

掺杂态聚苯胺的溶解性和可加工性

耿延候 景遐斌 王献红 王利祥 王佛松

(中国科学院长春应用化学研究所高分子物理开放实验室, 长春, 130022)

提要 本文对改善掺杂态 PAn 加工性的几种方法(如现场聚合、胶体分散和有机酸掺杂)作了扼要评述, 指出导电 PAn 正处于工业化应用前期。

关键词 聚苯胺, 掺杂剂, 加工性, 溶解性, 相容性

由于聚苯胺(PAn)原料廉价易得, 制备方法简单, 导电性能优良且稳定性好, 因而成为导电高分子中最有应用前景的品种之一。到目前为止, 其链结构、掺杂反应、导电机理等重要问题已得到基本阐明, 并有大量文献和综述报道^[1,2]。基础理论的研究已为应用研究奠定了坚实的基础。

PAn 是一种具有金属光泽的粉末, 由于分子链具有很强的共轭性, 在很长一段时间内被认为是一种难溶的聚合物, 和一般聚合物也不相容。因而, 从一开始, 各国学者就对其加工性的改善倾注了大量的精力, 相继发现 PAn 可溶于 *N*-甲基吡咯烷酮(NMP)和浓硫酸等溶剂中^[3,4], 且通过控制 PAn 分子量^[5]、接枝、共聚等方法, 都可改善 PAn 的溶解性, 从而使加工性得到很大改善。但 PAn 只有处于本征态时才是可溶的, 处于导电态的掺杂态 PAn 由于强烈的分子间聚集作用和分子链的刚性, 只能溶于浓 H₂SO₄ 等强酸中^[4], 因而 PAn 在掺杂态下的加工性依然是一大难题, 而且是 PAn 能否真正应用的关键。

早期, 为了避开 PAn 难加工的缺点, 人们采用了现场聚合的方法, 使苯胺(An)在基体聚合物内发生聚合, 直接得到可以使用的导电态 PAn 复合膜。80 年代末, S. P. Armes 等合成了导电态 PAn 水乳液, 使 PAn 的应用第一次成为现实。而近期对 PAn 有机酸掺杂的研究结束了掺杂态 PAn 不可溶的历史, 使对导电态或掺杂态 PAn 本身的直接加工成为可能。纵观 PAn

研究发展史, 其加工性的改善经历了一个由浅入深、最后在根本上解决的历程, 从而彻底改变了人们对掺杂态 PAn 无法加工的观念。以下对掺杂态 PAn 的加工性能研究历程作一扼要评述。

1 苯胺的现场聚合

苯胺的现场聚合是指以通用高分子为基质, 使苯胺的聚合在基质表面或内部发生, 直接得到 PAn 复合膜的方法。通过这种方法, 人们先后合成了纤维素乙酸酯^[6]、尼龙^[7]、硝基橡胶(NBR)^[8]、聚乙烯醇(PVA)^[9~11]、聚碳酸酯(PC)^[12]、聚对苯二甲酰对苯二胺(PPTA)^[13]、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)^[14,15]等聚合物的 PAn 复合膜, 并对它们的光、电特性作了详细的研究。

苯胺的现场化学聚合一般有 3 种方法: (1) 将含苯胺或氧化剂的高聚物膜浸在氧化剂或苯胺的酸性水溶液中, 使苯胺聚合^[5,6,11]; (2) 将苯胺和氧化剂溶液分别置于高聚物膜的两侧, 两者扩散到膜的内部, 相遇而发生聚合^[15];



耿延候 男, 1968 年 12 月生, 1991 年 7 月毕业于上海交通大学应用化学系高分子材料专业, 同年考入中国科学院长春应用化学研究所攻读硕士学位, 1993 年 9 月起直接攻读博士学位。目前从事掺杂态聚苯胺的可加工性研究。

