

含苯胺低聚物侧链的导电共聚物的合成与性能研究*

刘四委 朱凯征 张 艺 祝亚非 许家瑞**

(中山大学化学与化学工程学院材料科学研究所 教育部聚合物复合材料与功能材料重点实验室 广州 510275)

摘 要 通过高分子反应合成了含有不同长度苯胺链段的聚甲基丙烯酸类接枝聚合物, 研究发现, 当苯胺链段达到一定长度时, 经质子酸掺杂后的聚合物具有一定的电导性, 其中, 接枝苯胺八聚体的共聚物经质子酸掺杂后其电导率可以达到 10^{-5} S/cm.

关键词 苯胺, 苯胺低聚物, 复合材料, 掺杂, 导电聚合物

自 1977 年 Shirakawa、MacDiarmid 和 Heeger^[1] 共同发现了碘掺杂的聚乙炔薄膜在室温下的电导率可达到金属导体的数量级以来, 导电高分子材料便以其特殊的功能引起了各国科学家的关注, 并在金属防腐、防静电等领域展现了良好的应用前景^[2]. 聚苯胺以其较高的电导率和较好的环境稳定性, 以及原料易得、合成方法简便等优点, 已成为当前主要研究的导电高分子材料之一. 然而, 此类本征型导电高分子普遍存在着加工困难及力学性能差等缺点, 阻碍了它们的实际应用. 1986 年, Wudl 等^[3] 成功地合成并分离出苯封端苯胺八聚体, 发现它具有一定的电导率, 表明导电性可以在链段较短的苯胺低聚物上实现. 苯胺低聚体既具有同聚苯胺相似的结构和电化学性质, 同时又比聚苯胺更易于加工, 是一类有应用价值的导电高分子品种, 因而成为导电高分子研究的一个新热点^[4-6].

另一方面, 通常的填充型高分子导电复合材料由于导电相和基体相间的热膨胀系数不匹配、界面应力和界面粘结力等因素而导致相分离, 材料的电导性能不稳定, 影响其使用范围和寿命, 也成为制约此类材料应用的关键因素. 本文通过合理的合成设计, 制备了含有苯胺低聚物侧链的聚甲基丙烯酸类聚合物, 使导电基元以共价键的形式与主链相连接, 获得了具有一定导电性的共聚物, 为解决聚苯胺加工困难及高分子导电复合材料电性能不稳定的问题提供了一条新的研究思路和途径.

1 实验部分

1.1 主要试剂与测试仪器

4-氨基-二苯胺 (98%, Acros); 苯肼 (95%, 上海三爱思试剂有限公司); 六水合三氯化铁 (分析纯, 广州化学试剂厂); 偶氮二异丁腈 (分析纯, 上海试剂四厂, 两次重结晶后使用); 甲基丙烯酸 (化学纯, 上海化学试剂公司, 精制后使用); 甲基丙烯酸甲酯 (化学纯, 上海化学试剂公司, 精制后使用).

FTIR 采用 Nicolet 210 傅立叶变换红外光谱仪, 样品溶解后在单晶硅片上成膜; ¹H-NMR 测试采用 Varian FT-NMR (Inova-500) 核磁共振波谱仪, TMS 为内标; UV-Vis 测试用 Varioa Cary 100 型紫外光谱仪; TGA 测试采用 Shimadzu TGA-50H 热重分析仪; 元素分析采用德国 Elemental Vario EL 元素分析仪; 循环伏安的测量采用德国 Zahner Elektrik 公司的 IM6E 型 Electrochemical Workstation, 以铂片为对电极, 饱和甘汞电极 (SCE) 为参比电极, 铂微电极 ($\phi = 0.8$ mm) 为工作电极.

