2U3UUSUUP 2UUFUՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱՁԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 60, №4, 2007 Химический журнал Армении

УДК 541.64:547.551

СИНТЕЗ, ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ И СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ

А. А. МАТНИШЯН и Т. Л. АХНАЗАРЯН

Ереванский научно-исследовательский институт оптико-физических измерений

Синтезированы электроактивные полупроводниковые полимеры из анилина и его производных, нафталинов, карбазола, пиридина, антрацена, ацетилена, винилацетилена. На основании кинетических, электрохимических и спектральных исследований и анализа литературы предложен механизм окислительной поликонденсации ароматических полиаминов. Установлены три основные стадии синтеза полианилина: накопление замещенных хинониминов, рост цепи, который осуществляется присоединением анилина к хинониминным группам, и постполимеризация. Выявлены три- и тетразамещенные ароматические группы, характеризующие разветвления, феназиновые и карбазольные структурные фрагменты в цепи полиаминов. Получены нанокомпозиты полианилина и полиацетилена, показана перспектива их применения для изготовления пленок и пластин для фотопреобразователей и аккумуляторов. Исследованы химические свойства наноразмерных полимеров с системой сопряженных связей и реакции, приводящие к образованию структурных дефектов. Показаны новые технологические возможности применения наноразмерного полиацетилена для экологически чистых методов получения негорючих галоидированных и других функциональных полимеров и обезвреживания токсичных промышленных отходов.

Рис. 5, табл. 2, библ. ссылок 79.

Органические полупроводники и металлы – это целый класс новых материалов, обладающих полупроводниковыми свойствами и удельной проводимостью, в некоторых случаях превосходящей проводимость серебра. К этому классу относятся и полимеры с системой сопряженных связей (ПСС), которые благодаря делокализации электронов по цепи сопряжения приобретают специфические электрофизические, оптические и химические свойства. Дешевизна, легкость, относительно низкая чувствительность к загрязнениям, способность перерабатываться, высокая термостойкость делают этот класс материалов не только перспективным, но и во многих случаях превосходящим такие традиционные полупроводниковые материалы, как монокристаллический кремний, германий и др. В настоящее время осуществляются не только лабораторные разработки, но и промышленное применение этих материалов [1-4]. Уже выпускаются легкие химические источники тока, превосходящие по своей емкости существующие в 2-3 раза: высокоемкие «суперконденсаторы» с емкостью до 350 фарад / г полимера; наноразмерные и композиционные материалы, поглощающие микроволновое излучение; антикоррозионные материалы; цветные светоизлучающие диоды [3-5]. В последние годы созданы новые системы, преобразующие солнечную энергию в электричество, светоизлучающие диоды, лазеры, дисплеи. На основе этих полимеров интенсивно развивается наноэлектроника [5-8]. Особое место занимают различного рода датчики, которые используются в биологии и медицине как для определения ферментов, так и различных химических веществ в организме и окружающей среде [3,4]. В настоящее время уже применяется для производства различных изделий более десятка материалов этого класса и ведется поиск новых сопряженных полимеров. Полианилин (ПАН) – один из наиболее дешевых органических полупроводниковых материалов (ОППМ), уже используется в электротехнике, электронике, оптике, и ореол его применения продолжает расширяться [4-6]. Хотя эти материалы интенсивно исследуются, однако особенности получения и структура их недостаточно исследованы [5, 9, 10].

В данной работе обобщены результаты наших исследований по закономерностям синтеза, структуре и свойствам ароматических полиаминов, полифениленов, полиацетиленов (ПА) (табл. 1); модификации полученных ОППМ с целью создания мелкодисперсных систем и нанокомпозитов, способных образовывать пленки при нанесении на различные подложки. Изучены химические превращения и возникновение структурных неоднородностей (дефектов) в зависимости от условий синтеза полимеров и формирования пленок.

1. Закономерности получения, структура и свойства ароматических полиаминов

1.1. Механизм окислительной поликондесации анилина и его производных.

