

手征导电聚苯胺

田永辉, 林薇薇, 南军义

(浙江大学高分子科学与工程系, 杭州 310027)

摘要:综述了手征导电聚苯胺的研究进展。对手征导电聚苯胺的制备方法、手征构象的形成及影响因素、应用研究的现状及发展趋势作了扼要论述。

关键词:聚苯胺; 手征; 导电; 圆二色谱

前言

手征导电聚合物, 又称手征合成金属(chiral metal), 是在手征高分子和导电高分子基础上发展起来的。1985年 Elsenbaumer 等^[1]人首次报道了手征导电的聚乙炔、聚吡咯, 由于其在非对称合成、手性分离等领域有着广泛的应用前景, 以及其独特的磁性能和光学性能, 近年来备受关注。目前手征导电聚合物的研究主要集中在聚乙炔(PA)、聚吡咯(PPY)、聚噻吩(PTh)、聚苯胺(PAn)等几种导电高分子上。

手征导电聚合物的制备主要通过以下两种途径:(1)手性取代单体的对映体选择聚合^[1~6], 目前手征导电的聚吡咯、聚噻吩、聚乙炔主要采用这种方法;(2)用手性掺杂剂对聚合物进行对映体选择掺杂^[7], 因为手性单体的制备过程繁琐, 价格昂贵, 且由于主链上引入取代基团后, 会引起导电性能下降, 所以第二种方法已引起越来越多的关注。当聚合物主链上引入某种纯对映体基团后, 由于能量差异^[8,9], 主链将采取左旋(M)或右旋(P)螺旋构象, 从而表现出手性。这种由于主链的单手螺旋构象而引起的光学活性称为主链手性(main-chain chirality)。通过以上两种途径制备的手征聚合物都有较高的旋光性。 $[\alpha]_D^{22}$ 可达到 3000^[2], 并表现出极强的圆二色性, 远远大于小分子手性物质的比旋光度, 这是主链构象手性大分子区别于其它手性物质的一个重要特征。

聚苯胺由于其环境稳定性好、电导率高、易于加工、掺杂现象独特、原料价廉等诸多优点, 被认为是最有应用价值的导电聚合物。目前已应用于电致变色元件(ECD)^[10]、二次电池^[11]、抗腐蚀剂^[12]、抗静电^[13]、电磁屏蔽^[14]等领域。手征导电聚苯胺的研究虽起步较晚^[15,16], 但已引起人们的浓厚兴趣, 最近几年陆续有文献报道。它不仅有潜在的应用价值, 而且在理论上有助于聚苯胺次级结构和集聚态的研究, 为进一步提高导电性能奠定基础。本文拟从手征导电聚苯胺的制备方法、影响因素、应用等几个方面, 对近年来的研究状况作一扼要论述。

1 手征导电聚苯胺的制备方法

1.1 对映体选择电化合成

制备手征高聚物的传统方法, 一般是以手性物质的纯对映体作单体, 选择合适的催化剂进行非对称聚合。1993年 Majidi 用电化学法第一次合成了手征导电聚苯胺膜^[15]。在(+)或(-)樟脑磺

作者简介:田永辉(1974—), 1998年毕业于北京化工大学高分子系, 现于浙江大学高分子系攻读硕士学位, 主要研究方向为导电高分子。

酸(HCSA)和苯胺的水溶液中,用恒电位法,使苯胺沉积在 ITO 玻璃电极表面聚合形成薄膜,其分子结构如图 1 所示。用这种方法得到的聚苯胺膜在可见光波段表现出强烈的圆二色性,左旋偏振光和右旋偏振光吸收系数之差($\Delta\epsilon_{L-R}$)在 445nm 处达到 $16\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^2$ 。

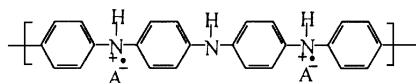


图 1 掺杂态聚苯胺结构式(A^- 为 (+) 或 (-)-CSA $^-$)

这里, (+) 或 (-)-HCSA 与苯胺单体反应生成苯胺盐, 相当于手性单体, 聚合后得到具有手征聚苯胺。因此和其它手征高分子光学活性的形成机理是相同的, 即手性单体单元迫使主链采取单手螺旋构象而产生手性。但利用这种方法大大简化了合成工艺, 且成本较低。

