

·专论·

导电聚苯胺的合成、结构、性能和应用*

景遐斌^{1**} 王利祥¹ 王献红¹ 耿延候¹ 王佛松^{1,2**}

(¹ 中国科学院长春应用化学研究所 高分子物理和化学国家重点实验室 长春 130022)

(² 中国科学院 北京 100864)

摘要 概述了中国科学院长春应用化学研究所对导电聚苯胺合成、结构、性能和应用的研究.从合成可溶性的聚苯胺入手,阐明了聚苯胺的若干基本化学和结构问题,提出并证明了掺杂态聚苯胺的结构模型和掺杂机理;除了质子酸掺杂外,发现了聚苯胺的碘氧化掺杂、光助氧化掺杂和 K^+ 注入还原掺杂;开发了分别以环氧树脂和聚氨酯为载体的聚苯胺防腐涂料;运用掺杂剂诱导的溶解性,通过合成带聚乙二醇链的磷酸掺杂剂,实现了导电态聚苯胺的水体系加工.其中的聚苯胺树脂及防腐涂料的生产技术,已经完成中试,正在走向产业化.

关键词 导电高分子, 聚苯胺, 掺杂, 防腐涂料

在20世纪中发展起来的功能高分子中,导电高分子是最突出的代表之一.20世纪70年代以前,人们一直将高分子材料作为绝缘材料来使用,从来没有“导电高分子”的概念.美国的MacDiarmid在参观日本东京大学时,看到白川英渥试验室所合成的聚乙炔薄膜具有奇特的金属光泽,惊叹这可能就是他和Heeger等多年寻求的有机导电高分子,于是邀请白川到他的实验室进行合作研究.他们根据研究硫氮聚合物(SN)的经验,用 I_2 和 AsF_5 掺杂聚乙炔,发现经过掺杂的聚乙炔,导电率增加了10~12个数量级,达到 10^3 S/cm的水平,接近于金属导体,并于1977年报道了这一结果^[1].这一发现,突破了“高分子是绝缘体”的传统观念,立即在科学界和技术界产生了巨大的影响和冲击.理论物理学家从Pierls相变的理论出发^[2],进行量子力学计算,计算出反式聚乙炔中长短键长的差约0.02 nm,由此长短键交替所形成的导带和价带之间的间隙宽度是1.4 eV,与试验观测值一致.进而提出了包括孤子、极化子、双极化子等内容的聚乙炔导电的SSH理论.实验物理学家进行了聚乙炔的一系列光谱、结构和光、电、磁学测量,验证了理论物理学家的理论结果,同时发现了当时的理论和模型尚不能解释的新现象.高分子化学家和材料学家则不断改进合成技

术,提高聚合物的性能,使聚乙炔的导电率达到 10^5 S/cm量级,可以和金属铜相媲美.在短短的20多年中,相继合成出了数十种导电高分子,并对它们的光、电、磁性能进行了系统深入的研究,许多新的科学现象和原理被揭示出来,导电高分子在若干高新技术领域的应用已经实现,或正在蕴育之中.正是由于Heeger、MacDiarmid和白川英渥对导电高分子领域的开创性贡献,他们被授予2000年的Nobel化学奖.

中国高分子科学家钱人元和王佛松较早介入导电聚乙炔的研究.在他们的领导下,中国科学院长春应化所进行了合成聚乙炔的稀土催化体系的研究,制备出高性能的高顺式聚乙炔^[3],中国科学院化学所的曹镛等观察到了这种聚乙炔的微区单晶衍射,并推算了聚乙炔的晶包参数^[4],景遐斌等进行了反式和顺式聚乙炔振动光谱的理论计算,揭示了大分子共轭体系与小分子共轭体系的差别,研究了聚乙炔的顺反异构化动力学,提出了“曲柄式内旋转”的异构化机理^[5-7].

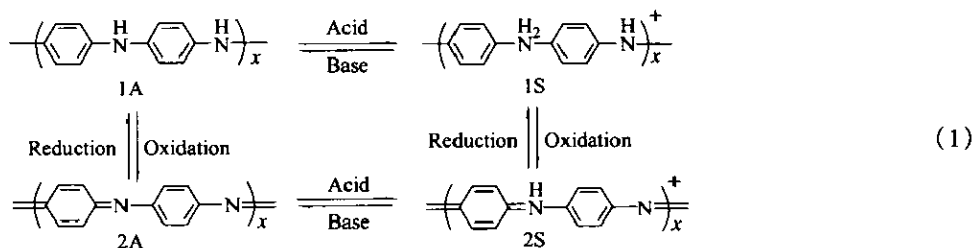
到1980年前后,人们普遍认识到,聚乙炔的导电率可以很高,但稳定性的问题难以解决,于是,逐步地把注意力转到化学稳定性较好的共轭聚合物,这就是后来出现的聚苯,聚吡咯、聚噻吩和聚苯胺等.1984年,MacDiarmid首先报道聚苯胺

* 2005-08-08 收稿,2005-08-10 稿;国家自然科学基金资助项目(基金号 85020263, 2890189, 29134901, 29274181, 29992530-5);为纪念中国化学会高分子学科委员会成立50周年约稿;** 通讯联系人, E-mail: xbjing@ns.ciac.jl.cn; fswang@peoplemail.com.cn

的质子酸掺杂^[6].同年,王佛松等申请国家自然科学基金项目“聚苯胺的合成、结构、性能和应用”,正式开展导电聚苯胺的研究.这项研究,后来得到国家自然科学基金、中国科学院和有关部门的连续资助,一直延续至今.从总体来说,长春应化所的导电聚苯胺研究大致分两个阶段,从1984年到1990年,主要研究聚苯胺的合成和基本的结构和性能,相关的研究成果,1990年获得中国科学院自然科学一等奖,1991年获得国家自然科学基金三等奖.1991年以后,围绕聚苯胺的可加工性,深入开展聚苯胺的结构和性能研究,并开发聚苯胺在防腐、防污涂料及其它方面的实际应用.下面,将分以下几个方面作简要的回顾和概述.

