

聚 N-甲基苯胺的质子酸掺杂*

徐成增 莫志深 王佛松

(中国科学院长春应用化学研究所, 长春130022)

摘 要

聚 N-甲基苯胺 (PMA_n) 可用酸碱进行可逆的掺杂及反掺杂。掺杂使电导增大。掺杂过程在本质上是链的质子化过程, 与阴离子无关。用 FTIR、UV-VIS、ESR 表征了掺杂前后结构的变化。结果表明, 掺杂后链上未偶电子增加, 电子及电荷更加离域化, 并与电导率增大相吻合。PMA_n 的导电载流子可能是离域化的阳离子自由基。

关键词 聚 N-甲基苯胺、质子酸掺杂、电导率

PAn 的研究从 1985 年以来已有大量文献报道^[1-6]。用质子酸掺杂, PAn 具有两类掺杂点: 胺及亚胺。按酸碱理论, 碱性较强的胺应优先与质子结合, 但 MacDiarmid^[1] 认为质子掺杂在胺上破坏了链的长共轭, 无法产生高电导, 因而应优先掺杂在亚胺上。究竟质子掺杂在哪类掺杂点上, 目前尚缺少足够证据。我们合成了与 PAn 具有相似链结构的可溶性 PMA_n^[7]。PMA_n 只有胺一类掺杂点, 因此研究 PMA_n 的质子酸掺杂及电导行为无疑会使我们对苯胺类导电聚合物的掺杂, 导电机制有更好的了解。本工作研究了 PMA_n 的质子酸掺杂行为, 并用 FTIR, UV-VIS (紫外-可见光谱), ESR 表征了掺杂前后结构的变化。

实 验 部 分

1. PMA_n 的质子酸掺杂

以 (NH₄)₂S₂O₈ 为氧化剂, 在盐酸介质中 (pH = 1) 用化学氧化法聚合制备 PMA_n, 用 NH₄OH 处理数次后得本征态 PMA_n, 分别用 pH = 0、1、2、3、4、6、7 的盐酸溶液以及不同种类的其它质子酸(硫酸, 高氯酸等)溶液处理本征态 PMA_n。室温下电磁搅拌 10 小时以上, 抽滤, 再用同浓度酸处理两次, 直至滤液 pH 值与所用酸溶液 pH 值一致为止。真空干燥 48 小时, 即得掺杂态 PMA_n 粉末。

2. 掺杂度的测定

样品掺杂度由所含元素 C1 和 N 的摩尔百分比决定。用 CARLO ERBA MOD-1106 型元素分析仪测定 C、H、N 含量; 用燃烧滴定法测 C1 元素百分含量。

3. 结构表征

红外光谱用 Digilab FTS-20E 付氏变换红外谱仪测定。粉末样品用 KBr 稀释压

* 1989 年 4 月 4 日收到; 国家自然科学基金资助项目。

片,可溶样品用其氯仿溶液在 KBr 盐板上涂膜,然后测量。紫外-可见光谱在 Shimadzu UV-300 型光谱仪上测定。样品用氯仿溶解后涂在石英槽内壁上,槽中依次注入 pH 值为 7、6、4、3、2、1、0 的盐酸溶液,用相同 pH 值的盐酸溶液作参比。或者测定 PMAAn 的 DMF 稀溶液光谱随加入盐酸量的变化。电子顺磁共振 (ESR) 采用日本 JES-FE-3AX 型 ESR 谱仪测定。中心磁场为 3367G,以 DPPH 作为测定自旋浓度的标准,以锰标为参考测定 g 值。

4. 电导测量

电导率由粉末在 140kg/cm^2 压力下压片后在 CGZ-17B 型高阻表上或用四探针法测定。

结 果 与 讨 论

本征态 PMAAn 具有呈碱性的胺基,可与质子酸发生化学反应。这是质子酸掺杂的化学前提。从图 1 可以看出,处理液的 pH 值对 PMAAn 的掺杂度影响很大。在 $\text{pH} \geq 3$

