

导电性聚呋喃的氧化合成及应用

李新贵, 康 琰, 黄美荣*

(同济大学材料学院 先进土木工程材料教育部重点实验室 材料化学研究所, 上海 200092)

摘要:总结了芳香族聚呋喃的氧化聚合方法, 系统论述了聚合过程中影响聚呋喃性质的各种因素, 推测了聚呋喃的链结构, 介绍了聚呋喃的各种改进方法和效果。指出聚呋喃及其共聚物是一种电导率在 10^{-11} 到 10^{-1} $\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 范围内有机半导体材料, 其电聚合沉积膜具有奇特的电活性、优良的热加工性和特殊的表面形貌, 可望在金属离子和有机物质的吸附与富集、传感探测等领域发挥作用。

关键词: 聚呋喃; 导电聚合物; 电活性聚合物

引言

自 20 世纪 70 年代发现聚乙炔的导电现象以来, 导电聚合物已经成为高分子材料一个重要研究领域。由于聚吡咯^[1,2]、聚噻吩^[3]等五元杂环聚合物经过掺杂后, 都会拥有可以和聚苯胺^[4]相媲美的导电性和稳定性, 所以人们在该领域也进行了大量的研究。其中, 五元杂环化合物家族中的另一成员——呋喃不同于其它芳香族化合物, 它来源于价格低廉的可再生农副产品, 而不依赖于石油化工产品, 因此其单体来源取之不尽用之不竭。可见, 研究开发聚呋喃在石油危机日益严重的今天显得更有意义。

需要特别说明的是, 本文所讨论的聚呋喃与传统的呋喃树脂完全不同, 后者是以糠醇为主要原料, 通过缩聚反应合成的由亚甲基桥键或甲基醚桥键分隔的呋喃五元环结构的线性缩聚物, 通过酸固化交联反应应用于粘合剂领域; 而前者是利用化学氧化法或电化学氧化法, 通过脱氢氧化反应制得的具有完整呋喃五元环结构的均聚物, 因具有共轭链结构而跻身于导电聚合物家族, 在功能材料领域发挥作用。本文基于国内外最新研究文献, 总结了脱氢氧化合成聚呋喃及聚呋喃衍生物的制备方法和其改性研究, 指出其潜在的应用前景。

1 呋喃及其衍生物的氧化聚合

1.1 电化学氧化合成

电化学氧化法合成聚呋喃通常采用恒电位法^[5~7], 一般遵循阳离子自由基反应机理^[6]。与苯胺的电聚合类似, 聚合时常采用三电极体系, 乙腈被用作呋喃电化学氧化聚合的非质子性溶剂, 并加入支持电解质。影响聚呋喃合成的主要因素有以下几个方面。

1.1.1 聚合电位的影响 由于呋喃单体的氧化电位高达 1.50 ~ 1.75 V vs. SCE^[6,7] (以下所用参比电极均为饱和甘汞电极 SCE), 高于苯胺、吡咯等单体的氧化电位(见表 1), 因此无论采用何种电化学氧化聚合方法和电极材料, 呋喃聚合时所采用的电位都要高于一般共轭高聚物的聚合电位(见表 1)。比如一般共轭高聚物的聚合电位不超过 1.52V, 而呋喃的电聚合电位则高达 1.7 ~ 2.44V。而且聚合电位不同, 得到的呋喃聚合物的结构性能也有所不同。较低的聚合电位如 1.7V 或 1.9V, 只能在电极上得到不溶不熔且无导电性的黄色聚呋喃沉积膜, 只有在聚合电位提高为 2.1V 和 2.3V 时, 所得聚呋喃才为有粘附性的黑色薄膜, 并且具有一定导电率和电活性^[8]。

基金项目: 国家自然科学基金项目(20274030);

作者简介: 李新贵(1963-), 男, 研究员, 博士, 博导, 第二届教育部长江学者特聘教授, 主要从事功能材料化学研究;

* 通讯联系人, Email: huangmeirong@tongji.edu.cn, Tel: +86 21-65980524.

