

功能性氮杂环芳胺聚合物的合成及应用^{*}

李新贵 华轶敏 黄美荣

(同济大学材料学院混凝土材料研究国家重点实验室,上海 200092)

摘要 阐述了氮杂环芳胺聚合物的2种合成方法——化学氧化聚合法和电化学氧化聚合法的聚合规律,列出了氮杂环芳胺聚合物的特性,展望了氮杂环芳胺聚合物在二次电池、修饰电极、重金属离子吸附剂、橡胶抗氧化剂等方面的应用前景。

关键词 氮杂环芳胺聚合物 氧化聚合 抗氧化剂 应用

氮杂环芳胺是一类芳香环上含有氮原子的芳香族胺类化合物,其氨基及对位碳原子上的氢可以在氧化剂存在或在电化学氧化下发生脱除,生成氧化缩合产物。由于氮杂环芳胺和苯胺在分子结构上的相似性,氮杂环芳胺聚合物具有和聚苯胺类似的良好导电性。另一方面,保留在氮杂环芳胺聚合物中的芳香氮是一个潜在的氧化还原活性点,可赋予聚合物多种特异性能。例如因与氨基氮原子和芳香氮原子形成五元环或配位体而对重金属离子具有螯合或配位吸附功能^[1]。因而氮杂环芳胺聚合物是很有发展潜力的一类多功能聚合物,作为一种潜在的工程塑料及功能材料,可望广泛应用于能源、化工、冶金、医药卫生等领域。

1 氮杂环芳胺聚合物的合成

1.1 化学氧化聚合法

化学氧化聚合法是获得氮杂环芳胺聚合物的常用方法之一。可用于氮杂环芳胺化学氧化聚合的酸性介质有盐酸、硫酸、丙烯酸、冰乙酸等。在盐酸和硫酸等强酸介质中,可得到高产率和高特性粘数、主要为“头-尾”联接结构的氮杂环芳胺聚合物^[2]。而冰乙酸是高温下制备氮杂环芳胺聚合物的首选介质^[3]。

化学氧化聚合法常用的氧化剂有过硫酸铵、过硫酸钾、氯化铁、过氧化氢等。此外,也有使用复合氧化剂的,如过氧化氢/过硫酸铵等。由于过硫酸盐具有较强的氧化能力,可用于制备高产率和高特性粘数的氮杂环芳胺聚合物。对于氧化能力较弱的氯化铁和过氧化氢,与过硫酸盐形成复合氧化剂,可有效提高氮杂环芳胺聚合物的产率和特性粘数。

氮杂环芳胺化学氧化聚合的时间通常控制在10 h左右,得到的聚合物具有较高的特性粘数和产率。如果聚合时间太短,得到的聚合物虽然产率尚可,但在反应初期生成的低聚物会在酸性介质中发

生降解而残留在聚合物中,不利于制备高分子量的氮杂环芳胺聚合物。

除此之外,聚合温度、氧化剂用量和共聚单体配比对氮杂环芳胺化学氧化聚合也有影响。一般来说,低温和较少的氧化剂用量均有利于制备高分子量的氮杂环芳胺聚合物。当氮杂环芳胺与其它单体共聚时,加入10% (摩尔) 的氮杂环芳胺可得到产率和特性粘数最高的共聚物,进一步提高氮杂环芳胺的配比,反而会产生阻聚作用,显著降低共聚物的产率和特性粘数。

笔者合成了(8- 喹胺/甲氧苯胺) 共聚物,并研究了各类聚合条件对共聚反应的影响。结果表明,与其它的氮杂环芳胺聚合反应一样,较低的聚合温度、较少的氧化剂用量及强酸介质均有利于得到较高特性粘数的(8- 喹胺/甲氧苯胺) 共聚物。

1.2 电化学氧化聚合法

氮杂环芳胺的电化学氧化聚合法有循环伏安法^[4~7]、恒电位法^[5,8]和电位阶跃法^[8]等,其中最普遍采用的是循环伏安法。无论使用何种电化学氧化聚合法,都必须在含有支持电解质的氮杂环芳胺水溶液或非质子性有机溶液中进行,聚合时一般采用三电极体系。乙腈是常用的非质子性溶剂,电极材料普遍采用铂和金,也可采用复合于玻璃上的金箔。

