

热处理对聚噻吩结构性质的影响*

莫志深 张宏放 杨玲 刘淑莹 王佛松

(中国科学院长春应用化学研究所, 长春)

CHEN, J., SCHAEFER, H., LIU, Z. X. and HEEGER, A. J.

(Institute for Polymers and Organic Solids, University of California, Santa Barbara, California 93106, USA)

摘 要

用 WAXS、FTIR、TGA 方法研究了在氮气和空气中热处理聚噻吩 (PT) 某些结构性质。氯仿不溶分子量较高样品 (PT₂) 热稳定性高于氯仿可溶低分子量样品 (PT₁)。PT₂ 在氮气中 380℃ 热处理 30 分钟, 结晶度和相干长度都明显增加, 可获得多于 11 个结晶衍射线。PT₁ 只能在较低温度下热处理, 晶性无明显改善。结晶度低分子量大的样品, 有利于掺杂进行。掺杂后得到较高的导电率。给出了热处理及掺杂前后的 FTIR 谱的解释与归属, 热处理后 688、831—833cm⁻¹ 明显减弱; 经掺杂后出现了五个新吸收带: 1016—1024、1105—1110、1196—1201、1323 和 1632cm⁻¹。

关键词 聚噻吩、热处理、结晶度、相干长度、掺杂、导电率、广角 X-射线衍射

在导电聚合物的研究领域里, 聚噻吩 (PT) 是近年来引起广泛注意的一种新的共轭聚合物。它可以用化学或电化学方法合成^[1]。结构上, 它可视为 SP²Pz 杂化碳链(图 1a), 稍类似于顺式聚乙炔, 但前者含有硫原子与邻近碳原子形成共价键, 构成稳定杂环。有趣的是, 它的两种共轭价键在能量上是不等价的(图 1b)。经掺杂后, 其导电率可由绝缘体到导体范围内变化^[2]。对化学法合成的 PT, 作者已指出在升温下热处理, 其结晶度明显增加, 随着相干长度增长, 高分子链长也增长^[3]。本文拟对热处理后 PT 的某些结构、性质进行研究。

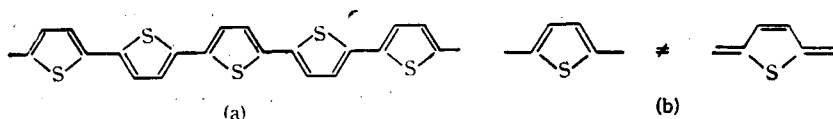


图 1 (a) 聚噻吩化学结构; (b) 聚噻吩中两个不等价的噻吩环

* 1986 年 7 月 17 日收到。

实 验 部 分

1. 样品制备

用 2, 5-二碘代噻吩, 经过渡金属催化脱卤制备聚噻吩^[1]. 聚合样品经甲醇-盐酸沉淀后, 相继用甲醇、氯仿、THF 和氯苯抽提. 氯仿可溶部分重量约占最后产物的 15% (低分子量部分简称为 PT₁); 氯苯不溶部分产物(分子量较高部分简称为 PT₂), PT₁ 级分聚合物的某些结构性质, 已有报道^[4]. 本工作重点研究 PT₂ 级分. PT₂ 级分经元素分析: C 56.71; H 2.63; S 37.05; I 3.17; Mg 49 ppm; Ni 51 ppm. 由 2, 5-二碘代噻吩化学合成聚噻吩, 其链端必含有一个碘原子, 因此, 可由存在于聚合物中碘含量, 推算出聚合物平均链长会有 ~48 个噻吩环 (~192 个碳原子). ESR 谱说明样品具有非常小的不配对自旋, FTIR 给出了清晰噻吩环吸收谱(图 4).

2. 裂解质谱分析

PT₂ 样品的裂解质谱, 是在 VG 公司生产的 7070 正几何双聚焦质谱仪及其附件居里点直接裂解装置上进行的. 电子能量为 18eV, 裂解丝温度 610°C, 电离室温度约 200°C.

