

含有不同数量间位间链接单元的聚苯胺的金属配合物催化法合成及性能

阿依古丽·卡德尔

(新疆师范大学学报编辑部, 乌鲁木齐 830017)

摘要:以 0~20% 的 1,3-二溴苯为第三单体,1,4-二溴苯为第二单体与对苯醌二亚胺用 Ni(II) 催化法合成了不同比例的聚(对苯醌二亚胺-1,4-二溴苯-1,3-二溴苯)无规共聚物。通过红外光谱(FT-IR)、紫外可见吸收光谱(UV-Vis)、X 射线粉末衍射(XRD)、热重分析(TG)、循环伏安(CV)、充放电等测试方法对共聚物进行了表征和性能测试,探讨了共聚物链接部位对性能的影响。紫外可见吸收光谱表明,共聚物在 490nm 左右均出现了最大吸收峰。与 P1 相比,P2、P3、P4、P5 在此波长处的吸收峰,分别红移了 10、19、34、24nm,其中共聚物 P4 红移了 34nm,具有较高的共轭程度;温度达到 671℃时,共聚物 P2 分解了 40%,P1 在温度达到 577℃时,分解了 40%;循环伏安测试表明,从 P1、P2、P3 至 P4,共聚物的峰面积逐渐开始变大,而峰面积越大,共聚物的比电容越大;但是,共聚物 P5 的峰面积又开始变小;充放电测试结果表明,共聚物的放电时间从 P1 开始增大,直到 P4,共聚物的放电时间达到最长,而从共聚物 P5 开始放电时间减少。

关键词:对苯醌二亚胺; Ni(II) 催化剂; 混缩聚

聚苯胺具有诸多的优越特性,然而与其它导电高分子一样,聚苯胺也有难以加工成型等缺点。因此,对 Pan(聚苯胺)进行改性,提高其导电性、电化学性质及加工性,拓宽其应用领域,一直是广大科研工作者致力研究的方向^[1~4]。聚苯胺氧化共聚改性较多。Antonel 等^[3]用间位氯取代苯胺为原料,通过氧化聚合法制备了氯取代聚苯胺。Arias-Pardilla 和 Yang 等^[4,5]分别报道了苯胺与 2-氨基对苯二甲酸和 2-氨基苯磺酸化学氧化共聚物及其性质。氧化共聚法具有操作步骤简单、产率高、聚合过程中能够获得部分掺杂的产物等特点,但是,链接部位和分子量范围无法控制,对聚苯胺的链接部位到现在没有明确论的^[6]。我们利用镍配合物为催化剂,以对苯二胺经过氯化后与对二溴苯缩合合成了结构完全与聚苯胺相同的聚合物以及含苯胺单元的相应共聚物^[7~9]。金属配合物催化法合成的苯胺类聚合物具有与氧化法合成的聚合物相同的结构,有一定的电化学活性和分子量等比氧化聚合物容易控制,更重要的是,能够以此聚合物合成含苯胺单元的交替共聚物^[6~8]。经电化学氧化聚合的聚苯胺中有对位和间位链接^[6],而关于化学氧化过程中是否也有间位链接,间位链接对聚合物的性能有什么影响等问题研究,对聚苯胺结构的进一步深入了解有一定的意义。

基于以上考虑,将对二溴苯的格氏试剂与间二溴苯的格氏试剂按不同比例混合,并与 N,N-二氯对苯醌二亚胺共聚,获得了含有间位链接单元的苯胺聚合物。本文研究了该聚合物制备过程以及性能。

1.1 主要试剂与测试设备

对苯二胺:AR 级;1,3-二溴苯:AR 级;1,4-二溴苯:AR 级;次氯酸钠溶液:AR 级;四氢呋喃:AR 级,使用之前除水除氧处理;金属镁:AR 级,使用之前用稀盐酸作用几分钟后,用无水乙醇和无水乙醚洗涤;1,3-二(二苯基膦)丙烷二氯化镍(II):AR 级;

粉末样品经 KBr 压片,用 BRUKER EQUINOX-55 红外光谱仪进行测试,扫描波数范围为 400cm^{-1} ~ 4000cm^{-1} ;日本 U-2450 型紫外-可见分光光度计;电化学分析采用上海辰华 CHI660 电化学工作站测

10.14028/j.cnki.1003-3726.2017.09.008

收稿:2016-12-27;修回:2017-05-03;

基金项目:国家自然科学基金(21164012,51363020);

* 作者简介:阿依古丽·卡德尔(1984—),女,新疆吐鲁番人,硕士,主要研究方向为功能高分子材料。Tel:13699954419,E-mail:aygul419@163.com.

