2U3UUSUUF 2UUFUՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱՉԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 58, №4, 2005 Химический журнал Армении

ХИМИЯ ПОЛИМЕРОВ

УДК 541.64:537.3:543:422.27

ЗАВИСИМОСТЬ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ И КОНЦЕНТРАЦИИ ПАРАМАГНИТНЫХ ЦЕНТРОВ ОТ СТРОЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ, СОДЕРЖАЩИХ ЗАМЕЩЕННЫЕ ФЕНИЛАМИННЫЕ ГРУППЫ

А. А. ДУРГАРЯН, Р. А. АРАКЕЛЯН, Н. А. ДУРГАРЯН, Р. А. АСАТУРЯН и А. А. АВЕТИСЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 4 XI 2004

Исследована зависимость электропроводности, концентрации и свойств парамагнитных центров алифатических полимеров, содержащих 3- и 4-амино-, 4-гидрокси-, 3-метоксифениламиногруппы в боковой цепи, от их структуры и степени допирования йодом. Установлено, что с увеличением концентрации допанта в полимере наблюдается прямолинейная зависимость между log σ и концентрацией парамагнитных центров до $3x10^{18}$ *спин/г.* При мольном соотношении полимер - допант 1:1 с увеличением константы заместителя (σ +) увеличиваются электропроводность и концентрация парамагнитных центров, а ширина сигнала ЭПР уменьшается. Установлено, что чем активнее катион-радикал, тем больше электропроводность.

Рис. 5, библ. ссылок 10.

Полимеры фенилендиаминов представляют определенный интерес в качестве электроактивных соединений, в частности, для приготовления биодатчиков [1-6]. Наши исследования показали, что поли(1-*п*-диметиламинофенилимино-2-*п*-диметиламинофениламино-1,4-бутандиил-со-1-хлор-1-бутен-1,4-диил) (ПДМАФ) при допировании йодом и бромом приобретает электропроводность ($\sigma = 10^{-2}$ *См*/*м*) с энергией активации 0,2 *эВ*[7].

Нами исследована зависимость электропроводности, концентрации и свойств парамагнитных центров (ПМЦ) от строения полимеров, в которых *п*-диметиламиногруппы в ПДМАФ замещены 3- и 4-амино-, 4-гидрокси-, 3-метоксигруппами, т. е. полимеры, содержащие 95 мол.% 1,2-д, (3-, 4-аминофениламино-1-бутен-1,4-диилные) (ПЗАФ) и (П4АФ), 1,2-ди(3-гидрокси-

1-бутен-1,4-диилные) (П4ГФ) и 1,2-ди(3-метокси-1-бутен-1,4-диилные) (ПЗМОФ) единицы. Их свойства сравнены с ПДМАФ [7].

Эти полимеры получены при взаимодействии 95% эпоксидированного полихлоропрена с аминами [8].

ãäå R=3-CH₃O-C₆H₄-; 4-HO-C₆H₄-, 3- è 4-NH₂-C₆H₄-

В настоящей работе исследована зависимость электропроводности, концентрации и свойств парамагнитных центров от концентрации допанта и структуры допированных полимеров.

С увеличением количества допанта в полимере наблюдается увеличение электропроводности, концентрации ПМЦ, ширины сигнала ЭПР и g-фактора. Количество допанта в полимере рассчитано по формуле: у = (моль допанта)/ (моль повторяющих структурных единиц полимера). Увеличение концентрации ПМЦ объясняется тем, что при взаимодействии полимера с йодом протекает реакция образования комплекса с переносом заряда с образованием катионрадикалов и катионов, которые и увеличивают электропроводность полимера.

