



酞青高分子及用途

王竹庭 鲁开娟

(中国科学院化学研究所, 北京, 100080)

提要 本文主要介绍酞青高分子目前的研究状况。着重介绍耐热高分子、高分子导体、高分子半导体、高分子光导体及高分子催化剂方面的典型工作及这些材料的可能用途。

关键词 酞青类、高分子导体、高分子半导体、高分子光导体、高分子催化剂、光高分子

酞青一词译自英文 phthalocyanine, 此词源于希腊文 naphtha (岩油) 及 cyanine (深蓝色)。有人曾译为酞菁, 此文将采用大家现在通用的“酞青”来描述这些化合物。自从 1934 年最终确定了酞青的结构以后, 这类化合物在研究和应用方面都获得了很大的成功。作为第一批化合物, 很“荣幸”地登上了宇航飞机, 在微重情况下晶体膜的增长获得了研究^[1]。人们之所以重视这类化合物, 一方面是因为它们具有很多特殊的性质和广泛的用途; 另一方面是它们的特殊结构和这种结构赋予它们对光、热、酸、碱及溶剂的高度稳定性。在应用方面最早被用作颜料、染料, 可做成墨水、油墨、圆珠笔墨水、各类油漆、塑料制品的色料等, 其色泽鲜艳耐久。另外在催化、医学、有机半导体、光导体、彩色照相、激光、液晶、LB 膜等几十个方面都得到了广泛的研究和应用, 80 年代有了很大的发展。酞青和其金属络合物的结构如下所示。

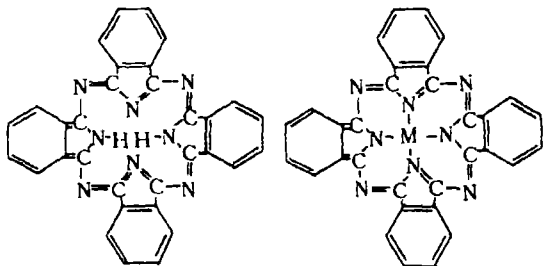


图1 酞青及其金属络合物的化学结构

为方便起见, 本文将采用国际上通用的符号来描述这类结构复杂的化合物。酞青以 PC

表示, 有时也可用 H_2PC 。酞青金属以 MPC 表示 (M = 元素周期表中的金属), 如酞青铜可写成 $CuPC$, 致于 PCS 则用来泛指酞青类化合物, 可能是 PC, 也可能是 MPC。PCS 从各种形式聚合起来成为高分子, 这即本文所涉及的内容。

按文献 PCS 高分子大致分为如下 4 类(图 2)^[2a, 3]。

(1) PC 分子中相邻的苯环以苯撑的形式将单体连在一起(图 2a)。(2) 酞青环上的取代基可以聚合, 将酞青环连结在一起。预聚的高分子也可通过共价或配价键将酞青“挂”到主链上去(图 2b)。(3) 酞青单体共享一个或多个苯环而聚合在一起(图 2c)。(4) 中心金属原子通过氧桥或其它桥键将单体聚合在一起形成“糖葫芦”状的棒状结构(图 2d)。本文将不以结构的类别而按最近应用方面的研究情况做一概括的介绍。



王竹庭 中国科学院化学研究所副研究员。1965 年毕业于山东大学化学系。主要从事有机金属、金属络合物及有机硅方面的研究工作。先后在美国弗吉尼亚大学化学系, 德克萨斯大学达拉斯分校化学系从事多年金属硼

