中 国 科 学
1992年5月 B 辑 第5期

不同氧化程度聚邻甲苯胺的合成与表征*

王利祥 景遐斌 王佛松
（中国科学院长春应用化学研究所高分子物理开放实验室，长春 130022）

摘 要

本文通过对普通聚邻甲苯胺的氧化和还原，首次合成了全氧化型、全还原型及不同氧化程度的聚邻甲苯胺，并用 IR，^{13}C-NMR，SEM 和元素分析等手段进行了确切表征．结果表明，普通聚邻甲苯胺链中醌亚胺结构单元可被苯肼部分或完全还原为苯二胺结构，制成低氧化程度或全还原型聚合物；碘氧化导致链中醌亚胺单元的增多和苯二胺单元的减少．醌式结构的存在强烈影响聚合物的柔顺性和溶解性，为提高苯胺类聚合物的溶解性可适当降低其醌式含量．

关键词：导电聚合物，聚邻甲苯胺，掺杂

聚苯胺(PAn)是目前导电聚合物领域中较为引人注目的研究对象．关于其合成、结构、性能与应用已进行了大量的研究工作，并取得了一系列重要的研究成果[1—5]．无论用化学法还是电化学法合成的聚苯胺其本征态含有近乎等量的苯二胺和醌亚胺结构单元，因而聚苯胺可看作是两者的共聚物[6]．不同于传统的共聚物材料，聚苯胺中的苯二胺和醌亚胺结构单元可以相互转化，导致它存在不同的氧化态[7]．遗憾的是文献中有关合成不同氧化程度聚苯胺的报道很少[8, 9]，其原因一方面是本征态聚苯胺的溶解性较差，难以进行大分子反应；另一方面是全还原型或全氧化型聚苯胺在空气或水溶液中很不稳定．在以前的工作中，通过控制聚合与后处理条件，我们曾合成了可溶性聚邻甲苯胺[10]，它可完全溶于氯仿、四氢呋喃等有机溶剂中，这就为进行大分子反应创造了有利条件．本文报道了全还原型、全氧化型及不同氧化程度聚邻甲苯胺的化学合成和用 IR，^{13}C-NMR，SEM 和元素分析等手段进行表征的结果．

一、实 验 部 分

1．普通聚邻甲苯胺(C-POT)的合成及处理

可溶性聚邻甲苯胺的合成按文献[10]方法进行．典型反应条件为：邻甲苯胺浓度 0·5mol /L；盐酸浓度 1·0 mol /L；过硫酸铵与邻甲苯胺摩尔比为 1 : 1．所得导电态C-POT 粉末

本文 1991 年 7 月 1 日收到，1991 年 12 月 17 日收到修改稿．
* 国家自然科学基金资助项目．

外观呈黑绿色，电导率为 5.6×10^{-2} S/cm. 用 25% 氨 水反复处理导电态聚合物使掺杂剂完全脱出，可得相应本征态聚合物. 它可完全溶于氯仿、四氢呋喃(THF)、二甲基甲酰胺(DMF)、N-甲基吡咯烷酮(NMP)等有机溶剂.

2. 低氧化程度聚邻甲苯胺(R-POT)的制备

还原反应在装有电磁搅拌的两口瓶内进行. 经抽空、充氮反复处理数次后，在氮气保护下依次加入定量的无水乙醇、本征态 C-POT 粉末和苯肼. 强烈搅拌下室温反应 24h 后，在手套箱内用 G_4 漏斗过滤，然后用无水乙醇反复洗涤直至滤液无色为止. 真空干燥后，所得产物密封于充氮的样品管内.

3. 高氧化程度聚邻甲苯胺(O-POT)的制备

将定量的升华碘加入到本征态 C-POT 的四氢呋喃溶液中，强烈搅拌下室温反应 24h 后，反应产物用 G_4 漏斗过滤，所得沉淀物用 0.5 mol/L 氨水、脱气蒸馏水、无水乙醇分别洗涤. 真空干燥后即得高氧化程度的本征态聚合物. 所有反应均在氮气保护下进行.