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

表 1 导电性共轭聚合物单体的氧化电位及聚合电位
Table 1 The oxidation potential and the polymerization potential of the conjugated conductivity polymer

单体	氧化电位/V (vs.SCE)	聚合电位/V (vs. SCE)		文献
		循环伏安法	恒电位法	
呋喃	1.5~1.75	—	1.7~2.44	5, 6, 7, 8, 9
苯胺	0.94	-0.5~+0.7	0.7~0.9	10, 12
吡咯	0.58~0.73	-0.1~+0.7	0.6~0.8	6, 11, 12
噻吩	1.2	-1.5~+1.5	1.52	13, 14
1,5-1,8-和2,3-萘二胺	0.15~0.88	-0.8~+1.2	0.5	15

1.1.2 支持电解质的影响 呋喃单体或 2-甲基呋喃在乙腈介质中进行恒电位聚合时,采用不同的支持电解质得到的聚合物性能也有所不同。当采用四丁基铵(TBACL)/四氟硼酸盐(TBAPF)、四丁基铵/六氟磷酸盐(TBAPF)为支持电解质时,所得聚合膜为典型的绝缘体;当采用四丁基铵/高氯酸盐、高氯酸钠为支持电解质时,反应可在工作电极上得到黑色的聚合物薄膜。并有较好的导电性,其电导率最高可达 $8\times 10^{-1}\text{S}\cdot\text{cm}^{-1[9]}$ 。因此,可以认为高氯酸盐比较适合用做呋喃及其衍生物电聚合的支持电解质。事实上,高氯酸盐不仅是呋喃电化学聚合的支持电解质,同时还是聚呋喃的掺杂剂^[7,8]。

1.1.3 温度的影响 在电化学氧化法制备聚呋喃或聚 2-甲基呋喃过程中,通过循环伏安测试发现:开始反应的时间随着聚合温度的升高而提前,当温度升高时,反应在短时间内即可发生,可见其电聚合对温度的敏感性^[5]。然而,由于呋喃单体的沸点只有 32℃,因此其电聚合温度一般不能超过 32℃。

用电化学氧化法制备聚呋喃,产物可以在电极上直接成膜,回避了聚合物不溶不熔、难以加工的难题。但是由于呋喃自身的氧化电位比较高,而在电聚合过程中采用较高的聚合电位又会导致反应过程中呋喃的开环,破坏了聚呋喃的共轭结构,从而严重影响了聚合物的导电率;再加上用电化学方法合成聚呋喃时,其产量受电极面积所制约,不容易得到大量的聚合产物。所以在电聚合的同时,研究者们对化学氧化聚合呋喃也倾注了许多精力。

1.2 化学氧化合成

用化学氧化法制备呋喃均聚物过程非常简单,在干燥的氩气环境中,室温环境下,用合适的溶剂将特定的路易斯酸溶解,然后将呋喃滴加到体系中反应一定时间便可得到聚合物。所得聚合物性质主要受以下几方面因素影响。

1.2.1 氧化剂的影响 由于呋喃的氧化电位高达 1.5~1.75V^[6,7],相对苯胺等六元环芳香胺而言其聚合活性较差,必须在氧化能力比较强的氧化剂作用下才能发生聚合^[19]。例如,使用氧化性比较弱的二氯化铜做氧化剂时,在一般的溶剂中均不能促使呋喃发生聚合反应。但如使用氯化铁作氧化剂,在氯仿、乙腈中都可反应得到聚呋喃固体产物,在丙腈中也可以得到溶于反应体系的呋喃低聚物;若用 NOBF₄(四氟硼酸亚硝酰)或 NOSbF₆(六氟锑酸亚硝酰)作为氧化剂,在 CH₂Cl₂/CH₃NO₂ 的混合溶液中,也能得到黑色不溶的聚合物。

除了氧化电位外,氧化剂的溶解性也是决定其对呋喃能否发生氧化聚合的重要因素。作者近期的研究发现,即使采用强氧化性的重铬酸钾、氯酸钾和过硫酸铵等,也不能促使呋喃发生化学氧化聚合。其原因是由于这些氧化剂在有机溶剂中的溶解性太低,反应体系中氧化剂分子过少,不足以使呋喃发生氧化反应。

