

聚苯胺的化学合成及表征*

王生龙 王佛松

(中国科学院长春应用化学研究所, 长春)

摘 要

本工作利用化学方法合成了具有较高电导率的聚苯胺。研究了聚合条件如反应介质的 pH 值, 不同种类的酸及其浓度, 氧化剂的用量对聚合的影响。用红外光谱、X-射线衍射、DSC 等方法表征了所得的聚合物, 并研究了该聚合物的掺杂反应。

关键词 聚苯胺、导电聚合物、结晶性、聚苯胺的掺杂反应

众所周知, 聚苯胺具有大共轭 π 键的结构和稳定的化学性质, 所以它是有机半导体中一种有代表性的材料。虽然人们早就可以通过化学或电化学方法将苯胺氧化制备聚苯胺^[1,2]。最近有文献报道^[3], 在酸性条件下以过硫酸铵为氧化剂, 可使苯胺氧化聚合为聚苯胺, 聚合物的设想结构为 $(=C_6H_4=NH-C_6H_4-N=)^+Cl^-$, 电导率可达 $5(\Omega cm)^{-1}$ 。本工作较系统地研究了影响苯胺聚合的各种因素, 并用红外光谱、X-射线衍射、示差扫描量热等方法表征了所得聚合物, 研究了聚合物的电性能和掺杂与反掺杂反应。

实 验 部 分

将反应瓶抽空充氮处理数次后, 在强烈搅拌下依次将水、酸、苯胺及过硫酸铵加入反应瓶中, 在氮气保护下室温进行反应。反应开始后, 溶液变成绿色、兰色或黑色(取决于聚合条件)。反应结束后, 用 G4 漏斗过滤, 将固体用 1 摩尔的酸洗涤数次后在真空 105℃ 下干燥 18 小时。

将样品压片, 用四端子法或 FB-1 型超高阻抗表测定其电导率, 用溴化钾压片法于 Perkin-Elmer 599 型红外光谱仪上测定其红外光谱, 用日本理学 2028 型 X-射线衍射仪、Perkin-Elmer-DSC-2C 分别测定了样品的结晶程度及热性能。

结 果 及 讨 论

1. 聚苯胺的合成

以过硫酸铵为氧化剂, 研究了聚合体系中不同 pH 值的介质对苯胺聚合的影响, 结果列于表 1。从表 1 可见, 聚合体系中介质的 pH 值不同, 不仅影响聚合物的颜色和产率, 而且也影响聚合物的结构和电导率。苯胺在酸性条件下聚合得到的产物, 其结构不含偶

* 1985 年 9 月 3 日收到; 中国科学院科学基金资助课题。

表 1 聚合介质的 pH 值对聚合的影响

pH 值	聚合物颜色	收率(%)	电导率 (Ωcm) ⁻¹	N=N 吸收峰 (1450cm^{-1})
1	深绿色	84	29.8	—
7	黑色	19	3.1×10^{-10}	有
12	黑色	18	5×10^{-11}	有

苯胺: 10 克; 苯胺/过硫酸胺(摩尔比)=4; 溶剂: 水; 总体积: 100 毫升; 室温聚合 3 小时

氨基团的红外特征吸收峰 1450cm^{-1} ^[4], 并且电导率可达 $29.8(\Omega\text{cm})^{-1}$ 。而在中性或碱性条件下, 聚合产物都含 N=N 基团, 且电导率非常低。由此推测, 介质 pH 值不同, 其聚合机理可能不同, 所以聚合物结构也各异。苯胺在酸性条件下聚合, 可能是头-尾连接从而得到半导体材料。而在碱性或中性条件下单体可能以头-头和头-尾两者兼有的连接方式相连, 得到的是绝缘材料。pH 值影响所得聚合物电导的另一个原因, 可能是随 pH 值增大, 掺杂量降低, 从而导致电导率的下降。表 2 列出不同 pH 值下所得聚合物的元素分析结果。诚然, Cl 含量与 pH 值关系很大, 且与聚合物电导下降情形平行。这说明, 随 pH 值增加, 电导率的下降与掺杂量直接有关。表 2 结果还表明, pH 值与 SO_4^{2-} 含量无关, 与电导也无联系, 因此有理由认为 Cl 是真正的掺杂离子。

