

APS/Fe²⁺ 复合氧化剂快速引发合成聚 2,3-二甲基苯胺 及其性能研究*

马 利** 魏书娟 甘孟瑜 陈菲菲 田 楠 曾 俊

(重庆大学化学化工学院 重庆 400044)

摘 要 采用乳液法,以过硫酸铵 (APS) 和硫酸亚铁 (FeSO₄) 为复合氧化剂 (COD),快速引发合成聚 2,3-二甲基苯胺 (P(2,3-DMA)). 通过开路电位 (OCP)、循环伏安 (CV) 和塔菲尔 (Tafel) 测试,探讨了 Fe²⁺ 对 2,3-DMA 聚合速率的影响,优化了 APS/Fe²⁺ 摩尔比 ($n(\text{APS})/n(\text{Fe}^{2+})$) 及 COD 用量. 通过红外光谱 (FTIR) 和 X-射线衍射 (XRD) 对比分析,印证了 P(2,3-DMA) 电化学性能表征结果. 结果显示,APS/Fe²⁺ 复合氧化剂引发合成的 P(2,3-DMA),其 FTIR 的主要特征峰发生了红移,表明所得产物的结构更加完整,电子离域程度更大;当 $n(\text{APS})/n(\text{Fe}^{2+})$ 为 10:1, $n(\text{COD})/n(2,3\text{-DMA})$ 为 3:1 时,产物的各项性能达到最佳;开路电位显示,Fe²⁺ 的加入使得 2,3-DMA 的聚合速率得到显著提高,采用复合氧化剂 APS/Fe²⁺ 制备 P(2,3-DMA) 的产率增大,电化学性能和结晶性更佳.

关键词 聚 2,3-二甲基苯胺,乳液聚合,复合氧化剂,快速引发

聚 2,3-二甲基苯胺 (P(2,3-DMA)), 作为聚苯胺 (PANI) 主要的供电子取代衍生物之一,与聚苯胺 (PANI) 相比,具有相似的共轭结构,良好的可溶性和优越的防腐性^[1-4],故 P(2,3-DMA) 潜在的应用前景引起了人们的广泛关注^[5-7].

过硫酸铵 (APS), 作为化学法合成聚苯胺 (PANI) 和聚苯胺衍生物 (如 P(2,3-DMA)) 的重要氧化剂之一^[8,9], 对产物的结构性能有较大的影响. 但鉴于其单独热分解时需活化能较高,加入还原剂 (Fe²⁺、Cu⁺、对苯二胺等) 与之复合,可使两者发生氧化还原反应,活化能大大降低,快速引发单体聚合^[10], 以达到提高产物的电化学性能、分子链规整性及产率的目的. 如黄惠等^[11] 采用 APS 与抗坏血酸复合, Li 等^[12] 采用 APS 与 FeSO₄ 复合,在提高 PANI 合成速率、导电性、产率和微观形貌方面取得了一定的成果. Tran 等^[13] 在研究以 APS 与对苯二胺为复合氧化剂制备纳米聚苯胺衍生物过程中,发现该复合氧化剂对产物分子链的聚集形式有显著的影响. 因此,本文拟在聚苯胺研究的基础上^[14-16], 将 APS/Fe²⁺ 复合氧化剂引入到乳液法制备 P(2,3-DMA) 的体系中,以期达到快速引发单体聚合,提高 P(2,3-

DMA) 的电化学性能和分子链规整性的目的. 而 APS/Fe²⁺ 复合氧化剂在乳液法制备 P(2,3-DMA) 的研究方面,至今尚鲜见报道.

本文以 APS/Fe²⁺ 为氧化剂,十二烷基苯磺酸钠为乳化剂制备 P(2,3-DMA),采用 OCP 技术探讨了 Fe²⁺ 对 2,3-DMA 聚合速率的影响,通过 CV 和 Tafel 测试分析,优化了 $n(\text{APS})/n(\text{Fe}^{2+})$ 和复合氧化剂 (COD) 用量,并采用 FTIR 光谱和 XRD 图谱对其结构和结晶性进行了表征.

