

可溶性共轭聚席夫碱的合成、表征及电性能*

李春生

李晓常 李世璠

(山东建材学院, 济南, 250022)

(华东化工学院材料科学研究所, 上海, 200237)

摘 要

本文以对苯二胺分别与乙二醛、丁二酮、3,4-己二酮和4,5-辛二酮缩聚合成了四种主链结构相同而侧基各异的新颖共轭性聚席夫碱。采用红外光谱和元素分析等方法对聚合物进行了表征。发现带有侧烷基的共轭性聚席夫碱能溶于一般有机溶剂; 不同侧基的聚席夫碱溶解性是: 丙基聚席夫碱 > 乙基聚席夫碱 > 甲基聚席夫碱。测定了四种共轭聚席夫碱的本征导电率及其与温度的关系, 结果表明, 聚合物具有半导体性质。当聚合物以碘掺杂后, 导电率可从 $10^{-11} \sim 10^{-12} \text{ s/cm}$ 增加到 $10^{-3} \sim 10^{-4} \text{ s/cm}$ 。探讨了共轭聚合物的侧基取代对掺杂后导电性的影响。

关键词 共轭聚合物、聚席夫碱、电性能、溶解性、合成、表征

聚席夫碱可具有多种特性, 如螯合性^[1]、耐热性^[2]、液晶性^[3]和本征导电性^[4]等, 引起了人们持久的研究兴趣。近年来, 从导电聚合物的研制出发, 报道了数种共轭性聚席夫碱的合成及掺杂后电性能文章^[5]。研究发现, 共轭聚席夫碱由碘掺杂后导电性可增加约8个数量级, 达到半导体水平, 并且发现掺杂材料具有良好的稳定性、电活性及光电导性^[6]。但由于共轭性聚席夫碱分子链刚硬, 分子间作用力强, 往往使得聚合物不溶不融, 给聚合物的加工及表征带来极大困难。最近, Morgan等在共轭性聚席夫碱的苯环上氯化或甲基化获得了可溶性聚席夫碱, 并把聚合物制成了具有一定强度纤维; 但也发现在高达250℃成型温度下, 聚合物易于降解^[7]。看来, 得设法使共轭聚合物获得溶解性以利于加工及表征。本文合成了图1所示链骨架的新颖共轭聚席夫碱, 探索了合成条件及聚合物结构对性能的影响, 获得了可溶性共轭聚席夫碱, 考查了聚合物掺杂前后的电性能。

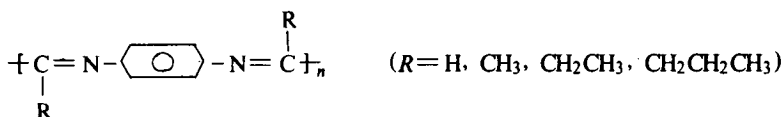


Fig.1 The structures of poly Schiff bases

* 1992年3月5日收到; 上海市青年科学基金项目

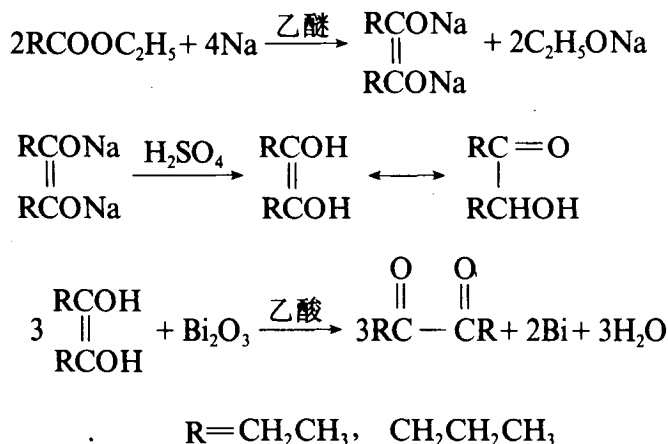
实 验 部 分

1. 原料及精制

市售正丙酸乙酯及正丁酸乙酯经 K_2CO_3 溶液洗涤并彻底干燥后使用. 市售乙醚、二甲苯、二甲亚砷皆经过干燥处理后使用. 金属钠砂是把钠块浸入二甲苯中经过加热熔化后剧烈搅拌而制得. 丁二酮经过精馏后使用. 对苯二胺经过重结晶后使用. 乙二醛经过精馏后使用. 对苯二胺经过重结晶后使用. 乙二醛为化学纯 30% 水溶液.