4. 最高氧化程度(全氧化型)聚邻甲苯胺(M-POT)的制备

尽管过量的升华碘被加入到本征态 C-POT 的四氢呋喃溶液中，但按实验 3 进行反应也不能获得最高氧化程度聚邻甲苯胺. 全氧化型聚邻甲苯胺的制备是将本征态 C-POT的四氢呋喃溶液涂覆在玻璃载片上. 待溶剂完全挥发掉，将其置于碘的无水乙醇中长时间浸泡，取出后用脱水、去氧的氨气醺，然后用无水乙醇洗涤. 如此反复处理直至薄膜的颜色不变(红色或紫红色)为止. 所有反应和后处理均在手套箱中和氮气保护下进行.

5. 分析测试

采用 KBr 涂膜法，用 DIGILAB FTS-20E 型傅氏变换红外光谱仪测定样品的红外光谱；碳、氢、氮元素的含量用 CARLO ERBA MOD-1106 型元素分析仪测定，燃烧滴定法测定氯元素的含量；用 Varian XL-200 型傅氏变换核磁共振谱仪测试可溶聚合物的 ^{13}C-NMR 谱，频率 50.3 MHz，分辨率 0.2 Hz，90° 脉冲宽度 14 μs；日本电子公司 JXA-840 型扫描电子显微镜用于观测样品的形态结构；标准四探针法测定粉末样品的电导率.

二、结 果 与 讨 论

1. 不同氧化程度聚邻甲苯胺的合成及主要性质

表 1 给出了不同氧化程度本征态聚邻甲苯胺的合成条件及主要性质. 由表可见，本征态 C-POT 的颜色为蓝黑色，经 1.0 mol/L 盐酸掺杂后其电导率为 7.8×10^{-2} S/cm. 这一数值比相同条件下制备的聚苯胺粉末低 2 个数量级，但相应的溶解性明显提高(聚苯胺粉末在四氢呋喃中的可溶百分数约为 43.0%). 显然这是由于环上邻位甲基的空间位阻使高分子主链偏离平面，影响其共轭性和分子链的规整排列所致. 环上甲基的存在虽然在某种程度上牺牲了导电性，但获得了良好的溶解性，这就为进行大分子反应创造了有利条件. 由表 1 结果不难看出，当本征态 C-POT 与碘或苯肼反应后，其性质发生了明显的变化. 还原产物的颜色为浅蓝或浅黄色，经 1.0 mol/L 盐酸掺杂后电导率仅为 3.7×10^{-6} 或 5.6×10^{-8} S/cm，比原始聚合物(C-POT) 处于掺杂态时的电导率低 4—6 个数量级. 实验中还发现，还原产物的溶解性能明显增强，在 THF 中的可溶百分数虽为 100%，与 C-POT 相同，但溶液的浓度大幅度提高，最高溶液浓度可达 10%(W/V).

氧化产物的颜色依据碘量的变化，从蓝黑变为紫红色，但经盐酸掺杂后，其电导率基本不

表1　不同氧化程度聚邻甲苯胺的主要性质

样　品	A/POT*	颜　色	电导率（S/cm）**	可溶百分数（%）***
R_2-POT	3.0	浅黄	5.6×10^{-8}	100
R_1-POT	0.5	浅蓝	3.7×10^{-6}	100
C-POT	0	蓝黑	7.8×10^{-2}	100
O_1-POT	0.25	蓝黑	3.1×10^{-2}	34.3
O_2-POT	0.5	紫蓝	3.4×10^{-2}	27.5
O_3-POT	1.0	紫蓝	5.8×10^{-2}	27.7
O_4-POT	2.0	紫红	1.7×10^{-2}	24.5
O_5-POT	3.0	紫红	8.6×10^{-3}	24.2

