

# Высокомолекулярные соединения

## Серия Б

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ. Серия Б. 2007. том 49, № 6, с. 1121–1125

УДК 541.64:547.551

### О НАЛИЧИИ РАЗВЕТВЛЕНИЙ В ПОЛИАНИЛИНОВЫХ ЦЕПЯХ

© 2007 г. А. А. Матнишян, Т. Л. Ахназарян

Ереванский научно-исследовательский институт оптико-физических измерений  
375031 Ереван, ул. Саркисяна, 5а

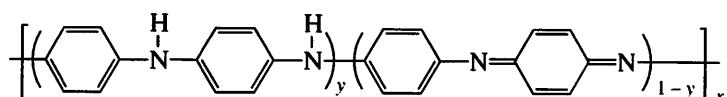
Поступила в редакцию 07.06.2006 г.

Принята в печать 26.12.2006 г.

Синтез полианилина окислением анилина бисульфатом аммония в воде и в муравьиной кислоте контролировали потенциометрически по выходу и изменению электропроводности полимера. Установлены три основные стадии процесса: накопление олигомерных хинониминов, рост цепи, который осуществляется присоединением анилина к хинониминным группам, и постполимеризация. Выделены олигомерные промежуточные продукты – замещенные хинонимины. На основании анализа ИК- и ЯМР-спектров выявлены три- и тетразамещенные ароматические группы и феназиновые структурные единицы в цепи полианилина.

Полианилин в качестве дешевого полупроводникового материала нашел применение в электротехнике, электронике, оптике и других областях [1, 2]. Однако полимеры анилина, полученные различными группами исследователей, значительно отличаются электропроводностью, растворимостью, структурной неоднородностью, молекулярно-массовым распределением, конформацией, термостабильностью и целым рядом других характеристик [3–5]. С химической точки зрения такие различия в свойствах полианилина можно понять, если учесть, что при окислении

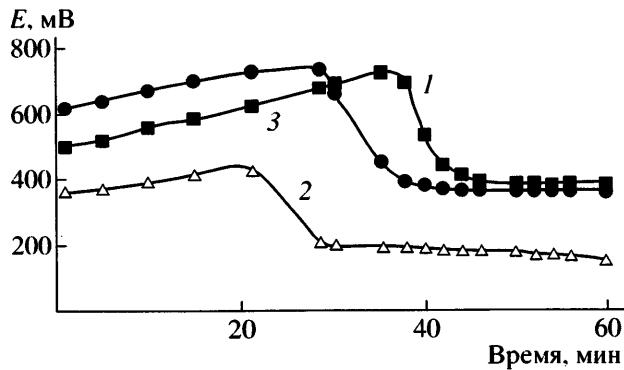
анилина и других ароматических аминов даже в мягких условиях протекает более десятка реакций [6–8]. Образующиеся при этом побочные продукты активны в процессах дальнейшей поликонденсации и, как правило, встраиваются в полимерную цепь, образуя множество структурных неоднородностей (дефектов), которые трудно поддаются количественной оценке и сильно влияют на свойства конечного продукта [4, 7]. Микроструктурные особенности ароматических полiamинов практически не исследованы. Принятая в настоящее время линейная структура полианилина



не отражает все те неоднородности, которые влияют на его свойства.

E-mail: hakob\_m@yahoo.com, hakobm@rambler.ru (Матнишян Акоп Агарович).

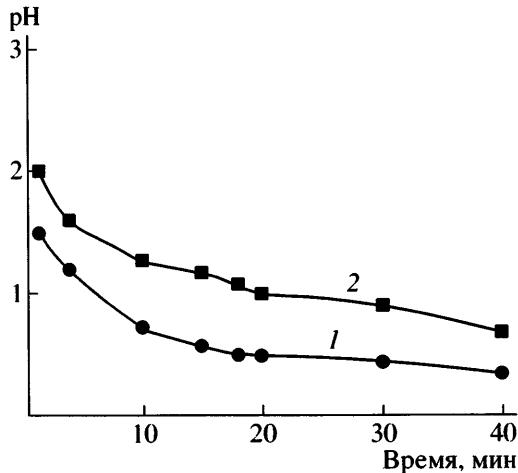
В этом сообщении мы обсуждаем возможные пути образования разветвленной структуры полианилина.