(3) 将含水溶性高聚物、氧化剂及酸的溶液置于苯胺蒸气气氛中,使聚合在气/液界面发生^[9,10]。通过这些方法,可以方便地制备有一定强度、电导率和透光率的复合膜(图1)^[14],可用于透明抗静电或导电涂层。典型的聚合物是尼龙-6和PMMA,电导率在 $10^{-3} \sim 10^{-2} \text{S/cm}$ 情况下,透光率可达75%以上。现场化学聚合的缺点是PAn分布不均匀,且PAn形态多为球状。

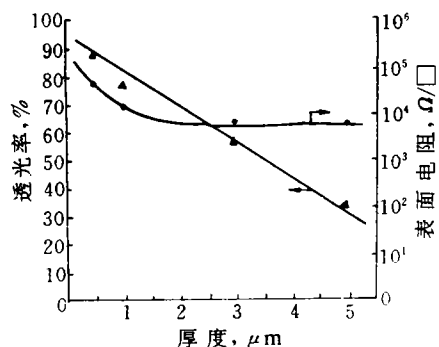


图1 PAn-PMMA涂层的表面电阻和透光率与涂层厚度的关系

采用电化学方法,将PC、PVA、NBR、PPTA等聚合物涂于电极上,再进行苯胺聚合,亦可得到PAn复合膜。和化学法比较,具有优良的纤维状结构,但具体形态和所选基质有关。由于聚合只能在电极表面发生,靠扩散控制,PAn呈梯度分布。若选择与PAn有较强相互作用的聚合物和适当延长反应时间可以改善其均匀性^[12]。一般说来,复合膜的电化学特性和纯PAn差别不大。

苯胺的现场聚合不适于大量生产,方法有一定的局限性,因而其发展受到一定限制。

2 PAn的水乳液

在苯胺的聚合体系中,加入和苯胺有相互作用的表面活性剂或大分子酸,在An聚合过程中,可以起模板或立体稳定剂的作用,形成掺杂态的PAn胶体分散液^[16~24]。

最近,Liu C. F.等^[25]在An聚合体系中,加

入含有一COOH基团的聚合物乳胶如JSR640(丁二烯/苯乙烯/甲基丙烯酸甲酯/甲基丙烯酸),也得到了电导为 $10^{-2} \sim 10^{-1} \text{S/cm}$ 的稳定水乳液。另外,用有强吸附性的超微硅胶(Silica particle)作稳定剂^[26,27],也可得到水乳液。

2.1 反应体系和反应条件

当采用聚乙烯基咪唑(PVI)、聚乙烯醇、聚乙烯基吡咯烷酮(PVPD)和聚乙烯基吡啶(PVP)等表面活性剂为稳定剂时,由于它们和PAn间只有弱的相互作用,还不足以得到较高PAn含量的稳定水乳液,因而,必须在稳定剂聚合物主链中接入苯胺基团,以增加与PAn的相互作用。胶体分散液的稳定性不仅和稳定剂的品种和用量有关,还和苯胺基相对含量有关。以聚(乙烯基吡咯烷酮-co-对胺基苯乙烯)为稳定剂^[17],在An基团含量达2.4%(摩尔百分数),且稳定剂浓度不低于10g/L时,可形成PAn浓度高于1%的稳定的且在酸、碱溶液中能够可逆分散的PAn水乳液。

当采用某些稳定剂如聚乙烯基吡啶时,为了防止和氧化剂作用引起絮凝,通常可采用 KIO_3 为氧化剂,但产物中碘含量可达10%~20%(重量百分数),影响成膜性能。

2.2 结构及形态

胶体分散液中乳胶粒径大约为100~300nm,形状及大小和所用稳定剂、氧化剂种类有关(表1),采用电荷-速率分析^[28],发现乳胶粒

表1 反应条件对PAn乳胶粒的影响

稳定剂	氧化剂	形状及粒径	
PVPD	$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$	球形	300~400nm
	KIO_3	米粒形	大小不一
PVA	KIO_3	米粒形	长100~200nm,宽50~70nm
PVP	KIO_3	米粒形	长100~200nm,宽50~70nm
PVI	KIO_3	米粒形	大小不一