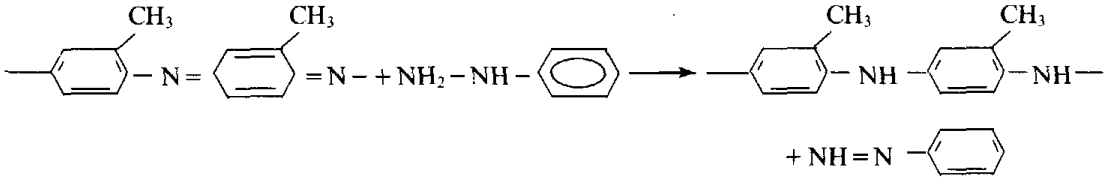
* A/POT 为苯肼(R-POT标记)或碘(O-POT 标记)与 C-POT 的重量比.

** 本征态样品经 1.0 *N* 盐酸掺杂后的电导率.

*** 本征态样品在四氢呋喃中的可溶百分数.

变. 还可看出，经碘氧化后，本征态聚邻甲苯胺的溶解性发生了很大的变化. 所有氧化产物均部分溶于 THF，其可溶百分数随碘用量的增加而下降. 我们认为，本征态 C-POT 经氧化或还原处理后，其性质发生变化的主要原因来自醌式结构的影响.

当本征态 C-POT 与苯肼反应时，链中的醌式(Q)结构可以被还原，形成苯式(B)结构(见下式)，因而由此可制备低氧化态或全还原型聚合物.



将本征态C-POT 的 THF 溶液与碘反应时，链中的 B 式结构可以被氧化形成相应的醌亚胺盐. 随后的氨水反掺杂可以使其相应盐转化为自由胺形式. 氧化——反掺杂的共同作用相当于将链中的 B 式结构部分转化为 Q 式结构. Q 式结构含量的增加，使分子链变得刚硬，因而其本征态的溶解性降低.

2. 不同氧化程度聚邻甲苯胺的表征

(1)元素分析　表2给出了样品的元素分析结果. 由表可见，碳和氮两元素的含量基本不变，而氢元素的含量强烈依赖于样品的制备条件. 随着苯肼用量的增大，氢元素的含量不断增加. 对于 R_2-POT 样品其组成为 $C_{7.00}H_{6.96}N_{0.94}$，与全还原型聚邻甲苯胺的理论组成($C_{7.00}H_{7.00}N$)十分相近. 相反，碘用量的增大导致氢含量的降低. 所有氧化产物的组成均介于 C-POT($C_{7.00}H_{6.49}N_{0.94}$)和 O_5-POT($C_{7.00}H_{6.12}N_{0.98}$)之间. 即样品的制备条件不同，C/H 摩尔比不同，意味着氧化程度不同.

值得强调指出的是，过量碘加入到本征态 C-POT 的 THF 溶液中，所得本征态样品的组成与 O_5-POT 相近，即按此方法提高氧化程度是有限的. 这是由于碘氧化 C-POT 形成的胺盐不溶于 THF，不断从反应体系中沉淀下来，使得过量的碘难以与胺盐中的苯二胺单元反应，使其全部转化为醌亚胺结构. 因此，碘与 C-POT 溶液的一步反应不能制备出具有最高氧化程度(全氧化型)的聚合物.

表 2 不同氧化程度聚邻甲苯胺的元素分析

样 品	元素含量 (%)			组 成 *
	C	H	N	
R_2-POT	78.15	6.45	12.30	$C_{7.00}H_{6.96}N_{0.94}$
R_1-POT	78.18	6.28	12.50	$C_{7.00}H_{6.78}N_{0.96}$
C-POT	78.20	6.01	12.20	$C_{7.00}H_{6.49}N_{0.94}$
O_1-POT	77.89	5.88	12.46	$C_{7.00}H_{6.37}N_{0.96}$
O_2-POT	77.03	5.73	12.58	$C_{7.00}H_{6.28}N_{0.97}$
O_3-POT	77.35	5.68	12.50	$C_{7.00}H_{6.20}N_{0.97}$
O_4-POT	77.28	5.64	12.62	$C_{7.00}H_{6.16}N_{0.98}$
O_5-POT	77.22	5.60	12.55	$C_{7.00}H_{6.12}N_{0.98}$

*所有样品中均含有1.11% 氯元素，组成的氢含量为实测的氢与氯含量的加和.