在进行氮杂环芳胺电聚合时,应注意选择合适的电极电位。只有在外加电位比单体的氧化电位足够高时,聚合才能发生。电极电位值不同,得到的氮杂环芳胺聚合物的结构也有所不同。实践证明,通过电化学氧化聚合可制得均匀、光滑、致密、与电极附着性良好的氮杂环芳胺聚合物膜,其颜色多为黄色或黄褐色。通常随聚合过程中成膜电量的增加,

^{*} 国家自然科学基金项目(20274030, 20174028)

收稿日期:2003-09-29

聚合物膜的颜色变深、膜厚增加。所以, 欲得到较厚的氮杂环芳胺聚合物膜可适当增加电解时间。

2 氮杂环芳胺聚合物的性能

2.1 溶解性

氮杂环芳胺聚合物虽然具有聚苯胺等芳香族胺类聚合物相似的结构, 但其溶解性要比聚苯胺等好得多。氮杂环芳胺聚合物在 *N*-甲基吡咯烷酮、二甲亚砜中全溶, 在三氟乙酸中大部分溶解, 在氯仿、四氢呋喃等普通溶剂中也能大部分或部分溶解。笔者对氮杂环芳胺聚合物的溶解性研究发现, 其溶解性主要是由分子结构而不是分子量决定的^[3]。共聚单体配比、酸性介质、聚合温度和氧化剂种类对氮杂环芳胺聚合物的溶解性都有影响。

尽管氮杂环芳胺聚合物可以通过原位聚合方法制备以避免熔融或溶液加工过程中遇到的难熔难溶问题, 但是, 良好的溶解性也有利于拓宽氮杂环芳胺聚合物的应用领域^[2,3]。

2.2 热性能

氮杂环芳胺聚合物在氮气中的热分解温度为 500℃左右, 在空气中的热分解温度在 400℃以上。如笔者研究的(2-吡啶胺/苯胺)共聚物, 在共聚投入比为 30/70(摩尔)时, 其在空气中开始发生热分解的温度为 445℃, 最大热分解温度为 540℃。与聚苯胺及其衍生物相比, 氮杂环芳胺聚合物的热分解温度要高 50~100℃, 这表明氮杂环芳胺聚合物的热稳定性较苯胺类聚合物要好。聚吡咯同样是环上带有氮原子的杂环聚合物, 但它在空气中的热分解温度为 250℃左右, 相比之下氮杂环芳胺聚合物的热稳定性比聚吡咯有较大的提高。

3 氮杂环芳胺聚合物的应用

3.1 二次电池

以聚苯胺为代表的导电聚合物, 较多地被用作二次电池的正极材料, 其原理是利用导电聚合物在电极反应过程中掺杂和脱掺杂的可逆性, 实现氧化-还原反应, 完成电池的充放电过程。氮杂环芳胺聚合物具有与聚苯胺相似的结构, 也可用作二次电池的电极材料。

目前, 有研究报道尝试将利用循环伏安法在水溶液中合成的 2-吡啶胺聚合物(P2PA)膜用于二次电池电极材料。通过用 P2PA 膜和锌片组成的水溶液电池进行充放电研究表明, P2PA 在放电中期阶段表现出稳定的电位, 几乎不随时间而变化, 明显优于聚苯胺放电时的电位稳定性, 这对于二次电池材料

而言是极为有意义的指标。因此, P2PA 可望用作平稳放电二次电池的电极材料。遗憾的是, 目前制作的 P2PA 二次电池的容量较小, 仅为 33.8 A·h/kg^[6], 而目前研究较成熟的聚苯胺和锌组成的水性二次电池的容量最高可达 100 A·h/kg。可见, 前者的容量要小得多。随着合成条件和电池结构的改进, 氮杂环芳胺聚合物二次电池容量有望得到提高。

3.2 抗坏血酸测试用修饰电极

大量药物、食品中均含有抗坏血酸这一物质, 因此测定抗坏血酸含量是药物、食品质量检测中的重要步骤之一。近来, 化学修饰电极测定抗坏血酸含量的方法已引起了广大学者的研究兴趣。氮杂环芳胺聚合物膜修饰电极就是其中一类。氮杂环芳胺是一种双官能度单体, 除了氨基外它的芳香环上还带有一个或一个以上的氮原子, 该氮原子能进行氧化还原反应, 因此氮杂环芳胺聚合物膜可用来制备新型电极材料, 它的电催化作用比传统电极强。

