

聚丙烯胺衍生物自组装多层膜的制备 及其阴离子传感应用研究

席海涛 刘 钢 曹 峥* 刘春林 吴 盾 成骏峰

(常州大学,江苏省环境友好高分子材料重点实验室,材料科学与工程学院,
江苏省光伏科学与工程协同创新中心,常州 213164)

摘 要 聚丙烯胺盐酸盐(PAH)与 2-([2-(2-吡啶基)肼基]硫代羰基)氨基]乙酸(化合物 2)经酰胺反应制得聚丙烯胺衍生物(PAH-S)。由聚乙烯亚胺(PEI)、PAH-S 与聚苯乙烯磺酸钠(PSS)通过层层自组装备制聚电解质多层膜(PEMs)。采用质量敏感的石英晶体微天平技术实时监控聚电解质(PE)的静电层层自组装备吸附过程。在 PAH 与化合物 2 摩尔配合比为 10:2, PO_4^{3-} 离子浓度达到 10^{-2} mol 条件下,频率降至 150Hz,表明制得的 PEMs 对 PO_4^{3-} 具有吸附响应性。

关键词 聚电解质多层膜,石英晶体微天平,阴离子,吸附

Study on preparation of self-assembled multilayer film by PAH and their anion sensing application

Xi Haitao Liu Gang Cao Zheng Liu Chunlin Wu Dun Cheng Junfeng

(Jiangsu Key Laboratory of Environmentally Friendly Polymeric Materials, School of Materials
Science and Engineering, Jiangsu Collaborative Innovation Center of Photovoltaic Science and
Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164)

Abstract PAH-S was synthesized by covalently attaching 2-([2-(2-pyridyl) hydrazino] methyl) amino acetic acid (compound 2) to poly(allylamine hydrochloride) (PAH) via carbodiimide-assisted coupling reaction in water at room temperature. The resulting PAH-S was used to prepare polyelectrolyte multilayers (PEMs) in combination with polyethylene imine (PEI) and poly(sodium 4-styrene sulfonate) (PSS) via layer-by-layer deposition. The polyelectrolyte (PE) adsorption processes were monitored in real time by quartz crystal microbalance (QCM). When the molar ratio of PAH to compound 2 was 10:2 and the concentration of PO_4^{3-} ion reached 10^{-2} mol , the frequency decreased (150Hz), indicating that the prepared PEMs was adsorption responsive to PO_4^{3-} .

Key words polyelectrolyte multilayer, quartz crystal microbalance, anion, adsorption

聚电解质多层膜(PEMs)是带正负电荷的聚合物通过层层自组备技术制备的一种通用型的超薄膜。PEMs 因其制备方法简易,膜层厚度可控和可以加入各种功能性基团而受到研究者的青睐。研究发现 PEMs 可以在多个领域得到应用,包括制备药物包封和控释的纳米容器^[1]、用于合成核-壳纳米颗粒^[2]和抗微生物的纳米反应器^[3]。聚电解质多层膜已用于催化、传感器领域、膜清洗、膜分离和离子分

离领域^[4-7]。

聚丙烯胺盐酸盐(PAH)是一种线性聚合物,是制备 PEMs 常用的阳离子聚电解质。PAH 侧链的氨基可以与含羧基的化合物进行酰胺化反应,从而达到对 PAH 改性的目的。本研究以 PAH 为基质,制备了聚丙烯胺衍生物(PAH-S),还研究了通过 2-([2-(2-吡啶基)肼基]硫代羰基)氨基]乙酸(化合物 2)对 PAH 进行改性。

基金项目:国家自然科学基金项目(21644002);江苏省高校自然科学研究面上项目(16KJB150003);江苏省科学技术厅前瞻性联合研究项目(BY2016029-21)

作者简介:席海涛(1967-),男,教授,主要从事有机合成和超分子化学。

联系人:曹峥。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

聚丙烯胺盐酸盐(PAH, $M_w = 15000$)、化合物 2、聚苯乙烯磺酸钠(PSS, $M_w = 70000$)、聚乙烯亚胺(PEI, $M_w = 25000$)、2-胍基吡啶(97%)、异硫氰基乙酸乙酯(97%)、*N*-羟基琥珀酰亚胺(NHS, 98%)、1-(3-二甲氨基丙基)-3-乙基碳二亚胺盐酸盐(EDC, 97%)、氯化钠(NaCl)、氢氧化钠(NaOH)、氯化氢(HCl)、十二水磷酸钠($\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$),均为分析纯,百灵威科技有限公司;石英片(两面覆盖了金电极 100nm),苏州偲聚生物材料有限公司。

核磁共振仪($^1\text{H-NMR}$, ARX-500 型),德国布鲁克公司;原子力显微镜(AFM, Nano Man Vs 型),美国维易科精密仪器有限公司;真空冷冻干燥机(FD-1A-50 型),上海鑫翁科学仪器有限公司;石英晶体微天平(iQCM 型),苏州偲聚生物材料有限公司。