2. 单体的合成

(1) 合成原理: 以酯为原料, 按如下路线, 合成了 3, 4-己二酮和 4, 5-辛二酮:

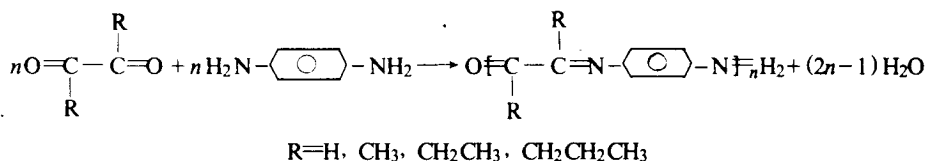


(2) 操作步骤: 单体的各中间体制备已有报道^[8,9]. 本实验是在一个 3 升三口瓶中加入 92 克 (4mol) 粉状金属钠和 1200ml 无水乙醚, 滴加 2 mol 酯. 酯加完后反应 2 小时, 然后在冰浴下边搅拌边加入 210 克浓硫酸 (与钠等当量) 和 350ml 水配成的溶液. 滤去析出的 $NaSO_4 \cdot 10H_2O$, 滤液以 100ml 20% Na_2CO_3 洗涤 2 次, 并以无水 K_2CO_3 干燥 24 小时. 干燥后的溶液经快速蒸馏去除乙醚和乙醇, 残留液经减压蒸馏, 得到偶姻

$\begin{array}{c} OH \quad OH \\ | \quad | \\ (C_2H_5C = CC_2H_5: 60 - 65^\circ C/1.6KPa, \text{得率约 } 50\%; \\ CH_3CH_2CH_2C = CCH_2CH_3: 80 - 86^\circ C/1.6KPa, \text{得率约 } 67\%). \end{array}$
 将偶姻及其 3 倍重量的醋酸和 1.2 倍理论用量的 Bi_2O_3 在 90—100 °C 下回流搅拌反应半小时. 混合物经过滤后, 以水稀释 2 倍, 并用乙醚 (制备 3, 4-己二酮时) 或苯 (制备 4, 5-辛二酮时) 萃取. 将萃取液减压精馏, 收集二酮馏分 (3, 4-己二酮: 48—50 °C/1.7KPa; 4, 5-辛二酮: 59—61 °C/1.6KPa), 二酮的得率约为 75%.

3. 聚合物的合成

按如下反应式合成了四种共轭性聚席夫碱:



聚合反应是在 100ml 三口烧瓶中, 以等摩尔原料配比溶于二甲亚砜中在无水氯化锌催化下进行. 一般先在较低温度下反应一段时间后, 再升到 115 °C 反应 12 小时, 最后在 165 °C 下反应. 产物以水沉淀后, 经热水和乙醇分别洗涤 5 次, 真空干燥至恒重.

4. 聚合物的掺杂

将干燥聚合物粉末包于滤纸中, 浸入碘的饱和溶液(溶液中有额外碘块, 以使掺杂过程溶液浓度恒定)中($\text{R}=\text{H}, \text{CH}_3, \text{CH}_2\text{CH}_3$ 时使用乙醇, $\text{R}=\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 时使用苯)一定时间后取出, 以相同溶剂淋洗后, 真空抽干. 经分析天平称量掺杂前后样品重量变化, 可计算出掺杂样品的掺杂量.

5. 表征技术及测试条件

(1) 特性粘度: 用浓硫酸作溶剂在 30 ± 0.1 °C 下采用乌氏粘度计, 测定 0.5% (w/w) 浓度下的特性粘度.

(2) 元素分析: 以气相色谱法分析聚合物中 C、H、N 含量.

