

苯胺等离子体聚合及其聚合物结构与性能^{*}

刘学恕 朱育芬 陈英林 刘 倩 张之皖

(中国科学院广州化学研究所 广州 510650)

摘 要 应用外部电容耦合式等离子体聚合装置,研究了苯胺等离子体聚合规律,找到了最佳的聚合条件.通过红外光谱、X射线衍射、电子衍射和接触角测定等研究了聚合物结构与性能.电导率测定表明苯胺等离子体聚合物具有半导体性质.

关键词 等离子体聚合, 聚合物结构, 等离子体聚苯胺

由于苯胺聚合物具有大共轭 π 键的结构、较高的电导、较高的贮存电荷能力和稳定的化学性质,所以被认为是目前最有希望在实际中得到应用的导电聚合物.应用化学和电化学方法获得苯胺聚合物文献已有报道^[1~4].本文研究了在不同等离子体条件下苯胺的聚合规律,利用红外光谱、X衍射和电子衍射等方法研究了聚合物的结构和性能,提供一种在实际中有应用前景的导电高分子材料.

1 实验部分

等离子体聚合装置见文献[5].红外光谱在美国 Analect RFX-65 FTIR 红外光谱仪上测定.X-射线衍射和电子衍射分别在日本 D/max-1200 型 X 衍射仪和 JEM-100CXII 透射电镜上测定.电导率用双探针法测定.接触角在日产 Erma-1 型接触角测定仪上测定,测定温度为室温,分别测定了去离子水和二碘甲烷在聚合物表面的接触角.热失重在岛津热分析 DT-30B 仪上 N_2 气氛中进行测定.

聚合用的苯胺为日本进口分装(分析纯, >99.2%)

2 结果和讨论

2.1 苯胺等离子体聚合规律

2.1.1 单体压力对聚合物淀积速率的影响 单体压力与聚合物淀积速率关系表示为开始时,随着压力升高淀积速率加快;当压力达 8.0Pa 时出现最大值,此后压力升高淀积速率反而下降.这是由于聚合速率受反应体系内单体浓度和粒子能量的双重制约.当功率固定,压力较低时,粒子能量高碰撞几率小,因此淀积速率慢.但当压力升高,单体浓度增大,淀积速率随之加快;当达到最大值后,随压力升高,粒子平均能量降低,活性减小,聚合速度随之变慢.

2.1.2 放电功率对淀积速率的影响 放电功率与淀积速率的关系是开始时随着功率的增大淀积速率增加,但当达到 60W 时,淀积速率不再增加而趋平衡.这是由于压力固

^{*}1994-03-21 收稿; 1994-12-20 修稿; 国家自然科学基金资助项目

定下,随着放电功率增高,高能粒子浓度增高,导致活性中心增多,因此淀积速率加快;另一方面,在等离子聚合体系中,存在聚合和解离的平衡过程,当功率增高到一定值后,在高能粒子轰击下,表面聚合物有一部分解离成气相产物,最后聚合和解离达到平衡,因此淀积速度基本不变。

2.2 等离子聚苯胺 (PPAN) 的结构

2.2.1 溶解度 实验表明,单体压力和放电功率对 PPAN 溶解度的影响的规律是,随着压力增加和功率变小,PPAN 在丙酮、氯仿、吡啶、苯及二甲基甲酰胺中,由完全不溶至完全溶解。在甲醇和乙醇中,由完全不溶至部分溶解。在十氢萘中,在所研究的条件下皆不溶解。这是由于低单体压力和高功率时,体系能量高,除了使反应加快外,对聚合物表面的解离作用也加强,表面产生的交联点增多,交联作用强,因此聚合物的溶解度差。

2.2.2 热失重 图 1 表示 PPAN 可溶和不溶部分的热失重曲线。由图 1 可见,PPAN 可溶部分 (A) 从 120℃ 左右开始失重,到 600℃ 时,残剩 26% 左右;PPAN 不溶部分 (B) 在 300℃ 左右有小量失重,随着温度上升失重速度比可溶部分慢,600℃ 以上残剩 36% 左右。与等离子体聚三氟氯乙烯 (PPCTFE) 相比其热稳定性较好^[6]。前者随着温度升高热失重较快,温度达 600℃ 以上时残剩仅 8% 左右,说明两者在结构上存在很大的差异。PPAN 和 PPCTFE 皆具有交联结构,但前者具有共轭体系,耐热性较好。此外,由于 PPAN 不溶部分交联结构较多,故其耐热性较可溶部分好。

2.2.3 红外光谱图 图 2 为 PPAN 和化学法聚苯胺 (PAN) 的红外光谱图^[7]。MacDiarmid 等认为, PAN 在氧化前其链结构^[8] 主要由苯环链节组成 (B 式), 氧化后则由苯醌 (Q 式) 和苯环链节组成。正是由于苯醌链节引入,才使其导电成为可能。从图 2 可知,在 PAN 中表征 Q 结构的特征峰有 1587 cm^{-1} , 1380 cm^{-1} , 1313 cm^{-1} , 1160 cm^{-1} 和 1140 cm^{-1} 。

