

1988 年, Angelopoulos 等^[14]发现中性聚苯胺(emeraldine base form)可溶于 *N*-甲基吡咯烷酮(NMP)中, 在此溶液中可以将高聚物制成薄膜或纺丝。但是中性聚苯胺是绝缘体, 必须经过再掺杂后才能变成导体, 而导电聚苯胺不溶于丙酮、氯仿、四氢呋喃、二甲苯等普通的有机溶剂中。经过科学家的努力, 近几年来, 聚苯胺的可溶性问题已取得了很大的进展。根据文献报道, 解决导电聚苯胺的可溶性可归纳为以下 4 种基本的方法: (1)功能质子酸掺杂制备可溶性的导电聚苯胺^[13~19]; (2)结构修饰制备可溶性的导电聚苯胺烷基衍生物^[20~27]; (3)制备可溶性的聚苯胺复合物^[28~29]; (4)制备导电聚苯胺的胶体微粒^[30~32]。

1.1 功能质子酸掺杂的可溶性导电聚苯胺

功能质子酸通常表示为 $H^+(M^- - R)$, 其中 $(M^- - R)$ 为包含功能基团 *R* 的对阴离子, 可以溶于非极性或弱极性的有机溶剂中。典型的功能质子酸为:



其中 M^- 为 SO_3^- ; *R* 为 $\text{---} \text{---} C_{12}H_{25}$

烷基长链功能基团可以使聚苯胺以导电的翠绿亚胺盐(emeraldine salt form)的形式溶于丙酮、氯仿、二甲苯等普通的有机溶剂中。功能质子酸起质子化剂和表面活性剂的双重功能。因此选择不同的功能质子酸可以使聚苯胺溶于不同的有机溶剂中, 其电导率也有所不同, 变化范围在 $10^2 \sim 10^{-5} S/cm$ 。表 1 给出功能基团 *R* 对聚苯胺溶解度及室温电导率的影响。

表 1 带有不同功能基团的聚苯胺的室温电导率和溶解性

R	$\sigma/S^{\circ}cm^{-1}$	溶 解 性			
		乙 烯	氯甲烷	间甲酚	二甲亚枫
C ₆ H ₁₃	10	O	O		
C ₈ H ₁₇	19	O	O		
C ₈ F ₁₇ COOH	2.7	b			
C ₈ F ₁₇	3.7	b			
(<i>L</i> , <i>D</i>)樟脑	1.8		⊕	⊕	O
4-十二烷基苯	26.4	⊕	⊕	⊕	O
对氯苯	7.3			O	O

O—室温下可溶; ⊕—室温下易溶; b—可溶于全氟烷烃, 如全氟蔡烷。

1.2 结构修饰制备导电聚苯胺烷基衍生物

在高聚物的主链上引入取代基团是一种制备可溶性高聚物的常用方法, 因而, 在苯环或氨基氮原子上引入烷基, 可以使聚苯胺溶于普通的有机溶剂中。这些高聚物可通过化学氧化聚

合或电化学氧化聚合苯胺取代物的单体而得到, 反应条件和所用的氧化剂类似于聚苯胺的制备。表 2 列出了几种聚苯胺衍生物及相关性能。

表 2 可溶性的导电聚苯胺衍生物

名 称	溶 解 性	$\sigma/S^{\circ}cm^{-1}$	参考文献
聚(2-丙基苯胺)	MeCOMe, DMF	$10^{-3} \sim 10^{-4}$	[20]
聚(2-甲基苯胺)	THF, CHCl ₃ , NMP	10^{-5}	[21]
聚(<i>N</i> -甲基苯胺)	MeCOMe	$10^{-2} \sim 10^{-4}$	[22, 23]
聚(<i>N</i> -苯基苯胺)	DMSO, CH ₃ CN, CHCl ₃ , THF	2×10^{-1}	[25, 26]
聚(<i>N</i> -乙基苯胺)	THF, MeCOMe	3.88×10^{-6}	[24]
聚(<i>N</i> -丙基苯胺)	THF	1.99×10^{-6}	[24]
聚(<i>N</i> -丁基苯胺)	THF	5.25×10^{-8}	[24]