1 聚苯胺的合成和基本结构

首先,长春应化所系统地研究了苯胺的电化



他认为,无论用化学法还是电化学法合成的导电型聚苯胺,均对应着以上理想模型的2S.而碱处理2S后得到的绝缘态2A,由交替的苯环(B)和醌环(Q)组成.这一观点当时被很多人接受.

结构的确认有赖于高质量的UV-Vis、IR、Raman和NMR图谱,在很多情况下,从溶液样品获得的信息,比从固体样品获得的信息更丰富、更准确.王佛松指导研究生唐劲松和王利祥,通过调整聚合和后处理工艺条件,终于获得了在*N*-甲基吡咯烷酮(NMP)和二甲基甲酰胺(DMF)中可溶的聚苯胺和聚甲基苯胺^[17-20],并且通过溶液浇铸的方法,获得了它们的自支撑薄膜^[21].这使聚苯胺的高质量谱学测量成为可能,获得了没有散射干扰,基线平直,谱峰尖锐的IR谱图,可以分辨出19个峰的门控去偶的固体¹³C-NMR谱图,以及分别用632.8、524.5和457.9 nm波长激发的共振拉曼光谱,为后续的结构分析和掺杂研究奠定了坚实的基础.下面,就当时有争议的几个问题,介绍一下相关的结果.

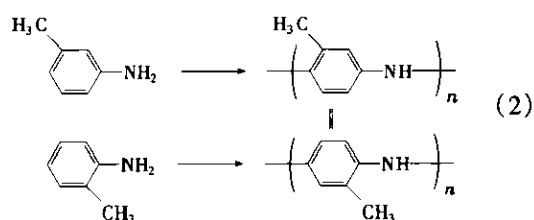
1.1 1,4-偶联

苯胺上有1个氨基NH₂和5个苯环上的H

学聚合,苯胺及其衍生物的化学聚合.考察了聚合条件(电化学聚合中电极材料、电位和电流模式、单体浓度、支持电解质种类和浓度等;化学聚合中的氧化剂品种和浓度、酸品种和浓度、单体浓度、聚合温度和时间等)对聚合速度、产物收率和性能结构的影响,论证了典型条件下的聚合方式和产物结构,确定了获得最佳导电性能的聚合条件.这些研究的内容和结果,收集在当时发表的几篇论文之中^[9-16].

聚苯胺的合成是比较容易的,苯胺单体在酸性条件下化学氧化,或在酸性溶液中进行电化学氧化,即可获得聚合物.但由于聚合产物不溶不熔,因而究竟发生了什么聚合反应,聚合产物是什么结构,当时是不清楚的.1984年,MacDiarmid在文献[8]中提出聚苯胺具有以下可以相互转化的4种理想形式:

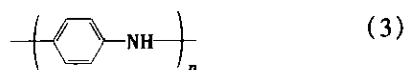
原子,氧化偶联在什么位置发生是研究聚合反应首先要回答的问题.为了回答这个问题,我们用两种甲基苯胺进行聚合,一个是邻位甲基苯胺,一个是间位甲基苯胺,如果发生1,4-偶联,它们的聚合物的结构应当完全相同:



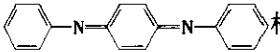
果然,它们的IR、Raman和¹³C-NMR谱图完全相同^[17,22-24].根据这些结果,并根据IR和Raman光谱所提供的聚苯胺分子结构对称性的分析,我们推断苯胺和甲基苯胺的聚合是苯环4-位上的氧化脱氢和1,4-偶联.

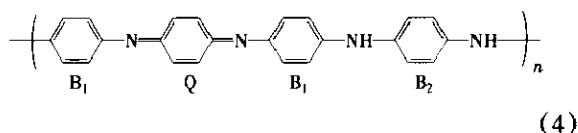
1.2 醌环的存在和苯醌比

按常规,如果发生1,4-偶联,聚苯胺应当具有以下结构:

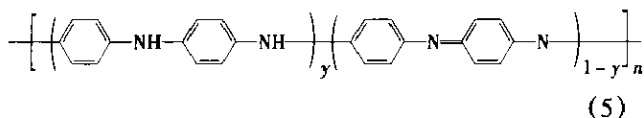


但事实上,它的 IR、Raman 和 NMR 的谱图比这个结构式所应该有的谱图要复杂得多.人们很容易想到醌环的存在,MacDiarmid 在上述论文^[8]中认定苯环和醌环的比例是 1:1.不少人用这个比例来解释自己的试验结果.

