

学校编号: 10384

分类号:

密级:

学 号: B952801

UDC:

厦门大学理学博士学位论文

可溶性环取代苯胺聚合物的化学合成及
物理化学性质研究

戴李宗

指导教师 吴辉煌 教授

申请学位级别: 博士

专业名称: 物理化学

论文提交日期: 1999.8.

论文答辩日期: 1999.8

学位授予单位: 厦门大学

答辩委员会主席:

评阅人:

1999 年 8 月

摘 要

导电聚合物已成为多学科交叉的新研究领域。为了加速实现导电聚合物的实际应用，必须在继续提高聚合物导电性能的同时，改善其加工性能。为此，本工作用化学聚合方法制备三种可溶性的环取代聚苯胺，并对它们的各种物理化学性能进行研究。

采用乳液聚合法合成了聚 2,5-二甲氧基苯胺 (PDMA_n) 和聚间氯苯胺 (PmClAn)，此外用溶液聚合法合成了聚邻甲基苯胺 (POT)。讨论了各种因素对聚合反应的影响。发现乳液聚合反应的转化率、所得聚合物的分子量和粒度依赖于反应温度以及引发剂过硫酸钾 (KPS)、乳化剂十二烷基硫酸钠 (SDS) 和单体 (M) 的浓度和配比。选择以下的实验条件可得数均分子量为 1.22×10^4 的 PDMA_n (相当于 80 个链节)：反应温度 85℃， $[M] = 6 \times 10^{-3}$ mol/L， $[SDS] = 5.0 \times 10^{-2}$ mol/L， $[KPS] = 3.5 \times 10^{-3}$ mol/L，反应时间 2.0 h。在以下的实验条件下可得数均分子量为 1.85×10^3 的 PmClAn (相当于 15 个链节)：反应温度 80℃， $[M] = 0.187 \times 10^{-3}$ mol/L， $[SDS] = 4.8 \times 10^{-2}$ mol/L， $[KPS] = 5.6 \times 10^{-2}$ mol/L，反应时间 2.0 h。此外，利用溶液聚合方法在以下的实验条件下可得数均分子量为 1.90×10^3 的 POT (相当于 18 个链节)：反应温度 0℃，pH < 1， $[M] = 1.554$ mol/L， $[KPS] / [M] = 1.0$ ，反应时间 24.0 h。上述乳液聚合反应和溶液聚合反应都是按碳正离子自由基历程进行。乳液聚合法不仅可用于带给电子基团的环取代苯胺的聚合，而且可用于带吸电子基团的环取代苯胺的聚合。

由乳液聚合法直接制得的 PDMA_n 和 PmClAn 是“本征态”的聚苯胺，经过后处理可得质子掺杂的聚苯胺。相反，酸性介质中溶液聚合直接得到的 POT 是质子掺杂的聚苯胺，经过后处理可得“本征态”的聚苯胺。

FT-IR 和 ¹HNMR 测定表明，在上述 PDMA_n 分子链中苯式结构单元与醌式结构单元之比为 2: 1；在 PmClAn 中苯式结构单元与醌式结构单元之比为 3: 2；在 POT 中苯式结构单元与醌式结构单元之比为 1: 1。

SEM 和 XRD 实验指出，所得的 POT 基本上属于非晶聚合物；PDMA_n 具有同质多晶的结构特征，但结晶度较低；PmClAn 表现出典型高分子晶体性质，符合单斜晶系的特征。经对衍射峰进行指标化处理，确定了 PmClAn 分子链的构象，类似的工作尚未见报道。与三种聚合物的本征态比较，质子酸掺杂后的聚合物的结晶程度均有所提高。

上述三种聚合物在不同溶剂中的紫外可见光谱变化证明了环取代基、质子酸掺杂和溶剂极性对聚苯胺衍生物的轨道能级有明显影响。在溶剂 DMF 中，本征态的三种聚合物的吸收峰与母体聚苯胺的相比均发生蓝移，归因于环取代基的电子效应和位阻效应，但位阻效应起主要作用。位阻效应将导致聚合物骨架发生扭转，有效共轭长度变短，电子跃迁变难。

与本征态聚合物的吸收光谱比较，质子酸掺杂的对应聚合物的吸收峰发生红移。这被解释为掺杂后高分子链形成点阵极化子，共轭体系中的电子易于激发。位于 500~600nm 区间的吸收峰被认为极化子跃迁峰，由该峰的位置变化求出 POT、PDMA_n 和 PmClAn 的极化能分别为 0.193、0.190 和 0.0925 eV。

溶剂极性对聚合物紫外-可见吸收光谱的影响，是因为在极性较强的溶剂作用下，基态与激发态之间的能量差变小，所以吸收峰向长波移动。

循环伏安实验和电化学阻抗实验显示，上述三种聚合物的氧化还原峰出现在不同电位区，表现出具有不同的电活性。实验表明，按本文方法制得的“本征态”和质子掺杂的聚苯胺，可较方便地用于比较质子掺杂对氧化还原活性的影响。质子掺杂增加了聚合物膜电极氧