**Рис. 1.** Изменение во времени окислительного потенциала реакционной среды при осуществлении процесса в воде (1), в муравьиной кислоте (2) и в воде в присутствии 0.2 г/л полианилина (3). Здесь и на рис. 2–4 концентрация анилина 0.13 моль/л, персульфата аммония 0.08 моль/л.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Анилин квалификации “х.ч.” перегоняли под вакуумом; бисульфат аммония квалификации “х.ч.” использовали без дополнительной очистки. Синтез полианилина проводили при концентрации анилина 0.13 моль/л и бисульфата аммония 0.08 моль/л в 0.1 М и 0.05 М соляной кислоте или в муравьиной кислоте при 5°C по методике [7]. Потенциометрические измерения в воде осуществляли с использованием платинового индикаторного электрода в сочетании с каломельным электродом сравнения, кинетические измерения в муравьиной кислоте – на платиновом электроде с использованием стеклянного электрода сравнения в буферном растворе, содержащем 100 г/л муравьинокислого лития на приборе “Иономер ФТ-74”. Температурные профили процесса получали, измеряя температуру реакции в термостате. Полианилин после реакции фильтровали, промывали метанолом, водой, обрабатывали 0.5 М раствором амиака в течение 10 ч, промывали водой и сушили 7 ч при 50°C. Для получения лейкоэмальдиновой формы полимера образцы дополнительно обрабатывали 1 М раствором гидразина в воде в течение 24 ч, промывали водой и сушили в инертной атмосфере. Выход рассчитывали как отношение количества образовавшегося полианилина к количеству взятого анилина. ИК-спектры продуктов окислительной поликонденсации снимали для эмеральдиновой формы полимера в таблетках с КВг или для пленок на Фурье-спектрометре “Perkin-Elmer 1600”, для порош-



**Рис. 2.** Изменение кислотности реакционной среды; исходное значение pH 1.7 (1) и 2.5 (2).

ков – методом нарушенного полного внутреннего отражения с кристаллом ZnSe (ATR-FTIR) на приборе “Nicolet/NEXUS”.

Образцы для измерения относительного сопротивления полимера по ходу синтеза готовили нанесением 0.5 мл реакционной суспензии на медные электроды на ПЭ и сушили 24 ч при 25°C и 4 ч при 50°C.

ТСХ реакционных продуктов проводили на пластинах Силуфол. Для preparативных целей олигомерные продукты разделяли хроматографически на стеклянной колонке с окисью алюминия смесью ацетон : толуол = 1 : 1.

Кинетические исследования осуществляли также на модифицированном приборе ЭПР (Институт химической физики РАН, Москва) с рабочей частотой 9.4 ГГц, с частотой модуляции 100 кГц, амплитуда модуляции составляла 0.3 Гц. Охлажденные до 0°C равные объемы свежих растворов (0.3 моль/л) анилина и персульфата аммония (0.3 моль/л) в муравьиной кислоте смешивали в кварцевой ампуле за 10–15 с, помещали в резонатор ЭПР и выполняли измерения при 25°C.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование кинетики окислительной поликонденсации анилина в воде и муравьиной кислоте потенциометрическими, термохимическими методами позволило установить три основные стадии процесса. На первой стадии процесса до об-

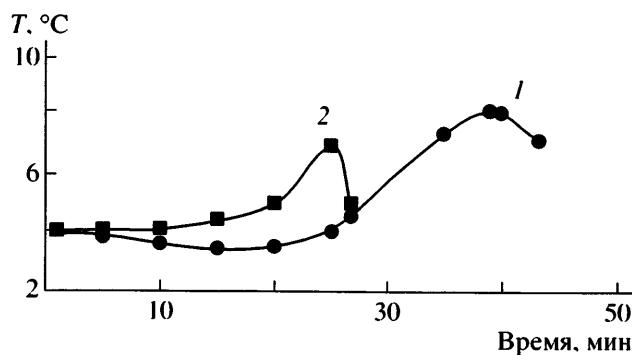


Рис. 3. Температурный профиль реакции в воде (1) и в муравьиной кислоте (2).