我们分析了可溶性聚苯胺的 IR 和 Raman 光谱,认定了醌环的存在,并证明了苯环和醌环的比例是 3:1.主要的试验依据是(1)在 1590 ~ 1610 cm^{-1} 范围内,存在明显不属于普通苯环的 IR 和 Raman 特征峰,却与带醌环的模型化合物  相似;(2)聚苯胺的 Raman 光谱具有明显的共振效应,用苯环的特征吸收波长的光激发与用醌环的特征吸收波长的光激发,所获得的 Raman 光谱很不相同,用苯环和醌环都不吸收的光激发,Raman 光谱基本是上述两种光谱的加和;(3)将普通聚苯胺薄膜进行不同程度的氧化和还原,它们的 IR 和 Raman 光谱中代表苯环和醌环的特征峰此消彼长,从这种此消彼长的定量关系,可以反推普通聚苯胺中的苯环与醌环的摩尔比约为 3:1;(4)对不同氧化程度的聚苯胺进行元素分析,它们的 H/N 比可为此结论提供佐证.根据这些结果,我们于 1987 年明确指出“苯与醌单元的比约为 3:1”^[17],并在后续的论文中多次证明这个比例^[18,19,24].也就是说,聚苯胺的实际结构是



差不多同时,MacDiarmid^[25]也修正了自己的观点,将聚苯胺的结构概括为



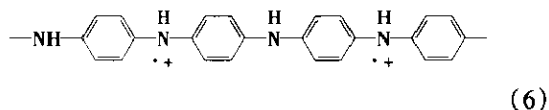
显然,当 $y = 0.5$ 时,正是我们所证明的结构.

2 聚苯胺的质子酸掺杂

通过化学氧化或电化学氧化所合成的固体聚苯胺,同酸反应后导电率提高大约 10 个数量级,达到 5 ~ 200 S/cm,再同碱反应,又回到绝缘状态. MacDiarmid 首先将这种行为称为质子酸掺杂和反掺杂,并用上述的(1)式表示这个掺杂和反掺杂过程.质子酸掺杂,是聚苯胺区别于其它导电高分子

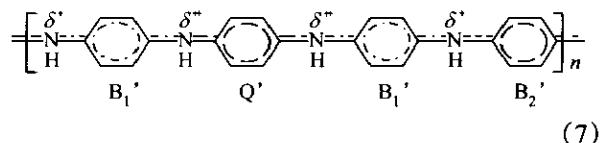
的重要特征,它涉及质子的捕获和释放,但不涉及电子的得失,因而在表观上,不是一种氧化还原过程.但是,掺杂反应究竟是怎样进行的,掺杂态的聚苯胺究竟是什么结构,在很长一段时间内,是不清楚的.

MacDiarmid^[26]开始时提出了亚胺上氮原子优先质子化的假设,认为质子的电荷均匀分布在每一个 N 原子上,使得每个 N 原子均带有 0.5 个正电荷;所有的芳环均介于苯醌之间;所有的碳氮键均介于单双键之间,从而形成一个共轭体系.不久,MacDiarmid^[25]总结有关试验结果,特别是聚苯胺的酸碱滴定曲线^[27]和掺杂聚苯胺具有强顺磁性的试验事实,提出了聚半醌自由基正离子模型,即极化子模型:



这个模型表明,掺杂聚苯胺中有两种不同的 N 原子和一种芳环.

用我们所合成的可溶性聚苯胺获得的高质量 UV-Vis、IR、Raman 以及 NMR 谱图,不但为研究聚苯胺的本征态结构提高了丰富的信息,而且为研究聚苯胺的掺杂态结构提供必要的证据,因为这些谱图在 HCl 掺杂和 NH₃ 反掺杂过程中,能发生可逆的变化^[28,29].分析这些变化,得到几个基本的结论(1)聚苯胺原有的苯环和醌环结构在掺杂态中不复存在,所变成的新结构又互不相同;(2)某些 N 原子被质子化,由质子携带的正电荷被离域到邻近的芳环上;(3)发生了从苯环至醌环的电荷转移.这些结构用极化子晶格模型是无法解释的,于是,我们提出了“四环苯醌变体”模型^[28~30]:



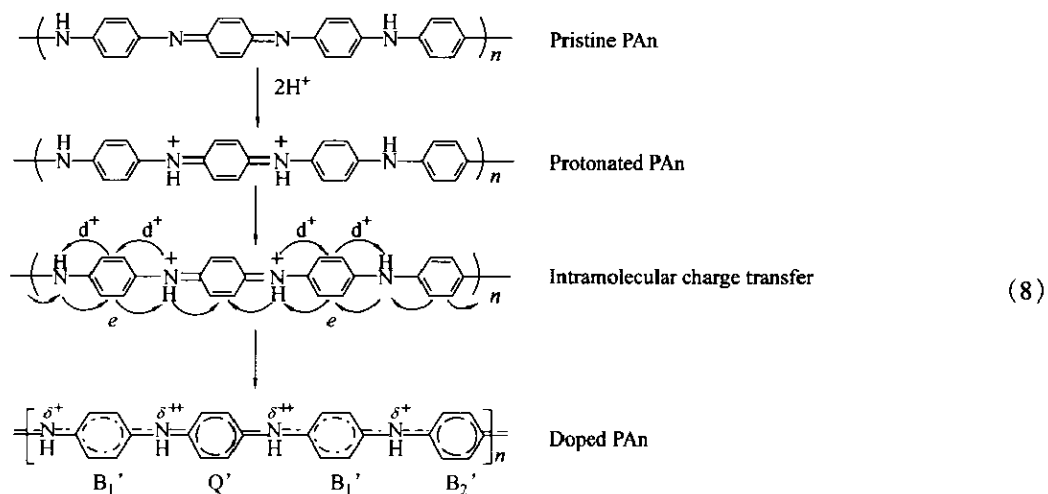
它表示一个重复单元由 3 种共 4 个芳环($\text{Q}' + 2\text{B}_1' + \text{B}_2'$)和两种氮原子($\text{N}^{\delta+}$, $\text{N}^{\delta+}$)组成;在重复单元内存在正电荷的分布;掺杂剂负离子处于 Q' 环的附近,但不一定连接在哪一个氮原子上.