1.2 样品的制备

1.2.1 PAH-S 的制备

称取 0.186g[2mmol 的丙烯胺(AH)]PAH, 0.09g(0.4mmol)化合物 2, 0.393g(2mmol)EDC 和 0.23g(2mmol)NHS,加入至 20mL 去离子水中,室温反应 70h。用透析去除未反应的化合物 2、EDC 和 NHS,在去离子水中透析 48h,每 12h 换 1 次去离子水。最终冷冻干燥,即制得 PAH-S。通过改变 PAH 与化合物 2 用量(摩尔百分数,下同)的配合比分别为 10:1、10:2、10:3 制得不同取代度的 PAH-S,分别记为 PAH-S#1、PAH-S#2、PAH-S#3。

1.2.2 PEMs 的制备

先将空白石英芯片装配在石英晶体微天平(iQCM 型,苏州偲聚生物材料有限公司)上,然后通过泵将空白溶液(0.15mol 的氯化钠溶液)以 $50\mu\text{L}/\text{min}$ 的流速通入样品池,作为共振频率的基线。然后,通入 PEI 为 PEMs 的第一层,再交替连续采用沉积阴离子聚电解质和阳离子聚电解质。每层聚电解质吸附完成后,用 0.15mol 的氯化钠溶液冲洗去除吸附不牢的聚电解质,即制得 PEMs。

1.3 样品的测试

采用石英晶体微天平(QCM)技术研究不同阴离子与聚电解质多层膜间的相互作用。通过 QCM 实时记录的频率变化从而得到聚电解质多层膜对阴离子吸附的质量变化。采用核磁共振仪($^1\text{H-NMR}$, ARX-500 型,德国布鲁克公司)对样品进行表征。

采用原子力显微镜(AFM, Nano Man Vs 型,美国维易科精密仪器有限公司)对样品的形貌进行观察。

2 结果与讨论

2.1 $^1\text{H-NMR}$ 分析

PAH 和 PAH-S 不同样品的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图见图 1。从图可以看出,样品 PAH-S#2 在 3.95×10^{-6} 处的峰应该是化合物 2 亚甲基的峰,PAH-S 亚甲基峰向高场移动表明硫脲基团质子化,在 PAH 用量不变条件下,随着化合物 2 用量的增加,亚甲基峰在逐渐增强,表明更多的化合物 2 接到 PAH 链上,但在 PAH 与化合物 2 用量配合比为 10:3 条件下,化合物 2 在水中溶解度达到饱和,不能完全参与反应,所以选取样品 PAH-S#2 用于接下来的研究。

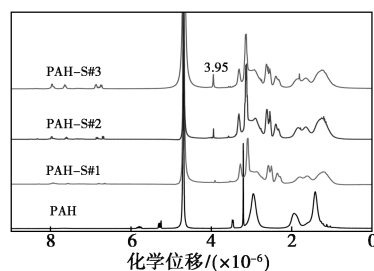


图 1 PAH 和 PAH-S 不同样品的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图

2.2 AFM 分析

PEMs 的 AFM 图见图 2。从图中可以看出,PEMs 多层膜的平均粗糙度为 5.65nm,并且比较紧密,而且膜厚度(高度)基本是相同的,这说明整个石英晶体微天平技术制备自组装多层膜的过程是均匀且紧密的。

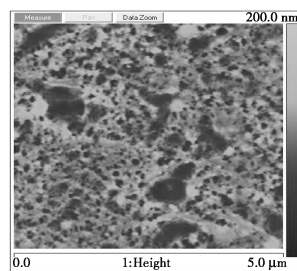


图 2 PEMs 的 AFM 图

2.3 PEMs 对磷酸离子(PO_4^{3-})的响应分析

PEMs 对 PO_4^{3-} 的吸附曲线见图 3。从图中可以看出,前期频率上升有可能是 PO_4^{3-} 溶液流通过程中,带走芯片表面的附着物。PEMs 在 PO_4^{3-} 浓度低的条件下,频率成上升趋势,在离子浓度达到 10^{-5}mol 之后,频率开始呈下降趋势,表明 PEMs 对

PO_4^{3-} 进行吸附,并且随着浓度越高,吸附的能力也就越强,在离子浓度达到 10^{-2} mol 条件下,最终频率降至 150 Hz 。通低浓度 PO_4^{3-} 溶液的时候,会冲掉一部分的膜,这是因为聚电解质多层膜是由不同的聚电解质间的电荷力作为驱动力成膜的,这一作用力只是一种中等强度的力,离子键等作用力强于静电力,所以在开始通溶液的时候一部分不牢的薄膜就会被低浓度的 PO_4^{3-} 溶液给冲走,所以图中在吸附开始条件下会呈上涨态势,之后留下的都是比较牢靠的多层膜。