除此之外, 通过电化学聚合还可以制备以 PEO^[17]、PSS^[18]、胶体二氧化硅^[19] 为稳定剂的手征导电聚苯胺胶体分散体系。

1.2 掺杂诱导法

将本征态聚苯胺(EB)分别溶于以 *N*-甲基吡咯烷酮(NMP)、二甲基甲酰胺(DMF)、二甲基亚砜(DMSO)、氯仿(CHCl_3)为溶剂的 (+) 或 (-)-HCSA 溶液中, 按下式(图 2 所示)进行对映体选择性掺杂, 都可制得具有光学活性的聚苯胺盐溶液。用这种聚苯胺盐溶液进行溶液浇铸所得到的膜同样表现出光学活性。CD 谱图表明, 掺杂后聚苯胺溶液或膜在可见光波段表现出强烈的圆二色性, 而且用 (+) 和 (-)-HCSA 掺杂所得聚苯胺的 CD 谱图互为镜像。

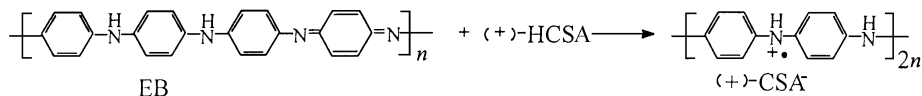


图 2 本征态聚苯胺(EB)掺杂过程

(+) 或 (-)-HCSA 不仅提供 H^+ , 对聚苯胺链进行掺杂, 使其具有导电性, 而且对阴离子 (+) 或 (-)-CSA $^-$ 使主链具有手征结构。据目前所见报道, 所用的掺杂剂都是 (+) 或 (-)-HCSA 的纯对映体。而根据手征高聚物中的“多数原则(Majority Rules)”, 用手性掺杂剂对映体的非等量混合物(即令其中一种对映体过量)对聚苯胺进行掺杂, 同样应该得到具有光学活性的聚苯胺, 这在立体化学中也称为手性放大。这样可进一步降低成本, 作者正对此进行尝试。

按上述方法对聚邻甲苯胺进行对映体选择掺杂^[20], 同样可以得到具有光学活性的取代聚苯胺, 但光学活性比相应的聚苯胺弱得多。

1.3 光学活性磺化聚苯胺

以 *R*-(+)-苯基乙胺或 *S*-(−)-苯基乙胺(结构式如图 3 所示)及 2-甲氧基-5-磺酸基-苯胺水溶液为反应体系, 用动电位扫描法可制得具有光学活性的自掺杂聚苯胺^[21]。这种方法与前述两种方法的不同之处在于, 手性铵离子与磺酸根离子通过静电力相互结合, 相当于在苯环上引入手性基团, 使聚苯胺采取单手螺旋结构, 从而表现出光学活性。而上述二者为掺杂剂与聚苯胺链上的亚胺相结合。这种光学活性的磺化聚苯胺是水溶性的。尽管苯环上有甲氧基和磺酸基的存在, 仍具有一定的导电性能, σ 可达到 $1.0 \times 10^{-2} \text{S/cm}$ 。

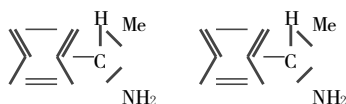


图3 R-(+)-苯基乙胺和(S)-(-)-苯基乙胺结构式

2 导电聚苯胺的手征结构

对手征导电聚苯胺次级结构的阐述有必要提及圆二色谱(CD)和旋光谱(ORD),因为这二者是表征手征高分子链三维结构的有效工具,能够合适地鉴别和研究刚性螺旋结构^[22]。当分子中发色团的能级跃迁受到不对称环境影响时,便会产生 Cotton 效应而得到 CD 谱图。而大分子的 Cotton 效应一般是激发手征产生的,即当分子链中发色团的跃迁偶极距方向在几何形状上确定时(如呈左手螺旋或右手螺旋),处于相互有关环境中的跃迁偶极距便会产生激发态耦合^[23]。CD、ORD 一般和 UV-Vis 配合使用。

图4是(+)-樟脑磺酸和(-)-樟脑磺酸掺杂后聚苯胺的 CD 谱图^[20],表现出明显的激发手征 CD 谱的特征。405nm 处的负(正)峰和 460nm 处的正(负)峰对应于极化子吸收波段的激发耦合。在 350nm 和 330nm 处的峰对应于 $\pi-\pi^*$ 跃迁吸收波段的激发态耦合。而且用(+)-樟脑磺酸和用(-)-樟脑磺酸作掺杂剂所得 CD 谱图互为镜象。从 CD 的强度来看,这种非对称性是由主链上的发色团产生的。所以可以认为聚苯胺经过对映体选择性掺杂后,分子链采取相对有序的单手螺旋结构。