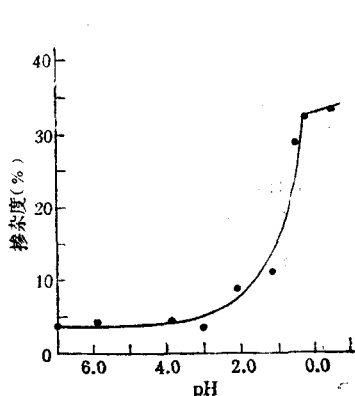


图 1 PMAAn 的掺杂度与 pH 值的关系

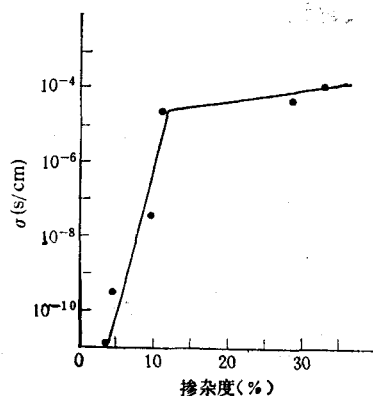
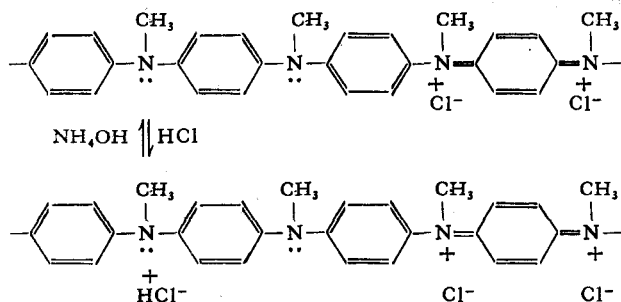


图 2 掺杂度对 PMAAn 电导率的影响

时, pH 值对掺杂度的影响甚微,几乎没发生掺杂反应;当 $\text{pH} < 3$ 时, 掺杂度随 pH 值的降低显著增大,在 $\text{pH} = 0$ 处达到平台。此时,掺杂度为 33%,即链上有三分之一的 N 原子被质子化,带有正电荷。由于本征态 PMAAn 只有一类掺杂点,因此质子酸掺杂只能在胺上进行。如图所示:



PMAAn 经掺杂后从绝缘体变为半导体,电导升高了几个数量级。从图 2 可以看出,掺杂度对电导影响颇大。当掺杂度小于 20% 时,随掺杂度增大,电导显著增加;当掺杂度大

于 20% 时,电导随掺杂度的增大缓慢增加。

用可溶性本征态 PMA_n 的氯仿溶液在 KBr 盐板上涂膜。用气相氯化氢熏,膜的颜色由蓝色变成绿色,红外光谱发生一系列变化。再用 NH₃ 气熏,即进行反掺杂,膜的颜色又由绿色变成蓝色,红外谱图除了出现与 NH₄Cl 有关的 3120 及 1400cm⁻¹ 峰外与原谱图基本相同。这说明 PMA_n 可用酸碱进行可逆的掺杂及反掺杂。用含不同阴离子的质子酸如 HClO₄, H₂SO₄ 和醋酸等进行掺杂,在相同 pH 值下,所得聚合物的电导基本一致。它们的红外光谱除了与阴离子相关的峰外,也基本相同。说明 PMA_n 的掺杂过程在本质上与阴离子无关,只是链的质子化过程。

图 3 给出了掺杂态及本征态 PMA_n 的红外光谱。可以看出,掺杂后红外谱图发生一系列变化。1600cm⁻¹ 以上基线抬高,倾斜率增大。与本征态 KBr 盐板涂膜所测红外谱图 (C) 比较可知,本征态粉末压片所测红外谱图 (B) 基线略有抬高是由于颗粒光散

