

多肽掺杂的聚苯胺与氧化石墨烯共价复合物的合成与表征

陶 晶^{1,2}

(1.西安交通大学理学院应用化学系,西安 710049;
2.新疆应用职业技术学院石油与化学工程系,奎屯 833200)

摘 要 利用含有氨基和羧基官能团的多肽原位掺杂聚苯胺,在聚苯胺的表面引入游离的氨基,再通过氨基与氧化石墨烯表面羧基的酰胺化反应使聚苯胺与氧化石墨烯通过共价键结合形成共价复合物。利用傅里叶变换红外光谱仪、热重分析仪、场发射扫描电子显微镜、透射电子显微镜和高倍透射电子显微镜对共价复合物进行了表征。研究表明,共价键能够提高复合物的稳定性,共价键还能够影响其超分子结构。

关键词 聚苯胺,氧化石墨烯,复合物,共价结合

Synthesis and characterization of copolypeptide-doped PANI and GO covalent composite

Tao Jing^{1,2}

(1.Department of Applied Chemistry, School of Science, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049;
2.Department of Petroleum and Chemical Engineering, Xinjiang Applied Vocational
Technical College, Kuitun 833200)

Abstract The covalent attachment of copolypeptide-doped polyaniline (PANI) nanofibers onto graphene oxide (GO) sheets in an aqueous medium was investigated for the first time. The copolypeptide, comprising of glutamic acid (Glu) and lysine (Lys) units, was in situ doped into PANI by the free carboxylic groups of Glu segments. Copolypeptide-doped PANI was covalently attached onto the GO surface through simple amidation. Characterization techniques, including fourier transform infrared spectroscopy, thermogravimetry analysis, field emission scanning electron microscopy, transmission electron microscopy and high-power transmission electron microscopy, indicated that the successful binding of copolypeptide-doped PANI nanofibers to GO. Covalent bonds can improve the stability of the proposed hybrid nanomaterial, and can also affect the supramolecular structure of the material.

Key words polyaniline, graphene oxide, composite, covalent attachment

聚合物基复合材料具有制备简便、耐腐蚀性好、环境适应性强、摩擦学性能好等特点^[1],优异的光、电和物理特性使其广泛应用于各领域。在各种聚合物中,聚苯胺(PANI)因环境稳定性好、电化学活性高、氧化态与还原态之间转变灵活^[2]而受到广泛关注。然而 PANI 的循环稳定性较差,改善此弱点的有效方法是将 PANI 包覆在碳基材料上。近年来石墨烯因独特的电、光、催化和机械性能成为与聚合物结合制备纳米复合物的一种常用的碳材料^[3],然而特殊的二维结构、高表面能及范德华力的作用使得纯石墨烯很容易团聚,从而限制了其应用,对石墨烯

进行修饰是解决这一问题的有效方法之一。在修饰的石墨烯中,氧化石墨烯(GO)是最容易合成和分散的石墨烯衍生物。与石墨烯类似,GO 也具有层状结构,但其层面和边缘处有大量的含氧官能团^[4],因此使 GO 不易发生团聚,也能够与其他物质结合制备石墨烯基复合材料。

制备 PANI/GO 复合材料常用的方法主要有: PANI 与 GO 物理共混^[5];苯胺在 GO 存在下进行原位聚合生成 PANI^[6]。通过这 2 种方法制备的复合材料中 PANI 和 GO 都是通过非共价作用力结合的,但是非共价作用力的结合往往较弱, PANI/GO

复合材料在使用过程中 PANI 容易从 GO 表面脱离,从而影响材料的性能,而共价结合的强作用力则可减少这种情况的发生^[7]。

将生物分子连接到导电聚合物纳米结构上使得具有生物活性的功能基团与具有氧化还原活性的纳米尺度体系可以结合在一起。将生物分子结合到聚合物表面最常用的方法是吸附^[8],吸附法最大的缺点是使用过程中生物分子很容易脱附。本研究采用与吸附不同的方法,将生物分子多肽作为掺杂剂掺杂 PANI,这种离子间的静电吸引力使得二者的结合具有足够的强度。通过多肽掺杂在 PANI 分子链上引入了氨基,使 PANI 能够与 GO 发生共价反应,制备的复合物中存在离子键和共价键这 2 种分子内作用力,通过研究复合物的微/纳米结构,进一步了解分子内作用力对超分子结构的影响。近年来,GO 因具有良好的生物相容性以及无明显的毒性等特性而被用于药物负载等生物应用领域^[9],PANI 本身 also 具有良好的生物相容性,引入生物分子多肽后由 3 种生物相容很好的组分合成的复合物有望应用于生物化学领域。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