(3) 红外光谱: KBr 压片制样, 以 NICOLET FTIR 20SX 红外光谱仪进行测试.

(4) 导电率测定: 将聚合物粉于 $8.5 \times 10^3 \text{ kg/cm}^2$ 压力下压成 $\phi 20\text{mm}$ 厚 1—2mm 圆片试样. 导电率在 $10^{-5} - 10^3 \text{ S/cm}$ 间用上海电动工具研究所研制的 SZT-85 型四探针直流电阻率测试仪测定. 导电率在 $10^{-6} - 10^{-13} \text{ S/cm}$ 间以日本 ANDO 公司造 AS-31356 型交流电导测试仪测定.

结 果 及 讨 论

1. 聚席夫碱的合成及性质

采用乙二醛、丁二酮及所合成的 3,4-己二酮和 4,5-辛二酮分别与对苯二胺在二甲亚砜中缩聚反应后, 可得到主链结构相同而侧基分别为 H、 CH_3 、 CH_2CH_3 和 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 的四种聚席夫碱. 在合成中发现, 乙二醛与对苯二胺的反应活性很大, 反应不需加任何催化剂, 室温下搅拌半小时后即产生聚合物沉淀, 体系温度稍有增加. 而二酮与对苯二胺反应速度相对慢得多. 这或许是由于二酮中烷基所产生的空间位阻使羰基与胺基反应活性降低. 因为羰基与胺的反应是按亲核加成反应机理进行的, 在酸性介质中羰基易于质子化 $\text{>C}=\overset{+}{\underset{\cdot\cdot}{\text{O}}}\text{H}$, 有利于亲核试剂的进攻. 因而, 在二酮与对苯二胺缩聚时, 加入了无水氯化锌 (Lewis 酸) 作为催化剂.

二酮与对苯二胺缩聚一直是在溶液状态下进行的. 缩聚反应时, 适当提高反应温度, 有利于小分子水的脱除, 从而促使聚合物分子量提高. 表 1 是不同反应温度下合成的聚(丁二酮/对苯二胺)席夫碱(P-1)的特性粘度. 说明在反应一段时间后采取逐步升温法可使聚合物分子量提高. 同样也探索了聚(3,4-己二酮/对苯二胺)席夫碱(P-2)

Tab.1 The relationship of intrinsic viscosity and polymerization temperature of poly (butadione/1,4-diaminephenylene)*

No.	Monomer cono. (mol/l)	Polym. temp. (℃)	Polym. time (h)	[η] (dl/g)
1	0.5	55	40	0.07
2	0.5	55	12	0.10
		155	24	
		55	10	
3	0.5	115	12	0.18
		165	10	

* 1.0% ZnCl₂ was used as catalyst

Tab.2 The synthesis conditions and the properties of four conjugated polySchiff bases

Structure (No.)	Polym. temp (℃)	Poly. time (hr)	Cat.	Yield %	[η] (dl/g)
$[CH=N-\langle \bigcirc \rangle-N=CH]_n$ (P-0)	25	2	/	98.0	0.10
$[C=N-\langle \bigcirc \rangle-N=C-CH_3]_n$ (P-1)	55	10	ZnCl ₂	66.8	0.18
	115	12			
	165	10			
$[C=N-\langle \bigcirc \rangle-N=C-CH_2CH_3]_n$ (P-2)	80	10	ZnCl ₂	77.4	0.10
	115	12			
	165	10			
$[C=N-\langle \bigcirc \rangle-N=C-CH_2CH_2CH_3]_n$ (P-3)	115	12	ZnCl ₂	78.4	0.11
	165	24			