化还原峰的对称性，并提高了电化学活性。由等效电路求出的膜电极的电荷传递电阻随电极电位的变化与循环伏安曲线变化规律基本一致。为了维持聚苯胺衍生物在电化学氧化掺杂期间体系的电中性，质子和阴离子的传输均发挥了作用。三种聚合物的不同电活性，原则上可用环取代基的电子效应和位阻效应解释，但是环取代基的本质尚直接影响聚合度，而高分子链的长短也是影响电活性的因素。为了彻底探明环取代基的影响，还需继续进行大量的研究。

在导电聚合物膜电极上进行金属电沉积，是制备金属化聚合物复合材料的可行方法。利用电位扫描方法可在上述三种聚苯胺膜上沉积微米级的铂微粒。聚合物膜上形成的铂微粒的形态与在 Pt 电极表面上沉积的不同。况且，在质子掺杂的聚合物膜上沉积的铂微粒一般较小，但粒度不均，被解释为这种聚合物的电活性较好，沉积物较易在膜上成核，并按“连续成核机理”进行生长。在“本征”的聚合物膜上沉积的铂微粒一般较大，且粒度较均匀，解释为在这种聚合物膜上按“瞬时成核机理”进行沉积。铂在上述三种聚合物膜上的沉积呈现择优取向的趋势，Pt (200) 是主要的择优取向面之一。然而，不同聚合物膜上的择优取向程度不同。

与镀 Pt 的铂电极比较，异丙醇在上述含铂聚合物膜电极上的氧化速度较大，这与金属化聚合物膜电极是一种微异相催化体系的结论一致。但是，聚合物的作用不是单纯作为金属微粒的分散介质。在分散铂微粒的 POT 膜电极上，由于异丙醇氧化发生在 POT 的活性电位区，此时 POT 充当异丙醇氧化的电荷传递中间体，而当氧化电位正移时，POT 不具电活性，氧化反应发生在铂微粒上。异丙醇不能在 PDMA_n 和 PmClAn 的活性区进行氧化，氧化反应纯粹发生在铂微粒上，但氧化峰电位随聚合物品种和掺杂情况而改变，说明铂微粒的性质在某种程度上受聚合物基质的影响。

关键词 环取代苯胺聚合物，可溶性导电聚合物，乳液聚合，分子结构，电化学性质

中文摘要

厦门大学理学博士学位论文

ii

i

厦门大学博硕士学位论文摘要库

目 录

中文摘要.....	i
英文摘要.....	iv
第一章 前言.....	1
§ 1.1 母体聚苯胺的合成方法.....	2
§ 1.2 改进聚苯胺及其衍生物溶解性的途径.....	4
§ 1.3 水溶性聚苯胺及其衍生物研究进展.....	6
参考文献.....	9
第二章 实验部分.....	11
§ 2.1 试剂及溶液配制.....	11
§ 2.2 分子量测定.....	12
§ 2.3 元素分析.....	12
§ 2.4 电子显微镜技术.....	12
§ 2.5 傅立叶变换红外光谱 (FTIR) 和核磁共振谱 (NMR).....	12
§ 2.6 X-射线粉末衍射 (XRD).....	12
§ 2.7 X-射线光电子能谱 (XPS).....	13
§ 2.8 紫外可见光谱.....	13
§ 2.9 电化学实验.....	13
2.9.1 循环伏安 (CV) 和电化学交流阻抗 (EIS) 实验.....	13
2.9.2 聚合物膜修饰电极的制备.....	14
第三章 PDMA _n 、PmClAn、POT 的化学合成及 分子链结构表征.....	15
§ 3.1 2,5-二甲氧基苯胺 (DMA _n) 的乳液聚合.....	15
3.1.1 PDMA _n 的合成步骤.....	15
3.1.2 PDMA _n 合成的影响因素.....	15
§ 3.2 PmClAn 的乳液聚合.....	21
3.2.1 合成步骤.....	21
3.2.2 各种因素对 PmClAn 合成的影响.....	22
§ 3.3 POT 的溶液聚合.....	24
3.3.1 POT 的合成步骤.....	24
3.3.2 邻甲苯胺氧化聚合的影响因素.....	25
§ 3.4 聚合物的 FT-IR 和 ¹ HNMR 表征.....	27
3.4.1 PDMA _n 的链结构分析.....	27
3.4.2 PmClAn 的链结构分析.....	28
3.4.3 POT 的链结构分析.....	29
§ 3.5 反应历程的讨论.....	36
参考文献.....	38
第四章 环取代聚苯胺的聚集态结构.....	39
§ 4.1 PDMA _n 、POT、PmClAn 的结晶形态研究.....	39
§ 4.2 PmClAn 高分子链构象研究.....	45
参考文献.....	46

