

酸浓度对苯胺聚合及所得产物的结构与性能的影响*

唐劲松 王利祥 景遐斌 王宝忱 王佛松

(中国科学院长春应用化学研究所, 长春)

摘 要

本文研究了聚合溶液中酸浓度对苯胺的化学聚合行为及所得产物导电性能的影响。并用 FTIR、元素分析及 XPS 等手段表征了不同条件下获得的聚合物分子链结构。

关键词 聚苯胺、聚苯胺的红外光谱、有机导体

聚苯胺(PAn)是目前导电高分子中较为引人注目的研究对象。有关聚苯胺的合成、结构及性能等方面的研究均有文献报道^[1-3]。我们的工作表明^[4], 聚合溶液的酸浓度对苯胺的聚合及所得产物的结构及性能影响较为明显, 但未进行系统研究。本文较系统地研究了苯胺在不同酸浓度下的聚合行为, 并运用 FTIR、XPS 及元素分析等方法表征了所得产物的分子链结构。

实 验 部 分

PAn 的合成和后处理按文献[5]进行, 其中苯胺浓度为 0.5M, 氧化剂 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 浓度为 0.25M, 根据需要改变盐酸的浓度。所获得的聚合物呈粉末状, 在 $100\text{kg}/\text{cm}^2$ 压力下压成一定厚度的试片, 用四探针法或高阻计测定电导率, 以 THF 萃取粉末状聚合物, 得可溶性 PAn。用溶液涂膜法, 在 DIGILAB FTS-20E 型富里叶变换红外光谱仪上测定红外光谱。XPS 测量直接使用粉末样品, 在 VG ESCALAB MKII 上进行。元素分析使用 CARLO ERBA MOD 1106 型元素分析仪。

结 果 与 讨 论

1. 酸浓度对苯胺聚合的影响

图1给出了在不同盐酸浓度下所得聚合物的收率及电导率。可见, 酸浓度的影响可划分为三个不同的区域: 低酸浓度区 (0.001—0.4M); 中等酸浓度区 (0.5—4M); 高酸浓度区 (5—8M)。在低酸浓度区, 其产物电导率和收率随酸浓度升高而增大; 在中等酸浓度区, 电导率及聚合物收率基本不随酸浓度的改变而改变; 而在高酸浓度区, 其电导率及聚合物收率随酸浓度的升高而下降。实验表明, 在低酸浓度下所得产物用高酸浓度的水溶液掺杂时, 尽管其表观掺杂率可由 7% 左右提高至 28%, 但其电导率并无明显提高。

* 国家自然科学基金资助项目; 本刊 1987 年 4 月 27 日收到。

聚合物的颜色随 HCl 的浓度不同分别为: 灰黑色 (0.001—0.2M)、墨绿色 (0.4M)、深绿色 (0.5—4M)、兰绿色 (5—7M)、浅绿色 (7.5—8M)。以上实验现象说明, 在不同酸浓度区域内, 苯胺聚合的机理不同, 所得聚合物的结构各异。

