

取代苯胺的化学氧化聚合*

王利祥 王佛松

(中国科学院长春应用化学研究所, 长春)

摘 要

本文研究了甲苯胺(o-, m-, p-)在盐酸水溶液中的聚合反应。结果表明, 三种甲苯胺的聚合强烈依赖于氧化剂浓度和聚合介质的pH值。用IR、NMR和元素分析等手段表征了可溶聚合物。

关键词 聚苯胺、取代苯胺、可溶性导电聚合物、红外光谱

新型导电聚合物-聚苯胺, 由于具有较高的电导及良好的环境稳定性, 被认为是目前最有希望在实际中得到应用的导电聚合物^[1,2]。取代苯胺为苯胺的衍生物, 与苯胺具有类似的性质, 因而其聚合物的性能也应与聚苯胺类似^[3]。为了考察取代基和取代基位置对聚合物的结构及电性能的影响, 我们研究了取代苯胺的化学氧化聚合反应。

实 验 部 分

取代苯胺聚合物的合成按文献[3]。值得强调指出的是, 通过控制聚合条件和后处理条件^[4], 成功地合成了在一系列有机溶剂中可以完全溶解的可溶性聚合物。因而, 聚合物的表征是以可溶聚合物为基础。

本征型聚合物的氯仿溶液于溴化钾盐板上涂膜后, 用DIGILAB INC FTS-20型傅氏变换红外光谱仪测定其红外光谱, 元素分析和¹H-NMR分别用CARLO ERBA MOD. 1106型元素分析仪, Varian XL-200型核磁共振谱仪测定。四探针法和CGZ-17B型高阻表用于测定聚合物的电导率。

结 果 与 讨 论

1. 取代苯胺的化学氧化聚合反应

(1) 取代苯胺聚合物的合成 我们以过硫酸铵为氧化剂, 研究了苯胺、甲苯胺(o-, m-, p-)在盐酸水溶液中的聚合反应(表1)。从表1结果可见, 在此实验条件下, 苯胺、甲苯胺(o-, m-, p-)均可发生聚合反应, 但其聚合行为受甲基取代位置影响较大。甲基取代位置不仅影响聚合物的颜色、收率, 而且也影响聚合物的电导率。

(2) 氧化剂用量对甲苯胺(o-, m-, p-)聚合反应的影响 随着氧化剂用量的变化, 邻和间甲苯胺的聚合规律完全相同(表2)。当氧化剂与芳香胺的摩尔比由0.125增至

* 国家自然科学基金资助课题, 1987年5月25日收到。

表1 苯胺和甲苯胺的聚合反应

单 体	聚 合 物		
	颜 色	收率(%)	电导率 (s/cm)
苯 胺	深 绿	47	9.3
邻甲苯胺	黑 绿	48	1.8×10^{-2}
间甲苯胺	深 绿	46	6.7×10^{-4}
对甲苯胺	棕 红	6	1.5×10^{-13}

聚合条件: 芳香胺 0.5M; 胺/盐酸/氧化剂(摩尔比)=1:1:0.5

表2 氧化剂用量对甲苯胺(o-, m-, p-) 聚合反应的影响

氧化剂/胺 (mol比)	聚合物的颜色			收率(%)			电导率 (s/cm)		
	邻	间	对	邻	间	对	邻	间	对
0.125	黑绿	黑绿	棕红	14	12	8	1.7×10^{-2}	1.6×10^{-3}	1.2×10^{-11}
0.25	黑绿	黑绿	棕红	24	24	4	1.7×10^{-2}	5.4×10^{-4}	2.2×10^{-11}
0.5	黑绿	黑绿	棕红	48	46	6	1.8×10^{-2}	6.7×10^{-4}	7.8×10^{-13}
1	黑绿	黑绿	棕红	86	88	8	1.5×10^{-2}	1.4×10^{-3}	9.9×10^{-13}
2	棕黑	棕黑	棕红	80	79	4	4.6×10^{-4}	1.2×10^{-2}	6.8×10^{-14}
3	黑	黑	棕红	80	82	8	4.9×10^{-14}	6.5×10^{-14}	2.9×10^{-14}

