

ХИМИЯ ПОЛИМЕРОВ

УДК 541.64:537.3;422.27

СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ, КОНЦЕНТРАЦИИ И СВОЙСТВ ПАРАМАГНИТНЫХ ЦЕНТРОВ СОПРЯЖЕННЫХ И НЕСОПРЯЖЕННЫХ ПОЛИМЕРОВ

А. А. ДУРГАРЯН, Н.А. ДУРГАРЯН, Р. А. АРАКЕЛЯН, С. Г. ВАНЯН,
Р.А. АСАТУРЯН и А. А. АВЕТИСЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 30 X 2004

Исследована зависимость электропроводности от сопряженности основной цепи полимера. Установлено, что электропроводность допированных йодом сопряженных полимеров (поли(*m*-фенилендиамин) и поли(*o*-фенилендиамин)) выше, чем у несопряженных, нет четкой зависимости концентрации спинов, ширины сигнала ЭПР и *g*-факторов от наличия сопряжения в основной цепи полимера. Установлено, что на молекулярном уровне электропроводящие центры почти не отличаются друг от друга, и электропроводность сопряженных полимеров выше электропроводности несопряженных полимеров вследствие более компактной упаковки макромолекул.

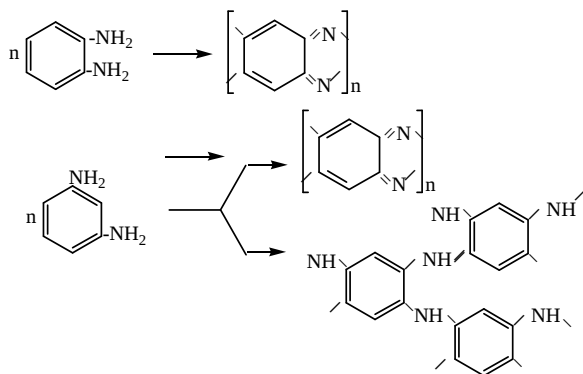
Рис. 4, библи. ссылок 11.

В качестве электроактивных полимеров используются полимеры с сопряженной и несопряженной основными цепями, содержащие электронодонорные группы. Благодаря различным свойствам они находят широкое применение в технике [1,2]. Установление зависимости свойств полимеров от их химической структуры весьма сложно, особенно в случае электроактивных полимеров, т. к. электропроводность полимера зависит от многих факторов [1]. При допировании неполисопряженных полимеров получены полимеры, обладающие в основном полупроводниковыми свойствами, но не получены полимеры с металлической проводимостью [3].

Нами была исследована зависимость электропроводности от структуры полимеров, содержащих *m*- и *l*-аминофениламино- и хиноксалиновые группы,

т.е. полимеры, содержащие 95 мол. % 1,2-ди-*м*-аминофениламино-1-бутен-1,4-диильные (ПмАФ), 1,2-ди-*л*-аминофениламино-1-бутен-1,4-диильные (ПлАФ) и хиноксалин-2,3-диилэтиленовые (ПХЭ) группы, полученные взаимодействием *о*-, *м*- и *л*-фенилендиаминов с эпоксициклопропаном [4-7].

Цель данной работы – сравнение электрических свойств несопряженных в основной цепи полимеров с сопряженными, полученными из *о*- и *м*-фенилендиаминов, исследованными в одинаковых условиях [8-10].



Экспериментальная часть

Использовали 1,3- и 1,2-фенилендиамины марки "ч." после перегонки и "х.ч." калий пероксидисульфат. Электропроводность образцов в виде прессованных таблеток измеряли на приборе "Тераомметр Е6-137" двухконтактным методом. Спектры ЭПР регистрировали на приборе "SE/X – 2543" фирмы "Radiopan".