1.2 样品合成

1.2.1 苯胺四、八聚体的合成^[7] 首先将 5.5 g 的 4-氨基-二苯胺 (30 mmol) 溶于 250 mL 丙酮和 2 mol/L 的盐酸 (200 mL) 混合液中, 冰-盐浴降温至零度. 另将 5.5 g 过硫酸铵 (24 mmol) 溶于 50 mL 水/丙酮 (V/V) 混合液中, 缓慢滴加到 4-氨基-二苯胺溶液中. 滴完后于 0℃ 搅拌 4 h, 过滤, 所得沉淀以 1 mol/L 盐酸和丙酮各洗一次, 然后以 0.1 mol/L 氨水反掺杂, 再用蒸馏水洗至中性, 于 40℃ 真空

* 2004-02-02 收稿, 2004-04-13 修稿; 国家自然科学基金 (基金号 20204020 和 50133020) 及中国博士后科学基金资助项目; ** 通讯联系人

干燥 24 h, 得到 4.9 g (产率 90%) 紫色粉末. 紫色粉末用苯肼还原, 乙醇重结晶, 得到浅灰色全还原态的苯胺四聚体 (3.9 g). 该产物用飞行时间质谱仪 (MALDI-TOF-MS) 测得结果为 $m/z = 366 (M^+)$. $C_{24}H_{22}N_4$ 计算值 (%): C, 78.66; H, 6.05; N, 15.29. 实测值 (%): C, 78.58; H, 6.21; N, 15.21.

将所得全还原态苯胺四聚体 (3.66 g, 10 mmol) 悬浮于 0.1 mol/L 盐酸 (250 mL) 中, 搅拌 0.5 h. 将六水合三氯化铁 (5.4 g, 20 mmol) 溶于 0.1 mol/L 的盐酸 (20 mL) 中并快速 (1~2 s) 倒入到苯胺四聚体悬浮液里, 强烈搅拌 1 h. 过滤, 用 0.1 mol/L 盐酸洗涤, 1 mol/L 氨水反掺杂, 蒸馏水洗至中性后于 40℃ 真空干燥 24 h, 所得粗产物在索氏提取器中用 300 mL 环己烷连续抽提 48 h, 乙醇/二甲基甲酰胺 (2/1, V/V) 重结晶, 得到灰白色全还原态的苯胺八聚体. 产物用飞行时间质谱测得结果为 $m/z = 732 (M^+)$. $C_{48}H_{42}N_8$ 计算值 (%): C, 78.88; H, 5.79; N, 15.33. 实测值 (%): C, 78.79; H, 5.79; N, 13.29.

1.2.2 聚甲基丙烯酸接枝苯胺四聚体 (PMAA-*g*-TA) 以甲苯为溶剂, AIBN 引发甲基丙烯酸聚合得到聚甲基丙烯酸. 将聚甲基丙烯酸溶于干燥的二甲基甲酰胺后, 滴加稍过量 (1.05 倍物质的量) 的二氯亚砷, 先在室温下反应 2 h, 再于 70℃ 反应 2 h, 然后减压除去未反应的二氯亚砷, 得到高活性的高分子酰氯. 把全还原态苯胺四聚体溶于一定量的二甲基甲酰胺中, 加入相同量的吡啶, 氮气保护下缓慢滴加上述新制的酰氯. 滴完后先在室温反应 2 h 再于 70℃ 下反应 2 h, 冷却至室温, 倒入到大量乙醇中沉淀, 过滤, 用少量二甲基甲酰胺溶解, 加入过量苯肼还原, 再次倒入乙醇中沉淀, 用乙醇洗涤, 得到全还原态的 PMAA-*g*-TA.

1.2.3 甲基丙烯酸-甲基丙烯酸甲酯共聚物接枝苯胺四聚体 [P(MAA-*co*-MMA)-*g*-TA] 在甲苯中, 以 AIBN 引发甲基丙烯酸和甲基丙烯酸甲酯共聚, 得到甲基丙烯酸-甲基丙烯酸甲酯共聚物 (P(MAA-*co*-MMA)), 单体摩尔比 MAA:MMA = 4:1, 然后用与 1.2.2 节相同的方法合成 P(MAA-*co*-MMA)-*g*-TA.

