ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (А) XXXI 1989 № 9

УДК 541(64+49):547.551.1

А. М. Арзуманян, С. Г. Григорян, Г. В. Мартиросян, А. А. Матнишян

НОВЫЙ ВЫСОКОПРОВОДЯЩИЙ ПОЛИМЕРНЫЙ КОМПЛЕКС НА ОСНОВЕ АНИЛИНА

Синтезирован растворимый полианилиновый комплекс с иодом, обладающий полупроводниковыми свойствами с удельной электропроводностью 10^{-4}–10^{-3} $Ом^{-1}/см$. Исследованы закономерности синтеза и структура полимерного комплекса. Показано, что основным направлением полимеризации является рост цепи в положении 4 относительно атома азота в кольце. В зависимости от содержания иода в полимере последний может находиться в виде аниона I_3^- или же образовать полииодоиодатные цепи большей длины. Обнаружены две формы полимера – высоколегированная (проводящая), связанная с образованием четвертичных аммониевых солей, и нелегированная (диэлектрическая).

Анилиновый черный еще с прошлого века привлекал внимание исследователей в качестве красителя, сегодня он является перспективным материалом и для электроники. Окислительной дегидрополиконденсацией анилина в присутствии бихромата [1], персульфатов [2], бертолетовой соли [3] или же электрохимическим окислением [4] получены полимеры с удельной электропроводностью $\sigma_{20}=10^{-13}$–10^{-1} $см^{-1}/Ом$. Однако химизм окисления и структура этих полимеров окончательно не выяснены.

Как было показано ранее, иод является эффективным катализатором полимеризации ароматических [5] и гетероароматических [6] соединений. Полученные полимерные комплексы обладали полупроводниковыми свойствами и в зависимости от содержания иода можно было широко варьировать их удельную электропроводность от 10^{-11} до 10^{-3} $Ом^{-1}/см$.

Настоящая работа посвящена исследованию закономерностей синтеза, структуры и свойств полианилинового комплекса (ПАНК).

Синтез полимера осуществляли нагреванием анилина в присутствии иода с последующей очисткой образовавшегося комплекса экстракцией в аппарате Сокслета. Наряду с ПАНК из реакционной массы удалось также выделить и идентифицировать анилиниодгидрат, образование которого является результатом конкурирующей реакции. Увеличение концентрации иода (выше мольного соотношения компонентов анилин : иод=1 : 0,75) приводит к снижению выхода ПАНК, в то время как выход анилиниодгидрата при этом растет (рис. 1). Контрольный опыт показал, что анилиниодгидрат термически до 250° не полимеризуется, следовательно, он не является интермедиатом. Иод в данном процессе выполняет многофункциональную роль. В начале процесса анилин, как и многие ароматические соединения [7], с иодом образует комплекс с переносом заряда, тем самым поляризуя связи C–H и N–H; далее при нагревании образовавшегося комплекса в среде иода последний уже является катализатором окислительной дегидрополиконденсации. Выделившийся в результате реакции HI, взаимодействуя с образовавшимся полианилином, образует иодгидратную форму.

Увеличение температуры синтеза выше 175° приводит к падению выхода ПАНК (рис. 2), тогда как деструкция полимера, по данным ТГА, начинается лишь при 250°. Вероятно, уменьшение выхода ПАНК связано с разрушением активного комплекса анилина с иодом.

Содержание иода в полимере практически не зависит от температуры синтеза (рис. 3) и составляет 52–60%, что соответствует составу $(ПАНК)_{1,0}I_{0,8-1,1}$. При щелочной обработке ПАНК содержание иода в полимере можно снизить до 32%, при этом наблюдается образование нерастворимой в ДМФА фракции. Процесс практически завершается за 2 ч, дальнейшее нагревание реакционной массы не приводит к увеличению выхода (рис. 4) и существенным структурным изменениям.