Окисление *м*-фенилендиамина калий пероксидисульфатом. а) в соотношении 1:3,1. В колбе Эрленмеера 2 г (18,5 ммоль) *м*-фенилендиамина растворили в 23,8 мл воды, затем добавили 29,7 мл 5 М HCl и 15,9 г (59 ммоль) сухого пероксидисульфата калия. Перемешивали магнитной мешалкой. За ходом реакции следили по расходу пероксидисульфата йодометрическим титрованием. После полного расхода пероксидисульфата раствор отфильтровали, а осадок промыли дистиллированной водой до нейтральной реакции. Затем осадок разделили на 2 части. К 1/3 части осадка добавили 5,9 мл 5 М соляной кислоты, оставили на некоторое время, затем отфильтровали, высушивали сначала под вакуумом при 60° в течение 24 ч, после чего в эксикаторе над P₂O₅ до постоянного веса. К 2/3 части осадка добавили избыток 10% раствора NaOH. Через некоторое время осадок отфильтровали, промыли дистиллированной водой до нейтральной реакции и высушили в вакуум-эксикаторе над P₂O₅ до постоянного веса. Выход 1,69 г (87%).

б) в соотношении 1:2. Реакцию проводили аналогично предыдущему: взяли 1 г (9,2 ммоль) м-фенилендиамин и 4,9 г (18,2 ммоль) калий пероксидисульфата. Выход 0,9 г (88%).

Окисление о-фенилендиамина йодом. а) в соотношении 1:2,7. К 0,57 г (5,31 ммоль) о-фенилендиамина добавили 6 мл спирта, 3,74 г (15 ммоль) йода, 3 г (30 ммоль) KHSO_3 и оставили при комнатной температуре на 1 день, после чего нагревали на водяной бане с обратным холодильником 24 ч, отфильтровали, осадок промыли дистиллированной водой до нейтральной реакции и переосадили из диметилформамидного раствора водой. Выход 0,49 г (84%).

б) в соотношении 1:3,1. Реакцию проводили аналогично предыдущему: из 0,54 г (5 ммоль) о-фенилендиамина, 4,8 мл спирта, 3,51 г (35 ммоль) KHSO_3 , 3,95 г (16 ммоль) йода получали 0,48 г полимера. Выход (87%).

Окисление м-фенилендиамина йодом. Реакцию проводили аналогично предыдущему: из 0,22 г (2 ммоль) м-фенилендиамина, 4 мл спирта, 1,34 г (5,3 ммоль) йода и 2,2 г (22 ммоль) KHSO_3 после нагревания в течение 55 ч получили 0,2 г полимера. Выход 96,2%.

Допирование полимеров. К определенной навеске хорошо измельченного полимера добавили на 1 моль фенилендиаминных единиц 0,3; 0,5; 1 и 2 моля 0,19 н раствора йода в CCl_4 , оставили на 2-3 дня при комнатной температуре, отфильтровали и осадок два раза промыли небольшим количеством CCl_4 . Фильтрат оттитровывали 0,1 н раствором тиосульфата натрия, а фильтр высушили до постоянного веса под вакуумом в эксикаторе над P_2O_5 . Количество йода в полимере рассчитали по расходу йода и увеличению веса полимера.

Результаты и их обсуждение

Нами исследована электропроводность следующих полимеров: поли(м-фенилендиамина) (ПмФД), полученного окислением м-фенилендиамина калий пероксидисульфатом в мольном соотношении 1:2 – (ПмФД(2)) и 1:3,1 – (ПмФД(3,1)), а также йодом – ПмФД (I) и поли(о-фенилендиамина) (ПоФД), который получен окислением о-фенилендиамина йодом в мольном соотношении 1:2,7 – ПоФД(2,7) и 1:3,1-ПоФД(3,1).