有进一步的精细结构,它是由100nm以下的微小粒子松散聚集而成的。此外,粒子形态、大小与体系粘度、稳定剂陈化时间以及稳定剂中

An 基含量有关。在以大分子酸为模板的聚合体系中,乳胶粒形态主要取决于大分子酸在介质中的链形态^[23,24]。

2.3 电导及稳定性

PAn 水乳液成膜或胶粒压片电导率介于 $10^{-2} \sim 10^0 \text{S/cm}$, 主要与 PAn 含量、稳定剂种类及苯胺基团含量有关(表 2)。苯胺基团在稳定剂中的含量越大, PAn 接枝率越高, PAn 胶粒被绝缘态稳定剂包埋越严重, 从而导致电导率下降。

表 2 电导和稳定剂及其官能度的关系

稳定剂	PVP	PVA	PVPD	PVI
官能度, %	15~20	1.7~1.8	2.4	40
电导率, S/cm	1~2	0.5~2.0	0.1~0.4	0.02~0.04

官能度—苯胺基在稳定剂中的摩尔百分含量。

由于稳定剂接枝在 PAn 胶粒表面, 因而不易因洗涤而解吸, 可以在酸、碱中可逆分散和凝聚。

PAn 水乳液的制备借鉴了制备水系涂料的方法, 但由于后处理复杂及成膜性较差等缺点, 没能很好地继承普通高聚物的水系涂料制备简单、廉价、污染小等优点, 其应用只局限于无需较高强度的防静电、防腐涂层。

3 反离子诱导

当以有机酸 $\text{RM}^- \text{H}^+$ 对 PAn 进行掺杂时, 反离子 RM^- 悬挂在 PAn 链侧, 可以起到接枝聚合物中支链的增容作用, 因而对 R 官能团进行设计, 使它和某种溶剂有强烈的相互作用, 就可以改善掺杂态 PAn 在此溶剂中的溶解行为^[29,30]。

表 3 是不同 R 基团的有机酸掺杂的 PAn 的溶解性。可以看出, 选择带有强极性基团如 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{NH}_2$ 的有机酸, 可以使 PAn 溶于 NMP、二甲基亚砷(DMSO)等强极性溶剂中^[31~33], 而选择十二烷基苯磺酸(DBSA)、樟脑磺酸(CSA)等带有非极性或弱极性基团的有机酸时, 可得到溶解于弱极性或非极性溶剂中的

掺杂态 PAn^[29~35,37]。由于 PAn 链中 $-\text{NH}-$ 亦可进行酸碱反应, 因而提高酸/[An 单元]摩尔比可以有效地提高掺杂态 PAn 的溶解性。

表 3 有机酸掺杂后的 PAn 溶解性

掺杂酸	溶剂			
	二甲苯	间甲酚	DMSO	NMP
己基磺酸	○			
DBSA	+			
CSA	+	+		
对甲苯磺酸			○	○
磺基水杨酸			+	+
氨基磺酸			○	○
磷酸二丁酯	○			
磷酸二乙基己基酯	+			
磺化聚苯乙烯*	○		+	+

○—可溶于此溶剂; +—易溶于此溶剂; *—磺化度小于 15%(摩尔百分数)。

3.1 导电性

有机酸掺杂的 PAn 粉末电导率一般为 $10^{-2} \sim 10^1 \text{S/cm}$ 。选择带适当官能团的有机酸, 通过选择溶剂和成膜条件, 可以使 PAn 链更规整地排列, 从而使 PAn 膜电导率提高 1~2 个数量级。如 PAn 以 DBSA 掺杂, 粉末电导率仅 5S/cm , 而从二甲苯溶液所成膜的电导率却可达 $100 \sim 400 \text{S/cm}$ ^[34], 樟脑磺酸掺杂的 PAn (PAn-CSA) 以间甲酚为溶剂成膜, 也可得到极高电导, 这说明在成膜过程中, PAn 链的聚集形态可通过成膜条件(溶剂、温度、挥发速度等)控制。PAn-CSA 膜的电阻率 ρ 的温度依赖性很小, $\rho(1.2\text{K})/\rho(300\text{K}) \approx 4$, 同时, 具有以下特点(图 2)^[38~40]。

