

УДК 541.64:542.954:547.551.51

© 1991 г. А. М. Арзуманян, А. А. Матнишян, М. И. Федоров,  
Ш. Р. Мелконян

## ГОМОПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ ГАЛОИДАНИЛИНОВ: СИНТЕЗ ПОЛИАНИЛИНА РЕГУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ

Исследована термическая гомополиконденсация галоиданилинов в интервале температур 100–250°. Изучены закономерности синтеза, найдены оптимальные условия ведения процесса. Методами ИК-, УФ- и рентгеноэлектронной спектроскопии, а также химическими и физико-химическими методами исследована структура различных окисленных форм полианилина. Показано, что полностью восстановленная форма полианилина обладает высокой степенью кристалличности. Исследованы некоторые электрофизические свойства полученных полимеров и установлена сильно выраженная анизотропия удельной электропроводности пленок (более чем на 6 порядков), термообработка приводит к увеличению электропроводности на 3 порядка.

Полианилин известен сегодня как стабильный проводящий полимер, применяемый в химических источниках тока [1, 2] и электронике. На основе полианилина созданы быстродействующие и высокочувствительные транзисторы [3]. Полианилин получают в основном окислительной дегидрополиконденсацией анилина в присутствии бихромата калия [4], персульфатов [5], бертолетовой соли [6] или же электрохимическим окислением, причем последний метод позволяет получать полианилин сразу в виде пленок. Известны и другие методы синтеза полианилина, но менее других исследована гомополиконденсация галоиданилинов по Ульману [7, 8]. Эта реакция в несколько модифицированных условиях исследована Праведниковым [9, 10].

Все эти методы синтеза полианилина ведутся в присутствии катализаторов, которые играют двоякую роль: с одной стороны, они катализируют конденсацию, с другой — дегидрирование, что сразу приводит к образованию окисленного полимера с хинониминными группами, в результате чего из-за сильной делокализации электронной пары концевой аминогруппы по всей цепи полисопряженных связей активность растущей цепи падает, и образуются низкомолекулярные полимеры. Кроме того, возникает проблема специальной очистки полимера от остатков катализатора.

С этой точки зрения, гомополиконденсация галоиданилинов в условиях, исключающих катализатор и окислитель, является весьма перспективной. Такой метод позволяет формировать более регулярную полимерную цепь с большей ММ, а лишь затем химическим или электрохимическим методом окислить ее, тем самым контролируя процессы формирования полимерной цепи и окисления.

В качестве мономеров для термической полимеризации галоиданилинов использовали *n*-иод, *n*-бром, *n*-хлоранилины, которые после предварительной очистки помещали в стеклянные ампулы и в инертной атмосфере запаивали. С увеличением температуры синтеза в интервале 100–250° выход полимеров растет, причем *n*-иоданилин количественно полимеризуется уже при 200°. В ряду исследуемых мономеров при переходе от *n*-иод к *n*-бром и *n*-хлоранилину активность мономера резко падает (рис. 1 и 2), в то время как при полимеризации в присутствии CuI [9] наблюдается обратная картина. Это указывает на протекание термической полимерации

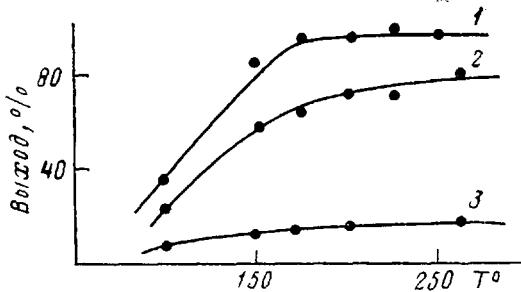


Рис. 1. Температурная зависимость выхода полианилина:  
1 – *n*-иоданилин; 2 – *n*-броманилин; 3 – *n*-хлоранилин (продолжительность полимеризации 15 ч, в случае *n*-хлоранилина – 50 ч)

