

可溶性聚苯胺的合成及研究*

王佛松 唐劲松 景遐斌 倪少儒 王宝忱

(中国科学院长春应用化学研究所, 长春)

摘 要

本文报道了可溶性聚苯胺 (PAn) 的合成方法。通过对比可溶和不可溶 PAn 的导电性、电化学行为及 IR 光谱, 说明它们的分子链基本结构相同。并测得了 PAn 在 DMF-d₂ 中的 ¹³C-NMR 谱。

关键词 聚苯胺、可溶性聚苯胺、聚苯胺的红外光谱、聚苯胺的 NMR、有机导体

近年来, 聚苯胺 (PAn) 作为一种有实际应用前景的导电高分子材料, 正在吸引着越来越大的研究兴趣。人们用化学方法和电化学方法合成出了粉末状^[1] 及膜状^[2] PAn, 并研究其导电性能和结构, 取得了一系列重要结果^[1-4]。但由于所得 PAn 很难溶于一般的有机溶剂, 故其结构表征受到了很大限制。本文报道了可溶性 PAn 的合成、电学性能及链结构等方面的研究结果。

实 验 部 分

实验所用苯胺为分析纯试剂, 经两次减压蒸馏。其它试剂均为分析纯。聚合反应在装有电磁搅拌的两口瓶中进行。聚合瓶经抽真空充氮气处理数次后, 在氮气保护下, 依次加入水、盐酸、苯胺 (0.5M) 及过硫酸铵。在室温下聚合二十四小时。反应结束后用 G₄ 漏斗过滤, 并以盐酸 (浓度同聚合所用) 洗涤数次, 直至滤液无色并以 BaCl₂ 检验滤液中无游离 SO₄²⁻ 离子为止。然后以氯仿抽提, 以除去小分子副产物。由此所得产物为掺杂型。该产物经 25% NH₄OH 洗涤数次, 得到本征型聚合物。产物在 50℃ 下真空干燥 48 小时。

将 PAn 的 THF 溶液涂复在 KBr 晶片或铂板上, 在红外灯下加热, 除去溶剂, 得到均匀兰色薄膜, 分别供红外和电化学测量用。电化学测量在 DH-1 型多功能恒电位仪上进行。红外光谱在 DIGILAB FTS-20 B 副里叶变换红外光谱仪上记录。以 Varian XL-200 型脉冲付里叶变换 NMR 波谱仪测定其 NMR 谱。电导率由四探针法测定。

结 果 与 讨 论

用上述聚合及后处理方法, 获得的本征型聚合物部分可溶于四氢呋喃及二甲基甲酰

* 国家自然科学基金资助项目; 1987年4月27日收到。

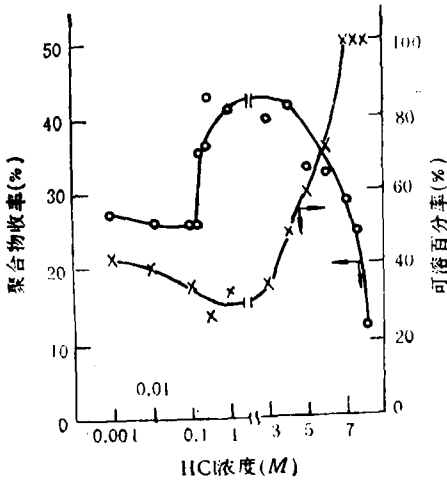


图 1 酸浓度对聚合物收率和本征型可溶百分率的影响
 $[(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8] = 0.25\text{M}$

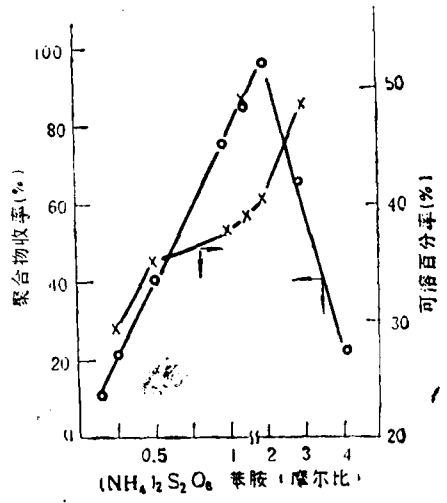


图 2 氧化剂用量对聚合物收率和本征型可溶百分率的影响
 $[\text{HCl}] = 3\text{M}$

胺 (DMF) 等有机溶剂。图 1 和图 2 分别给出了在不同酸浓度和氧化剂用量下的聚合收率和本征型的 THF 可溶百分率。从图可见,当 HCl 浓度在 0.3—4M, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 与苯胺的摩尔比为 0.5—3 时,有较高的聚合收率,而可溶百分率却随 HCl 浓度 (在 0.5—8 M 范围)及氧化剂用量的增加而增加。因而,适当地控制 HCl 浓度及氧化剂用量,可以获得足够高的聚合收率和可溶百分率。