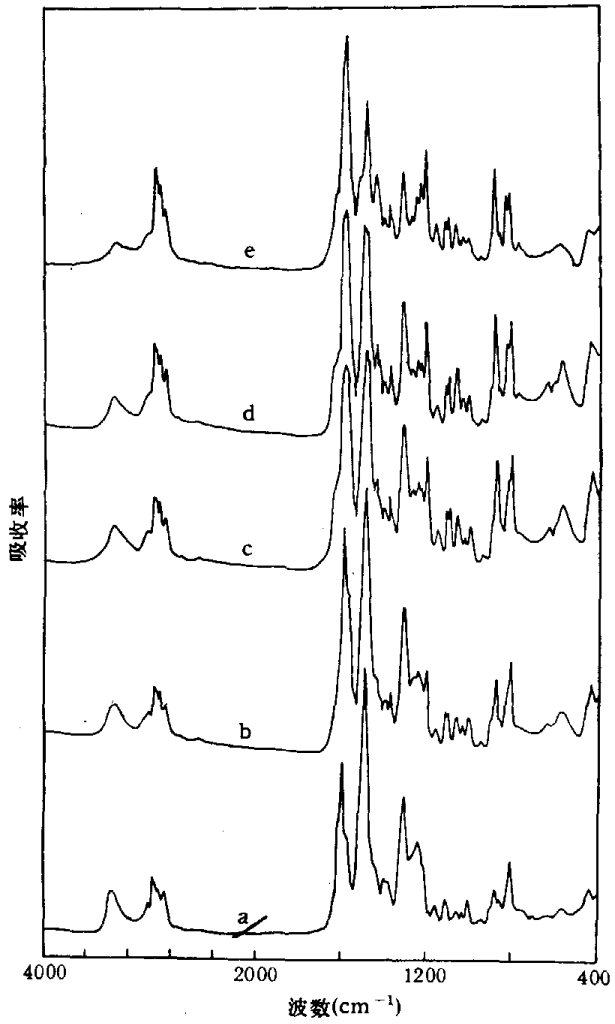


图 1 高氧化程度聚邻甲苯胺的红外光谱
(a——C-POT, b——O_2-POT, c——O_4-POT, d——O_5-POT, e——M-POT)

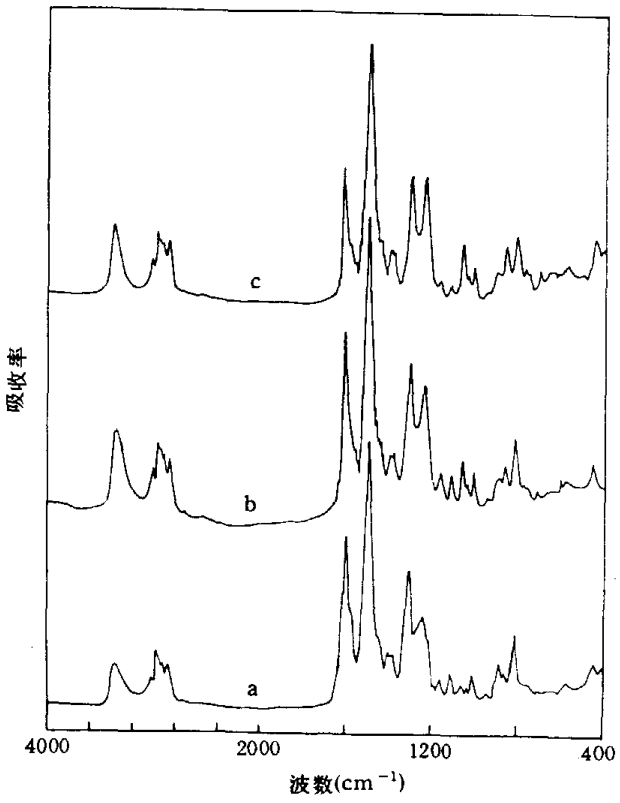


图2 低氧化程度聚邻甲苯胺的红外光谱
(a—— C-POT, b——R_1-POT, c——R_2-POT)