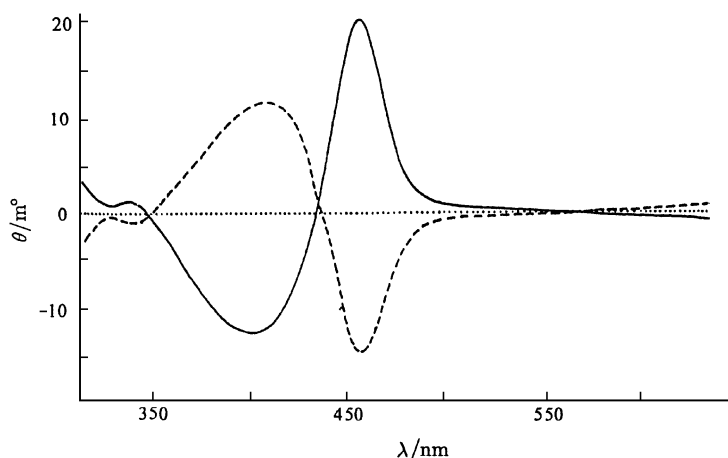


图4 以 DMSO 为溶剂浇铸所得手征聚苯胺膜的圆二色谱
(+)-樟脑磺酸(—);(-)-樟脑磺酸(---)

手征聚苯胺分子链的单手螺旋结构是通过两种作用来维持的。首先是手性掺杂剂的对映体阴离子通过静电力和 NH 相互作用,对映体离子沿分子链排列。由于空间立体效应,掺杂后的聚苯胺分子链采取左旋或右旋的螺旋结构,能量是有差异的,所以主链优先采取某种单手螺旋构象,其结构如图 5^[24]。而且由于和(+)-或(-)-CSA⁻发生作用的醌亚胺单体单元间的协同效应(cooperative effect),在一定的温度范围内可阻止分子链发生构象反转,从而使某种优势螺旋旋向得以维持。另一方面,CSA⁻上的羰基和-NH-之间可通过氢键相互作用^[25],这也是单手螺旋结构得以维持的重要因素。这种由分子内氢键而产生的螺旋结构,在蛋白质及核酸类大分子中是很普遍的。

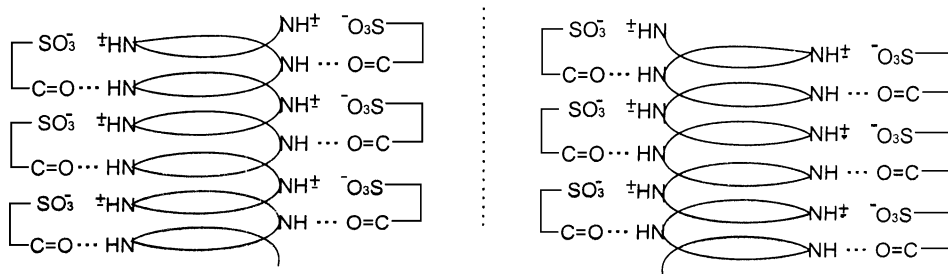


图 5 手征聚苯胺螺旋结构

3 影响导电聚苯胺手征结构的因素

3.1 掺杂剂的影响

Ashraf, Wallace 等^[24]用下列手性掺杂剂(图 6)对本征态聚苯胺进行对映体选择掺杂,都得到了具有光学活性的聚苯胺溶液和薄膜。其中用(+)或(-)-酒石酸和 O, O'-二苯甲酰基-L(D)-酒石酸作掺杂剂得到手征聚苯胺表明, CSA⁻ 的结构特征(包含 SO₃⁻ 和 C=O 以产生静电作用和氢键)并不是掺杂诱导生成手征聚苯胺所必须的。但所用的这些手性掺杂剂都有共同的二齿性特征,即可以同时和聚苯胺链的两个位置发生作用。