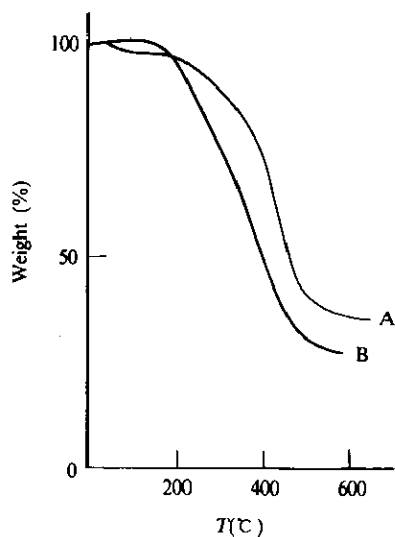


Fig.1 TGA curves of PPAN

A. sol-PPAN; B. insol-PPAN

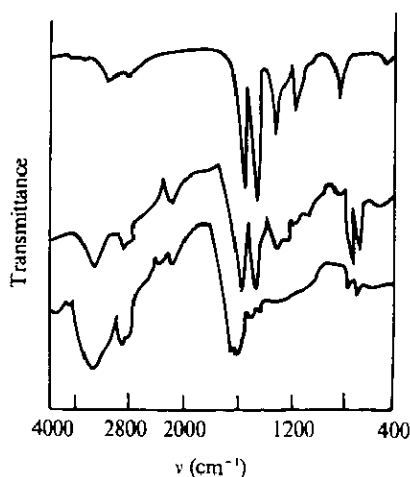


Fig.2 IR spectra of PPAN

A. sol-PPAN; B. insol-PPAN; C. sol-PAN

在 PPAN 中与之相对应的有 1589 cm^{-1} , 1375 cm^{-1} , 1313 cm^{-1} , 1160 cm^{-1} , 1130 cm^{-1} , (不溶部分) 及 1587 cm^{-1} , 1365 cm^{-1} , 1309 cm^{-1} , 1174 cm^{-1} 和 1140 cm^{-1} (可溶部分), 说明在 PPAN 中亦有 Q 式结构存在, 其中有些峰波数向大方向位移, 可能与 PPAN 中含有交联结构引起的. Q 式结构的存在是由于体系中的氧和空气中的氧氧化所致. PAN 要具有导电性, 必须具有 2S 结构, 即要有 H^+ 络合到分子链中. 我们测得 PPAN 具有一定得导电性 [$10^{-4}(\Omega\text{cm})^{-1}$], 估计是由于等离子体聚合体系中存在 H^+ , 并且络合到分子链中所致. 在 920 cm^{-1} 、 890 cm^{-1} 、 850 cm^{-1} 和 910 cm^{-1} 、 980 cm^{-1} 、 880 cm^{-1} 处有表征苯环三取代峰存在, 亦说明聚合物产生交联.

2.2.4 X-衍射和电子衍射 过去认为等离子体聚合物为高度交联的非晶聚合物. 从图 3 和图 4 可知, PPAN 溶解部分和不溶解部分皆有结晶峰存在: 根据分峰结果, 从结晶峰面积算出, 其结晶度分别为 21.5% 和 14.2%, 表明在某些条件下等离子体聚合可以产生结晶聚合物. PPAN 电子衍射图和单晶透射电镜图 (图 5) 表明 PPAN 不仅有结晶存在, 而且也有单晶存在. 这与我们曾报道的等离子体聚丙醛和聚丁醛存在单晶结果相符^[9].