必须指出,过强的氧化剂可能会导致呋喃的脱氢氧化反应失控,使部分呋喃转变成二氢呋喃结构、四氢呋喃结构或发生开环^[19],从而降低了共轭结构的完整性,严重影响了聚呋喃的导电性。

1.2.2 溶剂的影响 从现有的研究工作来看,丙腈是呋喃聚合的优选溶剂。在此溶剂中以氯化铁为氧化剂反应可以得到溶解于体系的黑色低聚物,用饱和柠檬酸钠水溶液萃取出铁离子和亚铁离子后得到纯净的聚呋喃。其主链主要由式 1 中所示较为完整的共轭结构单元组成。但是聚合度大约只有 7~9,故其均质膜脆性较大,以至于无法进行电导率的测量。然而,将其与乙烯/醋酸乙烯酯共聚物按一定比例共混后通过溶液旋转喷涂形成的共混膜,厚薄均一、表面平滑、且有一定的抗压性。经过碘掺杂后,该共混膜呈现带光泽的黑色,其电导率最高可以达到 $10^{-2}\text{S}\cdot\text{cm}^{-1[19]}$ 。具体数值随聚呋喃的含量变化而变化。

若用乙腈做为溶剂, 则反应可生成聚呋喃的黑色膜, 经乙醇洗涤后, 聚合物从最原始的黑色转变为赭石色的粉末。该产物主链上包含了多种非共轭结构单元, 即使经碘掺杂后, 其导电率也仅为 $1.8 \times 10^{-9} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ^[16]。采用氯仿(单独使用或者配合 CH_2Cl_2 使用)做溶剂时, 所得产物也具有类似的非共轭结构, 其电导率也较低, 仅为 $10^{-9} \sim 10^{-11} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 数量级^[19]。

作者近期的研究发现硝基甲烷也可用作呋喃聚合的溶剂, 在该体系中反应 24h 得到赭石色、无定形态的聚呋喃产物。具有一定的分子量, 并且耐化学腐蚀性好, 在一般的溶剂中均不溶解。不同聚合条件下所得产物经过不同掺杂剂掺杂后, 其电导率可在 10^{-11} 到 $10^5 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 之间变化。

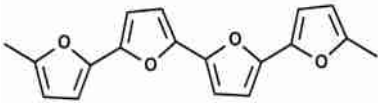
1.2.3 其它影响因素 作者通过研究发现, 除氧化剂和溶剂的种类会影响呋喃的聚合外, 还有其它几种因素对聚呋喃产物的性能也有所影响。如以硝基甲烷为反应溶剂、氯化铁为氧化剂进行呋喃的化学氧化聚合时, 聚合温度越高得到的聚呋喃导电率越高; 提高单体浓度时聚合产率会随之提高, 但产物的电导率却随之下降; 在一定范围内, 聚合产率随着聚合氧单比的升高而升高, 产物电导率却随着氧单比的升高而越来越低。

2 聚呋喃的链结构

呋喃单体通过脱氢氧化反应制得的聚呋喃, 其链结构在理想状态下为彼此通过 α -位相连的完整的呋喃五元环结构(式 1), 这是一种完善的共轭结构, 正是这一共轭结构赋予了聚呋喃的导电性。对于在丙腈介质中通过化学氧化合成的聚呋喃, 由红外分析及 ^{13}C 核磁共振谱图(见图 1)推测, 其分子链中主要结构单元即是式 1 中所示的全共轭结构, 聚合度约为 8~9。

然而, 并非所有情况下合成的聚呋喃都具有理想的共轭结构, 若聚合条件不当, 则所得聚呋喃的理想结构将破坏。如在氯仿或乙腈中通过化学氧化法所得的聚呋喃, 其分子链中存在着呋喃的二氢、四氢结构以及一些开环呋喃等非共轭结构(式 2)。

作者通过固体核磁共振研究(见图 2)也发现, 在硝基甲烷中通过化学氧化法制得的聚呋喃分子链中不仅含有式 1 所示的理想共轭结构单元, 同时也含有由开环所形成的羟基、羰基、烯键等结构单元。



式 1 氧化合成聚呋喃的理想链结构
Scheme 1 The ideal structure of the polyfuran obtained by oxidative polymerization