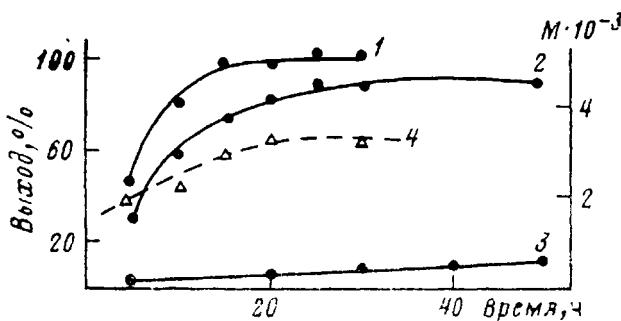


Рис. 2. Зависимость выхода полианилина от продолжительности реакции *n*-иоданилина (1), *n*-броманилина (2) и *n*-хлоранилина (3), а также ММ поли-*n*-иоданилина от продолжительности полимеризации (4)

галоиданилинов по иному механизму. *n*-Хлоранилин термически полимеризуется с трудом и за 50 ч при 250° выход составляет всего 18%. В исследуемом интервале температур и продолжительности полимеризации содержание галогена в полимере остается постоянным и составляет 59,7 (I), 44,8 (Br) и 27,4% (Cl), а по расчету на галогенгидрат соответственно 58,0; 46,1 и 28,6%. Следовательно, полученные полимеры представляют собой полностью восстановленную солевую форму полианилина. С увеличением продолжительности полимеризации ММ полимера (*n*-иоданилина) возрастает и достигает своего максимального значения 3170 за 20 ч (рис. 2) (ММ полимеров определяли по концевому иоду после щелочной обработки).

По данным рентгеноструктурного анализа, степень кристалличности полимеров составляет 70–80%, что свидетельствует о высокой регулярности полимерной цепи. Об этом свидетельствуют также данные ИК-спектроскопии (рис. 3): наличие полосы поглощения 1,4-замещенных ароматических колец в области 820, 1170, 1220 см<sup>-1</sup> и отсутствие поглощения 1,3, 5-замещенных ароматических колец. В ИК-спектре *n*-иоданилина присутствует полоса поглощения связи C—I в области 500 см<sup>-1</sup>, которая при полимеризации практически исчезает. Полосы поглощения в области 690, 730 см<sup>-1</sup> связаны с присутствием монозамещенных ароматических колец концевых групп, а полоса поглощения в области 2550 см<sup>-1</sup> связана с наличием группы —NH<sub>2</sub><sup>+</sup>. В ИК-спектре наблюдается также широкая полоса поглощения в области 2850–3020 см<sup>-1</sup>, которая, по всей вероятности, связана колебанием концевых групп —NH<sub>3</sub><sup>+</sup> и =N<sup>+</sup>H (результат частичного окисления).

На основе приведенных выше данных мы считаем, что полимеризация *n*-галогенанилинов происходит по механизму ониевой полимеризации [11] за счет нуклеофильного замещения атомов галогена с образованием по-

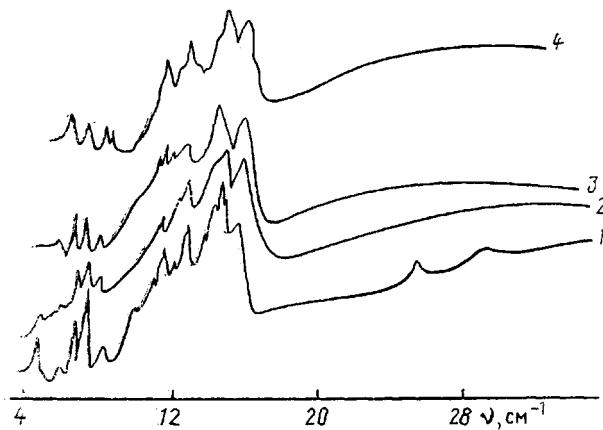


Рис. 3. ИК-спектры: 1 – полианилин I; 2 – полианилин II; 3 – полианилин IV; 4 – полианилин, полученный по методу, описанному в работе [17]

