

文章编号: 1006-3471(2004)02-0205-05

聚间甲氧基苯胺的结构及其氧化还原活性研究

何云游¹, 许一婷¹, 戴李宗^{*1}, Gal Jean-Yves², 吴辉煌¹

(1. 厦门大学化学化工学院, 固体表面物理化学国家重点实验室, 福建 厦门 361005;

2. 法国国家科研中心水科学研究所, 蒙彼利埃 II 大学, 蒙彼利埃 34095)

摘要: 应用循环伏安法研究经 HCl、TSA 和 HClO₄ 等不同酸掺杂的聚间甲氧基苯胺 (PmMAN) 的电化学活性. 结果表明, HClO₄ 是合成 PmMAN 的最佳酸介质, 在此介质中得到的聚合产物具有良好的氧化还原活性. FT-IR, SEM 和 XRD 测试分别说明, 酸根离子作为抗衡阴离子嵌入 PmMAN 分子链, 并对聚合物的氧化还原活性有较大影响; PmMAN 表现出典型的高分子晶体性质, 符合单斜晶系的特征.

关键词: 聚间甲氧基苯胺; 氧化还原活性; 聚合物结构

中图分类号: O 657

文献标识码: A

取代和掺杂是提高聚苯胺可加工性的有效手段^[1]. Cattarin 等^[2]采用电化学聚合法合成了多种具有给电子基或吸电子基的环取代聚苯胺衍生物 (如邻甲基苯胺、邻氯苯胺、邻甲氧基苯胺), 且认为只有邻位取代的苯胺易于聚合, 而间位取代基的存在不利于自由基阳离子进攻 NH₂ 基的对位, 以致分子链无法延长. Gazotti Jr 采用化学法合成了聚邻甲氧基苯胺, 并对其性能进行了广泛的研究, 表明该聚合物具有优良的电致变色效应^[3,4]和热稳定性^[5], 其光对比度较之现今大多数的电致变色材料约大 40%. 作者认为, 间甲氧基苯胺分子中含有强推电子效应的甲氧基, 使得苯环邻对位电子云密度增大; 况且, 其推电子效应大于空间位阻效应, 存在着发生聚合反应的可能. 实验发现, 若采用 HClO₄ 作为合成间甲氧基苯胺聚合物 (PmMAN) 介质, 当引发剂与单体的比值 ([APS]/[M]) 为 1.1 左右时, 相应的转化率可达到 51%, 此说明在一定条件下间位取代甲氧基苯胺的化学聚合是可行的. 掺杂质子酸的抗衡阴离子对苯胺聚合反应速率、产物的聚集态结构和电导率等的影响已有讨论^[6,7]. 本文着重探讨该聚合物的结构及其氧化还原活性, 以及 HCl、TSA 和 HClO₄ 等不同酸介质的影响. 有关此方面研究迄今尚未见报道.

收稿日期: 2003-12-17, 修订日期: 2004-01-09

* 通讯联系人, Tel: (86-592) 2186178, Email: lzdai@xmu.edu.cn

中 - 法先进研究计划 (PRA-E0107), 福建科技重点项目 (2002J027), 厦门市技术创新项目 (3502Z20021049), 福建省自然科学基金 (E0310003) 资助

1 实验方法

1.1 PmMAN 的化学合成

间甲氧基苯胺(mMAN)预先在氮气保护下蒸馏,收集 185 ~ 190 ℃ 馏分,密度(ρ)为 1.098 ~ 1.104 g/cm³. 聚合反应在三颈瓶中进行,冰浴,以过硫酸铵(APS)为氧化剂,CoSO₄为催化剂,[mMAN] = [APS] = 0.1 mol/L,分别以 1 mol/L HCl、1 mol/L TSA 或 1 mol/L HClO₄作聚合介质,持续搅拌反应 12 h,然后于 5 ℃ 下(冰箱中)静置反应 24 h,即得以 HCl 或 TSA 或 HClO₄掺杂的 PmMAN,分别标记为 PmMAN(HCl)、PmMAN(TSA)、PmMAN(HClO₄). 以上各产物用去离子水、乙醇反复洗涤至滤液无色、pH = 7,移入真空干燥箱中室温干燥 48 h. 部分 PmMAN(HClO₄)置于 25 %氨水中,持续搅拌 48 h,抽滤,用去离子水洗至中性,得本征态 PmMAN(ud).

1.2 聚合物膜修饰电极的制备及循环伏安(CV)测试

采用“滴涂法”制备 PmMAN 膜修饰电极:将聚合物溶于 DMF 中,配成 3 mg/mL 的溶液,取一定量涂覆于铂盘电极表面,于红外快速烘箱内焙烘 15 min,即得聚合物膜修饰电极,电极表面聚合物量为 0.5 mg/cm².

