

·研究简报·

芳香族二胺聚合物的合成及其性能*

秦 伟 赵 旭 李福绵

(北京大学化学系,北京,邮政编码: 1000871)

关键词 聚合反应、芳香族二胺、导电性、热稳定性

在导电性有机固体研究领域导电聚合物的研究占有不可忽视的地位. 特别是70年代以来聚苯胺及其掺杂物导电性的发现更加引起了人们对有机导体的极大兴趣^[1], 人们从聚合物的合成到性能的表征展开了广泛研究, 主要工作集中在聚苯胺、聚吡咯等各种合成方法及电性能表征方面^[2]. 有关芳香族多胺聚合物的合成及表征却很少见文献报道. Tsuchida 等人^[3]曾报道了在铁盐与含氮化合物形成的络合物存在下对苯二胺及对苯二酚氧化聚合得到具有顺磁性、电导率为 10^{-10}Scm^{-1} 的聚合物. 80年代末期 Torrance 报道了在较缓和的条件下均苯三胺聚合可以得到铁磁性聚合物^[4]. 本文对三种苯二胺聚合物的合成及其电性能、热稳定性等做了初步研究.

本实验中所用药品、试剂均为国内产品.

聚合: 将2克单体溶解于10毫升水置于100毫升三口烧瓶中, 电磁搅拌下将油浴温度升至80—90℃. 10分钟内滴加20毫升与单体等摩尔的催化剂水溶液, 然后回流8小时. 随着反应的进行反应体系由无色逐渐变为深色, 并有颗粒状沉淀生成. 反应停止后趁热抽滤, 热水洗涤数次, 除去未反应的单体及催化剂, 得到深颜色固体聚合物.

掺杂: 先将掺杂剂溶于溶剂中, 再将聚苯二胺细粉末加入其中, 在一定温度下搅拌8小时, 然后过滤、干燥得到掺杂的聚苯二胺.

物理性能表征: 用二电极法、高压直流电源测定压片后聚合物的电导率; 岛津 DF-30 做热失重分析; ER 200D-SRC 顺磁共振仪做顺磁性能分析.

1. 聚合反应

分别选用过硫酸铵、碘及乙酸作催化剂催化邻、间、对苯二胺的聚合反应. 由表2可知, 以乙酸的催化效率最低, 而用碘催化间苯二胺的转化率竟超过100%, 这可能是由于碘的掺杂作用所致.

聚合得到的深颜色聚合物不溶于大多数有机溶剂, 在300℃以下不能熔融.

Tab. 1 Polymerization of phenylenediamines catalyzed by different catalysts (Yield, %)

Catalyst	Ortho-	Meta-	Para-
$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$	60	75	90
I_2	83	150	83
HAc	—	15	60

2. 电磁性

表2是邻苯二胺、间苯二胺、对苯二胺分别在不同催化剂催化下聚合得到聚合物的电导率,由表中结果可以看出,此类聚合物的电导率大于 10^{-9}Scm^{-1} 属于半导体.

Tab. 2 The conductivity of polyphenylenediamines (Scm^{-1})

	$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$	I_2	HAc
Para-	8.3×10^{-9}	1.7×10^{-8}	1.2×10^{-8}
Ortho-	4.7×10^{-8}	1.7×10^{-8}	—
Meta-	—	—	2.3×10^{-8}

以碘为催化剂分别合成了两种单体及三种单体的共聚物,表3列出了各种共聚物的电导率.其中以三种单体的共聚物电导率为最高,由于高分子链节中三种不同结构互相补充,使高分子立体结构的缺陷减少,从而导致了电导率的提高.

Tab. 3 The conductivity of copolymers (Scm^{-1})

Monomer	Para+Ortho	Para+Meta	Ortho+Meta	Para+Ortho+Meta
Conductivity	1.9×10^{-8}	3.4×10^{-8}	1.7×10^{-8}	5.3×10^{-8}

为了提高苯二胺类聚合物的电导率,对过硫酸铵催化得到的聚对苯二胺进行了掺杂处理,电导率列于表4中.与未掺杂时(电导率为 $8.3 \times 10^{-9}\text{Scm}^{-1}$)相比,掺杂后电导率略有提高.

Tab. 4 The conductivity of doped poly-*p*-phenylenediamines (Scm^{-1})

Dopant	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$	LiClO_4	ICl_3
Conductivity	2.8×10^{-8}	1.3×10^{-8}	1.6×10^{-8}

顺磁研究结果表明,有一个电子自旋顺磁共振吸收单峰.其 g 因子为2.004—2.006,最大峰宽为 $\Delta H=16-36\text{G}$,表明这一类聚合物分子中具有未成对自由电子存在,由于与分子主链上的苯环共轭,使自由电子趋于稳定,因此 g 因子较大,而峰比较宽.

3. 聚合物的热稳定性

聚合物的热稳定性是聚合物的重要性能指标,图1是对苯二胺在不同催化剂催化下所得聚合物的热失重曲线.当以过硫酸铵或乙酸为催化剂时聚合物在 350°C 时的失重在20%左右,而以碘或碘与过硫酸铵混合物为催化剂时,聚合物在 350°C 失重高达45%左右.这可能是由于碘与聚合物链节作用,在温度较高时使高分子链氧化分解所致.

