

主链含 TTF 结构的聚醚高弹体的合成与电性能*

叶成 李素珍 钱人元

(中国科学院化学研究所, 北京)

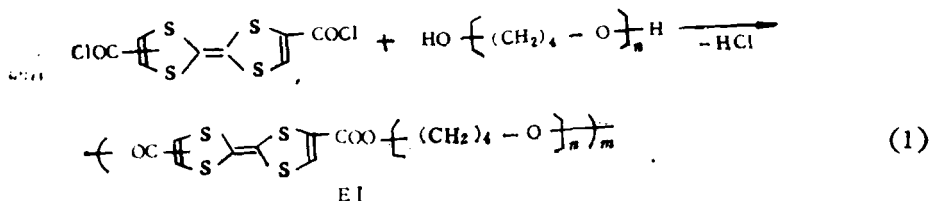
摘 要

本文报道了两类主链含四硫富瓦烯 (TTF) 结构的聚醚高弹体的合成及其电性能的研究。其结构已证实。同时合成了 TTF(COOC₄H₉)₂ 模型化合物作参比。实验表明, 碘和溴是两类高弹体的适宜的掺杂剂, 可使电导率提高6个数量级左右。但溴的掺杂程度不能过高。高弹体与模型化合物在碘掺杂后具有同数量级的室温电导。

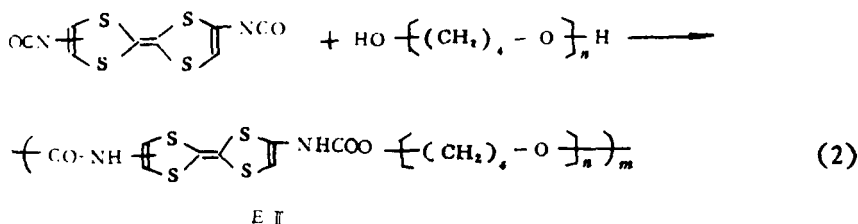
1973年 Heeger 等报道了四硫富瓦烯 (TTF)-四腈基对苯醌二甲烷 (TCNQ) 电荷转移复合物具有金属性电导^[1], 开拓了有机导体研究的新课题, 但是绝大部分有机导体都是难于加工的小分子电荷转移复合物, 因此实现有机导体的高分子化是开发有机导体应用前景的重要途径之一。几年来已经合成了十余种主链含 TTF 结构的高分子电子给体, 诸如聚酯、聚砜、聚酰胺、聚氨酯等^[2]。然而由于分子链的刚性, 绝大多数是难溶的粉末, 并难于与电子受体(如 TCNQ) 形成电荷转移复合物, 即使形成电荷转移复合物, 电导也极差。

由软、硬链段组成的嵌段共聚物可以结晶, 硬链段即使只是一个苯二甲酰基^[3]或萘二甲酰基^[4]也能形成晶区, 而且软链段存在又增加了高分子的柔性。因此力图通过嵌段共聚得到性能较好的高分子给体。

本文报道了两种主链含 TTF 结构的聚醚高弹体的合成及其电性能的初步研究。它们都是以聚四亚甲基醚二醇为软链段, 4,4'-双甲酰氯四硫富瓦烯 [TTF(COCl)₂] 和 4,4'-双异氰酸四硫富瓦烯 [TTF(NCO)₂] 为硬链段经大分子反应而得到(见反应式(1)和(2))。



* 1983年12月1日收到。



实 验 部 分

1. 4,4'-双甲酰氯四硫富瓦烯和 4,4'-双异氰酸四硫富瓦烯的合成参照 Hertler 的方法^[5]

2. 聚(聚醚四硫富瓦烯酯)(EI)的合成 在氮气下,于反应瓶中加入等摩尔量的 TTF(COCl)₂ 和聚四亚甲基醚二醇。真空 (~1mmHg) 搅拌下加热 (100—140°C) 2—4 小时后,停止加热,保持真空 1—2 小时。将反应混合物溶于氯仿。不溶部分为高弹体,可溶部分用 Al₂O₃ 柱层析分离出可溶聚醚酯。

可溶聚醚酯可溶于氯仿、丙酮、四氢呋喃等,流延成膜呈橙红至棕色。高弹体不溶于普通溶剂,部分溶于三氟乙酸和沸乙腈,室温下浓硫酸逐渐使其破坏。

元素分析: 计算值 (S₄C₈H₂O₃[(CH₂)_xO]_m): C, 62.33; H, 9.69; S, 6.39。实测值: C, 61.79; H, 9.82; S, 6.48。IR 分析 (NaCl): 1710(C=O)、1105(—O—)、830、770、720(—TTF—)cm⁻¹。UV 分析 (CH₂Cl₂): 290(sh)、304、316、419 nm (可溶聚醚酯)。¹H-NMR 分析 ((CD₃)₂CO): 1.60、3.40、4.18、7.62ppm。