电化学实验采用单室电解池,工作电极是聚合物膜修饰铂(Pt)盘电极,213 型铂电极为辅助电极,饱和甘汞电极(SCE)为参比电极,文中电位值均相对于 SCE. 循环伏安(CV)测试使用 CHI660 电化学综合测定仪,由附属的计算机软件采集和处理实验数据.

1.3 结构和形态表征

PmMAN 红外光谱测试使用 Nicolet 傅里叶变换红外光谱仪(美国),KBr 压片法,波数 400 ~ 4000 cm⁻¹,形态表征用 HITASHI S-520 型扫描电子显微镜(SEM)(日本),由 Rigaku Rotaflex D/max-c 转靶粉末衍射仪(日本)测定 PmMAN 的晶体结构,CuK_α射线,管压 40 kV,管电流 30 mA,石墨单色器,扫描速率为 8°/min.

2 结果与讨论

2.1 不同酸掺杂对 PmMAN 氧化还原活性的影响

图 1 是不同酸掺杂的 PmMAN 于 1.0 mol/L HClO₄介质中的循环伏安图. 如图,PmMAN(HClO₄)具有明显的两对氧化还原峰,峰电位分别在 0.17 V/0.10 V 和 0.48 V/0.35 V 处,各对应于完全还原态(L)/半氧化态(E)、半氧化态(E)/完全氧化态(P)的转变;但对 PmMAN(HCl)、PmMAN(TSA)和本征态 PmMAN(ud),则均不表现出明显的氧化还原活性. 由此可见,以 HClO₄作(mMAN)聚合介质时,有利于获得电化学活性优良的聚合物. 将去掺杂的聚合物用 1.0 mol/L HClO₄进行再次掺杂,其循环伏安曲线也不出现两对氧化还原峰,这可能是因为 ClO₄⁻在聚合物表面的吸附能力很差^[6]. 所以当本征态 PmMAN 重新用 HClO₄掺杂时,抗衡阴离子难与分子链有效地结合. 换言之,HClO₄同步掺杂有利于 ClO₄⁻与 PmMAN 有效结合,从而获得优良的电化学活性.

图 2 示出,当以 HClO₄作聚合介质时,[APS]/[M]比值对聚合产物 CV 曲线的影响. 如图可见,两组氧化峰或还原峰的峰电流比值 j_p / j_p 均随引发剂用量的增加而减小(表 1),这是

由于氧化剂浓度增大将导致聚合物分子链中醌环的含量增多,而完全还原态(L)和完全氧化态(P)的聚合物又均为绝缘体,从而高分子量的半氧化(p)/还原态(E)聚合物是获得优良电化学活性的基础.

表 1 引发剂与单体比值($[APS]/[M]$)对合成产物的氧化还原峰电流的影响

Tab. 1 Effect of $[APS]/[M]$ on the redox peak currents of PmMAN

$[APS]/[M]$	Oxidative peak	Reductive peak
	j_p / j_p	j_p / j_p
0.6	3.64	0.734
0.8	3.04	0.534
1.0	2.90	0.498
1.2	3.04	0.487
1.4	2.55	0.474

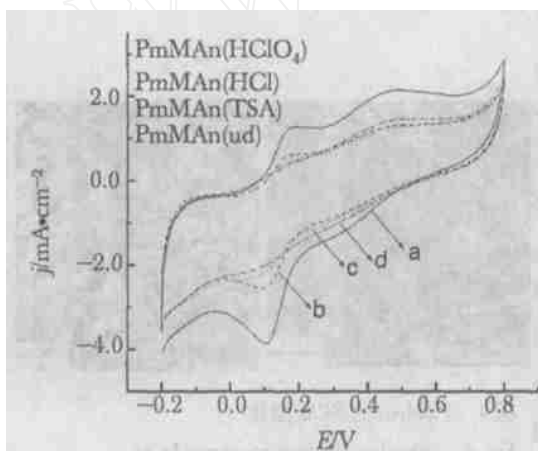


图 1 不同酸介质中合成的 PmMAN 在 1 mol/L $HClO_4$ 介质中的循环伏安图

Fig. 1 Voltammetric curves of PmMAN prepared with different acidic medium in $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $HClO_4$ solution

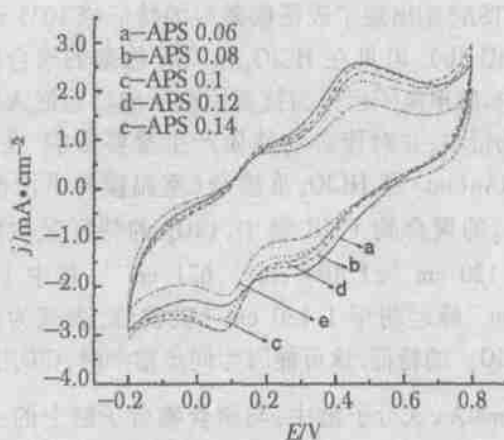


图 2 1 mol/L $HClO_4$ 介质中不同 $[APS]/[M]$ 比例对合成产物 CV 谱的影响

Fig. 2 Effect of $[APS]/[M]$ ratio on voltammetric curves of PmMAN 1.0 mol/L $HClO_4$ medium