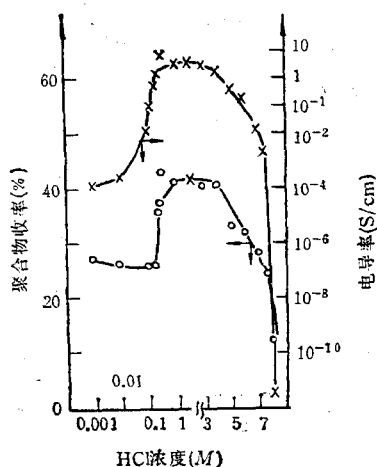


图1 盐酸浓度对聚合物收率及电导率的影响

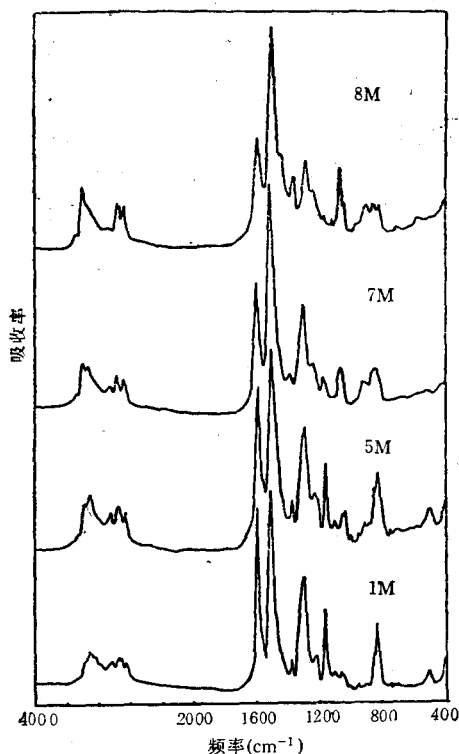


图2 在中、高酸浓度下所得本征态可溶聚合物红外光谱

2. 中、高酸浓度下所得聚苯胺

图2给出了在中等及高酸浓度下所得本征态聚合物的红外光谱。由图可见, 随着 HCl 浓度的增加, 红外光谱发生了以下变化: (1) 1587cm^{-1} 峰对 1510cm^{-1} 峰的相对强度逐渐下降; (2) 1315cm^{-1} 峰的强度也逐渐下降, 在 HCl 浓度为 7—8M 之间变化最明显; (3) 1160cm^{-1} 峰下降, 在 HCl 浓度为 5—7M 之间变化最明显; (4) 1060cm^{-1} 峰逐渐增强, (5) 原来峰位在 830cm^{-1} 的吸收带, 形状和位置发生变化, 最后变成了 895 、 850 及 830cm^{-1} 等一组小峰; (6) 3380cm^{-1} 相对增强, 3170cm^{-1} 峰相对减弱。以上这些峰的归属, 已在另文中专门讨论^[6], 这里不赘述, 只须指出以下几点: (a) 以上 (1)、(2)、(3)、(6) 项的变化, 对应着聚合物链上醌环 (Q) 结构的减少, 苯环 (B) 结构的增加; (b) (4)、(5) 项的变化, 对应着苯环 1, 4-取代结构的显著减少和 1, 2, 4-取代结构的显著增加。另外, 在这些光谱中观察到很弱的 1, 2-取代峰 960 和 740cm^{-1} 。所以在 1MHCl 体系中获得聚苯胺中, 分子链以芳环的 1, 4-连接方式为主, 其 B 式结构与 Q 式结构同时存在。元素分析结果 (见表 1) 表明: 掺杂态和本征态各元素的相对组成分别为 $\text{C}_{24}\text{H}_{18.1}\text{N}_{4.0}(\text{HCl})_{1.72}(\text{H}_2\text{O})_{1.8}$ 和 $\text{C}_{24}\text{H}_{17.7}\text{N}_{3.9}$, 同 B/Q = 3:1 的理论值 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$) 相吻合。随溶液酸浓度增加, Q 式结构减少, 苯环的 1, 2 及 1, 2, 4-取代的结构逐渐增多。

为了考察苯环取代方式变化的原因，我们用元素分析和 XPS 方法测定了 PAn 中 Cl 元素的变化。图 3 给出了 XPS 的测定结果。结合能为 198.2eV 的峰经 NH₄OH 处理明显下降，说明它与掺杂的 Cl⁻ 有关。而 201.2eV 的峰随聚合溶液酸浓度增大而增强，且不随 NH₄OH 处理而变化，可认为共价 Cl 原子的贡献。元素分析说明(见表 1)，经过 NH₄OH 反掺杂的样品仍然含有相当高的氯含量，这只能是 HCl 加成反应的结

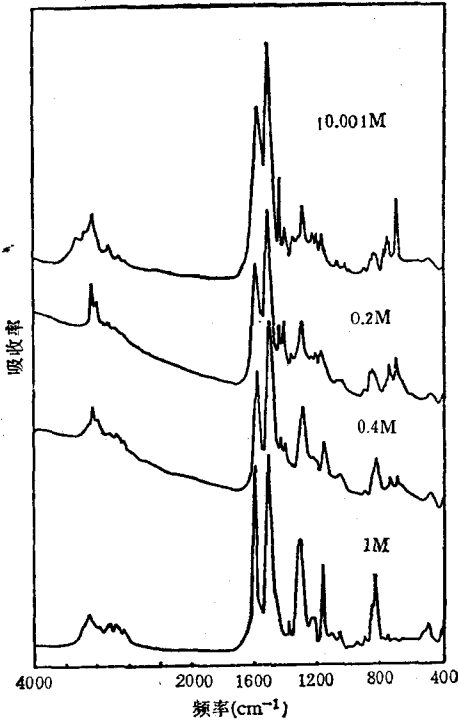
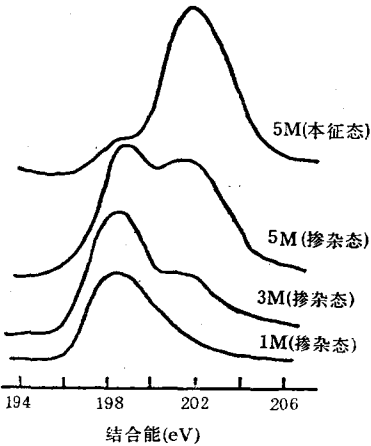