烷化学、大环胺为配体的稀土金属络合物的合成、性质及结构的研究。目前的主要研究工作是近红外敏感的酞青类及萘酞青类有机光导材料及光记录材料的合成、性质及应用研究。

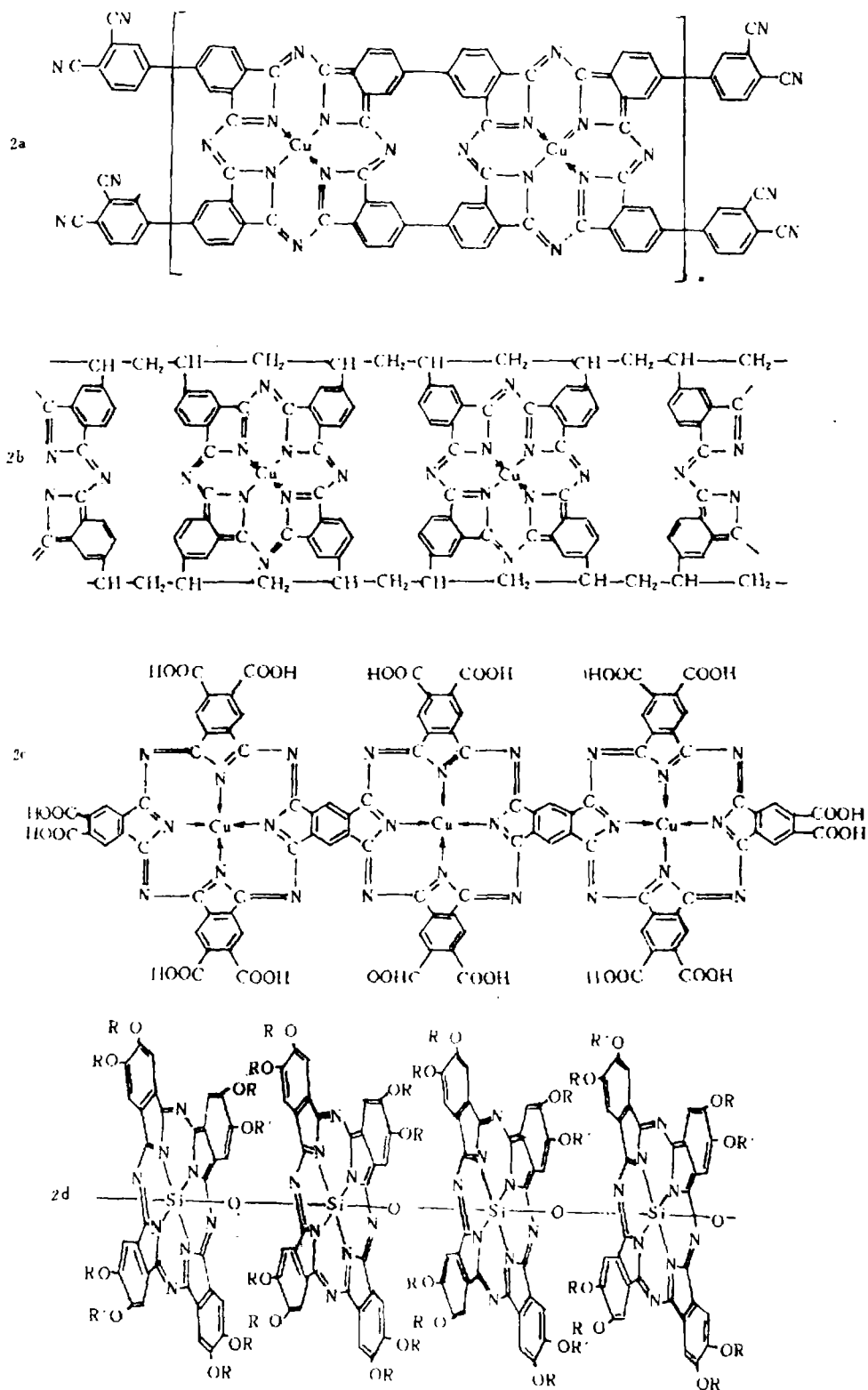


图 2 酞青高分子的类型

1 具有高度热稳定性的 PCS 高分子

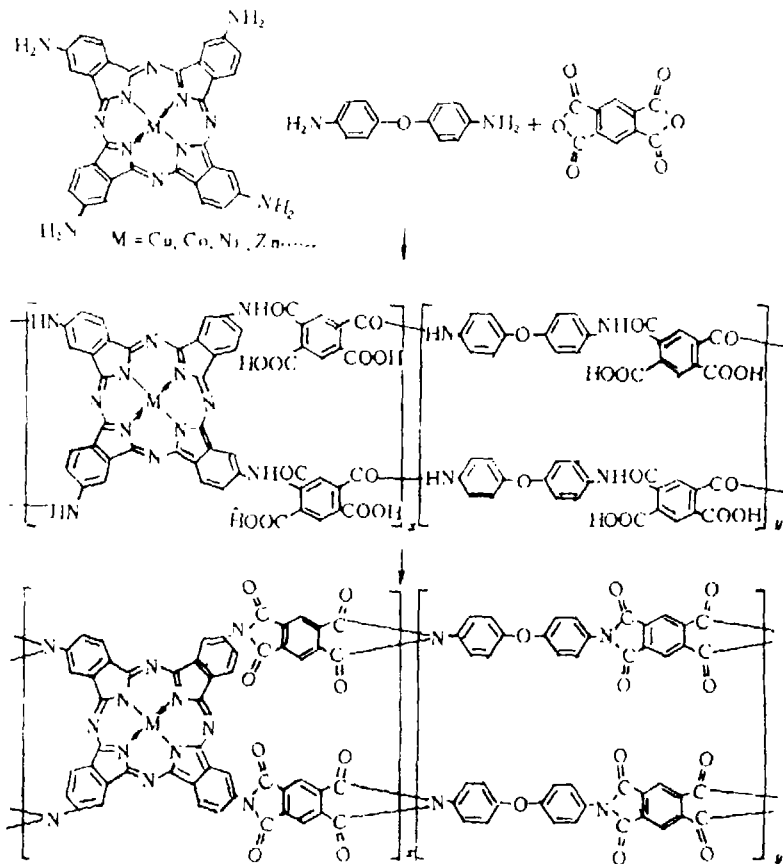
Achar 等在这方面作了相当多的工作。主要是 PCS 和酰亚胺的共聚。MPC(M=Co、Cu、Ni、Zn)与亚胺共聚,得到热稳定性极好的产物,它们在 N_2 或 O_2 中的热稳定性及热氧化性都在 500°C 以上。可以用作耐高温膜、纤维及涂料。合成的基本原料为 4,4',4'',4'''-四氨基 MPC、氨基苯醚、1,2,4,5-四羧酸二酐。其合成路线及产物结构如图 3a 所示。图 3b 所示是同类型的高分子,基本原料为四氨基 MPC、二胺类、苯四酸二酐,据称此高分子在 800°C 时的残渣大

于 60%^[4,5]。

CuPC 和酰亚胺的共聚物具有超热稳定性,其制备方法是以适当的前体与金属粉或盐聚合而成。这些热固性的高分子可制备模压部件或层压材料^[6]。类似的高分子还可通过适当的前体在 $245\sim 305^\circ\text{C}$ 的温度下得到酯—亚胺键的热稳定性极好的 CuPC 聚合物^[7]。类似上述的高分子材料可作飞机及宇宙飞船的耐热部件^[8]。