我们选定 4 个芳环作为掺杂态聚苯胺的重复单元,还有一个很有力的实验证据^[31,32],将聚甲基苯胺跟适当的氧化剂和还原剂反应,可以获得不同氧化程度的稳定的聚合物,它们都可以同酸反应,但反应产物的导电率却有很大差别,最高氧化

态和最高还原态的聚合物的酸化产物,导电率很低,导电率最高的酸化产物是由苯二胺和醌二亚胺摩尔比 1:1 的聚合物得到的.这说明苯二胺和醌二亚胺的相邻并存,是聚苯胺掺杂导电的必要条件.从这个实验,还得出一个结论,不同氧化态的聚苯胺都可以与酸反应生成盐,但不一定是掺

杂;掺杂是一个特殊的成盐反应,它的特殊性就在于伴有分子链上的部分的电荷转移和氧化还原.这样,“成盐”和“掺杂”这两个概念就被完全区别开来了.

根据上述模型,我们推断聚苯胺的掺杂反应如下^[28-30]:

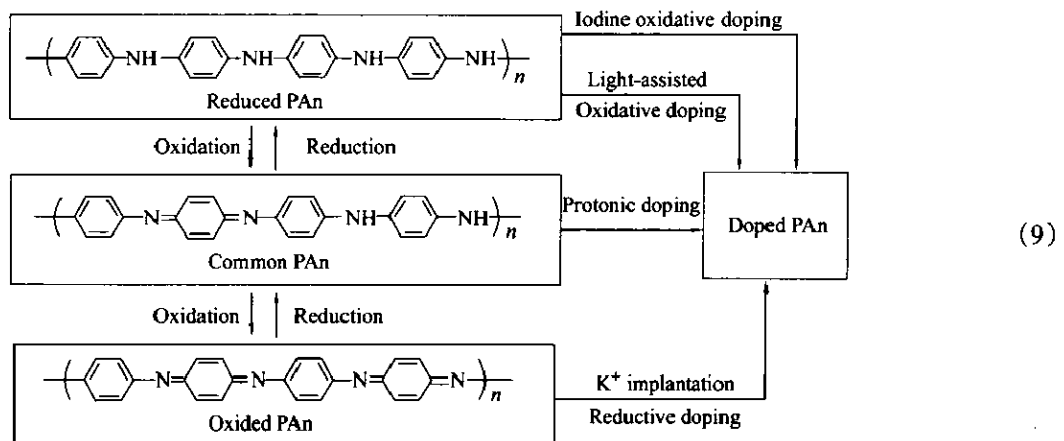


它说明(1) 聚苯胺的掺杂,从醌二亚胺上氮原子的质子化开始;(2) 醌亚胺环得到电子而部分还原,苯二胺单元失去电子而部分氧化,这样本来由质子携带的正电荷离域化到 4 个芳环的范围,换句话说,聚苯胺的质子酸掺杂,本质上是一种分子内的氧化还原反应;(3) 掺杂后的分子依然记忆着掺杂前的结构,分子链上的电荷转移和氧化还原,并没有使分子链完全均匀化.

3 氧化还原掺杂

事实上,除了质子酸掺杂外,我们还发现,聚苯胺也象其它的导电高分子一样,能够进行氧化还原掺杂,这就是“碘掺杂”、“光助氧化掺杂”以及“离子注入掺杂”^[33-38].全还原态的聚苯胺与碘反应,聚苯胺变得可导电,而且消耗碘与苯胺单元的摩尔比

最高可达 0.54.当同样多的碘与中间氧化态的聚苯胺反应时,产物却不导电.全还原态的聚苯胺和聚甲苯胺的 HCl 酸盐在空气中很不稳定,可以自发地发生空气氧化掺杂,而且紫外和可见光可加速该掺杂过程,因而被称为“光助氧化掺杂”.后来的研究证明,这一掺杂正是聚苯胺涂层在金属表面发挥防腐作用的原因之一.全氧化态的聚苯胺用离子注入的技术引入 K^+ 离子,当 K^+ 离子浓度超过 5×10^{15} ions/ cm^2 时,聚苯胺则变为 n-型半导体,呈现普通酸掺杂聚苯胺的光谱特性,说明发生了还原掺杂.该半导体在夏日的空气中可稳定存放数个月.以上还原态聚苯胺的氧化掺杂和氧化态聚苯胺的还原掺杂,与聚苯胺的质子酸掺杂一起,构成了聚苯胺的掺杂行为的全貌.显然,究竟发生哪一种掺杂,决定于它的化学结构^[39]:



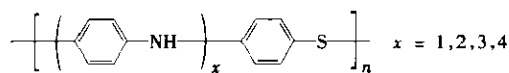
以上研究结果的获得,与我们对聚苯胺及其衍生物的红外和拉曼光谱的正确指认分不开.其中“可溶性聚苯胺的红外光谱”一文1989年在Synth. Metals上发表以来,被SCI登录的期刊引用约290次(自引除外).回过头来再看这篇论文,既没有合成模型化合物,又没有进行精确的简正振动理论计算,而且聚苯胺的分子结构究竟什么样当时也不清楚,在这样的条件下,之所以能够对聚苯胺的红外光谱进行正确的指认,是因为我们系统地考察聚苯胺在氧化反应、还原反应、酸碱反应中的变化,系统地对照和比较红外、拉曼、紫外可见光谱的变化,系统地对照和比较聚苯胺和聚甲基苯胺的所有这些变化的异同.运用这种“在运动中认识事物”的方法,进行这样的综合分析,既推断了聚苯胺的结构,又进行了光谱特征峰的指认,达到了“一箭双雕”的目的.