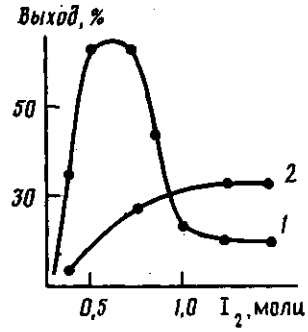


Рис. 1. Зависимость выхода ПАНК (*1*) и анилиниодгидрата (*2*) от концентрации иода. T=175°, τ=2 ч

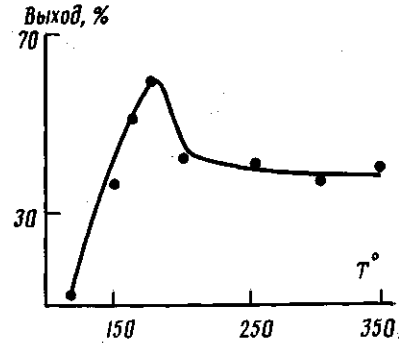


Рис. 2. Температурная зависимость выхода ПАНК. Здесь и на рис. 3 τ=2 ч, мольное соотношение иод : анилин=0,75 : 1

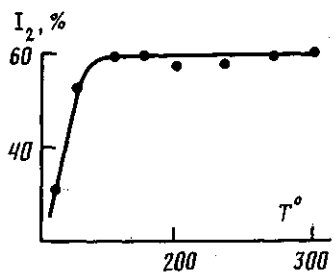


Рис. 3. Зависимость содержания иода в ПАНК от температуры полимеризации

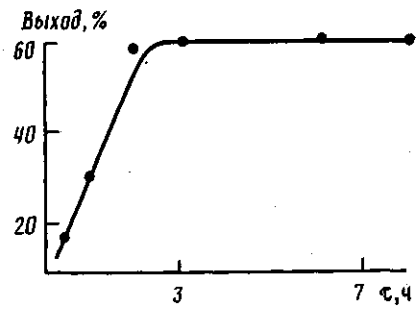
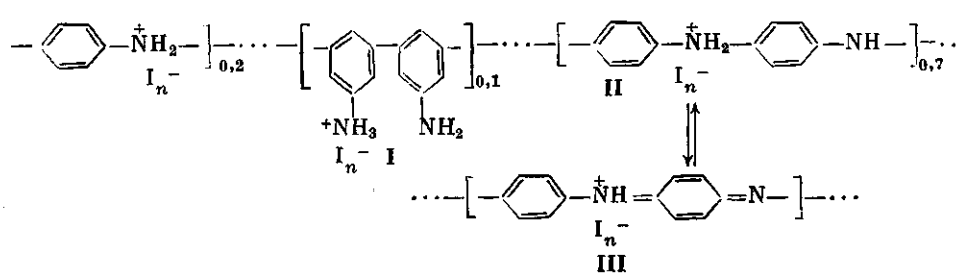


Рис. 4. Зависимость выхода ПАНК от продолжительности процесса. T=175°, мольное соотношение иод : анилин=0,75 : 1

Сравнение ИК-спектров ПАНК с анилиновым черным, полученного по методу [1], выявили значительные структурные различия (рис. 5). В ИК-спектре ПАНК наблюдаются скелетные плоскостные колебания связи C=C сопряженного ароматического кольца в области 1560 см$^{-1}$ (в анилине 1600 см$^{-1}$), а также очень слабое поглощение не сопряженного ароматического кольца в области 1500 см$^{-1}$. Ввиду низкой молекулярной массы (2000) доля концевых групп достаточно велика и составляет 20%, в результате чего в ИК-спектре наблюдаются внеплоскостные деформационные колебания связи C—H монозамещенного ароматического кольца в области 690, 740 см$^{-1}$. Рост полимерной цепи в основном идет по положениям 4 и 3,5 относительно атома N в кольце. На это указывает наличие в ИК-спектре характерных деформационных колебаний 1,4- и 1,3,5-замещенных ароматических колец в области 1090, 1160, 1110 см$^{-1}$.