Вследствие допирования твердых полимеров йодом для всех исследованных полимеров сигнал ЭПР уширяется, что может быть объяснено спин-спиновым взаимодействием магнитных полей, которые существуют на соседних парамагнитных ионах. Поскольку ширина сигнала ЭПР зависит от расстояния между ними, увеличение концентрации парамагнитных ионов приводит к уширению линий. Ширина линий может увеличитъся также вследствие ядерной квадрупольной релаксации с ядром иона йода. Эти результаты аналогичны данным в случае ПДМАФ. Значения д фактора указывают на то, что спин в основном локализован на атоме азота. Наблюдается прямолинейная зависимость между logo и концентрацией ПМЦ до 3x10¹⁸ спин/г, после чего увеличение концентрации ПМЦ мало влияет на электропроводность (рис. 1).

Известно, что влияние заместителей на реакционную способность функциональных групп, в основном, выражается константами линейных корреляционных уравнений типа Гаммета. В связи с этим интересно было рассмотрение зависимости определенных нами величин от этих констант, из которых нами выбрана константа σ⁺ [9].



Рис. 1 Зависимость электропроводности от концентрации ПМЦ. ПДМА $\Phi(1)$, П4А $\Phi(2)$, П4Г $\Phi(3)$, ПЗА $\Phi(4)$, ПЗМО $\Phi(5)$.



Рис. 2 Зависимость ширины сигнала ЭПР (ΔB_{PP}) от констант заместителей σ^{0} : *a* – полимер, допированный йодом, Y= 1 и σ – недопированный полимер ПДМАФ(1), П4АФ (2), П4ГФ(3), П3АФ(4), ПЗМОФ(5).

Из приведенных данных следует, что в случае как недопированных, так и 50% допированных йодом полимеров с увеличением константы σ^+ ширина сигнала ЭПР уменьшается (рис. 2), концентрация ПМЦ увеличивается (рис. 3), за исключением ПЗМОФ. С увеличением значения константы σ^+ электропроводность увеличивается в случае допированных полимеров, а в случае недопированных полимеров она несколько уменьшается, но в последнем случае эти изменения близки к ошибкам эксперимента (рис. 4). Как показали исследования недопированных и допированных йодом полимеров П4ГФ,

последний легко окисляется йодом, вследствие чего в спектре ЭПР взаимодействия П4ГФ с йодом при стехиометрическом соотношении 1:2,3 в растворе ДМФА появляется сверхтонкая структура, состоящая из 3 компонент (рис. 5). Из этих данных следует, что полимер в растворе при действии йода имеет в основном следующее строение:



причем неспаренный электрон локализован на атоме азота.



Рис. З Зависимость концентрации ПМЦ от констант заместителей σ^+ : *a* – полимер, допированный йодом, Y= 1 и δ – недопированный полимер ПДМАФ(1), П4АФ (2), П4ГФ(3), ПЗАФ(4), ПЗМОФ(5).

Константа расщепления на азоте равна 0,67, в случае ПДМАФ – 0,71 и 0,51, а в случае N,N⁽ди-*н*-октил-*п*-фенилендиамина и N,N⁽-ди-втор-октил-пфенилендиамина она равна 0,62 *мТл* [7]. Полимер такого строения может образоваться в результате окисления *п*-гидроксифениламиногрупп йодом.

С целью проверки вышесказанного проведено окисление П4ГФ йодом в присутствии водного раствора гидроксида натрия. Полимер (поли(1,2-ди-(4-оксо-2,5-циклогексадиен-1-илиденамино)-1-бутен-1,4-диил-со-1-хлор-1-бутен-1,4-диил) (П4ОЦГА), полученный окислением П4ГФ с 2 *молями* йода в присутствии 4 *молей* гидроксида натрия, отличается от исходного тем, что в ИК спектрах сильно уменьшаются относительные интенсивности поглощений

гидроксильных и аминогрупп при 3350-3400 и 1250-1270 *см*¹. В ПМР спектрах полимеров вследствие сильного уширения химических сдвигов гидроксильных и аминогрупп (как и в случае *п*-аминофенола) идентифицировать их было невозможно.