天然鳞片石墨(粒径 45 μm),Alfa Aesar 中国分公司;谷氨酸-赖氨酸共聚物(重均分子量 20000 g/mol,谷氨酸与赖氨酸摩尔比为 6:4),Sigma Aldrich 中国分公司;1-(3-二甲氨基丙基)-3-乙基碳二亚胺(EDC),苏州高新生物科技有限公司;*N*-羟基丁二酸酐亚胺(NHS),中国 Aladdin 控股集团有限公司;其他试剂均为分析纯,西安化学试剂厂。苯胺经减压蒸馏后,置于棕色瓶中,于 4 $^{\circ}\text{C}$ 避光保存,其他试剂直接使用。

场发射扫描电子显微镜(FESEM, SU 8010 型),日本日立公司;透射电子显微镜(TEM, H-600 型),日本日立公司;高倍透射电子显微镜(JEM-2100 型),日本电子株式会社;傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR, Vertex 70 型),德国 Bruker 公司;热重分析仪(TG, STA 7300 型),日本日立公司。

1.2 实验过程

多肽掺杂的 PANI 纳米纤维合成方法参照文献^[10],记作 PANI-P。

氧化石墨采用改进的 Hummers 法制备^[11]。将干燥的氧化石墨充分研磨后分散于蒸馏水中,配制成质量浓度为 1mg/mL 的分散液,然后置于超声

波中,超声分散 2h,得到稳定的 GO 分散液。

将 100mL 质量浓度 1mg/mL 的 GO 分散液加入到同体积的 PANI-P 纳米纤维分散液中(质量浓度 1mg/mL),再加入 125mg EDC,182mg NHS,室温下搅拌反应 24h。将反应物离心分离,用蒸馏水充分洗涤后,于 40 $^{\circ}\text{C}$ 真空干燥 24h,制备出多肽掺杂的 PANI/GO 复合物,记作 PANI-P-GO。

1.3 测试与表征

采用场发射扫描电子显微镜观察粉末状 PANI-P-GO 样品的微观形貌。采用透射电子显微镜和高倍透射电子显微镜检测 PANI-P-GO 样品的微观形貌。将少量干燥的 PANI-P-GO 样品和适量 KBr 混合压片,用傅里叶变换红外光谱仪分析样品的微观结构。采用热重分析仪分析样品的热稳定性,测试条件:氮气气氛,升温速率 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。

2 结果与讨论

2.1 介质酸性对 PANI-P 的影响

多肽掺杂的 PANI 纳米纤维使用 pH=4.0 的盐酸溶液作为反应介质,反应起始 pH 较高,这个酸度既可以保证谷氨酸中的羧基能够较好地掺杂 PANI,也能够保证生成的 PANI 具有较高的导电性^[10]。当介质 pH>5.0 时,体系中质子的浓度过低,PANI 的电导率将会明显下降。但如果介质的酸度过高(pH<3.0),多肽无法竞争过盐酸,所以很难掺杂 PANI。因此 pH=4.0 是最合适的酸度,能够同时保证 PANI 的电导率和多肽的掺杂率,PANI 分子链上氧化单元中的亚胺氮原子一部分被谷氨酸中的羧基掺杂,一部分被盐酸掺杂。谷氨酸中的羧基掺杂 PANI,而赖氨酸中自由的氨基由于具有较强的亲水作用,将位于多肽掺杂的 PANI 纳米纤维的表面^[10],便于和其他的功能基团接触,使得 GO 中的羧基有可能与自由氨基反应。