1 实验部分

1.1 试剂

2,3-二甲基苯胺 (2,3-DMA, 分析纯), 绍兴贝斯美化工有限公司, 十二烷基苯磺酸钠 (SDBS, 分析纯), 重庆川东化工(集团)有限公司, 浓盐酸 (HCl, 分析纯), 重庆川东化工(集团)有限公司, 过硫酸铵 (APS, 分析纯), 重庆川东化工(集团)有限公司, 七水合硫酸亚铁 (FeSO₄ · 7H₂O, 分析纯), 成都市科龙化工试剂厂, 无水乙醇 (C₂H₅OH, 分析纯), 重庆川东化工(集团)有限公司, 去离子水, 实验室自制.

* 2012-11-13 收稿, 2013-01-10 修稿.

** 通讯联系人, E-mail: mlsys607@126.com

doi: 10. 3724/SP. J. 1105. 2013. 12337

1.2 P(2,3-DMA) 及碳纸负载 P(2,3-DMA) 电极的制备

将 SDBS、蒸馏水和单体 2,3-DMA 按一定的比例加入烧杯中,通过盐酸溶液调节 pH (约为 1~2),磁力搅拌至均匀乳白色乳液体系形成,向该乳液体系中加入 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 搅拌至溶解,此时将具有一定规格的碳纸加入到反应体系中,并一次性加入新配置的一定浓度的 APS 溶液,室温下进行反应. 待反应结束后,使用无水乙醇破乳,取出负载有 P(2,3-DMA) 的碳纸,以此为工作电极,进行电化学性能测试,并将上述反应液经抽滤、洗涤、烘干、研磨即得到黑色的 P(2,3-DMA) 粉末.

将上述反应体系采用单一氧化剂 APS 为氧化剂制备 P(2,3-DMA) 和碳纸负载的 P(2,3-DMA) 电极.

1.3 P(2,3-DMA) 测试与表征

1.3.1 开路电位 (OCP) 测定 2,3-DMA 聚合速率

采用上海辰华仪器公司 CHI660 型电化学工作站,当加入氧化剂 APS 后 (*ca.* 15 s),在两电极体系的反应液中 (Pt/反应溶液/参比电极 SCE) 进行开路电位 (OCP) 测试,得到聚合过程中的开路电位曲线.

1.3.2 红外光谱 (FTIT)

取少量 P(2,3-DMA) 粉末与微量 KBr 混合压片后,在 Nicolet550 II 型红外光谱仪上进行测试,扫描范围为 $500 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$.

1.3.3 X-射线衍射 (XRD)

采用 XRD-6000 X 射线衍射仪 (日本) 在 2θ 为 $5^\circ \sim 80^\circ$ 范围内测试样品的 XRD 图.

1.3.4 循环伏安 (CV) 和塔菲尔 (Tafel) 测试

循环伏安 (CV) 曲线测试是以饱和甘汞电极 (SCE) 为参比电极,铂电极为对电极,负载 P(2,3-DMA) 的碳纸为工作电极组成三电极体系,以 1 mol/L 的 HCl 溶液为电解液,工作电位为 $-0.2 \sim 1.0 \text{ V}$,扫描速度为 20 mV/s ,使用 CHI660 型电化学工作站对产物 P(2,3-DMA) 进行电化学测试.

塔菲尔 (Tafel) 曲线测试的工作电位范围为 $-0.4 \sim 0.4 \text{ V}$ 扫描速度为 10 mV/s 其它测试条件同上.

1.4 产率计算

$$\text{产率}(\%) = \frac{m_{\text{P(2,3-DMA)}}}{m_{2,3\text{-DMA}}} \times 100\%$$

2 结果与讨论

2.1 氧化剂对 2,3-DMA 聚合反应速率的影响

根据文献报道^[12,13,17,18],开路电位 (OCP) 技术可表征苯胺及其衍生物不同反应阶段:诱导期 (t_1),氧化态聚苯胺 (pernigraniline) 的形成 (t_2),氧化态聚苯胺 (pernigraniline) 向翠绿亚胺态聚苯胺 (emeraldine) 转变 (t_3),单体聚合反应速率越快,前两个阶段的时间 ($t_1 + t_2$) 越短. 因此,本文采用 OCP 技术 (方法见 1.3.1 节),对不同氧化剂 (APS, APS/ Fe^{2+}) 条件下合成 P(2,3-DMA) 的聚合速率进行了表征,结果见图 1.