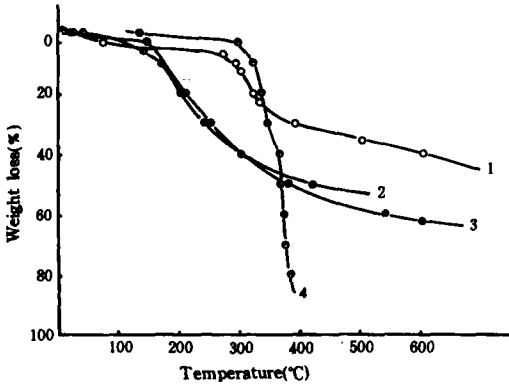


Fig. 1 TG analysis of poly-*p*-phenylenediamine catalyzed by different catalysts
heating-up rate: 10°C/min
1: $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$; 2: $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8 + \text{I}_2$; 3: I_2 ; 4: HAc

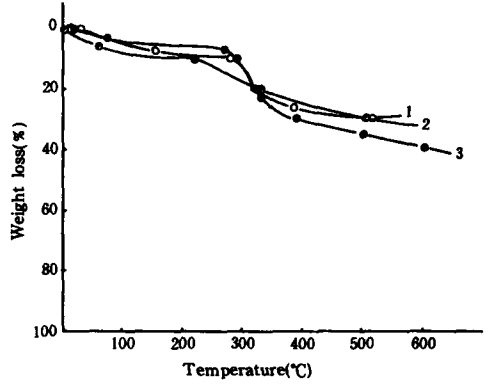


Fig. 2 TG analysis of polyphenylenediamine heating-up rate: 10°C/min.
1: meta; 2: ortho; 3: para

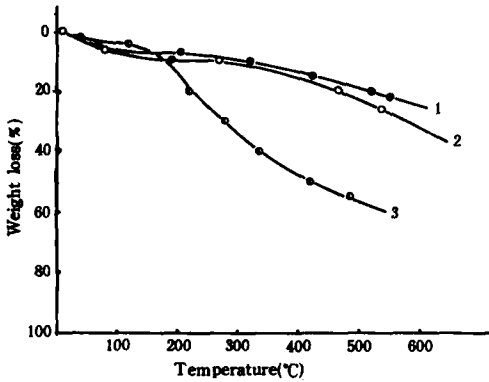


Fig. 3 TG analysis of doped poly-*p*-phenylenediamines
heating-up rate: 10°C/min; 1: LiClO_4 ; 2: $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$; 3: ICl_3

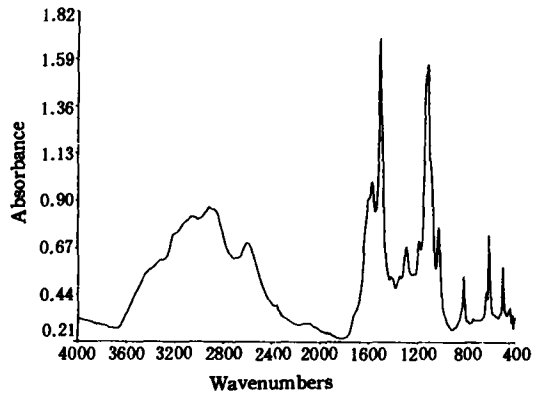


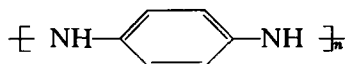
Fig. 4 FT-IR spectrum of poly-*p*-phenylenediamine

以过硫酸铵催化对苯二胺、邻苯二胺、间苯二胺聚合反应,所得到的聚合物热失重曲线如图2所示,其形状大致一样.在350°C时三种单体聚合物失重都是20%左右.由此可以说明三种聚合物的热稳定性是相近的,同时也说明了它们具有相似的主链结构.

图3 是过硫酸铵催化对苯二胺聚合反应所得聚合物掺杂后的热失重曲线.由图可知,高氯酸锂及硝酸亚铈掺杂后对聚对苯二胺的热稳定性没有明显影响,而三氯化碘掺杂后却使聚对苯二胺的热稳定性下降.

4. 聚合物的结构

图4 是过硫酸铵催化合成聚对苯二胺的红外谱图,1579、1118 cm^{-1} 分别是N-H的弯曲振动及伸缩振动吸收峰;1188 cm^{-1} 是C-N的伸缩振动吸收峰.初步确定其结构可能为:



聚邻苯二胺、聚间苯二胺的红外谱图分析结果证实了这两种聚合物也具有上述结构。

参 考 文 献

- [1] Genies, E. M., Boyle, A., Lapkowski, M., Tsintavis, C., *Synth. Met.*, **1990**, 36, 139
 [2] Leclerc, M., Guay, J., Dao, L. H., *Macromolecules*, **1989**, 22, 649
 [3] Tsuchida, E., Kaneko, M., Kurimura, Y., *Makromol. Chem.*, **1970**, 133
 [4] Johannsen, I., Jorrance, J. B., Nazzari, A., *Macromolecules*, **1989**, 22, 566

THE SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF POLYPHENYLENEDIAMINES

QIN Wei, ZHAO Xu, LI Fumian

(Department of Chemistry, Peking University, Beijing, Post code: 100871)

ABSTRACT

The polymerization of ortho-, meta- and para-phenylenediamine was investigated using ammonium persulfate and acetic acid as catalyst. The conductivity, magnetic property and thermal stability of the polymers were studied. The conductivity of the doped polymers is more than 10^{-9} Scm^{-1} and displays semiconductivity. The result of TG analysis indicates that these polymers possess same stability and the stability of the polymers is infected by the catalyst for the polymerization.

Key words Aromatic diamine, Polymerization, Conductivity, Thermal stability