

# 固相法合成苯胺与邻甲氧基苯胺共聚物及其性能

吐尔逊·阿不都热依木\* 如仙古丽·加玛力 吐尼沙古丽·阿吾提

司马义·努尔拉 许 峰 邵伟伟

(石油天然气精细化工教育部和自治区重点实验室,新疆大学化学化工学院 乌鲁木齐 830046)

**摘 要** 以苯胺和邻甲氧基苯胺为单体,甲磺酸为掺杂酸,用固相法合成了甲磺酸掺杂苯胺与邻甲氧基苯胺共聚物。通过红外光谱、紫外可见吸收光谱、X射线衍射、透射电子显微镜、循环伏安和电导率等对共聚物进行了结构表征和性能测试。结果表明,不同摩尔比的苯胺与邻甲氧基苯胺共聚物处于中间氧化态,随邻甲氧基苯胺含量的增大,共聚物的掺杂率降低。共聚物具有较高的结晶性和纤维状形貌,当苯胺与邻甲氧基苯胺摩尔比为1:1时,具有较高的电化活性,其电导率为1.65 S/cm。

**关键词** 固相法合成,共聚物,苯胺,邻甲氧基苯胺

中图分类号:O633.2

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2012)10-1117-06

DOI:10.3724/SP.J.1095.2012.00513

聚苯胺(PANI)由于其制备方法简单、结构多样性、良好的抗氧化性及独特的电化行为而在电磁屏蔽材料、电致变色器件、储能材料和防腐涂料等领域有着广阔的应用前景<sup>[1]</sup>。但是,由于聚苯胺链的强刚性和链间的强相互作用导致其溶解性极差,从而限制了聚苯胺的应用范围<sup>[2]</sup>。为此,对聚苯胺进行了广泛研究,其中通过苯胺与环取代苯胺衍生物共聚而在聚苯胺骨架中引入官能团以改善其溶解性和可加工性最为有效<sup>[2-3]</sup>。在众多苯胺类共聚物中,苯胺和邻甲氧基苯胺的共聚物的研究较多,其合成方法主要有电化学和液相氧化法<sup>[2-3]</sup>。

因固相有机合成具有无溶剂、产率高、污染少和操作简单等优点,已成为绿色化学与技术发展的新途径<sup>[4-5]</sup>。但目前,将固相反应法应用于 $\pi$ -共轭导电高分子的合成尚处于初步研究阶段。前文<sup>[6-8]</sup>报道了利用苯胺与等摩尔酸作用生成盐的特性实现了固相聚合,并合成了聚苯胺(polyaniline)。聚邻甲氧基苯胺(poly(*o*-methoxyaniline))和聚邻甲基苯胺(poly(*o*-methylaniline))的产率和电导率与溶液法制备的同类聚合物相近,而且通过控制反应条件可以得到聚合物的纳米球和纳米纤维。Kaner等<sup>[9]</sup>报道了以固态苯胺樟脑磺酸盐为单体,通过固相研磨法制备得到的PANI,其电导率达到 $10^{-2}$  S/cm,但产率很低。Posudievsky等<sup>[10]</sup>报道了以过硫酸铵为氧化剂,通过球磨机机械研磨法制备了PANI,其电导率达到20 S/cm。本文报道了苯胺与邻甲氧基苯胺共聚物的固相合成,以及所得共聚物的结构与性能,并将探讨固相法对共聚物微观形貌、结晶性和电化性能的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器和试剂

Bruker Vertex 70型红外光谱仪(德国BRUKER公司);UV-2450型紫外-可见分光光度计(日本Shimadzu);Max(m18Xce)型X射线衍射仪(日本MAC公司);H-600型电子显微镜(日本理学);SDY-IV型四探针仪(广州半导体公司);CHI 660C型电化学工作站(上海辰华仪器公司);以铂片为对电极,饱和甘汞电极为参比电极,修饰电极为工作电极的三电极体系。苯胺(aniline, ANI,北京化学试剂厂),分

2011-11-21收稿,2012-02-13修回

国家自然科学基金资助项目(20964004),石油天然气精细化工教育部和自治区重点实验室开放课题(XJDX0908-2009-03)

通讯联系人:吐尔逊·阿不都热依木,副教授;Tel/Fax:0991-8583575;E-mail:tursunabdir@sina.com.cn;研究方向:光电活性高分子材料