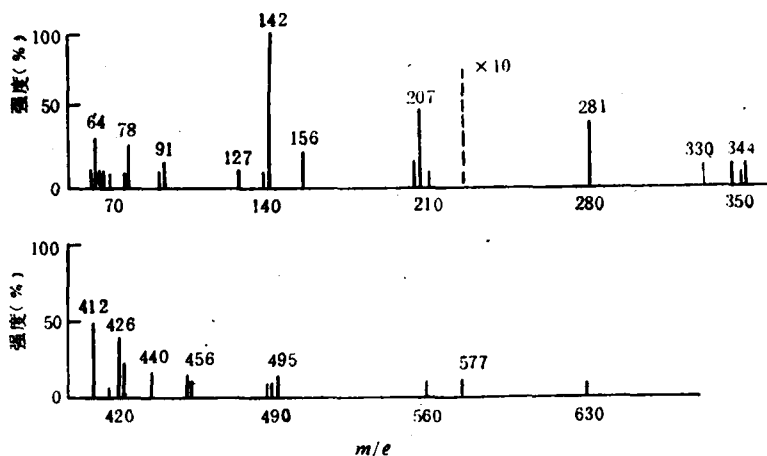


图 2 PT₂ 的裂解质谱图

从裂解产物质谱(图 2)中明显看到碘 127⁺ 及碘的烷基化合物, 如 CH₃I 142⁺, C₂H₅I 170⁺, C₄H₉I 184⁺ 存在. 同时可看到, 噻吩环聚合体如: 四聚体 330⁺, 五聚体 412⁺ 及聚噻吩链与烷基相联结构 (I) 等存在, 这些结果确认了聚噻吩链的形式.

3. 热处理

将暗红色粉末样品压入铝制样品中进行热处理后供 X-射线测试用. IPT₂ 级分样品热处理分别在干燥氮气保护下和干燥空气中于 200°C、250°C、300°C、330°C 和 380°C (仅在氮气中) 恒温 30 分钟, 再缓慢降至室温. PT₁ 级分因其热稳定性较差(见后), 故只能在氮气中于 150°C 热处理 30 分钟.

4. X-射线测量

所用 X-射线衍射仪, 其样品台及探测器可分别进行独立旋转. 测角计型号为 Huber 430/440, 角度分辨为 0.001°. X-射线管工作电压 40 千伏, 工作电流 25 毫安, 整个系统

使用台式 HP-85 计算机进行控制和执行数据采集。

5. 掺杂

分别把热处理前后样品暴露到掺杂剂 AsF_5 蒸气中 ($\sim 300\text{mmHg}$, 20min), 之后抽真空 40 分钟, 移去过剩的掺杂剂, 如此反复 4 次以上。

6. FTIR

红外测量使用 IBM (Bruker) IR/98 型付氏变换红外光谱仪。样品用 KBr 稀释到 0.3% (重量) 浓度, 压成一个小圆片, 呈暗红色半透明, 供测量用。

结果与讨论

图 3 比较了热处理前后 PT_1 和 PT_2 热重分析曲线。从图 3 可知, 氯仿不溶 PT_2 级分热稳定性大大高于氯仿可溶 PT_1 级分。 PT_2 在氮气中, 当温度为 300°C , 30 分钟时失重 $\sim 4\%$ 见图 3(3)。这时在热处理器壁上观察到碘升华颜色, 此重量已超过元素分析碘在聚合物中含量 (3.17%)。这可能是 PT_2 中仍有低分子量聚合物热分解所致。到 380°C 时聚合物失重达 $\sim 7\%$ 。可见该聚合物的实际分解上限温度在 $\sim 400^\circ\text{C}$ 左右。但经热处理后, 该聚合物热稳定性大大提高。在 480°C 时, 失重仅达 $\sim 5\%$, 见图 3(4)。与之对应的 PT_1 热稳定性稍差, 在 260°C 时失重为 $\sim 4\%$, 300°C 时 $\sim 11\%$, 图 3(1), 与 PT_2 相似, PT_1 热处理后 (150°C , 30 分钟), 热稳定性得到改善, 350°C 时失重 $\sim 5\%$, 见图 3(2)。

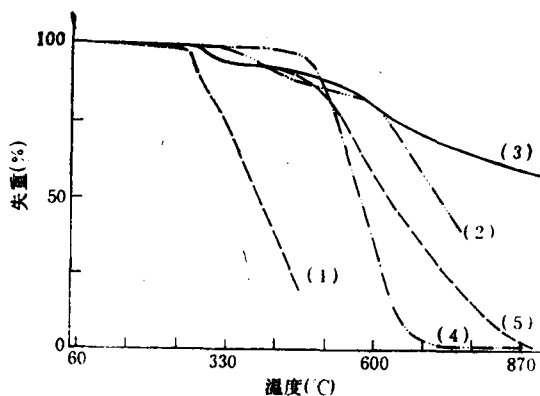


图 3 聚噻吩热失重曲线

在氮气中: (1) PT_1 热处理前; (2) PT_1 在 150°C 热处理 30 分钟后; (3) PT_2 在热处理前; (4) PT_2 在 380°C 热处理 30 分钟后 (5) PT_2 在空气中热处理前