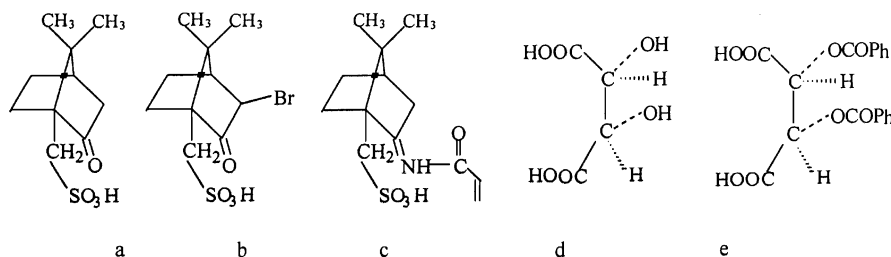


图 6 手性掺杂试剂

a: (1S)-(+)-10-樟脑磺酸; b: (1S)-(+)-3-Br-10-樟脑磺酸; c: 丙烯酰胺樟脑磺酸衍生物;

d: (+)-酒石酸; e: (+)-O, O'-二苯甲酰基-L-酒石酸

3.2 溶剂的影响

Majidi 等以 NMP、DMF、DMSO、CHCl₃ 为溶剂^[6],用(+)或(-)-HCSA 对本征态聚苯胺选择性掺杂,都可得到具有光学活性的聚苯胺溶液和薄膜。但 Havinga 的研究表明用间甲酚(*m*-cresol)作溶剂^[25],所得聚苯胺盐溶液不具有光学活性,以 PMMA 为基质浇铸所成的膜是光学活性的,而以玻璃片为基质所得到的膜是非光学活性的。Norris, Wallace 报道^[26]用 CHCl₃ 和 *m*-cresol 的混合液作溶剂时,随 *m*-cresol 含量的增加,聚苯胺的光学活性逐渐减弱,当 *m*-cresol 含量达到 60% 时聚苯胺变为非光学活性,一般认为这种溶剂显色现象(solvatochromism)是由于随 *m*-cresol 含量的增加,聚苯胺分子链由“compact coil”转变为“expand coil”的缘故。

3.3 温度的影响

导电聚噻吩、聚乙炔都表现出明显的热致显色现象(thermochromism),虽然目前关于这一问题的认识尚有争论,但一般认为是由于分子链的有序-无序转变引起的^[27]。有关聚苯胺的热致变色效

应的研究相对较少,因为 CD 谱图的变化直接反应出高分子链构象的转变,因此,选择光学活性聚苯胺作研究对象,可有助于这一问题的研究。

Norris, Wallace 给出了 PAn⁺(+)-HCSA 膜不同温度时的 CD 谱图^[28](图 7)。在 20~80℃ 分子链结构保持相对稳定,CD 没有变化。但温度在 80~140℃ 变化时,CD 发生明显的变化,说明聚苯胺分子链发生了从“expand coil”到“compact coil”的转变。当温度恢复至室温时,CD 谱又恢复原状,表明在 80~140℃ 内的转变是可逆的。当温度大于 180℃ 时,圆二色性明显减弱,到 240℃ 时,光学活性完全消失,这是因为发生了去掺杂,分子链的单手螺旋结构无法维持。

由此可见,这种手征聚苯胺的螺旋构象是受热力学控制的,螺旋反转势垒较低,达到一定的温度后,左右旋向间相互转变,二者在数量上趋于相等,发生外消旋,从而光学活性消失。

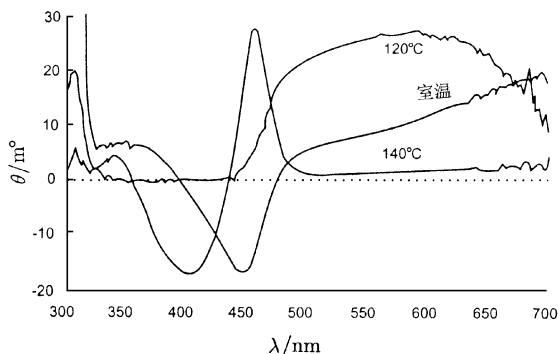


图7 温度对 PAn⁺(+)-HCSA 膜 CD 谱的影响

4 聚苯胺的手征结构对导电性能的影响

手征聚苯胺的导电性与掺杂后电荷转移、分子链的伸展程度、排列规整性等结构有关,是一个比较复杂的问题。Lkkala^[29], MacDairmid^[30]报道,以间甲酚作溶剂用樟脑磺酸对聚苯胺进行掺杂时,由于间甲酚的酚羟基与掺杂剂 HCSA 中的羰基及聚苯胺中的氨基发生氢键作用,使聚苯胺分子链充分伸展,在玻璃基质上形成的薄膜电导率可达 100~400 S/cm,但不具有手征特性^[32]。