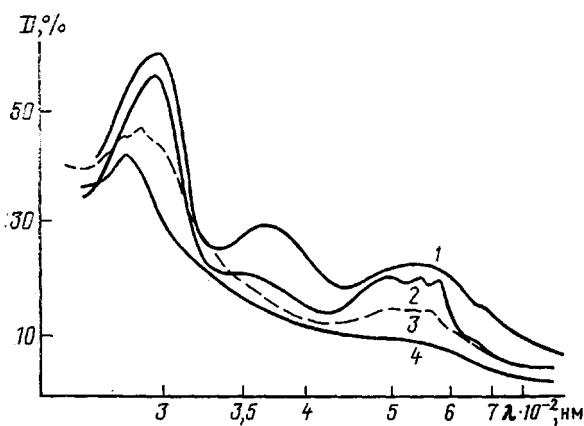
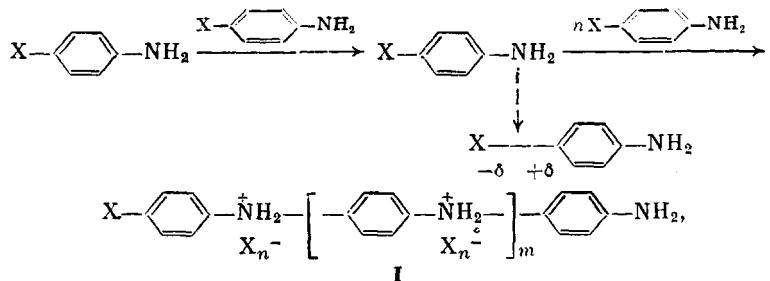


Рис. 4. УФ-спектры поли-*n*-иоданилина, содержащего 59,7 (1); 42 (2); 12 (3) и 4% иода (4)

лигалогенгидратной соли



где  $X = Cl, Br, I$ .

Аналогичный полимер был получен ранее при полимеризации анилина в присутствии иода [12], однако гомополиконденсация галоиданилинов благодаря росту цепи строго в *para*-положении позволяет получить более регулярный полимер.

По данным УФ- и рентгеноэлектронных спектров, иод в основном находится в виде  $I_5^-$ , о чем свидетельствуют поглощения в области 295 и 360 нм [13] (рис. 4). Широкое поглощение в области 450–700 нм связано с присутствием полиiodатных форм  $I_5^-$ ,  $I^-$  и т. п. [14].

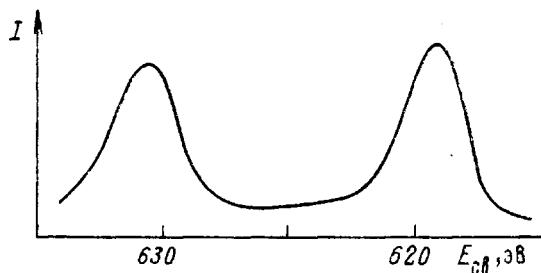
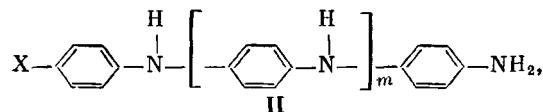


Рис. 5. Рентгеноэлектронный спектр 3d-электронов атома иода полианилина, содержащего 59,7% иода

В рентгеноэлектронных спектрах полимера I в области энергии связи 3-d-электронов атома иода наблюдаются одиночные линии со значениями энергий связи  $E_{cb} 13d_{3/2}=630,8$  эВ и  $E_{cb} 13d_{5/2}=619,2$  эВ, что, согласно [15], соответствует энергии связи  $I_3^-$  (рис. 5). Следовательно, в среднем на 3 атома азота в соединении I приходится один противоион  $I_3^-$ .