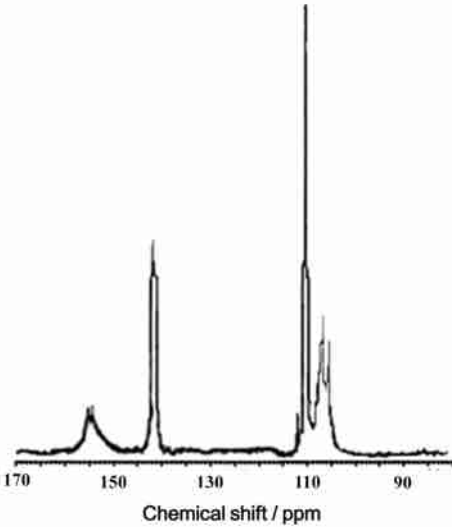
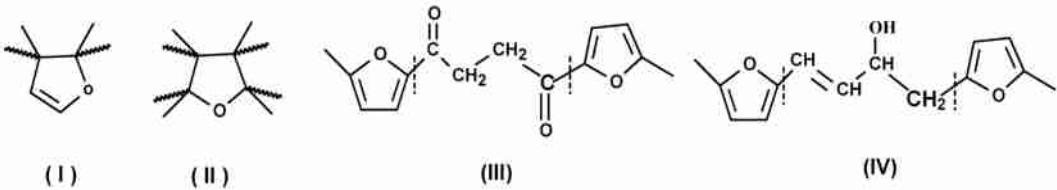


图 1 用化学氧化法在丙腈介质中所合成的聚呋喃的 ^{13}C 核磁共振谱图^[19]

Figure 1 ^{13}C NMR spectrum of polyfuran obtained by oxidative polymerization in propionitrile



式 2 聚呋喃链上的非共轭结构单元^[16]
Scheme 2 The non-conjugated units in polyfuran chain

相对而言,由电聚合所合成的聚呋喃的结构研究报道较少,仅见到其红外和拉曼图谱报道^[5-7]。事实上,无论是电聚合或化学氧化聚合合成的聚呋喃,其红外光谱(见图3)与单体相比都具有很大的差别,尤其是在 3405 cm^{-1} 左右产生了一个很明显的吸收峰,作者结合核磁共振研究结果认为这是呋喃开环形成的羟基吸收振动峰,也有人认为是聚呋喃上所吸收的水份的振动峰^[7]。

对于电聚合所合成的聚呋喃还进行过电子旋转共振 ESR 研究。结果表明,聚呋喃的缺陷来源于共轭大 π 结构,而与杂原子无关。室温下聚呋喃薄膜的 ESR 谱线呈不对称状,其 g 值近似接近于自由电子的 g 值,在2.0025到2.0028之间波动^[5,7]。当聚呋喃薄膜经过 NH_3 处理后,ESR信号峰的强度会明显减弱,证明 ESR 谱线来源于载流子。

3 聚呋喃的改性

与其它导电聚合物如聚苯胺、聚吡咯相比,聚呋喃的导电能力略显逊色。研究表明,在聚呋喃分子中,电子主要是按照三维跃迁机理来传递的^[17],它是没有导电带的导电聚合物。其活化能随着温度的升高而升高;而且在各个温度下,其活化能都比较高,说明聚呋喃对其载流子的定域化较强,这也许是聚呋喃导电能力不如其它导电聚合物的原因。为此,人们在探索并优化聚呋喃合成方法的同时,对聚呋喃的改性研究也逐步开展起来了。