聚苯胺衍生物的溶解性和电导性不仅与主链结构有关,而且与取代基及取代位置有密切的关系(见表 2)。在苯环上取代的聚苯胺由于取代基增大了苯环间的平面扭曲角,使主链上的 π 电子定域性增强,致使聚合物的电导率降低。实验发现在氨基氮原子上取代的聚苯胺衍生物电导率和其烷基取代基的长短有关,即取代基越长,得到的产物分子量越低,在有机溶剂中的溶解度越大,但电导率随之下降。同时,芳香基取代的聚苯胺的电导率高于烷基衍生物的电导率。如在氮原子上取代的各种衍生物中, N -苯基取代的聚苯胺的电导率最高为 0.2S/cm 。光谱分析表明这些聚苯胺衍生物的主链结构和聚苯胺相似。

1.3 制备聚苯胺的复合物

借助某些聚合物在有机溶剂中有较高的溶解性的特点,将聚苯胺与可溶性的聚合物复合而形成复合物也是解决聚苯胺可溶性的一种方法。但是这样的复合物电导率太低,应用价值不大。比如,以聚糖(Poly saccharide)、二硝基纤维素^[28]、聚甲基丙烯酸甲酯或聚苯乙烯为基体而得聚苯胺的复合膜(composite film)^[29]。

1.4 制备聚苯胺胶体微粒

最初的实验是制备包含高分子稳定剂(polymeric stabilizers)的胶态聚苯胺,这样的高分子稳定剂有甲基纤维素、PVAL(聚乙烯醇和聚乙烯乙酸酯复合物)、聚乙烯吡咯烷酮等在主链或侧链上含有羰基或氨基的高分子,聚苯胺和高分子稳定剂以氢键或分子间相互作用阻止了聚苯胺的沉积。但由于稳定剂的吸附性能差而使分子量大的聚苯胺颗粒沉淀下来,导致胶态聚苯胺产率很低。

为了提高聚苯胺微粒的胶体稳定性,Armes 及其合作者^[33~34]利用所谓空间位阻稳定化(steric stabilisation)机理制备了空间位阻稳定化的聚苯胺颗粒。在该方法中,含有苯胺基团的聚合物表面活性剂化学接枝到正在生长的聚苯胺亚微颗粒(sub-micromic)核上而形成稳定的分散体系。得到的聚苯胺微粒直径约

为 120nm 。

Hardy Syz-On Chan 等人^[35]在乳化液(W/O)中聚合超微聚苯胺颗粒(直径 $10 \sim 35\text{nm}$),并在此介质中电沉积法制得聚苯胺薄膜。用此方法制得的聚苯胺电导率可达 8.5S/cm ,但需充分洗涤并经再掺杂过程。

以上两种方法得到的聚苯胺微粒直径都在纳米的数量级,可作为纳米导电材料。

Jan-Erik Osterholm 等^[36~37]在由水和非极性或非极性有机溶剂组成的乳液中,一步合成了 PANI-DBSA 的复合物,DBSA(十二烷基苯磺酸)起表面活性剂(乳化剂)和质子化剂的双重作用。此复合物分子量大,在有机溶剂中有高的溶解度并具有纤维状形态,不同于在含水介质中的颗粒形态的聚苯胺。

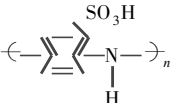
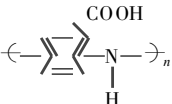
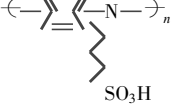
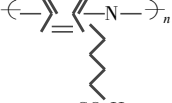
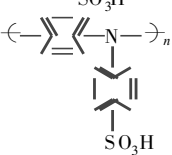
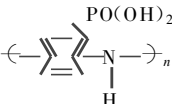
2 水溶性导电聚苯胺的研究进展