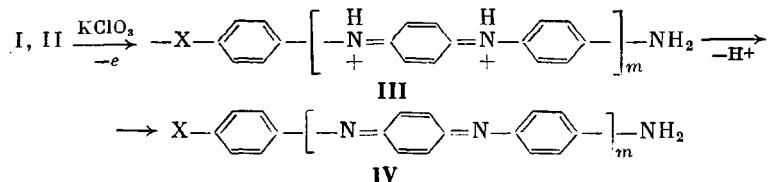
Обработка полимеров растворами бутиллития, метилата натрия или едкого калия приводит к образованию соответствующего эмеральдина



в котором содержание иода составляет минимум 4%. Если считать, что это количество иода приходится на долю концевых групп, то среднечисленная ММ полимера  $\bar{M}_n=3170$ . Следует отметить, что в условиях щелочной обработки содержание иода в модельном соединении *n*-иоданилине не изменяется, следовательно, в этих условиях исключается возможность разрыва ковалентной связи C—I. А если учсть неколичественный переход из состояния I в II, на что указывает незначительное остаточное поглощение ионов иода в УФ-спектре (рис. 4), то ММ полимера, по-видимому, еще выше. При определении ММ высокозиметрическим методом с использованием уравнения  $[\eta]=3,22 \cdot 10^{-5} M^{0,98 \pm 0,02}$  [9] получали значения средневискоизиметрических ММ ниже (2800), чем среднечисленных (3170). Это противоречие связано с тем, что полученный нами полимер отличается от известного (9) не только механизмом полимеризации, но и структурными особенностями.

С уменьшением содержания галогена в полимере в ИК-спектрах пики становятся более размытыми, усиливается фоновое поглощение, что говорит об увеличении эффективного сопряжения. Исчезает поглощение  $\text{N}^+\text{H}_2$ -группы, в УФ-спектрах интенсивность полос поглощения, связанных с наличием ионов иода, уменьшается, проявляется поглощение в области 285 нм, связанное с наличием сопряженного ароматического кольца. Степень кристалличности уменьшается и составляет 10–15%. На воздухе при комнатной температуре имеет место частичное окисление восстановленных форм, о чем свидетельствует существенное расширение и усиление полосы поглощения в области  $1600 \text{ см}^{-1}$ , характерное для валентных колебаний связей  $\text{C}=\text{N}-$ . Согласно работе [16], такой полимер содержит одинаковое количество окисленных и восстановленных форм.

Воздействием известными окислителями  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  или  $\text{KClO}_3$  на эмеральдин II или же I можно перевести их в окисленное состояние IV через эмеральдин III:



**Полупроводниковые параметры полианилина \***

Ячейка	Образец	$\sigma_1$ , Ом $^{-1}$ /см	$\sigma_2$ , Ом $^{-1}$ /см	$\sigma_3$ , Ом $^{-1}$ /см	$E_a$ , эВ	$d$ , мкм
SnO <sub>2</sub>  полианилин Ag	1	$9,2 \cdot 10^{-10}$	$3,3 \cdot 10^{-10}$	$1,2 \cdot 10^{-10}$	0,66	0,06
	2	$6,6 \cdot 10^{-10}$	$1,1 \cdot 10^{-10}$	$5,9 \cdot 10^{-10}$	0,68	0,11
Поверхностная	1	$9 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-5}$	—	0,30
	2	$6,8 \cdot 10^{-7}$	$3,7 \cdot 10^{-4}$	$4,8 \cdot 10^{-5}$	—	0,27

\*  $\sigma_1$ ,  $\sigma_2$  и  $\sigma_3$  — удельная проводимость после приготовления, после термообработки и на воздухе соответственно.

При этом полученный полимер становится полностью аморфным, что, вероятно, связано с наличием в полимерной цепи хиноидных и фенильных структур, а также частично восстановленных форм. В его ИК-спектре наблюдается дальнейшее расширение поглощения в области 1600 см $^{-1}$ . В целом ИК-спектр IV идентичен спектру известного полианилина, полученного окислением анилина в присутствии KClO<sub>3</sub> [17] (рис. 3).