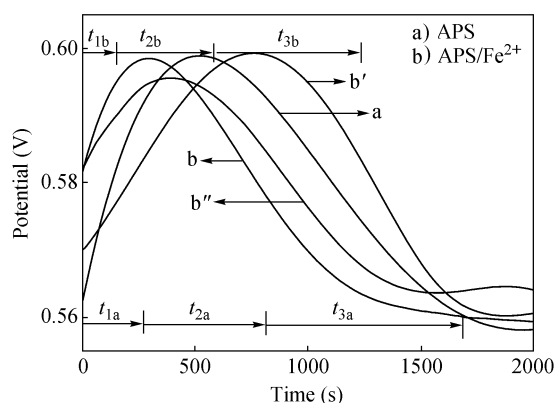


Fig. 1 OCP curves of P(2,3-DMA) prepared by different oxidants: (a) $n(\text{APS})/n(2,3\text{-DMA}) = 3:1$, (b') $n(\text{COD})/n(2,3\text{-DMA}) = 1:1$, (b'') $n(\text{COD})/n(2,3\text{-DMA}) = 2:1$ and (b) $n(\text{COD})/n(2,3\text{-DMA}) = 3:1$

由图 1 中,曲线 (b'), (b'') 和 (b) 可见,随着 $n(\text{COD})/n(2,3\text{-DMA})$ 比例的增大,初始聚合时间 ($t_1 + t_2$) 依次为 1100, 700, 500 s 依次减小,说明随着体系中复合氧化剂浓度的增大,单体聚合速率加快,但当聚速率过快时,对产品的电化学性能有影响 (见本文 2.5.2 节),故本文选择 $n(\text{COD})/n(2,3\text{-DMA})$ 为 3:1,即曲线 (b) ($t_{1b} + t_{2b}$) 约为 500 s 为最佳聚合速率曲线,而图 1(a) 的初始聚合时间 ($t_{1a} + t_{2a}$) 约为 800 s,这说明 Fe^{2+} 的加入明显提高了 2,3-DMA 的聚合速率. 分析认为,因 Fe^{2+} 具有较低的氧化还原电位,APS 会迅速与 Fe^{2+} 发生反应生成 $\text{SO}_4^{\cdot -}$.^[12,19] ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{SO}_4^{2-} + \text{SO}_4^{\cdot -}$),故 2,3-DMA 是由具有较高电位的 $\text{SO}_4^{\cdot -}$ ($E_{\text{ox}} = 2.6 \text{ V}$) 引发聚合,而不是 APS ($E_{\text{ox}} = 2.01 \text{ V}$),从而缩短了初始聚合时间 ($t_1 + t_2$),提高了其聚合速率.

2.2 红外光谱分析

通过 FTIR 光谱表征了单一氧化剂 (APS) 复合氧化剂 (APS/Fe²⁺) 制备的 P(2,3-DMA) 结构 (见图 2 和表 1)。

P(2,3-DMA) 的主要特征峰大致如下^[15,20]: 3436 cm⁻¹ 是—NH 伸缩振动吸收峰; 2916, 2842 cm⁻¹ 为苯环上 —CH₃, C—H 伸缩振动; 1622, 1456 cm⁻¹ 附近的特征吸收峰, 分别为醌式苯环伸缩振动和苯式苯环骨架伸缩振动所致, 1311 cm⁻¹ 是聚合物链上 C—N 弯曲振动引起的, 1116 cm⁻¹ 为醌环模式振动吸收峰^[11,21], 位于 800 ~ 700 cm⁻¹ 附近的吸收峰, 揭示了苯环结构上 1-2 或 1-3 取代。与单一氧化剂 APS 制备 P(2,3-DMA) 的红外光谱图 (图 2(a)) 相比, 采用复合氧化剂 APS/Fe²⁺ 引发出得到产物的红外光谱图 (图 2(b)) 中主要特征峰有红移现象产生, 说明产物的掺杂程度和分子链的