以上的这些方法在不同程度上提高了聚苯胺家族在有机溶剂中的溶解度,使原来不溶性聚苯胺可溶于普通的有机溶剂中,解决了聚苯胺的难以加工性。但是大多数有机溶剂都会造成不同程度的环境污染。水有价廉、无污染等特性,如果能用水代替有机溶剂制备水溶性的导电聚苯胺,不仅有利于环境保护,而且也会带来更大的经济效益。为此,水溶性导电聚苯胺的研究已成为聚苯胺的又一研究热点。目前水溶性导电聚苯胺的研究也有一定进展。据文献报道解决导电聚苯胺的水溶性有以下几种方法:(1)制备可溶于水的聚苯胺衍生物^[38~46];(2)制备聚苯胺复合物^[43~47];(3)聚合酸接枝法^[48~49];(4)线性胶束法^[50]。

2.1 制备水溶性的导电聚苯胺衍生物

如前所述在苯环或氨基氮原子上引入烷基可使聚苯胺溶于普通的有机溶剂中。实验发现在苯环或氨基氮原子上引入亲水性的基团则可使聚苯胺溶于水溶液中。表 3 列出了文献报道的已合成出的水溶性聚苯胺衍生物。这些衍生物的合成方法有两种:(1)由聚苯胺的衍生作用而得亲水性衍生物。如在 DMSO 中加热聚苯胺和 1,3-丙磺酸内酯或 1,4-丁磺酸内酯而

表 3 水溶性的导电聚苯胺衍生物

名 称	结 构	$\sigma / \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$	参考文献
聚邻氨基苯磺酸		8×10^{-2}	[38]
聚邻氨基苯甲酸		3×10^{-8}	[39]
聚(4-苯胺基-1-丙磺酸)		1×10^{-5}	[40, 41]
聚(4-苯胺基-1-丁磺酸)		1×10^{-8}	[42, 43]
聚(二苯胺基-4-磺酸)		6×10^{-3}	[44]
聚邻氨基苯磷酸		1×10^{-3}	[45]

得到聚 *N*-丙磺酸基苯胺和聚 *N*-丁磺酸基苯胺^[37],用发烟硫酸磺化聚苯胺也可得到水溶性复合物,该聚合物中每两个苯环单元连有一个 $-\text{SO}_3\text{H}$ ^[38],红外光谱分析表明该聚合物具有 1,2,4-三取代的特征峰。(2)由苯胺衍生物单体经化学氧化聚合而得。邻氨基苯甲

酸、邻氨基苯磷酸以及 *N*-苯基对氨基苯磺酸的氧化聚合都可得到水溶性聚合物。反应条件和聚苯胺的合成相似,得到的高聚物类似聚苯胺的头尾相连的结构。

苯环上连有 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{PO}(\text{OH})_2$ 等基团的取代聚苯胺的电导率 σ 和溶液 pH 值的依赖关系与聚苯胺不同,在酸性条件下它们的 σ 值不随溶液 pH 值的变化而变化。图 1^[51]是几种水溶性导电聚苯胺衍生物的 σ 值与 pH 值的关系图。从图中可以看出,在 $0 \leq \text{pH} \leq 7$ 的变化范围内,聚苯胺经质子酸掺杂后其电导率随溶液 pH 值的变化经历了明显的绝缘体—半导体—金属态变化过程。而水溶性的聚苯胺衍生物的 σ 值与 pH 值无关,这是由于侧链强酸基上的氢的离解形成分子内离子键,导致明显的自掺杂行为。例如对于磺化聚苯胺(简称 SPAN,结构式如图 2)^[46]。聚合反应首先生成 I 的结构,随后立即发生自掺杂得到导电的半醌式的极化子结构。聚苯胺衍生物的电导率比