聚合条件: 芳香胺 0.5M; 胺/盐酸(摩尔比)=1:1

1 时, 邻和间甲苯胺聚合物的收率不断增大, 而聚合物的颜色和电导率基本不变。但氧化剂用量再继续增大, 所得聚合物的颜色和电导率均发生明显变化, 电导由 10^{-2} 或 10^{-4} s/cm 下降到 10^{-14} s/cm 左右, 下降了 10—12 个数量级。聚合物由深绿色的焦油变成了棕色或黑色的绝缘体粉末。由此可见, 制备导电形式聚合物的最佳条件是氧化剂与芳香胺的摩尔比为 1:1。与邻和间甲苯胺不同, 氧化剂用量的变化对对甲苯胺聚合物的颜色、收率和电导率影响不大。

(3) 聚合介质的 pH 值对甲苯胺(o-, m-) 聚合反应的影响 甲苯胺(o-, m-) 的聚合反应强烈依赖于聚合介质的 pH 值(表 3)。在 $\text{pH} < 1$ 的条件下聚合, 所得聚合物为导电形式, 且随介质 pH 值的降低, 聚合物的收率不断降低, 而 pH 值在此范围内变化, 聚合物的电导率基本不变。pH 值在 3—7 之间变化, 所得聚合物为绝缘体粉末; 而在碱性条件下 ($\text{pH} = 14$), 则不能发生聚合反应。

2. 聚合物的红外光谱

图 1 示出了本征型聚邻甲苯胺(PoT)和聚间甲苯胺(PmT)的 IR 光谱。由图可见, 虽然单体不同, 但两聚合物的光谱几乎完全相同, 这说明两种聚合物的结构基本相同。考虑两种单体结构的特点, 能产生两种聚合物结构一致的偶合方式只有两种单体均是“头—尾”偶合, 因而聚合物主链中均应含有 1, 2, 4-取代苯结构单元。IR 谱图的具体归属完全支持了以上结论。

根据不同氧化程度的苯胺齐聚体的 IR 光谱^[5], 我们可把 3380cm^{-1} 归属为苯式(B—

表 3 聚合介质的 pH 值对甲苯胺(o-, m-)聚合反应的影响

pH 值	聚合物的颜色		收率(%)		电导率 (s/cm)	
	邻	间	邻	间	邻	间
-0.6	黑绿	黑绿	68	44	5.3×10^{-2}	1.6×10^{-4}
-0.5	黑绿	黑绿	79	56	3.4×10^{-2}	4.4×10^{-4}
-0.3	黑绿	黑绿	80	64	1.6×10^{-2}	1.1×10^{-4}
0	黑绿	黑绿	88	82	3.0×10^{-2}	1.8×10^{-3}
0.3	黑绿	黑绿	86	88	1.5×10^{-2}	1.4×10^{-3}
1	黑绿	黑绿	76	70	1.7×10^{-2}	2.4×10^{-4}
2	黑绿	黑绿	74	76	4.6×10^{-3}	8.7×10^{-5}
3	黑	黑	74	70	7.6×10^{-7}	5.3×10^{-8}
4	黑	黑	74	78	1.9×10^{-6}	1.1×10^{-7}
7	黑	黑	74	79	1.0×10^{-7}	1.8×10^{-8}
14*	棕红	棕红	—	—	—	—