2 电导及半导性 PCS 高分子

含有 MPC(M=Co、Cu、Ni)的聚酰亚胺高分子是由双(3,4-二羧基苯甲酰基)酞青二酐、



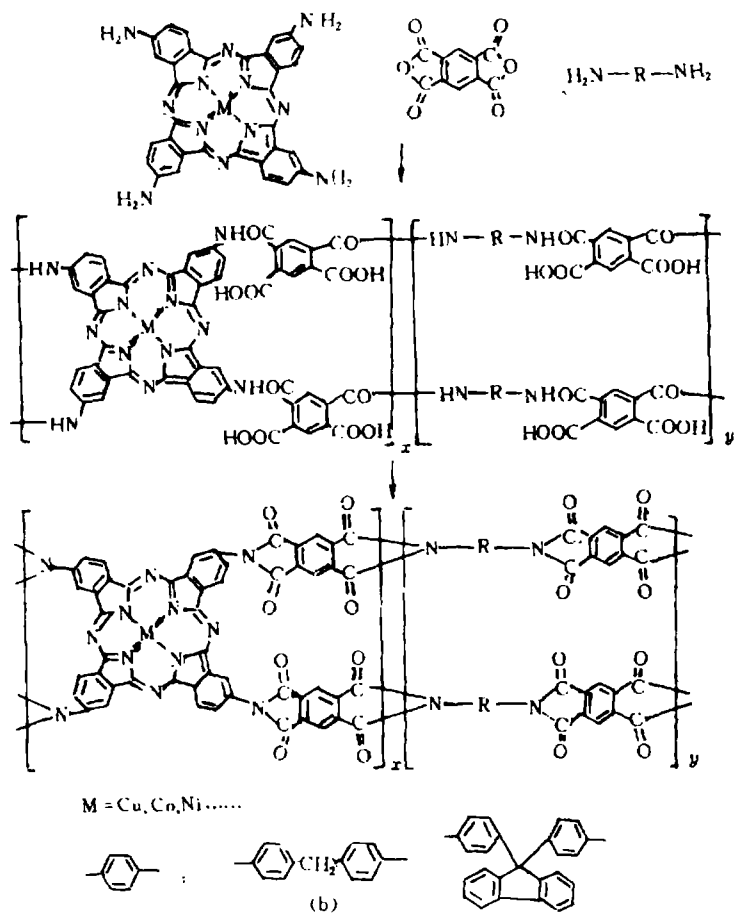


图 3 耐热型酞菁高分子合成及结构

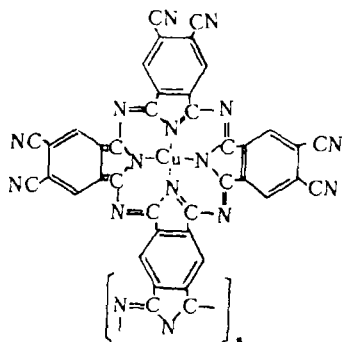
2,6-二氨基吡啶先缩合而后酰亚胺化而成。其室温电导为 $10^{-12} \sim 10^{-9} \text{ } 1/\Omega\text{cm}^{[9]}$ 。通过双源蒸发法使铜粉和四氰基苯蒸发,所得到的 CuPC 高分子膜室温电导大约为 $0.0002 \text{ } 1/\Omega\text{cm}^{[10]}$ 。四氰基苯和氯化亚铜以 *N*-甲基吡咯酮为溶剂,在 $145 \sim 160^\circ\text{C}$ 下反应产物为深蓝色热稳定性好的高分子,其室温电导为 $6.7 \times 10^{-6} \text{ } 1/\Omega\text{cm}$ (图 4a)^[11]。

CuPC 作为侧基,可溶性的磷腈高分子为主链,通过共价键使酞菁铜与主链相连,据称这类高分子的优越性是酞菁核上的外围氢原子可被取代,增加其溶解度,这样就很容易成膜。碘掺杂后的三聚体,室温电导为 $10^{-4} \text{ } 1/\Omega\text{cm}$ 。高聚物为 $10^{-5} \sim 10^{-8} \text{ } 1/\Omega\text{cm}$ 其合成步骤及产物结构示于图 4b^[12]。