以上可溶 PAn 溶解在 THF 溶剂中,用 VPO 方法初步测定其分子量,随聚合条件不同, \bar{M}_n 大约在 3000—4000 范围。比文献中报导的苯胺齐聚物要高得多^{15,6)}。

为了比较可溶和不可溶样品的导电性,我们用涂膜法制得了可溶 PAn 的自支撑膜,用压片法制得了未经溶解处理的原始样品试片,然后用 HCl 掺杂,测定电导率。几个典型的电导率数据列于表 1 中。结果表明,对于在同一条件下获得的聚合物,可溶和原始样品的电导率数据在测试误差范围内。

表 1 可溶 PAn 膜电导率与原始样品的比较

编 号	HCl 浓度 (M)	电导率 (s/cm)	
		可 溶 膜	原始样品
1	1	6.8	5.5
2	5	0.71	0.58
3	6	0.36	0.35

其它条件同图 1。

PAn 的 THF 溶液涂复在铂片或 KBr 上,溶剂挥发后,聚合物膜均匀、致密,与基材结合非常牢固,因此可用来测定电化学性能和 IR 光谱。

图 3 给出了表 1 中 1# 样品的可溶部分及一般电化学方法获得的 PAn 的循环伏安

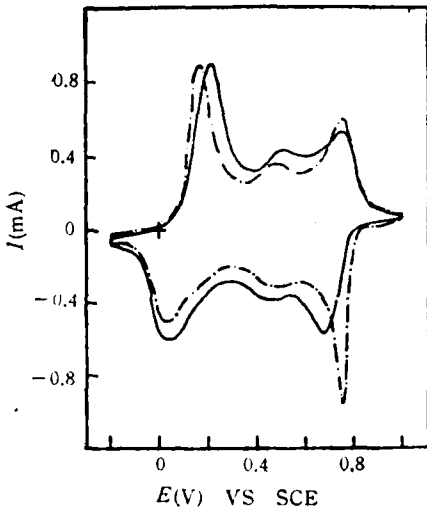


图3 可溶 PAN 与一般电化学方法获得 PAN 的循环伏安曲线扫描速度:50mV/s; 溶液: 1NH₂SO₄; 电极: Pt; 电化学样品为在以上条件下动电位扫描法所得
——可溶 PAN 膜 ——电化学合成