* Monomer concentration was 0.5M. The solvent was dimethylsulfone

和聚(4,5-辛二酮/对苯二胺)席夫碱(P-3)的合成条件。表2列出了四种聚席夫碱的合成条件及产物性质。

得到的四种聚席夫碱皆为棕色粉末。由于四种聚合物皆具有共轭性主链，分子链刚硬，故加热到320℃时皆不熔融。

表3列出了四种聚合物在不同溶剂中的溶解情况。无取代基的P-0聚合物只溶于

Tab.3 The solubility results of the polySchiff bases

Solvents	P-0	P-1	P-2	P-3	Solvents	P-0	P-1	P-2	P-3
Cono. sulfuric acid	0	0	0	0	Acetone *	x	x	x	0
Dimethylsulfone	x	0	0	0	Ether	x	x	x	x
Dimethyl amide	x	0	0	0	Benzene	x	x	x	x
Acetic acid	x	x	0	0	Xylene	x	x	x	x
Chloroforme	x	x	0	0	Carbon disulfide	x	x	x	x
Ethyl alcohole	x	x	x	0	Cyclohexane	x	x	x	x

* 0—Soluble; x—insoluble

浓硫酸而不溶于一般有机溶剂。这可能是因为P-0聚合物分子间作用力大、分子堆砌紧密缘故。带有侧烷基的P-1、P-2和P-3虽然分子主链与P-0一样,但侧烷基与有机溶剂有较好的相溶性,且侧烷基产生的空间效应可削弱分子链间的作用力,从而使得溶解性获得改善。随着侧烷基长度增加,聚合物溶解性也增加。

把P-1、P-2和P-3溶于二甲基甲酰胺,可流涎成薄膜。实验中发现,具有较高粘度值的P-1聚合物成膜性较好。但也发现其膜仍较脆、强度不大。看来要获得具有一定强度的聚席夫碱膜有待于进一步提高聚合物的分子量。

2. 聚席夫碱的结构表征

测定了四种聚席夫碱的红外光谱,其结果综合于表4中。从表4可看出,四种聚合物的红外光谱图上均出现由其结构所确定的C=N伸缩振动吸收峰和苯核吸收峰。P-1、P-2和P-3的红外光谱中还出现侧基上甲基或亚甲基中的C-H伸缩振动吸收峰。

Tab.4 The infrared absorptions of polySchiff bases and their assignment

Polymer	absorption peak (cm^{-1})	Assignment
P-0	1640 (w)	C=N
	1605, 1505 (s)	phenylene
	1665 (w)	C=O
P-1	1620 (m)	C=N
	1610 (m), 1510 (s)	phenylene
	2950 (w)	CH ₃
P-2	1650 (m)	C=N
	1600 (m), 1505 (s)	phenylene
	2915 (w)	— CH ₂ —
P-3	1610 (m)	C=N
	1510 (s)	phenylene
	2915 (w)	— CH ₂ —

* w — weak; s — strong; m — middle strong

Tab.5 The elemental analysis results of PolySchiff bases

Polymer	C (%)	H (%)	N (%)	Neasured formula	Theoretic formula
P-0	69.77	4.52	21.06	(C _{8.0} H _{6.2} N _{2.1}) _n	(C ₈ H ₆ N ₂) _n
P-1	72.12	6.43	17.18	(C _{10.0} H _{10.6} N _{2.0}) _n	(C ₁₀ H ₁₀ N ₂) _n
P-2	72.82	7.17	14.15	(C _{12.0} H _{14.2} N _{2.0}) _n	(C ₁₂ H ₁₄ N ₂) _n
P-3	74.26	8.08	12.37	(C _{14.0} H _{18.3} N _{2.0}) _n	(C ₁₄ H ₁₈ N ₂) _n

对四种聚席夫碱进行了C、H、N元素分析(表5)。对比测量化学式与理论化学式可看出,所合成的各聚合物具有反应式所确定的结构。

3. 聚席夫碱的电性能

(1) 掺杂前的导电性

所合成的四种聚席夫碱皆具有共轭性主链结构,外层电子云由于离域易于流动,故

应呈现一定导电性. 测出四种聚席夫碱的本征导电率处于 10^{-11} — 10^{-12} s/cm 间. 当提高温度时, 发现导电率皆不同程度地增加, 呈现半导体特性.