析纯,蒸馏后使用;邻甲氧基苯胺(OMA,百灵威),分析纯,蒸馏后使用;甲磺酸(methanesulphonic, MeSA,百灵威),分析纯;过硫酸铵(西安化学试剂厂),分析纯;其它试剂均为化学纯。

## 1.2 固相合成

均聚物的合成:将0.96 g(0.01 mol)甲磺酸(MeSA)置于玛瑙研钵中,分别滴加0.5 mL蒸馏水和1 mL(0.01 mol) ANI,研磨10 min使之成为白色糊状物,再加入2.28 g(0.01 mol) APS,继续研磨20 min。反应产物经乙醇、乙醚和水冲洗过滤至无色。真空干燥后得甲磺酸掺杂聚苯胺(PANI-MeSA),产率60%。不改变其它反应条件,以0.01 mol邻甲氧基苯胺(OMA)为单体,得甲磺酸掺杂聚邻甲氧基苯胺(POMA-MeSA),产率43%。

共聚物的合成:合成方法同上,以0.60 mL(0.005 mol) OMA和0.5 mL(0.005 mol) ANI为共聚单体,得甲磺酸掺杂共聚物1( $\text{PO}_1\text{A}_1\text{-MeSA}$ ),产率67%。以0.90 mL(0.0075 mol) OMA和0.25 mL(0.0025 mol) ANI为共聚单体,其它条件不变,得共聚物2( $\text{PO}_3\text{A}_1\text{-MeSA}$ ),产率58%。

## 2 结果与讨论

### 2.1 红外光谱和紫外可见吸收光谱分析

图1A为聚苯胺(PANI-MeSA)、聚邻甲氧基苯胺(POMA-MeSA)以及ANI与OMA共聚物的红外光谱图。共聚物1( $\text{PO}_1\text{A}_1\text{-MeSA}$ )在1574、1491、1290、1213、1113、1017、945和795  $\text{cm}^{-1}$ 处有较强的振动吸收峰,峰形类似于PANI-MeSA。其中,1574和1491  $\text{cm}^{-1}$ 分别对应于苯醌环和苯环结构的伸缩振动吸收,1290和1213  $\text{cm}^{-1}$ 对应于C—N伸缩振动吸收,1113、1017、945和795  $\text{cm}^{-1}$ 分别对应于1,2,4三取代苯环面内弯曲振动和苯环面外弯曲振动吸收<sup>[11-13]</sup>。共聚物2( $\text{PO}_3\text{A}_1\text{-MeSA}$ )除了以上诸峰外,还在1448、1410和1328  $\text{cm}^{-1}$ 等处有振动吸收峰,峰形类似于POMA-MeSA。共聚物中OMA单元含量随共聚单体中OMA含量的增大而增大。 $\text{PO}_3\text{A}_1\text{-MeSA}$ 在1448和1410  $\text{cm}^{-1}$ 处出现的弱峰来源于吩噻杂环,表明随共聚单体中OMA含量增大,产物中出现部分交联和邻位偶联<sup>[13]</sup>。比较1570和1490  $\text{cm}^{-1}$ 处来源于苯醌环和苯式苯环的骨架振动峰,可以发现所有聚合物中的醌环结构的吸收峰强度稍弱于苯环结构的吸收峰的强度,表明均聚物和共聚物均处于中间氧化态<sup>[14]</sup>。

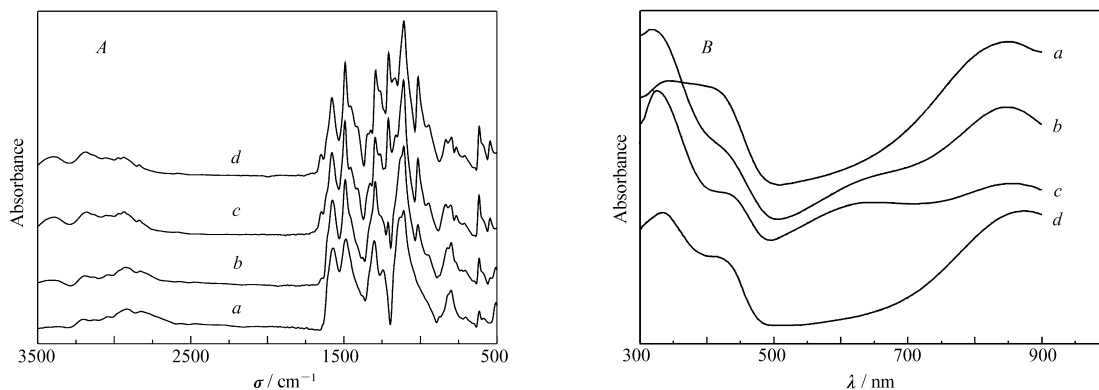


图1 聚合物的红外光谱图(A)和紫外可见光谱图(B)