- ① $190 \sim 300\text{K}, d\rho/dT > 0$
- ② $1.2\text{K} \sim 200\text{K}, d\rho/dT < 0$

因而, PAn-CSA 是一种高度无规的金属或费米玻璃。对它在外磁场作用下的导电特性研究也说明了这一点。

根据理论推断, 某些有机酸掺杂的 PAn 本征电导可达 $3 \times 10^3 \text{S/cm}$, 拉伸后可达 10^4S/cm 数量级。

3.2 液晶特性^[38,40]

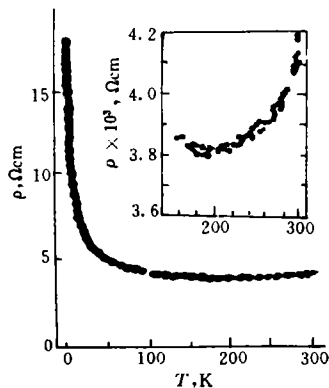


图2 PAn-CSA的电阻率和温度的关系

采用有机酸掺杂可以得到高浓度的掺杂态PAn溶液,如PAn-CSA/间甲酚,由于PAn链的强刚性,当达到某一临界浓度时便可出现液晶特性,且阈值随分子量变化符合Flory的晶格理论^[41]。

有机酸掺杂PAn存在液晶特性,说明有机酸反离子插入PAn链间,减弱了PAn链的聚集作用,更有利于PAn链的取向排列,因而具有较高电导率。

3.3 热稳定性

有机酸掺杂的PAn有较好的热稳定性(图3)^[42],在空气气氛下,磺酸掺杂起始分解温度可达200℃,而磷酸酯掺杂也可达190℃。100℃时,对甲苯磺酸掺杂的PAn,电导率半衰期可

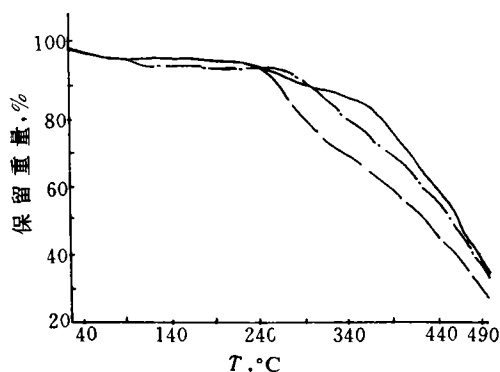


图3 PAn在有机酸TSA(—)、SSA(---)及NDSA(-·-)掺杂时在空气中的热失重(TG)曲线
TSA—对甲苯磺酸;SSA—磺基水杨酸;
NDSA—1,5-萘二磺酸

达105 h^[43]。由于良好的热稳定性,掺杂态PAn的热加工正在变为现实。

3.4 和通用高聚物的共混

由于PAn可以溶于浓H₂SO₄中,因此,用浓H₂SO₄作溶剂,可以对PAn进行溶液共混加工^[44,45]。典型的聚合物有Poly(*p*-phenylene/diphenyl ether-terephthalamide)、Poly(*p*-phenylene terephthalamide)等。在少量这些高聚物存在下,即可大大提高PAn的机械性能,而不损失其电导。但是,由于PAn和这些高聚物贫乏的相容性,只能以球状分布在其中,因此,达到可观电导必须有较大PAn含量(PAn19.2%(重量百分数), $\sigma \sim 10^{-1}$ S/cm),并且有因使用浓H₂SO₄为溶剂而引起的加工设备选材局限性等问题,也不利于大力发展。带有特定官能团的有机酸,不仅可通过掺杂改善PAn的溶解性,而且由于反离子RM⁻的增容作用,可以较好地使PAn分散在通用高聚物中^[29,36~38,46],所得的复合材料的电导率随PAn含量的变化规律除受反离子影响外,还受到母体聚合物的影响,但有共同的特点(图4)^[36]:

(1) 无明显阈值,因而可以做 $10^{-10} \sim 10^2$ S/cm

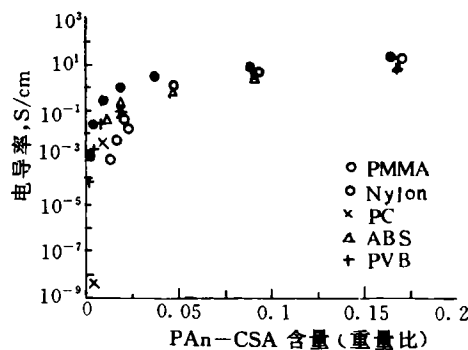


图4 PAn-CSA共混物的电导和其含量的关系

范围内的导电塑料;(2)低PAn含量即可获得高电导。在PAn-CSA/PMMA体系中,当PAn-CSA含量仅为2%(重量百分数)时,电导率即高达1 S/cm左右^[29]。以酸性磷酸酯掺杂的PAn也有类似特点^[37,38]。

PAn/通用高分子复合材料的导电特性与其独特形态密切相关。当PAn以微纤状的分离

相在合金中存在时,即有较好导电性^[47]。如 PAn-CSA/PMMA 体系,PAn-CSA 含量 1% (重量百分数)以下,即可在合金中形成纤维网络结构,形成连续的导电通道^[48,49]。因而,先用适当母体聚合物(如 PMMA)控制 PAn 含量,采用溶液涂膜的方法,可以得到不同透光率、表面电阻率的透明涂层(图 5),并可加入有色染料得到不同颜色,可广泛用作透明电极和透明导电玻璃^[50]。目前,以 PAn-CSA 为透明电极的光电二极管已经诞生^[51,52],电极在电阻率为 $400\Omega \cdot \text{cm}$ 时,透光率可达 90% 以上^[51~53]。

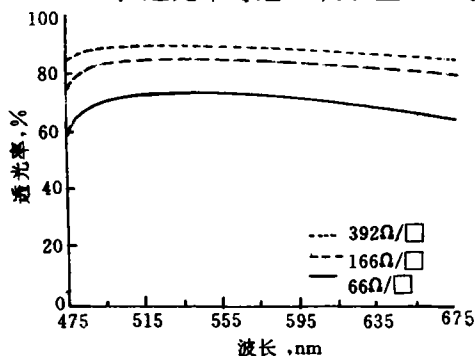


图 5 PAn-CSA 膜的透光率

反离子诱导对 PAn 致溶致容的发现是 PAn 加工的革命性突破。一方面,导电高分子 PAn 的工业化生产和大规模应用成为可能;另一方面,大大拓宽了 PAn 的基础理论研究领域,如 PAn 链排列取向设计及相关性能研究、导电态 PAn 合金相容性及相态控制等。当然,导电态 PAn 的某些缺点仍待改进,如小分子酸掺杂 PAn,由于小分子酸易扩散引起的环境稳定性等问题。

4 大分子酸的掺杂和复合

大分子酸带有多个可掺杂基团,掺杂后不易因碱处理等原因扩散损失,并可通过掺杂作用改变 PAn 的形态。

在苯胺电化学聚合过程中,以不同大分子酸如聚乙烯磺酸、聚丙烯酸等为掺杂剂或支持电解质,可以有效地控制 PAn 的形态^[54,55]。高酸浓度下氧化还原特性和无机酸体系无太大差