Синтез ароматических полиаминов достаточно исследован в связи с их полупроводниковыми свойствами. В ряду ОППМ наибольший интерес представляют полимеры анилина из-за их высокой устойчивости, дешевизны, уникальных электрофизических и оптических свойств. Из всех известных методов синтеза этих полимеров наиболее простым и доступным остается метод окислительной поликонденсации анилина, известный более ста лет, механизм которого во многом остается невыясненным. Принятая в настоящее время структура ПАН упрощена (табл. 1) и не отражает особенности его свойств. Полимеры, полученные различными группами исследователей, значительно отличаются структурной электропроводностью, растворимостью, неоднородностью,

молекулярно-массовым распределением, конформацией, термостабильностью и целым рядом других характеристик [1, 11, 12]. С химической точки зрения такие различия в свойствах ПАН можно понять, если учесть, что даже в мягких условиях при окислении анилина и других ароматических аминов протекает более десятка реакций [13-15]. Получающиеся 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 продукта [10, 11, 14]. Микроструктурные особенности ароматических полиаминов практически не исследованы. Еще более неблагополучно обстоят дела в случае пленок ПАН, полученных химическим, электрохимическим осаждением или вакуумным напылением.

Кинетические исследования синтеза ПАН в воде и муравьиной кислоте окислением анилина персульфатом аммония проводили по выходу полимера, измерением ОВ потенциала и рН реакционной системы и термохимическим методом.

Слабый эндотермический эффект на первой стадии процесса (рис. 1а) сопровождается ростом потенциала системы, связанным С vвеличением 1в, это концентрации протонов (рис. d). В время по результатам хроматографического анализа происходит накопление олигомерных – растворимых продуктов конденсации анилина. На следующей стадии начинается образование ПАН (рис. 1с) и до полного расходования окислителя сопровождается сильной экзотермией (рис. 1b). При избытке анилина после расходования персульфата выход полимера продолжает увеличиваться с одновременным медленным уменьшением потенциала реакционной системы, что можно объяснить реакцией анилина с хинониминными группами образующегося пернигроанилина (постполимеризация). Кинетические исследования показали, что при избытке персульфата после полной конверсии анилина выход полимера падает за счет гидролиза хинониминных связей. Скорость реакции имеет первый порядок по анилину и 0,5 – по персульфату, энергия активации находится в пределах 39-44 Кдж/моль. Эти параметры соответствуют литературным данным [15-17]. Исследования показали, что скорость окисления анилина увеличивается от кислотности среды (рис. 2). При pH больше 5 скорость реакции падает практически на порядок, и эта закономерность сохраняется для исследованных аминов, при этом меняется и состав образующихся продуктов. Исходя из излома кривой можно предположить, что механизм реакции меняется в зависимости от концентрации протонов, на самом деле увеличение скорости связано с образованием соли имина. Скорость реакции растет пропорционально содержанию ПАН в реакционной среде. Это влияние нерастворимого наноразмерного полимера можно объяснить инициированием центров роста цепи самим ПАН. Установлены

три основные стадии процесса – накопление олигомерных хинониминов, рост цепи, осуществляющийся присоединением анилина к хинониминным группам, и постполимеризация. Выделены олигомерные промежуточные продукты – замещенные хинонимины. То, что на первой стадии полимеры не образуются, доказано и спектральными методами [16].



Рис. 1. Кинетика окислительной поликонденсации анилина. С_А = 0,12 *моль/ л*, С_Р = 0,1 *моль/ л*, Т – 0°С; **а** – по изменению потенциала относительно КЭС, рН – 1,5; **b** – по тепловыделению, рН – 1,5; **c** – по выходу полимера, рН – 1,5; **d** – по изменению рН.

Литературные данные ЯМР¹Н спектров ПАН неоднозначны. В растворе ДМСО зарегистрирован широкий синглет ароматических протонов в области 7,4-6,7 м.д., а в метансульфокислоте в этой области обнаружены более 6 групп пиков и широкий синглет аминных протонов в области 3,4-4,4 м.д. Следует отметить, что в *о*-замещенных диаминах и хинониминах поглощение протонов N-H-группы смещается в область 6,2-6,8 м.д. [10, 18]. Из-за плохой растворимости ПАН получение качественных спектров в растворе практически невозможно.