(2)红外光谱　图 1 示出了碘氧化所得本征态聚邻甲苯胺的红外光谱. 可以看出,以 C-POT 为起点,随着碘用量的增大(见表 2),谱图的形貌和谱峰的相对强度均发生了明显变化(a→e). 主要表现在: (i)3370 cm^{-1} 吸收峰逐渐减弱并加宽,表明链中—NH—基团逐渐减少,与氧化程度的提高相一致(图 1a → e). 但在最高氧化程度的 M-POT 中(e 谱)、仍可观察到较弱的吸收. 这是由于本征态 C-POT 的分子量较小(数均分子量约为 3000),聚合物链中端基的含量较大,导致一定吸收的存在; (ii)1600—1480 cm^{-1} 谱区谱峰向低频移动,使得 1600 cm^{-1} 相对于 1500 cm^{-1} 峰大大减弱,1580 cm^{-1} 峰逐渐加宽并增强,最后成为全谱的最强峰; (iii)1305—1200 cm^{-1} 谱区由起始的三重峰变为最后清晰可辨的五重峰. 1305 cm^{-1} 峰逐渐减弱,1214 cm^{-1} 峰逐渐增强并移位至 1200 cm^{-1}; (iv)1110 cm^{-1} 峰逐渐增强,并劈裂为双重峰,分别位于 1110 和 1100 cm^{-1}; (v) 880 cm^{-1} 峰逐渐增强.

图 2 示出了苯肼还原后所得本征态聚邻甲苯胺的红外光谱. 比较图 1 和 2 发现,图 2 中整个谱峰的变化与图 1 形成了一个鲜明的对照. 随着苯肼用量的增加(图 2a → c): (i) 3370 cm^{-1} 峰逐渐增强; (ii)1600 cm^{-1} 峰逐渐减弱,而 1620 cm^{-1} 吸收峰逐渐增强; (iii)1305 和 1240 cm^{-1} 峰逐渐增强,但后者快于前者,最后两者的强度相等; (iv)880 cm^{-1} 吸收峰逐渐减弱,而 860 cm^{-1} 峰逐渐增强.

关于本征态 C-POT 红外光谱的具体归属,已在另文中做过专门讨论[11]. 这里只指出两点: 其一是图 1 中 a →e 谱峰的变化对应着聚邻甲苯胺链中醌式(Q)结构增加,—NH—基团减少,即氧化程度增加;其二是图 2 中 a → c 谱峰的变化意味着苯式(B)结构和—NH—基团的增加,即氧化程度降低. 图 1 和 2 整个谱峰变化形成的对比与实验条件相吻合. 还需强调指出的是,苯式结构与醌式结构的相似性,反映在单一 C-POT 的光谱上是谱峰的叠加,难以区分. 基于以上不同氧化程度聚邻甲苯胺的红外光谱,可将其芳环的吸收分为 B 和 Q 式两类. 1620, 1500, 1240 和 860 cm^{-1} 吸收峰为 B 式结构的特征吸收;1580, 1200 和 880 cm^{-1} 峰为 Q 式结构的特征吸收;1600 和 1214 cm^{-1} 为两者的共同贡献,来源于 B 和 Q 的交接处.

(3)^{13}C-NMR 谱　图 3 给出了本征态 C-POT 和 R_2-POT 的溶液 ^{13}C-NMR 谱. 比较(a),(b)两谱不难发现,C-POT 经苯肼还原后,谱峰的数目明显减少且清晰可辨. (a)谱给出 27 个复杂峰,(b)谱仅出现 6 个可分峰,其峰位分别为 113.0, 117.0, 125.8, 132.5, 134.2 和 145.0 ppm. 在我们以前的工作中[12],对本征态 C-POT 的溶液 ^{13}C-NMR 谱给予了具体归属,这里不再赘述.