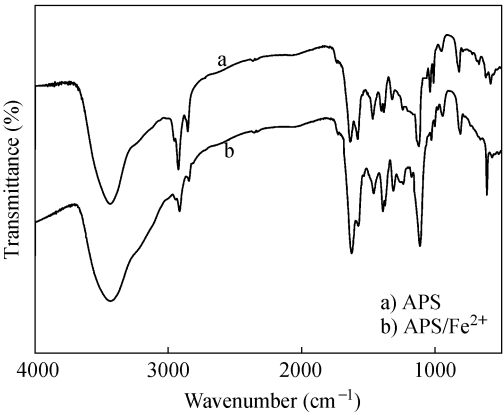


Fig. 2 FTIR spectra of P(2,3-DMA) prepared by different oxidants

共轭程度提高^[22,23], 其中以醌环和苯环的影响较为显著, 其吸收峰变宽, 表明 P(2,3-DMA) 分子链上的电子有较好的离域作用。

Table 1 Main FTIR wavenumber data of P(2,3-DMA)

Characteristic band	Wavenumber (cm ⁻¹)	
	Prepared by APS	Prepared by APS/Fe ²⁺
N—H secondary aryl amine stretching	3440	3436
—CH ₃ , C—H methyl stretching	2923, 2854	2916, 2842
C=C quinoid stretching	1635	1622
C=C benzenoid stretching	1465	1456
C—N secondary aryl amine bending vibration	1319	1311
Quinone ring mode vibration	1125	1116
1-2 or 1-3 substitutions of benzene	819	808

2.3 X-射线衍射分析

通过 XRD 光谱表征了单一氧化剂 (APS) 与复合氧化剂 (APS/Fe²⁺) 制备 P(2,3-DMA) 的结晶性 (见图 3)。

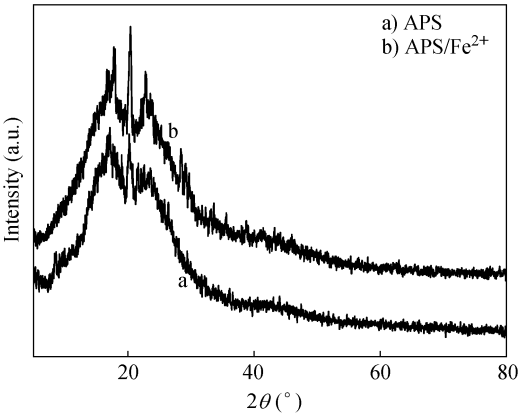


Fig. 3 X-ray diffraction spectra of P(2,3-DMA) prepared by different oxidants

从图 3 中可以得知, P(2,3-DMA) 在 2θ =

17°, 20° 附近出现较明显的衍射峰, 与单一氧化剂 APS 相比, 复合氧化剂 APS/Fe²⁺ 制备的 P(2,3-DMA) 衍射峰更强, 表明复合氧化剂制备的 P(2,3-DMA) 的分子链有较好有序性和较高的规整度^[13]。

2.4 聚合条件对电化学性能的影响

2.4.1 n(APS)/n(Fe²⁺) 对 P(2,3-DMA) 电化学性能的影响

固定总氧化剂用量 (COD) 不变, 考察了 APS 与 Fe²⁺ 摩尔比 ((n(APS))/(n(Fe²⁺))) 对 P(2,3-DMA) 的循环伏安峰电流 (i_{CV}) 和塔菲尔曲线中腐蚀电位 (E_{corr}) 的影响, 其结果分别见图 4 和图 5。

从图 4 和图 5 中可以看出, 随着 n(APS)/n(Fe²⁺) 的增大, P(2,3-DMA) 的 i_{CV} 和 E_{corr} 呈现先增大后减小的趋势, 分析认为, 可能与产生引发单体聚合的活性离子自由基 (SO₄^{-·}) 的量有关^[11], 在聚合初期, Fe²⁺ 含量过少, 产生的活性