Fig. 1 FTIR spectra(A) and UV-Vis spectra(B) of the polymers

a. PANI-MeSA; b.  $\text{PO}_1\text{A}_1\text{-MeSA}$ ; c.  $\text{PO}_3\text{A}_1\text{-MeSA}$ ; d. POMA-MeSA

图1B为PANI-MeSA、POMA-MeSA以及ANI与OMA共聚物在间甲酚(*m*-cresol)溶剂中的UV-Vis光谱。 $\text{PO}_1\text{A}_1\text{-MeSA}$ 在319、423、665和846 nm处有吸收峰,而 $\text{PO}_3\text{A}_1\text{-MeSA}$ 在326、427、650和856 nm处有吸收峰。共聚物吸收峰的归属与电化学合成的ANI与OMA共聚物相同<sup>[2]</sup>,共聚物中650~665 nm处有吸收峰,表明共聚物中还原态和氧化态结构并存。通过比较850和320 nm处的峰强比可知,共聚物掺杂率随反应体系中OMA含量增大而逐渐下降<sup>[8]</sup>。另外,共聚物在319~326 nm间的苯环 $\pi\text{-}\pi^*$ 电子跃迁吸收峰较均聚物尖锐,且在423~427 nm处的吸收峰较弱,随共聚单体中OMA含量的增加,共聚

物在此处的的吸收峰强度逐渐增大。这主要是由于 OMA 单元中苯环上取代的甲氧基( $-\text{OCH}_3$ )增大了苯环间的平面扭曲角所造成的不对称效应使共轭程度下降。

2.2 微观形貌分析

图 2 为 PANI-MeSA、POMA-MeSA 以及 ANI 与 OMA 共聚物的透射电子显微镜照片。由图 2A 可以看出,尽管有部分颗粒聚集,但从分散的聚合物颗粒可以看到,PANI-MeSA 和 POMA-MeSA 基本上是粒径小于 100 nm 的球状颗粒。PO<sub>1</sub>A<sub>1</sub>-MeSA 和 PO<sub>3</sub>A<sub>1</sub>-MeSA 出现了一些纤维状形貌,而且 PO<sub>3</sub>A<sub>1</sub>-MeSA 纤维

