

**ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ**

Հայաստանի քիմիական հանդես 58, №3, 2005 Химический журнал Армении

УДК 541.64.534

О НАЛИЧИИ РАЗВЕТВЛЕНИЯ В ПОЛИАНИЛИНОВЫХ ЦЕПЯХ

Полианилин в качестве дешевого материала нашел применение в электротехнике, электронике, оптике и других областях. Однако установлено, что полимеры, полученные в различных условиях синтеза, отличаются электропроводностью, растворимостью, структурной неоднородностью, молекулярно-массовым распределением, конформацией, термостабильностью и целым рядом других характеристик.

Так, например, если проводимость полианилина, полученного обычными методами синтеза, достигает значения 1 S/cm^1 , а более регулярных структур – до 300 S/cm^1 , то теоретические расчеты позволяют предсказывать возможность получения полимеров с проводимостью до 10^5 S/cm^1 [1]. С химической точки зрения такие различия в поведении полианилина можно понять, если учесть, что даже в мягких условиях при окислении анилина и других аминов протекает более десятка реакций. Получающиеся при этом побочные продукты активны в процессах дальнейшей поликонденсации и, как правило, встраиваются в полимерную цепь, тем самым образуя множество дефектов, которые трудно поддаются количественной оценке и сильно влияют на свойства конечного продукта.

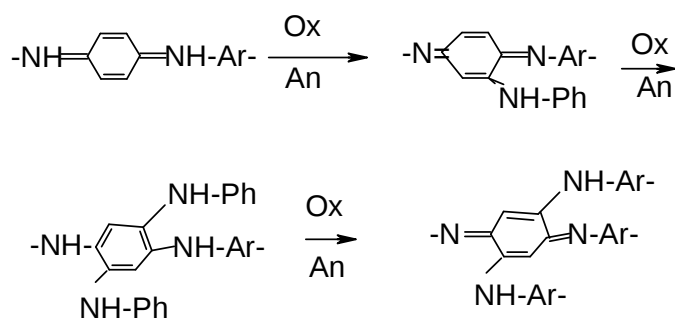
Принятая в настоящее время линейная структура полимера не отражает все те неоднородности, которые влияют на свойства полианилина.

В этом сообщении мы обсуждаем возможность образования разветвленной структуры полианилина.

Наши термохимические измерения кинетики окислительной поликонденсации анилина позволили установить три стадии реакции. На начальной, слабо-эндотермической стадии происходит образование полизамещенных растворимых производных хинониминных, которые далее присоединяют анилин с выделением тепла. На первой стадии реакции нами выделены три промежуточных продукта с температурами плавления 151, 220 и 238°C. Возможность образования замещенных хинониминных соединений, таких, как 2-анилино-N-фенилхиноидимин, 2,5-дианилино-N-фенилбензохинондиимин, "эмералдин-тетрамер" и дру-

гих при окислении анилина различными окислителями была известна ранее [4]. Мы показали, что эмеральдиновая и пернигроанилиновая формы полимера реагируют с анилином в кислых средах с увеличением молекулярной массы полимера и увеличением интенсивности поглощения в области 420 нм. Нуклеофильная атака анилином хинониминных групп приводит к росту разветвленной цепи. Скорость этого процесса сравнима со скоростью поликонденсации анилина под действием персульфатов. Было обнаружено также, что выход полианилина продолжает увеличиваться после исчерпания анилина в реакционной среде.

Исследования ИК спектров тонких пленок полимеров показали, что наряду с валентным колебанием C-N *п*-замещенного ароматического ядра в спектрах наблюдаются пики поглощения 790 и 880 см^{-1} , характерные для три- и тетразамещенных ароматических производных [2]. Наряду с этим в области валентных колебаний ароматического и хиноидного колец 1495 и 1590 см^{-1} обнаружен пик 1630 см^{-1} , также характерный для полизамещенного ароматического кольца, причем его интенсивность увеличивается для полимеров, полученных при более высоких значениях pH, в то время как интенсивность поглощения в области 830 см^{-1} в тех же условиях падает. Такая же закономерность наблюдается при повышенной температуре синтеза в пределах от 0 до 35°C. Более того, при значениях молекулярной массы порядка $20 \cdot 10^3$ доля концевых монозамещенных ароматических ядер настолько уменьшается, что прибор не может зарегистрировать поглощения в области 740 и 690 см^{-1} , однако они очень четко проявляются, что подтверждает наличие дополнительных концевых фенильных ядер. Подтверждением разветвленности полианилина является присутствие в спектрах ^1H ЯМР растворимых фракций нескольких групп пиков хиноидных и ароматических протонов в области 6,5-7,5 м.д. [3], что объясняется наличием различных замещенных ароматических ядер в полимерной цепи. Исходя из вышеизложенного можно предложить следующую схему образования разветвленного полимера:



Образование неидентифицированных промежуточных продуктов с потенциалами окисления 0,2 и 0,6 V в продуктах электрохимического окисления анилина обнаружено в работе [5]. Наличие в полианилиновой структуре разветвлений объясняет легкость образования феназиновых структур при повышении температуры синтеза и наличии катализаторов. Гидролиз боковых хинониминных, олигомерных групп позволяет инициировать рост новых макромолекул при потенциалах более низких, чем потенциал окисления анилина, и объясняет влияние полианилина на скорость окислительной поликонденсации анилина.

Таким образом, наши исследования позволяют предположить, что структура полианилина, вопреки принятой, в основном разветвленная.

ԱՅՈՒՂԱՎՈՐՈՒՄՆԵՐԻ ԳՈՅՈՒԹՅՈՒՆԸ ՊՈԼԻԱՆԻԼԻՆԱՅԻՆ ՇՂԹԱՆԵՐՈՒՄ

Հ. Ա. ՄԱՏՆԻՇՅԱՆ

Կատարվել են ջրային միջավայրում անիլինի օքսիդային պոլիկոնդենսացման թերմոքիմիական, պոտենցիոմետրիկ և քրոմատոգրաֆիկ հետազոտություններ, որոնք թույլ են տալիս ենթադրելու ռեակցիայի առաջին փուլում պոլիտեղակայված խինոնիմինների ածանցյալների գոյությունը:

Ցույց է տրվել, որ պոլիմերի պերնիգրոանիլինային և էմիրալդինային ձևերը փոխազդում են անիլինի հետ ջերմության անջատումով և այս պրոցեսի արագությունը համեմատելի է պոլիանիլինի առաջացման արագության հետ:

Տարբեր պայմաններում ստացված պոլիկոնդենսացման արգասիքների IR անալիզը պոլիմերի կառուցվածքում ցույց է տվել տրի- և տետրա-տեղակայված արոմատիկ օղակի առկայությունը, որի քանակը աճում է ռեակցիայի միջավայրի pH-ը բարձրացնելով: Մեր կողմից ստացված արդյունքները թույլ են տալիս ենթադրելու, որ պոլիանիլինի կառուցվածքը, ի հակադրություն գրականության տվյալներին, գլխավորապես ճյուղավորված է:

EXISTANCE OF BRANCHING IN PLOYANILINE CHAINS

H. A. MATNISHYAN

Have been performed thermo-chemical, potentiometric and chromatographic investigations on the oxidation polycondensation of aniline in the aqueous media which has given opportunity to offer how the formation of polysubstituted derivatives of quinonimines appeared in the initial stage of reaction.

It have bee shown that the polymer forms of pernigraniline and emeraldine react with aniline by releasing temperature and the rate of this process is comparable with the rate of polymer formation.

IR analysis of the polycondensation products which have been obtained in different conditions has shown tri- and tetra-substituted aromatic nuclei in the structure of which quantity enhanced by increasing pH in the reaction medium.

Analysis of literature data and our obtainde results allowed suggest that in spite of accepted literature, the structure of polyaniline in general is branched.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Mac Diarmid A.G., Zhou Y., Feng J.* // Synthetic Metals, 1999, v. 100, p. 131.
- [2] *Dyer J.R.* "Applications of absorption spectroscopy" // INC NY, 1969.
- [3] *Wijayan M., Triweddi D.C.* // Synthetic Metals, 1999, v.107, №1, p. 57.
- [4] *Goldschmidt S., Strohmenger* // Ber., 1922, v. 55B, p. 3216.
- [5] *Wei Y., Tag X., Sun Y.* // Polymer Chemistry, 1989, v. 27, p. 2385.

Ереванский научно-исследовательский
институт оптико-физических измерений

А.А.МАТНИШЯН

Поступило 31 III 2005