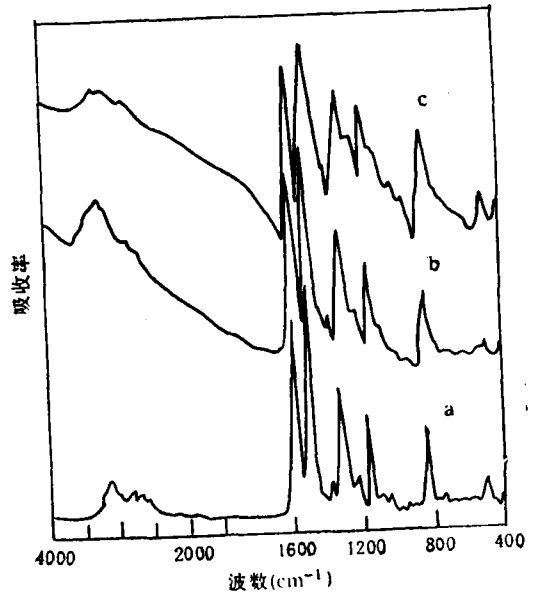


图4 本征态1#样品的 IR 谱图
a:可溶; b:原始样品; c:不可溶

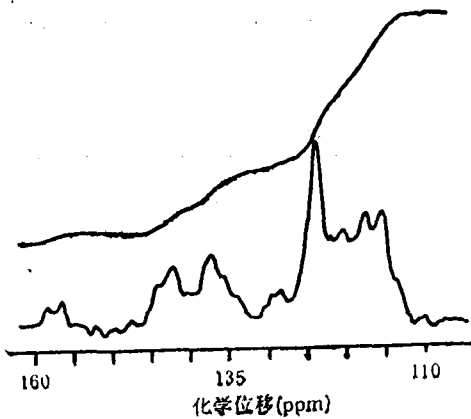


图5 可溶 PAN 的门控去偶 ¹³C-NMR 谱

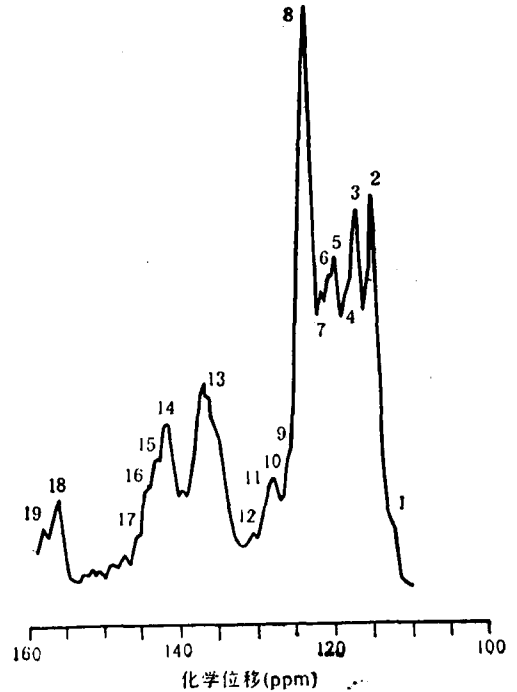


图6 可溶 PAN 的质子噪声去偶 ¹³C-NMR 谱

曲线。虽然两种 PAN 电极的制备工艺不同,但曲线形状基本相同,都显示了三对氧化还原峰。

图 4 是表 1 中 1* 样品的本征态的 IR 谱图。其中 a. b. c 三谱线分别为可溶, 未经处理的原始样品和不溶部分 PAn。可见三个样品的主要吸收峰位置和强度大体相同, 这说明, 可溶 PAn 具有与原始样品相似的分子结构。4a 与 4b、4c 比较, 有三个显著差别: (1) 4a 的基线低且平坦, 这是因为浇铸 PAn 膜致密均匀, 不含微小颗粒, 因而没有散射损失; (2) a 谱中主要吸收带都比 b 和 c 谱中相应吸收带窄, 谱带根部无明显拖尾现象。这说明, 可溶 PAn 除分子量较小外, 分子结构可能较简单, 受交联及支化等影响较小; (3) a 谱峰尖锐, 一些弱峰和肩峰清晰可辨, 这将为用红外光谱来进行研究提供方便。

一般的 PAn 只能采用固体高分辨 ^{13}C -NMR 进行研究, 其分辨率很低。Hjertberg 等报道了 5 个谱峰^[3]。我们将表 1 中 3* 样品溶解在 DMF- d_7 中, 在 50.3MHz 下记录了 ^{13}C -NMR 谱图, 如图 5 所示, 这一谱图可分辨出至少 19 个峰。采用质子噪声去偶技术, 这些峰更加清楚, 如图 6 所示。无疑, 这样的 ^{13}C -NMR 谱图将会提供关于 PAn 链结构的更多信息。我们通过 NOE 参数测量, 参考固体^[3]和小分子模型化合物^[7]的 ^{13}C -NMR 结果, 可初步归属化学位移为 124.5ppm 的峰为苯-醌交替结构中苯环上带质子碳的共振峰, 116.2ppm 是由苯-苯连续结构中苯环上带质子碳的共振所致。由图 5 中的积分曲线可粗略估算出苯与醌单元的比约为 3:1^[7]。

参 考 文 献

- [1] Chiang, J. C., MacDiarmid, A. G., *Synth. Metals*, 1986, 13, 193.
- [2] Ohsaka, T., et al., *J. Electroanal. Chem.*, 1984, 161, 399.
- [3] Hjertberg, T., et al., *J. Polym. Sci.: Polym. Lett. Ed.*, 1985, 23, 503.
- [4] Salaneck, W. R., et al., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1985, 121, 191.
- [5] Yong Cao, Suzhen Li, et al., *Synth. Metals*, 1988, 16, 305.
- [6] Lu, F. L., Wudl, F., et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 1986, 108, 8311.
- [7] Ni, S., Tang, J., Wang, F. and Shen, L., prepared for publication.

THE STUDY ON SOLUBLE POLYANILINE

WANG Fosong, TANG Jinsong, JING Xiabin, NI Shaoru and WANG Baochen

(Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica, Changchun)

ABSTRACT

The synthesis, electrochemical behaviour, IR and ^{13}C -NMR of soluble polyaniline (PAn) have been investigated. The voltammograms conductivity and IR spectra indicate that the main molecular structure of the soluble PAn is similar to that of insoluble PAn. ^{13}C -NMR spectra of the soluble PAn in DMF- d_7 are obtained.

Key words Polyaniline, Soluble polyaniline, Organic conductor, IR spectra of polyaniline, ^{13}C -NMR of polyaniline