聚合条件: 芳香胺 0.5M; 胺/氧化剂(摩尔比)=2:1

* 没有得到聚合物,反应液的颜色为棕红; IR 光谱证明: 产物为取代偶氮苯

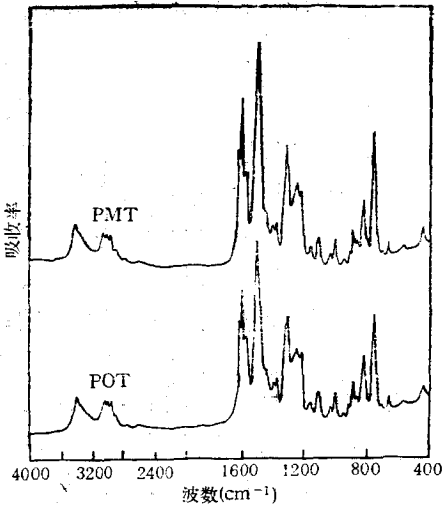


图 1 本征型 PoT 和 PmT 的 IR 光谱

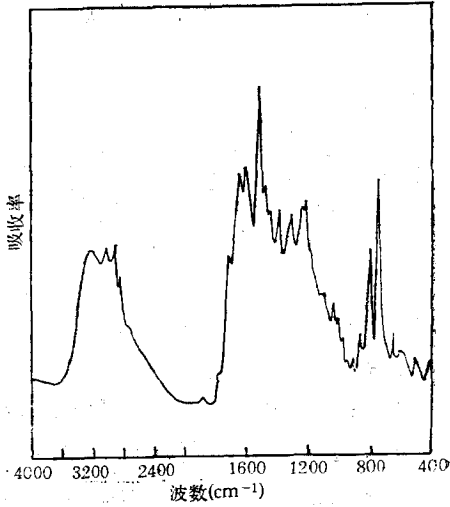


图 2 本征型聚对甲苯胺的 IR 光谱

NH(B) 的伸缩振动,如果 $-NH_2$ 存在于聚合物主链中,在 $3300-3500cm^{-1}$ 之间则应出现两个吸收带,仲胺在这一区域正是出现一个吸收带。 1587 和 $1500cm^{-1}$ 分别归属为醌式(Q)和苯式(B)中 $C=C$ 伸缩振动, $1305cm^{-1}$ 归属为与Q有关的 $C-N$ 伸缩振动, $1240cm^{-1}$ 为与B有关的 $C-N$ 伸缩振动^[6]。 860 和 $810cm^{-1}$ 为 1, 2, 4-取代苯的特征吸收峰。对甲苯胺聚合物的红外光谱(图 2), 同样有 1, 2, 4-取代苯的特征吸收峰。以上分析表明, 本征型 PoT 和 PmT 的主链中含有 1, 2, 4-取代苯(B)、(B)-NH(B) 和醌式(Q) 结构单元。

本征型 PoT 中甲基的 $^1\text{H-NMR}$ 谱(图 3) 揭示出, 聚合物主链中含有五类或六类甲基, 它们可能分别位于 B、Q 和端基上。由 $(\text{B})-\text{CH}_3$ 和 $(\text{Q})-\text{CH}_3$ 的相对含量可以推出, 聚合物主链中 B 与 Q 的比例约为 3:1。元素分析结果(表 4) 也给出同样的结论。

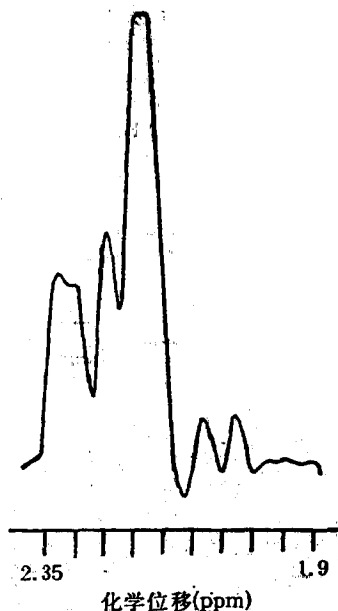


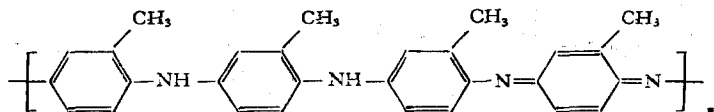
图 3 本征型 PoT 中甲基的 $^1\text{H-NMR}$ 谱

表 4 本征型 PoT 和 PmT 的元素分析结果

聚合物	C (%)	H (%)	N (%)	Cl (%)	实验组成*	理论组成*
PoT	78.19	6.01	12.20	1.11	$\text{C}_7\text{H}_{6.46+0.03}\text{N}_{0.94}$	$\text{C}_7\text{H}_{6.5}\text{N}$
PmT	77.74	5.96	12.30	1.45	$\text{C}_7\text{H}_{6.44+0.04}\text{N}_{0.94}$	$\text{C}_7\text{H}_{6.5}\text{N}$

* 实验组成中, 0.03 和 0.04 为氯含量换算的氢含量, 因为氯已加成到苯环上, 取代了苯环上的氢; 理论组成按 B 与 Q 的比例为 3:1 计算。

因此, 有理由认为本征型 PoT 和 PmT 的可能结构为:

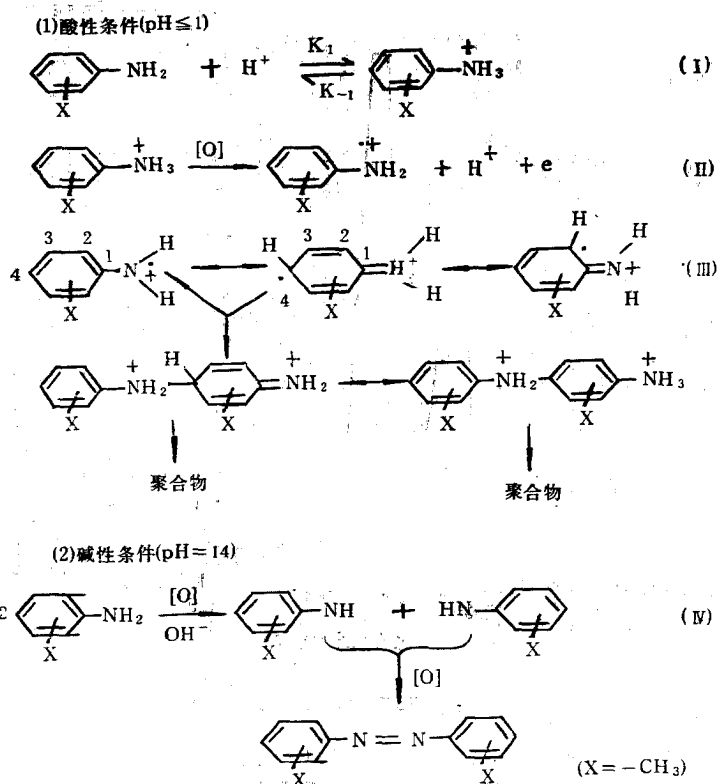


即苯式(B)和醌式(Q)是共存的。

3. 聚合机理

邻和间甲苯胺的氧化聚合, 聚合物的收率随过硫酸铵浓度增高而成比例增加(见表 2), 表明聚合反应为逐步氧化反应。聚合反应强烈依赖于聚合介质的 pH 值(表 3), 表明在反应的各个步骤中, H^+ 参与反应, 并控制反应。还发现硫酸亚铁可加速聚合反应, 醋酸烯丙酯、烯丙醇等自由基阻聚剂明显阻聚反应, 说明聚合反应是按自由基或自由基阳离子机理进行。随着氧化剂用量的变化, 邻和间甲苯胺的聚合规律一致, 且完全不同于对甲

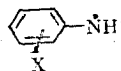
苯胺。因此可以认为, 邻和间甲苯胺是按同一聚合机理进行。基于以上讨论和聚合物结构, 我们推测不同 pH 值条件下的聚合机理可能如下:



甲苯胺 (o-, m-) 在酸性条件下, 主要以胺盐形式存在 (I), 因而实际参加聚合的单体不是自由胺, 而是胺盐。胺盐与氧化剂反应时存在平衡 (II)。聚合反应强烈依赖于聚合介质的 pH 值, 表明 H^+ 参与反应的起始步骤, 并控制反应。从平衡 (II) 可以看出, 聚合溶液酸浓度越高, 反应 (II) 越难进行, 因而聚合物的收率越低 (见表 3)。甲苯胺 (o-, m-) 和氧化剂反应, 首先形成自由基中间体, 中间体按一定方式偶合, 可形成不同结构的

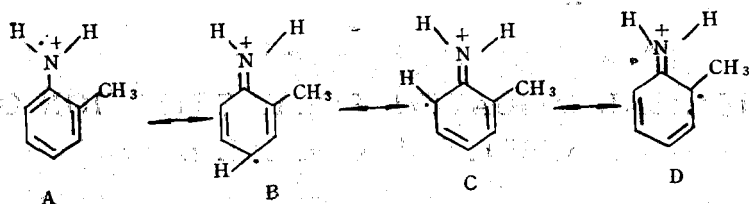
产物。在酸性条件下, 首先形成自由基阳离子 $\text{C}_6\text{H}_4(\text{X})\text{NH}_2^{\cdot+}$ 此中间体带有正电荷, 电

荷之间的相互作用, 不易发生“头-头”偶合, 主要以方式 (III) 进行反应。按此步骤, 分子链可不断增长, 有利于形成长链聚合物。而在碱性条件下, 生成的中间体为自由基



