

·研究简报·

一种耐高温聚噻吩膜的电化学合成*

张卓唐洪** 吴旭峰 梁晓 石高全**

(清华大学化学系 北京 100084)

关键词 聚3-[4-(4-戊基-环己基)-苯基]-噻吩, 三氟化硼乙醚, 电化学聚合, 导电高分子, 热稳定性

聚噻吩及其衍生物具有高的电导率、良好的环境稳定性以及易于调控的分子链结构, 因此一直受到人们的广泛关注^[1-3]. 但是, 这类材料的耐温性能较差, 从而将影响其在有机电子器件中的应用.

三氟化硼乙醚溶液(BFEE)是芳香族化合物(如噻吩、苯等)电化学聚合时使用的一种良好电解质, 单体在这一介质中氧化聚合电位较低, 所得到的导电高分子膜具有良好的机械力学性能^[4,5]. 本文中, 我们合成了一种噻吩单体3-[4-(4-戊基-环己基)-苯基]-噻吩(3PhChPeT), 并在BFEE和乙醚(EE)的混合电解液中对其进行了电化学聚合. 该聚合物具有优异的热稳定性, 其分解温度高达500℃.

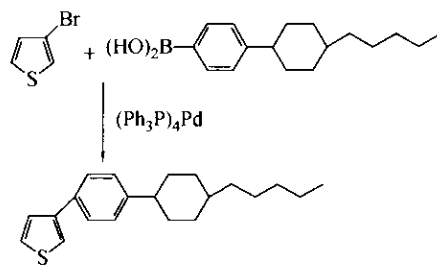
1 主要原料

三溴噻吩(纯度 $\geq 95\%$, 上海), 三氟化硼乙醚(CP, 北京长阳振兴化工有限责任公司), 乙醚(纯度 $\geq 99.5\%$, 北京化工厂), 两者在使用前都重蒸. 四氟化硼四丁基铵(TBATFB, 纯度 $\geq 95\%$, Acros Organics), 使用前真空60℃下干燥24 h.

2 单体的合成

单体3-[4-(4-戊基-环己基)-苯基]-噻吩的合成路线如示意图1所示^[6]. 将4.7 g 3-溴噻吩溶于50 mL 苯, 9 g Na₂CO₃溶于45 mL 水, 9.3 g (4-戊基-环己基)-苯基硼酸溶于60 mL 乙醇+30 mL 苯, 再将这3种溶液倒入200 mL 三口瓶中, 通氮气除氧10 min, 加入1 g 四三苯基磷合钯作催化剂, 在氮气保护下加热回流24 h. 反应完成后, 静置分层, 水相用CH₂Cl₂萃取3次. 合并有机相, 用饱和食盐水洗三次, 无水MgSO₄干燥. 旋蒸除去溶剂,

得到黑色固体, 用CH₂Cl₂溶解, Al₂O₃脱色, 脱色过程中用石油醚淋洗, 得到桔黄色液体. 旋蒸除去溶剂, 得到黄色固体, 用乙醇和石油醚的混合溶剂重结晶, 干燥后得到白色固体粉末4.8 g, 产率为51%. GC-MS: 99.9%, *m/z*: 312 (100). ¹H-NMR (CDCl₃ δ): 0.90 (3H, t), 1.0 ~ 1.55 (13H, m), 1.90 (4H, s), 2.48 (1H, t), 7.22 ~ 7.53 (7H, m).



Scheme 1 Synthesis of 3-[4-(4-Pentyl-cyclohexyl)-phenyl]-thiophene

3 电化学聚合

电化学聚合及电化学性能测试均使用一室三电极体系, 工作电极为铂电极(电极面积为2 cm²), 对电极为不锈钢片(电极面积为3 cm²), 参比电极为Ag/AgCl电极. 电解液是BFEE + EE的混合电解液(体积比为4:1), 单体浓度为7.5 mmol/L, 反应在冰水浴中进行, 以保证反应温度控制在0℃. 聚合采用恒电流法, 通过控制反应时间来控制聚合物膜的生长厚度. 聚合物膜从电极上剥离后经乙醚洗涤后干燥. 去掺杂样品是将聚合物放入25%的氨水中浸泡3天, 然后再依次用去离子水、乙醇、丙酮多次洗涤后70℃下真空干燥24 h. 该样品为紫黑色, 用于红外检测与热重分

* 2005-04-18 收稿, 2005-06-28 修稿; 国家自然科学基金项目(基金号 90401011, 20374034, 50225311)以及国家科委 863 项目(项目号 2003AA311100)资助; ** 通讯联系人, Email: tanghong@tsinghua.edu.cn; gshi@tsinghua.edu.cn

析.