别,但低酸浓度下,大分子酸可以有效提高 PAn 氧化还原可逆性,且扩散速度较无机酸体系要快^[55,56]。化学聚合中,大分子有机酸也可以通过氢键等作用 and PAn 复合,形成稳定的水乳液,并可控制胶粒形态^[24,25]

通过溶液共混掺杂形式,可以直接得到掺杂态 PAn 大分子酸复合物,B. D. Malhotra^[57]等人利用磺化聚苯乙烯,在水中 PAn 进行掺杂,得到可拉伸的弹性体,电导为 10^{-3}S/cm , PAn 含量达 12% (重量百分数)时,有一明显的阈值出现,显现出导电粒子粉末共混的特征。一般说来,以有机大分子酸掺杂,只能得到微溶或不溶于有机溶剂的 PAn 复合物。对磺化聚苯乙烯而言,当磺化度低于 15% (摩尔百分数)时可以制得溶于普通溶剂的掺杂态复合物,而磺化度高于 15% (摩尔百分数)时,得到的是不溶于任何有机溶剂的导电粉末。电导率随磺化度不同可介于 $10^{-3} \sim 10^{-8}\text{S/cm}$,在 PAn 含量大于 10% (重量百分数)后电导率基本不再变化,说明 PAn 在其中不是简单分散,而是和磺化聚苯乙烯良好复合。形态研究也说明了这一点^[58]。M. Angelopoulos 等^[59]利用先掺杂后亚胺化的方法,也得到了掺杂态 PAn/聚酰亚胺(PI)大分子复合物,并具有良好的热稳定性。

大分子酸掺杂后反离子尺寸大,且链柔顺易形成对 PAn 链的包埋、缠绕,因而 PAn 大分子复合物电导率较低,一般在 10^{-3}S/cm 以下。当前需要解决的问题是如何进一步提高其溶解性和电导率。

5 展望

随着 PAn 加工问题的逐步解决,PAn 的开发研究正向着实用化目标前进,世界很多大公司争相推出新的 PAn 产品,如美国的 Alamos 实验室,推出了 250 美元/升的 PAn 水乳液,用于防静电和防腐涂层。美国的 Allied Signal 等公司也推出熔融共混的导电材料。1992 年瑞典导电高分子国际会议上(92'ICSM)与会科学家一致认为,到本世纪末,有关导电高分子