Рис. 2. Зависимость скорости окисления анилина от кислотности среды.

Спектры твердотельных ЯМР ¹³С SP/MAS (рис. 3) показывают наличие более семи пиков, поглощения в областях 120 и 129 м.д. соответствуют протонированным, а 140 и 146 м.д. – четвертичным углеродам бензоидных и хиноидных колец, соответственно; в области 156 м.д. наблюдается широкий пик, характерный для иминного углерода.



Рис. 3. Спектры твердотельных ЯМР¹³С СП/МАС.

В ИК спектрах полимеров, наряду с поглощением внеплоскостных деформационных колебаний С-Н *п*-замещенного ароматического ядра в области 830 *см*¹, наблюдаются смещения валентных колебаний связей С=С в область 1630 *см*¹ и поглощения в областях 790 и 880 *см*¹, которые в сочетании с поглощением 1111-1117 *см*¹, свойственны три- и тетразамещенным ароматическим группам. Двойной пик поглощения связи С-N в областях 615 и 1232 *см*¹ и поглощение связи С=N в области 1340-1350 *см*¹ характерны и для 1,2,4- и 1,2,4,5-замещенных ароматических производных. Надо отметить, что указанные пики, наряду с присутствующими

поглощениями в областях 1620, 1345, 1115 и 850 *см*¹, наблюдаются и для феназиновых циклов.

На основании анализа литературы [10, 15, 18, 19], ИК и ЯМР спектров и результатов хроматографических исследований нами предложена разветвленная структура ПАН, включающая следующие структурные образования;



а также бензидиновые и карбазольные структурные фрагменты [10, 14]. Образование енаминов при присоединении анилина к ароматическому кольцу является причиной протекания ряда структурных превращений в полимерной цепи.

Енамины обнаруживаются по поглощению в ИК спектрах в области 1640 *см*¹, их изомеризация является причиной появления sp³ гибридизованных атомов углерода в полимере, а поглощения валентных С-Н связей в области 2800-2950 *см*¹ ошибочно приписываются в литературе N⁺H₂-группам [12]. Экспериментально подтверждено, что эти поглощения в ПАН сохраняются после разрушения соли амина при обработке ее основаниями. В результате этих превращений в полимерной цепи могут присутствовать гидрокси-, галоид- и сульфозамещенные ароматические группы. В многочисленных работах показано, что содержание азота и углерода в ПАН ниже, а водорода – превышает рассчитанные значения. Элементный анализ показывает в эмеральдиновой форме ПАН наличие кислорода, хлора или серы при проведении синтеза в соляной или серной кислотах [12, 15, 25].

Исходя из анализа имеющихся результатов мы попытались обобщить механизм поликонденсации, который объясняет многие экспериментальные факты синтеза не только для ПАН, но и для ряда ароматических аминов. Первой стадией синтеза ароматических полиаминов, как установлено неоднократно, является окисление исходного амина с образованием катион-радикалов. Дальнейшие преобразования зависят от природы аминов и приводят в присутствии избытка окислителя к образованию хинониминных производных [15, 20]. Первая стадия является лимитирующей, что подтверждено результатами кинетики электрохимического окисления анилина [17]. Уже на стадии димеризации катион-радикала анилина возможно образование трех изомерных продуктов:

Потенциал окисления получающихся димерных аминов намного ниже потенциала окисления исходного амина, откуда следует, что образование N-фенил-1,4-фенилендиамина (ФД) и других димеров будет ингибировать процесс дальнейшего окисления анилина. Зная значение потенциала окисления анилина (А) Ел = 1,03В и р-аминодифенилимина (Д) Ед = 0,52 В [15, 17] и исходя из условий квазиравновесия одноэлектронного процесса и равных значений коэффициентов активности, можно из уравнения равновесного потенциала рассчитать соотношение концентраций образующихся продуктов: E_A + RT/nF ln $[A^+ \cdot]$ / [A] = E_D + RT/nF ln $[Д^+] / [Д]$ и найти константу равновесия $K = [A] \cdot [Д] / [A^+] \cdot [Д^+]$ для реакции $[A^+]$ $+[\Pi^+ \cdot] = [A] + [\Pi]$ в зависимости от разности их OB потенциалов по уравнению: InK = (E_A – E_D)nF/ RT при n=1 IgK= 0,52/ 0,058, откуда и K= 10^{8,79}. Следовательно, в равновесном состоянии промежуточно образующиеся катион-радикалы анилина и р-аминодифенилимина реагируют друг с другом и их концентрация стремится к нулю. По мере реакции растет концентрация окисленной формы димера – N-фенил-1,4-фенилендиимина. Известно, что окисленная и восстановленная формы аминов, особенно полиаминов, способны образовывать комплексы с переносом заряда [21, 22]. В комплексе происходит взаимодействие хинониминной группы с анилином с предпочтительным присоединением к атому азота с сохранением ароматического кольца, т.к. этот путь энергетически более выгоден (в отличие от хинонов, для которых присоединение в о-положение выгоднее, т.к. потеря энергии С=О связи не возмещается энергией сопряжения ароматического кольца [23]). Образующийся присоединением анилина к N-фенил-1,4-фенилендиимину тример имеет еще более низкий по сравнению с димером потенциал окисления, он ингибирует процесс окисления анилина и находится в виде хинонимина. Однако из двух изомерных тримеров, по данным ЯМР, предпочтительно образуется (I) [11],

и анилин может присоединяться не только по концевому иминному азоту. По мере роста сопряженной цепи скорость присоединения амина к концевому хинониминному фрагменту уменьшается и увеличивается вероятность присоединения к кольцу с образованием разветвлений. При окислении замещенные ароматические амины

образуют енамины, последующие превращения которых приводят к структурным изменениям ПАН. Дальнейшее развитие цепи зависит как от строения исходного амина, так и от стабильности хиноидных структурных фрагментов. В средах, способствующих депротонированию катион-радикалов и образованию ариламинных радикальных центров, возрастает вероятность их рекомбинации.

(II)

Эти процессы приводят к образованию азо- и дифенильных фрагментов в основной цепи полимера и предопределяют возможности обрыва цепи. Получающиеся побочные продукты – производные бензидина, гидразо- и азобензола, вовлекаются в полимерную цепь, дополнительно усложняя структуру полимера [10, 14]. Возможно, эти реакции приводят и к разветвлению цепей с образованием циклических структур. Об этом свидетельствует обнаружение большого количества карбазола и феназина при термическом разрушении ПАН [24].

Процесс окисления ФФД уже на первой стадии отличается от окисления анилина. В этом случае после образования катион-радикала выгоднее дальнейшее окисление с образованием стабильной соли N-фенилен-*p*-хинонимина, которая сразу образует комплекс с исходным ФД. Вероятность присоединения по иминной связи затруднена ослаблением нуклеофильного характера ФД из-за сопряжения с фенильной группой. Поэтому увеличивается возможность дальнейшего окисления комплекса с рекомбинацией образующихся радикальных частиц и атаки амина в *о*положение фенильной группы с образованием замещенных анилов. Продукт 2,5присоединения при окислении ФД был выделен и идентифицирован [13].



Дальнейшая конденсация олигомерных продуктов по фенильным группам при окислительной поликонденсации приводит к полимеру, идентичному по спектрам с ПАН, но из-за наличия бензидиновых групп и разветвлений его проводимость более чем в 10 раз ниже проводимости ПАН. Этим можно объяснить широко известный факт, что хотя полимеризация анилина протекает через стадию образования ФД, однако свойства полимеров, полученных из ФД, несмотря на схожесть ИК спектров, отличаются от полимеров анилина [25].