, 自由基易直接偶合, 形成取代偶氮苯, 从而使反应过早终止下来。

甲苯胺 (o-, m-) 在酸性条件下, 按以上聚合机理进行反应时, 形成的自由基阳离子中间体存在如下几种共振形式 (以邻甲苯胺为例)。



共振体之间偶合存在如下几种可能性: (1) A-A 偶合, 形成取代偶氮苯, 但在酸性条件下 ($\text{pH} \leq 1$), 没有检测到该产物; (2) A-B 偶合, 首先形成 4-氨基取代二苯胺, 继而形成长链聚合物; (3) B-B 偶合, 形成联苯胺, 该产物也没有被检测到; (4) A-C, A-D, B-C, B-D, C-C 和 C-D 等偶合, 受甲基 ($-\text{CH}_3$) 和 $=\text{NH}_2^+$ 空间位阻影响较大, 发生的可能性很小。按 A-B 偶合路线进行, 所得产物的分子链中应含有 1, 2, 4-取代苯结构单元。本征型 PoT 和 PmT 的 IR 光谱已观察到 1, 2, 4-取代苯的特征吸收峰 (860 和 810cm^{-1}), 这就直接证明了甲苯胺 (*o*-, *m*-) 聚合时, 是按“头-尾”偶合方式进行 (A-B 路线), 即偶合增长发生在 N 和 C_4 位置。邻和间甲苯胺聚合物的结构基本相同 (IR 光谱一致), 定性地支持了以上所提出的机理。邻和间甲苯胺聚合规律的一致性, 也定性地说明, 分子链只有按“头-尾”偶合方式增长, 才能使甲基位于邻位和甲基位于间位均不影响其单体的聚合。甲基的存在只影响聚合物的结构和电性能, 其聚合物的电导率相差 2 个数量级, 正说明了这一点。

对甲苯胺由于对位甲基的存在, 偶合增长不可能象邻和间位异构体发生在 N 和 C_4 位置-1, 4-联接。若进行聚合反应, 只能是 N 和 C_2 的非 1, 4-联接。这种偶合与“头-尾”偶合相比, 受氨基 ($-\text{NH}_2$) 的位阻影响较大, 不易发生, 因而对甲苯胺的聚合活性明显低于邻和间甲苯胺。按此种偶合方式增长, 聚合物主链中应含有 1, 2, 4-取代苯结构单元, 红外光谱同样观察到其特征吸收峰。由于非 1, 4-联接, 分子链的规整性和共轭性较差, 因而其电导较低。

参 考 文 献

- [1] MacDiarmid, A. G., Chiang, J. C., et al., *Synth. Metals*, 1987, 18, 285—290.
- [2] Genies, E. M., Syed, A. A., et al., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1985, 121, 181.
- [3] Wang Shenglong, Wang Fosong, et al., *Synth. Metals* 1986, 16, 99—104.
- [4] 王利祥、王佛松、唐劲松, 中国专利 申请号 87104602.
- [5] Yong Cao, Suzhen Li, et al., *Synth. Metals*, 1986, 16, 305—315.
- [6] 王利祥、景遐斌、王佛松, *Bull. Chinese Chem. Soc.*, 1989, 1, 53.

CHEMICAL OXIDATIVE POLYMERIZATION OF SUBSTITUTED ANILINE

WANG Lixiang and WANG Fosong

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica, Changchun)

ABSTRACT

Chemical oxidative polymerization of toluidine(o-, m-, p-) in the acid solution has been studied, and soluble poly-o-toluidine(PoT) and poly-m-toluidine(PmT) are characterized by IR, ^1H NMR and elemental analysis. It is shown that the pH value of the polymerization solution affects not only the colour and yield, but also the structure and properties of polymers obtained. The o- and m-toluidine have similar polymerization behavior in terms of its dependence on oxidant concentration, but the p-toluidine does not. IR spectrum reveals the existence of 1,2,4-substituted benzene(B), $(\text{B})\text{-NH-}(\text{B})$, and quinone ring(Q) in the molecular chain of neutral PoT and PmT. The mole ratio of B to Q is about 3:1 according to ^1H -NMR and elemental analysis. Based on the above results, a possible polymerization mechanism of toluidine(o-, m-, p-) in the acid solution is proposed.

Key words polyaniline, substituted aniline, soluble conducting polymer, IR spectrum