Широкое поглощение (2800—3100 см$^{-1}$) с максимумом в области 2960 см$^{-1}$ относится к группе NH_3^+, а поглощение, характерное для группы NH_2^+, наблюдается в области 2588 см$^{-1}$ [8]. Эти данные свидетельствуют о наличии в полимере иодгидратной формы, а присутствие широкого

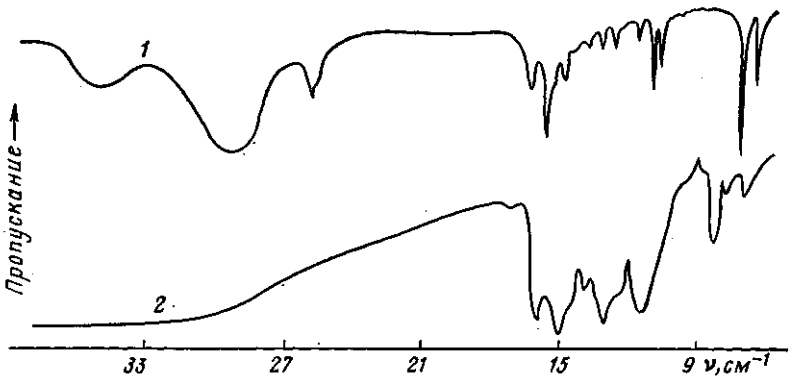


Рис. 5. ИК-спектры ПАНК (*1*) и анилинового черного (*2*)

(3400—3650) поглощения с максимумом в области 3500 см$^{-1}$, характерное для связи NH как первичных, так и вторичных аминов, может указывать на то, что не все звенья полимерной цепи образуют солевую форму. Полоса поглощения в области 1620 см$^{-1}$, очевидно, связана с деформационными колебаниями связи NH иодгидратов, аналогичное поглощение наблюдается у хлоргидратов [8]. Структура III может образоваться в результате дальнейшего окисления в условиях реакции, аналогично анилиновому черному [9].

С целью количественной оценки структурных звеньев I и II нами в качестве модели был использован диметиланилин, полимеризация которого по положениям 4 относительно атома азота в кольце практически исключается. Как и следовало ожидать, выход полидиметиланилина очень низкий и составляет всего 6—8%. Следовательно (если считать, что полимеризация диметиланилина идет по положениям 3, 5), в основном рост цепи ПАНК происходит в положении 4 относительно атома азота в кольце. Учитывая выходы ПАНК и полидиметиланилина, доля полимерных звеньев структуры I составляет всего 10—12%.

Полициклические ароматические соединения при иодировании образуют цепочечные полииодоиодаты [10], природа которых пока окончательно не установлена, хотя и предполагается [11] присутствие ионов I_7^-. Исследование УФ-спектров ПАНК показало, что в области 295 нм имеется поглощение, соответствующее аниону I_3^- [12], а максимумы в области 520, 550, 600, 655 см$^{-1}$ свидетельствуют о наличии цепочечных полииодиодатов большей длины (рис. 6) [13]. При уменьшении содержания иода в полимере путем щелочной обработки уменьшаются интенсивности поглощений полииодиодатных форм с одновременным увеличением концентрации анионов I_3^-. При этом наблюдаются некоторые гипсохромные смещения приведенных выше максимумов поглощений (480, 550, 580, 650), что также указывает на уменьшение длины полииодоиодатной цепи с понижением содержания иода в полимере.

ПАНК представляет собой черный порошок, полностью растворимый в ДМФА и частично (на 50%) — в хлороформе. Удельная электропроводность образца I, содержащего 56% иода, $\sigma_{20}=3{,}8\cdot10^{-3}$ Ом$^{-1}$/см, а образца II, содержащего 32% иода, $\sigma_{20}=7{,}3\cdot10^{-4}$ Ом$^{-1}$/см. Полимер парамагнитен, концентрация парамагнитных центров образца I составляет $2\cdot10^{18}$ спин/г, ширина 0,9 мТл, а образца II — $8\cdot10^{18}$ спин/г, ширина 0,9 мТл. С повышением содержания иода интенсивность сигнала ЭПР падает, что связано с нарушением эффективного сопряжения в результате комплексообразования. ЭПР-спектр ПАНК представляет собой накладку двух узких сигналов, что подтверждает существование полимера в двух формах высоколегированного (проводящего) и нелегированного (диэлектрика). Аналогичные явления наблюдались нами и ранее [14] в случае полипиридинового комплекса с иодом. ПАНК отличается высокой стабильностью на воздухе: содержание иода в течение года уменьшается