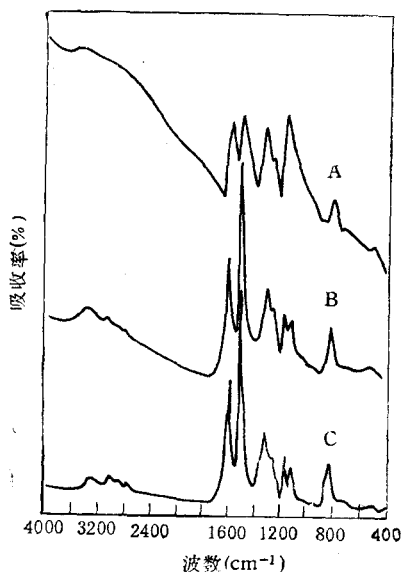


图 3 掺杂态和本征态 PMA_n 的 FTIR 图
A: 掺杂态粉末压片 B: 本征态粉末压片
C: 本征态 KBr 盐板涂膜

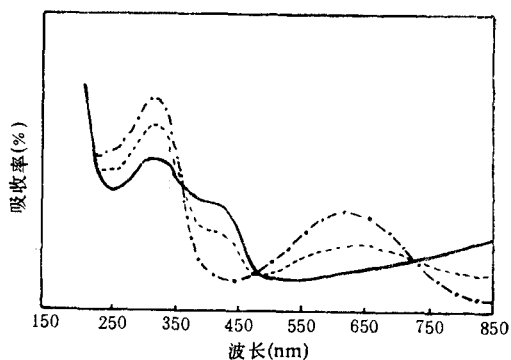


图 4 PMA_n 的紫外-可见光谱
—1.0NHCl; ---0.1NHCl;
·····H₂O

射造成的,而掺杂后更大的基线抬高以及出现连续吸收则是由于电子,电荷的高度离域化造成的。在 1600cm⁻¹ 以下,掺杂前后的红外光谱也存在差异。掺杂后,与醌式结构(Q)相关的 1590cm⁻¹ 峰^[9]及 C—N 伸缩振动特征峰 1310cm⁻¹ 均显著增加,接近或超过表征本式结构 (B) 的 1500cm⁻¹ 峰,而且所有这些峰均红移 10—20 个波数并且变宽。这说明,掺杂后电子结构发生某种变化,使电子及电荷更加离域化。MacDiarmid^[8] 认为,在 PAn 中 1160cm⁻¹ 峰是反应电子离域程度的电子状带 (Electron-like band),是导电态的特征峰。与 PAn 相似,PMA_n 在掺杂后 1160cm⁻¹ 峰红移,在 1140cm⁻¹ 处出现一很强吸收峰。这也说明了掺杂态 PMA_n 中电子的离域化。随掺杂度增大,以上这些变化的幅度也增大。这说明,电子在链上的离域化程度随掺杂度增大而增大,这与电导率随掺杂度的变化规律相一致。以上这些事实说明,离域的电子和电荷对电导有利。

图 4 给出了 PMAn 的紫外-可见光谱。本征态 PMAn 只在 620nm, 320nm 处有两个吸收峰。用不同 pH 值盐酸溶液处理本征态 PMAn, 当 pH 值大于 2 时, 谱图变化不大; 当 $\text{pH} \leq 2$ 时, 增大酸浓度使 620nm 峰下降, 在 $\text{pH} = 0$ 处消失, 峰位红移到 1.5eV 以后。随掺杂进行, 在 420nm 处出现一新的吸收峰, 且此峰随酸浓度的增大而增强, 在 $\text{pH} = 0$ 处出现了从 250nm 到 500nm 的连续吸收。Yang 等认为^[9], 在 PAn 中, 420nm 峰是 N 阳离子自由基的特征吸收谱带。PMAn 与 PAn 相似, 随掺杂进行也出现了这个阳离子自由基谱带, 并且这个阳离子自由基发生离域化。而这些都与电导随 pH 值的变化规律一致, 说明离域的阳离子自由基是导电态结构。

ESR 结果表明, 本征态及掺杂态 PMAn 的 g 值均为 2.0036, 高于自由基的 g 值, 未偶电子可能是离域的 N 自由基。从图 5 可以看出, 本征态及掺杂态 PMAn 的线型均属