第五章 环取代基、掺杂和溶剂极性对聚苯胺衍生物 轨道能级的影响.....	47
§ 5.1 环取代基的影响.....	47
§ 5.2 盐酸掺杂对聚合物链结构及轨道能级的影响.....	49
§ 5.3 溶剂极性对聚合物电子性质的影响.....	51
§ 5.4 POT、PDMA _n 、和 PmClAn 膜的紫外光谱.....	54
§ 5.5 溶剂极性的测定.....	56
参考文献.....	57
第六章 环取代苯胺聚合物的电化学性质.....	58
§ 6.1 PDMA _n 膜电极的电化学性质.....	58
6.1.1 预质子掺杂对 PDMA _n 电活性的影响.....	58
6.1.2 PDMA _n 膜电极的交流阻抗测定.....	62
6.1.3 氧化还原机理的讨论.....	65
§ 6.2 POT、PmClAn 与 PDMA _n 电化学性质的比较.....	68
6.2.1 循环伏安行为和交流阻抗测定.....	68
6.2.2 环取代基对电化学性质的影响.....	75
参考文献.....	76
第七章 环取代聚苯胺膜电极上铂的电沉积及 沉积物的表征.....	78
§ 7.1 金属化聚合物膜电极的 SEM 和 XRD 研究.....	78
§ 7.2 聚合物基质中铂微粒的 XPS 研究.....	84
参考文献.....	90
第八章 分散铂微粒的聚合物膜电极上异丙醇的 电化学氧化.....	91
§ 8.1 异丙醇在 PDMA _n 膜修饰电极上的电氧化.....	91
§ 8.2 异丙醇在 PmClAn 膜修饰电极上的电氧化.....	95
§ 8.3 异丙醇在 POT 膜修饰电极上的电氧化.....	97
§ 8.4 聚合物基质对功能性电极催化性能的影响.....	101
参考文献.....	102
结 论.....	103
致 谢.....	106

目 录

厦门大学理学博士学位论文

第一章 前言

1974年, Shirakawa 等人[1]首先成功地合成聚乙炔, 然后他们采用改进的 Ziegler—Natta 催化剂(通常为丁氧基三乙基铝钛)进行乙炔聚合[1], 得到具有类似金属光泽的聚乙炔(PA)薄膜, 再经“掺杂”后, 可使其电导率提高 12 个数量级, 即由绝缘体($\sigma \sim 10^{-9} \text{S/cm}$)变成导体($\sigma \sim 10^3 \text{S/cm}$)。从此, 高聚物被认为是优良绝缘体的传统观念被打破了。经历了 20 年的研究, 导电高聚物已成为多学科交叉的新研究领域, 并展示出广阔的应用前景。表 1.1 列出部分已合成出的导电聚合物。

表 1.1 部分已合成出的导电聚合物

如表 1.1 所示, 共轭双键或共轭双键与杂原子(如 N、S 等)未成键 p-轨道的偶合是高分子导电的必要条件。金属导电需要有自由电子和供电子运动的轨道, 与此相似, 高分子导电必须具备电荷载体和可供电荷载体自由运动的分子轨道。大多数有机高分子本身不含有电荷载体, 因此, 所必需的电荷载体得由“掺杂”来提供, 而导电高分子链中的共轭结构则为这些电荷载体的自由运动提供分子轨道。共轭结构一方面为高分子导电提供了必要条件, 另一方面由于其固有的刚性和易氧化性而导致导电高分子材料加工性能差, 稳定性低, 难以实际应用。为此, 在研究如何提高导电高分子材料稳定性的同时, 必须设法改善加工性能, 如合成可溶性导电高分子。已有的研究表明[2-4], 通过引入侧基、共聚或中间体转换等途径可合成可溶性导电高分子, 但溶解性的提高通常会使得导电性有所损失。本章中将对聚苯胺及其衍生物的化学合成和溶解性质做一综述, 本文则以苯环上带有不同性质侧基的聚苯胺衍生物为研究对象。

1.1 母体聚苯胺的合成方法

聚苯胺独特的电化学性质可通过改变主链的氧化态或者亚胺氮原子的质子化程度而改变。它的电学和光学性质可在较大范围内调变以及性质上优良的稳定性, 使之在诸多的导电聚合物中显示出较强的竞争力。迄今常见的母体聚苯胺合成方法有化学合成法和电化学合成法, 对此 MacDiarmid 等[5]和 Genies 等[6]已作过评述。现仅简要地介绍。

(1) 化学合成法

此法是用合适的化学氧化剂使苯胺直接氧化, 芳香胺的氧化在 150 多年前就有报道。当苯胺和氧化剂在反应容器中混合并搁置一定时间后, 可观察到溶液颜色逐渐变深, 最后得到

黑色沉淀物，溶液变色是因为形成可溶性寡聚体。化学合成法已被许多研究者采用，但使用的氧化剂不尽相同，如重铬酸钾、过硫酸铵或过氧二硫酸铵、过氧化氢、硝酸铈或硫酸铈，新近尚用 chromyl chloride 或 trimethylsilyl chloride[7]。单体的浓度为 0.01~1 mol/L，氧化剂的用量可以是超过、等于或小于苯胺的当量。反应大多在室温下酸性介质中进行，尤其是在硫酸(pH 0~2)或盐酸介质(pH 1)中，Genies 等[8]用氢氟酸和氨的低共熔混合物作介质(pH < 1)。反应动力学分析表明，在 0~80℃范围内苯胺聚合反应速度随温度而变化，活化能为 44.3(2.1 kJ/mol)。苯胺的氧化反应可分两个阶段[9]：首先是缓慢的绝热反应阶段，遵循 Arrhenius 定律(0~50℃)，反应速度依赖于 pH、温度和反应物浓度。溶剂中的溶解氧对反应无影响，但其它氧化剂的存在会缩短这个诱导阶段；随后是快速放热反应阶段，过程依赖于温度，但受氧化剂浓度的影响较小。

