

• 研究论文 •

间甲基苯胺电化学聚合以及它与对苯二胺电化学共聚的 原位紫外-可见光谱

张贵荣 张静波 肖丽平 赵淑凤 陆嘉星*
(华东师范大学化学系 上海市绿色化学与化学工程绿色化重点实验室 上海 200062)

摘要 在 $0.5 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 硫酸介质中, 循环伏安法电解间甲苯胺的原位紫外可见光谱图表明聚间甲基苯胺产生在氧化铟锡导电玻璃电极表面上. 在恒电位条件下, 用原位紫外-可见光谱较详细地研究了间甲基苯胺在氧化铟锡(ITO)上的电化学聚合. 结果表明间甲基苯胺只能在较高电解电位和单体浓度足够大的条件下才能发生电化学聚合. 在 0.7 V (相对于饱和的 Ag/AgCl), $0.2 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 的间甲基苯胺和 0.9 V , $20 \text{ mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 的间甲基苯胺的实验条件下, 尽管在 ITO 电极上没有发生电化学均聚合, 但原位紫外-可见光谱表明在电极表面上可能还形成低分子量的齐聚物. 在低电位 0.8 V 下, 电化学聚合 $200 \text{ mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 间甲基苯胺时, 有明显的诱导期存在. 在恒电位电解的条件下, 相应的原位紫外-可见光谱和聚合物的傅立叶变换红外光谱(FTIR)表明间甲基苯胺和对苯二胺能发生电化学共聚反应, 由于对苯二胺可能与间甲基苯胺形成了具有较强反应活性的中间体, 使得对苯二胺的加入不但促进和加速了聚合反应, 而且还结合进聚合物中形成了 phenazine 或类似于 phenazine 的环结构.

关键词 间甲苯胺; 对苯二胺; 电化学共聚; 紫外-可见光谱; 傅立叶变换红外光谱

In situ UV-Vis Spectroelectrochemistry for Electropolymerization of *m*-Toluidine and Electrocopolymerization of *m*-Toluidine with *p*-Phenylenediamine

Zhang, Guirong Zhang, Jingbo Xiao, Liping Zhao, Shufeng Lu, Jiaying*
(Department of Chemistry, Shanghai Key Laboratory of Green Chemistry and Chemical Process,
East China Normal University, Shanghai 200062)

Abstract In a $0.5 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ sulfuric acid medium, cyclic voltammograms of *m*-toluidine and its corresponding *in situ* UV-Vis spectra indicate that the poly(*m*-toluidine) film was produced on the surface of the electrode. Under the condition of potentiostatic electrolysis, the electropolymerization of *m*-toluidine on an indium-tin oxide (ITO) conductive glass electrode was studied in detail by *in situ* UV-Vis spectrometry. It was showed that *m*-toluidine could be electropolymerized on the ITO electrode only under the condition of higher electrolysis potential and lager concentration of the monomer. At $0.2 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ of *m*-toluidine, 0.7 V (vs. saturated Ag/AgCl) and $20 \text{ mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$ of *m*-toluidine, 0.9 V (vs. saturated Ag/AgCl), *in situ* UV-Vis spectrometry indicated that the polymerization did not happen whereas the low molecule weight oligomer such as dimers could be produced on the ITO electrode. The obvious induction period was observed when electropolymerization of *m*-toluidine was performed in the $200 \text{ mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$ *m*-toluidine at 0.8 V (vs. saturated Ag/AgCl). Furthermore, *in situ* UV-Vis spectra showed that the electrocopolymerization between *m*-toluidine and *p*-phenylenediamine was performed. The *p*-phenylenediamine might react with *m*-toluidine

* E-mail: jxlu@chem.ecnu.edu.cn; Tel.: 0086-021-62233491.

Received July 16, 2008; revised October 27, 2008; accepted December 2, 2008.

国家自然科学基金(No. 20573037)、物理化学上海市重点学科(No. B409)资助项目.

to yield more active intermediates, which not only promote polymerization but also accelerate polymerization. In addition, through that *p*-phenylenediamine could be incorporated into copolymer to make the copolymer have a phenazine or phenazine like cyclic structure, which was proved by the FTIR of polymers.

Keywords *m*-toluidine; *p*-phenylenediamine; electrocopolymerization; UV-Vis spectrometry; FTIR

由于聚苯胺是一种具有重要应用前景的导电聚合物^[1~7], 同时因其制备方便、原料易得、能稳定存在于空气和水中, 并具有良好的电掺杂和酸掺杂性等优点, 几十年来一直受到研究者的青睐. 聚苯胺的导电性主要来自于其内部具有好的能产生离域大 π 键的平面并具有刚性的分子结构, 但这也使其具有在有机溶剂中溶解度低、与其它聚合物不兼容和不易进行各种加工处理等缺点, 从而使聚苯胺的应用范围受到了较大的限制. 为了克服聚苯胺的这些缺点, 人们主要是通过两种方法来制备经过改性的聚苯胺类: 一种方法是用电化学氧化和化学氧化聚合苯胺的衍生物(如苯环上或氮原子上具有取代基的苯胺衍生物)来获得经过改性的聚苯胺的衍生物; 另一种方法是以各种不同苯胺的衍生物单体的混合物作为原料进行电化学氧化和化学氧化共聚而得到物化性能独特的共聚物. 在共聚过程中可以通过改变原料混合物中的各参与共聚的单体配比来调控共聚产物的性质, 同时可以通过比较均聚和共聚产物的各种表征信息(如红外光谱、表面形貌、紫外-可见光谱和电化学活性等性质)以及均聚和共聚过程中的各种原位测量信息(如原位紫外-可见光谱、原位红外光谱和原位拉曼光谱等)来获取苯胺及其衍生物聚合反应的过程所涉及的机理问题^[8]. 所以, 苯胺及其衍生物的共聚反应正日益引起国内外研究工作者的重视而成为一个重要的研究热点领域之一.

