

化学法合成导电聚吡咯的研究现状*

陈国华 颜文礼

(华侨大学应用化学系, 泉州 362011)

摘要 本文综述了近年来化学法合成导电聚吡咯的研究状况, 重点介绍其在结构、导电机制及制备复合导电材料等方面的进展情况.

关键词 化学法, 导电, 聚吡咯

分类号 O 631.5

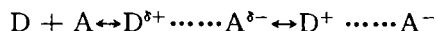
近年来, 导电高分子的研究取得长足的进展, 形成了一个十分活跃的边缘学科领域. 目前, 有关导电高分子的研究论文每月发表四十多篇, 每年发表专利数十篇. 自1977年发现了聚乙炔的高导性后, 相继发现了聚对苯、聚对苯硫醚、聚吡咯、聚噻吩、聚喹啉等共轭性聚合物均可掺杂形成高电导率的高分子材料^[1]. 其中, 聚吡咯因其合成方便, 空气稳定性好而大受青睐. 聚吡咯的合成方法一般有化学氧化合成法和电化学电解合成法两种. 电解合成法具有操作简便、条件易控制、合成的导电高分子的导电性和力学性能都比较好之优点, 但电解合成法一般在电极上进行, 且只能小量制备. 化学合成法虽然在许多方面都不如电解法, 但它可以进行大规模生产, 因而愈来愈受到重视. 本文拟对近年来导电聚吡咯的化学法合成研究进展作一综述.

1 聚吡咯(PPY)的掺杂与掺杂机制

吡咯(PY)单体在氧化剂的存在下很快氧化聚合成PPY. 但是未经掺杂的PPY的电导性很差, 它必须经合适的掺杂剂的良好掺杂后才能表现出它的导电性. 所谓掺杂即在共轭聚合物内引入称为掺杂剂的第二组分. 根据报导, 可以作为PPY掺杂剂的物质有: 金属盐类如FeCl₃、卤素如I₂、Br₂、质子酸如H₂SO₄及路易斯酸如BF₃等. 不同种类的掺杂剂对PPY掺杂以形成高导性的机制不同, 一般分电荷转移机制和质子酸机制.

1.1 电荷转移机制

大部分具有氧化性的掺杂剂, 其掺杂过程可以用电荷转移机制来解释. 按此机制掺杂时, 聚合物链给出电子, 此时掺杂剂被还原, 所形成的掺杂剂离子与聚合物链形成复合物以保持电中性^[2]. 这种复合物称为给体(D)和受体(A)复合物. 它的形成过程可用下式表示.



* 本文1992-11-05收到

从式(4)知,在PY氧化聚合反应中,氧化剂的用量一般是PY单体用量的2倍多.可见若要合成大量PPY,相应地要消耗大量的金属盐类.这样不仅在所用催化剂上要耗费掉大量成本,而且还要考虑使用后的废水处理问题,这就势必增加PPY的生产成本.为此又出现了新的催化剂体系^[4]: $\text{AlCl}_3-\text{CuCl}-\text{O}_2$.采用该体系,催化剂 AlCl_3 及 CuCl 与PY的比例为1:5,反应可在室温下于1~2h内完成反应,所得产品为电导率在 $10^{-2}\text{s}\cdot\text{cm}^{-1}$ 的黑色粉末.

2.2 介质及其它

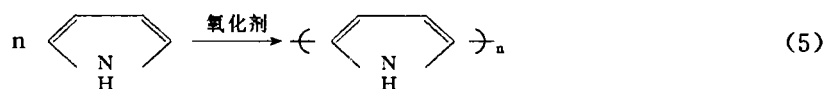
在以金属盐类为氧化剂的吡咯氧化聚合反应中,通常要考虑介质的情况.据报导^[5],二甲苯、硝基甲烷、硝基苯、乙腈及乙醇等都可作为聚合反应的介质.但是,据称以乙腈及乙醇最为合适.若用乙腈及乙醇以外的溶剂,聚合产物的元素分析值及红外光谱都与理想的PPY所得情况有很大的不同,电导率也较低.研究认为,这是因为伴随溶济的副反应而引起的.

对于以卤素为氧化剂的聚合反应,通常选择在水与有机相的界面上或在纯水中.在以水为介质时,卤素及吡咯一般以小颗粒和液滴状分散于其中.

