

# 聚合长链席夫碱盐的合成与性能

熊国宣<sup>1</sup>, 范丛斌<sup>2</sup>, 刘卫军<sup>1</sup>

(1. 核资源与环境教育部重点实验室, 东华理工学院, 江西 南昌 330013;

2. 江西科技师范学院有机功能实验室, 江西 南昌 330013)

**摘要:** 在 0℃ 和弱酸催化下利用乙二醛和乙二胺合成聚合长链席夫碱, 再用 FeCl<sub>3</sub> 掺杂上述中间产物制得聚合长链席夫碱铁盐。阐述了聚合长链席夫碱的合成机理, 分析了合成温度对反应的影响以及掺杂剂用量对产物电导率的影响, 并表征产物的结构与组成。当掺杂剂 FeCl<sub>3</sub> 的用量达到饱和掺杂率时, 该方法制得的聚合长链席夫碱铁盐, 其电导率为 3.02 × 10<sup>-3</sup> S/cm。

**关键词:** 聚合长链席夫碱盐; 合成机理; 掺杂; 电导率

中图分类号: TQ328.8; TM243

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2006)09-0032-03

## Synthesis and properties of polymeric long-chain Schiff base salts

XIONG Guo-xuan<sup>1</sup>, FAN Cong-bin<sup>2</sup>, LIU Wei-jun<sup>1</sup>

(1. Key Laboratory of Nuclear Resources and Environment, the Ministry of Education, East China Institute of Technology,

Nanchang 330013, China; 2. Laboratory of Functional Organic Molecules, Jiangxi Normal College of Science

and Technology, Nanchang 330013, China)

**Abstract:** A polymeric long-chain schiff base ferric salt was prepared by ferric chloride doping polymeric long-chain schiff base which was synthesized from glyoxal and ethylene diamine at 0℃ with weak acid as catalyst. The synthetic mechanism of that schiff base was discussed, and the effects of synthetic temperature on the reaction and adulterant contents on the conductivity of production were analyzed. The structure and composing of production were characterized. The conductivity of synthesized Schiff base can be 3.02 × 10<sup>-3</sup> S/cm after FeCl<sub>3</sub> adulterant content was at a saturated doping rate.

**Key words:** polymeric long-chain schiff base salt; synthetical mechanism; adulteration; conductivity

由于导电高分子材料的特殊结构和优异的物理化学性能使它成为材料科学的研究热点。作为不可替代的新兴基础有机功能材料之一, 导电高分子材料在能源、光电子器件、信息、传感器、分子导线和分子器件, 以及电磁屏蔽、金属防腐和隐形技术上有着广泛的应用前景<sup>[1-3]</sup>。目前有关导电聚合物和视黄基席夫碱及掺杂盐的研究有较多报道<sup>[4-8]</sup>, 而关于聚合长链席夫碱及其盐的研究却不多见。由于共轭链长度对导电高分子材料导电能力有影响, π 电子运动的波函数在沿着分子链方向有较大的电子云密度, 并且随着共轭链长度的增加, 这种趋势更加明显, 导致聚合物电导率的增加<sup>[9]</sup>。因此有必要对聚合长链席夫碱及其盐的合成与性能开展探索性研究。笔者以乙二醛和乙二胺为主要原料, 在低温下合成聚合长链席夫碱, 再用无水氯化铁掺杂制得聚合长链席夫碱铁盐, 表征了产物的结构与组成, 并测试了材料的电导率。

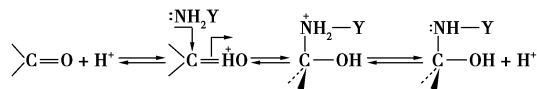
## 1 实验部分

### 1.1 主要试剂与仪器

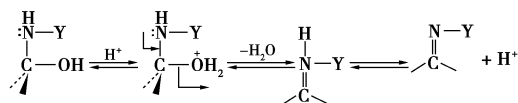
乙二醛、乙二胺、乙酸、无水三氯化铁、乙醇等, 均为分析纯。

IMPACT-410 型红外光谱仪, 美国 Nicolet 公司; JXA-8100 电子探针显微分析仪, 日本电子公司; ZS82 四探针测试仪, 美国; XT4A 显微熔点测定仪, 北京电光科学仪器厂。

### 1.2 合成机理



由于生成的加成物-醇胺不稳定, 很快就失去一分子水, 最后得到的含有 C=N 双键的化合物, 可以表示如下:



收稿日期: 2006-06-10

基金项目: 核资源与环境教育部重点实验室开放基金项目(051105)

作者简介: 熊国宣(1964-), 男, 博士, 教授, 主要从事功能材料的研究, 0794-8258265, gxiong@ecit.edu.cn。



### 2.3 温度对乙二醛和乙二胺合成聚合席夫碱的影响

(1) 由于该反应为聚合放热反应,不能在加热条件下反应,否则会沸腾,乃至爆炸。如果加入速度太快也会有沸腾的危险,但在有冰块的冷凝条件下则可避免,从放热情况可以知道反应还在进行,只是速度较慢。