MacDairmid 报道^[32],与用(±)-HCSA 掺杂所得的聚苯胺相比,用(+)-或(-)-HCSA 掺杂所得手征聚苯胺具有较高电导率。Norris, Wallace 报道手征掺杂聚苯胺的电导率在 12~20 S/cm 之间^[29],相对于用(±)-HCSA 掺杂聚苯胺,导电性能只是适度的提高,这是由于分子链没有充分伸展的原因。但由于分子链的螺旋结构造成相邻苯环间的共轭性差,电子定域性加强,也可能是造成电导率相对较低的因素。

目前,关于手征聚苯胺导电性能的研究尚不够深入,主要停留在导电聚苯胺的基础上,使其产生手征结构。而手征结构对其导电性能的研究则较少。由于手征掺杂聚苯胺单手螺旋构象,分子链相对伸展有序,理论上应有较高的电导率。可以预料对这一问题的研究将有助于进一步提高聚苯胺的导电性能。

5 应用研究

手征导电聚苯胺在电化学非对称聚合、膜分离,高效液相色谱(HPLC)的手性固定相填充剂等

许多药物及其它生物活性分子都是手性化合物,而且一般以外消旋体的形式存在,但两种对映体的生理功能是大不相同的,一种可用于某种疾病的治疗,而另一种可能是对人体有毒害作用,所以经过拆分后方可使用。现在许多国家都规定用于临床的手性药物必须是经过拆分的,药物制备的很大一部分成本也是来自于此。聚苯胺有易于掺杂-去掺杂的化学特性,并且当手性掺杂剂从聚苯胺膜中去除后,手征仍可得以保持,这使得手征聚苯胺可用于外消旋药物的拆分。以手性氨基酸为例^[33],当去掺杂的手征聚苯胺膜处于氨基酸外消旋混合物中时,便表现出手性识别功能,只有特定手性、大小和形状的手性分子才能和聚苯胺发生相互作用。而且和聚苯胺结合的氨基酸可通过有机溶剂如异丙醇释放出来,从而达到手性分离的目的。此外,用手征导电聚苯胺作电极,可通过电化学拆分药物的外消旋混合物^[16]。

导电高聚物螺旋体由于在交变电磁场下特殊的响应行为,国内外对这方面的研究都很重视。手征聚苯胺由于其特殊的单手螺旋结构,是否也具有这一性质,我们是很感兴趣的。

总之,手征导电聚苯胺的研究正处于起步阶段,在主链手征的形成机理及其对导电性能的影响的基础研究,以及应用研究方面都有重要的意义,所以进一步深入探讨是很有必要的。

参考文献

- [1] Elsenbaumer R L, Eckhardt H, Iqbal Z, *Mol Cryst Liq Cryst*, 1985, 118, 111.
- [2] Lemaire M, Delabouglise D, Garreau R, et al, *J Chem Soc Chem Commun*, 1988, 658.
- [3] Kotkar D, Joshi V, Ghosh P K, *J Chem Soc Chem Commun*, 1988, 917.
- [4] Salmon M, Bidan G, *J Electrochem Soc*, 1985, 132(8), 1897.
- [5] Zhou Y, Yu B, Zhu G, *Polymer*, 1997, 38(21), 493.
- [6] Moor J S, Gorman C B, Grubbs R H, *J Am Chem Soc*, 1991, 113, 1704.
- [7] Majidi M R, Kane-Maguire L A P, Wallace G G, *Polymer*, 1995, 36(18), 3597.
- [8] Lifson S, Felder C E, Green M M, *Macromolecules*, 1992, 25, 4142.
- [9] Green M M, Peterson N C, Sato T, et al, *Science*, 1995, 268, 1860.
- [10] 王利祥, 王佛松, *应用化学*, 1990, 7(6), 1.
- [11] 小川雅男, Nikkei, *Electronics*, 1987, 436, 193.
- [12] DeBerry D W, *J. Electrochem Soc*, 1985, 13, 1022.
- [13] Li S, Macosko C W, White H S, *Advanced Materials*, 1993, 5, 575.
- [14] Trivedi D C, Dhawan S K, *Synth Met*, 1993, 59, 267.
- [15] Majidi M R, Kane-Maguire Leon A P, Wallace G G, *Polymer*, 1994, 35, 3113.
- [16] Macdiamid A G, *Synth Met*, 1997, 84, 27-34.
- [17] Barisci J N, Innis P C, Norris I D, *Synth Met*, 1997, 84, 181.
- [18] Innis P C, Norris I D, Kane-Maguire L A P, *Macromolecules*, 1998, 31, 6521.
- [19] Aboutanous V, Barisci J N, Kane-Maguire L A P, *Synth Met*, 1999, 106, 89.
- [20] Majidi M R, Kane-Maguire L A P, Wallace G G, *Polymer*, 1996, 37, 359.
- [21] Strounina E V, Kane-Maguire L A P, Wallace G G, *Synth Met*, 1999, 106, 129.
- [22] 彭师奇, *多肽药物化学*, 北京: 科学出版社, 1993.
- [23] 尤田耙, *手性化合物的现代研究方法*, 中国科学技术大学出版社, 1993.
- [24] Ashraf S A, Kane-Maguire L A P, Majidi M R, et al, *Polymer*, 1997, 38(11), 2627.
- [25] Havinga E E, Bauman M M, Meijer, et al, *Synth Met*, 1994, 66, 93.
- [26] Norris I D, Kane-Maguire L A P, Wallace G G, *Annual Technical Conference-ANTEC, Conference Proceedings V2*, 1998, Soc Plast Eng, Brookfield, CT, USA, P1359.