Сравнение электропроводности вышеприведенных недопированных полимеров с электропроводностью ПпАФ, ПмАФ и ПХЭ показывает, что они по этим свойствам располагаются в следующий ряд: ПмФД(3,1) >> ПоФД(3,1) > ПмФД(2) > ПмФД(I) > ПпАФ > ПоФД(2,7) > ПмАФ > ПХЭ (рис.1). Полисопряженные полимеры, полученные окислением о- и м-фенилендиаминов, имеют более высокую электропроводность, чем другие, кроме ПоФД(2,7); концентрация парамагнитных центров (ПМЦ) наибольшая у ПмФД, а у остальных почти одинаковая (рис.2). Ширина линий спектров ЭПР наибольшая у ПоФД(3,1) и наименьшая у ПмФД(3,1). Таким образом, нет четкого различия между полисопряженными и непалисопряженными полимерами по концентрации ПМЦ и ширине сигналов ЭПР.

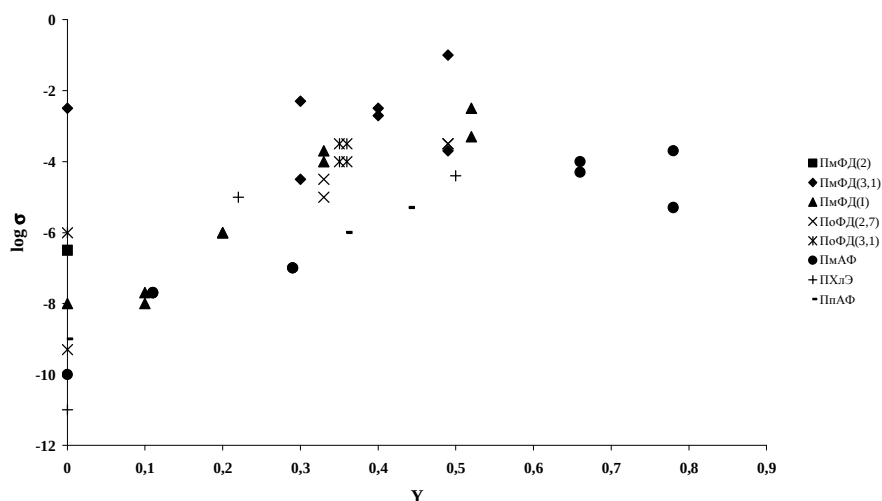


Рис. 1. Зависимость логарифма электропроводности (σ в См/м) от глубины допирования (Y). $Y = \text{моль йода} / \text{моль фенилендиаминовых единиц в полимере}$.

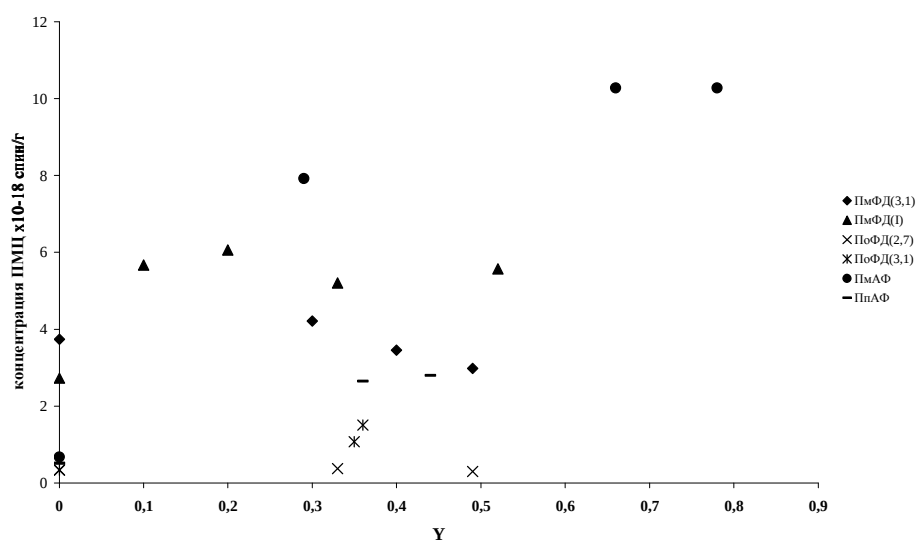


Рис. 2. Зависимость концентрации ПМЦ (спин/г) от глубины допирования (Y). $Y = \text{моль йода} / \text{моль фенилендиаминовых единиц в полимере}$.