4 四环苯醌变体模型

以上关于聚苯胺掺杂态结构和掺杂机理的讨论,主要依靠当时所能获得的各种光谱信息.但是,可溶性的聚苯胺一旦掺杂,就不再溶解,因而根本得不到掺杂态聚苯胺的溶液NMR谱.为了解决这个问题,王佛松的研究生耿延候合成出了掺杂态也可溶的聚2,5-二甲基苯胺,并进行了本征态和掺杂态的 $^1\text{H-NMR}$ 和 $^{13}\text{C-NMR}$ 测量^[40].结果很有意思,掺杂态的 $^{13}\text{C-NMR}$ 给出了分辨率很高的针形峰,可分辨出12种不同的芳香族碳原子(4个CH碳,8个季碳),恰好和“四环苯醌变体模型”预言的碳原子个数相同,与极化子晶格模型预言的碳原子数(6)相比,正好差一倍.至此,“四环苯醌变体模型”获得了无可辩驳的试验支持.

进行理论性研究往往采用模型化合物,对高分子来说,常采用低聚物.曹镛等合成了苯胺的一系列低聚物,并研究了它们的红外和核磁谱,为聚苯胺的结构和性能研究作出了重要贡献^[41].我们在有机溶剂/水混合介质中,采用氧化偶联的方法,制备了高纯度的氨封端和苯封端的苯胺三聚体和四聚体,并研究它们的氧化还原和掺杂反应,发现苯封端四聚体的光谱行为与聚苯胺非常相似,从而认定,“四环苯醌变体模型”也适用于四聚体^[42-44].

低聚物中端基的影响是显而易见的,为了克服端基的影响,王利祥设计并合成了结构确定的苯胺低聚物与苯硫醚的交替共聚物:



(10)

其中,所有苯胺低聚物都被苯硫醚单元隔开,苯胺低聚数 $x = 1 \sim 4$.研究了它们与质子酸和碘的掺杂反应,测量掺杂后聚合物的导电率,考察了掺杂带来的FTIR和NMR的变化.正如我们预期的那样,当 $x = 4$ 时,聚合物掺杂后导电率达到 10^{-3} S/cm 数量级,比 $x = 1 \sim 3$ 的样品高得多.掺杂引起的FTIR和NMR谱图变化,和纯聚苯胺非常相似.由此得出2个结论(1)聚苯胺导电的最小长度是四聚体;(2)“四环BQ变体”模型可以解释苯胺/苯硫醚聚合物的掺杂导电性能.这些结果,发表在Macromolecules^[45]和Journal of Materials Chemistry^[46]等杂志上.

5 可加工性

可加工性是聚苯胺和其它导电高分子获得实际应用的关键,也是上个世纪90年代以来人们一直致力解决的难题.高分子要导电,必须有共轭结构,一旦形成共轭结构,聚合物往往不溶不熔,失去可加工性.在适当条件下聚合和后处理,聚苯胺可以溶解在NMP中,甚至DMF中,从而可以通过溶液浇铸,制备自支撑膜.但这种溶解性仅限于本征态聚苯胺,掺杂以后,仍然不溶不熔.对这一难题的突破,归功于曹镛等^[47]的有机酸掺杂,用樟脑磺酸(CSA)掺杂聚苯胺,掺杂态的聚苯胺100%溶于间甲酚,十二烷基苯磺酸(DBSA)掺杂的聚苯胺完全溶于甲苯.这种溶解性来源于掺杂剂本身的溶解性——掺杂剂中的 SO_3H 基团与聚苯胺结合,可溶性基团分布在聚苯胺/掺杂剂复合物的外围,导致掺杂态聚苯胺的可溶性.所以,这叫做“掺杂剂诱导增溶”.这种溶解性意味着掺杂态聚苯胺与极性或非极性高分子共混的可能性,带来了聚苯胺熔体加工的希望. MacDiarmid小组发现CSA掺杂聚苯胺从不同溶剂中成膜后导电性差别达2个数量级,以间甲酚为最好,这是由于溶剂间甲酚与聚苯胺相互作用很强,使聚苯胺分子链高度伸展的结果,故称之为“二次掺杂效应”(secondary doping)^[48].

以上结果推动人们寻求适合于聚苯胺的新的掺杂剂和溶剂,促进了聚苯胺的溶液性能研究.王献红研究了本征态溶液性能^[49,50],证明了本征态聚苯胺在NMP中有聚集现象,这是用GPC方法测

时,掺杂后的聚苯胺完全溶于水,溶液浇铸膜表现出聚苯胺特征的电化学氧化还原可逆性.用掺杂溶液同 PEG 或 PVP 的水溶液共混,可以制备出导电复合膜^[64,65],导电率在 $10^{-5} \sim 10^{-1} \text{ S/cm}$ 范围内,随掺杂酸的分子量和聚苯胺的含量而变化,导电阈值小于 3%.

这种水体系的可加工性很快应用于制备兼具导电性和磁性的纳米复合材料^[66~68].但是,也很快暴露出它的缺点,掺杂剂和基体聚合物均易吸潮溶解,很不稳定,很难直接作为涂层使用.为了克服这个缺点,王献红等选用一种有商业意义的水溶性树脂——三聚氰胺-脲醛预聚物,与聚苯胺共混,前者交联以后,能将聚苯胺固定住,形成导电或抗静电漆膜^[69].采用溶胶-凝胶法,制备了水基导电聚苯胺与纳米 SiO_2 的杂化材料,发现聚苯胺的加入大大缩短了体系的凝胶化时间.由于在有机/无机分子之间形成了很强的氢键相互作用,使杂化材料比纯的聚苯胺有更高的导电率,体系的稳定性有很大提高.该结果在 *Advanced Materials* 上发表^[70,71].