间甲基苯胺(*m*-TO)和对苯二胺(PPDA)都是重要的苯胺衍生物, 前者由于含有甲基使得它的聚合物可能在有机溶剂中有较好的溶解性, 同时因甲基的存在, 间甲基苯胺的聚合比苯胺的要慢, 但这也为研究苯胺衍生物的聚合机理提供了方便. 对苯二胺能与许多苯胺衍生物共聚形成具有特殊结构和性能的聚合物, 尤其它的存在能加速苯胺和苯胺衍生物的化学和电化学聚合反应. 尽管有些文献^[9~16]对间甲基苯胺和对苯二胺等苯胺衍生物的化学和电化学聚合的机理等有所报道, 但至今对它们难以有明确的结论和可靠的实验依据. 本文以氧化铟锡(ITO)导电玻璃为工作电极, 用原位紫外-可见光谱技术跟踪观察循环伏安方法及恒电位法电解间甲基苯胺和它与对苯二胺混合物时的电化学阳极氧化聚合过程, 通过比较均聚和共聚过程的原位紫外-可见光谱, 得到了一些尚未见文献报道的结果并对此进行了讨论和解释.

1 实验部分

1.1 主要试剂

间甲基苯胺、对苯二胺为化学纯、 H_2SO_4 为分析纯; 实验中所有溶液均用去离子水配制. 原位紫外-可见光谱电化学实验中电解池^[17,18]是用 10 mm 的石英比色皿中放入 3 个电极组成. 其中工作电极为 ITO 导电玻璃, 宽度为 0.9 cm, 并与光路垂直, 使用前用丙酮将其上的油脂清洗干净; 用铂丝作为对电极, 饱和 Ag/AgCl 电极作为参比电极; 文中所列的电位值均是相对于此参比电极. 而且三电极的相对位置均为固定. 所有实验均在 $0.5 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 的硫酸溶液中进行.

1.2 仪器

紫外-可见光谱仪为美国 VARIAN 公司的 Cary100. 电化学工作站为上海辰华仪器有限公司生产的 CHI600C 电化学分析仪/工作站. 红外光谱仪是美国尼高力公司生产的 Nexus 670 傅立叶变换红外光谱仪. 分别用 $0.5 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 的 H_2SO_4 、去离子水和丙酮洗涤用恒电位法制得的聚合物, 以除去其中的单体和低聚物, 然后在空气中干燥 48 h, 用红外光谱仪配带的智能 OMNI 单点反射采样仪直接测量产生在导电玻璃 ITO 上聚合物薄膜的红外光谱.

2 结果和讨论

2.1 循环伏安法电解间甲基苯胺的原位紫外-可见光谱

图 1(a)是以 ITO 为工作电极对在 $0.5 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ H_2SO_4 中 $0.2 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 间甲基苯胺溶液进行循环伏安扫描所得的图. 实验中扫描范围设置在 0.1~1.3 V, 初始电位设置在 0.1 V, 扫速设置为 20 mV/s. 在启动电化学工作站时, 同时也启动紫外-可见光谱仪, 每隔 1 min 现场扫描一次紫外-可见光谱. 因此在偶数分钟记录的是在低电位附近电化学反应体系紫外-可见光谱, 在奇数分钟记录的是在高电位附近电化学反应体系的原位紫外-可见光谱. 从图 1(a)中的第一圈阳极扫描过程可知, 电流在约 0.8 V 处开始迅速增大, 这说明在约 0.8 V 间甲基苯胺开始氧化, 在随后的回扫阴极过程中在 0.40 V 出

现了还原峰, 在第二圈的氧化扫描过程中在 0.52 V 出现了一对应的氧化峰, 这说明在电极表面上产生了聚间甲基苯胺膜, 此对氧化还原峰代表了聚间甲基苯胺从半氧化态(ES)向还原态(LE)转化(0.40 V)和还原态向半氧化态的转化(0.52 V)的过程(Scheme 1). 随着扫描圈数的增加这对氧化/还原峰的峰电流均明显的增大, 代表聚间甲基苯胺不断地沉积在电极面上. 这一点也得到了与此对应的原位紫外-可见光谱的证实: 图 1(b)中奇数分钟记录的是氧化态的聚间甲基苯胺的原位紫外-可见光谱, 其中 740 nm 吸收带表征了氧化态聚间甲基苯胺中单极化子结构, 563~640 nm 附近的吸收带表征了氧化态聚合物骨架中醌环和苯环之间的电子跃迁. 由于偶数分钟电位处于低电位, 所以此时记录的是处于还原态较多的聚间甲基苯胺的原位紫外可见-光谱, 比较相邻的奇偶数分钟记录的原位紫外-可见光谱可知此时上述表征氧化态的两个吸收带的强度大大降低了, 说明了此时的聚间甲基苯胺大多数处于还原态了. 在高低电位下不同的

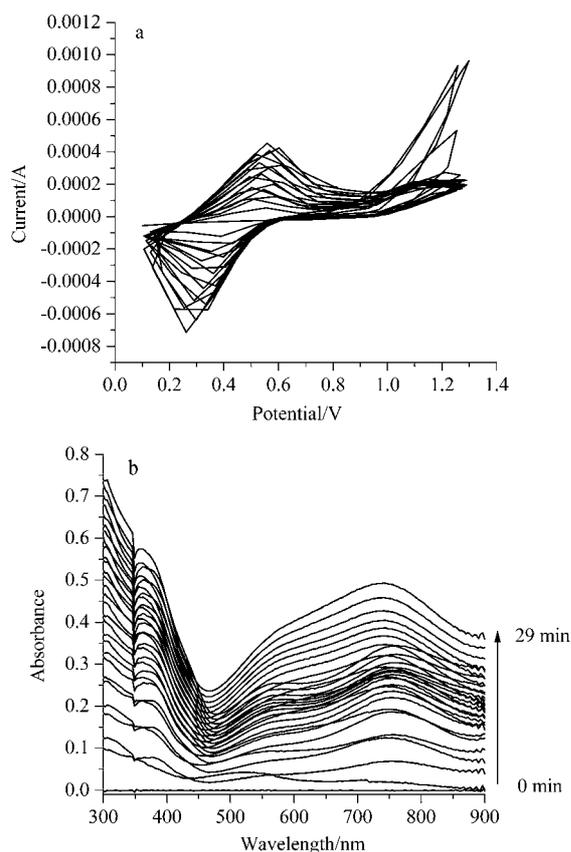
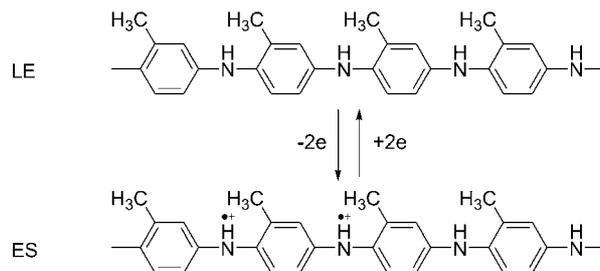