图 3 不同盐酸浓度下所得聚合物的 Cl_{2p_{3/2}} XPS 谱

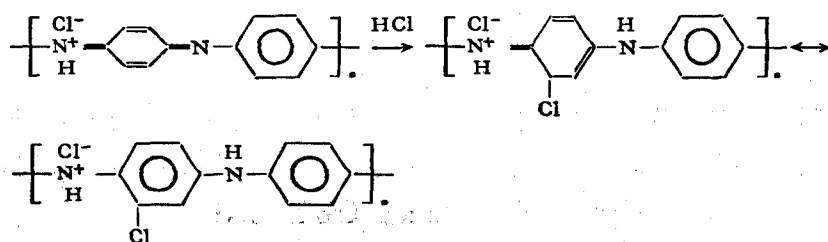
图 4 低酸浓度下所得本征态聚合物的红外光谱

果。实验还表明：当氧化剂用量越高时，在相同 HCl 浓度下产物中 Cl 的含量越大。因此，我们认为 Cl 的引入是 HCl 对醌式结构的 1,4 加成：

表 1 聚合溶液的酸浓度对所得产物的元素含量及掺杂率的影响

[HCl] (M)	状 态	含 量 (%)				表观掺 杂率 ¹ (%)	真实掺 杂率 ¹ (%)	电导率 (Scm ⁻¹)
		C	H	N	Cl			
1	D ² UD ²	61.77	5.03	12.03	12.95	42.5	39.6	5.5
		78.38	4.80	14.85	1.11			
3	D UD	60.82	5.00	11.80	13.86	46.2	39.6	5.2
		73.01	4.39	14.46	2.39			
5	D UD	57.27	4.42	10.84	19.05	67.5	37.5	5.8×10 ⁻¹
		68.47	4.01	13.60	10.12			
7	D UD	49.79	2.97	9.52	25.84	105.3	15.1	1.3×10 ⁻²
		52.97	2.93	10.14	23.55			
8	D UD	45.97	2.07	9.28	33.08	145.9	3.9	5.8×10 ⁻¹²
		40.90	1.76	8.44	28.64			

1. 掺杂率 = $\frac{[Cl] \times 6}{[C]} \times 100\%$; 2. D: 掺杂态, UD: 本征态



考虑到苯环上Cl取代的可能性,用掺杂态的Cl含量计算的掺杂率^[3]必须进行校正,应扣除HCl加成的贡献。表1列出了校正前后的掺杂率。经校正后的掺杂率与样品的电导率数据是一致的。

3. 低酸浓度下所得聚合物

图4示出在低酸浓度下所得本征态聚合物的红外光谱。由图可见,随酸浓度的降低:(1)代表N=N顺式和反式伸缩振动的吸收峰1450和1420 cm^{-1} 逐渐增强;(2)代表Q式结构的吸收峰1587及1315 cm^{-1} 逐渐降低;(3)在苯环CH面外变角振动频率范围内,代表1,4-取代的830 cm^{-1} 峰逐渐降低,而代表1,3-取代的760及695 cm^{-1} 吸收峰逐渐增强;同时,在其C—H面内变形振动区域内,出现了一组弱峰,也表示苯环取代方式的变化。因此,可以认为,在低酸性条件下,所得聚合物含有一定量的偶氮基团及苯环1,3-连接的结构单元,且随酸浓度降低二者的含量升高。值得一提的是,当聚合溶液HCl浓度为0.4M时,所得产物的红外光谱中,已可明显地观察到N=N的伸缩振动及苯环的1,3-取代的特征吸收,但此产物的电导率仍可达3S/cm,与导电性最佳的PAn是同一数量级。

综上所述,HCl浓度在0.5—4M范围所得PAn电导率和聚合物收率最高,分子链中含有苯环和醌环结构,大致比例为3:1,芳环之间是1,4连接。HCl浓度过低或过高,芳环之间非1,4连接增加,出现偶氮结构和氯原子在芳环上的取代,从而使电导率下降。

参 考 文 献

- [1] Genies, E. M., Tsintavis, C., *J. Electroanal. Chem.*, 1986, 200, 127.
- [2] Baochen Wang, Jinsona Tang, Fosong Wang, *Synth. Metals*, 1987, 18, 323.
- [3] Chiang, J. C., MacDiarmid, A. G., *Synth. Metals*, 1986, 13, 193.
- [4] 王生龙,王佛松,高分子学报,1988(2),120.
- [5] 王佛松,唐劲松,景遐斌,倪少儒,王宝忱,高分子学报,1987(5),384.
- [6] Jinsong Tang, Xiabin Jing, Baochen Wang, Fosong Wang, *Synth. Metals*, 1988, 24, 231.

THE EFFECT OF ACID CONCENTRATION ON THE ANILINE POLYMERIZATION AND THE CHARACTERIZATION OF POLYMERS OBTAINED

TANG Jinsong, WANG Lixiang, JING Xiabin,

WANG Baochen and WANG Fosong

(Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica, Changchun)

ABSTRACT

The effect of acid concentration on the aniline polymerization and on the structure and properties of polymers obtained have been investigated using FTIR, XPS and elemental analysis. The conductivity and structure of the polymers depend on the acid concentration of the polymerization solution. In medium concn. of 0.5—4 M, polymer having high conductivity and mainly 1,4-substituted benzen ring structure is obtained with high yield. In low concn. (0.001—0.4 M), the contents of azo-group and 1,3-substituted benzen ring increase with decreasing acidity. When HCl concn. is higher than 5 M, the conductivity and the content of quinoid-units decrease and 1,4-addition of HCl to the quinoid-units is observed.

Key words polyaniline, IR spectra of polyaniline, organic conductor