

聚苯胺在一些有机溶剂中溶解性*

张广平 毕先同

(中国科学院化学研究所, 北京, 100080)

摘 要

本文通过改变反应条件用化学方法制得了不同分子量的聚苯胺, 考察了它们在有机溶剂中的溶解性. 实验结果表明: 分子量大小是影响它们在有机溶剂中溶解度的主要因素, 能在有机溶剂中溶解的只是聚苯胺中分子量较小的级分. 我们还用聚苯胺 ($[\eta] = 0.49 \text{ dl/g}$) 与 $-\text{COCl}$ 封端的聚对苯二甲酰对苯二胺 (PPTA) 进行嵌段共聚, 经过产物的元素分析与计算结果比较, 确定出特性黏数为 0.49 dl/g 的聚苯胺平均分子量.

关键词 聚苯胺、溶解性、分子量

70年代以来, 人们对聚苯胺的合成与表征进行了大量的工作^[1,2], 但在其溶解性认识和分子量测定方面还没有突破性进展. Genies等^[3]认为: 不管合成方法如何, 聚苯胺在大多数有机溶剂中都是不溶的. 王佛松等^[4]报道了他们合成的聚苯胺可部分或全部溶于氯仿、四氢呋喃和二甲亚砜等有机溶剂, 在N-甲基吡咯烷酮中效果更佳. 并且文献报道的对聚苯胺可溶部分的分子量测定结果各不相同^[3,5]由于聚苯胺在有机溶剂中的溶解性及分子量测定结果对其表征, 加工和进一步反应至关重要. 我们就这一课题进行了较为细致的探讨.

实 验 部 分

1. 原料

苯胺: 分析纯, 常压蒸馏, b.p.: 185°C

N-甲基吡咯烷酮 (NMP): 化学纯, 减压蒸馏, b.p.: $95^\circ\text{C}/20$, 重蒸后用 $0.5 \mu\text{m}$ 分子筛干燥

对苯二胺: 化学纯, 减压蒸馏, b.p.: $150^\circ\text{C}/15$

其他所用试剂均为分析纯, 不再纯化. 水为蒸馏水. 浓硫酸浓度为 98%.

2. 聚苯胺的制备

配制一定浓度的苯胺盐酸溶液, 装入配有搅拌和加料装置的三口瓶中, 以冰浴、水浴或冰盐浴控温, 滴加一定浓度的 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 水溶液, 反应温度 $-5-25^\circ\text{C}$, 并迅速搅

* 1991年10月31日收到; 国家自然科学基金及科学院高分子物理开放实验室资助项目

拌反应 4 小时, 放置过夜, 过滤, 用水洗涤至用 BaCl_2 溶液检验不出 SO_4^{2-} , 再用甲醇和无水乙醚洗涤两次, 在 $< 60^\circ\text{C}$ 的真空烘箱中干燥至恒重, 得到聚苯胺。将聚苯胺分别用 1 mol/l 的 HCl 和 5% 的 NH_4OH 浸泡过夜后, 过滤; NH_4OH 浸泡过的用水洗涤至中性, HCl 浸泡过的用 1 mol/l 的 HCl 洗涤三次, 真空干燥, 分别得到本征态和掺杂态聚苯胺。

3. 聚苯胺的溶解性实验

称取一定量的待测聚苯胺, 分批加入一定量的溶剂中, 加热至 50°C , 恒温 1 小时并搅拌, 离心分出不溶物, 将不溶物用水洗涤, 干燥, 称重, 若称取的聚苯胺重量为 W , 而

不溶物重量为 w , 则溶解率为 $\frac{W-w}{W} \times 100\%$

4. 聚苯胺的电导率及黏度测定

将掺杂态的聚苯胺研成粉末, 在一定压力下 (实验用 400 kg/cm^2) 压成片, 用四电极法测定电导率。把本征态聚苯胺溶于浓硫酸中, 用乌式黏度计测出特性黏数。测定温度为 $25.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 。