图 1 (a) 0.2 mol·dm⁻³ 间甲基苯胺的循环扫描曲线图和(b)对应的原位紫外-可见光谱, 虚线表示偶数分钟的光谱, 实线是奇数分钟的光谱

Figure 1 (a) Cyclic voltammograms of 0.2 mol·dm⁻³ *m*-toluidine and (b) their corresponding *in situ* UV-Vis spectra, the solid lines correspond for spectra at time of odd minutes and the dot lines for those of even minute



Scheme 1

原位紫外-可见光谱明确地表明了聚间甲基苯胺是沉积在 ITO 电极表面上, 并具有明显的电变色性.

2.2 恒电位电解间甲基苯胺的原位紫外-可见光谱

图 2(a), 2(b), 2(c)是对以 0.5 mol·dm⁻³ H₂SO₄ 为电解质的 0.2 mol·dm⁻³ 间甲基苯胺在电位为 0.7, 0.8 和 0.9 V 进行恒电位电解时的原位紫外-可见光谱. 从图 2(b), 2(c)中可知, 在 0.8, 0.9 V 电位下发生了聚合. 图 2(b)和 2(c)的图谱基本上是类似的, 它们均是典型的半氧化态聚间甲基苯胺的紫外-可见光谱. 在 300 nm 附近的吸收带是有关苯胺类聚合物中含有相邻连接苯环中的 π - π^* 电子跃迁产生的^[19,20], 而 740 nm 附近的吸收带却是由氧化态苯胺类导电聚合物骨架结构中的极化子的跃迁造成的^[19,21-23]. 图 2(a)是电位在 0.7 V 时恒电位电解邻甲基苯胺的原位紫外-可见光谱图, 与高电位 0.9 和 0.8 V 的电解情况相比, 在电解过程中, 在 740 nm 处表征聚苯胺类物质的特征吸收带几乎没有, 表明此时在 ITO 导电玻璃电极上没有电化学聚合的发生, 但在 350 nm 附近却有明显的弱吸收带产生, 此吸收带一般被认为是相邻连接苯环中的 π - π^* 电子跃迁, 这说明了此时在电极表面上还是存在一些小的诸如间甲基苯胺的二聚体和三聚体等低分子的齐聚物, 从图 2(b)中可知这种低分子量的齐聚物必须在电位较高的条件下才能进一步聚合成聚合物. 图 2(e)是在 0.8 和 0.9 V 两电位下原位紫外可见光谱中的 740 nm 吸收带的强度与电解时间的关系图, 在电解的初期, 电位为 0.9 V 时, 吸光度随电解时间迅速增大, 而 0.8 V 时的此吸收带的吸光度在电解大约 6 min 后才开始迅速提高, 似乎经过了一个明显的诱导期电化学聚合反应才显著发生; 这些现象均与苯胺类化合物化学和电化学聚合的情况是类似的^[24,25]. 一般认为苯胺类化合物在电化学氧化初期先形成阳离子自由基, 而当体系中这些自由基离子的浓度足够大时, 这些阳离子自由基之间或阳离子自由基与中性的间甲基苯胺分子之间就能通过头对头、尾对尾和头对尾进行偶合, 并且头对尾的偶合体将会继续与中性单体或单体阳离子自由基进行偶合的链传递反应形成聚合物而沉积在电极表面上^[26]. 当电位较高时, 由于阳极氧化的活化能降低