(2) 两种反应物在加入顺序上对反应体系温度与激烈程度也有较大区别:乙二醛滴加到乙二胺中,滴加完后则是液态物质,反应不是很剧烈,静置 2 天后,有褐色胶状化合物生成,低温干燥得到硬质塑料状物质;而乙二胺的乙醇溶液慢慢滴加到乙二醛中时,反应剧烈,边加入边搅拌,加入完成后,静置 2 ~ 3 h 就有褐色状胶体物生成。

上述分析可知,合成聚合物长链席夫碱的反应剧烈,该反应是在溶液中进行。由于反应开始生成的聚合席夫碱是逐步聚合,也就是在开始的时候生成聚合物的聚合度不是很大。因为在逐步聚合反应中,可以先生成二聚体、三聚体……,一直到后面的多聚体。考虑到该聚合反应的剧烈程度及反应速度等因素,本实验采用在冰水浴条件下,向乙二醛中慢慢滴加乙二胺的乙醇溶液,在反应过程中一边滴加一边搅拌,滴加完毕后,静置得产物。

### 2.4 FeCl<sub>3</sub> 的掺杂量对产物电导率的影响

用无水 FeCl<sub>3</sub> 为掺杂剂,改变掺杂剂的用量,其对产物电导率的影响见表 2。聚合长链席夫碱的电导率仅为  $1.30 \times 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{cm}$ ,导电性能较差,随着掺杂剂 FeCl<sub>3</sub> 用量的增加,产物聚合长链席夫碱铁盐

的电导率明显提高,本实验规模下当其掺杂量超过 0.03 mol 后,聚合长链席夫碱铁盐的电导率提高不明显,这时达到了饱和掺杂率。

表 2 掺杂剂的用量对产物电导率的影响

FeCl <sub>3</sub> 用量/mol	0.01	0.02	0.03	0.04	0.05
电导率/S·cm <sup>-1</sup>	$2.35 \times 10^{-5}$	$1.34 \times 10^{-3}$	$3.02 \times 10^{-3}$	$3.05 \times 10^{-3}$	$3.07 \times 10^{-3}$

### 参考文献

- [1] 王锦成,李光,杨胜林,等.可溶性导电高分子的合成方法[J].化工新型材料,2002,30(1):10-14.
- [2] Stonier R A. Stealth aircraft & technology from World War II to the Gulf [J]. Sampe Journal,1991(7/8):9.
- [3] 付东升,张康助,张强.导电高分子材料研究进展[J].现代塑料加工应用,2004,16(1):55-59.
- [4] Demol F, Marc G. A spectroelectrochemical study of the reduction of a Schiff base cryptand [J]. Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2001,57(8):1611-1619.
- [5] 王少敏,高建平,于九皋,等.视黄基席夫碱盐的合成及其吸波性能[J].应用化学,1999,16(6):42-45.
- [6] Ajithkumar G, Radhakrishnan P K. Yttrium and lanthanide nitrate complexes of 2,3-dimethyl-4-formyl(benz hydrazide)-1-phenyl-3-pyrazoline-5-one[J]. Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry, 2002,32(4):831-842.
- [7] 李春生,李晓常.聚合物光电池的研究[J].化工新型材料,2000,28(8):42-43.
- [8] Sengupta S K, Pandey O P, Sinha A, et al. Lanthanum (III) and praseodymium (III) complexes with macrocyclic ligands containing pendant functional groups[J]. Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials, 2002,45(1/2):37-42.
- [9] 周馨我,张公正,范广裕.功能材料学[M].北京:北京理工大学出版社,2002. ■

## 朗盛公司第二季度收益大幅提高,全年收入预测更加明朗

朗盛集团 2006 年第二季度在中国的产品销售额与 2005 年同期相比显著增长,高达 10%。在第二季度初的 4 月份,朗盛公司的 8 个业务部门在国际橡塑展上全方位展示了它们的专业技术和革新产品,并强调了中国市场对企业发展的战略意义。同时,朗盛在中国无锡新建了高性能工程塑料工厂,第一阶段的产量将达 2 万 t,产量会随市场对高性能聚合物的增长而持续提高。这一系列举措无疑对中国市场产生了积极的影响。

在全球业务范围内,朗盛集团第二季度实现收益大幅度增长,全年收入预测更为明朗。目前,该公司预计 2006 年的常规业务范围内的利税及折旧前收入将为 6.6 亿~6.8 亿欧元,

2006 年第二季度的常规业务范围内的利税及折旧前收入与去年同期的 1.63 亿欧元相比增长了 23.3%,达

到 2.01 亿欧元。常规业务范围内的利税和折旧前收入边际率从去年同期的 8.8% 增长到 11.5%,利税前收益 (EBIT) 提高了 64.9%,达到 1.27 亿欧元(去年同期为 7 700 万欧元)。销售额从去年同期的 18.59 亿欧元减少为 17.51 亿欧元,下降了 5.8%,在公司的预料之内,其主要原因是公司出售了合成纤维和造纸化学品业务部门以及莱茵化学 (iSL-Chemie) 子公司。经过调整的产品整体销售额与去年同期持平。

净收入与去年同期的 2 400 万欧元相比增长了 2 倍多,达到 7 700 万欧元。朗盛董事会主席贺德满博士 (Dr. Axel C. Heitmann) 表示:“我们重点关注高创收业务。此外,事实表明,我们企业重组的见效之快超过了我们的预期,这些都对我们的业绩产生了有利的影响”。(杨)