разования нерастворимых продуктов потенциал среды меняется слабо (рис. 1), а pH падает (рис. 2). На этой стадии в водной среде хроматографически зафиксировано образование более шести продуктов, из которых нам удалось выделить и идентифицировать, кроме обнаруженного ранее N-фенил-1,4-бензохинондиимина [8], и другие промежуточные продукты – 2,5-дианилино-N-фенилбензохинондиимиин (тетрамер) с  $T_{пл} = 162^{\circ}\text{C}$ , 2,5-дианилино-N,N-дифенилбензохинондиимиин (пентамер) с  $T_{пл} = 238^{\circ}\text{C}$  [6], а также в муравьиной кислоте 2-аминодифениламин с  $T_{пл} = 78^{\circ}\text{C}$ . Скорость выделения протонов уменьшается в конце этого процесса (рис. 2) и увеличивается ММ олигомерных продуктов. В конце первой стадии появляется сигнал ЭПР и резко возрастает до максимального значения, которое совпадает с максимумом окислительного потенциала (рис. 1). На этой слабо эндотермической стадии образуются полизамещенные производные хинониминов, в УФ-спектрах появляется характерное поглощение в области 420 нм [9]. Полизамещенные хинонимины, по-видимому, формируются и на начальной стадии электрохимического окисления анилина. Этим можно объяснить экспериментальные результаты работы [10], в которой показано, что на начальной стадии синтеза полианилина на электроде расходуется порядка восьми электронов на моль осаждаемого продукта, вместо двух, как следует из уравнения реакции.

Полученные хинонимины, а также эмеральдин и пернигроанилин реагируют с анилином в кислых средах с выделением тепла и уменьшением окислительно-восстановительного потенциала образующихся продуктов. Скорость этого процесса сравнима со скоростью поликонденсации

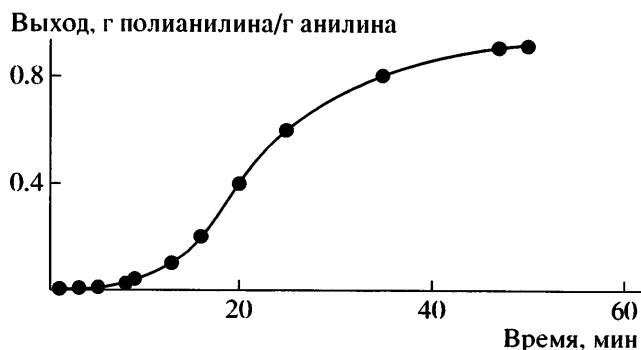


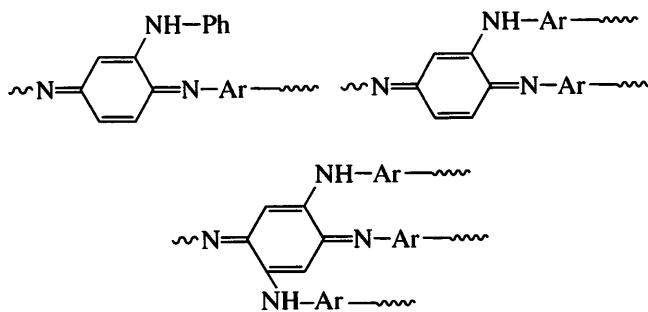
Рис. 4. Зависимость относительного выхода полианилина от времени реакции.