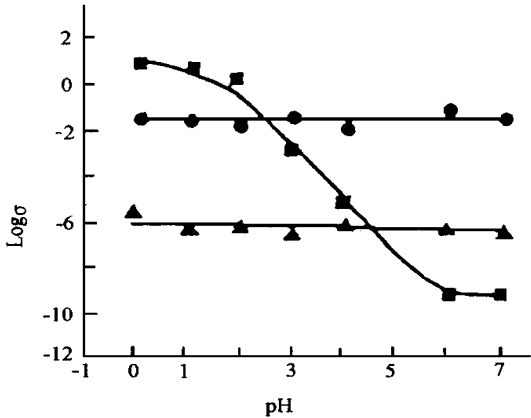


图 1 磺化聚苯胺(●)、聚苯胺(■)和聚邻氨基苯甲酸(▲)的 σ 和 pH 值的关系

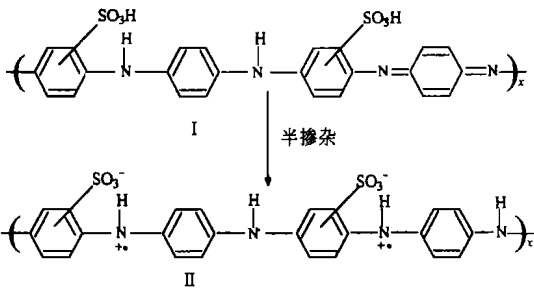


图 2 SPAN 的自掺杂过程

较低, 电导率在 $10^{-1} \sim 10^{-8}$ S/cm, 最高者 SPAN 的电导率仅为 0.1S/cm, 这主要是由于取代基的影响所致, 以 SPAN 为例^[46], 其原因有如下几个方面: (1) 由于磺酸基侧链的引入, 增大了高聚物链间的距离, 使链间电子传递作用减弱; (2) 磺酸基增大了苯环间的平面扭转角, 减弱了共轭体系的轨道重叠, 使高聚物链上的电子定域性增加, 从而使高聚物电导率降低。—SO₃⁻ 功能团和极性阳离子上的 N 原子或 H 之间发生分子内相互作用, 形成五元或六元环的稳定结构^[46] (图 3), 两个相邻链上的

—SO₃⁻ 和氮原子及 H 原子的分子间相互作用也可能是共轭性减弱的一个因素。

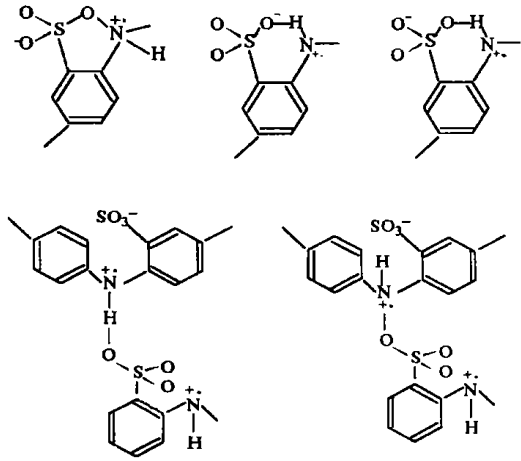


图 3 SPAN 的分子内和分子间的相互作用

2.2 制备聚苯胺和其衍生物的共聚物

将苯胺和其衍生物共聚可制得分子量相对较大的共聚复合物, 表 4 列出了几种共聚复合物, 它们是两种共聚单体的质量分数相等时($f_1 = 0.5$)的结构式。

表 4 水溶性的导电聚苯胺和其衍生物的复合物

名 称	结 构	$\sigma/\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$	参考文献
聚苯胺/ 聚(4- 苯胺基- 1- 丙磺酸)		4×10^{-6}	[43, 44]
聚苯胺/ 聚邻氨基苯磺酸		0. 1	[38, 46]
聚苯胺/ 聚邻氨基苯甲酸		5×10^{-5}	[39]
聚苯胺/ 聚(二苯胺基- 4- 磺酸)		0. 08	[43, 44]
聚邻氨基苯甲醇/ 聚(二苯胺基- 4- 磺酸)		$6. 9 \times 10^{-5}$	[47]

复合物的电导率和物化性质随组分的质量分数的不同而不同,因而通过改变反应物组分的质量分数可以调节共聚物的电导率。一般而言,复合物中苯胺单元的含量越高,复合物的电导率越大;而衍生物单元的含量越高,复合物的电导率越小,但其溶解度却相应提高。例如,聚苯胺和聚 *N*-丁磺酸基苯胺的复合物以及聚苯胺和聚 *N*-苯磺酸基苯胺的复合物的电导率与组分质量分数的关系如图 4^[52] 所示。从图 4 中看出,对于这两种复合物,烷基取代对复合物电导率的影响要比苯基取代的影响大一些。