表 2 聚苯胺的元素分析结果

pH 值	元素分析结果(%)						掺杂量 b) (%)
	C	H	N	Cl	SO_4^{2-}	总量	
1	59.30	4.84	11.34	11.60	10.74	97.82	40.34
7	68.84	5.46	12.48	1.21	10.89	98.88	3.82
14	69.63	5.42	12.65	—	11.34	99.04	—

a) 由 δ 含量换算的结果; b) 按 $[\text{Cl}]/[\text{N}] \times 100$ 计算

从以上的讨论可知, 在酸性条件下苯胺可聚合得到半导体材料, 因此研究了不同种类的酸对聚合的影响(表 3)。从表 3 可见, 苯胺在不同的酸中都可以发生聚合反应得到高聚物, 但其电导率却有很大的差别。在硫酸、盐酸或磷酸体系中苯胺聚合可以得到半导体材料, 而在乙酸或硝酸体系却得到了绝缘材料。从红外光谱的数据可知, 在乙酸体系中聚合得到的产物含有很强的偶氮基团的吸收 (1450cm^{-1}), 说明由于乙酸的酸性较弱, 与中性体系聚合苯胺的机理类似, 所以得到了电导率很低的绝缘材料。至于硝酸体系也得到了绝缘材料, 现在还不能给以满意地说明。很可能是由于硝酸的氧化能力特强, 使聚苯胺进一步氧化成含氧化合物, 从而破坏了其大共轭结构。

研究了氧化剂用量对聚合的影响(表 4)。发现当苯胺/氧化剂(摩尔比)=100 时, 也可以使苯胺聚合得到高聚物。随着氧化剂用量增大, 其产率不断提高, 而对聚合物的电导率没有什么影响。

2. 聚苯胺的表征

聚苯胺在不同溶剂中的溶解实验列于表 5。从表 5 可见, 在本工作的实验条件下, 聚苯胺仅溶解在浓硫酸中, 几乎不溶于其他溶剂中, 这一结果与文献报道的相似^[7]。这就给

进一步表征聚合物带来了困难。

表 3 不同种类的酸对苯胺聚合的影响*

酸的种类	聚合物颜色	产率(%)	电导率 (Ωcm) ⁻¹
硫酸	深绿	84	29.8
盐酸	绿	30	13.9
磷酸	蓝	45	5.9
硝酸	黑	22	5.4×10^{-7}
乙酸	棕黑	33	9.5×10^{-11}

* 酸/苯胺(摩尔比)=1; 其它条件与表1同

表 4 氧化剂用量对苯胺聚合的影响*

苯胺/过硫酸胺 (摩尔比)	聚合物颜色	产率(%)	电导率 (Ωcm) ⁻¹
1	绿	68	5.1
4	绿	30	13.9
8	绿	10	5.2
12	绿	7	7.6
40	绿	2	—
100	绿	1	—

* 聚合条件与表2同

表 5 聚苯胺在不同溶剂中的溶解实验*

溶剂	溶液颜色	溶解程度	溶剂	溶液颜色	溶解程度
硫酸	黑绿	全部溶解	吡啶	淡黄	微溶
二甲基甲酰胺	深绿	部分溶解	四氢呋喃	黄	微溶
磷酸	绿	微溶	甲醇	红	微溶
氯仿	金黄	微溶	乙酸乙酯	无色	微溶
乙酰丙酮	金黄	微溶	三氟乙酸	绿色	微溶

* 条件: 室温; 100mg/25ml

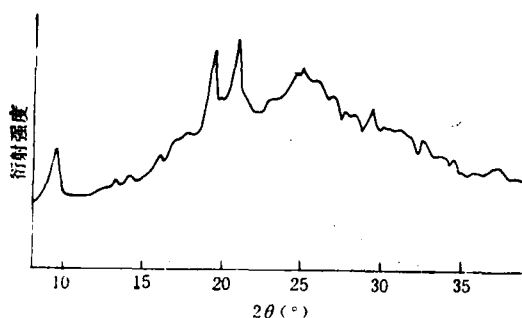


图 1 聚苯胺的 X-射线衍射图
(硫酸体系得到的聚合物)

聚苯胺分子是否具有一定程度的有序排列,文献中说法不一。有文献报道^[6],聚苯胺是一种无定形固体,而另有文献^[7]则认为是结晶聚合物,但该作者并没有给出任何数据。

我们的实验结果表明(图1), 聚苯胺分子具有一定程度的有序排列, 随着聚合条件的变化, 其有序程度不同。从图1可见, 在硫酸体系中得到的聚苯胺分子具有一定的有序排列。