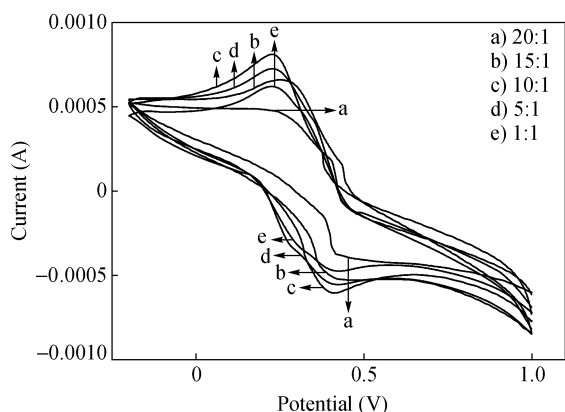


Fig. 4 Effect of the molar ratio of APS to Fe^{2+} on the CV curves

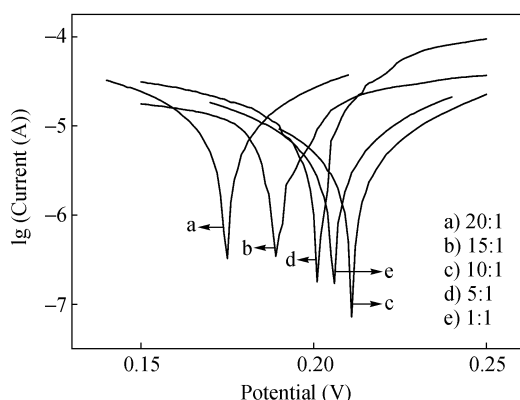


Fig. 5 Effect of the molar ratio of APS to Fe^{2+} on the Tafel curves

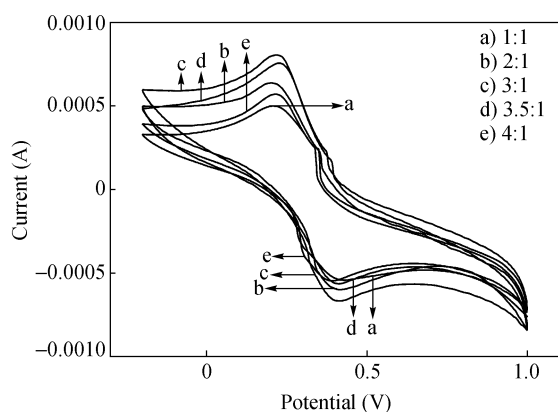


Fig. 6 Effect of the molar ratio of COD to 2,3-DMA on the CV curves

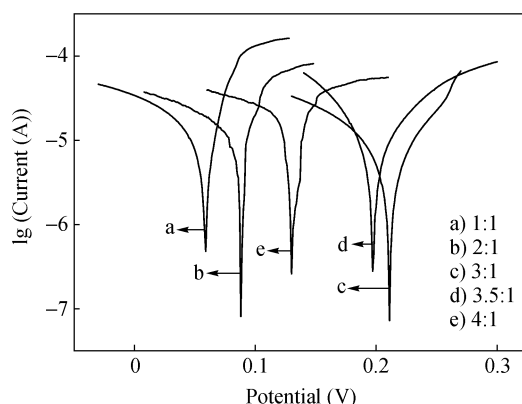


Fig. 7 Effect of the molar ratio of COD to 2,3-DMA on the Tafel curves

离子自由基会迅速失活,不足以引发单体聚合,反应很快停止,使得 $\text{P}(2,3\text{-DMA})$ 的 i_{CV} 和 E_{corr} 较低,随着 Fe^{2+} 含量的增加,聚合初期产生的活性中心增多,在整个反应过程中能以较均匀速率进行,使得产物的分子链较均匀,共轭程度较好,产物的 i_{CV} 和 E_{corr} 增大,当 Fe^{2+} 含量过多时,过量的 Fe^{2+} 会与产生的活性离子自由基($\text{SO}_4^{\cdot-}$)发生反应,使得氧化能力降低,导致产物共轭链减短, $\text{P}(2,3\text{-DMA})$ 的 i_{CV} 和 E_{corr} 降低. 故本文选择 $n(\text{APS})/n(\text{Fe}^{2+})$ 为 10:1.