化学法生成的聚合物需用过滤使之从反应介质中分离出来，然后经过溶剂洗涤和处理。所用的溶剂也因研究者而异。

(2) 电化学合成法

电化学合成法使单体在惰性电极上电化学氧化，聚合物直接沉积在电极基体上。其优点在于它无需使用任何手段从反应体系的复杂混合物中分离出聚合物产品，因此得到的产物纯净程度比化学合成法的高。此外，制得的聚合物膜电极可直接作为原位(in-situ)电学和光学测定的试样。虽然电化学合成法新近常被采用，但是此法难于形成较大批量的生产。

电化学聚合中用的电极材料通常是铂，依研究目的不同尚使用过碳材料、其它金属和半导体。电化学聚合可采用控电流聚合或控电位聚合方式，后者包括恒定电位和电位扫描循环两种情况。恒电流聚合时所用电流密度一般不大于 10 mA/cm²。恒定电位聚合时所用的电位范围为 0.7~1.2 V (vs. SCE)，电位扫描循环聚合时的电位区间为 -0.2~0.7 V (至 1.2V)，扫描速度为 10~100 mV/s。SEM 研究表明[10]，采用电位扫描循环聚合可在电极上形成厚度较均匀的聚合物膜。电化学聚合通常在室温下的酸性介质中进行，在 0~60℃范围内反应速度与温度成正比，反应的焓变为 121 kJ/mol。理论上苯胺聚合是 2 电子过程(以结构单元计)，但聚合物氧化实际上需要附加一定数目的电子。电化学聚合受支持电解质的品种和浓度的影响。已发现[11]，在酸性溶液中苯胺的电化学聚合除在电极上形成沉积物外，生成可溶性的寡聚体，这会影晌聚合物在电极上的结合力和均匀性，并降低聚合产率。

聚苯胺尚可用气相等离子体方法制得[12]，产物是非掺杂态聚苯胺。该法的优点是单体进行聚合反应时不需要氧化剂和溶剂参加，产物纯净，不需分离，支撑材料可以是非导电材料。但是等离子体能量非常高，往往导致聚合物降解。

聚苯胺具有下式所示的多种链段结构[13]：

这种结构特征决定了聚苯胺链具有强的刚性和强的链间作用，使得它的溶解性极差，除了可溶于 N-甲基吡咯烷酮(NMP)[14]等少数特殊溶剂外，几乎不溶于任何溶剂，限制了其应用范围。因此解决聚苯胺的溶解性问题，成为苯胺类聚合物走向应用的关键，成为导电聚合物研究的一个热点。

1.2 改进聚苯胺及其衍生物溶解性的途径

综合文献报道，解决聚苯胺溶解性问题可能有如下四种方法：

(1) 功能质子酸掺杂[15-20]

以具有质子酸性质的表面活性剂 R-Y-H⁺，(其中： R: ， Y-:，

如) 对聚苯胺进行掺杂后, 可在很大程度上提高 PAn 的溶解性, 使其在室温下溶解于许多普通的有机溶剂。如经正己烷基磺酸, 正辛烷基磺酸掺杂的 PAn 可溶于 CH₃Cl 中; 经十二烷基苯磺酸, 对氯苯磺酸掺杂的 PAn 可溶于二甲亚砜等有机溶剂中, 可见具表面活性剂功能的质子酸掺杂剂对 PAn 的溶解性起到一定的促进作用。功能质子酸掺杂的作用机理见文献[21]。

(2) 共混改性

将聚苯胺与在有机溶剂中有较好溶解性的通常聚合物共混, 以达到增加溶解性的目的。通常所用的基体聚合物有硝基纤维素(NC)[22]、聚氨酯、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)或聚苯乙烯(PSt)等, 与聚苯胺共混后可制得聚苯胺复合膜(Composite film) [23]。该法利用了聚合物的成膜性, 能制成 PAn 微粒均匀分散的导电膜, 并可望在船体防污涂层中得到应用[24]。

(3) 制备聚苯胺胶体微粒

利用高分子胶体的稳定性, 将诸如羧甲基纤维素(MC)、聚乙烯醇-聚醋酸乙烯酯复合物(PVA-PVAc)、聚乙烯吡咯烷酮(PEPD)等含羰基或氨基的聚合物与聚苯胺分子间相互作用(如形成氢键)而阻止聚苯胺的沉积。由于吸附能力差的原因, 分子量大的聚苯胺颗粒会沉淀出来。Jan-Erik Osterholm 等[25,26]在由水和二甲苯或氯仿等有机溶剂组成的乳液中, 以十二烷基苯磺酸(DBSA)为乳化剂和质子化剂一步合成了分子量较大的 PAn-DBSA 复合物, 该复合物在有机溶剂中有高的溶解度并具有纤维状结构。在本论文第三章将看到, 我们以十二烷基硫酸钠(SDS)为表面活性剂, 进行 2,5-二甲氧基苯胺的乳液聚合, 也得到了具有纤维状、三叶针状和雪花状结构的同质多晶、溶解性良好的 PDMA_n 聚合物。而在间氯苯胺的乳液聚合中, 则得到了具有高结晶度的单斜晶系聚合物, 该聚合物也具有优良的溶解性。