2.2 FT-IR 分析

GO、PANI-P 及 PANI-P-GO 的 FT-IR 谱图见图 1。从 GO 的 FT-IR 谱图可以看出:GO 片层上含有许多含氧官能团,1700 cm^{-1} 处的强峰是羧基中 C=O 的伸缩振动吸收峰;1082~1386 cm^{-1} 处的峰归属于羧基中 C—O,环氧基中 O—C—O 以及烷基基中 C—O 的吸收。从 PANI-P 的 FT-IR 谱图可以看出:PANI-P 具有 PANI 的典型特征吸收峰;1490 cm^{-1} 和 1570 cm^{-1} 处分别为 PANI 骨架中苯式结构和醌式结构的吸收峰,1290 cm^{-1} 、1143 cm^{-1} 、830 cm^{-1} 处分别为 C—N 的伸缩振动,C—H 面内和

面外的弯曲振动吸收峰; 1695cm^{-1} 处出现的较弱的吸收峰可归属为多肽中 $\text{C}=\text{O}$ 的振动吸收; 3400cm^{-1} 和 3200cm^{-1} 附近是多肽和 PANI 分子链中氨基的吸收峰, 这些吸收峰说明多肽成功地掺杂在 PANI 中。PANI-P-GO 的 FT-IR 谱图中含有 GO 和 PANI 的特征吸收峰, 与 GO 和 PANI-P 相比, PANI-P-GO 中一些吸收峰的形状和位置都不同程度地发生了变化, 这也说明 GO 和 PANI-P 发生了化学反应使得 PANI-P-GO 的分子结构发生了变化, 造成官能团所处的化学环境发生了变化。从 FT-IR 谱图看出: PANI-P 中 3400cm^{-1} 和 3200cm^{-1} 附近伯氨基的双峰被 PANI-P-GO 中 3350cm^{-1} 附近仲胺基的单峰所取代, 说明 PANI-P 中的氨基与 GO 中的羧基发生了反应, 使得伯氨转变为酰胺中的仲氨; GO 中 1700cm^{-1} 处的羰基吸收峰偏移到 1630cm^{-1} 处, 这与羧基转变为酰胺基所引起的羰基的化学环境改变相一致。这些峰的变化证明了 PANI-P 中多肽上的氨基与 GO 中的羧基发生了共价反应。

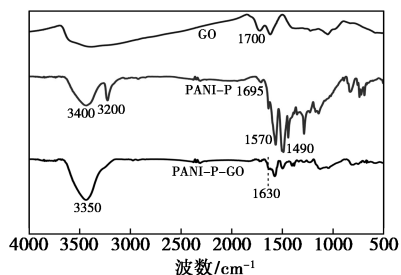


图1 GO、PANI-P 及 PANI-P-GO 的 FT-IR 谱图

2.3 TG 分析

GO、PANI-P 及 PANI-P-GO 的 TG 曲线图见图 2。由图可知: PANI-P-GO 与 PANI-P 和 GO 具有不同的分解温度, 这也证明 PANI-P 与 GO 发生了反应, 而不是简单地混合在一起。石墨烯的热稳定性非常好, 在 $40\sim 800^\circ\text{C}$ 的范围都不会热分解; 而 GO 从 200°C 开始质量迅速减少, 在 $200\sim 250^\circ\text{C}$ 范围 GO 的质量损失率为 45% 左右, 这主要是因为 GO 中不稳定的含氧官能团热分解形成了一氧化碳、二氧化碳和水蒸汽。PANI-P 从 150°C 开始明显失重, 这主要是掺杂剂的脱除造成的。而 PANI-P-GO 则是从 230°C 开始质量明显减少, 其分解温度远高于 PANI-P, 说明 PANI-P 与 GO 形成共价键后, 可以使多肽分子更稳定, 不像在 PANI-P 分子中那样容易脱离。与 GO 相比, PANI-P-GO 的分解温度也有所提高, 一方面是由于在复合物中 GO 的羧基

参与了共价反应, 使得 GO 中游离的官能团减少; 另一方面是由于共价键的强度较高, 共价结合的稳定性也较强。由 TG 曲线的变化可知共价键的形成提高了 PANI-P-GO 的稳定性。