采用上述方法同时合成了聚甲基丙烯酸接枝苯胺八聚体 (PMAA-*g*-OA) 和甲基丙烯酸-甲基丙烯酸甲酯共聚物接枝苯胺八聚体 [P(MAA-*co*-MMA)-*g*-OA].

上述 4 种聚合物的元素分析结果分别为

PMAA-*g*-TA, 实测值 (%): C, 64.38; H, 6.73; N, 8.23; PMAA-*g*-OA, 实测值 (%): C, 59.89; H, 5.32; N, 8.16; P(MAA-*co*-MMA)-*g*-TA, 实测值 (%): C, 61.86; H, 6.43; N, 5.08; P(MAA-*co*-MMA)-*g*-OA, 实测值 (%): C, 72.96; H, 6.81; N, 5.76.

2 结果与讨论

采用 4-氨基-二苯胺为原料, 通过氧化偶联法制得了单封端的苯胺四聚体和八聚体^[7]. 所得产物用飞行时间质谱仪进行表征, 由于采用软电离技术, 测量过程中分子不会被打成碎片, 故所出现的峰分别对应于苯胺四聚体和八聚体 (分子量为 366.4 和 730.9) 的分子离子峰 366 和 732. 所得产物的元素分析结果也表明, C、H、N 的比例与四、八聚体的计算值相吻合.

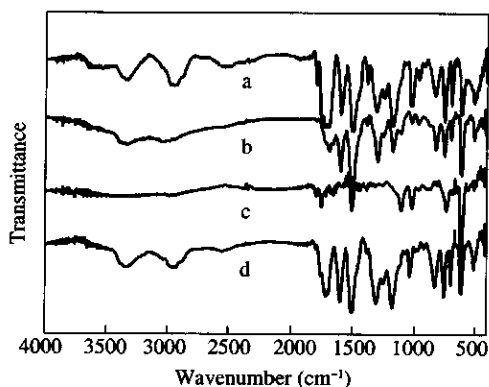


Fig.1 FTIR spectra of synthesized polymers

a) PMAA-*g*-TA; b) PMAA-*g*-OA; c) P(MAA-*co*-MMA)-*g*-TA; d) P(MAA-*co*-MMA)-*g*-OA

为尽可能减少未参与接枝反应的苯胺低聚体对产物表征结果的影响, 接枝产物均采用可溶解苯胺低聚物的乙醇作充分地洗涤和沉淀. 从其红外光谱图 (图 1) 中可看到在 3350 cm^{-1} 左右出现了 N—H 振动吸收峰, 3000 cm^{-1} 有苯环 C—H 振动吸收峰, 1590 cm^{-1} 是苯胺低聚物中醌式结构 N=Q=N 的吸收峰, 1499 cm^{-1} 是苯式结构 N—B—N 的特征吸收峰; 同时, 发现其核磁氢谱中在化学位移 $\delta = 7.0$ 左右都出现了苯环吸收峰, $\delta = 9.0 \sim 10.0$ 之间出现了酰胺吸收峰; 这些聚合物的元素分析结果均出现了大量氮元素; 接上苯胺低聚物后, 接枝共聚物的热分解温度相比母体聚合物均有不小程度的提高 (表 1). 综合上述实验结果, 充分表明苯胺低聚物已被成功接枝到聚合物主链上.

Table 1 Thermal properties and graft rate of the copolymers

Polymer	T_d (°C)	T_d (°C)	Graft rate (%)
	(5%)*	(10%)*	
PMAA	194	230	-
P(MAA-co-MMA)**	231	318	-
PMAA-g-TA	205	283	33.3
PMAA-g-OA	281	343	18
P(MAA-co-MMA)-g-TA	253	323	24
P(MAA-co-MMA)-g-OA	240	325	42

* We use the T_d data when weight lose at 10% to compare their thermal properties because PMAA will be dehydrated and form meshwork at 200°C.