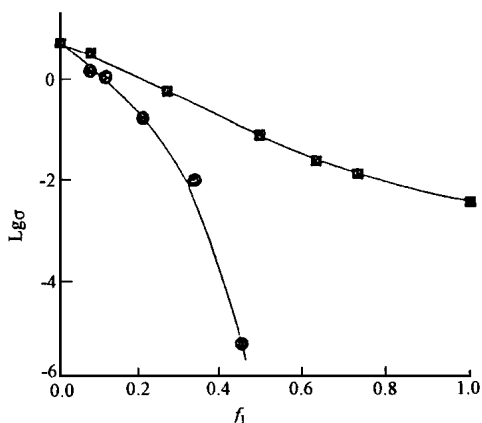


图 4 两种聚苯胺的复合物的电导率 σ 和结构组成 f_1 的关系

■—聚苯胺和聚 *N*-苯磺酸基苯胺的复合物 [poly(aniline-co-aniline-N-phenylsulfonic acid)] 的电导率; ●—聚苯胺和聚 *N*-丁磺酸基苯胺的复合物 [poly(aniline-co-aniline-N-butylsulfonic acid)] 的电导率; f_1 —含酸性基团的单体在复合物中的质量分数

2.3 以高分子酸为模板制得水溶性聚苯胺

Angelopoulos 等^[48]、Shannon 和 Fernandez^[49] 在 高分子酸 (如聚丙烯酸、聚对磺酸苯乙烯等) 的水溶液中使苯胺及其衍生物聚合,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/高分子酸的复合物。

Shannon 等^[49] 用 高分子酸—聚苯乙烯磺酸 (PSSAH) 代替盐酸 (其他反应条件和聚苯胺的合成相同) 化学氧化聚合得到高分子酸掺杂

的聚苯胺。这种聚苯胺可溶于该高分子酸的水溶液、水以及碱性水溶液中,且生成的聚苯胺分子量较高,室温电导率为 10^{-2} S/cm 。此种方法虽然解决了水溶性问题,但其后处理过程比较繁琐,因除去小分子杂质需要渗析及离子交换等过程,而且后处理不同,引起溶解度的很大变化。

2.4 在胶束中合成聚苯胺的均一溶液

Kuramoto 及其合作者^[50] 1995 年报道了在含水的十二烷基磺酸钠 (SDS) 胶束体系中化学氧化聚合苯胺,得到了聚苯胺的均一溶液,未发现有沉淀生成。

在线性胶束中苯胺聚合速度很快,透明的无色溶液立即变为蓝绿色。同时,生成的聚苯胺由绝缘体向半导体转变的 pH 值和 在含水溶液中合成的聚苯胺不同,它在 $\text{pH} \leq 7 \sim 8$ 时由绝缘体变为半导体,而在水溶液中合成的聚苯胺在 $\text{pH} \leq 4$ 时才具有导电性。这可能是由于 SDS 阴离子的影响所致。具体机理文献上未作报道。

从目前研究的现状看,水溶性聚苯胺的研究尚不深入,在简化合成过程、提高电导率、改善成膜性以及结构和性能关系的研究等方面有待进一步深入的探讨。

3 参考文献

- 1 黄维垣, 闻建勋. 高技术有机高分子材料进展. 北京: 化学工业出版社, 1994. 184
- 2 Meixiang W. J Polym Sci, 1992, 53: 543
- 3 MacDiarmid A G, Mu S L, Somaslini N L D, et al Mol Cryst Liq Cryst, 1985, 121: 187
- 4 Genies E M, Syed A A, Tsintavis C, et al. Mol Cryst Liq Cryst, 1985, 121: 181
- 5 Burroughes G H, Bradley D C, Brown A R, et al. Nature, 1990, 347: 539
- 6 Gustafsson G, Cao Y, Treacy G M, et al. Nature, 1992, 357: 477
- 7 Jonas F, Schrader L. Synth Met, 1991, 41~43: 831
- 8 Shulong Li, Macosko C W, White H S. Advanced Materials, 1993, 5: 575
- 9 Trivedi D C, Dhawan S K. Synth Met, 1993, 59: 267
- 10 Chanteme H, Roduit P, Belhadj Tahar N, et al. Synth Met,