定;热重差热分析采用 NetzschSTA449 综合热分析仪进行测定,升温速率 10℃/min,氦气保护;X 射线衍射测试采用日本理学 D/Max2400 型 X 射线衍射仪,扫描范围 $2\theta=2^{\circ}\sim60^{\circ}$ 。

1.2 聚合物的合成

1.2.1 聚(对苯醌二亚胺-对二溴苯)的合成 氮气条件下,在聚合瓶中依次加入 1,4-二溴苯(0.0025mol,0.591g、镁粉(0.00625mol,0.145g)、一粒碘、10mL 无水四氢呋喃,室温下搅拌 1.5h 使反应完全;再加入 10mL *N,N*-二氯对苯醌二亚胺(0.0025mol,0.4375g)的无水四氢呋喃溶液和适量镍(II)催化剂,反应 2h 后,再升温回流 48h。后处理依次用 5% HCl、1:1 浓氨水、甲醇分别洗涤 3 次,48h 真空干燥后,得到黑色粉末状固体聚(对苯醌二亚胺-苯)P1,产率为 64.5%。

1.2.2 聚(对苯醌二亚胺-对二溴苯-间二溴苯)的合成 按 1.2.1 的方法分别合成物质的量为 5%、10%、15%、20% 的 1,3-二溴苯的共聚物,物质的量如表 1 所示。聚(对苯醌二亚胺-对二溴苯-间二溴苯)的合成路线如下:

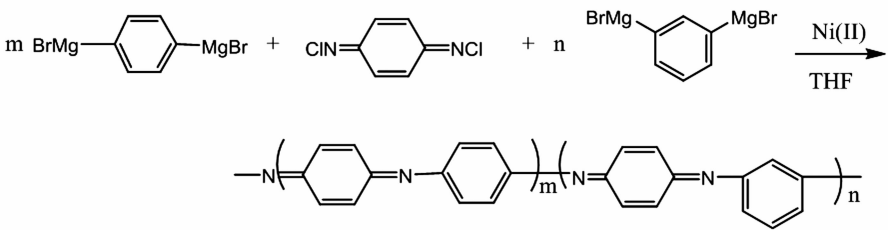


表 1 各单体的含量和聚合物的产率

Table 1 The content of each monomer and The yield of copolymers

聚合物	对溴苯/g	间溴苯/g	对苯醌二亚胺	产率/%
P1	0.591	0	0.4375g	63.5
P2	0.561	0.03	0.4375g	67.2
P3	0.531	0.059	0.4375g	63.7
P4	0.501	0.09	0.4375g	64.8
P5	0.471	0.12	0.4375g	68.2

1.3 聚合物电极的制备

将 3mg 前面得到的两种聚合物与 0.35mg 乙炔黑混合,随后加入 5%(wt)的聚四氟乙烯乳液作为粘合剂,搅拌均匀,并涂敷在 1cm² 碳棒上,60℃真空干燥 2h 后,可以用共聚物的电极。在三电极电解池中,待测电极是工作电极,铂片是辅助电极,饱和甘汞电极(SCE)做参比电极用,在 1M H₂SO₄ 溶液中进行循环伏安测试和充放电测试,电位范围为-0.2V~0.8V,扫描以 5mV/s 的速度,电流密度为 1mA/cm²。

2 结果与讨论

2.1 聚合物的红外光谱

图 1 是各聚合物的红外光谱图。从图 1 可看出,所有聚合物在 1499cm⁻¹、1292cm⁻¹附近均存在苯环结构的特征振动吸收峰,在 1589cm⁻¹、1135cm⁻¹附近出现了苯醌结构的特征振动吸收峰,在 3322cm⁻¹附近出现了 N—H 的伸缩振动吸收峰,这是因为在后处理过程中,部分醌式结构还原加氢,这跟其它苯胺类或联苯胺类共聚物的红外结果相似,两种聚合物在 813cm⁻¹附近出现了对位取代苯环的特征吸收峰,而 P2、P3、P4、P5 的红外光谱中 756cm⁻¹和 696cm⁻¹附近的双重峰是间位取代苯环的特征吸收峰,这说明这些共聚物链上存在了间位苯环和对位苯环。