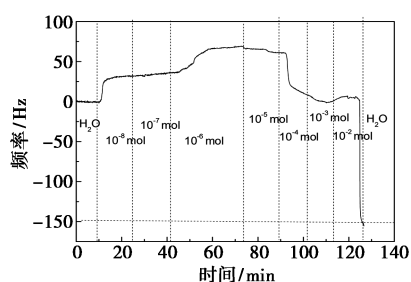


图3 PEMs对 PO_4^{3-} 的吸附曲线图

3 结论

PAH和2-[[2-(2-吡啶基)胍基]硫代羰基]氨基]乙酸(化合物2),以EDC/NHS为偶联剂,通过一锅法合成含硫脲基团的衍生物PAH-S,并在石英芯片的金表面上制得PEMs。制得的PEMs平均粗糙度为 5.65 nm ,并且比较紧密,而且膜厚度(高度)基本相同。在PAH与化合物2摩尔配合比为

$10:2$, PO_4^{3-} 离子浓度达到 10^{-2} mol 条件下,频率降至 150 Hz ,表明制得的PEMs对 PO_4^{3-} 具有吸附响应,可应用于传感器和离子分离材料领域。

参考文献

- [1] De Geest B G, Dejumat C, Sulchorulcov G B, et al. Self-rupturing microcapsules[J]. *Adv Mater*, 2005, 17(3): 2357-2364.
- [2] Zhang X S, Wang H, Su Z. Fabrication of Au@Ag core-shell nanoparticles using polyelectrolyte multilayers as nanoreactors[J]. *Langmuir*, 2012, 28(8): 15705-15716.
- [3] Pavlukhina S, Patimetha A, Libera M, et al. Polymer multilayers with pH-triggered release of antibacterial agents[J]. *Biomacromolecules*, 2010, 11(3): 3448-3457.
- [4] Shazia I, Grooth D J, Nijmeijer K, et al. Multifunctional polyelectrolyte multilayers as nanofiltration membranes and as sacrificial layers for easy membrane cleaning[J]. *J Colloid Interface Sci*, 2015, 446(16): 386-399.
- [5] Abdu S, Marti-Calatayud C M, Wong E J, et al. Layer-by-layer modification of cation exchange membranes controls ion selectivity and water splitting[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2014, 6(1): 1843-1850.
- [6] Armstrong A J, Bernal L E E, Yaroshchuk A, et al. Separation of ions using polyelectrolyte-modified nanoporous track-etched membranes[J]. *Langmuir*, 2013, 29(11): 10287-10299.
- [7] Grooth D J, Oborny R, Potrele J, et al. The role of ionic strength and odd-even effects on the properties of polyelectrolyte multilayer nanofiltration membranes[J]. *J Membr Sci*, 2015, 475(23): 311-319.

收稿日期:2017-11-28

修稿日期:2019-01-15

(上接第92页)

- [8] 刘慧. PAN基季铵盐凝胶聚合物电解质的制备及其在超级电容器中的应用[D]. 广州: 广州大学, 2016.
- [9] Xia L, Yu L, Hu D, et al. Electrolytes for electrochemical energy storage[J]. *Materials Chemistry Frontiers*, 2017, 1(4): 584-618.
- [10] Perera K, Vidanapathirana K. Impedance spectroscopy, DC polarization, XRD and SEM studies on an ionic liquid based gel polymer electrolyte to be used for dye sensitized solar cells[J]. *Materials Discovery*, 2017, 7: 30-33.
- [11] Luo X, Liao Y, Xie H, et al. Enhancement of cyclic stability for high voltage lithium ion battery at elevated temperature by using polyethylene-supported poly(methyl methacrylate-butyl acrylate-acrylonitrile-styrene) based novel gel electrolyte[J]. *Electrochimica Acta*, 2016, 220: 47-56.
- [12] Zhong X, Tang J, Cao L, et al. Cross-linking of polymer and ionic liquid as high-performance gel electrolyte for flexible solid-state supercapacitors[J]. *Electrochimica Acta*, 2017, 244: 112-118.
- [13] Yadav N, Mishra K, Hashmi S A. Optimization of porous polymer electrolyte for quasi-solid-state electrical double layer

supercapacitor[J]. *Electrochimica Acta*, 2017, 235: 570-582.

- [14] Feng E, Ma G, Sun K, et al. Superior performance of an active electrolyte enhanced supercapacitor based on a toughened porous network gel polymer[J]. *New Journal of Chemistry*, 2017, 41(5): 1986-1992.
- [15] Yang C, Ji X, Fan X, et al. Flexible aqueous Li-ion battery with high energy and power densities[J]. *Advanced Materials*, 2017: 1701972.
- [16] 薛景元, 侯博, 莫岩, 等. PVDF-HFP基凝胶电解质用于 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 三元正极锂离子电池[J]. *材料导报*, 2017, 31(12): 6-10.
- [17] Peng X, Liu H, Yin Q, et al. A zwitterionic gel electrolyte for efficient solid-state supercapacitors[J]. *Nature communications*, 2016, 7: 11782.
- [18] Ortega P F R, Trigueiro J P C, Silva G G, et al. Improving supercapacitor capacitance by using a novel gel nanocomposite polymer electrolyte based on nanostructured SiO_2 , PVDF and imidazolium ionic liquid[J]. *Electrochimica Acta*, 2016, 188: 809-817.

收稿日期:2017-12-04

修稿日期:2018-05-14