- 1992, 52; 183
- 11 Horowitz G, Fichou D, Peng X, et al. *Synth Met*, 1991, 41; 1127
- 12 Yoshino K, Keneto K, Takeda S. *Synth Met*, 1987, 18; 741
- 13 Angelopoulos M, Shaw J M, Huang W S, et al. *Mol Cryst Liq Cryst*, 1990, 189; 221
- 14 Angelopoulos M, Asturias G E, Ermer S P, et al. *Mol Cryst Liq Cryst*, 1988, 160; 151
- 15 Andreatta A, Cao Y, Chang J C, et al. *Synth Met*, 1988, 26; 383
- 16 Cao Y, Smith P, Heeger A J. *Synth Met*, 1992, 48; 91
- 17 Cao Y, Smith P. *Polymer*, 1993, 34; 3139
- 18 Heeger A J. *Synth Met*, 1993, 55 ~ 57; 3471
- 19 Chiang J C, MacDiarmid A G. *Synth Met*, 1986, 13; 193
- 20 Bidan G, Genies E M, Penneau J F. *J Electroanal Chem*, 1989, 271; 59
- 21 Dhawan S K, Trivedi D C. *Synth Met*, 1993, 60; 63
- 22 Comisso N, Daolio S, Mengoli G, et al. *J Electroanal Chem*, 1988, 255; 97
- 23 Manohar S K, MacDiarmid A G, Cromack K R, et al. *Synth Met*, 1989, 29; E349
- 24 Watanabe A, Mori K, Iwabuchi A, et al. *Macromolecules*, 1989, 22; 3521
- 25 Chevalier J—W, Bergeron J—Y, Bao L H. *Polym Commun*, 1989, 30; 308
- 26 Dong S, Li Z. *Synth Met*, 1989, 33; 93
- 27 Wei Y, Hariharan R, Patel S A. *Macromolecules*, 1990, 23; 758
- 28 Weiss H, Pfefferkom O, Gordon K, et al. *J Electrochem Soc*, 1989, 136; 3711
- 29 Chan H S O, Ho P K H, Tan K L, et al. *Synth Met*, 1990, 35; 333
- 30 Miller J F. BSc Thesis. University of Bristol, U K, 1988 (cited in Ref. 8)
- 31 Cooper E C. Ph D Thesis. University of Bristol, U K, 1987 (cited in Ref. 8)
- 32 Vincent B, Waterson J. *J Chem Soc Chem Commun*, 1990, (9); 683
- 33 Ames S P, Aleissi M. *J Chem Soc Chem Commun*, 1989, (2); 88
- 34 Ames S P, Aleissi M, Agnew S, et al. *Mol Cryst Liq Cryst*, 1990, 190; 63
- 35 Chan H S O, Gan L M, et al. *J Mater Chem*, 1993, 3; 1109
- 36 Osterholm J—E, Cao Y, Klavetter F, et al. *Synth Met*, 1993, 55 ~ 57; 1034
- 37 Osterholm J—E, Cao Y, Klavetter F, et al. *Polymer*, 1994, 35; 2902
- 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, Ames 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 Yue J, Wang H W, Cromack K R, et al. *J Am Chem Soc*, 1991, 113; 2665
- 47 Nguyen M T, Diaz A F. *Macromolecules*, 1994, 27; 7003
- 48 Angelopoulos M, Patel N, et al. *J Vac Sci Technol B*, 1993, 11; 2794
- 49 Shannon K, Fernandez J E. *J Chem Soc Chem Commun*, 1994(5); 643
- 50 Kuramoto N, Genies E M. *Synth Met*, 1995, 68; 191
- 51 Wang X H, Li J, Wang L X, et al. *Synth Met*, 1995, 69; 147
- 52 Nguyen M T, Leclerc M, Diaz A F. *Macromolecules*, 1995, 28; 341

The Research Development of the Soluble Conducting Polyaniline

Fan Junhua, Wan Meixiang, Zhu Daoben

(*Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080*)

Summary In this paper, the progress in research for soluble conducting polyaniline (PANI) and the synthesis of water—soluble conducting PANI are reviewed. The research direction of water—soluble PANI is pointed out.

Key words Polyaniline, Conductivity, Solubility, Water—solubility