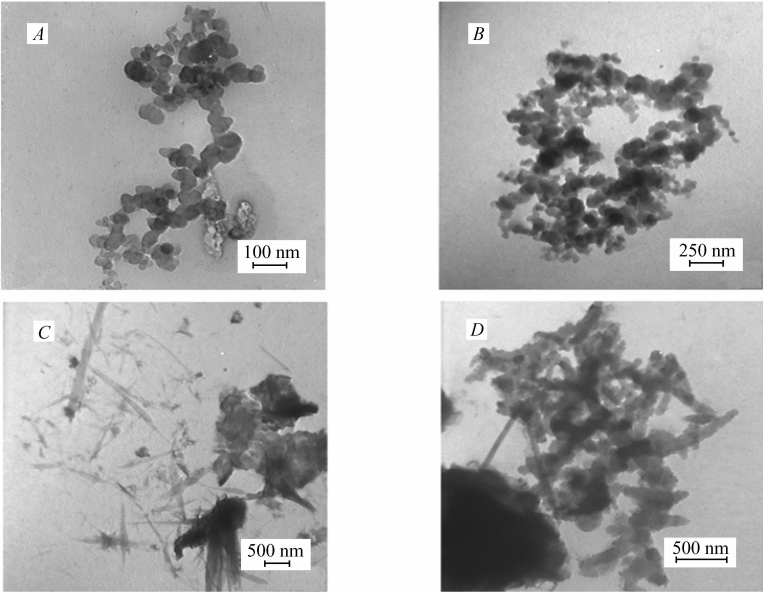


图 2 聚合物的透射电子显微镜照片

Fig. 2 TEM images of the polymers

A. PANI-MeSA; B. POMA-MeSA; C. PO<sub>1</sub>A<sub>1</sub>-MeSA; D. PO<sub>3</sub>A<sub>1</sub>-MeSA

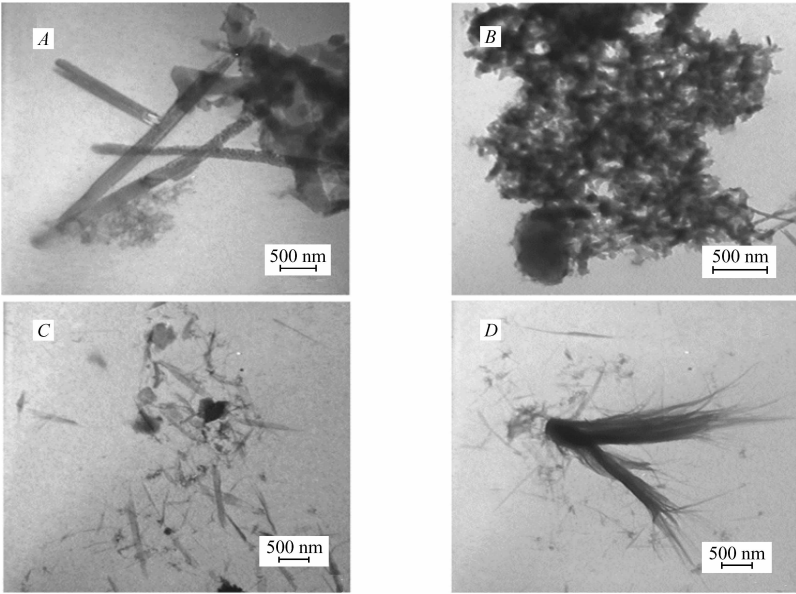


图 3 共聚物在不同视野中的透射电子显微镜照片

Fig. 3 TEM images of the copolymers from different scope

A. PO<sub>3</sub>A<sub>1</sub>-MeSA; B. PO<sub>3</sub>A<sub>1</sub>-MeSA; C. PO<sub>1</sub>A<sub>1</sub>-MeSA; D. PO<sub>1</sub>A<sub>1</sub>-MeSA

的长度和直径较大,这从图 3 给出的共聚物在不同视野中的透射电子显微镜照片可进一步得到证明。以上结果表明,共聚物形貌与共聚单体中 OMA 含量有关。Du 等<sup>[15]</sup>报道,固相合成聚苯胺中,超支化纤维结构源于固相合成中刚开始生成的纳米纤维的成核作用,促使其它分子链沿纤维生长,因扩散速度较慢而有利于纤维的生成。由于本文中的共聚物中较大的 OMA 含量所带来的不对称效应,进一步使增长链位阻增大,导致其生成较短的分子链,起到了一定的成核作用,使得其它分子沿该分子链线性增长,从而出现纤维状结构。

### 2.3 结晶性与循环伏安测试

图 4A 为 PANI-MeSA、POMA-MeSA 以及 ANI 与 OMA 共聚物的 X 射线粉末衍射图。由图 4A 可以看到,PO<sub>1</sub>A<sub>1</sub>-MeSA 在 2 $\theta$  约为 8.2°、13.3°、20.5°、24.75°和 26.5°处有衍射峰,而 PO<sub>3</sub>A<sub>1</sub>-MeSA 在 2 $\theta$  约为 8.0°、12.8°、24.2°和 26.8°处有衍射峰,其归属与 POMA 相同<sup>[13,15]</sup>。PO<sub>1</sub>A<sub>1</sub>-MeSA 和 PO<sub>3</sub>A<sub>1</sub>-MeSA 均有较尖锐的峰。与 PO<sub>1</sub>A<sub>1</sub>-MeSA 相比,PO<sub>3</sub>A<sub>1</sub>-MeSA 的衍射峰更类似于 POMA-MeSA。共聚物表现出的较高的结晶性主要源于—OCH<sub>3</sub>中的氧易与 N 上 H 形成分子内或分子间氢键而提高了分子链的规整性<sup>[14]</sup>。