При допировании полимеров йодом электропроводность и концентрация ПМЦ в основном увеличиваются (рис. 1, 2). Среди них самую высокую электропроводность имеют сопряженные полимеры (ПмФД(3,1), ПмФД(1₂) и ПоФД), а у несопряженных электропроводность низкая. Концентрация ПМЦ уменьшается в ряду: ПмАФ, ПмФД и ПпАФ и самая низкая из всех у ПоФД. Ширина сигналов ЭПР уменьшается в ряду: ПоФД > ПпАФ > ПмФД(1₂) > ПмАФ >> ПмФД(3,1) (рис. 3).

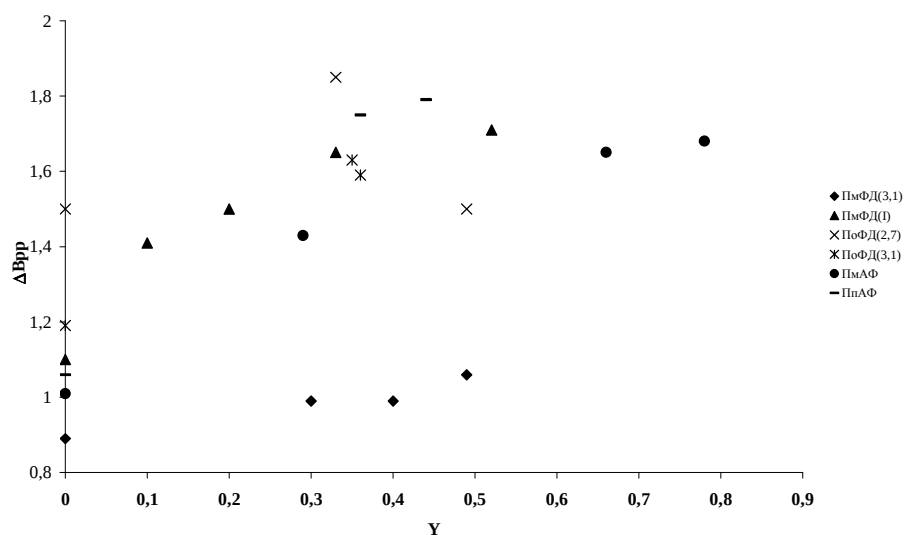


Рис. 3. Зависимость ширины линий ЭПР (mT) от глубины допирования (Y). $Y = \text{моль йода} / \text{моль фенилендиаминовых единиц в полимере}$.

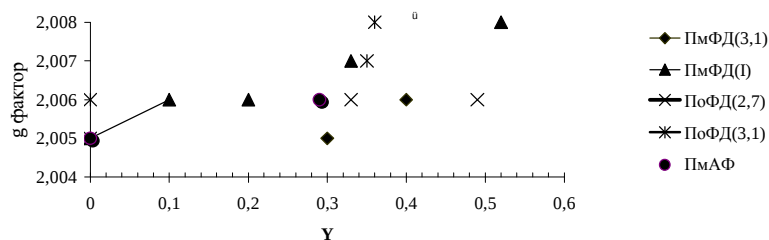


Рис. 4. Зависимость g фактора от глубины допирования (Y). $Y = \text{моль йода} / \text{моль фенилендиаминовых единиц в полимере}$.