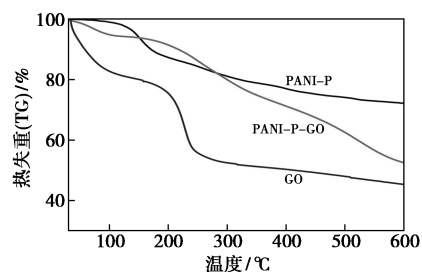


图2 GO、PANI-P 及 PANI-P-GO 的 TG 曲线图

2.4 FESEM 及 TEM 分析

通过对比 PANI-P、GO 及 PANI-P-GO 的 FESEM 图(见图 3)和 TEM 图(见图 4), 一方面证明了 PANI-P 与 GO 发生了共价反应, 另一方面也考察了共价键和离子键对反应物 PANI-P、GO 和产物 PANI-P-GO 微观形貌的影响。从图 3(a)可以看出 PANI-P 比较纯净, 直径比较均匀, 但是其长径比较小, 这是由于合成 PANI-P 纳米纤维时反应起始 pH 较高造成的。从图 3(b)看出, GO 具有典型的微米级片状结构。从图 3(c)可以看出: 与 PANI-P 相比, PANI-P-GO 中纳米纤维因被 GO 片包覆而无法看到, 与未反应前相比这层包覆的 GO 片更加舒展、更薄、褶皱也较多。说明 PANI-P 与 GO 的确发生了复合反应, 而且两者形成的共价键能够抑制 GO 片层的聚集, 使其更柔韧。

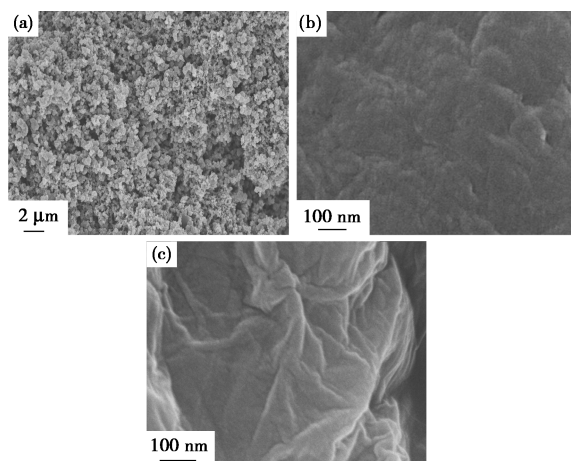


图3 PANI-P(a)、GO(b)、PANI-P-GO(c) 的 FESEM 图

从图 4(a)可以看出 PANI-P 中纳米短纤排列成树枝状的多级结构。形成这种规则的多级结构很可能有 2 方面的原因: 一方面是因为反应的起始 pH 较高, 另一方面是由于多肽大分子的掺杂。在

反应介质 pH 较高时,体系中生成的齐聚物主要是支化结构,倾向于 π - π 堆积,而多肽分子较大,掺杂 PANI 后会阻碍 PANI 分子链的塌缩。另外,多肽这种双亲性的分子也具有较强的氢键作用和静电作用力,在多种作用力的驱动下 PANI 分子排列组装成这种树枝状的多级结构。从图 4(b)看出 GO 具有典型的片状结构。从图 4(c)可以明显看出, PANI-P-GO 中掺杂的 PANI-P 纳米纤维被薄膜状的 GO 片层包裹,这也进一步说明了两者的相互结合。对比 PANI-P-GO、PANI-P 和 GO 的微观形貌发现:不论是 PANI-P 纳米纤维还是 GO 片在形成复合物 PANI-P-GO 后形貌都发生了变化, PANI-P 纳米纤维的长度虽然变化不大,但直径明显缩小; GO 片上的褶皱明显增多,变得更薄。这些形貌上的变化说明 2 种材料之间发生了共价反应而不是简单的混合,共价键的形成对 PANI-P 纳米纤维和 GO 片的团聚都有强烈的抑制作用。PANI-P 纳米纤维长径比的增加和 GO 片柔韧性的增强都可能提高 PANI-P-GO 的性能。多肽掺杂后形成的离子键能导致 PANI 纳米纤维的形貌发生变化, PANI-P-GO 中生成的共价键也能使 PANI-P 纳米纤维和 GO 片的形貌发生变化。这些变化都证明除了分子间相互作用外,分子内作用力也能够影响产物的超分子结构。