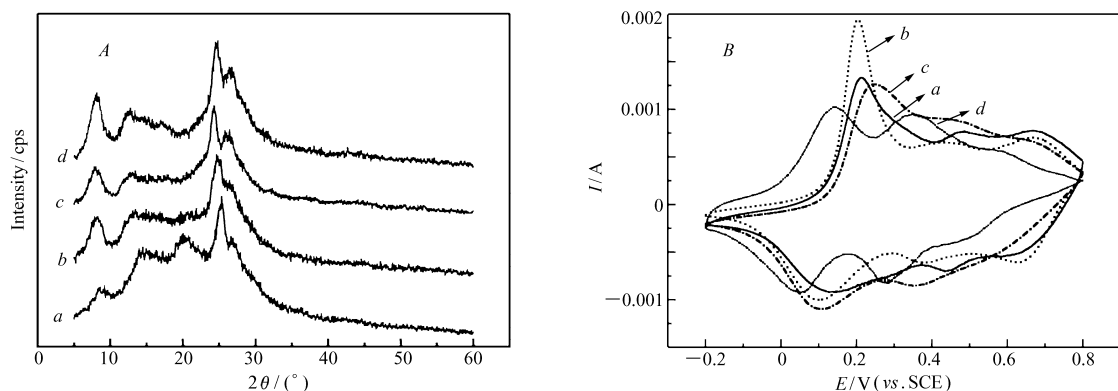


图 4 聚合物的 X 射线粉末衍射图(A)和循环伏安曲线(B) (1 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 扫速:50 mV/s)

Fig. 4 XRD patterns(A) and cyclic voltammograms curve(B) (in 1 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, scan rate:50 mV/s) of the polymers

a. PANI-MeSA; b. PO<sub>1</sub>A<sub>1</sub>-MeSA; c. PO<sub>3</sub>A<sub>1</sub>-MeSA; d. POMA-MeSA

图 4B 为固相法合成的 PANI-MeSA、POMA-MeSA 以及 ANI 与 OMA 共聚物的循环伏安曲线。从图中可以看出,共聚物和均聚物均有 3 对氧化还原峰。其中,PO<sub>1</sub>A<sub>1</sub>-MeSA 分别在 0.21/0.1、0.43/0.38 和 0.67/0.63 V 等 3 处出现了氧化还原峰,而 PO<sub>3</sub>A<sub>1</sub>-MeSA 分别在 0.25/0.11、0.45/0.38 和 0.64/0.59 V 等 3 处出现了氧化还原峰。其中,分别出现在约 0.21/0.1 V (PO<sub>1</sub>A<sub>1</sub>-MeSA) 和 0.25/0.11 V (PO<sub>3</sub>A<sub>1</sub>-MeSA) 的第 1 个峰为半氧化半还原态转化成全还原态的氧化还原峰,而分别出现在 0.64/0.59 V (PO<sub>1</sub>A<sub>1</sub>-MeSA) 和 0.67/0.63 V (PO<sub>3</sub>A<sub>1</sub>-MeSA) 的第 2 个峰为全氧化态转化成半氧化半还原态的氧化还原峰。除了这 2 个主峰外,在约 -0.20 和 0.80 V 之间出现在 0.43/0.38 V (PO<sub>1</sub>A<sub>1</sub>-MeSA) 和 0.45/0.38 V (PO<sub>3</sub>A<sub>1</sub>-MeSA) 的氧化还原峰为聚合物中存在的交联和邻位偶联产物的氧化还原峰以及聚合物膜的降解峰<sup>[2,13]</sup>。比较均聚物和共聚物约在 0.21/0.1 V 处的氧化还原峰可知,PO<sub>1</sub>A<sub>1</sub>-MeSA 的峰形相对尖锐,峰电流强度较高,表现出较好的电化学活性。PO<sub>3</sub>A<sub>1</sub>-MeSA 在 0.25/0.11 V 的氧化还原峰峰形宽,强度较低,说明其电化学活性不如 PO<sub>1</sub>A<sub>1</sub>-MeSA。2 个共聚物在电化学活性上的差异与紫外光谱结果一致。紫外光谱结果表明,PO<sub>1</sub>A<sub>1</sub>-MeSA 的掺杂率高于 PO<sub>3</sub>A<sub>1</sub>-MeSA,而较高的掺杂率有利于提高聚合物的激子化能力,使聚合物表现出较高的电化学活性。