2.2 聚合物的紫外光谱图

图 2 是等浓度聚合物 P1、P2、P3、P4、P5 在 DMF 溶剂中的紫外光谱图。从图 2 可以看出,聚合物分

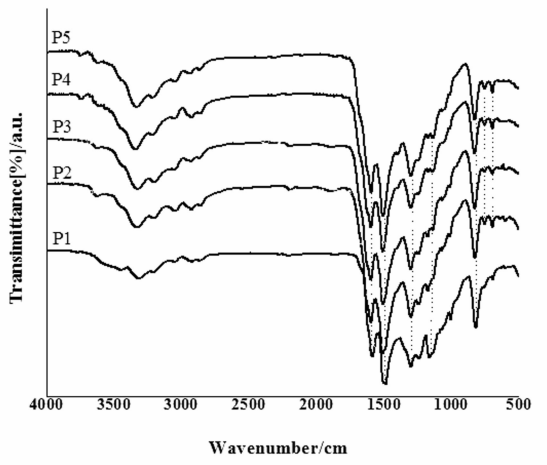


图 1 共聚物的红外光谱
Figure 1 FT-IR spectra of polymers

别在 302、447nm,286、457nm,286、466nm,287、481nm,286、471nm 处出现了吸收峰,其中,长波处的吸收峰归于醌式结构单元的 $\pi-\pi^*$ 跃迁吸收峰,短波处的吸收峰是共聚物链中苯环结构的吸收峰,这些聚合物的吸收峰与聚苯胺类共聚物的吸收峰相似。与 P1 相比,聚合物 P2、P3、P4、P5 在中长波处的吸收峰分别红移了 10、19、34、24nm,其中共聚物 P4 红移了 34nm,具有较高的共轭程度。这可能是因为有适当间位共存,会提高共轭性。从以上结果可推理,加入适当比例间位二溴苯合成出来的共聚物共轭性显著提高。

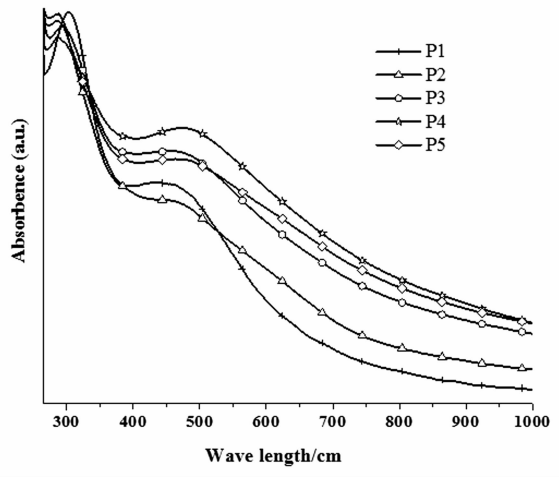


图 2 共聚物的紫外光谱图
Figure 2 UV-vis spectra of the copolymers

2.3 聚合物的 XRD 图

为了考察链接部位对共聚物结晶性能的影响,对完全对位链接的聚苯胺和含有部分间位链接单元的聚苯胺进行了 XRD 分析。

图 3 是聚合物为 P1、P4 的 XRD 图,从图中可以看出,共聚物 P1、P4 分别在 2θ 为 23.22° 和 21.55° 处有散漫的衍射峰,虽然两种链接都显示结晶性较差的堆积结构,但 P1 和 P4 的衍射峰的峰形和峰强度上有明显的差别,P4 的衍射峰的强度比 P1 的衍射峰的强度大,峰形较窄,表现出结晶趋势。这有可能是因为,过多的对位链接虽然理论上是线性链接,但是由于分子刚性较大,使分子间的空间位阻增加,而部分间位链接改变分子排列方式,缓和其空间无规扭曲,使分子形成半静态堆积。