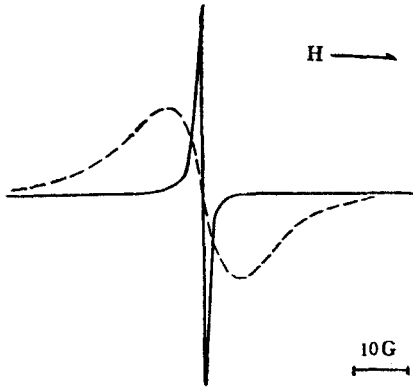


图 5 PMAn 的 ESR 谱
——掺杂态; ----本征态

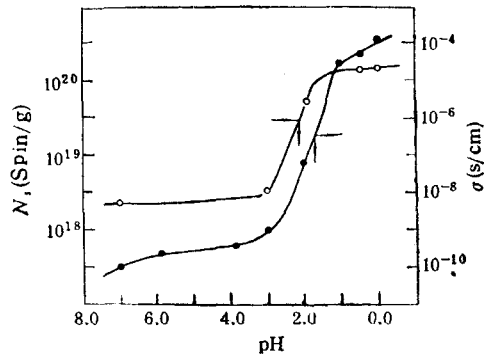


图 6 电导和自旋浓度随 pH 值变化曲线

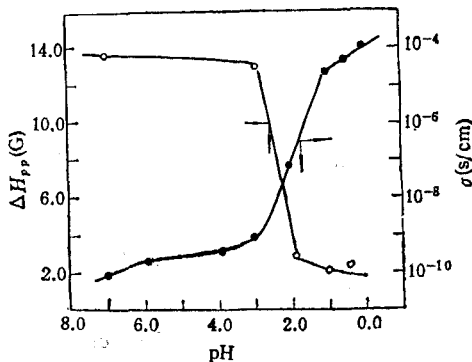


图 7 电导和线宽随 pH 值变化曲线

Lorentz 线型, 未偶电子是离域的, 但本征态的线宽 (14G) 远远高于掺杂态的 (1.4G)。这说明, 在掺杂态未偶电子的离域化程度更高。图 6、图 7 分别给出了在不同 pH 值下所得掺杂态 PMAn 的电导, 自旋浓度 (N_s) 及线宽 (ΔH_{pp})。从图中可以看出, 当 $\text{pH} \geq 3$ 时, pH 值对自旋浓度, 线宽及电导影响不大; 当 $\text{pH} < 3$ 时, 电导和自旋浓度随 pH 值降低显著增大, 而线宽则随之显著下降, 三者均在 $\text{pH} < 1$ 时变化速度变缓。这些结果

表明,随 pH 值降低,掺杂度增大,未偶电子增加而且更加离域化,电导增大。说明离域态的未偶电子是导电载流子。

表 1 列出了由酸性条件下聚合直接得到的掺杂态 PMAn (as-made PMAn) 与经过本征态处理所得掺杂态 PMAn (doped PMAn) 比较的结果。从表中不难看出, doped PMAn 的电导率,掺杂度均远低于 as-made PMAn。这一点与 PAn 及环上含取代基的 PAn 衍生物不同。二者的自旋浓度在误差范围内,但线宽具有明显差别。因此, doped PMAn 的电导较 as-made PMAn 的低二个数量级的主要原因是由于掺杂度低,导致电子离域化程度的降低。

表 1 as-made PMAn 与 doped PMAn 比较

样品	pH	掺杂度(%)	电导(s/cm)	$N_s(\text{spin/g})$	$\Delta H_{pp}(\text{G})$
as-made	1.0	36	4×10^{-3}	2×10^{20}	1.4
doped	1.0	21	4×10^{-5}	4×10^{20}	2.0

综上所述, PMAn 可由酸碱进行可逆的掺杂及反掺杂,使之从绝缘体向半导体转变。掺杂后链的电子结构发生变化,产生大量的离域化的未偶电子,但只有胺一类掺杂点的本征态 PMAn 用质子酸掺杂较为困难,无法达到很高掺杂度。PMAn 的导电载流子可能是离域化的未偶电子或阳离子自由基。

参 考 文 献

- [1] Chiang, J. C. and MacDiarmid, A. G., *Synth. Met.*, 1986, 13, 193.
- [2] Travers, J. P. and Nechtschein, M., *Synth. Met.*, 1987, 21, 63.
- [3] CAO Yong, LI Shuzhen and XUE Zhijian, *Synth. Met.*, 1986, 16, 305.
- [4] Wudl, F., Angus, R. O., Lu, F. L. and Heeger, A. J., *J. Am. Chem. Soc.*, 1987, 109, 297.
- [5] TANG Jinshong, JING Xiabin, WANG Baochen and WANG Fosong, *Synth. Met.*, 1988, 24, 231.
- [6] 王利祥、景遐斌、倪少儒、王佛松, *中国科学*, 1989, B(2), 129.
- [7] XU Chengzheng, MO Zhishen and WANG Fosong, Preprints of Xian International Symposium on Functional and Fine Polymers, Xian, 1988, 34.
- [8] Salaneck, W. R., MacDiarmid, A. G., et al, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1985, 121, 191.
- [9] McManus, P. M., Yang, S. C. and Cushman, R. J., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1985, 1556.

PROTONIC ACID DOPING OF POLY (N-METHYL ANILINE)

XU Chengzeng, MO Zhishen and WANG Fosong

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica, Changchun 130022)

ABSTRACT

Poly(N-methyl aniline) (PMAn) can be doped and dedoped reversibly by the treatment of protonic acid and base. The conductivity, which depends on the doping level, increases seven

orders of magnitude after doping, but can not reach as high as that of the as-made doped PMAn. The doping process, in nature, is only the protonation of the polymer chain and independent of the counter ions. The doping levels are related to the equilibrium pH values. FTIR, UV-Visible and ESR spectra were employed to study the doping process and the structure of doped PMAn. The results reveal that the chain structure changes with doping, and a lot of delocalized unpaired electrons exist in the doped PMAn, which favour the conductivity. It seems that the free carrier of the electric conduction of PMAn is the delocalized cationic free radicals.

Key words Poly(N-methyl aniline), Protonic Acid Doping, Conductivity