表 1 列出了 PT_1 和 PT_2 热处理前后所能观察到的 X-射线衍射条数目。对 PT_1 样品热处理前后都只能测得 5 个面间距值 (表 1)。相反, 对 PT_2 未处理样品也测得 5 个面间距值, 但经 380°C 热处理, 则可观察到多于 11 个结晶衍射线条 (表 1)。后者数据为我们确定该聚合物链堆砌方式及其晶体结构提供了有利条件。在研究 PT_2 晶体结构时, 作者已指出此聚合物属单斜或正交晶系^[3], 每个单胞含有两个聚合物链, 聚合物链轴是 C 方向, 伸展链构象。噻吩单元硫交替分布在链两侧, 图 (1a), 链重复单元为 (II)。应强调指出, 若噻吩环硫原子只分布在链一侧 (III)。重复单元为 (IV), 这将导致聚合物链弯曲,

表 1 PT X-射线衍射数据

序号	PT ₁ (未热处理)		PT ₁ (氮气中, 150℃ 30分钟)		PT ₂ (未热处理)		PT ₂ (氮气中, 380℃ 30分钟)		$d(\text{\AA})$ 计算值
	$2\theta(^{\circ})$	$d(\text{\AA})$ 观察值	$2\theta(^{\circ})$	$d(\text{\AA})$ 观察值	$2\theta(^{\circ})$	$d(\text{\AA})$ 观察值	$2\theta(^{\circ})$	$d(\text{\AA})$ 观察值	
1	19.60	4.529	19.61	4.527	19.65	4.518	19.73	4.500	4.520
2	23.00	3.867	23.10	3.851	22.81	3.899	22.74	3.910	3.894
3	28.15	3.170	28.18	3.167	28.00	3.187	27.98	3.189	3.187
4	—	—	—	—	—	—	34.60	2.593	2.614
5	38.25	2.353	38.25	2.353	38.32	2.349	38.28	2.351	2.351
6	—	—	—	—	—	—	41.92	2.155	2.162
7	44.48	2.037	44.48	2.037	—	—	44.98	2.015	2.039
8	—	—	—	—	49.80	1.831	48.24	1.887	1.896
9	—	—	—	—	—	—	49.57	1.839	1.837
10	—	—	—	—	—	—	52.03	1.760	1.767
11	—	—	—	—	—	—	57.60	1.600	1.594

表 2 热处理温度对 PT₂ 的 X_{cr} 和 ξ 影响*

热处理温度(℃)	空气中		氮气中	
	$X_{cr}(\%)$	$\xi(\text{\AA})$	$X_{cr}(\%)$	$\xi(\text{\AA})$
室温	38	94	37	98
200	45	110	43	112
250	49	122	46	128
300	54	131	52	142
330	~30	—	54	150
380	—	—	56	174

* X_{cr} , ξ 计算方法见[3].表 3 PT₂ 最强衍射晶面 (110) 与热处理温度关系

热处理温度	空气中			氮气中		
	$d(\text{\AA})$	校正后强度	半高宽($^{\circ}$)	$d(\text{\AA})$	校正后强度	半高宽($^{\circ}$)
室温	4.518	309	0.97	4.518	300	0.96
200	4.475	519	0.82	4.521	520	0.81
250	4.483	653	0.78	4.523	525	0.73
300	4.484	724	0.71	4.525	675	0.66
330	4.496	~200	—	4.530	700	0.60

形成螺旋链构象,与测得的 c 方向长度及聚合物密度值相违。表 2 指出,在空气及氮气中不同热处理温度下,PT₂ 的结晶度 (X_{cr}) 及相干长度 (ξ) 随热处理温度增加而增加。从表 2 可知,在 300℃ 前,两种气氛中大致相同。330℃ 以后,PT₂ 在空气中明显降解, X_{cr} 急剧下降。表 3 结果说明在空气中,热处理后测得 d 值较在氮气中小,这可能是聚合物内碘在空气中较在氮气中更易失去(可从下面 FTIR 结果得到证实)。应该指出,随热处理温度增加,最大结晶反射面 110 衍射强度明显增加,说明聚合物侧向有序性增加,聚合物