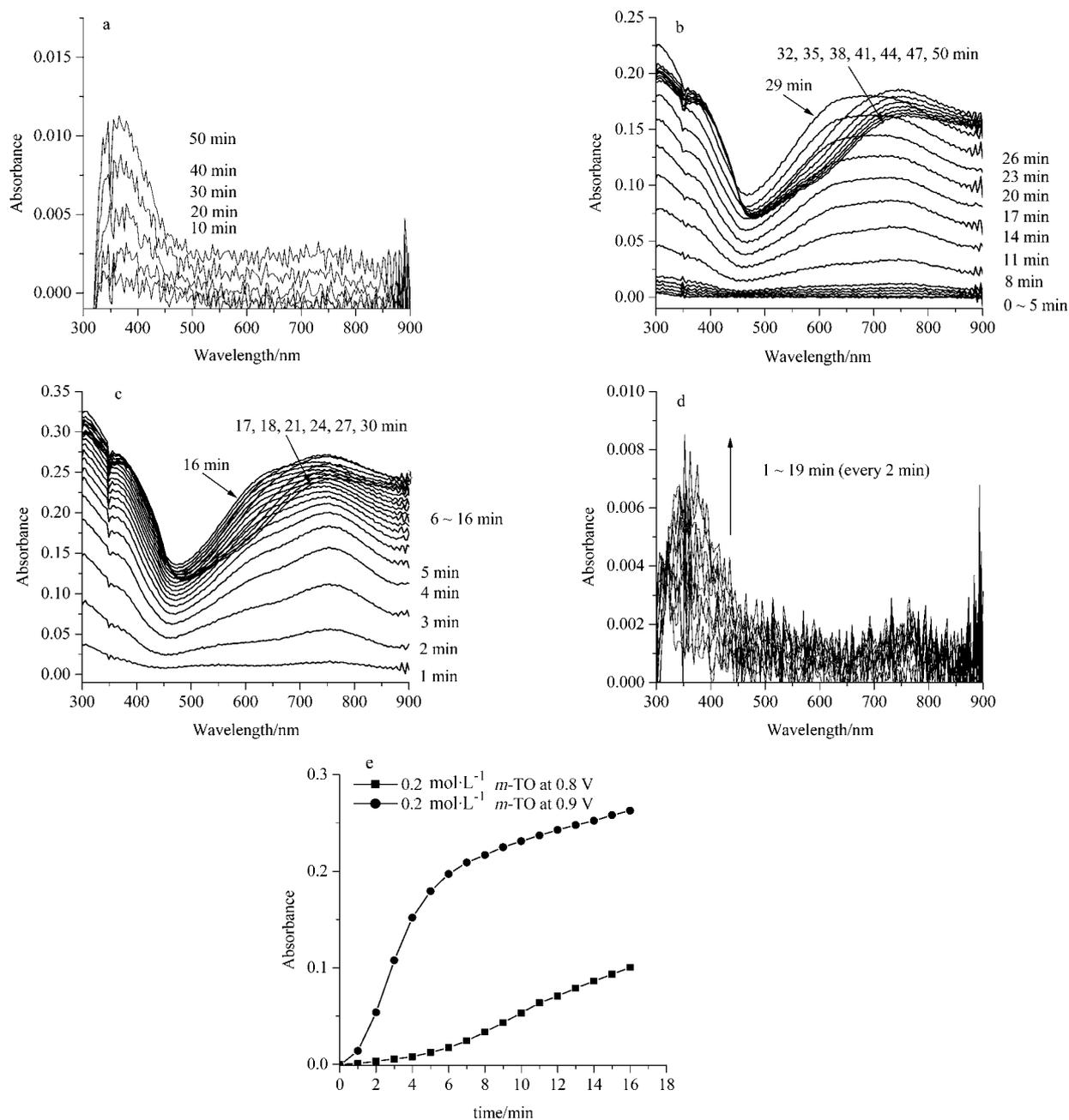


图2 恒电位电解间甲基苯胺时的原位紫外-可见光谱图

Figure 2 *In situ* UV-Vis spectra collected during electropolymerization of *m*-toluidine for different time intervals (as indicated, in minutes) at different applied potential

(a) 0.7 V; (b) 0.8 V; (c) 0.9 V in a solution containing $0.2 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ *m*-toluidine and (d) 0.9 V in $0.02 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ *m*-toluidine solution; (e) time dependence of the absorbance at wavelength of 740 nm during potentiostat electrolysis of *m*-TO of $0.2 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ at different applied potential

了,所以产生阳离子自由基的速率就大,阳离子浓度就高,同时这些阳离子自由基是在电极表面上,由于电解电位较高,此时的阳离子自由基具有较强的亲电性,因此聚合反应就非常快地发生了;而在电位较低时,阳离子自由基产生得较慢,阳离子自由基浓度较低,同时在电极表面的阳离子自由基的亲电性较低,导致聚合反应较慢,在经过一段时间后,在电极表面形成一定量的处于氧化态的小的齐聚物或聚合物,它们的反应活性可能

比在低电位下形成的存在于电极表面的阳离子自由基的大,可以加速聚合反应的发生.这可能是许多文献^[19,26-28]认为苯胺类氧化是一个自催化过程的原因之一.图2表明在0.8和0.9 V时,电解过程的原位紫外-可见光谱中在560~640 nm之间存在一肩峰,一般认为氧化态的苯胺及其衍生物的聚合物在600 nm附近存在一个肩峰或峰,它们是由电子从氧化态聚合物中苯环中的HOMO分子轨道跃迁至醌环中的LUMO分子轨道引

起的^[29,30]. 当恒电位电解结束时, 继续记录体系的原位-紫外可见光谱, 从图 2(b)和 2(c)可知, 原位紫外光谱的 740 nm 的吸收带随着时间的变化发生了明显的红移, 同时原来在 560~640 nm 的吸收带也消失了, 这表明在恒电位电解条件下产生在 ITO 导电玻璃电极上的聚间甲基苯胺均处在氧化态, 而且在它们表面具有反应活性的阳离子自由基结构, 导致了电极上的氧化态聚合物继续与电解液中的间甲基苯胺单体聚合反应, 使沉积在电极表面上聚合物向还原态方向转化.

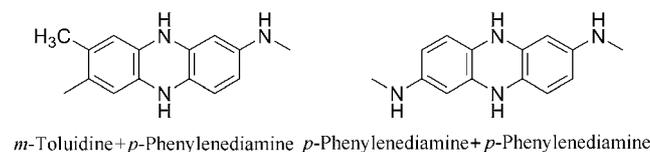
图 2(d)是电位为 0.9 V 时, 对 0.02 mol·dm⁻³ 间甲基苯胺进行约 20 min 恒电位电解的原位紫外-可见光谱图, 此时图中没有表征形成聚合物膜的 740 nm 吸收带, 但在 358 nm 附近存在的微弱吸收带, 这个吸收带是两个相邻共轭的苯环中的 π - π^* 电子跃迁. 因此, 此时间甲基苯胺可能在电极表面上也被氧化成阳离子自由基, 由于间甲基苯胺浓度较低不能产生足够的阳离子自由基中间体而形成聚合物膜, 但可能会在电极表面上产生如二聚和三聚等低分子量的齐聚物, 这种现象与我们^[24]对苯胺的研究结果是类似的. 与图 2(b)的在电位为 0.8 V 下, 电解 0.2 mol·dm⁻³ 的间甲基苯胺的原位紫外-可见光谱的初期情况相比, 尽管在 0.9 V 下电解 0.02 mol·dm⁻³ 的间甲基苯胺时, 在电极上没有形成聚间甲基苯胺薄膜, 但两个体系一开始在电极表面上均产生了在 300~350 nm 附近有吸收带的物种, 浓度为 0.2 mol·dm⁻³ 间甲基苯胺体系很快在 740 nm 附近产生表征聚合物长链生成的紫外-可见吸收带, 这个吸收带应该与分子量高的聚合物有关, 因为后者发生了聚合反应. 因此, 电解初期在 350 nm 附近的吸收带应该是低分子量的反应中间体和齐聚物产生的, 而且它们均存在于 ITO 电极上, 如果单体浓度太低将无法产生足够的中间体而聚合形成聚合物膜.