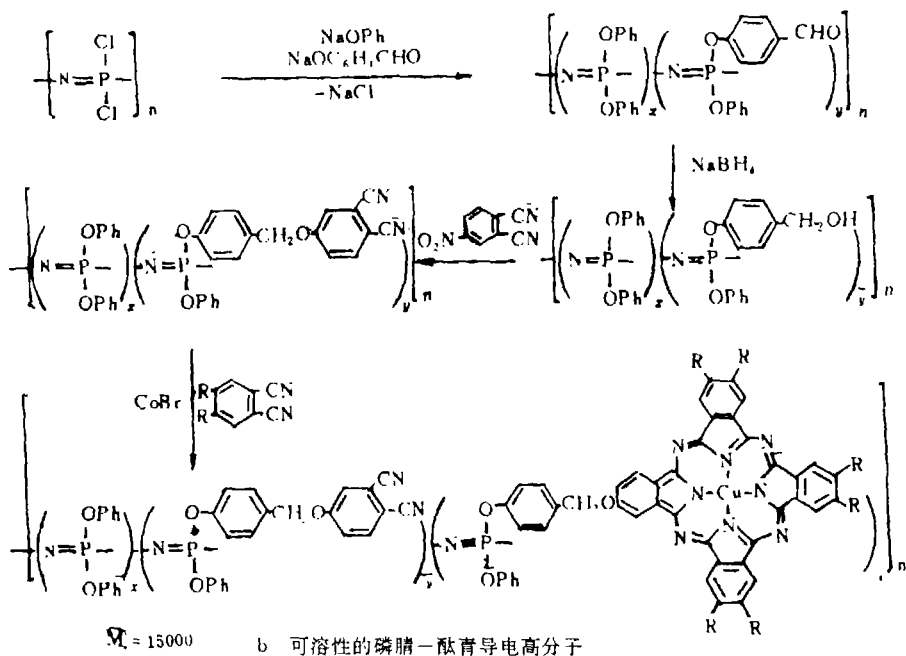
β -FePC 和氰化钾在 N_2 和 O_2 的气氛中反

应得到高分子 $[\text{Fe}(\text{HPC})\text{CN}]_n$ 或者 $[\text{Fe}(\text{PC})\text{CN}]_n$, 其电导亦有报道^[13]。FePC 和 RuPC 络合物,在无掺杂的情况下与硫—四吡嗪生成桥键化合物,它们的电导可与其它氰桥大环络合物相比较,含有氰桥的 PCS 聚合物,如 $[\text{CoPC}]_n$ 半导纤维已制成^[14]。

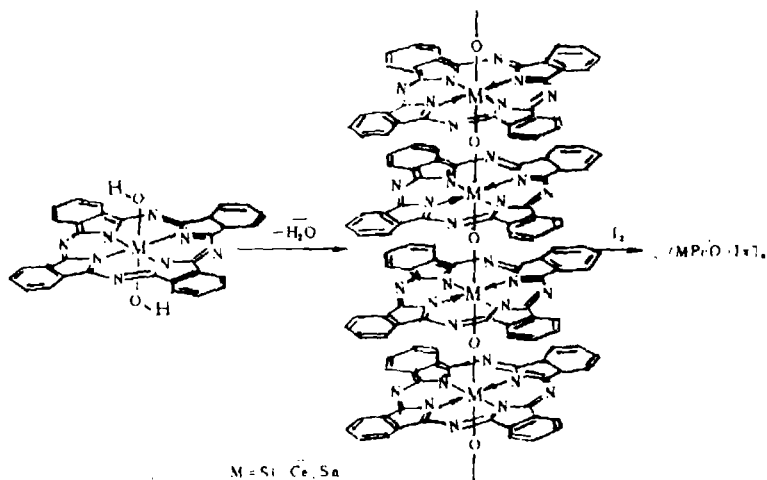
堆砌型桥键结合的 $[\text{FePC}(\text{吡嗪})]_n$ 。以碘掺杂后的电导为 $0.01 \text{ } 1/\Omega\text{cm}^{[15]}$ 。(MPCO)_n (M = Si, Ge, Sn) 是由单体的 (MPCl_2) 和 $[\text{MPC}(\text{OH})_2]$ 在溶剂或真空高温下聚合而成的。X 光衍射表明这类高分子具有高度的结晶性,多具有导电性。具有高强度的、空气稳定的、碘掺杂的 $(\text{SiPCO})_n$ 与凯维拉 (Kevlar) 混纺,共纺的导电纤维的报道很多,电导可达 $5 \text{ } 1/\Omega\text{cm}$ 。(SiPCO)_n 的合成和结构参看图 4c^[16~18]。



a 聚八氰基酞菁铜导电高分子



b 可溶性的磷腈-酞菁导电高分子



c 堆砌型的导电高分子

图4 酞菁类导电及半导性高分子

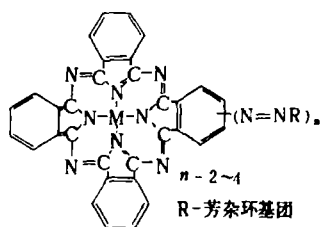
聚合能增加某些大环分子的电导,有的达 7 倍之多^[19]。

3 光导和光记录酞青高分子

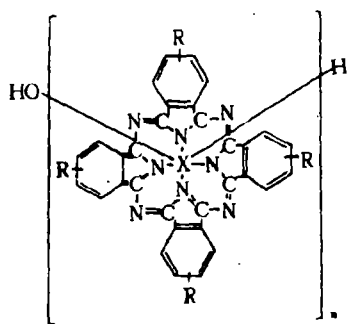
酞青的近年研究中,电照相光受体的研究可以说是最活跃的领域之一。1984~1987 年的 3 年内有关酞青光导材料的日本专利达 400 多