2.4.2 复合氧化剂 (COD) 用量对 $\text{P}(2,3\text{-DMA})$ 电化学性能的影响

固定其他条件不变,改变 COD 用量,考察复合氧化剂与 2,3-DMA 摩尔 ($n(\text{COD})/n(2,3\text{-DMA})$) 对 $\text{P}(2,3\text{-DMA})$ 的 i_{CV} 和 E_{corr} 的影响,其结果分别见图 6 和图 7.

由图 6 和图 7 可见,随 $n(\text{COD})/n(2,3\text{-DMA})$ 的增大, $\text{P}(2,3\text{-DMA})$ 的 i_{CV} 和 E_{corr} 均呈现

出现先增大后减小的趋势,这是因为随着 COD 用量的增多,体系氧化剂浓度增加,活性自由基数目逐渐增多,粒子碰撞概率变大, $\text{P}(2,3\text{-DMA})$ 的聚合程度变大,分子量和共轭程度增大,导致产物 i_{CV} 和 E_{corr} 增大,当 COD 用量过大时,由于聚合速率过快,易使 2,3-DMA 聚合过程的稳定性降低,分子链的规整性降低,破坏了产物分子链内的共轭结构,导致产物的 i_{CV} 和 E_{corr} 降低,故本文选择 $n(\text{COD})/n(2,3\text{-DMA})$ 为 3:1.

2.5 不同氧化剂条件下聚合产物 ($\text{P}(2,3\text{-DMA})$) 电化学性能与工艺比较

为了印证复合氧化剂 ($\text{APS}/\text{Fe}^{2+}$) 制备 $\text{P}(2,3\text{-DMA})$ 的比较优势,分别对 $\text{APS}/\text{Fe}^{2+}$ 、单一氧化剂 (APS) 引发制备的 $\text{P}(2,3\text{-DMA})$ 的电化学性能以及产率进行了比较,结果如下.

2.5.1 电化学性能

图 8 和图 9,分别为不同氧化剂条件下制备的 $\text{P}(2,3\text{-DMA})$ 的 CV 和 Tafel 曲线图.

从图 8 中可以看到,与单一氧化剂 (a) 相

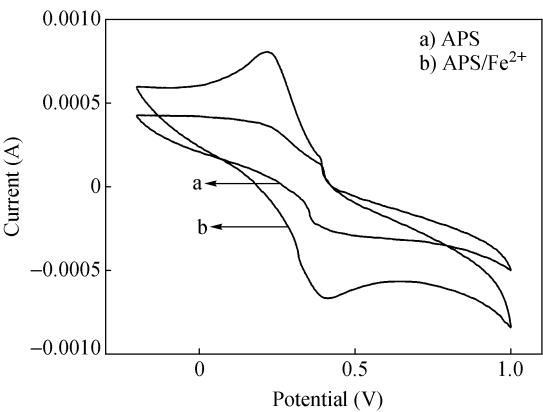


Fig. 8 Effect of the molar ratio of COD to 2,3-DMA on the CV curves

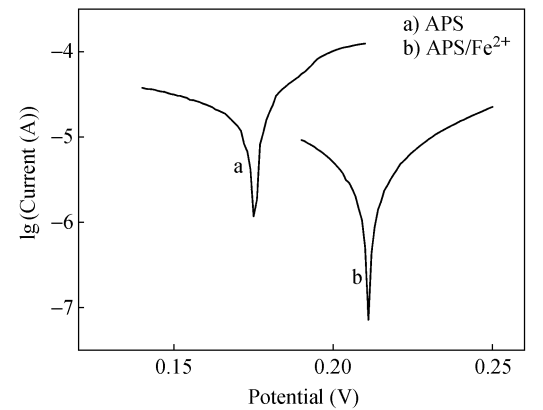


Fig. 9 Tafel curves of P(2,3-DMA) prepared by different oxidants

比,复合氧化剂条件下制备的 P(2,3-DMA) 的峰电流 (i_{CV}) 和峰面积比较大. 造成该现象的原因是复合氧化剂对 2,3-DMA 聚合的引发效率高,引发速率快,合成产物电子离域程度大,有助于其导电性的提高,这与红外光谱的表征结果是一致的.