5. 聚苯胺与 PPTA 的嵌段共聚反应

如文献 [6]。

结 果 与 讨 论

1. 聚苯胺的黏度、电导率与聚合条件的关系

聚苯胺在溶剂中的特性黏数反映了分子量的相对大小, 由于聚苯胺完全溶于浓硫酸, 我们可以通过测定聚苯胺在浓硫酸中的特性黏数来表征其分子量。我们在不同条件下合成了一系列聚苯胺, 并对它们的特性黏数和电导率进行了测试 (表 1)。聚苯胺特性黏数

Tab.1 The properties of polyanilines synthesized in different conditions*

No	Oxidant/aniline (mol ratio)	Temperature	[HCl] (mol/l)	Conductivity (s/cm)	$[\eta]$ (dl/g)
1	3:1	20-25	1.5	0.1	0.40
2	2:1	20-25	1.5	4.4	0.45
3	1:1	20-25	1.5	5.4	0.49
4	1:2	20-25	1.5	5.6	0.53
5	1:2	10-15	1.5	4.3	0.73
6	1:2	5-10	1.5	4.6	0.98
7	1:2	0-5	1.5	5.2	1.10
8	1:2	-5-0	1.5	4.2	1.69
9	1:2	20-25	0.1	2.1×10^{-3}	0.40
10	1:2	20-25	0.2	1.5×10^{-2}	0.42
11	1:2	20-25	0.5	4.9	0.52
12	1:2	20-25	1.0	7.4	0.54
13	1:2	20-25	1.5	5.6	0.53

* The concentration of aniline is 0.5 mol/l

随聚合反应温度变化很大, 反应温度越低, 特性黏数越大. 由于聚苯胺的聚合反应是放热的, 故控制聚苯胺分子量的关键是控制反应温度. 聚苯胺的电导率随反应温度变化很小, 而随反应体系中盐酸浓度和氧化剂用量变化很大.

2. 聚苯胺在不同有机溶剂中的溶解性

把特性黏数为 0.49 dl/g 的聚苯胺溶于一系列有机溶剂中, 在室温下对它们的溶解性进行测试 (表 2), 发现聚苯胺的最好溶剂是 N-甲基吡咯烷酮. 同一聚苯胺试样在不

Tab.2 The solubility of polyaniline in different solvents

Solvents	Sample/Solvent (g/ml)	Concentration (g/ml)	Percent of solute (%)	Colour of solution
NMP	0.25/25	9.2×10^{-3}	92	dark blue
DMAC	0.25/25	8.4×10^{-3}	84	dark blue
DMF	0.25/25	6.4×10^{-3}	64	dark blue
DMSO	0.25/25	4.4×10^{-3}	44	dark blue
THF	0.25/25	1.2×10^{-3}	12	dark blue
Chloroform	0.25/25	1.0×10^{-3}	10	brown
Toluene	0.25/25	3×10^{-4}	3	light yellow
Acetone	0.25/25	2×10^{-4}	2	light yellow

同溶剂中的溶解率相差较大, 这很可能是一个溶解分级过程. 但由于聚苯胺溶液的浓度较小, 溶解后的聚苯胺很难重新收集来测定特性黏数和分子量, 对这种溶解分级和分子量分布的研究方法还有待于进一步探索.

将溶有聚苯胺的 NMP、DMAC、THF 和甲苯溶液进行可见光谱观察 (图 1). 结果表明, 聚苯胺的 NMP、DMAC、THF 溶液可见光谱并无差异. 浓度为 3×10^{-4} g/ml 的聚苯胺甲苯溶液浓缩得到浓度为 10^{-2} g/ml 的溶液可见光谱上仍没有观察到聚苯胺的特征吸收峰, 这说明聚苯胺在甲苯中不能溶解, 测得的表现吸收率可能是少量反应副产物和实验中的误差所致.