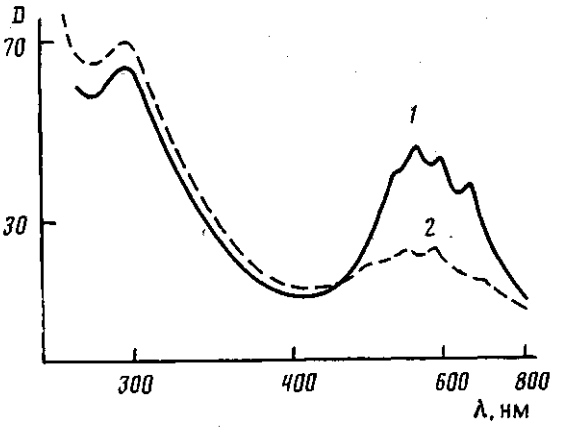


Рис. 6. УФ-спектры ПАНК, содержащего 56 (*1*) и 32% иода (*2*)

всего на 1—2%, а удельная электропроводность при этом практически не изменяется. ПАНК отличается от известных проводящих полимеров Р-типа тем, что число электронов, ассоциированных с полимерной цепью, не изменяется во время допирования. Полимеры с таким набором ценных свойств могут быть использованы в качестве полупроводников.

Разработанный нами метод полимеризации позволяет получить также модифицированный полимер анилинового черного. При нагревании (150°) в присутствии иода, растворимой в ДМФА фракции анилинового черного происходит дальнейшая полимеризация олигомера, приводящая к увеличению молекулярного веса, при этом имеет место потеря растворимости в органических растворителях. Содержание иода в модифицированном полимере 52%, $\sigma_{20}=10^{-4}$ Ом$^{-1}$/см. При легировании анилинового черного газообразным HI содержание иода в полимере еще выше 66%, а $\sigma_{20}=2\cdot10^{-4}$ Ом$^{-1}$/с. В результате электронфононного взаимодействия в ИК-спектрах как модифицированного, так и легированного HI полимеров появляется сильное фоновое поглощение, аналогично анилиновому черному, что затрудняет структурные исследования этих полимеров.

ИК-спектры полимерных образцов снимали на спектрометре UR-20 в тонких пленках и в таблетках с KBr, УФ-спектры на спектрометре «Specord», растворитель хлороформ, концентрация 10^{-3} моль/л. Спектры ЭПР регистрировали на приборе «E-3 Varian», эталон дифенилпикрилгидразил. Данные динамического ТГА получали на дериватографе Паулик — Паулик при скорости нагревания 5 К/мин. Электропроводность полимерных образцов в виде прессованных таблеток (давление $150\cdot10^5$ Па) или пленок измеряли на терраомметре Е6-13.

Молекулярную массу полимеров оценивали криоскопическим методом в диоксане и по методу Раста в камфоре.

Использовали двукратно перегнанный анилин (ч.). Иод очищали сублимацией.

Полимеризацию анилина проводили в стеклянных запаянных ампулах с предварительной дегазацией (10^{-2} мм рт. ст.) в среде инертного газа (аргона или гелия). В ампулу помещали 0,93 г (0,01 моля) анилина и от 0,63 г (0,0025 моля) до 3,8 г (0,015 моля) иода и нагревали в вертикальной печи в динамическом режиме 5 К/мин до достижения необходимой температуры (120—300°), затем выдерживали при этой температуре от 0,5 до 10 ч. Полимеры очищали экстракцией эфиром в аппарате Сокслета в течение 3—5 ч, затем вакуум-сублимацией (1 мм рт. ст.) до постоянного веса, при этом на холодильнике сублимируется 10—40% (по анилину) анилиниодгидрата, $T_{пл}=180°$ (с разложением). Найдено, %: I 58,1; N 6,1.