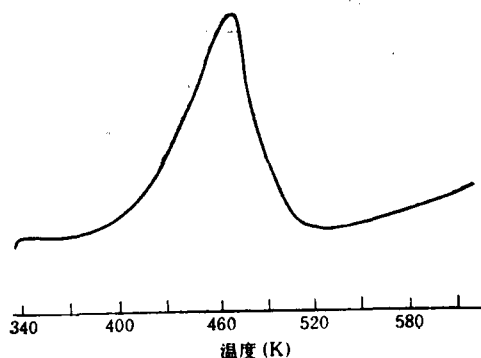


图2 聚苯胺的 DSC 图

示差扫描量热的实验结果为聚合物中存在一定结晶度提供了另一证据(图2)。由图2可知, 在硫酸体系中得到的聚合物有熔融吸热峰存在。值得指出的是, 样品经过一次熔融后, 马上冷却, 第二次就没有发现有熔融吸热峰存在。这可能与苯环为主链的分子在该实验条件下没有很好地形成结晶所致。

3. 聚苯胺的掺杂与反掺杂反应

从以上的讨论可知, 在酸性条件下可以得到电导率较高的半导体材料。文献[3]报道用碱(NaOH 水溶液)处理聚合物后其电导率会发生明显的变化。我们将在硫酸溶液中聚合得到的产物用氢氧化钠水溶液处理, 发现与文献[3]的结果类似, 聚合物经碱处理后,

表6 碱处理前后聚苯胺的热失重数据

温度(K)	373	623	703	749	823
碱处理前(失重%)	1.5	5	25	50	82
碱处理后(失重%)	5	74	79	85	92

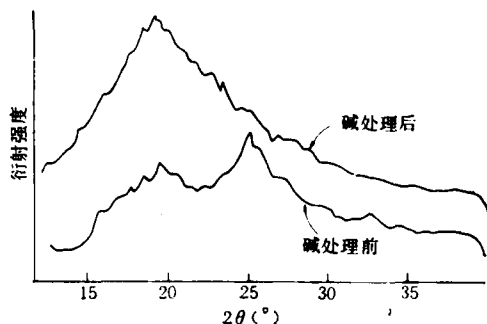


图3 碱处理前后聚合物 X-射线衍射图
(盐酸体系得到的样品)

其颜色从绿色变为黄铜色,电导率从 14.8 降至 $4.6 \times 10^{-11} (\Omega \text{cm})^{-1}$ 。但是我们发现,经碱处理过的聚合物其热失重的程度与处理前大不相同,结果见表 6。从表 6 可见,在 $100-350^\circ\text{C}$ 范围内,经碱处理后聚合物的热失重从 5% 增加到 74% 。我们还观察到,经碱处理后其结晶行为也发生了明显的变化,结果见图 3。从图 3 可见,用碱处理后聚合物 $2\theta = 25^\circ$ 的 X-射线衍射峰消失了,而仅在 19° 左右有一个大衍射峰。说明经碱处理后分子间的排列也发生了变化。这样似乎有理由认为,聚苯胺盐用碱处理后,其电导率之所以发生变化,并不是简单的酸碱交换反应,可能还伴随着分子间的作用和排布的变化。

参 考 文 献

- [1] Letheby H., *J. Chem. Soc.*, 1862, 15, 161.
- [2] Green A. G. and Woodhead A. E., *J. Chem. Soc.*, 1912, 101, 1117.
- [3] MacDiarmid A. G. et al., *Polym. Prep.*, 1984, 248.
- [4] Dolphin D. and Wick A., *Tabulation of Infrared Spectral Data*, John Wiley and Sons, New York, London, Sydney, Toronto, 1977.
- [5] Inoue H., Kida Y. and Imoto E., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1966, 39, 551.
- [6] Langer J., *Solid State Commun.* 1978, 26, 839.
- [7] Datta R. L. and Sen J. N., *J. Am. Chem. Soc.*, 1917, 39, 747.

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF POLYANILINE

WANG Shenglong and WANG Fosong

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

ABSTRACT

A conducting form of polyaniline are prepared by the chemical oxidation of aniline. The effect of PH value, different acid, concentration of acid and amount of oxidant on polymerization reaction were studied. The polymers obtained were characterized by IR, X-ray diffraction and DSC technique. Doping reaction of the polymers obtained were studied.

Key words Polyaniline, conducting polymer, Crystallinity, Doping reaction of polyaniline