(4) 制备结构修饰聚苯胺衍生物

表 1.2 聚苯胺衍生物的溶解性与电导率

聚合物

可用的溶剂性

电导率

参考文献

($\sigma / s \cdot cm^{-1}$)

聚 2,5-二甲基苯胺

CH₂Cl₂, CHCl₃, DMSO, DMF

1.2×10^{-2}

[27]

聚 2,5-二甲氧基苯胺

DMF, THF

0.5

This paper, [28]

聚邻(间)甲苯胺

DMF, THF, HCCl₃

$10^{-5} \sim 10^{-2}$

This paper, [29~31]

聚邻丙基苯胺

DMF, MeCOMe

10-3-10-4

[32]

聚间氯苯胺

THF, DMF, HCC13

——

This paper

聚 N-苯基苯胺

THF, DMSO, CH₃CN, CHCl₃

2×10⁻¹

[33,34]

聚 N-甲基苯胺

MeCOMe

10-2-10-4

[35,36]

聚 N-乙基苯胺

THF, MeCOMe

3.88×10⁻⁶

[37]

聚 N-丙基苯胺

THF

1.99×10⁻⁶

[37]

聚 N-丁基苯胺

THF

5.25×10⁻⁸

[37]

在苯环上或 N 上引入取代基, 是制备可溶性聚苯胺衍生物的方法之一。这些聚苯胺衍生物可通过化学聚合或电化学聚合而得。表 1.2 列出了部分苯环取代和 N 取代的苯胺衍生物的相关性能。聚苯胺衍生物的溶解性和电导性不仅与主链结构有关, 而且与取代基种类和位置有密切关系。

由表 1.2 可知, 随着环取代基的增大, 聚合物的电导率降低。这可解释为聚苯胺主链共轭平面的扭曲角增大, 使得主链 π 电子定域性增强。N-取代苯胺聚合物的电导率与取代烷基的长短有关, 通常取代基越长, 由于空间位阻的因素, 所得产物的分子量越低, 在有机溶剂中的溶解度越大, 但电导率却下降。但 N-苯基取代的聚苯胺电导率高于 N-烷基取代衍生物的电导率, 如在 N-取代的各种聚苯胺衍生物中, N-苯基取代的聚苯胺电导率最高, 约为 0.2 S/cm。光谱分析结果表明, 这是由于 N-苯基取代聚苯胺衍生物的主链结构和聚苯胺相似, N-苯环的存在, 增加了电子的离域程度, 从而提高了电导率。

1.3 水溶性聚苯胺及其衍生物研究进展

通过对聚苯胺进行功能质子酸掺杂、与可溶性高分子进行复合、制备乳胶微球和结构修饰等手段, 在很大程度上提高了聚苯胺在有机溶剂中的溶解性。随着研究的深入和有机溶剂污染环境问题的出现, 近年来, 水溶性导电聚苯胺的研究已成为新的研究热点, 并取得一些成果。

目前提高聚苯胺系导电聚合物水溶性的手段有：制备可溶于水的聚苯胺衍生物、苯胺共聚改性、原位聚合(In-situ Polymerization)和乳液聚合(Emulsion Polymerization)。

(1) 水溶性聚苯胺衍生物的合成

在苯环或氨基氮原子上引入亲水性基团可在很大程度上提高聚苯胺的水溶性。如苯环上磺酸基取代的聚苯胺其电导率($\sigma = 8 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$) [38] 大于羧基取代($\sigma = 3 \times 10^{-8} \text{ S/cm}$) [39]；N-烷基磺酸取代的聚苯胺，电导率随烷基碳原子数的增加而降低，如聚(4-苯胺基-1-丙磺酸)($\sigma = 1 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$) [40, 41]，聚(4-苯胺基-1-丁磺酸)($\sigma = 1 \times 10^{-8} \text{ S/cm}$) [42, 43]；而N-对苯磺酸取代时，电导率($\sigma = 6 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$) [44]较N-烷基磺酸取代聚苯胺的电导率大，与聚邻氨基苯磷酸($\sigma = 1 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$) [45]相当。

通常溶液的 pH 值对聚苯胺的电导率 σ 影响很大。据文献[46]报道，介质 pH 由 0 变化到 7，经质子酸掺杂的聚苯胺电导率经历了由金属态($\sigma = 10 \text{ S/cm}$)——半导体——绝缘体($\sigma = 10^{-9} \text{ S/cm}$)的变化，但 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{PO}(\text{OH})_2$ 等基团的环取代聚苯胺的电导率基本不随介质的 pH 而变化，即水溶性聚苯胺衍生物的 σ 值不受 pH 值影响，可能与苯环侧链强酸基上的氢离解形成分子内离子键并发生自掺杂有关。

由以上讨论可知，水溶性导电聚苯胺衍生物的电导率均较低， $\sigma \approx 10^{-2} \sim 10^{-8} \text{ S/cm}$ ，该结果和取代基的影响有关：首先，取代基的引入增加了聚合物链间的距离，削弱了链间电子传递；其次，取代基的体积效应阻碍了主链苯环间的共平面，减弱了共轭体系的轨道重叠，即使高聚物主链上的电子定域性增加，从而使聚合物电导率降低。对于 $-\text{SO}_3\text{H}$ 取代的聚苯胺，还可能发生链节单元内和分子链间的相互作用形成五元或六元环的稳定结构，也是共轭性减弱的一个可能因素。