综上所述,中国科学院长春应用化学研究所王佛松领导的研究集体,在导电聚苯胺的合成、结构、性能和应用的研究中,从合成可溶性的聚苯胺入手,弄清了聚苯胺的若干基本化学和结构问题,提出并证明了掺杂态聚苯胺的结构模型和质子酸掺杂机理;除了质子酸掺杂外,发现和报道了聚苯胺的碘氧化掺杂、光助氧化掺杂和 K^+ 注入还原掺杂;开发了分别以环氧树脂和聚氨酯为载体的聚苯胺防腐涂料;运用掺杂剂诱导的溶解性,通过合成带聚乙二醇链的磷酸掺杂剂,实现聚苯胺的水体系加工,制备出聚苯胺/水溶性高分子复合膜,以及导电聚苯胺与交联三聚氰胺树脂、纳米 SiO_2 的复合薄膜.其中聚苯胺树脂和防腐涂料的生产技术,已经完成中试,正在走向产业化.聚苯胺作为屏蔽和隐身材料的应用,正在研究和开发之中.我们愿将 20 多年聚苯胺研究的成果献给中国化学会高分子学科委员会成立 50 周年,并以加倍的努力,争取导电高分子以及其它功能高分子领域新的更大的成绩.

REFERENCES

- Shirakawa H, Louis E J, MacDiarmid A G, Chiang C K, Heeger A J. *J Chem Soc, Chem Commun*, 1977, 16: 578 ~ 580
- Su W P, Shrieffer J, Heeger A J. *Phys Rev Lett*, 1979, 42: 1698; *Phys Rev*, 1980, 22: 2099 ~ 2111
- Wang F, Cao Y, Qian R, Zhao X J. *Makromol Chem, Rapid Commun*, 1982, 3: 929 ~ 932
- Cao Y, Qian R Y. *Makromol Chem Rapid Commun*, 1982, 3: 687 ~ 692
- Wang J L, Jing X B, Feng Z L. *Chinese J of Polym Sci*, 1987, 5(4): 308 ~ 315
- Wang J L, Jing X B, Feng Z L. *Chinese J of Polym Sci*, 1987, 5(4): 316 ~ 324
- Jing X B, Wu Y N, Gong X F, Yu H Y, Zhang W G, Wang F S. *Makromol Chem, Rapid Commun*, 1984, 5: 311 ~ 318
- MacDiarmid A G, Chiang J C, Halpern M. *Polym Prep*, 1984, 25: 248
- Wang S L, Wang F S, Ge X H. *Synth Metals*, 1986, 16: 99 ~ 104
- Wang B C, Tang J S, Wang F S. *Synth Metals*, 1986, 13: 329 ~ 334
- Wang B C, Tang J S, Wang F S. *Synth Metals*, 1987, 18: 323 ~ 328
- Tang Jingsong(唐劲松), Wang Lixiang(王利祥), Jing Xiabin(景遐斌), Wang Baochen(王宝忱), Wang Fosong(王佛松). *Chinese J Appl Chem* (应用化学), 1988, 5(4): 12 ~ 16
- Wang Shenglong(王生龙), Wang Fosong(王佛松). *Acta Polymerica Sinica*(高分子学报), 1988, (2): 120 ~ 124
- Tang Jingsong(唐劲松), Wang Lixiang(王利祥), Jing Xiabin(景遐斌), Wang Baochen(王宝忱), Wang Fosong(王佛松). *Acta Polymerica Sinica* (高分子学报), 1989, (2): 188 ~ 192
- Wang Lixiang(王利祥), Wang Fosong(王佛松). *Acta Polymerica Sinica*(高分子学报), 1989, (3): 264 ~ 270
- Li Changzhi(李长志), Wang Baochen(王宝忱), Rao Xiaoguo(饶小国). *Acta Chemica Sinica* (化学学报), 1986, 44: 984
- Wang Fosong(王佛松), Tang Jingsong(唐劲松), Jing Xiabin(景遐斌), Ni Shaoru(倪少儒), Wang Baochen(王宝忱). *Acta Polymerica Sinica*(高分子学报), 1987, (5): 384 ~ 387
- Wang Lixiang(王利祥), Jing Xiabin(景遐斌), Ni Shaoru(倪少儒), Wang Fosong(王佛松). *Science in China, Ser B*(中国科学 B 辑), 1989, (2): 129 ~ 135
- Wang L X, Jing X B, Ni S R, Wang F S. *Science in China, Ser B(Eng)*, 1989, 32(12): 1422 ~ 1429
- Wang L X, Jing X B, Wang F S. *Synth Metals*, 1991, 41: 745 ~ 748
- Wang Lixiang(王利祥), Wang Fosong(王佛松). *Science in China, Ser B*(中国科学 B 辑), 1989, B(9): 897