图 2 是不同聚合物的导电率对数值与 $1000/T$ 的关系图. 图 2 结果表明四种聚合物的导电率随温度的变化皆满足 Ahrenius 关系式 $\sigma = \sigma_0 e^{-\Delta E/KT}$. 经线性回归, 可得出各聚合物与温度的关系式为:

$$\text{P-0: } \sigma(t) = 3.64 \times 10^{-8} e^{-\frac{3230}{T}};$$
$$\text{P-1: } \sigma(t) = 1.43 \times 10^{-8} e^{-\frac{2210}{T}};$$
$$\text{P-2: } \sigma(t) = 8.45 \times 10^{-6} e^{-\frac{3760}{T}};$$
$$\text{P-3: } \sigma(t) = 4.27 \times 10^{-8} e^{-\frac{2280}{T}}$$

即 $\ln \sigma$ 与 $\frac{1}{T}$ 呈直线关系. 从非晶半导体不同的导电方式电导率与温度的函数关系看^[10], 可认为在聚席夫碱中的电导来自于带尾定域态及扩展态中的跳跃传导.

(2) 碘掺杂后导电性

把所合成的四种聚合物用碘溶液进行掺杂后, 发现聚合物导电性随掺杂时间延长首先急剧增加, 然后增加缓慢; 当掺杂时间大于 15 小时后则趋于不变. 掺杂聚合物导电率与掺杂时间呈现幂指数关系.

表 6 列出了室温下四种聚合物用碘溶液掺杂 15 小时后的导电率及外观变化结果. 从表 5 可看出, 聚合物掺杂后颜色变深, 导电率增加 7—9 个数量级. 共轭聚席夫碱经过受电性试剂掺杂后颜色变深, 反映了聚合物与掺杂剂间发生了电荷转移并形成电中性 CT 络合物^[6]. CT 络合物的形成导致聚合物分子链上产生荷电点(极子或双极子)从而使导电性增加^[11].

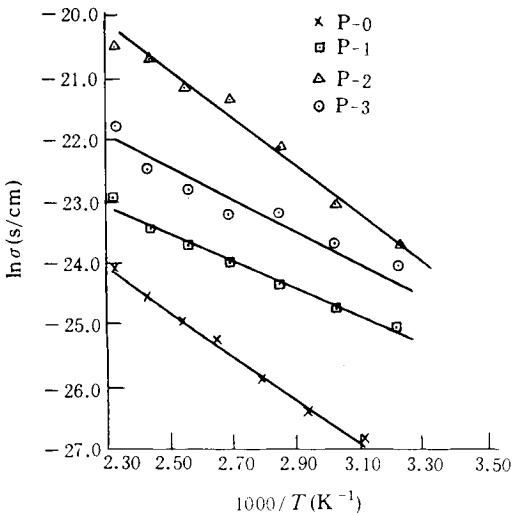


Fig.2 The relation of electrical conductivity of PolySchiff bases with temperature

Tab.6 Doping results of PolySchiff bases with I₂ for 15 hours at room temperature

Polymer	Appearance change	Doping level (X)*	Conductivity (s/cm)	
			Original	After doped
P-0	Brown to black	3.40	6.11×10^{-12}	1.5×10^{-3}
P-1	Brown to black	3.25	2.90×10^{-11}	3.2×10^{-4}
P-2	Brown to black	3.12	2.10×10^{-11}	4.1×10^{-4}
P-3	Brown to black	3.67	1.90×10^{-11}	2.2×10^{-4}

* X is the iodine atom number for a repeat unit of polymer

虽然四种聚合物主链相同, 但表 5 结果表明各自的导电率各异. 不带侧基的 P-0 聚合物在掺杂前的导电率比带有侧基的 P-1、P-2 和 P-3 低一个数量级, 但由于

P-1、P-2 和 P-3 的合成中加入了氯化锌催化剂,有可能痕量的残存催化剂使导电率增加,故尚难得出取代基对本征导电率的影响关系。从掺杂后导电率的大小看,可较明显地看出,含有侧烷基的 P-1、P-2 和 P-3 掺杂后导电率相对低一个数量级。基于聚席夫碱类聚合物导电性随掺杂量增加到一定程度后趋于不变的事实(掺杂时间 15 小时以后),我们认为表 5 中掺杂后导电率大小反映的不是与掺杂量的关系,而是各种聚合物的属性。而在聚合物中的电传导,不仅是分子链的传导,且包含着分子链间及颗粒间的电传导^[11]。在目前尚无适当方法来分别各种电传导贡献大小情况下,我们倾向认为 P-1、P-2 和 P-3 掺杂后导电率较低是由于侧烷基产生空间障碍减少了分子链间的电传导而引起的。