产品的产值将达 10 亿美元。可以说 PAn 正处于实用化的前夜。

6 参考文献

- 1 王利祥,王佛松.应用化学,1990,7(5):1
- 2 王利祥,王佛松.应用化学,1990,7(6):1
- 3 Angelopoulos M, et al. Mol Cryst Liq Cryst, 1988, 160: 151
- 4 Andreatta A, et al. Synth Met, 1988, 26: 383
- 5 王利祥,王佛松.中国科学 B 辑, 1989, 2: 129
- 6 Depaoli M A, et al. Synth Met, 1991, 41~43: 973
- 7 Byun S W, et al. Synth Met, 1993, 55: 3501
- 8 Tassi E L, et al. J Chem Soc, Chem Commun, 1990, 155
- 9 Morta M, et al. J Appl Polym Sci, 1990, 41: 1073
- 10 Morta M, et al. J Polym Sci, Part B, 1991, 29: 1567
- 11 Chen S, et al. Macromolecules, 1991, 24: 1242
- 12 Dogan S, et al. Synth Met, 1992, 53: 29
- 13 Koga K, et al. Polym J, 1989, 21: 733
- 14 李明,李军朝,万梅香.全国有机固体过程学术讨论会论文集(扬州), 1993, 18
- 15 Hsu C H. Synth Met, 1991, 41~43: 671
- 16 Aldissi M, et al. Prog Org Coatings, 1991, 19: 21
- 17 Dearmitt C, et al. J Colloid Interface Sci, 1992, 150 (1): 134
- 18 Armes S P, et al. Mol Cryst Liq Cryst, 1990, 190: 63
- 19 Bay R F C, et al. Polym, 1991, 32: 2456
- 20 Armes S P, et al. Langmuir, 1990, 6: 1745
- 21 Armes S P, et al. J Chem Soc, Chem Commun, 1989, 88
- 22 Vincent and Waterson J. J Chem Soc, Chem Commun, 1990, 683
- 23 Liu J M, et al. J Chem Soc, Chem Commun, 1991, 1529
- 24 Sun L F, et al. Polym Prep, 1992, 379
- 25 Liu C F, et al. Polym J, 1993, 25: 363
- 26 Gill M, et al. Synth Met, 1993, 55~57: 1029
- 27 Gill M, et al. J Chem Soc, Chem Commun, 1992, 102
- 28 Armes S P, et al. J Colloid Interface Sci, 1991, 141 (1): 119
- 29 Cao Y, et al. Synth Met, 1992, 48: 91
- 30 Heeger A J, Synth Met, 1993, 55~57: 3471
- 31 Dhawan S K, Trivedi D C. J Appl Electrochem, 1992, 22: 563
- 32 Trivedi D C, Dhawan S K. Synth Met, 1993, 58: 309
- 33 Tzou K, Gegory R V. Synth Met, 1993, 53: 365
- 34 Osterholm J E, Cao Y. Synth Met, 1993, 55~57: 1034
- 35 Klavetler F, Cao Y. Synth Met, 1993, 55~57: 989
- 36 Pron A, et al. Synth Met, 1993, 55~57: 3520
- 37 Pron A, et al. Polym, 1993, 34: 4319
- 38 Cao Y, et al. Synth Met, 1993, 55~57: 3514
- 39 Reghu M, et al. Physical Rev, 1993, 47: 1758
- 40 Reghu M, et al. Synth Met, 1993, 55~57: 5020
- 41 Cao Y, Smith P. Polym, 1993, 34: 3139
- 42 王献红. 博士论文. 中国科学院长春应用化学研究所, 1993, 135
- 43 Shacklette L W, et al. Synth Met, 1993, 55~57: 3532
- 44 Bi X T, Xue Z J. Polym International, 1991, 26: 151
- 45 Andreatta A, et al. Polym Commun, 1990, 31: 275
- 46 Andreatta A, Smith P. Synth Met, 1993, 55~57: 1017
- 47 Kryszewski M. Synth Met, 1991, 45: 289
- 48 Yang C Y, et al. Synth Met, 1993, 53: 293
- 49 Cao Y, Heeger A J. Synth Met, 1992, 52: 193
- 50 Cao Y, et al. Synth Met, 1993, 55~57: 3526
- 51 Gustafasson G, et al. Nature, 1992, 357: 478
- 52 Gustafasson G, et al. Synth Met, 1993, 55~57: 4123
- 53 Cao Y, et al. Appl Phys Lett, 1992, 60: 2711
- 54 Hwang J H, Yang S C. Synth Met, 1989, 29E: 271
- 55 Kang Y K, et al. Synth Met, 1992, 52: 319
- 56 Laphowski M. Synth Met, 1993, 55~57: 1558
- 57 Malhotra B D, et al. J Appl Polym Sci, 1990, 40: 1049
- 58 Angelopoulos M, et al. Synth Met, 1993, 55~57: 1552
- 59 耿延候等. 全国有机固体电子过程学术讨论会论文集(扬州), 1993, 28

Solubility and Processability of Polyaniline in the Doped State

Geng Yanhou, Jing Xiabin, Wang Xianhong, Wang Lixiang, Wang Fosong

(Polymer Physics Laboratory, Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica, Changchun 130022)

Summary Several methods (such as in situ polymerization, steric-stabilized colloid dispersion and doping with organic acids) to improve the processability and solubility of polyaniline are reviewed. The progress in this area indicates that the application of polyaniline in industrial scale is becoming reality.

Key words Polyaniline, Doped state, Processability, Solubility, Compatibility