目前人们已选用 2-吡啶胺利用电化学循环伏安法制备了 P2PA 膜修饰玻碳电极, 用以测定抗坏血酸含量。该电极膜表面存在高浓度的正离子和芳香氮原子, 与抗坏血酸负离子之间存在静电吸引而使电子在膜中的传递速度加快, 从而对抗坏血酸的电化学氧化具有催化增敏作用。一方面, P2PA 修饰玻碳电极氧化峰电位的降低使其可在较低的工作电位(如 150 mV)下进行测定, 而与抗坏血酸结构相似的电活性物质——多巴胺在此电位下无响应, 这样便很容易地排除了多巴胺对测试的干扰, 保证了抗坏血酸含量的准确测定。另一方面, P2PA 修饰玻碳电极氧化峰电流的增高既提高了测试灵敏度, 又拓宽了检测的下限浓度。加上 P2PA 膜修饰玻碳电极很高的机械、化学和电化学稳定性、较好的重现性, 能较好地满足实际应用需要。用该修饰电极测定维生素 C 片和西红柿汁中的抗坏血酸含量, 测定结果与药典法测定值极为接近, 偏差仅为 1.4% 和 3.1%。

由此可见, 氮杂环芳胺聚合物修饰电极能较准确地测定抗坏血酸含量。利用其它氮杂环芳胺单体制备膜修饰电极, 扩大氮杂环芳胺聚合物膜修饰电极可测物质的种类, 研制性能优异的其它生物传感器, 将是未来研究的方向。

3.3 重金属离子吸附剂

由于氮杂环芳胺螯合树脂对 Pt、Au、Pd、Rh、Ir、

Pr等金属离子具有良好的吸附性和洗脱性,而且对金属离子的吸附具有选择性,因而可用来分离重金属和普通金属,分离富集化学性质相近的金属离子。但是此类氮杂环芳胺螯合树脂对金属离子的吸附速率较低,通常需2.5~34 h才可达到吸附平衡,最长需120 h,大大影响了在实际使用中的生产效率。

近年来合成的(3-三乙氧基硅丙胺/2-吡啶胺)共聚物,即有机硅吡啶胺共聚物,它表现出与氮杂环芳胺螯合树脂相似的离子交换性和络合性。它在盐酸中能吸附重金属离子,且吸附速率相当快,达到吸附平衡的时间仅为20~40 min,极大地提高了使用效率。另外,该有机硅吡啶胺共聚物在较低浓度的金属离子溶液中也有较高的金属离子吸附量,如对金属离子浓度为0.05~0.8 mg/mL的溶液,其静态吸附量为Pt 141 mg/g, Au 134 mg/g, Pd 124 mg/g, Rh 110 mg/g。这对于在污水处理中回收低浓度的重金属离子有重要意义。与氮杂环芳胺螯合树脂相同,该有机硅吡啶胺共聚物所吸附的金属离子也可用酸来洗脱。用6M浓度的HCl即可从有机硅吡啶胺共聚物中释放出吸附的金属离子,在室温下1 mL 6M浓度的HCl中释放量为:Pt 190 μg, Au 120 μg, Pd 90 μg, Rh 35 μg。

尽管目前氮杂环芳胺聚合物用作重金属离子吸附剂的研究不多,但现有的研究已展示出优异的潜在应用价值,加上其操作时无需使用大量有机溶剂,具有简便易行、不污染环境、不影响人体健康等优点,因此,在溶液中微量金属离子的富集、污水处理、重金属离子回收、湿法冶金等领域有着广阔的应用前景。

3.4 橡胶抗氧剂

目前使用的橡胶抗氧剂存在易挥发、易迁移的缺点。增加氧化剂在橡胶中持久性的方法之一就是采用高分子量的抗氧剂,高分子量聚苯胺具有线型结构和高度共轭体系,因而对橡胶有较好的抗氧化和抗辐射效果。氮杂环芳胺聚合物具有和聚苯胺相似的结构,所以也可用作橡胶抗氧剂。

将P2PA加入到配方为丁苯橡胶(SBR)/ZnO/硬脂酸/高耐磨炭黑/工艺油/硫/橡胶硫化促进剂=100/5/1.5/20/3/2/2(份)的SBR中进行硫化后,测得硫化SBR的性能,并与常用抗氧剂聚萘二酸丁二酯(PBN)硫化的SBR进行了对比,结果见表1。从表1可见,添加P2PA硫化SBR与未添加抗氧剂的硫化SBR相比,所得硫化SBR的拉伸强度和断裂伸