3. 聚(聚醚四硫富瓦烯氨酯)(EII)的合成 在氮气下,于反应瓶中加入等摩尔量的 TTF(NCO)₂ 和聚四亚甲基醚二醇,以乙腈为溶剂,搅拌回流 2 小时,得到几乎定量的棕褐色高弹体,用苯抽提以除去微量未反应原料。

高弹体的溶解性能与 EI 高弹体相似。

元素分析: 计算值 (N₂S₄C₈H₂O₃[(CH₂)_xO]_m): C, 57.83; N, 2.11; S, 9.63; H, 8.73。实测值: C, 58.09; N, 2.15; S, 9.83; H, 9.17。IR 分析 (KBr): 1720(C=O)、1450—1500(N—H)、1105(—O—)、770、720(—TTF—)cm⁻¹。

4. 电导测试 熔融成膜的可溶聚醚酯(EI)和适当尺寸的高弹体 EI 和 EII 样品,用碘、溴和五氟化锑进行气相掺杂,用二电极法测试样品掺杂前后的室温电导率。

另外,用球磨法试探高弹体-TCNQ 复合物的合成及电导性能测试

5. 模型化合物 4,4'-二甲酰丁酯基四硫富瓦烯[TTF(COOC₄H₉)₂]的合成 在盛有 20 毫升正丁醇的三口瓶中加入 0.05 克金属钠,搅拌回流至全部溶解。加入 TTF(COCl)₂ 0.329g (0.001mol), 回流至全部溶解,继续反应 4—5 小时,滤去微量不溶物,倒入水中即有深橙红色晶体析出,过滤、水洗、收集。产率 70% 左右。产物易溶于丙酮,熔点 58—62°C。

元素分析: 计算值 (C₁₆O₄S₄H₂₀): C, 47.52; H, 4.75; S, 31.68。实测值: C, 47.66、47.68; H, 5.11、5.09; S, 31.79、31.89。IR 分析 (KBr): 3030(W)、2955(M)、2880(M)、1690(S)、1540(M)、1460(M)、1390(M)、1285(S)、1195(M)、1070(M)、830(M)、

770(M)、720(S) cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ 分析 (DMSO): 0.90、1.35、1.61、4.15、7.74ppm.

结 果 与 讨 论

1. 高弹体的合成

聚(聚醚四硫富瓦烯酯) (EI) 经大分子缩合反应而得. 实验表明, 在一定真空度下, 延长反应时间或升高反应温度都可增加高弹体部分的收率(可达 15—20%), 但产物的主要部分仍是可溶聚醚酯(约 50—60%). 缩聚反应的进行程度与原料的摩尔比有很大关系. 聚四亚甲基醚二醇的分子量有一定分布(尽管较窄), 因此控制反应物的摩尔比有一定困难, 也就限制了高弹体部分得率的提高.

聚(聚醚四硫富瓦烯氨酯) (EII) 是由大分子加成反应所得, 因 $\text{TTF}(\text{NCO})_2$ 的反应活性很高, 只能得到高弹体, 且随着反应时间的延续, 析出的高弹体量不断增加, 约 2 小时反应几乎完全.

2. 高弹体的鉴定

元素分析表明, 无论 EI 和 EII 都与计算值相近, 虽然这两类高弹体中所含的聚醚软链段的平均分子量有一定差别, 其中 EI 约为 24 单体单元, EII 约为 14 单体单元, 这可能是两个反应的进行程度、终止情况、端基等不同所致.

由 EI 的红外光谱可见, 除了很强的 1710cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$) 和 1105cm^{-1} ($-\text{O}-$) 吸收外, 还出现了双官能取代四硫富瓦烯结构的特征吸收峰 830 、 770 、 720cm^{-1} [2], 虽然高弹体的这些峰要比可溶部分产物稍为平滑些. 另外, $\text{TTF}(\text{COCl})_2$ 的 $\text{C}=\text{O}$ 峰出现在 1700cm^{-1} , 而在高弹体中发生了位移, 这些都表明缩合反应已经进行.

可溶聚醚酯的 $^1\text{H-NMR}$ 出现了归属于 $-\text{COOCH}_2-$ 结构的 4.18ppm 和表征四硫富瓦烯结构的 7.62ppm 峰. UV 吸收谱与 $\text{TTF}(\text{COOCH}_3)_2$ 相似而明显不同于 $\text{TTF}(\text{COCl})_2$, 是已经得到 EI 的有力证据.

EII 的结构只需由红外光谱的改变就可得到证实. EII 的红外光谱中出现了 $\text{C}=\text{O}$ 的 1720cm^{-1} 吸收, 而 $-\text{NCO}$ 的 2250cm^{-1} 吸收都已消失. 此外, $1450-1550\text{cm}^{-1}$ 的 NH 吸收和 770 、 730cm^{-1} 的双官能取代 TTF 的特征吸收也都可见.