表 1 为 PANI-MeSA、POMA-MeSA 以及由常规方法制备的 ANI 与 OMA 共聚物的导电率数据,几种聚合物导电率大小的顺序为 PO<sub>1</sub>A<sub>1</sub>-MeSA > PANI-MeSA > PO<sub>3</sub>A<sub>1</sub>-MeSA > POMA-MeSA。这与循环伏安结果一致。PO<sub>1</sub>A<sub>1</sub>-MeSA 的导电率高可能来源于其尺寸较小的纤维结构增加了颗粒间的接触面。此外,环上适度甲氧基的存在使得聚合物的结晶性增强,从而提高了导电率。而 PO<sub>3</sub>A<sub>1</sub>-MeSA 的导电性比 POMA-MeSA 高是由于其中的部分交联和邻位偶联产物比 POMA 均聚物中的少,而且其纤维状结构也有利于增大接触面,使导电率提高。与由电化学<sup>[2]</sup>和液相氧化法<sup>[3]</sup>得到的 ANI 与 OMA 共聚物的导电率相比较,

固相法合成的共聚物导电率较高,说明固相法是合成具有较高导电率的苯胺类共聚物的有效方法。

表 1 聚合物的导电率数据  
Table 1 The conductivity values of polymers

Polymer	Conductivity/( $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ )	Ref.
PANI-MeSA	0.90	
$\text{PO}_1\text{A}_1\text{-MeSA}$	1.65	
$\text{PO}_3\text{A}_1\text{-MeSA}$	$8.50\times10^{-2}$	
POMA-MeSA	$1.85\times10^{-3}$	
Copolymer of ANI and OMA	1.60	[2]
Copolymer of ANI and OMA	$6.0\times10^{-2}$	[3]

3 结 论

苯胺和邻甲氧基苯胺固态共聚时,所得共聚物的氧化程度、掺杂率、微观形貌、结晶性和电化学活性与固相合成固有特性和环上邻甲氧基基团的电子和位阻效应有关。固相合成中较慢的扩散速度、邻甲氧基的强供电效应以及较弱的空间位阻效应导致了共聚物具有纤维状形貌。其中,苯胺与邻甲氧基苯胺摩尔比为 1:1 时,共聚物为纤维状,有较好的结晶性,并具有较高的电化学活性,导电率可达 1.65 S/cm。

参 考 文 献

[1] Pradeep K U, Afaq A. Chemical Synthesis, Spectral Characterization and Stability of Some Electrically Conducting Polymers[J]. *Chinese J Polym Sci*,2010,**28**(2):191-197.

[2] Motheo A J,Pantoja M F,Venancio E C. Effect of Monomer Ratio in the Electrochemical Synthesis of Poly(aniline-co-o-methoxyaniline)[J]. *Solid State Ionics*,2004,**171**(1-2):91-98.

[3] Pavlina M,Dimitrinka T,Galya I,*et al.* Copolymers of Aniline and o-Methoxyaniline;Synthesis and Characterization[J]. *J Appl Polym Sci*,2005,**98**:1822-1828.

[4] Tanaka K,Toda F. Solvent-free Organic Synthesis[M]. Weinheim;Wiley-VCH,2003.

[5] Desiraju J R. Organic Solid State Chemistry[M]. Amsterdam;Elsevier Science Publishers,1987.

[6] Tursun A,ZHANG Xiaogang. Solid-state Synthesis of Camphorsulfonic Acid Doped Polyaniline[J]. *Chinese J Appl Chem*, 2003,**20**(11):1099-1102(in Chinese).  
吐尔逊·阿不都热依木,张校刚. 樟脑磺酸掺杂聚苯胺的固相反应法制备及其表征[J]. *应用化学*,2003,**20**(11): 1099-1102.

[7] Tursun A,Ruxangul J,Ismayil N. The Doping Effect of Organic Sulphonic Acids on the Solid-state Synthesized Polyaniline [J]. *J Appl Polym Sci*,2007,**105**(2):576-582.

[8] Ruxangul J,Tursun A,Ismayil N. Comparative Studies of Solid-state Synthesized Poly(o-methoxy-aniline) and Poly(o-toluidine)[J]. *Polym Adv Technol*,2008,**19**:1461-1467.

[9] Huang J, Moore J A, Acquaye J H, *et al.* Mechanochemical Route to the Conducting Polymer Polyaniline [J]. *Macromolecules*,2005,**38**(2):317-321.