综上所述, 电解电位和底物浓度的高低, 均会影响间甲基苯胺恒电位聚合反应的快慢和聚合产物的形成, 从图 2(a)和 2(e)推测, 电极表面上反应中间体的活性和浓度均是苯胺衍生物电化学聚合反应发生的两个必要条件. 同时与苯胺^[24]相比间甲基苯胺的电化学聚合和在电极表面上电化学聚合较慢, 这可能与间甲基苯胺分子因甲基的存在产生的空间位阻有关, 但慢的聚合反应体系为详细研究苯胺类化合物的电化学聚合反应提供了良好的时间分辨性, 为研究苯胺衍生物的电化学聚合过程提供了方便.

2.3 恒电位电解间甲基苯胺和对苯二胺共聚的原位紫外-可见光谱和聚合物的 FTIR 红外光谱图

图 3 是以 0.5 mol·dm⁻³ H₂SO₄ 为电解质, 对 20

mmol·dm⁻³ 间甲基苯胺与不同浓度的对苯二胺混合体系在 0.9 V 下进行恒电位电解的原位紫外-可见光谱. 图 3(a)表明在 20 mmol·dm⁻³ 间甲基苯胺在 0.9 V 恒电位电解时没有发生聚合, 同时我们^[31]的研究表明当对苯二胺的浓度低于 2 mmol·dm⁻³ 时在 0.9 V 下恒电位电解时也不会发生电化学聚合. 但是, 从图 3(b)~3(c)可知, 当 20 mmol·dm⁻³ 的间甲基苯胺与一定浓度的对苯二胺混合时, 聚合反应很快发生了, 图 3(e)表明聚合反应随着对苯二胺浓度的增加而加快, 与图 2(c)相比此时的聚合物中表征氧化态的醌式结构的肩峰蓝移至 580 nm, 说明由于对苯二胺的加入, 不仅促使聚合反应的发生, 而且还可能因间甲基苯胺和对苯二胺共聚导致在聚合物中形成了一些聚间甲基苯胺中没有的梯形 phenazine^[32]和类似于 phenazine 的环结构单元(Scheme 2), 与线性的聚间甲基苯胺相比这种结构在氧化态时的共轭性较差, 所以表征氧化态的吸收带发生了蓝移. 当电解停止后, 由于电极表面的电解液中的单体继续与电极表面上处在氧化态的聚合物反应, 使电极表面上的聚合物的氧化程度降低了, 导致继续记录的原位紫外-可见光谱中的 580 nm 的吸收带逐步消失了. 这种现象表明形成的共聚物也应具有较好的电变色性能.



Scheme 2

图 4 是在 0.7 V 下, 0.2 mol·dm⁻³ 的间甲基苯胺和不同浓度的对苯二胺浓度的混合物恒电位电解的原位紫外-可见光谱图, 从图 4(a)可知如果没有对苯二胺的加入, 在此电解条件下的间甲基苯胺不可能发生电化学聚合, 对苯二胺的加入使电化学聚合发生了, 记录的原位紫外-可见光谱与图 2(a)~2(c)基本相似, 但是表征氧化态的 600 nm 附近的吸收带也发生了蓝移, 说明此时也因对苯二胺的加入在聚合物中产生了梯形 phenazine^[32]和类似于 phenazine 的环结构单元. 图 3 和图 4 揭示了对苯二胺的作用不仅仅如文献报道认为是起催化作用, 很可能是对苯二胺直接与间甲基苯胺形成了更具反应活性的中间体, 而使本来不起电化学聚合反应的体系能够发生聚合反应, 并以梯形 phenazine^[32]和类似于 phenazine 的环结构单元而存在于共聚物中. 同时, 这种反应活性中间体的形成与电位关系不大, 只要在电解电位下两种单体均能产生各自的活性中间体使它们之间能形成这种更具活性的中间体. 由于间甲基苯胺和对苯