长率都分别提高41.1%和17.6%,平衡溶胀率下降12.2%。改性效果明显超过了同样份数的常用抗氧剂PBN。

表 1 加有不同抗氧剂的 SBR 硫化橡胶的性能比较^[9]

性能	项 目	抗氧剂种类和含量		
		无	PBN 1 份	P2PA 1 份
物理力学性能	拉伸强度 /MPa	7.3	9.3	10.3
	断裂伸长率 /%	425	435	500
	平衡溶胀率 /%	490	460	430
152 ℃ 的流变性能	最小扭矩 /dN · m	10.5	11	11.5
	最大扭矩 /dN · m	71.5	78	54
	正硫化时间 /min	26.5	23	25
	焦烧时间 /min	5.5	4	6
	硫化率指数 /min ⁻¹	4.8	5.3	5.3
90 ℃ 的老化性能 (老化处理时间为 0 ~7 d)	拉伸强度保留率 /% (断裂伸长率保留率 /%)	0 d	100(100)	100(100)
		2 d	83(80)	87(87)
		4 d	70(71)	75(75)
		6 d	60(64)	67(70)
		7 d	57(62)	65(70)
				75(76)

进一步在90℃进行热氧老化研究表明,P2PA具有很好的抗氧化性能。添加P2PA的硫化SBR老化后其拉伸强度保留率要比相应未添加抗氧剂的硫化SBR高出9%~18%,且随着老化时间的延长,这种抗氧化性能的改善作用更明显,相应的断裂伸长率也提高了14%~16%。同样,与加有常用抗氧剂PBN的硫化SBR相比,其拉伸强度保留率也提高了5%~11%,相应的断裂伸长率保留率也有所提高。显然,和橡胶工业中广泛采用的抗氧剂PBN相比,P2PA的抗氧化作用更好,且仅加入1份即具有优异的抗氧化性能。

P2PA对硫化SBR的优良抗热老化性能来自其特殊的分子结构,其中的一NH—基团本身就具有一定的还原性,更特别的是,大分子链中存在π共轭结构,使其氧化过程中产生的自由基能够稳定存在。笔者预计,具有类似结构的其它氮杂环芳胺聚合物也具有用作橡胶抗氧剂的潜力,但相对而言,多数氮杂环芳胺单体价格较昂贵,而2-吡啶胺相对要价廉一些,待其化学氧化聚合工艺实现工业化后,相信其生产成本能有所降低,完全适合大规模工业使用。

4 结语

氮杂环芳胺聚合物作为一类特殊的芳香族胺类聚合物已经受到越来越多学者的关注,各类性能优良的氮杂环芳胺聚合物正在不断被合成和尝试加以利用,如用(5-异喹啉胺/苯胺)共聚膜修饰电极来进

行氢醌和苯醌之间的氧化还原转变。然而, 相关研究大多处于基础性探索阶段, 现有的一些应用研究也多集中在与聚苯胺有相似结构的聚吡 α 胺上, 许多合成与应用方面的问题还有待更深入的研究。随着研究的开展, 可以预见, 人们对氮杂环芳胺聚合物的认识将更加深入和完善, 并利用氮杂环芳胺聚合物研制出性能优越的新一代高科技材料。

参考文献

- 1 Belousova L I, Vlasova N N, Pozhidaev Y N, et al. 2-[3-(Triethoxysilyl) propyl] amino} pyridine and derivatives. Russian Journal of General Chemistry, 2001, 71(12): 1879
- 2 Li X G, Huang M R, Pan P, et al. Synthesis and characterization of a soluble terpolymer from pyridylamine aniline and xylydine. Polym Degradation and Stability, 2001, 71: 333
- 3 Huang M R, Li X G, Yang Y L. Oxidative polymerization of *o*-phenylenediamine and pyrimidylamine. Polymer Degradation and Stability, 2001, 71: 31