3.1 共聚改性

3.1.1 呋喃与噻吩共聚

电化学共聚是现在较为普遍采用的改性聚呋喃的方法之一^[6,18,19]。但由于呋喃的聚合电位较高,噻吩和呋喃的聚合电位相差很大,很难用普通的共聚方法在同一条件下实现两者的共聚。两步法聚合可以克服这一困难^[9]。乙腈作为反应介质,0.2M的 $\text{Bu}_4\text{NF}_4\text{B}$ 为支持电解质,在1.52V下将0.5M的噻吩进行恒电位聚合,在工作电极上沉积出聚噻吩。然后在相同条件下,将包覆有聚噻吩的电极浸入0.1M呋喃溶液中,并调整聚合电位到2.42~2.44V进行呋喃的恒电位聚合,便获得了聚噻吩/聚呋喃共聚物。用 $\text{Bt}_4\text{NF}_6\text{P}$ 为支持电解质,改变两种单体的聚合顺序,可获得聚呋喃/聚噻吩共聚物。必须指出,由于聚合呋喃时电位高达2.44V,因此聚合过程中呋喃很容易出现开环现象,降低了产物的共轭规整性。为了避免这一现象,可以先将呋喃和噻吩制成三芳香环乙烯结构(制备过程见式3),再进一步利用循环伏安法进行电聚合便可得到共聚物。这种处理,不仅可以使呋喃和噻吩的共聚达到分子级别,而且可以有效地降低呋喃的聚合电位,减少过度氧化和开环程度,从而使得到的共聚物具有较完善的共轭链结构^[19]。

3.1.2 呋喃与吡咯共聚 在呋喃与吡咯的电化学共聚中,若采用较低的聚合电位,则由于产生的呋喃阳离子基远远少于吡咯阳离子基而无法获得二者的共聚物。只有采用较高的聚合电位,且使呋喃单体的浓

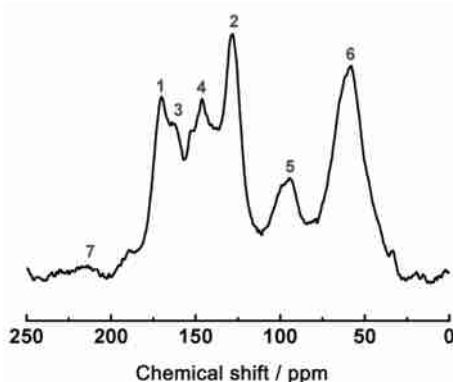


图2 在硝基甲烷中通过化学氧化聚合所得聚呋喃的高分辨固体核磁共振

Figure 2 Solid-state high-resolution ^{13}C -NMR spectra of polyfuran obtained in CH_3NO_2

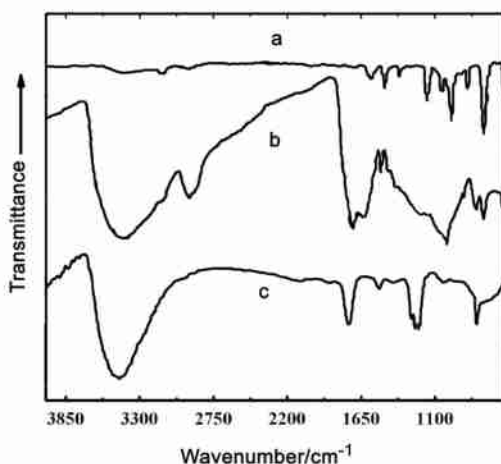
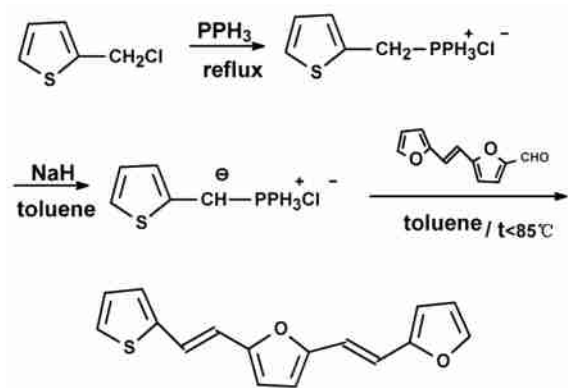


图3 呋喃单体(a),化学氧化法(b)和电化学氧化法(c)制备的聚呋喃的红外吸收光谱

Figure 3 FTIR spectrum of furan (a), PF obtained by chemical oxidative polymerization (b) and by electrical chemical polymerization (c)



式 3 噻吩和呋喃形成 2-[2-(2-呋喃基) 乙烯基]-5-[2-(2-噻吩基) 乙烯基] 呋喃的反应式
Scheme 3 The reactive equations for preparation of 2-[2-(2-furyl) ethenyl]-5-[2-(2-thienyl) ethenyl] furan