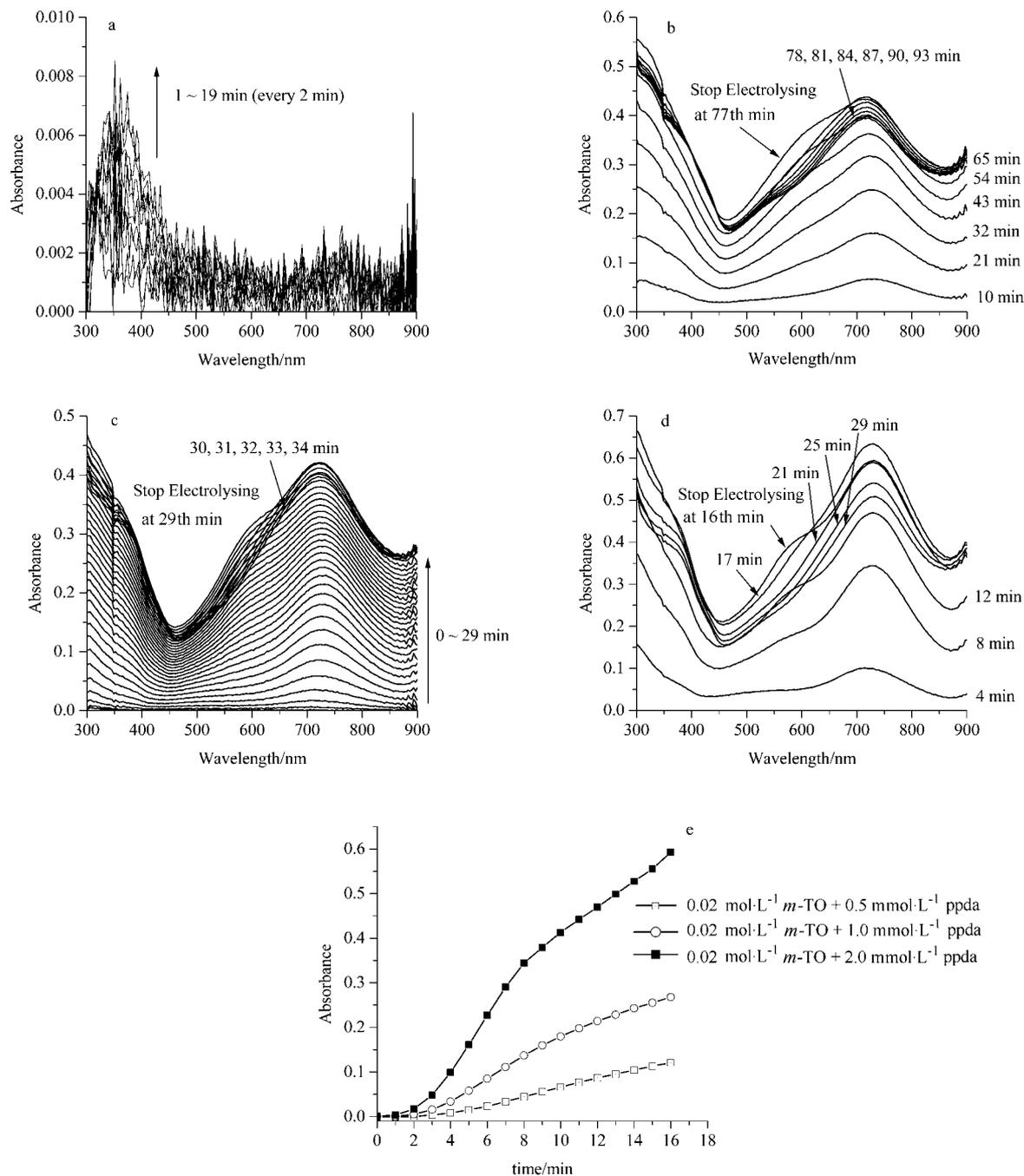


图3 在0.9 V 电位下恒电位电解 $0.02 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 间甲苯胺分别与(a) 0, (b) 0.5, (c) 1.0, (d) 2.0 $\text{mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 对苯二胺混合液的原位紫外-可见光谱图和(e)它们在740 nm 处的吸光度与电解时间的关系图

Figure 3 *In situ* UV-vis spectra recorded during electrocopolymerization of *m*-TO and PPDA at 0.9 V in the mixture of $0.02 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ with (a) $0.0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ PPDA, (b) $0.5 \text{ mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$ PPDA, (c) $1.0 \text{ mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$ PPDA, (d) $2.0 \text{ mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$ PPDA, and (e) time dependence of the absorbance at wavelength of 740 nm in (b), (c) and (d)

二胺的共聚反应随所加的对苯二胺的浓度增大而增大, 并且原位紫外-可见光谱上表征氧化态的600 nm附近的吸收带的蓝移的大小也与对苯二胺的浓度成正比关系, 这均说明这些现象的产生是间甲基苯胺和对苯二胺的协同作用的结果. 因此, 可以预计间甲基苯胺和对苯二

胺的不同配比可能会使产生的共聚合物在导电性、电变色性、表面形貌上以及电催化作用等方面有明显的不同, 有关这方面的工作值得进一步的研究.