实验还表明 PmMAN($HClO_4$) 的 CV 曲线不因酸溶液的不同而出现明显的变化,这是由于嵌入 PmMAN 大分子链中的 ClO_4^- 不易与电解液中的抗衡阴离子(SO_4^{2-} 、 Cl^- 、 ClO_4^-) 发生交换反应,因此介质对其氧化还原性质影响很小. 该结论与 L Duic^[7]就不同酸介质对苯胺电聚合及产物氧化还原性质影响的研究结果相一致.

2.2 不同酸掺杂 PmMAN 的红外光谱

图 3 示出,本征态 PmMAN (ud) 的 FTIR 谱出

现以下谱带: $3\ 352\text{ cm}^{-1}$ (N—H 伸缩振动); $2\ 936\text{ cm}^{-1}$ 、 $2\ 829\text{ cm}^{-1}$ (C—H, —CH₃); $1\ 607\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\ 494\text{ cm}^{-1}$ 分别是醌式结构 $\text{N}=\text{Q}=\text{N}$ 和苯式结构 $\text{N}-\text{B}-\text{N}$ 的特征吸收振动峰; $1\ 256\text{ cm}^{-1}$ 、 $1\ 207\text{ cm}^{-1}$ 为 $=\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 的对称与反对称伸缩振动; $1\ 031\text{ cm}^{-1}$ 为 C—N—伸缩振动; 832 cm^{-1} 、 $1\ 159\text{ cm}^{-1}$ 是苯环面内面外弯曲振动特征吸收峰. 又据图 3, 对不同质子酸掺杂的 PmMAN, 其 FTIR 谱的特征吸收峰虽很相似, 但也有所差别. 例如, PmMAN (HClO₄) 出现了表征 ClO₄⁻ 的特征振动的吸收峰 $1\ 121\text{ cm}^{-1}$ 、 $1\ 108\text{ cm}^{-1}$ 、 621 cm^{-1} , 且 $1\ 108\text{ cm}^{-1}$ 和 621 cm^{-1} 峰强且宽(图 3a). PmMAN (TSA) 则出现了表征磺酸根的特征峰 $1\ 033\text{ cm}^{-1}$ (图 3b). 可见在 HClO₄ 和 TSA 掺杂的聚合反应中, 酸根离子已作为抗衡阴离子成功地嵌入聚合物链中, 并对聚合物性质产生重要影响. 在 PmMAN (ud) 经 HClO₄ 重掺杂(室温搅拌下浸泡 48 h) 的聚合物 FTIR 谱中, ClO₄⁻ 的特征吸收峰为 $1\ 120\text{ cm}^{-1}$ 、 $1\ 104\text{ cm}^{-1}$ 、 621 cm^{-1} , 其中 $1\ 104\text{ cm}^{-1}$ 峰远弱于 $1\ 120\text{ cm}^{-1}$ 吸收峰, 表现为自由 ClO₄⁻ 的特征. 这可能因为同步掺杂时, ClO₄⁻ 嵌入 PmMAN 大分子链中, 与聚合物分子链上的 $-\text{NH}^+=$ 结合, 导致 $1\ 104\text{ cm}^{-1}$ 峰蓝移至 $1\ 108\text{ cm}^{-1}$, 且峰强度增加、峰宽变大, 同时 621 cm^{-1} 峰也增强. 进一步证明了同步掺杂时 ClO₄⁻ 作为抗衡阴离子, 与大分子链产生了有效结合, 而重掺杂时 ClO₄⁻ 仅游离在分子链外, 无法改善聚合物的氧化还原行为.

2.3 PmMAN 的结晶性

由于 PmMAN 主链上带有柔性的甲氧基, 其位阻比较小, 大分子链的共平面性较好, 且甲氧基上的氧易与 N 上 H 形成分子内或分子间氢键, 从而表现为较好的结晶性. 图 4 为经 HCl 掺杂和未掺杂的 PmMAN 的 SEM 照片, 可以看出, 掺杂后的聚合物结晶度大大提高, 呈明显的放射状结晶(图 4a), 这是因为聚合物内形成了聚半醌式自由基阳离子, 分子链间的相互排斥提高了分子链的有序性.