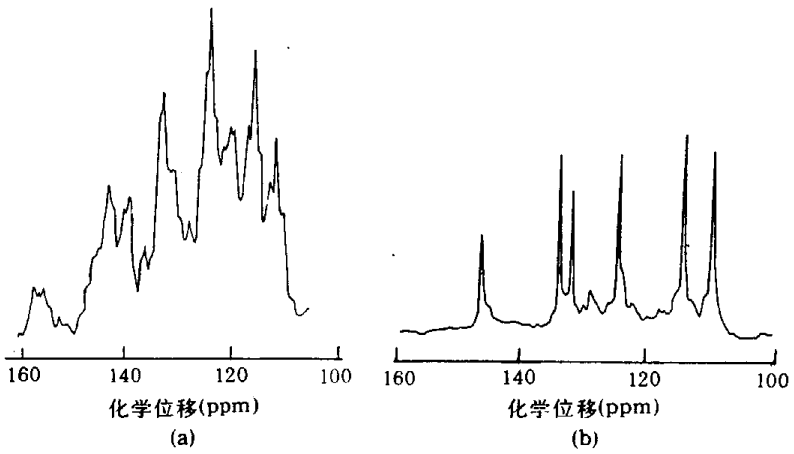
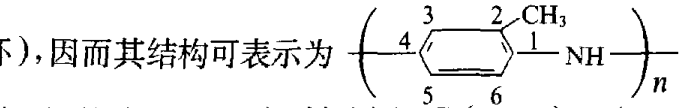


图 3　本征态C-POT(a)和 R_2-POT(b)的部分溶液 ^{13}C-NMR 谱

(a)谱中出现的 157.6, 155.2, 139.3 和 124.3 ppm 谱峰为 Q 式结构的特征共振峰，而这些谱峰在(b)谱中均未观察到，说明 C-POT 链中的 Q 式结构已被还原为 B 式结构，即 R_2-POT 中仅含有一类芳环(苯环)，因而其结构可表示为 . (b)谱中 6 个谱峰的出现正对应着芳环上 6 种不同的碳原子，可分别归属为: C_1(145.0), C_2(132.5), C_3(125.8), C_4(134.2), C_5(113.0)和 C_6(117.0). 上述结果无疑表明，本征态 R_2-POT 具有全还原型聚邻甲苯胺的结构.

(4)扫描电镜(SEM) 图 4 示出了不同氧化程度本征态聚邻甲苯胺的 SEM 照片. 可以看出，随着氧化程度的提高(图 4)，疏松的球状颗粒变得致密，尺寸变小，最后形成紧密排列的"石板"结构. 这说明提高氧化程度，即 Q 式含量的增多，降低了链的柔顺性，使其刚性增强. 实验中发现，高氧化程度的本征态聚合物硬度大，溶解性差(见表 1)，也从另一个侧面证实了这一点. 因此可得出如下推论: 为提高苯胺类聚合物的溶解性，应适当降低其醌式含量.