当电解停止后图4(b)和4(c)中在600 nm附近的吸收带也因为氧化态的聚合物继续与溶液中的单体聚合而

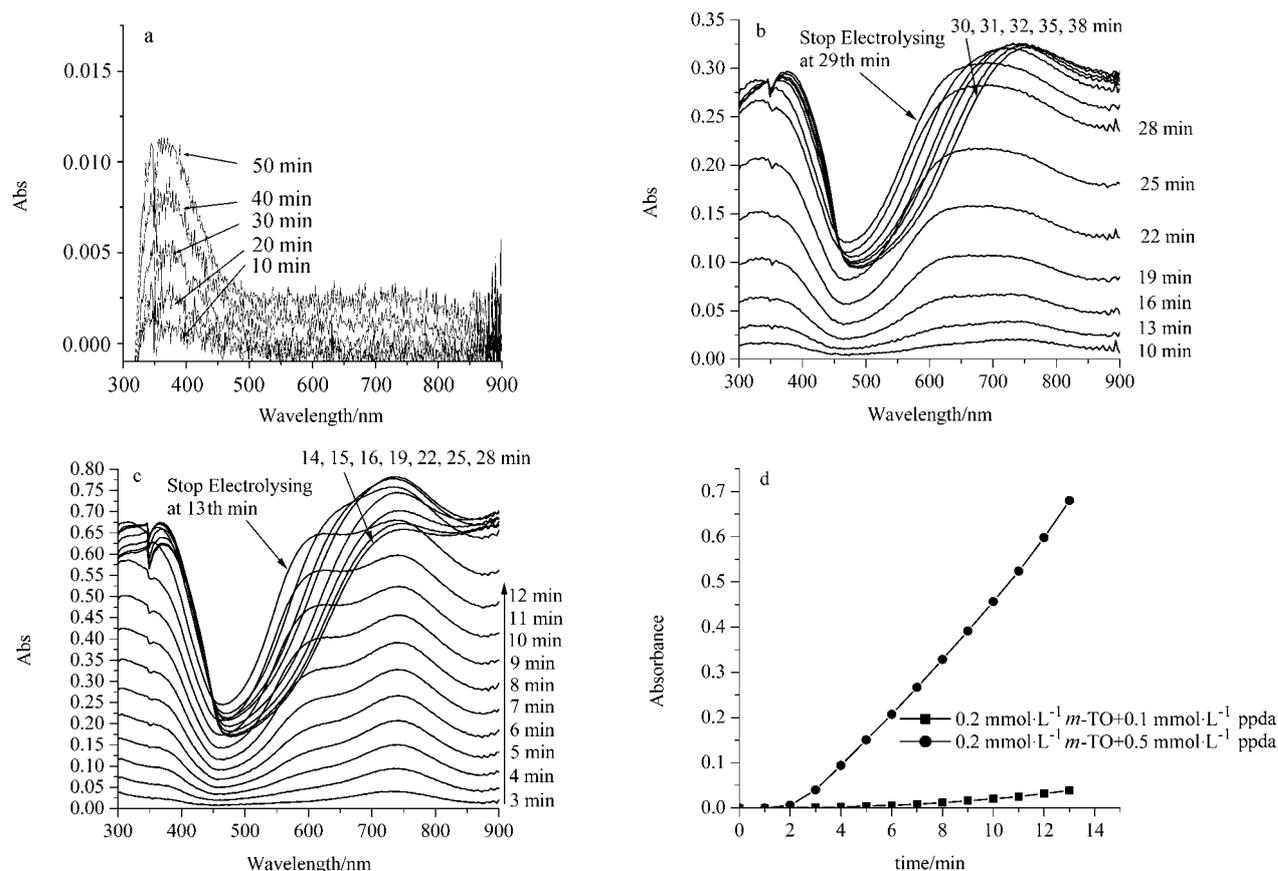


图4 在0.7 V 电位下恒电位电解 $0.2 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 间甲基苯胺分别与(a) 0, (b) 0.1, (c) $0.5 \text{ mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 对苯二胺混合液的原位紫外-可见光谱图. (d)上述原位紫外光谱图中740 nm 处吸收带的峰吸光度与电解时间的关系图

Figure 4 *In situ* UV-vis spectra obtained during electrocopolymerization of *m*-TO and PPDA at 0.7 V in the mixture of $0.2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ with (a) $0.0 \text{ mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$ PPDA, (b) $0.1 \text{ mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$ PPDA, (c) $0.5 \text{ mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$ PPDA and (d) time dependence of the absorbance at 740 nm in UV-vis spectra (b) and (c)

逐步消失, 结合图2和图3的类似情况, 可以推测在聚合物膜上由此吸收带表征的部分可能是带有很高反应活性的阳离子自由基反应位, 在电化学聚合过程中聚合物膜主要是通过此反应位而不断进行聚合反应, 同时由于膜具有导电性这种活性位就不断地生成, 使得电化学聚合反应能不断进行下去.

以上关于对苯二胺和间甲基苯胺之间发生共聚的推论也得到了聚合物的 FTIR 红外光谱的支持, 图5是聚间甲基苯胺和间甲基苯胺与对苯二胺共聚物的傅立叶变换红外光谱图, 从图中可知无论是均聚物还是共聚物在 1587 和 1493 cm^{-1} 处均有代表醌环和苯环中因 $\text{C}=\text{C}$ 键的振动而引起的红外吸收峰^[33~35], 在 1324 和 1266 cm^{-1} 附近是醌环和苯环上的 $\text{C}-\text{N}$ 键的振动吸收峰, 1151 和 1109 cm^{-1} 处的峰应分别是 $\text{C}-\text{H}$ 的面外和面内弯曲振动引起的红外吸收峰. 1037 cm^{-1} 吸收峰表明由于间甲基苯胺单体的存在, 在聚合物中均存在 1,2,4-三取代苯环^[34]. 这些红外吸收峰表明在导电玻璃上产生

了聚合物.

将图5a与图5b~图5d比较可知, 当电化学聚合体系中有对苯二胺存在时, 所产生的聚合物在 $1151\sim 1000 \text{ cm}^{-1}$ 处的吸收区域的图谱发生了明显的变化. 表征苯环上 $\text{C}-\text{H}$ 振动的吸收峰明显地随聚合体系中对苯二胺的相对浓度的升高而变宽和不明显, 这是由共聚物中的苯环的取代的情况比聚间甲基苯胺复杂引起的, 同时表征苯环上多取代的 1037 cm^{-1} 的吸收峰也明显随聚合体系中对苯二胺的相对浓度的升高显著变大并向高波数移动, 尤其是对图5d由于反应体系中含有较多的对苯二胺, 导致形成的聚合物在 1068 cm^{-1} 具有宽的强的吸收带, 这个吸收带明确表明了共聚物中含有如 Scheme 2 所表示的四取代的苯环即 phenazine 结构或类似于 phenazine 的环结构, 这些结构是由对苯二胺分子之间或两个相邻的 *m*-TO 和对苯二胺分子 PPDA 结合而成的.

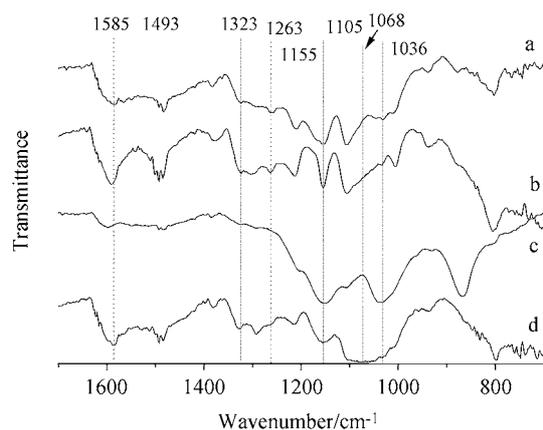


图 5 聚合物的 FTIR 红外光谱图: 共聚物的聚合体系为 $0.2 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ *m*-TO 加(a) $0.00 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ PPDA, 电解电位 0.9 V; (b) $0.1 \text{ mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$ PPDA, 电解电位 0.7 V; (c) $0.5 \text{ mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$ PPDA, 电解电位 0.7 V; (d) $0.02 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ *m*-OT 和 $2 \text{ mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$ PPDA 混合体系, 电解电位 0.9 V

Figure 5 FT-IR spectra of the copolymers synthesized from mixed solutions containing $0.2 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ *m*-TO and various concentrations of PPDA (a) $0.00 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ at 0.9 V, (b) $0.1 \text{ mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$ at 0.7 V, (c) $0.5 \text{ mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$ at 0.7 V, and (d) from mixed solutions containing $0.02 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ *m*-TO and $2 \text{ mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$ PPDA at 0.9 V