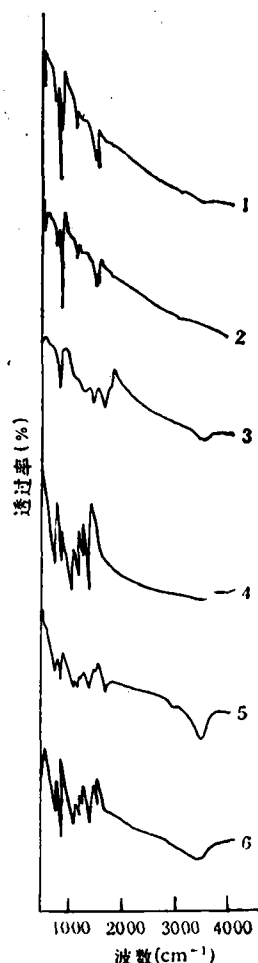
表 4 热处理对 PT₂ 的掺杂浓度和导电率影响

样品处理温度	$X_{cr}(\%)$	掺杂浓度(AsF ₅ , 克分子%)	导电率 $\sigma(\text{scm}^{-1})$
未处理未掺杂	—	—	1.4×10^{-10}
未掺杂在 N ₂ 中 300℃	—	—	2.3×10^{-9}
掺杂未处理	37	22	22.7
掺杂在 N ₂ 中 300℃	52	10	7.7
掺杂在 N ₂ 中 380℃	56	7	~1.0

晶性得到改善。然而 PT₁ 经 150℃ 在氮气中热处理 30 分钟后, 晶性无明显改善。X_{cr} 从 28% 增至 31%, 再提高热处理温度, X_{cr} 下降。故前面提到 PT₁ 经热处理后, 热稳定性提高, 可能是更低的低分子量部分分解之故, 并非晶性改善所致。

表 4 列出了热处理前后 PT₂ 经电子受体 AsF₅ 掺杂后电导率的变化。可以看到, 尽管热处理有利于聚合物的结晶, 使聚合物固有导电性增加, 如高反式聚乙炔 X_{cr} 高达 81%^[6], 比一般合成晶性聚合物高得多, 这就是聚乙炔经掺杂后具有金属导电性的内因。但表中给出的结果则表明, 氯仿不溶 (PT₂) 样品均系在同样条件下掺杂, 掺杂后具有良好的导电性, 但未经热处理样品掺杂剂浓度远高于热处理后样品。结晶度高的样品, 掺杂剂浓度大小直接影响聚合物导电率的高低。表面看来结晶好的样品, 不利于掺杂进行, 即非晶区越大越有利于掺杂的进行。然而初步结果也已表明, 同样掺杂条件下, PT₂ 较 PT₁ 易于进行。似乎是分子量高样品更有利于掺杂的进行。由此可见, 仅从结晶性去考虑掺杂的进行是不够的。高聚物热处理过程中聚合物结构变化是一个非常复杂的过程, 可能存在某些支配因素, 尚待进一步弄清。

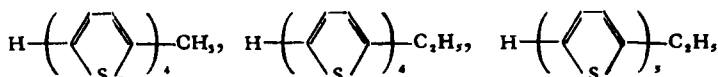
PT₂ 热处理前后及掺杂后主要红外吸收带与其归属列于表 5。PT_{AsF} 后数码表示掺杂剂在每个噻吩环中的克分子数目。787cm⁻¹ 强吸带为 2,5-二代噻吩及聚(2,5-噻吩) C—H 面外形变振动。688cm⁻¹ 很可能是由于 C—H 形变振动吸收。1041cm⁻¹, 1069cm⁻¹ 是聚(2,5-噻吩) C—H 面内形变吸收。1439cm⁻¹, 1489cm⁻¹ 是由 2,5-二代噻吩环拉伸振动引起 (图 4)。上述 PT₂ 各基本吸收带与文献 [5] 报道大致相同。尚少见诸报道的 830—833cm⁻¹ 吸收带很可能是由聚合物端基 C—I 吸收引起。经处理后样品较未处理样品的 688cm⁻¹, 830—833cm⁻¹ 吸收带明显减弱 (图 4)。这是由于受热聚合物中

图 4 热处理前后及掺杂 AsF₅ 的 PT 红外吸收谱

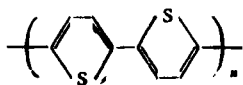
这是由于受热聚合物中

表 5 热处理及掺杂 PT₂ 的红外谱带位置及其归属

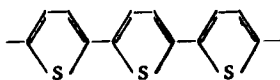
编号	样品处理	C—H 面外	C—I 吸收	C—H面内	环拉伸	环拉伸	C—H 拉伸	掺杂后新的吸收带
1	PT ₂	688, 787	831	1041, 1069	1222	1439, 1489	3060	—
2	PT ₂ (氮气中, 300℃, 30分钟)	690, 786	833	1045, 1068	1218	1438, 1489	3060	—
3	PT ₂ (空气中, 300℃, 30分钟)	很弱, 787	830 (很弱)	—, 1070	1225	1425, 1489	很弱	—
4	PT ₂ , AsF ₆ -0.22(未处理)	700, 787	—	—, —	—	1439, 1489	很弱	1061, 1105, 126 1323, 1635
5	PT ₂ , AsF ₆ -0.10 (氮气中, 300℃, 30分钟)	700, 787	833	—, —	—	1400, 1489	很弱	1024, 1110, 1200 1320, 1632
6	PT ₂ , AsF ₆ -0.07 (氮气中, 380℃, 30分钟)	700, 785	830	—, —	—	1440, 1485	很弱	1020, 1105, 1196 1320, 1636