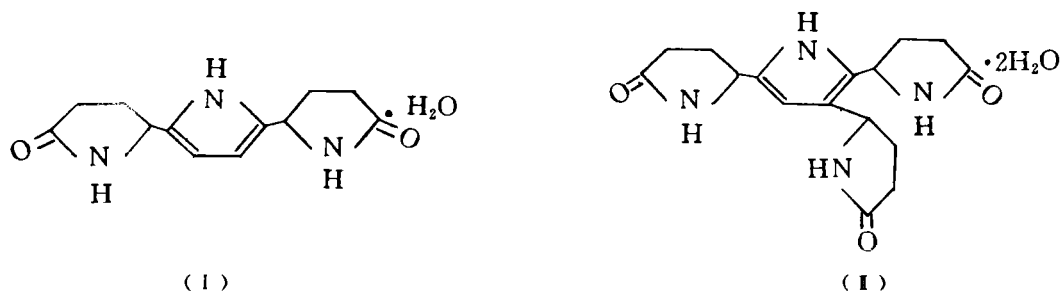
吡咯反应也是一个速度过程.如同其它反应一样,反应时间的延长及温度的提高都会促进聚合的进行.不过,产物的导电性则是各种影响的综合结果.另外,空气的湿度及介质的水份有时对反应也会产生相当大的影响,尤其是在以 FeCl_3 , AlCl_3 等易吸潮的氧化剂反应中,水的贡献应充分考虑.

3 聚吡咯的结构

吡咯的聚合反应可简单用下式表示



式(5)右边即聚吡咯.由于它是一种不溶于任何溶剂又不熔融的聚合物,因此,它的化学结构至今没有被确认.不过人们已经确认了低分子量聚吡咯的化学结构.^[6]式(I)、(II)为在硫酸氧化剂氧化聚合得到的三聚、四聚体.经研究认为:低分子量PPY通常具有水合结构.吡咯环与环之间以 α 位或 β 位连接,在末端的吡咯环被氧化转变为2-位吡咯烷酮结构.



对于用 H_2SO_4 为氧化剂得到的PPY,经元素分析显示的结果为: $\text{C}_{4.0}\text{H}_{6.3}\text{N}_{0.8}\text{O}_{0.8}$ (以4个C为基准).这里H与C之比为6.3:4.0,它大于吡咯单体中的H/C(5:4),这说明PPY中不全是单体的直链形连接,它应具有与式(I)、(II)相类似的饱和的吡咯烷或吡咯烷酮结构.但是,有人^[7]在以 I_2 和 FeCl_3 为氧化剂的反应中,得到的结构为: $\text{C}_{4.1\sim 4.5}\text{H}_{2.6\sim 8.6}\text{N}_{1.0}\text{O}_{0.95\sim 1.2}$ (N

为标准),而且产物的 C、H、O、N 的比例随反应条件的变化也可能发生改变. 因此,聚吡咯的化学结构仍难于确定.

聚吡咯的红外光谱^[7]表明:在 1610,1510 及 1440 cm^{-1} 处为吡咯环的伸缩振动吸收;而在 1700 cm^{-1} 处为吡咯各处酮上 C=O 的吸收;在 3400 及 2900 cm^{-1} 处为 NH 及 CH 的伸缩振动吸收. 除此之外, M. P. Pepaoli^[8]认为,聚吡咯在 1540,1180,1050,900 和 720 cm^{-1} 处的吸收带应是它的特征吸收.

聚吡咯的其它结构,如晶态结构、表面结构等,毕先同等人^[9]采用 X 射线衍射图及扫描电子显微镜等手段对之进行表征.

4 聚吡咯与其它聚合物的复合

由于聚吡咯的不溶不熔性,通常人们得到的产品一般是一些不易加工成型的粉末,不利于开发应用. 为此,人们设法把聚吡咯与其它热塑性聚合物复合,制备复合导电材料,这样往往能制得力学性能及导电性能兼顾的导电材料.

4.1 制备方法

聚吡咯复合导电材料的制备一般是这样进行的^[2]:首先把氧化剂包于聚合物内,制成所需的形状如薄膜,然后把它置于吡咯气氛中,经一定时间,吡咯在聚合物表面聚合并形成导电薄层. 本法操作简单易行,可大面积制备;而且吡咯的利用率高. 但由于氧化剂大量包于聚合物内部,不但是一种浪费,还因它的填充作用,使原聚合物的一些力学性能下降. 另外本法只是使材料表面产生导电性,因此,只适用于薄膜、纤维等一类导电材料的制备.

有人^[2]把上述方法稍加改进,先把单体而不是氧化剂通过溶胀,进入聚合物内部,而后置于氧化剂气氛中,同样能得到聚吡咯复合导电材料. 该法所得导电层在聚合物内部,因此较为稳定,且它可避免氧化剂的大量浪费. 但是,要使吡咯及氧化剂都通过溶胀等法充分进入聚合物内部并达到理想的效果,在操作上仍有许多问题,如溶胀时间如何控制,怎样使氧化剂(掺杂剂)与聚吡咯达到理想的比例? 另外,还存在如何克服聚合物内的吡咯单体向外转移等问题.