анилина под действием персульфатов, она увеличивается с повышением концентрации протонов. Исходя из приведенных результатов можно предположить, что рост цепи происходит присоединением анилина к хинониминным группам, сопровождающимся экзотермическим эффектом (рис. 3). На этой стадии выход полимера увеличивается экспоненциально (рис. 4), а окислительный потенциал реакционной среды слабо меняется до полного расходования окислителя, затем резко падает при избытке анилина (рис. 1). На стадии роста цепи сопряжения электропроводность полимера возрастает и достигает своего максимального значения в конце второй стадии. Далее начинается процесс постполимеризации с медленным увеличением выхода, уменьшением окислительно-восстановительного потенциала реакционной среды и электропроводности (рис. 1 и 4).

Анализ ИК-спектров полимеров показал, что наряду с поглощением внеплоскостных деформационных колебаний C–H *n*-замещенного ароматического ядра в области 830  $\text{cm}^{-1}$  в спектрах наблюдаются поглощения в областях 790 и 880  $\text{cm}^{-1}$  в сочетании с поглощением 1111–1117  $\text{cm}^{-1}$ . Для валентных колебаний связей C–C обнаружено поглощение при 1630  $\text{cm}^{-1}$ , что свойственно и три- и тетразамещенным ароматическим группам [11, 12]. Двойной пик поглощения связи C–N в областях 615 и 1232  $\text{cm}^{-1}$  и поглощение связи C=N в области 1340–1350  $\text{cm}^{-1}$  также характерны и для 1,2,4- и 1,2,4,5-замещенных ароматических производных. Надо отметить, что поглощение при 1620, 1345, 1115 и 850  $\text{cm}^{-1}$  наблюдается и для феназиновых циклов [12]. Интенсивность пиков полизамещенных ароматических колец увеличивается для полимеров, полученных при более высо-

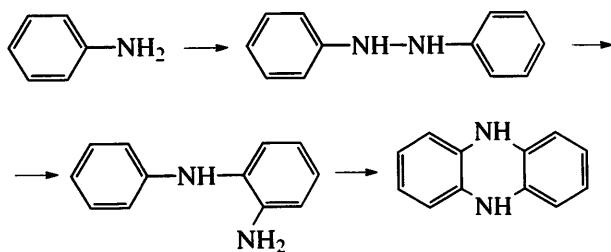
ких значениях pH, в то время как интенсивность поглощения, характерная для *n*-замещенного ароматического ядра в области  $830 \text{ см}^{-1}$ , в тех же условиях падает. Такая же закономерность имеет место при повышении температуры синтеза в пределах 0–45°C. Более того, при высоких значениях ММ полианилина доля концевых монозамещенных ароматических ядер сильно уменьшается, однако поглощение при 740 и  $690 \text{ см}^{-1}$  четко проявляется даже в нерастворимых высокомолекулярных фракциях. ММ, рассчитанная по соотношению интенсивностей  $I_{820}/I_{690}$ , на порядок ниже истинных значений ( $3 \times 10^4$ ) [4], что свидетельствует о наличии в макромолекуле дополнительных концевых фенильных ядер.

Литературные данные спектров ЯМР  $^1\text{H}$  полианилина неоднозначны. В растворе ДМСО зарегистрирован широкий синглет ароматических протонов в области 7.4–6.7 м.д. [13], а в метансульфокислоте в этой области обнаружено более шести групп пиков и широкий синглет аминных протонов в интервале 3.4–4.4 м.д. [14]. Следует отметить, что в *o*-замещенных диаминах и хинониминах поглощение протонов группы N–H смещается в область 6.8–6.9 м.д. [12]. Исходя из полученных результатов и анализа литературы, можно предложить наличие следующих типов разветвлений в цепи полианилина:



Наличие различных полизамещенных ароматических ядер в полимерной цепи не исключается по данным спектров ЯМР  $^1\text{H}$ , ЯМР  $^{13}\text{C}$  и ЯМР  $^{14}\text{N}$ , приведенных в работах [15, 16]. Убедительное подтверждение наших результатов мы нашли в работе [15], где показана возможность присоединения пирролидина и N-метилпирролидона к хинониминной группе полимерной цепи в процессе растворения и обнаружены феназиновые структуры при нагревании полианилина [16]. Форми-