4 仪器设备

电化学聚合及电化学分析是在 EG&G 公司生产的 Model 273 电化学分析仪上进行的. 聚合物的红外光谱用 GX FT-IR 光谱仪 (Perkin-Elmer 公司) 测得, 拉曼光谱用 RM2000 激光显微共焦 Raman 光谱仪 (Renishaw PLC, 英国) 测得, 激发光波长为 633 nm. 荧光光谱是用 Perkin-Elmer 生产的 LS55 荧光光谱仪测得. 热重分析是在美国 TA Instruments 公司生产的 TGA2050 热重分析仪上完成的 (N_2 氛, 20 K/min). 电导率是用常规四电极法测量. 分子量及分子量分布用 HP1100 凝胶色谱仪在 30 $^{\circ}C$ 测得, 溶剂为四氢呋喃, 单分散聚苯乙烯为参照样品. 样品厚度用上海六棱仪器厂生产的 CH-1-ST 型厚度测量仪测得.

5 聚 3-[4-(4-戊基-环己基)-苯基]-噻吩的电化学聚合

图 1 是 2 mmol/L 的 3PhChPeT 在混合电解液中的 CV 曲线, 工作电极和对电极都是不锈钢电极 (1 cm $\times$ 0.5 cm). 从该图第 1 圈电压扫描曲线可以看出, 单体约在 1.1 V 开始氧化聚合, 随着电极扫描圈数的增多, 对应于聚合物的氧化还原电流也不断增大, 说明电极上聚合物的量不断增多. 随着沉积电量的增大, 工作电极附近溶液的颜色从无色变成深蓝黑色, 这是由于单体氧化生成自由基阳离子或自由基阳离子进一步偶合形成低聚物溶解或分散在溶液中造成的. 在恒电流 0.52 mA/ cm^2 下电解聚合 18,000 s (电解电量约为 9.4 C/ cm^2) 所生成的聚合物膜的厚度约为 42 μm , 电导率约为 8.9×10^{-2} S/cm. 该数值比聚(3-苯基噻吩)的电导率 (0.01 S/cm) 高^[7].

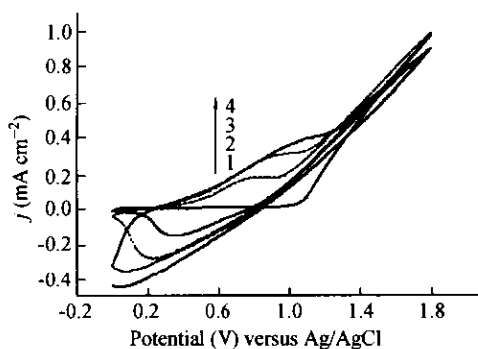


Fig. 1 Cyclic voltammograms of 2 mmol/L 3PhChPeT in BFEE + EE (4:1) solution at a scan rate of 50 mV/s

6 聚 3-[4-(4-戊基-环己基)-苯基]-噻吩的电化学行为

将制得的聚合物 P3PhChPeT 膜在没有单体的 0.1 mol/L TBATFB 的乙腈溶液中进行电化学性质测试, 得到的循环伏安曲线如图 2 所示. 聚合物在 0.3 ~ 1.2 V 区间内有明显的氧化还原峰, 而且循环伏安曲线具有良好的重复性, 说明该聚合物具有良好的电化学稳定性.

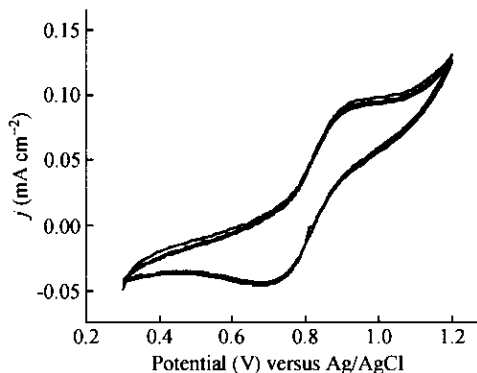


Fig. 2 Cyclic voltammograms of a P3PhCTPeT film coated Pt electrode in acetonitrile + 0.1 mol/L TBATFB at a potential scan rate of 100 mV/s