4.2 复合导电材料的导电性

用上述方法制备的复合导电材料的导电性主要取决于聚吡咯层的导电性,而聚吡咯层的导电性主要与聚吡咯在体系中的致密程度以及聚吡咯是否掺杂良好等因素有关. 因此,氧化剂(掺杂剂)用量、聚合反应时间、反应温度以及掺杂剂与吡咯的掺杂条件等对复合材料的导电性都有明显的影响.

吡咯的蒸汽法聚合是很典型的聚合反应,近年来对它的研究相当活跃. N. V. BHAT^[10]详细考察了把包有 FeCl_3 的 PAN 薄膜置于吡咯蒸汽中的反应情况. 随着反应时间的延长,材料的导电性能明显提高,但到了一定时间后,时间的继续延长对材料的导电性便影响不大了,有时反而下降. 研究认为:这是由于聚吡咯层厚度增加后,得不到 FeCl_3 的充分掺杂之故. N. V. BHAT 采用扫描电镜观察到聚吡咯的厚层结构及反应后期的表面松散结构,证实了他的观点.

据报导,这类复合导电膜中导电聚吡咯的重量百分数仅为 5% 左右,但其电导率已相当可观. 日本的宫田等^[11]制备的聚乙烯醇-聚吡咯复合膜,电导率达 $10\text{s} \cdot \text{cm}^{-1}$,可见光透过率在

550 nm 处可达 80%~95%。我国的陈雨萍等^[1]用 FeCl_3 作氧化剂,使吡咯与大部分商品聚合物复合得到了具有良好电导性的复合材料。毕先同等^[1]用吡咯与聚氨酯复合得到的复合膜电导率竟高达 $16 \text{ s} \cdot \text{cm}^{-1}$,这是一种很有前途的方法。

5 结束语

最近 Wudl 和 Heeger 研究小组^[11]发现:在聚吡咯环的 3 位上通过化学反应接上烷基磺酸盐,得到 3-烷基磺酸盐取代聚吡咯,或将 3 位烷基磺酸取代吡咯聚合得到聚 3-烷基磺酸取代吡咯。这种聚合物一改原来不溶不熔的性质,成为具有水溶性自掺杂特性的导电聚合物。这一类聚合物很容易用其水溶液在各种基质上浇注成膜,无疑给加工带来了极大的方便。所谓自掺杂性质,即取代吡咯上取代基:烷基磺酸(盐)本身即是聚吡咯的掺杂剂,完全可避免外加掺杂剂带来的许多问题。它给导电高分子材料应用开发带来了极大的希望。

参 考 文 献

- 1 曹 镛. 导电性聚合物化学的进展, 高分子通报, 1988, (1): 25~31
- 2 雀部博之编. 导电高分子材料. 曹镛等译. 北京: 科学出版社, 1989. 387~422
- 3 Kang E I, Tan T C, Neoh K G, et al. Halogen-induced charge transfer polymerization of pyrrole in aqueous media. *Polymer*, 1986, (27): 1958~1962
- 4 敬 松. 导电聚合物的大量合成, 化工新型材料, 1991, (5): 25~28
- 5 钱人元. 导电高分子的分子设计问题, 高分子通报, 1991, (2): 65~71
- 6 Satmon M. A chemical route to pyrrole polymer films *J. Polym. Sci. Polym. Lett. ed.*, 1982, (20): 187~193
- 7 Miinstedt H. Properties of polypyrroles treated with base and acid. *Polymer*, 1986, (27): 899~904
- 8 Depaoli M A, Waltaman R J. An electrically conductive plastic composite derived from polypyrrole and poly (vinyl chloride) *Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, 1985, (23): 1687~1692
- 9 毕先同, 姚幼新, 钱人元, 聚吡咯的研究. 高分子通讯, 1985, (6): 445~451
- 10 Bhat N V., Subdaresan E. Investigation of structure of polyacrylonitrile-polypyrrole composite film. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1989, (38): 1173~1178
- 11 张自标, 赵 平, 周馨我. 水溶性自掺杂导电高分子. 高分子通报, 1991, (4): 261~264

A Review on the Conductive Polypyrrole Prepared Chemically

Chen Guohua Yan Wenli

(Dept. of Appl. Chem., Huaqiao Univ., 362011, Quanzhou)

Abstract The authors make a review on the recent studies of polypyrrole prepared by chemical method. Emphasis is put upon the progresses in its structure, mechanism of conduction, and the preparation of its composite conducting material.

Keywords chemical method, conductive, polypyrrole