** Monomer ratio MAA:MMA = 4:1

综合考虑接枝共聚物的核磁共振氢谱及其元素分析数据中 C、N 的比例,可以大致计算出所合成聚合物的接枝率(表 1).接枝率的差异与反应基团的活性及空间位阻有关,也与所制得的高分子酰氯中酰氯的含量以及其在聚合物主链上的分布有关.苯胺低聚物一旦通过反应接枝到聚合物主链上,它在主链上所造成的位阻可导致临近链节上的酰氯基团难以再与苯胺低聚物反应,因而所得聚合物的接枝率普遍都不太高.另外,由于酰氯基团很活泼,很容易吸水转变为羧酸,也会影响聚合物的接枝率.所得接枝聚合物的核磁氢谱在化学位移 12~13 之间普遍存在的吸收峰,证实了确有一部分酰氯基团转变为羧酸.

通过对苯胺八聚体及其接枝聚合物紫外光谱的研究,发现接枝聚合物表现出一些与苯胺低聚物相同的性质,比如与苯胺低聚物一样存在着全还原态、中间氧化态、掺杂态等.全还原态苯胺八聚体在 290 nm 处出现了苯环的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 电子跃迁吸收峰,经二氧化铅氧化后,分子链形成苯-醌环共存的结构,在 502 nm 处出现了一个 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁吸收峰,它与苯环到醌环的激子跃迁有关.盐酸掺杂后,吸收带发生红移,即共轭效应被增强了.通过分析认为,当本征态苯胺八聚体被盐酸掺杂后,分子链上 H^+ 与 N 原子结合所形成的价电子被分配到整个分子链上形成共轭,整个分子链的共轭效应增强, π 电子跃迁所需能量降低,因此吸收带红移,由 502 nm 移至 800 nm. PMAA-g-OA 和 P(MAA-co-MMA)-g-OA 的紫外光谱与苯胺八聚体相似(图 2 和图 3).

以四丁基高氯酸铵为支持电解质,四氢呋喃为溶剂,测量了苯胺八聚体和接枝苯胺八聚体聚合物的电化学性质.由于苯胺八聚体中苯胺单元

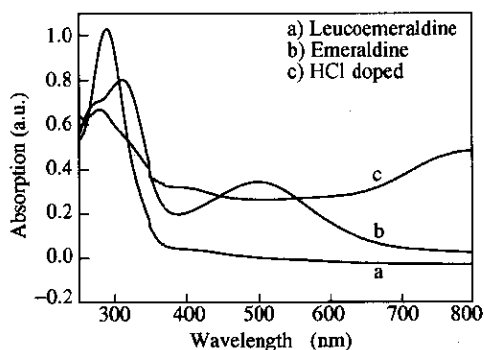


Fig. 2 UV/Vis spectra of OA in the different state, THF as solvent

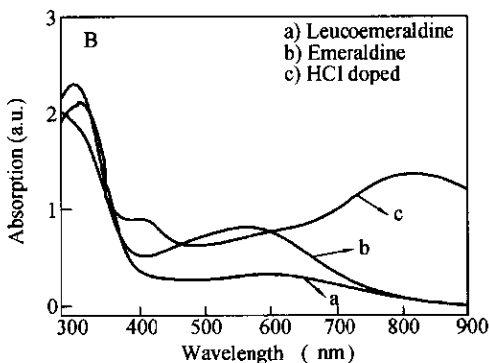
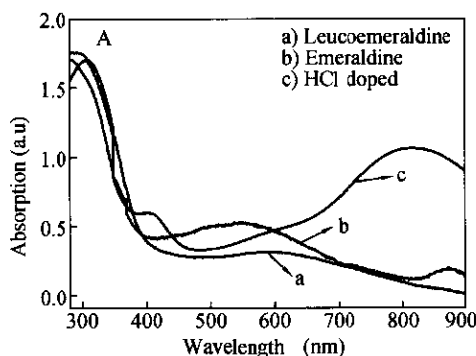