图 9 为不同氧化剂制备的 P(2,3-DMA) 的 Tafel 曲线. 从中可以看出,与 APS (a) 引发制备

的产物相比,采用复合氧化剂 (b) 制备的 P(2,3-DMA) 的 Tafel 曲线的腐蚀电流 (i_{corr}) 更小,腐蚀电位 (E_{corr}) 更高,表明复合氧化剂制备的产物具有较好的防腐性能. 分析原因为,复合氧化剂所制备的产物分子链规整度高,具有较好的分散性,有助于防腐性的提高.

2.5.2 反应时间与产率的比较

表 2 是采用不同氧化剂制备 P(2,3-DMA) 的反应时间和产率.

Table 2 Reaction time and yield of P(2,3-DMA) prepared by different oxidants

Type of oxidant	Reaction time (h)	Yield (%)
APS/Fe ²⁺	9	54.5
APS	24	33.4

从表 2 数据中可见,以 APS/Fe²⁺ 为氧化剂时,反应时间 9 h,产率为 54.5%,而以 APS 为氧化剂时,反应时间 24 h,产率仅为 33.4%,很明显,采用复合氧化剂时耗时短、产率高,可有效降低生产成本,提高生产的效率.

3 结论

实验结果表明,采用复合氧化剂 (APS/Fe²⁺),能够实现 2,3-DMA 在乳液体系中的快速聚合. 开路电位 (OCP)、红外光谱 (FTIR) 和 X-射线衍射 (XRD) 表征结果显示,采用 Fe²⁺ 与 APS 复合,还有助于提高产物掺杂度、电子离域程度和分子链规整度. 当 $n(Fe^{2+})/n(APS)$ 为 10:1, $n(COD)/n(2,3-DMA)$ 为 3:1 时,产物的各项性能达到最佳;与单一氧化剂 (APS) 条件下合成的 P(2,3-DMA) 相比,复合氧化剂 (APS/Fe²⁺) 条件下制备的 P(2,3-DMA),在电化性能、产率及成本方面具有明显优势.

REFERENCES

- Tom L, Ari I. J Electroanal Chem, 2002, 531: 43 ~ 52
- Ma L, Huang C Q, Gan M Y. J Appl Polym Sci, 2013, 127(5): 3699 ~ 3704
- Evrin H, Go zen B, Yucel S. Current Applied Physics, 2007, 7: 597 ~ 604
- Ma Li (马利), Yan Jun (严峰), Shan Hongliang (单洪亮), Li Zhichun (李志春), Ren Jigang (仁纪纲). China patent (中国专利), 201110186310. 2012-02-01
- Gu J L, Ma L, Gan M Y, Zhang F, Li W L. Thermochimica Acta, 2012, 549: 13 ~ 16
- Milind V K, Anjal I A. J Appl Polym Sci, 2001, 81: 1382 ~ 1387
- Anjali A A, Milind V K. Sensors and Actuators B, 2000, 67: 173 ~ 177
- Han J, Song G P, Guo R. Eur Polym J, 2007, 43: 4229 ~ 4235