рование феназинов легко происходит при окислении *o*-диаминов [12]:



Поэтому можно предположить, что феназиновые группы изначально присутствуют в структуре полимера и образуются при окислении *o*-замещенных аминов в процессе синтеза. При термообработке полианилина их количество увеличивается. Подтверждением этому служит то, что на начальной стадии поликонденсации из реакционного раствора в муравьиной кислоте нам удалось выделить до 12% *o*-аминодифениламина – продукта семидиновой перегруппировки гидразобензола. Наличие циклических структур в полианилине, в том числе феназиновых групп, предполагалось и ранее [17, 18].

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Saxena V., Malhotra B.D. // Current Appl. Phys. 2003. V. 3. P. 293.
2. Wessling B., Skotheim I. Handbook of Conducting Polymers. New York: Marcel Dekker, 1998.
3. MacDiarmid A.G., Zhou Y., Feng J. // Synth. Met. 1999. V. 100. № 1. P. 131.
4. Neoh K.G., Kang E.T. // J. Phys. Chem. 1992. V. 96. № 16. P. 6777.
5. Stejskal J., Gilbert R.G. // Pure Appl. Chem. 2002. V. 74. № 5. P. 857.
6. Goldschmidt S., Strohmenger T. // Ber. 1922. B. 55. S. 3216.
7. Матнишян А.А., Ахназарян Т.Л. // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 12. С. 2004.
8. Yen Wei, Xun Tag, Yan Sun // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1989. V. 27. P. 2385.
9. Gospodinova N., Terlemezyan L. // Prog. Polym. Sci. 1998. V. 23. P. 1443.
10. Sheng-Yun Cui, Su-Moon Park // Synth. Met. 1999. V. 105. № 2. P. 91.
11. Dyer J.R. Applications of Absorption Spectroscopy. New York: Enclewood Cliffs, 1969.

12. *Xin-Gui Li, Mei-Rong Huang, Yuliang Yang* // *Polymer*. 2001. V. 42. № 9. P. 4099.
13. *Yen Wei, Ramakrishnan Hariharan, Sandeep A. Patel* // *Macromolecules*. 1990. V. 23. № 3. P. 158.
14. *Vijayan M., Triweddi D.C.* // *Synth. Met.* 1999. V. 107. № 1. P. 57.
15. *Tanya L. Young, Matthew P. Espe* // *Macromolecules*. 2002. V. 35. № 21. P. 5565.
16. *Raji Mathew, Dali Yang, Benjamin R. Mattes, Matthew P. Espe* // *Macromolecules*. 2002. V. 35. № 20. P. 7575.
17. *Jozefowicz M., Belogrey G., Buvet R.* // *C. r. Acad. Sci. 1965*. V. 260. P. 2037.
18. *Берлин А.А., Лиогонький Б.И., Зеленецкий А.Н.* // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* 1967. C. 225.

## On the Presence of Branching in Polyaniline Chains

**A. A. Matnishyan and T. L. Akhnazaryan**

*Yerevan Research Institute of Optical Physical Measurements,  
ul. Sarkisyan 5a, Yerevan, 375031 Armenia  
e-mail: hakob\_m@yahoo.com*

**Abstract**—The synthesis of polyaniline via the oxidation of aniline with ammonium bisulfate in water and formic acid was monitored potentiometrically by following the yield and changes in the electric conductivity of the polymer. Three basic stages of the process were determined: the buildup of oligomeric quinone imines, chain propagation via aniline addition of quinone imine groups, and postpolymerization. The oligomeric intermediate products, substituted quinone imines, were isolated. On the basis of IR and NMR data, the presence of tri- and tetrasubstituted aromatic groups and phenazine structural units in the polyaniline chain was revealed.