Для исследования полупроводниковых свойств полианилина были выбраны полимеры с содержанием иода 59,7 (образец 1) и 14% (образец 2). Исследования проводили в вакууме после приготовления и после термообработки, а также в атмосфере воздуха в ячейках поверхностного и сандвичевого типа с электродами из Ag и SnO<sub>2</sub> и Ag соответственно. Термообработку осуществляли при температуре не выше 60° в течение 10–15 мин, так как при  $T > 60^\circ$  происходит спад удельной проводимости, что, по-видимому, объясняется уменьшением концентрации иода. Результаты исследований удельной проводимости и энергии активации проводимости представлены в таблице. Из нее видно, что энергия активации удельной проводимости, измеренная после термообработки, практически не зависит от содержания иода и, по-видимому, характеризует положение примесных уровней, создаваемых акцептором (иодом) вблизи валентной зоны.

Установлены две характерные особенности исследованных образцов. Первая состоит в сильно выраженной анизотропии удельной проводимости, т. е. σ вдоль подложки после прогревания превосходит эту величину перпендикулярно подложке более чем на 6 порядков. Это объясняется высокой регулярностью полимерной цепочки, что подтверждается сравнительно высокой проводимостью носителей заряда вдоль подложки  $\mu = 2,25 \cdot 10^{-2}$  см $^2$ /В·с.

Вторая особенность заключается в значительном увеличении удельной проводимости (на ~3 порядка) при термообработке образцов поверхностного типа, что можно объяснить улучшением кристалличности полимеров и ростом подвижности носителей заряда.

На вольт-амперной характеристике в ячейке сандвичевого типа, исследованной на воздухе, обнаружены два явно выраженных участка: омический и квадратичный (рис. 6), что свидетельствует об образовании токов, ограниченных объемным зарядом. Из квадратичного участка определена концентрация активных примесей в соответствии с законом Чайлда [18], которая составила  $3,3 \cdot 10^{16}$  и  $1,76 \cdot 10^{16}$  см $^{-3}$  для образцов 1 и 2 соответственно.

ИК-спектры полимерных образцов снимали на спектрометре UR-20 в тонких пленках и в таблетках с КBr. УФ-спектры снимали на спектрометре «Specord» растворитель — хлороформ, концентрация  $10^{-3}$  моль/л. Рентгеноэлектронные спектры регистрировали на приборе «Varian JEF-15», снабженном магнитным анодом ( $h\nu = 1253,6$  эВ). Энергию связи измеряли относительно 1s-линий углерода (253 эВ) паров масла при комнатной температуре; точность измерения положения линий  $\pm 0,1$  эВ. Образцы наклеивали на липкую ленту, свернутую в цилиндр.

Удельную электропроводность измеряли на омическом участке в ячейках поверхностного типа с электродами из серебра и в ячейках типа «сандвич» SnO<sub>2</sub>|полианилин|Ag на терраомметре Е6-13. Дифрактограммы получали на дифрактометре ДРОН-2,0 (Cu, K<sub>α</sub>).

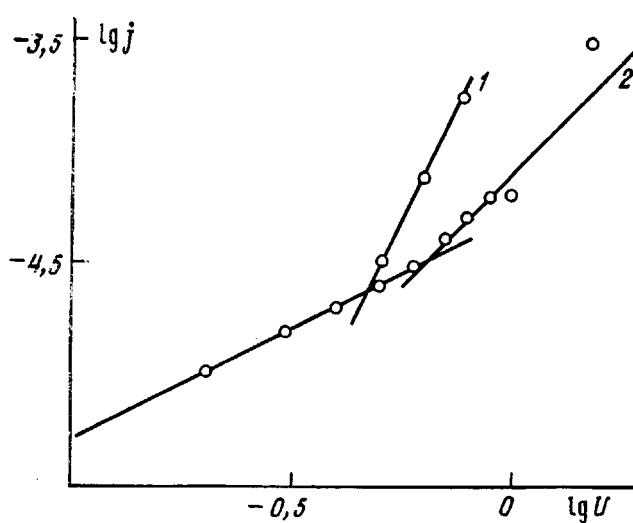


Рис. 6. Вольт-амперные характеристики образцов 1 и 2 в ячейках сандвичевого типа на воздухе

Синтез *n*-хлор, *n*-бром, *n*-иоданилинов проводили в стеклянных запаянных ампулах с предварительной дегазацией при 2 атм в инертной среде (гелий, аргон).