7 光谱分析

图 3 是经过 25% 氨水去掺杂后的聚合物 P3PhChPeT 膜的透射红外光谱 (a) 和未去掺杂聚合物的拉曼光谱 (b). 红外光谱中, 3056 cm^{-1} 和 3023 cm^{-1} 处是噻吩的振动峰, 2918 cm^{-1} 和 2846 cm^{-1} 处是末端烷基链中 CH_2 的 C-H 伸缩振动峰, 2952 cm^{-1} 和 2869 cm^{-1} 处 CH_3 的 C-H 伸缩振动峰, 1612 cm^{-1} 、1506 cm^{-1} 和 1446 cm^{-1} 处是苯环骨架振动峰, 823 处是 2,3,5-三取代噻吩的

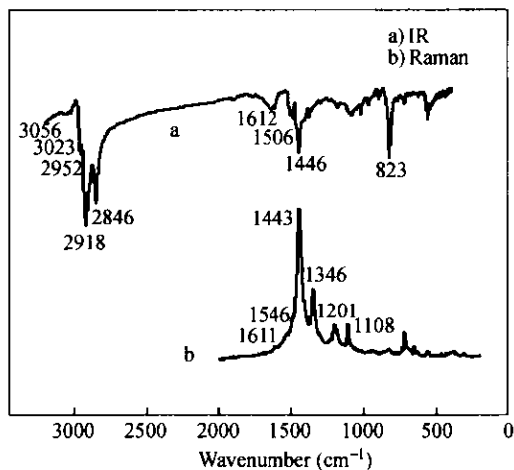


Fig. 3 FT-IR spectrum and Raman spectrum of a P3PhChPeT film

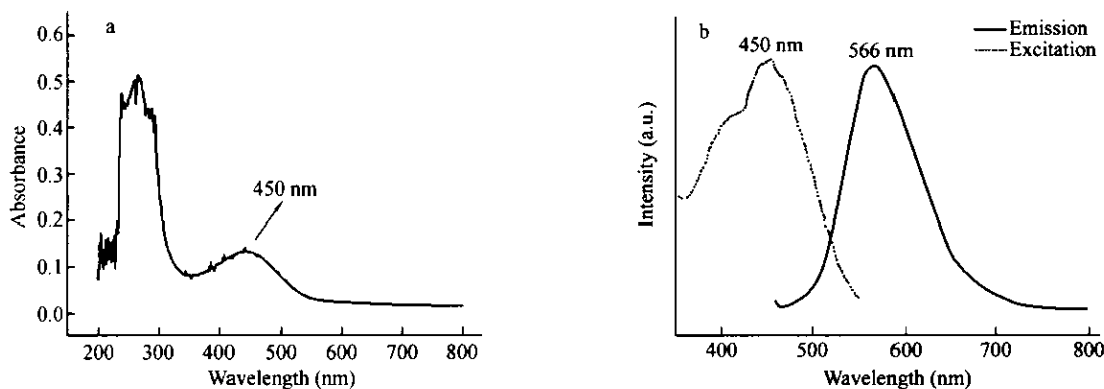


Fig.4 UV-Vis spectrum (a) and fluorescence spectra (b) of dedoped P3PhChPe dissolved in THF

C—H 平面外振动的特征吸收^[8].

聚合物拉曼光谱(图 3 b)中 1611 cm^{-1} 、 1546 cm^{-1} 处对应的苯环 C=C 伸缩振动,而 1443 cm^{-1} 对应于聚合物主链中醌式结构中 $C_\alpha=C_\beta$ 的对称伸缩振动峰, 1346 cm^{-1} 谱带是主链环上的 $C_\beta-C\beta'$ 的伸缩振动, 1201 cm^{-1} 处显示的是主链环间 $C_\alpha-C_\alpha'$ 面内伸缩振动,而 1108 cm^{-1} 处的尖峰是 $C_\beta-H$ 面内摇摆振动.上述光谱结果表明单体经过噻吩环的 2,5 偶合生成了聚合物^[7].

图 4(a)是去掺杂的聚合物 P3PhChPeT 膜的紫外-可见光谱.聚合物在 450 nm 附近有一个宽峰,说明形成了共轭聚合物长链.GPC 实验(THF 为溶剂)测得聚合物的数均分子量(M_n)为 3400 g/mol ,分散系数(D_n)为 1.23.将聚合物溶于 THF,测得其激发光谱谱峰在 450 nm (图 4b),而发射光谱是一个宽的单峰,峰值在 566 nm .