(2) 苯胺共聚改性

将苯胺和其衍生物共聚可制得分子量相对较大的水溶性共轭聚合物。如苯胺分别与 N-丙磺酸基苯胺、二苯胺基-4-磺酸共聚[43, 44]，或与邻氨基苯磺酸[38, 47]、邻氨基苯甲酸[39]共聚，可获得电导率分别为 $\sigma = 4 \times 10^{-6}$ 、 8×10^{-2} 、0.1、 $5 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ 的水溶性聚合物。共聚物的电导率和物化性质随组分的质量分数而改变，通常电导率随共聚物中苯胺单元含量的增加而增大。但苯胺衍生物单元含量增加时，溶解性相应下降。

(3) 苯胺原位聚合

在聚丙烯酸、聚对磺酸苯乙烯等水溶液中实施苯胺及其衍生物的聚合，通过改变反应体系的温度、浓度及组分可得到水溶性的聚苯胺——高分子酸复合物。复合物可溶于高分子酸的水溶液、水及碱性水溶液。如在聚苯乙烯磺酸介质中实施苯胺的原位聚合，可得到室温电导率为 10^{-2} S/cm 的复合物[48]。但该法所得产物的后处理过程繁琐，需通过渗析及离子交

换方法除去小分子，且后处理的手段不同对聚合物的溶解度影响较大。

(4) 苯胺的乳液聚合

Kuramoto 报道了[49]以十二烷基磺酸钠(SDS)为乳化剂的苯胺氧化聚合，得到了聚苯胺的均一溶液。

与油性聚苯胺及其衍生物的研究相比，水性聚苯胺的研究尚不深入，在简化合成过程、提高电导率、改善成膜性能等方面，特别在结构-性能的关系方面还需做大量的研究。

鉴于目前系统地研究环取代基性质对聚苯胺衍生物物理化学性质的影响的报道尚少，本文分别采用乳液聚合和溶液聚合方法合成了环取代基性质不同的聚间氯苯胺，聚2,5-二甲氧基苯胺和聚邻甲苯胺三种聚合物，探讨聚合反应的机理、聚合物处于不同氧化态时的链结构及聚集态结构、掺杂作用和氧化还原机理，取代基对电化学性质的影响以及金属化聚合物膜修饰电极的催化性能。并对产物的结构，电化学性质，对异丙醇的催化性质等进行了研究。

参考文献

1. Ito T, Shirakawa H, Ikeda S, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 1974,12:11
2. Qian R. Makromol. Chem. Macromol Symp., 1990,33:327
3. Yu L, Bao Z. Adv. Mater. 1994,6:156
4. Stowell J A, Amass A J, Beevers M S, et al. Polymer, 1989,30:195
5. A.G.MacDiarmid, A.J.Epstein, Faraday Discuss. Chem. Soc., 1989, 88:317
6. G.M.Genies, A.Boyle, M.Lapkowski, C.Tsintavis, Synth. Met., 1990,35:159
7. M.S.Yun, D.P.Kang, Synth. Met., 1989, 29: E343
8. Fr. Patent No. EN 8307958 (1983), U.S. Patent No. 698183 (1985)
9. L.T.Yu, M.S.Borredon, M.Jozefowicz, G.Belorgey, R.Buvet, J. Polym.Sci., 1987, 10:2931
10. A.Thyssen, A.Hochfeld, R.Kessel, A.Meyer, J.W.Schulz, Synth. Met., 1989, 29: E357
11. J.Bacon, R.N.Adams, J. Am. Chem. Soc., 1968, 90: 6596
12. R.Hernandez, A.F.Diaz, R.Waltman, J.Bargon, J. Phys. Chem., 1984, 88: 3333
13. Meixiang W. J. Polym. Sci., 1992,53:543
14. Angelopoulos M, Asturias G E, Ermer S P, et al. Mol. Cryst. Liq. Cryst., 1988,160:151
15. Angelopoulos M, Shaw J M, Huang W S, et al. Mol. Cryst. Liq. Cryst., 1990,189:221
16. Andreatta A, Cao Y, Chang J C, et al. Synth. Met., 1988,26:383
17. Cao Y, Smith P. Heeger A J, Synth. Met., 1992,48:91
18. Cao Y, Smith P. Polymer, 1993,34:3139
19. Heeger A J. Synth. Met., 1993,55~57:3471
20. Chiang J C, MacDiarmid A G. Synth. Met., 1986,13:193
21. A. G. MacDiarmid, A. J. Epstein, Synth. Met., 1995,69:85
22. Weiss H, Pfefferkom O, Gordon K, et al. J. Electrochem. Soc., 1989, 136:3711
23. Chao H S O, Ho P K H, Tan K L, et al., Synth. Met., 1990,35:333
24. 戴李宗,朱侃,吴辉煌, 海峡两岸材料腐蚀与防护研究进展,厦门大学出版社,1998,643
25. Osterholm J-E, Cao Y, Klaretter F, et al., Synth. Met., 1993, 55~57:1034
26. Osterholm J-E, Cao Y, Klaretter F, et al., Polymer, 1994,35:2902
27. 吴婉群,王月丰,应用化学,1996,10(6):7
28. 吴婉群,物理化学学报,1994, 10(12): 1093