篇^[2b]。激光及其它光记录材料的研究也可说是发展得相当快的一个领域。这两方面的 PC 高分子材料主要用于激光打印机的受体和光记录介质^[2c]。

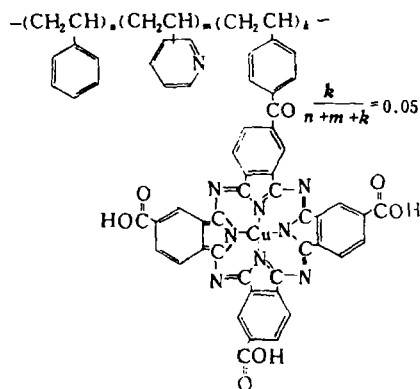
图 5a 是 MPC-偶氮的衍生物(M=2H、Cr、Co、Cu、Fe、Ni、Pd、Pt、Zn, $n=2\sim 4$), 可作



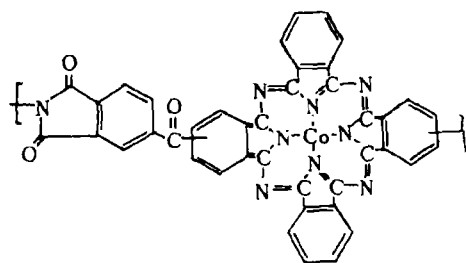
a 偶氮-MPC 光敏剂及光受体用高分子



c 具有光导及电导性的 MPC 高分子(X=Si、Ge、Sn, $n<1000$)



b 光导性 CuPC 高分子



d 可作为光记录材料用的 CoPC 高分子

图 5 具有光导及光记录性质的酞青高分子

为光敏材料^[20]。图 5b 是 CuPC 的高分子衍生物,可用作光生层(电荷产生层)材料^[21]。导电性的 μ -氨基酞青过渡金属络合物也可能被用于有机光导材料^[22]。另一种光导、电导性的 MPC 高分子示于图 5c (X=Si、Ge、Sn, $n<1000$)^[23]。

目前光记录材料主要用于光盘。光记录原理及光盘的构造可参考有关文献^[24]。这类材料多为酞酞青硅、酞酞青硅等的衍生物,也可是别的过渡金属的衍生物。图 5d 是这样的一个例子,为 2,9-[双(3,4-二羧基甲苯甲酰)]酞酞青钴二

酞与对苯撑二胺的缩合物,可用作光记录层材料^[25]。CuPC 和 Empol-1010 二聚酸-乙二胺-N[2-(4-吡啶基)乙基]乙烯二胺的共聚物,可作为光盘的记录材料^[26]。

4 液晶及 LB 膜 PC 高分子

和其它碟状的分子一样,酞酞青高分子有些也表现出介晶现象,尤其是酞酞青中苯环上的氢被柔顺的侧基所取代以后,不但能降低分子的熔点而且使整个分子具有各向异性的特征。这类分子中最为人知的就是取代的 PC 聚硅氧

烷,也是一种一维的导体^[1]。这类取代的能生成液晶相的高分子如图6所示^[27]。Thomas Sauer及合作者以这类高分子发展了基于LB膜的PH传感器。LB膜从80年代引入研究领域以来,用LB膜作生物及气体传感器的结果不断出现,但很少作者提及LB膜的稳定性问题,这大概就是LB膜的最大弱点。作者认为取代的

聚酞青硅氧烷是一种很有希望的LB膜材料,他们利用这种材料所做的PH传感器与电解质水溶液接触数月依然稳定。两性分子才能生成单分子膜的概念并不是完全正确的,这种棒状的完全疏水的聚酞青硅氧烷也能生成单分子膜^[28]。