Если принять, что ПМЦ – это катион-радикалы, полученные в результате образования комплекса с переносом заряда с йодом (а при допировании йодом образуется комплекс с переносом заряда [3]), то тогда увеличение их концентрации будет способствовать увеличению электропроводности. Известно, что влияние ширины сигнала ЭПР на электропроводность неоднозначно [11]. Согласно нашим данным, эти параметры у несопряженных полимеров не отличаются от сопряженных, в то же время электропроводность первых ниже (рис.1-3). Так, концентрация ПМЦ в допированных ПоФД ниже, а (V_{pp} выше, чем у ПмАФ и ПнАФ, но их электропроводность выше, чем у последних. Эти данные, по-видимому, можно объяснить тем, что электропроводность определяется не только параметрами молекулярного уровня, но также и надмолекулярной структурой полимеров, их морфологией – упаковкой молекулы в твердой фазе. Последними характеристиками несопряженные полимеры, вероятно, уступают полифенилендиаминам.

Следует отметить некоторые разногласия с литературными данными: электропроводность соли полимера, полученного нами окислением *m*-фенилендиамин калий пероксидисульфатом в соотношении 1:2 – ПмФД(2) ($\sigma = 5,10^{-7} - 2,10^{-6} \text{ См/м}$) на 6 порядков ниже литературного значения ($\sigma = 6,4 \text{ См/м}$) [8] и почти не отличается от электропроводности этого соединения, полученного методом электрополимеризации ($\sigma = 10^{-7} \text{ См/м}$) [9]. Кроме того, согласно работе [8], продукт реакции окисления *m*-ФД с натрий пероксидисульфатом промывают водой до нейтральной реакции, затем 5 М раствором соляной кислоты и получают соль хлорида водорода. После подобной обработки в полученном нами полимере, кроме Cl^- -ионов, были обнаружены ионы SO_4^{2-} . На основе определенного общего количества кислоты и хлорид ионов в соли полимера рассчитано соотношение $[\text{экв } \text{SO}_4^{2-}] / [\text{экв } \text{Cl}^-] = 0,63$. По количественному определению SO_4^{2-} -ионов в виде BaSO_4 получено значение 0,59. В случае полимера, полученного окислением *m*-фенилендиамин калий пероксидисульфатом в мольном соотношении 1:3,1, определено соотношение $[\text{экв } \text{SO}_4^{2-}] / [\text{экв } \text{Cl}^-] = 0,77$, т.е. образуется смешанная соль ПмФД с хлоридом водорода и серной кислотой. Этого следовало ожидать, т.к. в реакционном растворе имеются и Cl^- и SO_4^{2-} -ионы, и при промывании соли полимера соль не превращается в основание.

**ՉՈՒԳՈՐԴԱԾ ԵՎ ԶՉՈՒԳՈՐԴԱԾ ՊՈԼԻՄԵՐՆԵՐԻ
ԷԼԵԿՏՐԱԶՈՐԴԱԿԱՆՈՒԹՅԱՆ, ՊԱՐԱՄԱԳՆԻՍԱԿԱՆ ԿԵՆՏՐՈՆՆԵՐԻ
ՀԱՏՎՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԵՎ ԿՈՆՑԵՆՏՐԱՑԻԱՅԻ ՀԱՐԱՔԵՐԱԿԱՆ
ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ**

**Ա. Հ. ԴՈՒՐԳԱՐՅԱՆ, Ն. Ա. ԴՈՒՐԳԱՐՅԱՆ, Ռ. Հ. ԱՌԱՔԵԼՅԱՆ, Ս. Գ. ՎԱՆՅԱՆ,
Ռ. Ա. ԱՍՏԱՏՈՒՐՅԱՆ և Ա. Ա. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ**