Fig. 3 UV/Vis spectra of (A) (PMAA-g-OA) and (B) [P(MAA-co-MMA)-g-OA] in the different state, THF as solvent

较多,可形成多种苯式和醌式的共振结构,因此出现多对氧化还原峰,具有很好的电活性.在接枝聚合物 PMAA-g-OA 和 P(MAA-co-MMA)-g-OA 中呈现与其八聚体相类似的峰形(图 4),说明在接枝聚合物中作为侧链的苯胺低聚物的共轭链结构并没有被破坏,仍与苯胺八聚体一样可以形成苯-醌环共存的结构,并可以被质子酸所掺杂^[8].

此外,把苯胺低聚物和接枝聚合物分别进行盐酸掺杂、涂膜,采用四探针法测量了薄膜电导率.苯胺四聚体和八聚体薄膜的电导率分别为

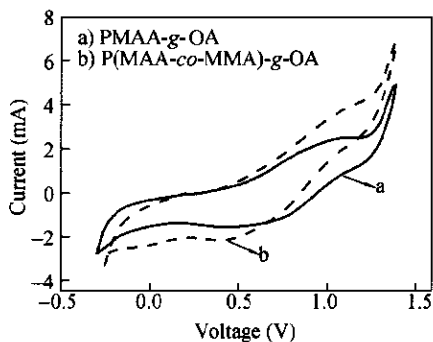


Fig.4 Cyclic Voltammogram of synthesized graft polymers
a) (PMAA-*g*-OA); b) [P(MAA-*co*-MMA)-*g*-OA];
Film coated on Pt microelectrode, CH₃CN, 50 mV/s

$4 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ 和 $8 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$. 接枝聚合物的薄膜也具有一定的电导率, PMAA-*g*-OA 的电导率为 $7 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$, P(MAA-*co*-MMA)-*g*-OA 的电导率为 $4 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$, 二者电导率的差异主要是由于接枝上去的苯胺八聚体的量不同所致(因合成 P(MAA-*co*-MMA) 时 MAA 和 MMA 的单体比例为 4:1, 根据接枝率数据, OA 的含量可大致由 PMAA-*g*-OA:P(MAA-*co*-MMA)-*g*-OA = $1 \times 18\% : 1 \times 3/4 \times 42\% = 0.18 : 0.315$ 计算得到). 因此, 可以通过控制聚合物侧链上苯胺低聚物的含量来实现对材料电导率的调控.

同时, 所得实验结果表明, 通过高分子反应的方法来合成这种接枝聚合物也有一定的局限性,

一方面其接枝率不易控制, 而且接枝到主链上的苯胺低聚体的分布也较难控制. 因此, 我们正在进一步设计并改进合成方法和途径, 希望能合成出序列结构完全可控的含苯胺低聚体的导电聚合物, 以实现材料电导率的连续调控. 另外, 由于只有当低聚物中苯胺单元大于 4 时才有可能实现质子酸掺杂^[4], 而对于 PMAA-*g*-TA 和 P(MAA-*co*-MMA)-*g*-TA 两种共聚物来说, 接枝到主链后的苯胺四聚体由于其端基氨与酰氯反应形成酰氨, 不能参与共轭, 因此接枝上去的四聚体实际上只相当于苯胺三聚体, 不能进行质子酸掺杂, 故其共聚物的电导性能相应的 PMAA 和 P(MAA-*co*-MMA) 没有什么区别.