3 结论

用循环伏安扫描电解 $0.2 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 间甲基苯胺的硫酸溶液时, 所得的循环伏安图和相应的原位紫外-可见光谱表明在电极表面上形成了聚间甲基苯胺膜, 此膜具有良好的电变色性. 在恒电位条件下电解间甲基苯胺时, 被记录的相应的原位紫外-可见光谱揭示了能否发生聚合不仅与间甲基苯胺的浓度有关, 而且还与电解电位有关. 通过比较间甲基苯胺的电化学聚合和间甲基苯胺与对苯二胺电化学共聚时记录的原位紫外-可见光谱, 并结合聚间甲基苯胺和共聚物的 FTIR 红外光谱, 可以推测间甲基苯胺和对苯二胺的混合物很容易发生共聚反应, 在共聚物中可能存在梯形 phenazine 和类似于 phenazine 的环结构单元.

References

- Riul, Jr. A.; Soto, A. M. G.; Mello, S. V.; Bone, S.; Taylor, D. M.; Mattoso, L. H. C. *Synth. Met.* **2003**, *132*, 109.
- Yasuda, A.; Shimidzu, T. *Polym. J.* **1993**, *25*, 329.
- Cao, Y.; Andreatta, A.; Heeger, A. J.; Smith, P. *Polymer* **1989**, *30*, 2305.
- Ma, X. Y.; Shi, W. L. *Microelectron. Eng.* **2003**, *66*, 153.
- Anderson, M. R.; Mattes, B. R.; Reiss, H.; Kaner, R. B. *Science* **1991**, *252*, 1412.
- Sharma, S. K.; Misra, S. C. K.; Tripathi, K. N. *J. Nonlinear*

- Opt. Phys.* **2003**, *12*, 39.
- Saxena, V.; Malhotra, B. D. *Curr. Appl. Phys.* **2003**, *3*, 293.
- Thanneermalai, M.; Jeyaraman, T.; Sivakumar, C.; Gopalan, A.; Vasudevan, T.; Wen, T. C. *Spectrochim. Acta, Part A* **2003**, *59*, 1937.
- Wei, Y.; Hariharan, R.; Patel, S. A. *Macromolecules* **1990**, *23*, 758.
- Savita, P.; Sathyanarayana, D. N. *Synth. Met.* **2004**, *145*, 113.
- Santhos, P.; Sankarasubramanian, M.; Thanneermalai, M.; Gopalan, A.; Vasudevan, T. *Mater. Chem. Phys.* **2004**, *85*, 316.
- Savita, P.; Sathyanarayana, D. N. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2005**, *43*, 3040.
- Prokeš, J.; Stejskal, J.; Křivka, I.; Tobolková, E. *Synth. Met.* **1999**, *102*, 1205.
- Sulimenko, T.; Stejskal, J.; Prokeš, J. *J. Colloid Interface Sci.* **2001**, *236*, 328.
- Cataldo, F. *Eur. Polym. J.* **1996**, *32*, 43.
- Ichinohe, D.; Muranaka, T.; Sasaki, T.; Kobayashi, M.; Kise, H. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **1998**, *36*, 2593.
- Genies, E. M.; Lapkowski, M. *J. Electroanal. Chem.* **1987**, *236*, 189.
- Malinauskas, A.; Holze, R. *Electrochim. Acta* **1999**, *44*, 2613.
- Bilal, S.; Holze, R. *Electrochim. Acta* **2007**, *52*, 5346.
- Kumar, D. *Eur. Polym. J.* **2001**, *37*, 1721.
- Rao, P. S.; Subrahmanya, S.; Sathyanarayana, D. N. *Synth. Met.* **2002**, *128*, 311.
- Karatchevtseva, I.; Zhang, Z.; Hana, J.; Luca, V. *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 4908.
- Kinyanjui, J. M.; Wijeratne, N. R.; Hanks, J.; Hatchett, D. W. *Electrochim. Acta* **2006**, *51*, 2825.
- Zhang, G. R.; Zhang, A. J.; Wang, H.; Liu, X. L.; Lu, J.-X. *Acta Polymerica Sinica* **2008**, (1), 47 (in Chinese). (张贵荣, 张爱健, 王欢, 刘秀丽, 陆嘉星, 高分子学报, **2008**, (1), 47.)
- Shreepathi, S.; Holze, R. *Langmuir* **2006**, *22*, 5196.
- Yang, H.; Bard, A. J. *J. Electroanal. Chem.* **1992**, *339*, 423.
- Yoo, J. S.; Song, I.; Lee, J. H.; Park, S. M. *Anal. Chem.* **2003**, *75*, 3294.
- Kennedy, B.; Glidle, A.; Cunnane, V. J. *J. Electroanal. Chem.* **2007**, *608*, 22.
- Stejskal, J.; Kratochvil, P.; Špírková, M. *Polymer* **1995**, *36*, 4135.
- Stejskal, J.; Trchová, M.; Prokeš, J.; Sapurina, I. *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 4083.
- Zhang, G.-R.; Xu, C.-T.; Zhang, A.-J.; Chen, L.; Lu, J. X. *Acta Chim. Sinica* **2008**, *66*, 376 (in Chinese). (张贵荣, 徐承天, 张爱健, 陈丽, 陆嘉星, 化学学报, **2008**, *66*, 376.)
- Li, X.-G.; Huang, M.-R.; Duan, W.; Yang, Y.-L. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 2925.
- Kulkarni, M. V.; Viswanath, A. K. *Eur. Polym. J.* **2004**, *40*, 379.
- Borole, D. D.; Kapadi, U. R.; Mahulikar, P. P.; Hundiware, D. G. *Spectrochim. Acta Part A* **2007**, *66*, 37.
- Borole, D. D.; Kapadi, U. R.; Mahulikar, P. P.; Hundiware, D. G. *Mater. Lett.* **2006**, *60*, 2447.