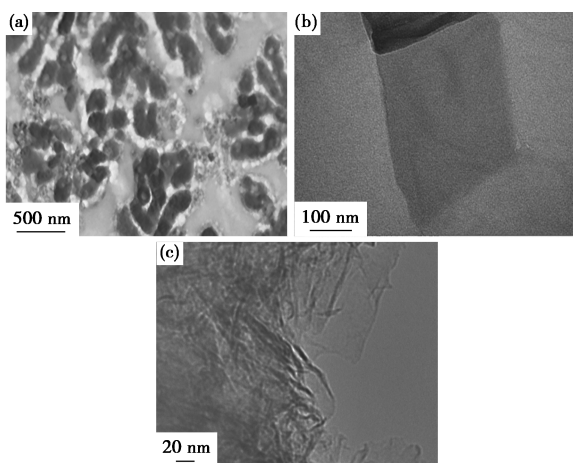


图 4 PANI-P(a)、GO(b)、PANI-P-GO(c)的 TEM 图

3 结论

(1)利用含自由羧基和氨基的多肽原位掺杂 PANI 制备了 PANI-P 纳米纤维,同时在 PANI 中引入了高活性的氨基,再与含有大量羧基的 GO 发生酰胺化反应得到了共价结合的 PANI-P-GO 复合物。

(2)FT-IR 分析表明, PANI-P 与 GO 通过化学反

应使得复合物 PANI-P-GO 中形成了新的化学键。

(3)TG 分析表明, PANI-P 与 GO 发生了化学反应,在 PANI-P-GO 中形成了新的化学键。 PANI-P-GO 的分解温度远高于 PANI-P,说明共价键的形成使得作为掺杂剂的多肽的结合更加稳定。

(4)FESEM 和 TEM 分析都证明了 PANI-P 和 GO 的相互结合,而且新形成的共价键使 PANI-P 纳米纤维的长径比增加, GO 片的柔韧性增加,说明二者之间不仅仅是物理共混,而是发生了化学反应,也说明共价键能够影响纳米材料的超分子结构。

[致谢:感谢西安交通大学的井新利教授及功能高分子研究组在本文的研究工作中给与的帮助和支持。]

参考文献

- [1] Min C Y, Shen C, Zeng M, et al. Influence of graphene oxide as filler on tribological behaviors of polyimide/graphene oxide nanocomposites under seawater lubrication [J]. *Monatsh Chem*, 2017, 148(7): 1301-1309.
- [2] Li D, Huang J X, Kaner R B. Polyaniline nanofibers: a unique polymer nanostructure for versatile applications [J]. *Acc Chem Res*, 2009, 42(1): 135-145.
- [3] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, et al. Two-dimensional gas of massless dirac fermions in graphene [J]. *Nature*, 2005, 438: 197-200.
- [4] Kotov N A, Dékány I, Fendler J H. Ultrathin graphite oxide-polyelectrolyte composites prepared by self-assembly: transition between conductive and non-conductive states [J]. *Adv Mater*, 1996, 8(8): 637-641.
- [5] Yang N L, Zhai J, Wan M X, et al. Layered nanostructures of polyaniline with graphene oxide as the dopant and template [J]. *Synth Met*, 2010, 160(15): 1617-1622.
- [6] Wang H L, Hao Q L, Yang X J, et al. Effect of graphene oxide on the properties of its composite with polyaniline [J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2010, 2(3): 821-828.
- [7] Henry A C, Tutt T J, Galloway M, et al. Surface modification of poly (methyl methacrylate) used in the fabrication of microanalytical devices [J]. *Anal Chem*, 2000, 72 (21): 5331-5337.
- [8] Jiang X Y, Xu Q B, Dertinger S K W, et al. A general method for patterning gradients of biomolecules on surfaces using microfluidic networks [J]. *Analytical Chemistry*, 2005, 77 (8): 2338-2347.
- [9] Shen H, Zhang L M, Liu M, et al. Biomedical applications of graphene [J]. *Theranostics*, 2012, 2(3): 283-294.
- [10] Wang F, Wang W B, Liu B H, et al. Copolypeptide-doped polyaniline nanofibers for electrochemical detection of ultratrace trinitrotoluene [J]. *Talanta*, 2009, 79(2): 376-382.
- [11] Hummers W S, Offeman R E. Preparation of graphitic oxide [J]. *J Am Chem Soc*, 1958, 80(6): 1339.

收稿日期: 2018-03-29

修稿日期: 2019-04-05