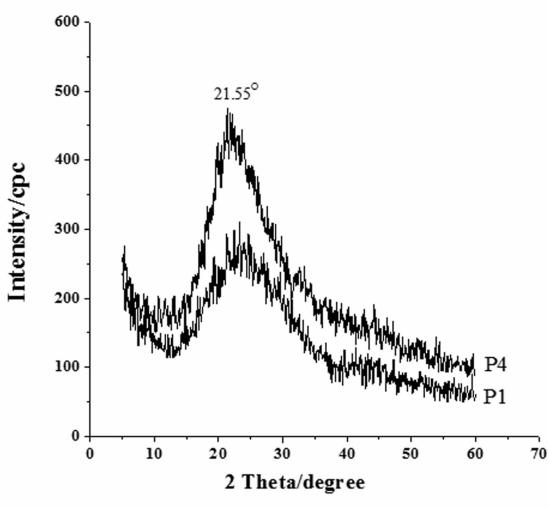


图 3 共聚物 P1 和共聚物 P4 的 XRD 谱

Figure 3 XRD spectra of Copolymer P1 And Copolymer P4

2.4 聚合物的稳定性

图 4 是聚合物 P1、P2 的热重曲线图。从图中可以看到,温度达到 20~100℃时,P1 和 P2 均分解 5%,这有可能是由聚合物里含有的低聚物和微量水引起的^[5]。共聚物的主要特性数据如表 2 所示,在表中可以看到共聚物 P2 的分解速率很慢,温度达到 671℃时,P2 才分解了 40%,而 P1 在温度达到 577℃时分解了 40%,这说明与 P1 相比,P2 的热稳定性较好,这个结果与紫外、XRD 测试的结论一致。

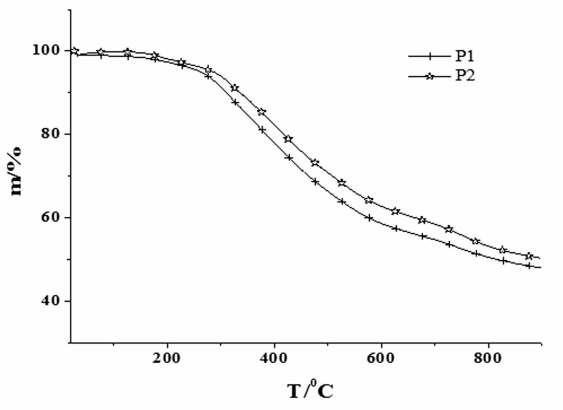


图 4 共聚物的 TG 曲线

Figure 4 TGA curves of copolymers

表 2 共聚物的 TG 特征数据

Table 2 TG characteristic data of the copolymers				
样品	起始分解温度/℃	失重率 30%温度/℃	失重率 40%温度/℃	900℃时质量保持率/%
P1	277	462	577	48
P2	290	505	671	50

2.5 聚合物的电化学性能

2.5.1 聚合物电极的循环伏安 图 5 是共聚物 P1、P2、P3、P4、P5 在 1M H₂SO₄ 中的循环伏安图。所有

共聚物都出现了两对氧化-还原峰,如表 3 所示。从图 5 可以看到,从 P1 到 P4,共聚物的氧化-还原峰面积逐渐变大,到了共聚物 P5 时峰面积变小。这说明共聚物加了 1,3-二溴苯后影响共聚物的平面效应,而导致共聚物的电化学活性的不同。这与紫外、XRD 和热重结论一致。

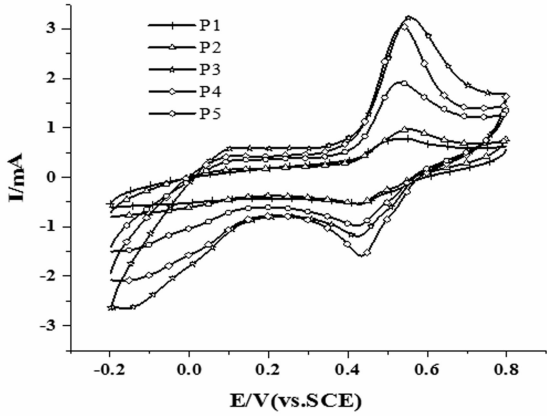


图 5 共聚物的循环伏安图
Figure 5 Cyclic voltammogram of copolymers

表 3 共聚物的氧化还原电位
Table 3 Redox potentials of copolymers

样品	E_{pa}/V	E_{pc}/V
P1	0.536	0.430
P2	0.554	0.430
P3	0.529	0.426
P4	0.559	0.422
P5	0.538	0.431

2.5.2 共聚物电极的恒流充放电 图 6 为聚合物的恒流充放电图,测试电位范围为-0.2V~0.8V,充放电电流密度为 1mA/cm²。从图 6 可以看出,共聚物的放电时间从 P1 开始增大到 P4,而共聚物 P5 的放电时间减小,其中 P4 的放电最长,共聚物的比电容如表 4 所示,这与循环伏安所得到的结果基本上一致。