3. 特性黏数对聚苯胺在 NMP 中溶解性的影响

我们首先测定了不同溶液浓度时, $[\eta] = 0.49$ dl/g 的聚苯胺在 NMP 中的溶解率 (表 3), 发现溶液浓度不同时, 聚苯胺的溶解率都几乎相同. 同时我们观察到当 50ml NMP 溶剂中聚苯胺加量超过 4.0g 以后, 在溶解过程中聚苯胺就变成凝胶状, 从而无法测定溶液的浓度和考察其溶解性. 故我们认为决定聚苯胺溶解率的因素不是溶液的浓度, 而是聚苯胺本身的性质.

不同特性黏数的聚苯胺在 NMP 中溶解性测定结果列在表 4 中. 聚苯胺的特性黏数

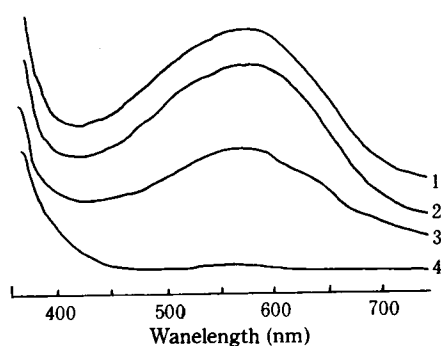


Fig.1 Visible absorption spectra of polyaniline in different solvents (1) 10^{-4} g/ml NMP solution (2) 10^{-4} g/ml DMAC solution (3) 10^{-4} g/ml THF solution (4) 10^{-2} g/ml Toluene solution

Tab.5 m , C/N, Cl/N of the copolymer and C/N, Cl/N of [B] and [A]

No	Polymer	C/N	Cl/N	Note
1	[B], $n=22$	7.18	—	Cal.
2	[A]	6.0	0.5	Cal.
3	[A-B-A], [A]/[B]=0.24	6.447	0.212	Exp.
4	[A-B-A], [A]/[B]=0.59	6.655	0.238	Exp.
5	[A-B-A], [A]/[B]=0.89	6.673	0.262	Exp.
6	[A-B-A], $n=22$, $m=7$	6.722	0.149	Cal.
7	[A-B-A], $n=22$, $m=8$	6.684	0.211	Cal.
8	[A-B-A], $n=22$, $m=9$	6.650	0.250	Cal.
9	[A-B-A], $n=22$, $m=10$	6.619	0.278	Cal.

值与共聚物 $n=22$, $m=9$ 时的理论值最接近, 从而确定出特性黏数为 0.49 dl/g 的聚苯胺中苯胺链节数为 9, 盐酸掺杂的聚苯胺分子量为 1948, 而脱去盐酸后本征态聚苯胺的分子量为 1620.

参 考 文 献

- [1] MacDiarmid A.G., Chiang J.C., Ritcher A.F., Epstein A.J., *Synth Met.*, **1987**, (18), 285
- [2] Carlin C.M., Kapley L.J., Bard A.J., *J.Electrochem. Soc.*, **1985**, (132), 353
- [3] Genies E.M., Boyle A., Lapkoski M., Tsintaris C., *Synth. Met.*, **1990**, (36), 139
- [4] 王佛松、唐劲松、景遐斌、倪少儒、王宝忱, 应用化学, **1990**, (5), 4
- [5] MacDiarmid A.G., Auturias G.E., *Polym. Prep., Dev. Polym. Chem., Inc. ACS.*, **1987**, (30), 147
- [6] Zhang G., Bi X., *Synth. Met.*, **1991**, (41), 251

SOLUBILITY OF POLYANILINE IN SOME ORGANIC SOLVENTS

ZHANG Guangping, BI Xiantong

(Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing, 100080)

ABSTRACT

Polyaniline (PANI) with various inherent viscosities have been synthesized under a number of different reaction conditions. Their solubilities in organic solvents have been studied. It was found that the best solvent for PANi is N-methylpyrrolidone (NMP) and only low molecular weight PANi can be dissolved in organic solvents. Soluble PANi ($[\eta] = 0.49 \text{ dl/g}$) in NMP was used to copolymerize with $-\text{COCl}$ terminated low molecular weight poly-(p-phenylene-terephthalamide). Through elemental analysis the molecular weight of PANi has been ascertained.

Key words Polyaniline, Solubility, Molecular weight