Щелочную обработку полианилина проводили концентрированным раствором щадкого кали в течение 3–5 сут при комнатной температуре или же при 70° в течение 5–10 ч. Содержание иода в полимере при этом снижалось до 12–7%. Примерно такое же количество иода оставалось в полимере после обработки метилатом натрия при комнатной температуре в течение 1–2 сут. При обработке бутиллитием содержание иода в полимере снижалось до 4%. По окончании обработки все полимеры промывали водой и сушили до постоянного веса. Исходные соединения *n*-хлор, *n*-бром, *n*-иоданилины предварительно очищали перекристаллизацией из гексана.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Diog A. E., Logan J. A. // J. Electroanal. Chem. 1980. V. 3. P. 114.
2. MacDiarmid A. G., Mu S. L. // Molec. Cryst. Liquid Cryst. 1985. V. 121. P. 187.
3. Turner Jones E. T., Chjan O. M., Wrighton M. S. // J. Amer. Chem. Soc. 1987. V. 109. № 18. P. 5526.
4. Парини В. П., Кузнецова З. Е., Берлин А. А. // Высокомолек. соед. 1961. Т. 3. № 12. С. 1870.
5. Jozefowics M., Ju L. T., Belogrey G. B., Buvet R. // J. Polymer Sci. 1967. V. 16. № 5. P. 2943.
6. Langer J. // Solid State Communs. 1978. V. 26. P. 839.
7. Derek B. // J. Polymer Sci. 1968. V. 6. P. 415.
8. Kochar H., Dutts. // J. Indian Chem. Soc. 1953. V. 30. P. 829.
9. Байкина Н. Д., Копылов В. В., Праведников А. Н. // Высокомолек. соед. А. 1973. Т. 15. № 8. С. 1752.
10. Байкина Н. Д., Копылов В. В., Праведников А. Н. А. с. 433184 СССР // Б. И. 1974. № 23.
11. Берлин А. А., Гейдерих М. А., Давыдов Б. Э., Каргин В. А., Карпачева Г. П., Кренцель Б. А., Хугорова Г. В. // Химия полисопряженных систем. М., 1972. С. 99.
12. Арзуманян А. М., Григорян С. Г., Мартиросян Г. В., Магнишян А. А. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 9. С. 1950.
13. Toyoda K., Person W. B. // J. Amer. Chem. Soc. 1966. V. 13. P. 193.
14. Степин Б. Д., Степина С. Б. // Успехи химии. 1986. Т. 55. № 9. С. 1434.
15. Starodub V. A., Baumer V. N., Culla J. M., Golovkina J. E. // Synt. Met. 1983. № 5. P. 101.
16. Ohida M., Sakai T., Takeuchi M., Kobogashi Y., Tsugim M. // Synth. Met. 1987. V. 18. № 1–3. P. 347.
17. Овчинников А. А. // Электроника органических материалов. М., 1985. С. 138.
18. Гутман Ф., Лайтне Л. / Органические полупроводники. М. 1970. С. 696.

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

Поступила в редакцию  
28.04.90

**A. M. Arzymanyan, A. A. Matnishyan, M. I. Fedorov, Sh. R. Melkonyan**

**HOMOPOLYCONDENSATION OF ANILINE HALIDES: SYNTHESIS  
OF POLYANILINE OF THE REGULAR STRUCTURE**

**S u m m a r y**

Thermal homopolycondensation of aniline halides has been studied in the 100-250° range. The regularities of the synthesis were studied, the optimal conditions of the process were determined. The structure of various oxidized forms of polyaniline was studied by IR- and UV- and X-ray electronic spectroscopy and chemical and physico-chemical methods. The completely reduced form of polyaniline was shown to have the high crystallinity. Some electrophysical properties of obtained polymers were studied and the strong anisotropy of the specific electrical conductivity of films (above 6 orders) was found, while the thermal treatment was shown to increase the electrical conductivity by 3 orders.