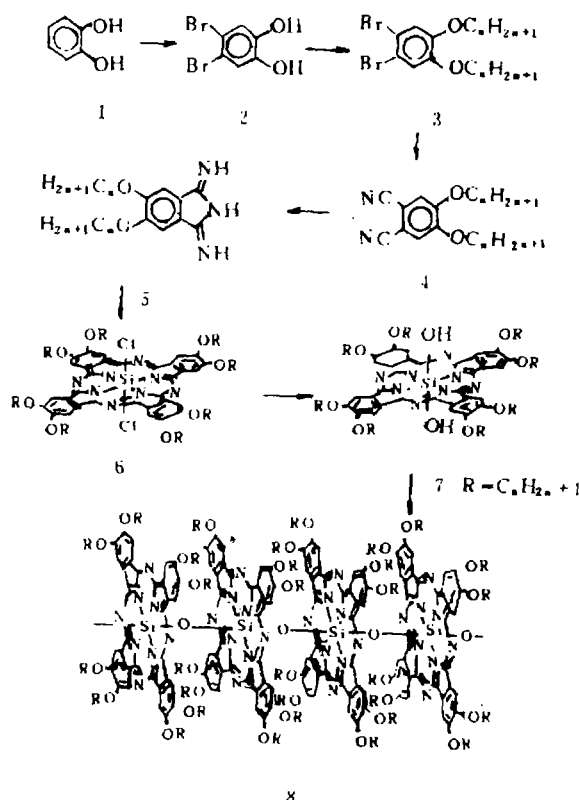


图6 液晶型聚PC硅氧烷类高分子

5 其它用途的PC高分子

除臭是某些酞青化合物的一大特点。某些酞青金属络合物被吸附或掺杂在分子纤维及织物中,可除去室内和车内的硫醇、硫化氢、氨及胺类等^[29]。通过富氏反应苯乙烯与乙烯吡啶的共聚物和四羧基酞青氯化铁在硝基苯中酰化,所得到的PC高分子衍生物能有效地催化氨、胺类、硫化氢及硫醇的氧化,有效期可达1

年以上^[30]。羧酸酞青钴,对苯二甲酸及乙二醇所得到的聚酯能有效地氧化氨、胺类、硫醇及硫化氢等,有效期可达1年以上^[31]。羧酸酞青钴皂化后转化成酞氯,在AlCl₃的存在下在硝基苯中与聚苯乙烯反应,能得到有效的高分子除臭剂^[32]。

实际上除臭也是催化氧化的过程。PCS还有多种其它催化方面的作用。四硫酸钠酞青钴接到聚乙烯胺上,这类高分子显示出酯的一些

行为,在自动催化氧化硫醇方面很类似维生素 B₁₂^[33]。从 4,4',4'',4'''-四氯甲基酞青钴合成的高分子有催化作用。铁、钼酞青高分子的衍生物能催化烷基环己烷的乙酰氧基化反应。

相当量的日本专利报道了“光高分子”(photopolymer)。这些含有酞青络合物的高分子可能是光照后聚合而成的。可作光刻材料,可以成像,亦可受光后如:紫外照射后而成为高分子掩膜等。欧洲及美国亦有相当量的专利文献报道了这类高分子,篇幅所限,不能详述,有兴趣者可参考有关文献^[34~36]。

由于这些化合物结构复杂,名字也很复杂,原文中的一些化合物有些化学式夹杂着文字,文字中又夹杂着化学式,似乎不合中文的习惯,但我们依然“照搬”。由于涉及的领域广,作者水平有限,错误之处欢迎指正。