XRD 分析也表明, PmMAN(d) 的结晶较为完善, 表现出典型的高分子晶体性质. 根据谱图显示的 20 条衍射线进行计算机指标化运算, 表明该聚合物符合单斜晶系的特征, 相应的晶胞

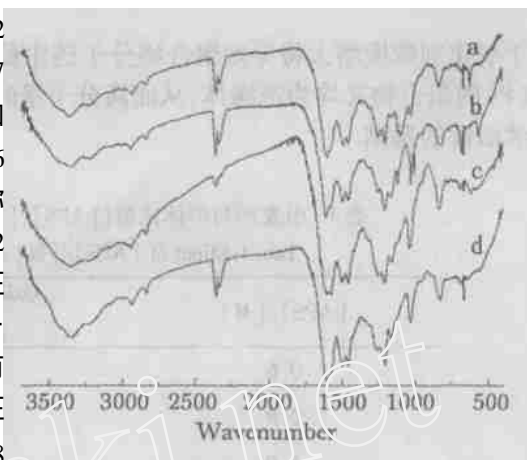


图 3 不同酸介质中合成 PmMAN 的红外谱图

Fig. 3 FTIR spectra of PmMAN prepared with different acidic medium a) HClO₄, b) TSA, c) HCl, d) ud

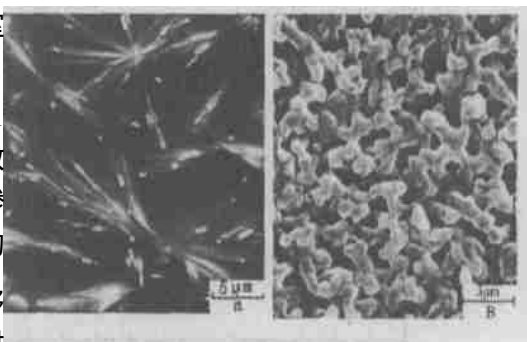


图 4 PmMAN 的 SEM 照片

Fig. 4 Scanning electron micrographs of PmMAN film
a) proton-doping, b) intrinsic

参数分别为 $a = 1.9436 \text{ nm}$ 、 $b = 0.6036 \text{ nm}$ 、 $c = 1.2250 \text{ nm}$ ， $\alpha = 120.0^\circ$ ， $\beta = \gamma = 90.0^\circ$

Structures and Redox Activities of Poly(*m*-methoxyaniline)

HE Yun-you¹, XU Yi-ting¹, DAI Li-zong^{*1}, Gal Jean-yves², Wu Hui-huang¹

(1. *Chemistry and Chemical Engineering College, State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surfaces, Xiamen University, Xiamen 361005, China,*

2. *UMR Laboratory Hydrosiences. Maison des Sciences de l'Eau de Montpellier. Universit  Montpellier II. Cedex 05 Montpellier 34095, France*)

Abstract: Poly(*m*-methoxyaniline), PmMAN, was prepared in the presence of HCl, *p*-toluene-sulfonic acid and perchloric acid. By using cyclic voltammetry, the effect of different acid dopant on electrochemical activities of PmMAN was studied. The results showed that perchloric acid is the best acid to prepare PmMAN with good electrochemical activities. The FTIR spectra indicate that the acid radical anions have embedded into PmMAN molecular chain as counter-ion during synthetic process, and this greatly influences the redox activities of PmMAN. SEM and XRD measurements illustrate that PmMAN is characterized by its typical molecular crystalline being monoclinic.

Key words: Poly(*m*-methoxyaniline), Electrochemical properties, Polymer structures

References:

- [1] Gazotti Jr W A, Faez R, De Paoli M A. High yield preparation of a soluble polyaniline derivative[J]. *Synthetic Metals*, 1996, 80: 263~269.
- [2] Cattarin S, Doubova L, Mengoli G, et al. Electrosynthesis and properties of ring-substituted polyaniline[J]. *Electrochimica Acta*, 1988, 33(8): 1077~1084.
- [3] Gazotti Jr W A, Faez R, De Paoli M A. Electrochemical, electrochromic and photoelectrochemical behavior of a highly soluble polyaniline derivative: poly(σ -methoxyaniline) doped with functionalized organic acids[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1996, 415: 107~113.
- [4] Gazotti Jr W A, Jannini M J D, Cordoba de Torresi S I, et al. Influence of dopant, pH and potential on the spectral changes of poly(σ -methoxyaniline): relationship with the redox processes[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1997, 440: 193~199.
- [5] Laridjani M, Pouget J P, Scherr E M, et al. Amorphous - the relationship between Amorphous and crystalline order: 1. The structural origin of memory effects in polyaniline[J]. *Macromolecules*, 1992, 25: 4106~4113.
- [6] Duic L, Mandic Z. Counter-ion and pH effect on the electrochemical synthesis of polyaniline[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1992, 335: 207~221.
- [7] Duic L, Mandic Z, Kovacek F. The effect of supporting electrolyte on the electrochemical synthesis, morphology, and conductivity of polyaniline[J]. *Journal of Polymer Science, Part A*, 1994, 32: 105~111.