度远远大于吡咯(比如二者摩尔比为 1000/1)^[6], 才能获得吡咯与呋喃的无规共聚物, 而不是以吡咯为主要链节仅含极少量呋喃链节的嵌段共聚物。该共聚物膜的循环伏安图谱中只含有一个氧化还原峰, 并且其位置不同于聚呋喃和聚吡咯, 旁证了共聚物的形成。然而, 当吡咯单体浓度增加时, 体系中便会产生较多的吡咯阳离子基, 使得共聚物中吡咯结构单元数目占绝对优势, 并且该共聚物膜的循环伏安测试图谱与吡咯均聚物的相似。

也可仿照上述呋喃和噻吩的共聚方法, 事先将呋喃和吡咯单体反应制成 2-(2-呋喃基) 吡咯, 再利用循环伏安法将该单体电聚合制成共聚物。通过这样处理, 聚合的电位只需 -0.3V ~ 1.8V, 远远低于呋喃均聚电位(2.4V)^[18]。

3.1.3 呋喃与苯胺共聚 作者采用化学氧化聚合法选用氯化铁作氧化剂在 CH₃NO₂ 中实现了呋喃与苯胺的共聚, 获得了呋喃/苯胺共聚物黑色粉末。对于配比为 60/40、50/50 的呋喃/苯胺共聚物, 经盐酸掺杂处理后, 其电导率分别为 4.2×10⁻⁶和 1.2×10⁻⁶S·cm⁻¹。如果采用高氯酸进行掺杂, 则共聚物的导电性将进一步提高, 相应的电导率分别为 4.4×10⁻⁵和 7.2×10⁻⁴S·cm⁻¹。可见, 高氯酸掺杂效果明显优于盐酸。

3.2 共混复合改性

3.2.1 聚呋喃与聚 2-氯苯胺的共混^[20] 将聚呋喃颗粒分散在溶有过硫酸铵的 1.5M 盐酸水溶液中, 于氮气环境 2~5℃下逐滴加入 2-氯苯胺的 1.5M 盐酸溶液。反应 24h 后即得聚呋喃/聚 2-氯苯胺共混物。也可以用相反的顺序制备该共混物, 即在聚 2-氯苯胺颗粒存在下, 原位聚合呋喃。通过红外、紫外光谱和 DSC 等分析可知, 如此制得的复合物中, 呋喃和 2-氯苯胺之间的确没有化学键形成, 不属于共聚物, 而是聚呋喃和聚 2-氯苯胺的共混物。且由此法制得的共混物在电导率上较均聚物有所提高。

3.2.2 聚呋喃与聚噻吩的复合^[7] 上文已经提到, 在氮气环境下, 乙腈作为反应溶剂, Bt₄NF₄B 或 Bt₄NF₆P 为支持电解质时, 分别可以得到聚噻吩/聚呋喃共聚物和聚呋喃/聚噻吩共聚物。但当支持电介质改为 LiClO₄ 时, 则无论以何种聚合顺序, 得到的产物均为各自的均聚物, 它们叠加在一起, 形成双层复合膜, 在两层均聚物膜之间没有任何化学键存在。尽管如此, 通过这种方法制备的聚噻吩/聚呋喃复合膜在电导率上相对于它们的均聚物都有很大程度的提高。

4 呋喃聚合物的性能及应用

4.1 半导电性能

尽管聚呋喃的共轭结构不完善, 并不能成为像金属一样的优良导体材料, 但聚呋喃却是优良的半导体材料, 迄今为止所合成的聚呋喃的最高电导率可达 8×10⁻¹S·cm⁻¹, 聚 2-甲基呋喃的电导率也可高达 2×10⁻¹S·cm⁻¹^[5]。一般而言, 聚呋喃电导率在 10⁻³到 10⁻¹S·cm⁻¹之间, 属于半导体范畴, 其电导率随聚合方式、聚合工艺参数及掺杂剂种类等因素的改变而改变。如化学氧化法制备的聚呋喃, 采用氯仿或乙

