甲基铵盐形成的复合物都非常相似,这些数据表明复合物可能为层状结构;PSS-BFDMA 在小角范围内只出现 1 个不是很明显的衍射峰,这说明 PSS-BFDMA 长成有序的结构没有 PSS-FTMA 好,双尾巴分叉结构的侧链导致纳米级别的有序堆砌结构形成更加困难。

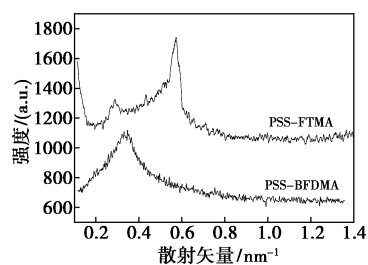


图 2 PSS-FTMA 和 PSS-BFDMA 的 SAXS 谱图

2.3 电化学性能分析

采用循环伏安法(CV)测量复合物的电化学行为,以玻碳电极为工作电极,铂片电极为对电极,饱

和甘汞电极为参比电极。在体系中加入 0.1 mol/L NaCl 水溶液,作为支持电解质,在室温,扫描速率为 0.06 V/s 条件下,PSS-FTMA 和 PSS-BFDMA 的 CV 曲线图见图 3。从图可以看出,氧化电流峰随着扫描速率的增加而向正电势方向迁移,但还原峰向负电势方向迁移,因此氧化还原峰电势差随扫描频率的增加而呈逐渐变大态势,PSS-FTMA 的电极反应速率为 0.69,比 PSS-BFDMA 电极反应速率 0.13 要高 4.3 倍,因此说明 PSS-FTMA 具有较好的电化学性能;同时,PSS-FTMA 的氧化还原峰分别为 0.35 V 和 0.12 V,氧化还原电流分别为 $52.7 \mu\text{A}$ 和 $-55.5 \mu\text{A}$,其氧化还原峰电势差为 0.23 V,而 PSS-BFDMA 的氧化还原峰分别为 0.52 V 和 0.19 V,氧化还原电流分别为 $70.9 \mu\text{A}$ 和 $-77.5 \mu\text{A}$,其氧化还原峰电势差为 0.33 V,因此 PSS-FTM 的氧化还原峰电势差要比 PSS-BFDMA 的电势差要小,PSS-FTM 的 CV 曲线图对称性和可逆性要比 PSS-BFDMA 要好。

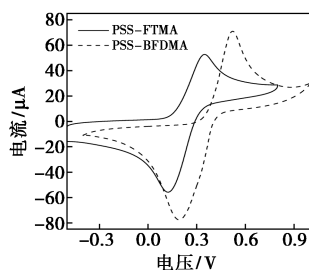


图 3 PSS-FTMA 和 PSS-BFDMA 的 CV 曲线图

综上所述,PSS-FTM 的电化学可逆性较 PSS-BFDMA 更好,而且膜与电极之间的电子传输速度比 PSS-BFDMA 的更快,单尾侧链比起双尾侧链更容易形成有序结构。

3 结论

通过 PSS 和二茂铁表面活性剂离子自组装,制得了 2 种具有氧化还原活性的聚电解质-表面活性剂分子复合物 PSS-FTMA 和 PSS-BFDMA,虽然这 2 种复合物不是结晶的物质,但 PSS-FTMA 在微观上具有纳米级的层状结构,随着侧链结构的变化(单链到双链),可以作为设计新的具有氧化还原活性物质的参考;而且复合物的电化学活性可以通过表面活性剂结构(复合物侧链结构)来调节,侧链为单链 PSS-FTMA 比侧链为双链的复合物 PSS-BFDMA 具有更好的电化学行为,PSS-FTMA 的电极反应速

率为 0.69,比 PSS-BFDMA 电极反应速率 0.13 要高 4.3 倍,PSS-FTMA 具有较好的电化学性能,这可能与 PSS-FTMA 具有更规整的堆砌结构,从而有利于反离子在膜内的扩散有关。这类复合物有望在电化学传感器领域具有较好的应用前景。

参考文献

- [1] Andrieux C P, Haas O, Saveant J M. Catalysis of electrochemical reactions at redox-polymer-coated electrodes: mediation of the iron(III)/iron(II) oxide-reduction by a polyvinylpyridine polymer containing coordinatively attached bisbipyridine chlororuthenium redox centers[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1986, 108(26): 8175-8182.
- [2] Barton S C, Kim H H, Binyamin G, et al. Electroreduction of O_2 to water on the "Wired" lactase cathode[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2014, 105(47): 11917-11921.
- [3] Barton S C, Kim H H, Binyamin G, et al. The "Wired" lactase cathode: high current density electroreduction of O_2 to water at +0.7 V (NHE) at pH = 5[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2001, 123(24): 5802-5803.
- [4] Willner I, Eichen Y, Frank A J, et al. Photoinduced electron-transfer processes using organized redox-functionalized bipyridinium-polyethylenimine-titania colloids and particulate assemblies[J]. *Journal of Physical Chemistry*, 1993, 97(28): 7264-7271.
- [5] Gregg B A, Heller A. Cross-linked redox gels containing glucose oxidase for amperometric biosensor applications[J]. *Analytical Chemistry*, 1990, 62(3): 258-63.
- [6] Pernaut J M, Reynolds J R. Use of conducting electroactive polymers for drug delivery and sensing of bioactive molecules: a redox chemistry approach[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2000, 104(17): 4080-4090.
- [7] Novak P, Muller K, Santhanam K S V, et al. Electrochemically active polymers for rechargeable batteries[J]. *Chemical Reviews*, 1997, 28(19): 207-282.
- [8] Heller A. Miniature biofuel cells[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2004, 6(2): 209-216.
- [9] Chen T, Barton S C, Binyamin G, et al. A miniature biofuel cell[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2001, 123(35): 8630-8631.
- [10] 单化众, 任碧野, 二茂铁基聚乙烯亚胺的制备及其电化学行为[J]. *合成化学*, 2008, 16(2): 141-143.

收稿日期: 2017-08-24

修稿日期: 2018-09-25