Ուսումնասիրվել են ֆենիլենդիամիններից ստացված հիմնական շղթայում զուգորդված և չզուգորդված որոշ պոլիմերների էլեկտրահաղորդականությունը, պարամագնիսական կենտրոնների հատկությունները և կոնցենտրացիան: Պարզվել է, որ զուգորդված շղթայով պոլիմերների էլեկտրահաղորդականությունը ավելի բարձր է չզուգորդված շղթայով պոլիմերների էլեկտրահաղորդականությունից: Սակայն այլ հատկությունների - պարամագնիսական կենտրոնների կոնցենտրացիայի, ԷՊՌ գծերի լայնության, g- ֆակտորի և պոլիմերի շղթայի զուգորդումից կախվածություն չի նկատվել: Եզրակացվել է, որ մոլեկուլային մակարդակում և զուգորդված, և չզուգորդված պոլիմերների էլեկտրահաղորդիչ կենտրոնները համարյա իրարից չեն տարբերվում և զուգորդված պոլիմերների էլեկտրահաղորդականության բարձր լինելը պայմանավորված է վերջիններիս մակրոմոլեկուլների շղթաների ավելի կոմպակտ դասավորությամբ:

COMPARATIVE INVESTIGATION OF ELECTRIC CONDUCTIVITY, SPIN PROPERTIES AND CONCENTRATION CONJUGATED AND NONCONJUGATED POLYMERS

A. H. DURGARYAN, N.A. DURGARYAN, R. H. ARAKELYAN, S. G. VANYAN,
R.A. ASATURIAN and A.A. AVETISSYAN

The electric conductivity, spin properties and concentration of nonconjugated and conjugated polymers obtained from phenylenediamines have been investigated. Conjugated polymers (poly(m-phenylenediamine) and poly(o-phenylenediamine)) have been synthesized by chemical oxidative polymerization and non-conjugated polymers – by the interaction of polychloroprene epoxide with o-, p- and m-phenylenediamines. Comparison of the properties of conjugated and non conjugated polymers reveal that iodine doped conjugated polymers exhibit higher electric conductivity, but there is no dependence of other properties – spin concentrations, EPR signal widths and g-factors, from the conjugation of polymers. It have been concluded, that on the molecular level conducting centers responsible for conductivity of both type polymers do not differ and conjugated polymers exhibit relatively higher levels of conductivity because of chain compactness.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Wessling B.* Handbook of Conducting Polymers/ Ed. by T.A. Shoteim, R.L. Elsenbaumer, J.R. Reynold, New York Basel, Hong-Kong 1998, v. 2, p. 469.
- [2] *Ramanujam P.S., Hvilsted S., Ujhelyi F., Koppa P., Lorincz E., Erdei E.G., Szarvas G.* // Synthetic Metals, 2001, v.124, №1, p. 145.
- [3] *Дургарян А.А., Аракелян Р.А., Дургарян Н.А., Асатуриян Р.А., Бегинян Р.М.* // Высокомолекулярные соединения, сер. А, 2000, т. 42, №8, с. 1361.
- [4] *Дургарян А.А., Дургарян Н.А., Аракелян Р.А., Асатуриян Р. А., Аветисян А.А.*// Хим. ж. Армении, 2005, т. 58, №4, с. 108.
- [5] *Дургарян А.А., Аракелян Р.А., Есаян Г.Е.* // Арм. хим. ж.,1988, т. 41, №5, 304.
- [6] *Дургарян А.А., Дургарян Н.А., Аракелян Р.А., Аветисян А.А.* // Хим. ж. Армении, 2005, т. 58, №1-2, с 109.
- [7] *Дургарян А.А., Аракелян Р.А., Дургарян Н.А., Шагинян К.С.* // Высокомолекулярные соединения, сер. А, 1990, т. 32, №7, с. 1925.
- [8] *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.
- [9] *Si-hui, Xu Yunu-Jin, Nie Li-Hue, Yao Shou Zhuo* // Talanta, 1995, v. 42, №3, p. 469.
- [10] *Qin Wei, Zhao Xu, Li Fumian* // Gaifenzi Xlebao, 1993, 14, p. 502 // Chem.Abs., 121, 281373.
- [11] *Nechtschein M.* Handbook of conducting polymers, Skoteim TA. Elsenbaumer RL. Reynolds JR., New York, Basel, Hong Kong: Marcel Dekker,Inc.,1998. p.141.