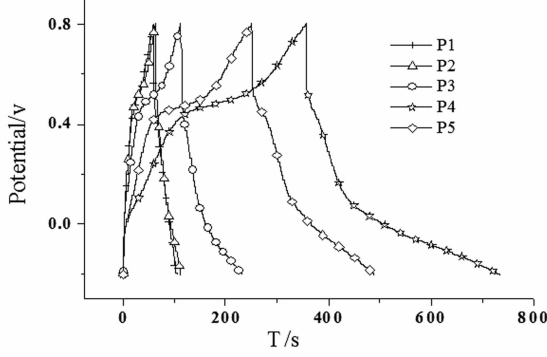


图 6 共聚物充-放电图
Figure 6 First cycle charge-discharge curves of copolymers

表 4 共聚物的比电容

Table 4 The specific capacitances of copolymers

样品	P1	P2	P3	P4	P5
比电容(F/g)	15.31	16.46	39.20	125.82	79.36

3 结论

利用金属催化法合成了苯胺类与二溴苯的无规共聚物。从红外光谱图可以看到,该类共聚物与通过氧化聚合法合成的聚苯胺相同。紫外可见吸收光谱显示,共聚物在 490nm 左右出现了最大吸收峰,与 P1 相比,P2、P3、P4、P5 在此波长处的吸收峰分别红移了 10、19、34、24nm,其中共聚物 P4 红移了 34nm,具有较高的共轭程度;温度达到 671℃时,共聚物 P2 分解了 40%,P1 在温度达到 577℃时分解了 40%;循环伏安表明 P1 至 P4,共聚物的峰面积逐渐开始变大,峰面积越大,共聚物的比电容越大,而共聚物 P5 的峰面积变小;充放电测试结果表明,共聚物 P4 的放电时间最长,从这五种共聚物的放电时间相比,从 P1 到 P4 逐渐增大,而共聚物 P5 放电时间减小。太多的对位链接确实影响了共聚物性能,适当的间位链接可以提高有效共轭链的长度,其中共聚物 P4 的性能最好。从而得出结论间位链接对共聚物的性能有一定的影响。

参考文献:

[1] Ozyilmaz A T, Ozyilmaz G, Yigitoglu O. Prog Org Coatings, 2010, 67: 28~37.

[2] Pandey S S, Annapoorani S, Malhotra B D. Macromolecules, 1993,26: 3190~3193.

[3] Antonel P S, Andrade M, Fernando V M. React Funct Polym, 2009,69:197~205.

[4] Pardilla J A, Salavagione H J, Barbero C, E. Va'zquez J L. Eur Polym J, 2006,42: 1521~1532.

[5] Yang Y F, Mu S L. Electrochim Acta, 2008,54:506~512.

[6] 唐劲松,王宝忱,王佛松. 高分子材料科学与工程,1987, 4(02): 5~12.

[7] Yamamoto T, Nurulla I. Jpn J Appl Phys, 1999,38:892~894.

[8] Yamamoto T, Nurulla I, Ushiro A. Tetrahedr Lett,2001,42(49): 8653~8656.

[9] Li J J, Shi W, Zhang J P, Nurulla I. J Polym Res, 2012, 19(2):1~9.

Polyaniline Metal Containing Different Number of Bits between the Link Unit Complexes Catalyzed Synthesis and Properties

AYGUL Ka-dir

(Xinjiang Normal University Journal Editorial Department, Urumqi 830017, China)

Abstract: In this paper, 0 to 20% of 1,3-dibromobenzene as a third monomer, the second monomer is 1,4-dibromobenzene and p-quinine demine with a Ni(II) catalyzed synthesis of different proportions poly(1,4-benzoquinone demine 1,3-dibromobenzene bromophenyl) random copolymer. Test methods and by infrared spectroscopy (FT-IR), ultraviolet-visible absorption spectroscopy (UV-Vis), X-ray powder diffraction (XRD), thermal gravimetric analysis (TG), cyclic voltammetry (CV), charge and discharge of the copolymer characterization and performance tests conducted to study the effects on performance copolymer linked site. UV-visible absorption spectra showed a maximum absorption peak at 490nm appeared around the copolymer, P2, P3, P4, P5 and P1 in the absorption peak at this wavelength, respectively, compared red shift 10,19,34,24nm, wherein the copolymer P4 red shift of 34nm, has a high degree of conjugation; temperature reached 671°C copolymer P2 was decomposed 40%, P1 when the temperature reached 577°C decomposed 40%; cyclic voltammetry indicated that P1 to P4, the copolymerization peak area was gradually began to become larger, the greater the peak area, the greater the ratio of the capacitance of the copolymer to the peak area at the beginning of the copolymer P5 becomes smaller; discharge copolymer P4 show the longest discharge time, begins to increase from P1 until P4, P5 into the copolymer begins to decrease the discharge time.

Key words: Benzoquinone demine; Ni(II) catalyst; Mixed condensation