腈为反应溶剂时,所得产物经掺杂后电导率只有 $10^{-11} \sim 10^{-9} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, 而丙腈为反应溶剂时,产物电导率可大大提高^[16]。作者使用碘、盐酸和高氯酸对化学氧化合成的聚呋喃进行掺杂时发现利用高氯酸掺杂的聚呋喃电导率提高效果最为明显,其粉末样品压片所测的电导率达 $10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

通过共混复合,聚呋喃还可以提升普通绝缘聚合物的电性能,如聚呋喃与乙烯醋酸乙烯酯的共聚物的共混物溶液一同旋转喷涂成膜并经碘掺杂后,其电导率随共混膜中聚呋喃含量的增加而提高。当聚呋喃含量为 5% ~ 15% 时,电导率为 $10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$; 当聚呋喃含量高于 50% 时,电导率迅速提高至 $10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$; 而当聚呋喃含量达到 70% 时,其电导率可达 $10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ^[16]。

通过与其它导电性聚合物的共混复合,聚呋喃的电性能还可得到进一步提升。如由聚噻吩与聚呋喃形成的复合膜,其电导率可以达到 $9.95 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, 而在相同条件下所得的单组分聚呋喃膜电导率只有 $1.45 \times 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ^[17]。又如聚呋喃与聚 2-氯苯胺的共混物,其电导率由聚呋喃的 $1.44 \times 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 提高至 $3.21 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ^[20]。

聚呋喃的这种电性能可望应用于半导体材料。目前已有将聚呋喃应用于电致发光材料和高孔隙率金属材料的制备等的报道。

4.2 电化学活性

虽然目前对聚呋喃的电活性研究不多,但已经有文献报道^[8],聚呋喃有一定的电活性。用乙腈做为反应介质、高氯酸钠为电解质通过恒电位电聚合法在聚合电位为 2.1V 和 2.3V 时所得的聚呋喃薄膜,具有好的电活性。其循环伏安测试研究表明,在 -0.1V 处有 1 个阳极峰;在 -0.85V、-0.25V 和 0.4V 处有 3 个阴极峰。并且随着循环次数的增加,这些峰的强度也越来越强,即聚呋喃的电活性随着循环伏安测试次数的增加而增加。这一奇特性能对延长电子器件的使用寿命非常有利。由此可以预测,聚呋喃在制备超级电容器等领域将具有很大的潜力。

4.3 热加工性能

与其它共轭结构导电性聚合物材料截然不同的是,聚呋喃具有适宜的熔融温度,DSC 研究表明,由电聚合所合成的聚呋喃,其熔融温度 T_m 为 103°C ^[5], 低于其热分解温度 ($T_d = 215^\circ\text{C}$)^[17]。聚呋喃较低的熔融温度,为其熔融加工提供了可能,这在常见的有机导电聚合物家族中是绝无仅有的,有望克服导电聚合物材料因熔融温度高于分解温度而无法熔融加工成型的通病。

4.4 表面形貌

与一般的共轭聚合物不同,聚呋喃拥有很特殊的表面形貌^[8]。尽管通常条件下电聚合沉积的聚呋喃膜表面为疏松多孔型结构^[7],但在特定的恒电位聚合法下所得的聚呋喃膜,其与电聚合溶液接触的膜表面可以观察到与电极纵轴夹角为 45° 的规整排列的簇节 (nodules clustered together) (见图 4), 并且这些簇节的排列紧密程度会随着聚合条件的改变而改变。可以推测,这种特殊的表面形貌很可能带来更大的比表面积,可望在金属离子和有机物质的吸附、富集、传感探测、表面催化等领域发挥作用。

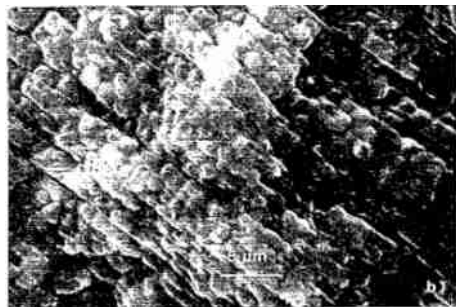


图 4 聚呋喃膜表面的扫描电镜照片^[8]