- 4 El-Rahman H A A, Schultze J W. New quaternized aminoquinoline polymer films—electropolymerization and characterization. J Electroanalytical Chem, 1996, 416: 67
- 5 Wen T C, Chen Y H, Goplan A. Electrochemical synthesis and characterization of a new conducting copolymer having amino isoquinoline units to influence redox characteristics. Materials Chemistry and Physics, 2002, 77: 559
- 6 阙锦晴, 李想, 李永舫. 聚-2-氨基吡 α 电化学合成及其性质. 物理化学学报, 2002, 18(2): 106
- 7 吴婧, 刘国东, 钟桐生, 等. 抗坏血酸在 2-氨基吡 α 修饰电极上的电催化氧化及其应用. 分析科学学报, 2001, 17(6): 456
- 8 Abd El-Rahman H A. Preparation and characterization of conducting copolymer films from 5-aminoquinoline and aniline. J Appl Electrochem, 1997, 27: 1061
- 9 Ismail M N, Abd El Ghaffar M A, Shaffei K A, et al. Some novel polyamines as antioxidants for SBR vulcanizates. Polymer Degradation and Stability, 1999, 63: 377

SYNTHESIS AND APPLICATION OF THE FUNCTIONAL *N*-HETEROCYCLIC AMINE POLYMERS

Li Xingui, Hua Yimin, Huang Meirong

(College of Material Science & Engineering, State Key Laboratory of Concrete Materials Research, Tongji University, Shanghai 200092, China)

ABSTRACT The polymerization regulation of two methods used to synthesize *N*-heterocyclic amine polymers, namely chemically oxidative polymerization and electrochemically oxidative polymerization, is introduced. Their special properties are also mentioned. The application prospects of *N*-heterocyclic amine polymers in the rechargeable battery, modified electrode, noble metal ion absorbent and rubber antioxidant is forecast.

KEYWORDS *N*-heterocyclic amine polymer, oxidative polymerization, antioxidant, application

未来 5 年亚太地区 PVC 市场趋紧

亚太地区的 PVC 需求增长出现非常强劲的走势, 未来 5 年, 该地区的 PVC 需求增长有望达到每年 5.5% ~ 6.5% 的速度。这种强劲增长的动力首先来自于中国, 未来 5 年中国将以每年 13% 的增长速度而成为该地区 PVC 市场增长最快的国家。同时韩国和印度也将以每年 7% 和 9% 的速度快速增长, 不过日本却因该国停滞的经济而导致 PVC 需求的增长踌躇而行。

据预测, 未来 5 年亚太地区每年需新增 350 万 ~ 400 万 t 的 PVC 产能才能满足市场的需求。面对如此巨大的商机, 亚太地区乃至全球各 PVC 生产商纷纷通过对现有装置的扩能改造或在该地区新建 PVC 装置来满足 PVC 需求的强劲增长。不过据统计, 该地区未来 5 年新增的 PVC 产能仅为 350 万 t/a。新增产能小于市场需求的增长, 因此这一时期该地区的 PVC 供求关系将趋紧。

为了满足 PVC 市场需求的增长, 亚太地区每年需新增 210 万 t 的氯气生产能力, 但是按亚太地区目前的状况来看, 每年只能新增 59 万 t 的氯气产能, 另外中东每年将新增 42 万 t 的氯气产能专门供应亚太市场, 因此该地区氯气产能的缺口将还有 110 万 t/a。

(中化)

高强度 PTS 全塑钢托辊投放市场

一种广泛应用于采矿、建材、电力等行业输送机械使用的具有高耐磨、抗腐蚀、高抗冲性能的 PTS 全塑钢托辊, 日前在河北景县兴华金属橡胶塑料制品厂研制开发成功。

近年来, 随着我国矿山输送机械设备的现代化, 其消耗量大的托辊产品, 由于耐磨性能差、使用寿命短而影响效益的发挥。河北景县兴华金属橡胶塑料制品厂与有关科技单位合作, 应用国际上新开发的 PTS 材料配方和独特的生产工艺, 生产出新一代 PTS 高强度全塑钢托辊新产品。

该产品具有抗静电、阻燃性能好、冲击强度高、耐磨损、使用寿命长、转动惯性和节能降耗等优点。经过在矿山、煤矿等行业实际使用证明, 产品在有水作业的环境下, 其耐磨损性是钢托辊的 3 倍; 在低磨损运行情况下, 使用寿命不小于 50 年, 在露天状态下 10 年后其力学性能仍保持 60% 以上, 且耐腐蚀, 一般酸碱对其无腐蚀作用, 可以在各种环境下使用。特别是该产品所具有的特性, 使产品缺口冲击强度达 25 kJ/m², 不产生破裂, 可以在 -20 ~ 50℃ 内正常使用。该产品已先后通过国家化工建材质检中心测试, 各项技术指标优于目前输送机械普遍使用的橡胶、钢质托辊, 有着广阔的推广前景。

(中化)