[10] Posudievsky O Y, Goncharuk O A, Barillé R, *et al.* Structure-Property Relationship in Mechano-chemically Prepared Polyaniline[J]. *Synth Met*,2010,**160**(5/6):462-467.

[11] Milind V K, Annamraju K V. Spectroscopic, Thermal and Electrical Properties of Sulphonic Acids Doped Poly(o-anisidine) and Their Application as Humidity Sensor[J]. *Sens Actuators B*,2005,**107**(5):791-797.

[12] Hasik M,Wenda E,Paluszkievicz C. Poly(o-methoxyaniline)-palladium Systems;Effect of Preparation Conditions on Physico-chemical Properties[J]. *Synth Met*,2004,**143**(3):341-350.

[13] Viva F A, Andrade E M, Molina F V. Electropolymerization of 2-Methoxy Aniline. Electrochemical and Spectroscopical Product Characterization[J]. *J Electroanal Chem*,1999,**471**(2):180-189.

[14] Mattoso L H C,Bulhões L O S. Synthesis and Characterization of Poly(o-anisidine) Films[J]. *Synth Met*,1992,**52**(2): 171-181.

[15] Zhou C F,Du S Z,Liu S P,*et al.* Solid Phase Mechanochemical Synthesis of Polyaniline Branched Nanofibers[J]. *Synth Met*,2009,**159**(13):1302-1307.

# Solid-state Synthesis and Properties of Copolymers of Aniline and *o*-Methoxyaniline

Tursun Abdiryim\*, Ruxangul Jamal, Tunsagul Awut, Ismayil Nurulla, XU Feng, SHAO Weiwei  
(Key Laboratory of Oil and Gas Fine Chemicals, Ministry of Education and Xinjiang Uyghur Autonomous Region, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xinjiang University, Urumqi 830046, China)

**Abstract** Copolymers of aniline and *o*-methoxyaniline were synthesized by solid-state polymerization method using methanesulphonic acid as the doping acid. The resultant copolymers were characterized by FTIR, UV-Vis, TEM, X-ray diffraction, cyclic voltammetry and conductivity measurements. The results showed that the copolymers prepared under different aniline and *o*-methoxyaniline molar ratios displayed an emeraldine salt phase, and the doping degree of copolymers decreased with increasing content of *o*-methoxyaniline in monomers. The as-prepared copolymers had a high crystallinity and displayed a fibrillar morphology. The copolymer prepared under the molar ratio of 1:1, exhibited a higher electrochemical activity than the others, and its conductivity was 1.65 S/cm.

**Keywords** solid-state synthesis, copolymer, aniline, *o*-methoxyaniline

## 《应用化学》2013 年征订启事

《应用化学》创刊于 1983 年,是经国家科委批准向国内、国外公开发行的学术性期刊。由中国科学院主管,中国化学会和中国科学院长春应用化学研究所主办,科学出版社出版。为中国科技核心期刊。

《应用化学》设有综合评述、研究论文、研究简报、研究快报栏目。出版周期短,报道新成果快。

《应用化学》期刊被 14 家国内外重要检索机构、文摘收录。

《应用化学》面向科研单位、大专院校和化学化工领域的科研技术人员。

本刊承揽各类化学、化工材料、分析测试仪器及各类化学产品介绍和相关领域科技信息等广告业务。

《应用化学》投稿全部采用网上投稿方式(<http://yyhx.ciac.jl.cn> 点击“网上投稿”或“投稿注册”,按照提示步骤操作)。

- 中国科学院主管,中国化学会和中国科学院长春应用化学研究所主办。
- 多次获国家、省、部级奖励,发行量大,广告宣传效果好。
- 国内外公开发行,月刊,每月 10 日出版。
- 国内统一刊号 CN 22-1128/O6; 国际标准刊号 ISSN 1000-0518。
- 全国各地邮局订阅,国内邮发代号 8-184; 每册定价 30.00 元,全年定价 360 元
- 广告经营许可证号:吉工商广字 206 号
- 中国国际图书贸易总公司办理国外订阅(国外发行代号 BM809)
- 如未能在邮局订阅,可与编辑部联系订阅。

《应用化学》编辑部地址:吉林省长春市人民大街 5625 号 邮编:130022

电话:0431-85262016,85262330 传真:0431-85685653

E-mail: yyhx@ciac.jl.cn

网址: <http://yyhx.ciac.jl.cn>