Рисэ 4 Зависимость электропроводности от констант заместителей $\sigma^{,}:a$ — полимер, доп, рованный йодом, Y= 1 , δ — недоп, ров-нный пол, мерэ ПДМАФ(1), П4АФ (2), П4ГФ(3), П3АФ(4), П3МОФ(5)э



Рис. 5. Спектры ЭПР поглощения катион-радикала, полученного при взаимодействии П4ГФ (0,19 *моль/л*)(а) и П4ОЦГА (0,19 *моль/л*)(б) с йодом (0,44 *моль/л*) в ДМФА.

ЭПР спектр П4ОЦГА, допированного в растворе ДМФА йодом, идентичен со спектром допированного П4ГФ (рис. 5). Таким образом, П4ГФ сильно отличается тем, что легко окисляется до П4ОЦГА и, по всей вероятности, некоторое увеличение ширины линии ЭПР обусловлено тем, что П⁺ допированного полимера соответствует в действительности не гидроксифениламинной группе, а хиноиминной.

С увеличением концентрации ПМЦ и уменьшением ширины сигнала ЭПР электропроводность увеличивается. Это объясняется теорией поляронов и биполяронов[10], согласно которой, одним из важных факторов, определяющих

электропроводность полимеров, является концентрация катион-радикалов (поляронов) и их подвижность. Уменьшение ширины сигнала ЭПР линий указывает на увеличение подвижности ПМЦ с увеличением констаты σ^+ . Увеличение концентрации ПМЦ с увеличением константы σ^+ можно объяснить тем, что чем больше σ^- , тем меньше скорость дальнейшего превращения катион-радикалов. А уменьшение значений ширины сигнала ЭПР, вероятно, обусловлено тем, что скорость обмена спинов в этом ряду увеличивается, т. к. активность катион-радикалов с увеличением σ^+ растет.

Энергия активации электропроводности меняется от 1,9 до -0,2 *эВ.* Высокие значения получаются, когда в ходе определения энергии активации протекали процессы, которые увеличивали электропроводность полимера, вследствие чего измеренная "энергия активации" получается выше ее истинного значения.

Экспериментальная часть

П4АФ, П3АФ, П4ГФ и П3МОФ получены взаимодействием эпоксидированного полихлоропрена с соответствующими аминами [8], очищены повторным переосаждением из диоаксанового раствора водой.

Окисление П4ГФ йодом. П4ГФ растворяли в 25% водном растворе NaOH, добавляли йод, растворенный в водном растворе йодида калия. На моль П4ГФ брали 1 и 2 *моля* йода и 2 и 4 *моля* NaOH, соответственно. Реакционную смесь оставляли при комнатной температуре на двое суток, отфильтровали, осадок промывали водой, осаждали из ДМФА раствора водой.

Комплексы с йодом и бромом получали добавлением раствора йода в четыреххлористом углероде к твердому полимеру определенного количества, выдерживали 2-3 дня, сливали раствор, полимер промывали четыреххлористым углеродом. Раствор титровали $0,1~\mu$ раствором тиосульфата натрия, а полимер высушивали под вакуумом ($0,2~\kappa\Pi a/P_2O_5$) до постоянного веса.

Электропроводность образцов в виде прессованных таблеток измерена на приборе "Тераомметр Е6-137" двухконтактным методом. Спектры ЭПР записывали на приборе "SE/X – 2543" фирмы "Radiopan". Ошибка определения ширины линии спектра ЭПР и величины g-фактора составляла ±0,01 *мТл* и σ 0,001, соответственно.

ՏԵՂԱԿԱԼՎԱԾ ՖԵՆԻԼԱՄԻՆԱՑԻՆ ԽՄԲԵՐ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ՊՈԼԻՄԵՐՆԵՐԻ ԷԼԵԿՏՐԱՀԱՂՈՐԴԱԿԱՆՈՒԹՅԱՆ ԵՎ ՊԱՐԱՄԱԳՆԻՍԱԿԱՆ ԿԵՆՏՐՈՆՆԵՐԻ ԿՈՆՑԵՆՏՐԱՑԻԱՅԻ ԿԱԽՎԱԾՈՒԹՅՈՒՆԸ ՊՈԼԻՄԵՐԻ ԿԱՌՈՒՑՎԱԾՔԻՑ