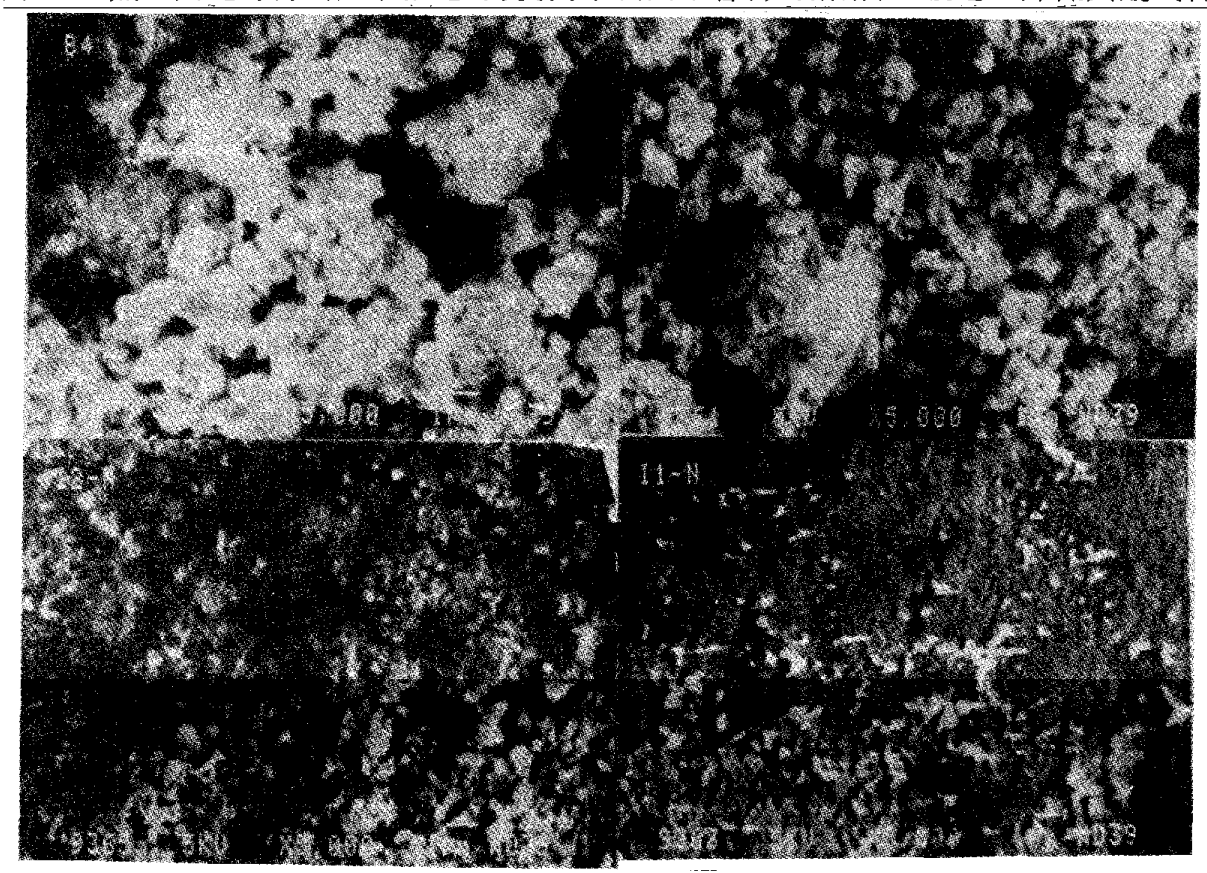


图 4 不同氧化程度本征态聚邻甲苯胺的 SEM 照片

(B4—— R_2-POT, I3-N—— O_2-POT, I2-N—— O_3-POT, I1-N—— O_4-POT)

参 考 文 献

[1] Chiang, J. C. & MacDiarmid, A. G., *Synth. Met.*, **13**(1986), 193.

[2] Genies, E. M. et al., *ibid.*, **36**(1990), 139.

[3] 王利祥、王佛松，应用化学，**7**(1990)，1.

[4] Qibing Pei & Xiantong Bi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **38**(1989), 1819.

[5] Shuzhen Li, Haiou Dong & Yong Cao, *Synth. Met.*, **29**(1989), E329.

[6] MacDiarmid, A. G. et al., *ibid.*, **18**(1987), 285.
[7] Asturias, G. E. et al., *ibid.*, **29**(1989), E157.
[8] Ray, A. et al., *ibid.*, **29**(1989), E141.
[9] Sun, Y. et al., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1990, 529.
[10] 王利祥等，中国科学 B 辑，1989, 2 : 129.
[11] Lixiang Wang, Xiabin Jing & Fosong Wang, *Acta Chemica Sinica*, Eng. Ed., **1**(1989), 53.
[12] Shaoru Ni et al., *Polym. Commun.*, **30**(1989), 123.