- 22 Tang J S, Jing X B, Wang B C, Wang F S. *Synth Metals*, 1988, 24(3): 231 ~ 238
- 23 Wang L X, Jing X B, Wang F S. *Acta Chimica Sinica*, Eng Ed, 1989, 1: 53 ~ 58
- 24 Lei Liangcai(雷良才), Zhou Yuqing(周宇清), Jing Xiabin(景遐斌), Tang Jingsong(唐劲松), Wang Fosong(王佛松), Tian Zhongqun(田中群). *Spectroscopy & Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)*, 1991, 11(4): 12 ~ 15
- 25 MacDiarmid A G, Chiang J C, Richter A F, Epstein A J. *Synth Metals*, 1987, 18: 285 ~ 290
- 26 Chiang J C, MacDiarmid A G. *Synth Metals*, 1986, 13: 193 ~ 205
- 27 Menardo C, Nechtschein M, Rousseau A, Travers J P, Hany P. *Synth Metals*, 1988, 25: 311 ~ 322
- 28 Jing Xiabin(景遐斌), Tang Jingsong(唐劲松), Wang Ying(王英), Lei Liangcai(雷良才), Wang Baochen(王宝忱), Wang Fosong(王佛松). *Science in China, Ser B(中国科学 B 辑)*, 1990, (1): 15 ~ 20
- 29 Jing X B, Tang J S, Wang Y, Lei L C, Wang B C, Wang F S. *Science in China, Ser B(Eng)*, 1990, 33(7): 787 ~ 794
- 30 Zhou Yuqing(周宇清), Lei Liangcai(雷良才), Jing Xiabin(景遐斌), Tang Jingsong(唐劲松), Wang Fosong(王佛松), Tian Zhongqun(田中群). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 1992, (4): 438 ~ 443
- 31 Wang L X, Jing X B, Wang F S. *Synth Metals*, 1989, 29: E363 ~ E370
- 32 Wang Lixiang(王利祥), Li Ji(李季), Jiang Hai(姜海), Wang Xianhong(王献红), Jing Xiabin(景遐斌), Wang Fosong(王佛松). *Acta Chimica Sinica(化学学报)*, 1994, 52: 779 ~ 783
- 33 Wang L X, Jing X B, Wang F S. *Synth Metals*, 1991, 41: 739 ~ 744
- 34 Wang L X, Jing X B, Wang F S. *Oxidation Doping of Polyaniline and Its Derivatives*. In: Feng H, Han Y, Huang L, editors. *Polymers and Biomaterials(C-MRS Int Symp Proc)*. North-Holland, Amsterdam: Elsevier Science Publishers BV, 1991, 3: 227 ~ 232
- 35 Wang L X, Jing X B, Wang F S. *Synth Metals*, 1991, 41: 685 ~ 690
- 36 Rong Tingwen(荣廷文), Lin Shenhao(林森浩), Wan Honghe(万洪和), Bao Jingrong(鲍锦荣), Wang Wenming(王汶珉), Sun Jianhua(孙剑华), Jing Xiabin(景遐斌), Wang Lixiang(王利祥), Jiang Hai(姜海). *Nuclear Technology(核技术)*, 1993, 16(12): 710 ~ 714
- 37 Rong T W, Bao J R, Wan H H, Wang W M, Sun J H, Jing X B, Wang L X, Jiang H, Wang F S. *Synth Metals*, 1994, 63(1): 17 ~ 21
- 38 Lin Shenhao(林森浩), Rong Tingwen(荣廷文), Wan Honghe(万洪和), Bao Jinrong(鲍锦荣), Wang Wenmin(王汶珉), Sun Jianhua(孙剑华), Jing Xiabin(景遐斌), Wang Lixiang(王利祥), Fan Hongyou(范洪有). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 1994(1): 48 ~ 54
- 39 Wang Fosong(王佛松), Wang Lixiang(王利祥), Jing Xiabin(景遐斌). *Acta Wuhan Univ (Natural Sci Ed)(武汉大学学报(自然科学版))*, 1993, (6): 65 ~ 73
- 40 Geng Y H, Jing X B, Li J, Wang F S. *Makromol Rapid Commun*, 1997, 18(2): 73 ~ 81
- 41 Cao Y, Li S Y, Xue Z J, Guo D. *Synth Metals*, 1986, 16: 305 ~ 315
- 42 Sun Z C, Wang X H, Wang F S, Jing X B, Sun Z C, Wang X H, Wang F S, Jing X B. *Isomers of tetraanilin*. In: American Chemical Society, editors. *Book of Abstracts, 219th ACS National Meeting*. Washington, DC: American Chemical Society Publisher, 2000. POLY(Part2)-441
- 43 Sun Z C, Jing X B, Wang X H, Li J, Wang F S. *Synth Metals*, 2001, 119(1-3): 399 ~ 400
- 44 Sun Z C, Jing X B, Wang X H, Li J, Wang F S. *Synth Metals*, 2001, 119(1-3): 313 ~ 314
- 45 Zhu K Z, Wang L X, Jing X B, Wang F S. *Macromolecules*, 2001, 34(24): 8453 ~ 8455
- 46 Zhu K Z, Wang L X, Jing X B, Wang F S. *J Mater Chem*, 2002, 12: 181 ~ 187
- 47 Cao Y, Smith P, Heeger A J. *Synth Metals*, 1993, 55 ~ 57: 3514 ~ 3519
- 48 MacDiarmid A G, Epstein A J. *Synth Metals*, 1995, 69: 85 ~ 92
- 49 Wang F S, Jing X B, Wang X H, Dong A J. *Synth Metals*, 1995, 69(1-3): 93 ~ 96
- 50 Wang F S, Jing X B. *Korea Polymer Journal*, 1996, 4(2): 89 ~ 93
- 51 Dong Anjie(董岸杰), Jing Xiabin(景遐斌). *Chinese J Appl Chem(应用化学)*, 1994, 11(4): 62 ~ 65
- 52 Dong A J, Jing X B, Wang W, Feng Z L. *Chinese J of Polym Sci*, 1995, 13(4): 347 ~ 352
- 53 Zhangjinyong(张金勇), Li Ji(李季), Wang Xianhong(王献红), Sun Zaicheng(孙再成), Jing Xiabin(景遐斌), Wang Fosong(王佛松). *Chinese Patent(中国专利)*, 98116978.3. 1998-07-30
- 54 Wang Xianhong(王献红), Sun Zhuxin(孙祖信), Geng Yanhou(耿延候), Ye Zhangji(叶章基), Yu Lei(于雷), Li Ji(李季), Sun Zaicheng(孙再成), Jing Xiabin(景遐斌), Wang Fosong(王佛松). *Chinese Patent(中国专利)*, 97115977.7. 1997-10-25
- 55 Li Ji(李季), Liu Jian(刘健), Lu Jinlong(吕金龙), Wang Xianhong(王献红). *Chinese Patent(中国专利)*, 03121402.9. 2003-03-28
- 56 Wang X H, Wang Y J, Lu J L, Li J, Jing X B, Wang F S. *Polymer Preprints*, 2000, 41(2): 1752
- 57 Wang X H, Lu J L, Li J, Jing X B, Wang F S. *ACS Symposium Series*, 2003, 843: 254 ~ 267
- 58 Wang X H, Li J, Zhang J Y, Sun Z C, Yu L, Jing X B, Wang F S, Sun Z X, Ye Z J. *Synth Metals*, 1999, 102(1-3): 1377 ~ 1380
- 59 Sun Z C, Geng Y H, Li J, Wang X H, Jing X B, Wang F S. *J of Appl Polym Sci*, 1999, 72(8): 1077 ~ 1084
- 60 Geng Y H, Li J, Sun Z C, Jing X B, Wang F S. *Synth Metals*, 1998, 96(1): 1 ~ 6
- 61 Geng Yanhou(耿延候), Wang Xianhong(王献红), Li Ji(李季), Jing Xiabin(景遐斌), Wang Fosong(王佛松). *Chinese Patent(中国专利)*, 96122196.8. 1996-12-25