Ա. Հ. ԴՈՒՐԳԱՐՅԱՆ, Ն. Ա. ԴՈՒՐԳԱՐՅԱՆ, Ռ. Հ. ԱՌԱՔԵԼՅԱՆ, Ռ. Ա. ԱՍԱՏՈՒՐՅԱՆ և Ա. Ա. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ

Ուսումնասիրվել է տեղակալված ֆենիլամինային խմբեր պարունակող պոլիմերների էլեկտրահաղորդականության և պարամագնիսական կենտրոնների (ՊՄԿ) կոնցենտրացիայի կախվածությունը պոլիմերի

կառուցվածքից։ Դիտվել է ուղիղ գծային կախվածություն lg(և ՊՄԿ մինչև 3•10¹⁸ սպին/գ կոնցենտրացիայի միջև։ Պոլիմեր - դոպանտ 1։1 մոլային հարաբերության դեպքում տեղակալիչի σ⁺ հաստատունի մեծացմանը մեծանում էլեկտրահաղորդականությունը զուգրնթաց է և ባሆԿ կոնցենտրացիան, ቲባቡ գծերի յայնությունը փոքրանում իսկ է։ Էլեկտրահաղորդականությունը պայմանավորված է կատիոն ռադիկայների ակտիվությամբ։

DEPENDENCE OF ELECTRICAL CONDUCTIVITY AND SPIN CONCENTRATION UPON THE STRUCTURE OF SUBSTITUTED PHENYLAMINO GROUP CONTAINING POLYMERS

A. A.DURGARYAN, R. A. ARAKELYAN, N. A. DURGARYAN, R. A. ASATURIAN and A. A. AVETISSYAN

Dependence of electrical conductivity and spin concentration upon the structure of substituted phenylamino group containing polymers and different doping levels of iodine have been investigated. The increase in electrical conductivity and spine concentration with the increase in dopant concentration shows that cation radical species are generated in consequence of doping process. The $\lg\sigma$ (electroconductivity)-spin concentration curves showed liner behavior up to $3 \cdot 10^{18} spin/g$ concentration. With the increase of dopant concentration the increase in electrical conductivity and spine concentration and decrease in EPR line-width with the increase in substitution constant (σ^+) is observed at polymer-dopant molar ratio equal to 1:1. Thus, the more active cation radical, the greater electrical conductivity.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Palmesano F., Centonze D., Zambonin P.G. // Biosens.Bioelectron., 1994, v. 9, №7, p. 471.
- [2] Prokes J., Krivka I., Stejskal J. // Polymer International, 1997, v.43, p.117.
- [3] Yano J., Kai S., Ogura K. // J. Mater. Sci. Lett., 1993, v.12, Nº22, p.791
- [4] Пат. 5286364 (1994). США // С.А. 1994, v.120, N265292.
- [5] Muellen K., Baumgarten M., Tyutyulkov N., Bietz F. // Mol. Eng., 1995, v.4, №4, p.353.
- [6] Chan H.S.O., Ng S.C., Hor T.S.A., Sun J., Tan K.L., Tan B.T.G.// Eur.Polym.J.1991, v.27, №11, p.1303.
- [7] Durgaryan A.A., Arakelyan R.A., Durgaryan N.A., Asaturian R.A., Beginyan R.M. // Polym. Sci., Ser. A, 2000, v.42, p.910; Высокомолекулярные соединения, A, 2000, т.42, с. 1361.
- [8] Дургарян А.А., Дургарян Н.А, Аракелян Р.А, Аветисян А.А. //Хим. ж. Армении, 2005, т.58, №1-2, с. 109.
- [9] Риче К.Д., Седжер У. Ф. Современные проблемы физической органической химии/ под ред. С.Коэн, Э.Стейтвизер, Р.Тафт. М., Мир, 1967.
- [10] Moliton A. Handbook of conducting polymers / Second edition, edited by Skatheimer T.A., Elsenbaumer R.L., Raynolds J.R., Marcel.dekker, inc, New York. Basel. Hong Kong, 1998, p. 605.