- 29.王佛松,唐劲松,景遐斌等,高分子学报,1987,5:384
- 30.王利祥, ,景遐斌,倪少儒,王佛松,中国科学,B辑,1989,2:129
- 31.Dhawan S K, Trivedi D C. Synth. Met., 1993,60:63
- 32.Bidan G, Genies E M, Penneau J F. J. Electroanal Chem., 1989,271:59
- 33.Chevalier J-W, Bergeron J-Y, Bao L H. Polym Commun, 1989,30:308
- 34.Dong S, Li Z. Synth. Met., 1989,33:93
- 35.Comisso N, Daolio S, Mengoli G, et al. J. Electroanal Chem., 1988,255:97
- 36.Manohar S K, MacDiarmid A G, Cromack K R, et al., Synth. Met., 1989,29:E349
- 37.Watanabe A, Mori K, Iwabuchi A, et al. Macromolecules, 1989,22:3521
- 38.Yue J, Gordon G, Epstein A J. Polymer, 1992,33:4410
- 39.Chan H S O, Ng S C, Sim W S, et al. Macromolecules, 1992,25:6029
- 40.Bergeron J-Y, Chevalier J-W, Dao L H. J. Chem. Soc. Chem. Commun, 1990,(2):180
- 41.Kim E, Lee M-H, Moon B S, et al. J. Electrochem. Soc., 1994,141:L26
- 42.Hany P. Genies E M. Synth. Met., 1989,31:369
- 43.DeArmitt C, Armes C P, Winter J, et al. Polymer, 1993,34:158
- 44.Nguyen M T, Kasai P, Miller J L, et al. Polymer, 1994,27:3625
- 45.Ng S C, Chan H S O, et al. J. Chem. Soc. Chem. Commun, 1995,(13):1327
- 46.Wang X H, Li J, Wang L X, et al. Synth. Met., 1995, 69:147
- 47.Yue J, Wang H W, Cromack K R, et al. J. Am. Chem. Soc., 1991,113:2665
- 48.Shannon K, Fernandez J E. J. Chem. Soc. Chem. Commun, 1994,(5):643
- 49.Kuramoto N, Genies E M. Synth. Met., 1995,68:191

第一章 前 言

厦门大学理学博士学位论文

10

1

第二章 实验条件和方法

2.1 试剂及溶液配制

盐酸 (36~38%, AR); 乙醇 (95%, AR); 四氢呋喃 (THF, AR); 氨水 (25%, CP); 二甲苯 (AR) 等, 未经处理直接使用。

N,N-二甲基甲酰胺 (DMF, AR), 重蒸、收集 152.3~154.0°C 馏分, 折光率 $n_{D25}=1.4294$ (标准 $n_{D20}=1.4303$)。

二氧六环 (DOA, AR), 重蒸、收集 101.3~102.0°C 馏分, 折光率 $n_{D25}=1.4198$ (标准 $n_{D20}=1.4224$)。

异丙醇 (AR), 将新鲜的镁 (Mg) 条投入异丙醇溶液中, 静置 48h 后, 回流 8h, 蒸馏, 收集 82.4~83.0°C 馏分, 折光率 $n_{D25}=1.3772$ (标准 $n_{D20}=1.3776$)。

十二烷基硫酸钠 (SDS, AR), 配成 1.0mol/L 去离子水溶液备用。

过硫酸钾 (KPS, AR), 配成 0.1mol/L 去离子水溶液备用。

氯铂酸钾 (K_2PtCl_6 , CP), 用 1.0mol/L HCl 配成饱和溶液, 取上层清液。

2.5-二甲苯胺 (DMA_n) 溶液配制: (a) 准确称取 15g DMA_n 置于 250ml 三角瓶中, 加入 150ml 二甲苯, 加热搅拌至溶解, 冷却; (b) 将由 (a) 得到的 DMA_n 二甲苯溶液过滤 (滤纸先称重为 xg) 至 250ml 容量瓶中。未溶解的单体再加入适量二甲苯, 重复 a 操作并滤至容量瓶中, 再滴加二甲苯至刻度, 粘有滤渣的滤纸烘干后称重为 yg , 所得溶液的浓度计算公式:

间氯苯胺 (mCLAn, CP), 含量 98%, N₂ 保护下蒸馏, 收集 228~231°C 馏分。

邻甲苯胺 (o-Toluidine, CP), 蒸馏, 收集 200°C 馏分, 折光率 $n_{D20}=1.572$, 比重 $\rho = 0.999g/cm^3$ 。

2.2 分子量测定

凝胶渗透色谱 (GPC) 法用于测定 PDMA_n、PmClAn、POT 的分子量及分子量分布, 采用 Waters 208 型 GPC (包括 06K 进样器、510 型输液泵、401 型示差折光仪、730 型数据处理机和 μ -styragel 系列分离柱等)。将聚合物配成 3mg/mL 的 THF 溶液, THF 为淋洗液, 流速 1.2ml/min, 测定温度 25°C。

2.3 元素分析

用 EA 1110 CE Instruments 元素分析仪对组成 POT 中 C、H、N 元素进行定量分析。

2.4 电子显微镜技术

用 TEM-100CX II 型透射电子显微镜 (TEM) 和 HITASHI S-520 型扫描电子显微镜 (SEM) 对 PDMA_n、PmClAn 和 POT 的形态结构进行表征。TEM 技术还用于 PDMA_n、PmClAn 乳液中乳胶粒形态的表征。