- 62 Wang X H, Geng Y H, Yu L, Sun Z C, Li J, Jing X B, Wang F S, Lee C J, Rhe S B. *Chem Res Chinese Univ(Eng)*, 1998, 14(3): 309 ~ 314
- 63 Sun Z C, Wang X H, Li J, Zhang J Y, Yu L, Jing X B, Wang F S, Lee C J, Rhe S B. *Synth Metals*, 1999, 102(1-3): 1224 ~ 1225
- 64 Geng Y H, Sun Z C, Li J, Jing X B, Wang F S. *Polymer*, 1999, 40(20): 5723 ~ 5727
- 65 Wang Y J, Wang X H, Li J, Zhao X J, Jing X B, Wang F S. *J Polym Sci, Polym Phys*, 2002, 40(7): 605 ~ 612
- 66 Tang B Z, Geng Y H, Lam J W Y, Li B S, Jing X B, Wang X H, Wang F S, Pakhomov A B, Zhang X X. *Chem Mater*, 1999, 11(6): 1581 ~ 1589
- 67 Tang B Z, Geng Y H, Sun Q H, Zhang X X, Jing X B. *Pure and Appl Chem*, 2000, 72(1-2): 157 ~ 162
- 68 Sun Q H, Lam J W Y, Xu K T, Xu H Y, Cha J A K, Wong P C L, Wen G H, Zhang X X, Jing X B, Wang F S, Tang B Z. *Chemistry of Materials*, 2000, 12(9): 2617 ~ 2624
- 69 Wang Y J, Wang X H, Zhao X J, Jing X B, Wang F S. *Macromol Rapid Comm*, 2002, 23(2): 118 ~ 121
- 70 Wang Y J, Wang X H, Li J, Mo Z S, Zhao X J, Jing X B, Wang F S. *Advanced Materials*, 2001, 13(20): 1582 ~ 1585
- 71 Wang Y J, Liu N J, Lu J L, Liu J, Li J, Jing X B, Wang F S, Wang X H. *Chinese Journal of Polymer Science*, 2003, 21(6): 603 ~ 608

SYNTHESIS, STRUCTURE, PROPERTIES AND APPLICATIONS OF CONDUCTING POLYANILINE

JING Xiabin¹, WANG Lixiang¹, WANG Xianhong¹, GENG Yanhou¹, WANG Fosong^{1,2}

(¹ State Key Lab of Polymer Physics and Chemistry, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022)

(² Chinese Academy of Sciences, Beijing 100864)

Abstract The research progresses in the synthesis, structure, properties and applications of conducting polyaniline (PAn) in Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences are outlined. Starting with the successful synthesis of soluble PAn, some basic chemical and structural issues on PAn were elucidated. A structural model of doped PAn and a doping mechanism of PAn were proposed. In addition to the protonic doping of PAn, iodine oxidative doping, light-assisted oxidative doping and K^+ -implantation reductive doping of PAn were found and reported. Two PAn-based anti-corrosion coatings with polyurethane and epoxy resin as carriers were exploited. By means of the principle of dopant-induced solubility, phosphonic acids with long poly(ethylene glycol) tails were synthesized as the water soluble dopants for PAn, and with the usage of these dopants, the processability of PAn in aqueous systems was realized. The manufacturing technologies of PAn and its anti-corrosion coatings have passed the pilot trials and are being industrialized.

Key words Conducting polymers, Polyaniline, Doping, Anti-corrosion coating