Figure 4 Scanning electron microphotograph of the surface of polyfuran film

5 结束语

由呋喃单体脱氢氧化合成的聚呋喃作为一种五元杂环聚合物,已经开始受到越来越多的学者的关注,各类性能优良的聚呋喃或其共聚物等正在不断的被合成出来,并尝试着加以应用在电致变色材料、分离膜材料以及气敏传感器等领域中。然而,相关研究大多还处于基础性探索阶段,许多合成和应用方面的问题还有待更深入的研究。聚呋喃作为一种聚合物,因溶解性太低而未能获得其分子量信息也属遗憾。不仅如此,聚呋喃的低溶解性还导致其目前难以进行溶液加工,这在很大程度上限制了聚呋喃的应用开发。随着研究工作如火如荼的展开,可以预见,人们对聚

呋喃的认识将更加全面、深入和完善,并利用聚呋喃研制出性能优异的导电材料。

参考文献:

- [1] Liu Y C, Chung K C. Synth Met, 2003, 139(2):277
- [2] Li X G, Huang M R, Zhu M F, et al. Polymer, 2004, 45(2):385.
- [3] Elenien G M, Maghaby A A, Abdallah G M. Synth Met, 2004, 146(2):109.
- [4] Li X G, Huang M R, Duan W, et al. Chem Rev, 2002, 102(9):2925
- [5] Demirboga B, Onal A M. Synth Met, 1999, 99(3):237.
- [6] Wan X B, Zhang W, Jin S, et al. J Electroanal Chem, 1999, 470(1):23.
- [7] Taki M, Kabasakaloglu M, Yildirim F, et al. Appl Surf Sci, 2001, 181(1-2):51.
- [8] Tejera M J, Carrillo I, Fuentes I. Synth Met, 1995, 73(2):135
- [9] Kabasakaloglu M, Taki M, Yildirim F, et al. Appl Surf Sci, 2003, 218(1-4):84.
- [10] 黄美荣, 周海骏, 李新贵. 石油化工, 2004, 33(1):71.
- [11] 程发良, 宁满霞, 莫金垣, 等. 分析测试学报, 2002, 21(4):30.
- [12] 李永航. 电化学, 2004, 10(4):269
- [13] Refaey S A M, Schwitzgebel G, Schneider O. Synth Met, 1999, 98(3):183.
- [14] Heung C K, Park S, Park W, et al. Synth Met, 2002, 132(1):15.
- [15] 黄美荣, 李新贵, 李圣贤. 化学进展, 2005, 17(2):299
- [16] Benvenuti F, Galletti A M, Carlini C, et al. Polymer, 1997, 38(19):4973.
- [17] Demirboga B, Onal A M. J Phys Chem Solids, 2000, 61(6):907
- [18] Shilabin A G, Entezami A A. Eur Polym J, 2000, 36(9):2005.
- [19] Bilal E, Anton G, Otero T F, et al. J Electroanal Chem, 1998, 445(1-2):125.
- [20] Gok A, Sari B. J Appl Polym Sci, 2003, 88, 2924

Oxidative Syntheses and Applications of Electrically Conducting Polyfuran

LI Xin gui, KANG Yan, HUANG Mei rong

(*Institute of Materials Chemistry, Key Laboratory of Advanced Civil Engineering Materials of the Ministry of Education, College of Materials Science Engineering, Tongji University, 1239 Siping Road, Shanghai 200092, China*)

Abstract: The oxidative polymerization methods of aromatic polyfuran are summarized in this review. The influence of several vital polymerization conditions on the properties of the polyfuran is discussed systematically. Chain structure of polyfuran is deduced. Several improvement methods and effects on the polyfuran are introduced. It is pointed out that the polyfuran and its copolymer are organic semi conductors with a widely variable conductivity from 10^{-11} to 10^{-1} S $\cdot$ cm $^{-1}$. The polymer films deposited by an electrochemically oxidative polymerization exhibit unique electrical activity, excellent thermo forming ability and special surface morphology. The polyfuran could be potentially used in adsorption, enrichment and sensor for the metal or organic materials.

Key words: Polyfuran; Conducting polymer; Electrically active polymer