综上所述, 通过分子设计, 在聚甲基丙烯酸类聚合物主链上接枝苯胺低聚物, 合成了一系列含有苯胺低聚物侧链的接枝共聚物, 其中, 可形成苯-醌环共存的结构, 并可以被质子酸掺杂的接枝聚合物 PMAA-*g*-OA, P(MAA-*co*-MMA)-*g*-OA 的电导率可分别达到 $7 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ 和 $4 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$. 由于该共聚物的导电基元以共价键的形式与主链相连接, 同时又具有一般高分子材料的良好加工性和成膜性, 因而有可能同时解决一般本征导电聚合物加工困难以及填充型高分子导电复合材料电性能不稳定的问题. 可望在一些对导电性要求不高的应用领域, 如金属防腐及电屏蔽涂覆等方面获得应用.

REFERENCES

- 1 Shirakawa H, Louis E J, MacDiarmid A G, Chiang C K, Heeger A J. *J Chem Soc, Chem Commun*, 1977, 16: 578 ~ 560
- 2 MacDiarmid A G, Mu S L, Somasiri N L D, Wu W. *Mol Cryst Liq Crst*, 1985, 121: 187 ~ 190
- 3 Lu F L, Wudl F, Nowak M, Heeger A J. *J Am Chem Soc*, 1986, 108: 8311 ~ 8313
- 4 Zhu Kaizheng, Wang Lixiang, Jing Xiabin, Wang Fosong. *Macromolecules*, 2001, 34: 8453 ~ 8455
- 5 Dufour B, Rannou P, Travers J P, Pron A. *Macromolecules*, 2002, 35: 6112 ~ 6120
- 6 Renaud Demadrille, Patrice Rannou, Joël Bleuse, Jean-Louis Oddou, Adam Pron. *Macromolecules*, 2003, 36: 7045 ~ 7054
- 7 Sun Zaicheng(孙再成), Kuang Li(邝力), Jing Xiabin(景遐斌), Wang Xianhong(王献红), Li Ji(李季), Wang Fosong(王佛松). *Chemical Journal of Chinese Universities-Chinese(高等学校化学学报)*, 2002, (3): 496 ~ 499
- 8 MacDiarmid A G, Epstein A J. *Faraday Discuss Chem Soc*, 1989, 88: 317 ~ 332

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF NOVEL CONDUCTIVE GRAFT COPOLYMERS WITH OLIGOANILINE SIDE CHAINS

LIU Siwei, ZHU Kaizheng, ZHANG Yi, ZHU Yafei, XU Jiarui

(*Key Laboratory for Polymeric Composite and Functional Materials of Ministry of Education, Materials Science Institute, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275*)

Abstract Novel conductive graft copolymers with oligoaniline side chains were synthesized by the reaction of oligoaniline with polymethacrylic chloride. Conjugated oligoanilines, tetraaniline (TA) and octaaniline (OA) were introduced into PMAA and P(MAA-co-MMA) main chains to combine the specific properties of oligoanilines and the desirable mechanical strength and film-forming properties of polymers. Four graft copolymers were synthesized in this work: PMAA-*g*-TA, PMAA-*g*-OA, P(MAA-co-MMA)-*g*-TA and P(MAA-co-MMA)-*g*-OA, which were characterized by ¹H-NMR, FTIR, elementary analysis and thermogravimetric analysis. Compared with their original polymers, the thermal stability of the graft copolymers was improved to a certain extent. Some of these copolymers showed electrical properties similar to polyaniline, exhibiting different states of oxidation, *i. e.*, fully reduced, partially oxidized and fully oxidized states. Doped copolymers grafted with tetraaniline, PMAA-*g*-TA and P(MAA-co-MMA)-*g*-TA, did not show conductivity because their effective doped aniline lengths were less than four aniline units. On the other hand, copolymers grafted with octaaniline side chains, PMAA-*g*-OA and P(MAA-co-MMA)-*g*-OA, can be doped, and the protonic-doped copolymers may exhibit a conductivity value up to 10⁻⁵ S/cm. It suggests a new way to prepare conductive polymer materials, which are superior to conventional conductive polymer blends with unstable properties due to phase separation and have much better processibility than polyaniline.

Key words Aniline, Oligoaniline, Composite material, Doping, Conductive polymer