把碘掺杂的四种聚合物置于恒定湿度的空气中,考查了导电率稳定性。在 60 天的监测中未发现导电率的变化,表明碘掺杂聚席夫碱具有较好的空气稳定性。

参 考 文 献

- [1] Marvel, C. S., Will, H. W., *J. Am. Chem. Soc.*, **1950**, 72, 4819; Marvel, C. S., Bousingnour, P. V., *J. Am. Chem. Soc.*, **1959**, 81, 2668
- [2] D'Alelio, G. F., *Encyclop. of Polym. Techn.*, **1969**, 10, 659
- [3] Millaud, B., Strazielle, C., Weill, G., *Polymer*, **1980**, 21 (6), 639
- [4] Heleskiv, J., Lofgran, B., *J. Polym. Sci., Part A-2*, **1972**, 10 (4), 744; Heleskiv, J., Lofgran, B., *J. Polym. Sci., Part A-2*, **1983**, 19 (7), 633; Heleskiv, J., Lofgran, B., *J. Polym. Sci., Part A-2*, **1986**, 22 (7), 565
- [5] Barbarin, F., Blanc, J. P., Dugay, M., Fabre, C., Maleysson, C., *Synth. Met.*, **1985**, 10, 71; Hauer, C. K., King, G. S., McCool, E. L., Euler, W. B., Fervara, J. D., Youngs, W. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, 109, 5760; Cao, Y., Li, S., Xian Inter. Symp. Funct. Fine Polymers. Prep., Xian, **1988**, 142
- [6] 李晓常、焦扬声、李世璿, *功能高分子学报*, **1990**, 3 (3), 185 Li, X., Jiao, Y., Li, S., *Europ. Polym. J.*, **1991**, 27 (12), 1345
- [7] Morgan, P. W., Kwolek, S. L., Pletcher, T. C., *Macro.*, **1987**, 20, 729
- [8] Snell, J., Mcelvain, S. M., *J. C. S. Chem. Commun.*, **1931**, 751
- [9] Rigby, W., *J. C. S. Chem. Commun.*, **1951**, 793
- [10] 何宇亮、陈光华、张仿清编, *非晶态半导体物理学*, 高等教育出版社, 北京, **1989**, 218
- [11] Frommer, J. E., Chance, R. R., *Encyclop. of Polym. Sci., & Eng.*, **1986**, 5, 462

THE SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND ELECTRICAL PROPERTIES OF SOLUBLE CONJUGATED POLYSCHIFF BASES

LI Chunsheng,

(*Shandong Institute of Building Materials, Jinan, 250022*)

LI Xiaochang, LI Shijin

(*Institute of Material Sci. & Eng., East China Uni. of Chem. Techn., Shanghai, 200237*)

ABSTRACT

Four conjugated poly schiff bases with same back bone but different side groups have been prepared by polycondensation of 1, 4-diaminobenzene with glyoxal, 2, 3-butanedione, 3, 4-hexanedione and 4, 5-octanedione respectively. The polymers were characterized by FT-IR, elemental analysis, etc., It was found that the conjugated poly schiff bases with alkyl side groups can be dissolved in common organic solvents, and the solubility of the polymers were in the order of propyl > ethyl > methyl. Electrical conductivities of the pristine polymers and their dependence on temperature were measured, showing that the polymers are typical semiconductors. When the polymers were doped with iodine, electrical conductivity increased by 7—9 orders of magnitude (up to 10^{-3} — 10^{-4} S/cm). The effect of side groups on the conductivity of the I_2 -doped polymers were discussed.

Key words Conjugated polymers, Poly schiff base, Electrical property, Solubility, Synthesis, Characterization