- 9 Massoumi B, Badalkhani O, Gheybi H, Entezami A A. *Iranian Polym J*, 2011, 20(10): 779 ~ 793
- 10 Pan Zuren(潘祖仁). *Polymer-Chemistry(高分子化学)*, 4th ed(第四版). Beijing(北京): Chemical Industry Press(化学工业出版社), 2008. 71 ~ 73
- 11 Huang Hui(黄惠), Zhou JiYu(周继禹), Xu Jinquan(许金泉), Guo Zhongcheng(郭忠诚). *Applied chemical industry(应用化工)*, 2008, 37(10): 1143 ~ 1146
- 12 Li G C, Zhang C Q, Li Y M, Peng H R, Chen K Z. *Polymer*, 2010, 51: 1934 ~ 1939
- 13 Tran H D, Norris I, D'Arcy J M, Tsang H, Wang Y, Mattes B R, Kaner R B. *Macromolecules*, 2008, 41: 7405 ~ 7410
- 14 Ma Li(马利), Liang Weichao(梁卫朝), Gan Mengyu(甘孟瑜), Huang Chaoqun(黄超群), Gu Jinglian(谷静莲), Yang Yawen(杨雅文), Li Wanglin(李王林), Zhang Feng(张峰). *Acta Chimica Sinica(化学学报)*, 2012, 70(10): 1207 ~ 1212
- 15 Singh R K, Kumar A, Khushboo A, Dwivedi D, Sood K N, Ramadhar S R. *Open J Polym Chem*, 2012, 2: 105 ~ 112
- 16 Ma L, Yan J, Gan M Y, Qiu W, He L, Li J F. *Polym Test*, 2008, 27: 683 ~ 687
- 17 Li D, Kaner R B. *J Amer Chem Soc*, 2006, 128: 968 ~ 975
- 18 Surwade S P, Agnihotra S R, Dua V, Kolla H S, Zhang X Y, Manohar S K. *Synth Met*, 2009, 159: 2153 ~ 2156
- 19 Sedenková I, Konyushenko E N, Stejskal J, Trchová M, Prokes J. *Synth Met*, 2011, 161: 1353 ~ 1360
- 20 Shinde V, Gaikwad A B, Patil P P. *Appl Surf Sci*, 2006, 253: 1037 ~ 1045
- 21 Yang C M, Chen C Y, Zeng Y. *Spectrochim Acta Part A*, 2007, 66: 37 ~ 41
- 22 Ma Li(马利), Zheng Xing(郑星), Huang Kelong(黄可龙), Du Xinshen(杜新胜), Feng Lijun(冯利军). *Journal of Central South University(Science and Technology)*((中南大学学报(自然科学版))), 2008, 39(1): 118 ~ 121
- 23 Xing S X, Zhao C, Jing S Y, Wang Z C. *Polymer*, 2006, 47: 2305 ~ 2313

RAPID EMULSION POLYMERIZATION OF POLY(2,3-DIMETHYLANILINE) INITIATED BY APS/Fe²⁺ COMPOSITE OXIDANTS AND ITS PERFORMANCES

Li Ma, Shu-juan Wei, Meng-yun Gan, Fei-fei Chen, Nan Tian, Jun Zeng

(College of Chemical Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044)

Abstract Poly(2,3-dimethylaniline) (P(2,3-DMA)) was synthesized by a rapid emulsion polymerization using ammonium peroxydisulfate and ferrous ion (APS/Fe²⁺) as composite oxidants. The effect of Fe²⁺ on the rate of polymerization of 2,3-dimethylaniline (2,3-DMA) was discussed by open circuit potential (OCP) curves, and the molar ratio of APS and Fe²⁺ and the amount of composite oxidant were optimized by cyclic voltammetry and Tafel curves. And the characterization results of electrochemical properties of P(2,3-DMA) were proved by contrast analysis of infrared spectroscopy (FTIR) and X-ray diffraction (XRD). The experimental results showed that main infrared absorption peaks of P(2,3-DMA) which was synthesized by the composite oxidant exhibited red-shift. The phenomenon revealed that the structure of products was relatively complete and the electron delocalization increased. The optimal properties of P(2,3-DMA) were achieved when the molar ratio of APS to Fe²⁺ was 10:1, the molar ratio of APS to 2,3-DMA was 3:1. The open-circuit potential measurements indicated that the rate of polymerization of 2,3-DMA with the aid of Fe²⁺ had a substantial increase. The P(2,3-DMA) with higher yield, better electrochemical and crystal properties have been prepared by composite oxidant APS/Fe²⁺.

Keywords Poly(2,3-dimethylaniline), Emulsion polymerization, Composite oxidant, Rapid polymerization