6 参考文献

- 1 Debe K M, Cook E L, et al. Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.) 1987, 28(2):453
- 2 Thomas A L, Phthalocyanine Research and Application CRC Press Boca Raton, 1990, a. Chapter 25; b. Chapter 41; c. Chapter 28
- 3 Moser F H, Thomas A L. Phthalocyanine Compounds Reinhold Publishing Corp. New York, 1963, Chapter 8
- 4 Achar B N, Fohlen G M, J A Parker. J. Polym Sci. Polym. Chem. Ed., 1983, 21(11):3063
- 5 ibid. 1985, 23(3):801
- 6 Achar B N, et al. J. Appl. Polym. Sci., 1984, 29(1):353
- 7 Achar B N, et al. J. polym. Mater., 1985, 2(1):16
- 8 Achar B N, et al. U. S. P. Application, 1986, 754, 362
- 9 Shirai H, et al. Makromol. Chem., 1984, 185(7):1395
- 10 Yudasak M, et al. Japan J. Appl. Phys., 1985, Part 2, 24(1):1887
- 11 Lin J W P, Dudek L P. Polym. Prepr. 1984, 25(2):236
- 12 Alcock, et al. Macromolecules, 1986, 19(6):1495~1501
- 13 Schnierder O, Hanach M, Naturforsch. Z. B: Anorg. Chem., Org. Chem., 1984, 39 B(2):265
- 14 Hanach M, et al. Synth. Met., 1987, 19(1~3):739
- 15 Hanach M, Isr. J. Chem., 1985, 25(3~4):205
- 16 Dirk C W, Inabe T, Schoch K P Jr. Marks T J, J. Am. Chem. Soc., 1983, 105(6):1539
- 17 Inabe T, et al. Polym. Mater. Sci. Eng. 1983(49):8
- 18 Inab T, Marks T J, et al. Synth. Met. 1984, 9(2):362
- 19 Hanach M. Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem) 1982, 23(1)
- 20 JP. 85. 67949, 1985
- 21 JP. 85. 201345, 1985
- 22 German Pat. 3. 245750
- 23 German Pat. 3. 242712
- 24 Jones R S, Kuder J E. Organic Materials for Data Storage, Polym. Inf. Storage Technl (Ed. K. L. Mittal) Plenum New York, 1989
- 25 JP. 84. 73944, 1984
- 26 U. S. Pat. 4. 605607, 1986
- 27 Sauer T, Wegner G, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 1988, 162B: 97~118
- 28 Sauer T, et al. J. Phys. D: Appl. Phys, 1990(23):79~84
- 29 JP. 01. 124459, 1989
- JP. 01. 124460, 1989
- JP. 01. 58258, 1989
- JP. 02. 77260, 1990
- 30 JP. 86. 258806, 1986
- 31 JP. 86. 258815, 1986
- 32 JP. 87. 104807, 1987
- 33 Brouwer W M, et al. J. Mol. Catal. 1985, 31(2):169
- 34 US. Pat. 4. 454417; US. Pat. 4. 489153
- US. Pat. 4. 666821; EP. 169049
- 35 Kitamura T, Imamura S, Yamaji K, J. Photogr. Sci., 1984, 32(2):63
- 36 Plambeck L, et al. J. Imaging Sci., 1986, 30(5):228

(下转第 256 页)

- 第 2 届太平洋地区聚合物会议在日本
 天津召开 何嘉松(1-60)
- IUPAC 国际烯烃与乙烯类聚合及功能化
 ——反应机理与工业应用讨论会在杭州召开
 丘坤元(1-61)
- 中国化学会 1992 年学术活动规划
 《高分子通报》编辑部(1-63)
- 中英双边高分子学术会议在京召开
 丘坤元(3-封三)
- 中国化学会第 7 届反应性高分子
 (离子交换树脂与吸附)学术讨论会在浙江省
 余杭县召开 车荣睿(3-封三)
- 第 1 届国际加工中的传递现象学术会议
 在夏威夷举行 梁基照(4-245)
- 中国化学会 1992 年高分子学术论文报告会
 在长春召开 戴晓虹 李预枝(4-245)
- 第十一届国际流变学学术会议
 在布鲁塞尔举行 梁基照(4-246)
- 国际精细化学与功能高分子会议
 在杭州召开 潘江庆(4-246)
- 中国化学会奖励工作简介 王少文(4-246)
- 其 它**
- 迎接我国高分子化学发展的新时期
 ——庆祝中国化学会成立 60 周年
 沈家骢(2-65)
- 国际纯粹与应用化学联合会第 34 届学术大会
 (34th IUPAC Congress)征文通知(中方、第一轮)
 34th IUPAC Congress 秘书处(2-127)
- 全国自然科学名词审定委员会高分子化学
 命名原则(征求意见稿)
 化学名词审定委员会高分子化学专业组(4-193)
- 《高分子通报》1992 年总目录
 《高分子通报》编辑部(4-255)
- 中国高分子科学文摘**
1992. 1~4 宋恩兰 胡俊玲(4-249)

(上接第 244 页)

Polymers of Phthalocyanines and Their Applications

Wang Zhuting, Lu Kaijuan

(Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing 100080, China)

Summary Polymers of phthalocyanines were introduced. Thermostable, conducting, semi-conducting, photoconducting, optical recording and photo polymeric materials were discussed.

Key words Phthalocyanines, Thermostable polymer, Conducting polymer, Semiconducting polymer, Photoconductor, Photopolymer and polymeric catalysts