3. 高弹体的掺杂与电性能

由于无论何种产物用溶液法都不能得到固体 TCNQ 复合物, 而采用球磨法其电导率也无明显改善, 因此采用气相掺杂法研究其电性能. 为了比较, 同时测试了模型化合物 $\text{TTF}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$ 的掺杂及电性能. 结果见表 1.

表 1 不同试样的电导率测试*

样 品	$\delta_{\text{未掺杂}}(\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$	$\delta_{\text{掺杂}}(\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$	$\delta_{\text{掺杂}}/\delta_{\text{未掺杂}}$
EI	$2.9 \times 10^{-11} - 5.5 \times 10^{-10}$	$4 \times 10^{-2} - 2 \times 10^{-4}$	$10^9 - 10^6$
EII	$5 \times 10^{-10} - 3 \times 10^{-9}$	$1 \times 10^{-2} - 3 \times 10^{-4}$	$10^4 - 10^2$
聚四亚甲基醚二醇	2.6×10^{-11}	3.5×10^{-8}	10^3
$\text{TTF}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$	1×10^{-7}	2×10^{-4}	$10^2 - 10^4$

* 掺杂剂 I_2 , 气相掺杂.

表 2 不同掺杂剂对室温电导率的影响

样 品	掺 杂 剂	$\delta_{\text{掺杂}}(\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$	$\delta_{\text{掺杂}}/\delta_{\text{未掺杂}}$
EI	Br_2	$2-3 \times 10^{-3}$	$4-5 \times 10^6$
EI	SbF_6	3×10^{-4}	40-50
EII	I_2	$4 \times 10^{-3}-2 \times 10^{-4}$	10^3-10^6

由表 1 可见,未掺杂的高弹体的室温电导率为 $10^{-9}-10^{-11}\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$,但经碘掺杂后电导率提高 5—6 个量级,可达 $10^{-4}\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。而在同样实验条件下,聚四亚甲基醚二醇仅提高三个数量级,模型化合物也只增加 3—4 个量级。可以认为这是形成了高弹体与碘的复合物的证明。同样表 2 中也可看到溴掺杂有类似的结果,不过当掺杂程度高时,高弹体被破坏,可能是由于聚合物的降解所造成的。用五氟化锑掺杂时,电导率仅增 2 个量级,因此对这两类高弹体来说,五氟化锑并不是一种好的掺杂剂。

正如我们知道的,一般聚合物电荷转移复合物的电导率将比单体的复合物低约两个量级。但本文的实验表明,尽管未掺杂的高弹体的电导率远低于模型化合物,但经碘掺杂后两者几乎有同样的电导($\sim 10^{-4}\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)。这可能是由于在高弹体主链中引进了聚醚软链段,其分子运动使 TTF 单元聚集而提供了形成堆砌结构的结果。

可以设想,上述两类高弹体的主链中都含有拉电子基团,使 TTF 的给体能力受到影响,因此不可能获得高电导。如果能合成主链不含拉电子基团的含 TTF 结构的高弹体,经掺杂后将有可能得到一种高电导的高弹体。

参 考 文 献

- [1] Coleman, L. B., Cohen, M. J., Sandman, D. J., Yamagishi, F. G., Garito, A. F. and Heeger, A. J., *Solid State Commun.*, 1973, 12, 1125.
- [2] Kossmehl, G., Rohde, M., *Makromol. Chem.*, 1982, 183, 2077.
- [3] 钱人元、吴美璇,科学通报,1981,(17),1045.
- [4] 曹梯、钱人元,化学学报,1984,42,51.
- [5] Hertler, W. R., *J. Org. Chem.*, 1976, 41, 1412.

POLYETHER ELASTOMERS CONTAINING TTF STRUCTURE IN THE MAIN CHAIN, SYNTHESIS AND ELECTRICAL PROPERTIES

YE Cheng, LI Suzhen and QIAN Renyuan

(Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing)

ABSTRACT

Two kinds of polyether elastomers containing TTF structures in the main chain have been synthesized and their structures have been identified. The model compound $\text{TTF}(\text{COOC}_6\text{H}_5)_2$ has been synthesized for comparison. It is shown that iodine and bromine are good dopants for these elastomers. The room temperature conductivity of the elastomers are increased about 6 orders of magnitude after doping, but the level of doping is not very high for bromine. It has been observed that the room temperature conductivities of elastomers and of the model compound $\text{TTF}(\text{COOC}_6\text{H}_5)_2$ after doping with iodine are of the same orders of magnitude. It is evident that the introduction of soft segments into the elastomer's main chain which doesn't contain drawing group, offers an effective approach to obtain highly conducting polymers containing TTF structures in the main chain.