TEM 样品制备:

(1) 将固体聚合物粉末进一步研细后附着于铜网上, 然后进行观测。

(2) 将聚合物乳液充分稀释, 维持在不破乳的前提下将该液体滴于铜网上, 置于培养皿中, 放入冰箱速冻, 以保持乳胶粒形态, 待水分蒸发, 即制得 TEM 试样。

SEM 样品制备:

(1) 将碾细后的聚合物粉末溶解于 DMF 溶剂中, 所得溶液滴于盖玻片上, 然后在 DMF 气氛中让其缓慢蒸发, 使聚合物链尽可能的舒展。72h 后取出, 放入红外快速干燥箱中烘干, 抽真空, 表面喷金后进行 SEM 测试。

(2) 将经 Pt 微粒分散的聚合物膜修饰电极固定在样品台上, 电极的末端导线通过导电胶与样品台连通, 利用聚合物膜的导电性, 不必喷金即可进行 SEM 测试。

2.5 傅立叶变换红外光谱 (FTIR) 和核磁共振谱 (NMR)

用 ¹H NMR 和 FTIR 技术测定聚苯胺衍生物的分子链结构。¹H NMR 实验用 Varian-UNITYplus-500, 溶剂为 CDCl₃; FTIR 实验用 Nicolet FTIR 740, KBr 压片。

2.6 X-射线粉末衍射 (XRD)

采用 Rigaku Rotaflex D/max-c 转把粉末衍射仪, Cu K α 1 射线, 管压 40kV, 管电流 30mA, 采用石墨单色器, 扫描速度为 8° /min, 扫描范围视样品而定。电极样品采用透明胶纸粘贴于样品架上, 使电极表面与 X 射线聚焦面重合, 以保证无偏心误差。实验所得到的图谱由计算机自动检索进行物相分析。

2.7 X-射线光电子能谱 (XPS)

XPS 测试在英国 VG 公司 ESCA LAB MK-II 型光电子能谱仪 (UK) 上进行。X-射线发射源 Al, 加速电压 11kV, 电流 20mA, 通过能 50eV。

Ar⁺离子束刻蚀条件: 射电压 5kV, 射电流 100 μ A; 实验环境真空度 $>10^{-8}$ Pa。以污染碳 C1s 结合能 E_b=284.7eV 定标。

2.8 紫外可见光谱

聚合物溶液的紫外可见光谱测定: 称取 12mg 的 PDMA_n, PmClAn 或 POT 粉末, 分别溶解于溶剂中, 配成 3.0g/l 的溶液。用旋涡混合仪助溶, 至溶解完毕。将上述溶液各取出 1.0ml, 稀释成浓度为 1.0mg/ml 的待测溶液。移入比色槽, 静置 3h 后, 置于 756MC 型紫外可见分光光度计 (上海第三分析仪器厂产) 上, 记录范围为 280nm-730nm 的吸收光谱。改变溶剂比例 (DMF/DOA), 探讨溶剂极性对聚合物性质的影响。

溶剂极性经验参数的测定: 配制不同配比的 DMF/DOA 混合溶剂各 3ml, 分别加入 6 μ l 对二甲胺基苯甲酸乙酯溶液 (10-3mol/l), 混合均匀, 测其荧光光谱。

聚合物薄膜的紫外可见光谱测定: 将浓度为 3g/l 的聚合物溶液定量滴于用丙酮洗净的盖玻片上, 在红外快速干燥箱内烘干, 然后进行紫外可见光谱测定。

2.9 电化学实验

2.9.1 循环伏安 (CV) 和电化学交流阻抗 (EIS) 实验

采用普通三室电解池, 铂片为辅助电极, 饱和甘汞电极 (SCE) 为参比电极, 文中电位值相对于 SCE, 研究电极面积为 1.0cm²。实验在 CHI660 电化学综合测试系统上进行, 其附属的计算机软件可供实验数据的采集和处理。循环伏安法用于研究聚合物膜电极在一定电位范围内的氧化还原性能和聚合物膜内的电荷传输过程, 以及膜电极上的电化学反应。

电化学交流阻抗测定用幅度为 5 mV 的正弦交流电压作为扰动信号, 频率范围为 0.1~105 Hz。通过测定指定电位下体系在稳态时对扰动信号的响应, 由计算机软件作出对应的 Nyquist 图和 Bode 图。

2.9.2 聚合物膜修饰电极的制备:

分别将 PDMA_n, PmClAn 和 POT 溶于 DMF 中, 配成 3mg/ml 的溶液, 取一定量涂覆于铂电极表面上, 在红外快速干燥箱内烘干后, 即得聚合物膜修饰电极。

聚合物膜的金属化方法是: 分别将上述聚合物膜修饰电极置于 K₂PtCl₆ 的 1.0mol /L HCl 饱和的溶液中, 在 -0.3~0V 范围内进行控电位循环扫描 (v=5mV/s, t=15min.), 聚合物膜修饰电极上将沉积 Pt。

第二章 实验部分

14

11

厦门大学博硕士学位论文摘要库

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士学位论文摘要库