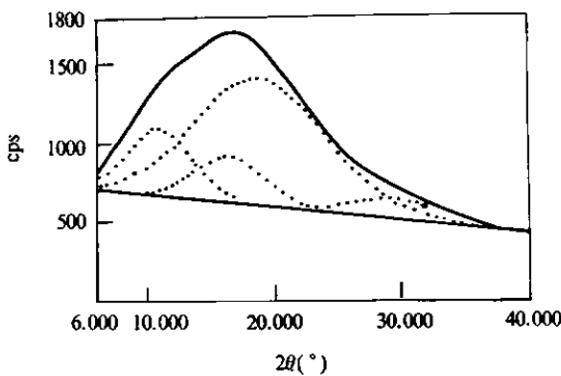


Fig.3 X-diffraction of sol-PPAN

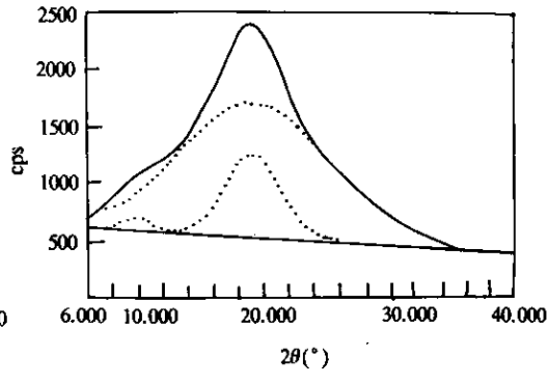


Fig.4 X-diffraction of insol-PPAN

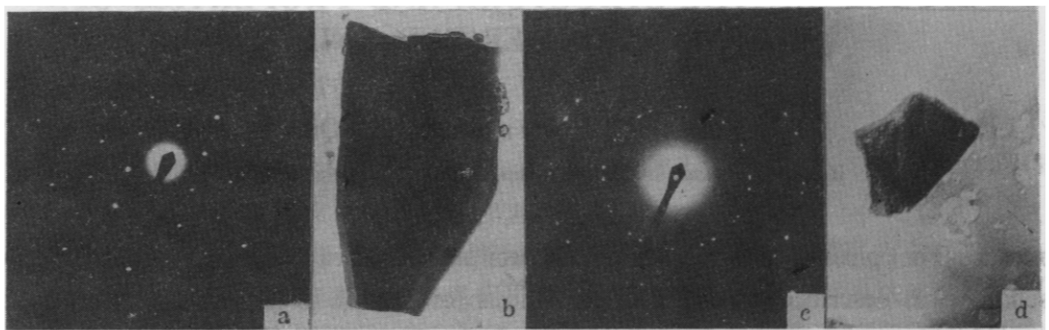


Fig.5 TEM and electron diffraction of PPAN

A, B: sol-PPAN; C, D: insol-PPAN

2.3 等离子体聚苯胺的性能

不同等离子体条件下得到的聚苯胺的接触角测试表明: 接触角不随功率变化而变

化;当单体压力增加时接触角增大,最后趋于平衡. PPAN 对水的接触角约为 62° , 通过几何平均法,按公式^[10,11]:

$$(1 + \cos\theta)r_L = 2(r_s^d r_L^d)^{1/2} + 2(r_s^p r_L^p)^{1/2}$$

计算 PPAN 表面能,表明随着压力增大,表面能降低,到一定值后趋于平衡. 表面能不随功率改变而改变,其值为 $5.3 \times 10^{-3} \text{ N/m}$,这主要是由色散力贡献的,说明 PPAN 是疏水性的.

众所周知,聚苯胺是一种导电高分子材料.在不同等离子体条件下制备的 PPAN 皆具有一定导电性,等离子体条件对电导率影响的规律是,在低功率和低单体压力下电导率稍低,当功率大于 40W,单体压力大于 4.0Pa 以后,电导率基本保持不变. PPAN 平均电导率(未掺杂)约为 10^{-4} 左右(属半导体范围).

偏光显微镜测试表明,可溶 PPAN 熔点为 $122 \sim 130^\circ\text{C}$. 用苯作溶剂在 VPO 仪上测得其数均分子量为 1684,常温密度为 0.950 g/cm^3 .

参 考 文 献

- [1] 王生龙,王佛松. 高分子学报, 1988, (2): 120
- [2] 唐劲松,王利祥,景霞斌等. 高分子学报, 1989, (2): 188
- [3] 王利群,王佛松. 中国科学, 1987, B(9): 898
- [4] 景霞斌,唐劲松,王 英等. 中国科学, 1990, B(1): 16
- [5] 姚耀广,刘学恕,刘应文等. 高分子学报, 1991, (1): 39
- [6] 朱育芬,李兴林,王景鹤等. 分析化学, 1986, 14(11): 814
- [7] Jinsong Tang, Xiabin Jing, Baochen Wang, et al. *Synthetic Metals*, 1988, 24: 231
- [8] MacDiarmid A G, Chiang J C, Halpern M, et al. *Polym. Preprints*, 1984, 25(2): 248
- [9] 刘学恕,张光华,刘 倩等. 化学通报, 1991, (2): 44
- [10] Foweks F M. *Adv Chem Ser.* 1964, 43: 99
- [11] Wu S. *J Phys Chem.* 1970, 74: 632

STUDIES ON THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF PLASMA PLOYMERIZED ANILINE

LIU Xueshu, ZHU Yufen, CHEN Yinglin, LIU Qian, ZHANG Zhiwan

(Guangzhou Institute of Chemistry, Academia Sinica, Guangzhou 510650)

Abstract The plasma polymerization of aniline in a capacitively coupled glow discharge was described and suitable conditions for plasma polymerization were found. The polymer structure was investigated by using FTIR, X-ray diffraction, electron diffraction and determination of contact angle. The results of electrical conductivity determination showed that the polymer has semi-conductive property.

Key words Plasma polymerization, Polymer structure, Plasma polymer of aniline