(下转第 49 页)

- [44] 梁基照. 橡胶工业, 1996, 43(10): 579~581.
[45] 王晓枫, 朱元吉. 中国塑料, 1996, 10(4): 69~71.
[46] Carsten L L, et al. ANTEC '97, 1022~1027.
[47] 罗中华, 等. 塑性工程学报, 1998, 5(1): 61~65.
[48] Ling F H, et al. ANTEC '97, 320~324.
[49] Kwon T H, et al. Polym Eng Sci, 1986, 26(3): 214~224.
[50] Yutaka M. Polym Eng Sci, 1980, 20(3): 212~214.
[51] 王晓枫, 朱元吉. 塑料, 1996, 25(4): 16~19.
[52] Suckow W H, et al. Polym Eng Sci, 1971, 11(5): 401~404.
[53] Horst H W. Polym Eng Sci, 1975, 15(2): 84~89.
[54] 王晓枫, 朱元吉. 塑料科技, 1995, 108(4): 34~36.
[55] Wu P Y, et al. Polym Eng Sci, 1995, 35(21): 1713~1724.
[56] 李志华. 工程塑料应用, 1997, 25(3): 50~52.

Methods Used to Analyze Polymer Melt Flow in Extrusion Dies

LIU He-sheng, TU Zhi-gang SUN Yan-ping BAO Zhong-xu

(College of Mechanical & Electronic Engineering, Nanchang University, Nanchang 330029, China)

Abstract: The methods used to analyze polymer melt flow in extrusion dies are reviewed. The emphasis is placed upon the numerical methods, including finite difference method, finite element method, boundary element method and so on. Also the geometric and mathematic simplifications adopted in analysis of polymer melt flow in extrusion dies are evaluated.

Key words: Polymer extrusion; Flow field; Numerical method; Finite element method.

(上接第42页)

- [27] Drake A F, Ando D J, Mann S. Polymer, 1989, 30: 1063.
[28] Norris I D, Kane-Maguire L A P, Wallace G G. Macromolecules, 1998, 31: 6529.
[29] Ikkala O T, Pietila L O, Ahjopalo L, et al. J Chem Phys, 1995, 103(22): 9855.
[30] MacDiarmid A G, Epstein A J. Synth Met, 1999, 65: 103.
[31] MacDiarmid A G, Yao Z, Jing F. Synth Met, 1999, 100: 131.
[32] Guo H, Egan V, Charles, Kaner R B. Polymer Preprints, 1999, 40(1): 506.
[33] Guo H, Knobler C M, Kaner R B. Synth Met, 1999, 101: 44.

Chiral Conductive Polyaniline

TIAN Yong-hui, LIN Wei-wei, NAN Jun-yi

(Department of Polymer Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract: In this paper, the recent advances of chiral conductive polyaniline in preparation, helical conformation, applications are reviewed.

Key words: Polyaniline; Chirality; Conductivity; Circular dichroism spectra