8 热重(TGA)

图 5 是去掺杂后的聚 3-[4-(4-戊基-环己基)-苯基]-噻吩膜(a)和单体 3-[4-(4-戊基-环己基)-苯基]-噻吩(b)的热失重(TGA)图.从该图中可以看出单体的分解温度约为 200°C , 270°C 时几乎完全分解.而聚合物的分解温度在 500°C 以上.这

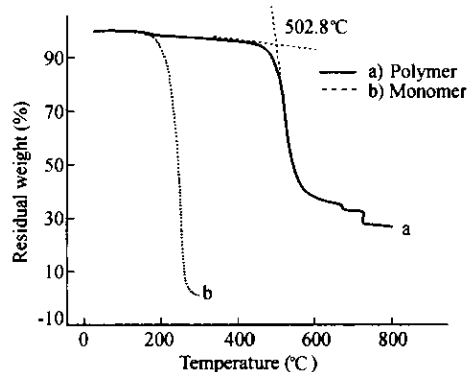


Fig.5 TGA curves of 3PhChPeT and a P3PhChPeT film

一温度比聚(3-甲基噻吩)要高 200°C 以上^[9],甚至超过聚苯^[10].这可能是由于该聚合物带有介晶基团侧链,从而增强了分子链间的相互作用.进一步深入的工作还在进行中.

综上所述,合成了一种导电高分子聚 3-[4-(4-戊基-环己基)-苯基]-噻吩.掺杂态的聚合物呈黑色,电导率约为 $8.9 \times 10^{-2}\text{ S cm}^{-1}$,去掺杂态的聚合物呈紫黑色.聚合物具有优异的电化学稳定性和热稳定性,分解温度高达 500°C ,这是目前报道的热稳定性最好的聚噻吩衍生物材料.

REFERENCES

- 1 Qiao Xiuying(乔秀颖), Sun Zaicheng(孙再成), Zhao Xiaojiang(赵晓江), Wang Xianhong(王献红), Zhang Hongfang(张宏放), Mo Zhishen(莫志深). *Acta Polymerica Sinica*(高分子学报), 1999, (6): 649 ~ 655
- 2 Roncali J. *Chem Rev*, 1992, 92: 711 ~ 738
- 3 Zhang Zhipan(张志攀), Shi Gaoquan(石高全), Wu Xufeng(吴旭峰), Qu Liangti(曲良体). *Acta Polymerica Sinica*(高分子学报), 2004, (1): 140 ~ 144
- 4 Shi G Q, Jin S, Xue G, Li C. *Science*, 1995, 267: 994 ~ 996
- 5 Shi G Q, Li C, Liang Y Q. *Adv Mater*, 1999, 11: 1145 ~ 1147
- 6 Miyaura N, Suzuki A. *Chem Rev*, 1995, 95: 2457 ~ 2483
- 7 Zhang Z P, Shi G Q. *J Electroanal Chem*, 2004, 569: 197 ~ 202
- 8 Sato M, Tanaka S, Kaeriyama K. *Makromol Chem*, 1989, 190: 1233, 1241 ~ 1241
- 9 Chen Feng'en(陈凤恩), Zhang Jiaxin(张家鑫), Fu Mingxiao(傅明笑), Shi Gaoquan(石高全). *Chin Sci Bull*(科学通报), 2002, (12): 905 ~ 907
- 10 Li C, Chen F E, Shi G Q, Xu J K, Xu Z J. *J Appl Polym Sci*, 2002, 83: 2462 ~ 2466

ELECTROSYNTHESIS OF A POLYTHIOPHENE DERIVATIVE WITH HIGH THERMAL STABILITY

ZHANG Zhuo, TANG Hong, WU Xufeng, LIANG Xiao, SHI Gaoquan

(*Department of Chemistry, Tsinghua University, Beijing 100084*)

Abstract Poly3-[4-(4-pentyl-cyclohexyl)-phenyl]-thiophene (P3PhChPeT) films have been electrochemically synthesized by direct oxidation of 3PhChPeT in the mixed electrolyte of boron trifluoride diethyl etherate (BFEE) and ethyl ether (EE) (4:1, by volume). The oxidation potential of the monomer was measured to be 1.1 V (versus Ag/AgCl). P3PhChPeT in dedoped state is soluble in usual organic solvents such as tetrahydrofuran and chloroform, etc. The structure of the polymer films was studied by infrared, Raman and UV-visible spectroscopies. The molar mass of the polymer was measured to be about 3400 g/mol with polydispersity of 1.23. The fluorescent spectra showed a single broad band at 566 nm with excitation at 450 nm. The thermal analysis result indicated that this polymer had a high thermal stability with a decomposition temperature higher than 500 °C.

Key words Poly3-[4-(4-Pentyl-cyclohexyl)-phenyl]-thiophene, Boron trifluoride diethyl etherate, Electrochemical polymerization, Mesogenic phase, Conjugated polymer, Thermal stability