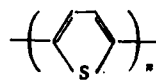
(I)



(II)



(III)



(IV)

碘升华之故, 与前述表 3 结果相符。随着掺杂进行, 从图 4 及表 5 中可以看到有 5 个新谱带出现, 它们是 1016—1024cm⁻¹、1105—1110cm⁻¹、1196—1201cm⁻¹、1323cm⁻¹ 和 1632cm⁻¹。它们与掺杂剂种类及含量无关^[9]。这与聚乙炔掺杂所出现的与掺杂剂无关的新吸收带 1370cm⁻¹ 和 900cm⁻¹ 颇相似^[7]。随着热处理温度及掺杂剂浓度的增加, 伴随着上述新吸收带的出现, 某些带强度, 如 830cm⁻¹、1041—1045cm⁻¹、1068cm⁻¹、1217—1222cm⁻¹ 渐次减弱, 以致消失(图 4, 表 5)。700cm⁻¹ 是与 AsF₆ 掺杂剂阴离子有关。

参 考 文 献

- [1] Kobayashi, M., Chen, J., Chung, T.-C., Moraes, F., Heeger, A. J. and Wudl, F., *Synth. Met.*, 1984, 9, 77.
- [2] Kaneto, K., Kohno, Y., Yoshino, K. and Inuishi, Y., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1983, 382.
- [3] Lin, J. W.-P. and Dudek, L. P., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 1980, 18, 2869.
- [4] Z. Mo, Lee, K.-B., Moon, Y. B., Kobayashi, M., Heeger, A. J. and Wudl, F., *Macromolecules*, 1985, 18, 1972.
- [5] Yong Cao, Qihui Wu, Kezhen Guo and Renyuan Qian, *Makromol. Chem.*, 1984, 185, 389.
- [6] Yamamoto, T., Sanechika, K. and Yamamoto, A., *Bull. Chem. Soc., Japan*, 1983, 56, 1497.
- [7] Hotta, S., Shimotsuma, W. and Taketani, M., *Synth. Met.*, 1984, 10, 89.
- [8] Akaishi, T., Miyasaka, K., Ishikawa, K., Shirakawa, H. and Ikeda, S., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 1980, 18, 745.
- [9] Fincher, Jr. C. R., Ozaki, M., Heeger, A. J. and Macdiarmid A. G., *Phys. Rev. B*, 1979, 19, 4140.
- [10] Rabolt, J. F., Clarke, T. C. and Street, G. B., *J. Chem. Phys.*, 1982, 76, 5781.

EFFECT OF HEAT TREATMENT ON THE STRUCTURAL PROPERTIES OF POLYTHIOPHENE

MO Zhishen, ZHANG Hongfang, YAN Ling, LIU Shuying, WANG Fosong

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica, Changchun)

CHEN, J., SCHAEFER, H., LIU, Z. X. and HEEGER, A. J.

(Institute for Polymers and Organic Solids, University of California, Santa Barbara, California 93106, USA)

ABSTRACT

WAXD, FTIR, TGA have been used to investigate the effect of heat treatment on the structural properties of chemically prepared polythiophene (PT). The thermal stability of the high-molecular weight fractions of PT (PT_2) are much greater than the low molecular weight fractions of PT (PT_1) by thermogravimetric analysis.

Heat treatment of PT_2 at 380°C , for 30 min (under N_2) lead to significant increases in crystallinity and coherence length indicative of chain growth and extension. Heat treatment of PT_1 is carried out only with low-temperature. The crystallinity is improved somewhat.

Low-crystallinity and long chain facilitate the increased concentration doped and conductivity. Crystal structure of PT belongs to monoclinic unit cell and individual chain structure for polythiophene in which the thiophene units alternate on both sides results in a straight-chain conformation. Fourier Transform Infrared (FTIR) spectra of unannealed and annealed PT_2 powder with AsF_5 dopant at varying doping levels have been investigated.

Key words Polythiophene, Heat treatment, Crystallinity, Coherence length, Doping conductivity, WAXD