Синтез анилиниодгидрата (для идентификации). Смесь нафталина или антрацена с иодом нагревали до 140°, выделившийся в результате реакции HI пропускали через раствор 25%-ного раствора анилина в эфире, при этом выпадает осадок анилиниодгидрата, который промывали эфиром и сушили, $T_{пл}=180°$ (с разложением). Вычислено, %: I 57,03; N 6,3. Найдено, %: I 58,06; N 6,8.

Щелочную обработку ПАНК проводили концентрированным раствором едкого кали в течение 3—5 сут при комнатной температуре, затем промывали дистиллированной водой и сушили.

Полимеризацию диметиланилина осуществляли в запаянных ампулах, 1,21 г (0,01 моля) диметиланилина и 1,26 г (0,005 моля) иода нагревали при 175° в течение 5 ч. Полимер выделяли осаждением из раствора ДМФА в воду. Термообра-

ботку аналина черного в присутствии иода проводили в запаянной ампуле при 150° в течение 2 ч. Легирование анилина черного осуществляли пропусканием через слой полимера в течение 2 ч газообразного HI. Полимеры очищали экстракцией эфиром в аппарате Сокслета и сушили до постоянного веса в вакууме при 50°.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Парини В. П., Казакова З. С., Берлин А. А.* // Высокомолек. соед. 1961. Т. 3. № 8. С. 1870.
2. *Jozefowicz M., Bologrej G.* // C. r. Acad. Sci. 1965. V. 260. P. 2037.
3. *Langer J.* // Solid State Commun. 1978. V. 26. P. 839.
4. *Ohsaka J., Ohnuki Y., Oyama M., Katagiru G., Kamisako K.* // S. Electroanal. Chem. 1984. V. 161. № 2. P. 399.
5. *Матнишян А. А., Арзуманян А. М., Григорян Л. С., Арутюнян И. Л., Григорян С. Г., Асатрян Р. С., Манукян А. Л., Матевосян Р. О.* // Арм. хим. журн. 1985. Т. 38. № 9. С. 590.
6. *Матнишян А. А., Арутюнян И. Л., Арзуманян А. М.* // Арм. хим. журн. 1985. Т. 38. № 11. С. 728.
7. *Tilguin B., Lamberts L.* // J. Phys. Chem. 1975. V. 84. № 1–4. P. 84.
8. *Беллами Л.* // Инфракрасные спектры сложных молекул. М., 1963. С. 372.
9. *MacDiarmid A. G., Chiang J.-C., Huang W.-S., Richter A. F., Epstein A. I.* // Intern. Conf. on Science and Technology of Synthetic Metals. Kyoto, 1986. P. 2.
10. *Kommandeur J., Hall F. R.* // J. Chem. Phys. 1981. V. 34. P. 129.
11. *Marks T. J., Kalina D. W.* // Extendent Linear Chain Compounds V. 1. N. Y., 1982. P. 197.
12. *Togoda K., Person W. B.* // J. Amer. Chem. Soc. 1966. V. 88. № 8. P. 1629.
13. *Степин Б. Д., Степина С. Б.* // Успехи химии. 1986. Т. 55. № 9. С. 1434.
14. *Матнишян А. А., Арзуманян А. М., Григорян Л. С.* // Тез. междунар. конф. «Органические материалы для электроники и приборостроения. Ташкент, 1987. С. 244.

Армянский филиал Всесоюзного научно-исследовательского института реактивов и особо чистых химических веществ

Поступила в редакцию 02.03.88

A. M. Arzumanyan, S. G. Grigoryan, G. V. Martirosyan, A. A. Matnishyan

NEW HIGH-CONDUCTIVE POLYMER COMPLEX ON THE BASIS OF ANILINE

Summary

Soluble polyaniline complex with iodine having the semiconductor properties and specific electric conductivity being equal to 10^{-4}-10^{-3} ohm^{-1}/cm^{-1} has been synthesized. The regularities of synthesis and structure of the complex were studied. The main role of the chain growth in the direction 4 towards the nitrogen atom in the ring was shown. Iodine was shown to exist either in the form of I_3^- anion or to form polyiodoiodate chains of longer length depending on iodine content in the polymer. Two forms of the polymer were observed – high-doped (conductive) one related with formation of quaternary ammonium salts and nondoped (dielectric) one.