Выявленные выше особенности синтеза наиболее выражены у дифениламина (ДФА). Этот мономер похож на ФД, однако из-за отсутствия концевой аминогруппы не может образовать *p*-хинонимин, зато промежуточный катион-радикал достаточно стабилен, поэтому рост цепи при окислении ДФА происходит рекомбинацией концевых фенильных радикалов. Исследование закономерностей синтеза полидифениламина позволило установить, что реакция осуществляется в две стадии (рис. 4). По результатам хроматографического анализа, на первой стадии реакции при температуре 0°С с высокой скоростью (W = 0,1 *моль/мин*) в основном образуются изомерные димеры, из которых выделен 4,4'-дифенилбензидин (т. пл.= 246°С). Последний в кислых средах окисляется в соответствующую соль хинонимина (N,N'-дифенил-*p*-дифенилхинонимин). Дальнейшая поликонденсация по фенильным концевым группам осуществляется с намного более низкой скоростью даже при повышении температуры синтеза до 25°С (W= 10⁻⁴ *моль/мин*).



Рис. 4. Кинетика окисления ДФА персульфатом аммония в 3 *моль/ л* H2SO4, относительно КЭС, СA= 0,1 *моль/ л*.

Эта поликонденсация осуществляется по механизму, сходному с образованием полифениленов методом Ковачика [26]. По этой причине, в отличие от ПАН, окисление ДФА приводит к полимерам, содержащим преимущественно бензидиновые структурные фрагменты:



Радикальный механизм поликонденсации по концевым ароматическим группам (в отличие от присоединения по иминным концевым группам) как в водных, так и в органических средах не позволяет получить продукты с высокими значениями молекулярной массы из-за обрыва цепи и плохой растворимости олигомеров. Аналогичная картина наблюдается при окислительной поликонденсации

трифениламинов, в которых рост цепи осуществляется только рекомбинацией концевых ароматических радикалов [27]. Вероятность образования димеров (в том числе тетрафенилгидразина) также обуславливает включение бензидиновых структурных фрагментов и разветвлений в полимерную цепь. Большое количество этих фрагментов понижает эффективность сопряжения, удельную проводимость и растворимость полидифениламина. Линейные полимеры регулярной структуры – поли(дифениламин-4,4'-диила), синтезированные каталитическим дегалоидированием бис(4-бромфенил)амина органическими соединениями никеля, также обладают этими недостатками [28]. Образованием концевых фенильных групп можно объяснить тот факт, что добавка дифениламина, в отличие от других аминов, не повышает скорость поликонденсации анилина, а резко тормозит реакцию за счет блокирования концевых хинониминных групп. Спектры полидифениламина показывают наличие вторичных ароматических аминов в области 3400 см¹, хиноидных и бензоидных валентных С-С связей в областях 1600 и 1500 см¹ и в совокупности с литературными данными ИК и ЯМР спектров поли(дифениламин-4,4'-диила) и поли(трифениламинов) [27, 28] подтверждают структуру полученного поли(дифениламина).

Аналогичные сложности наблюдаются при синтезе других ароматических полиаминов из карбазола, α-аминонафталина, структурные особенности которых, несмотря на большое количество работ, недостаточно установлены в связи с их высокой светочувствительностью [29-31]. Мы полимеризовали эти мономеры в водно-органических средах, в муравьиной кислоте при окислении бисульфатом аммония, а также электрохимическим окислением на графитовых электродах. Полученные полимеры – мелкодисперсные порошки темно-зеленого цвета с проводимостью в пределах 10⁻²-10⁻⁴*ом*¹·*см*¹, низкими значениями ММ. β-Нафтиламин в этих условиях не полимеризуется, однако легко сополимеризуется с анилином. ИК спектры подтверждают наличие в полимерах ароматических циклов в областях 1595, 1615, 1650 см¹ и вторичных аминных групп в области 3350 см¹. В случае карбазола конденсация осуществляется по положениям 3,6-, т.к. спектр полимера идентичен спектру поли(карбазол-3,6-диила), полученного каталитическим дегалоидированием 3,6-дииодкарбазола [30].

Окислительная поликонденсация является универсальным методом синтеза электроактивных полимеров и для ряда гетероциклических соединений, таких, как индол, фенотиазин, имидазол, *p*-аминодиазобензол, дифенилтриазен. В последнем случае в муравьиной кислоте получен высокопроводящий полимер, по данным ИК спектров, идентичный ПАН. По-видимому, в кислых средах происходят изомеризация дифенилтриазена с образованием *p*-аминоазобензола и анилина и далее их сополимеризация, что подтверждается сополимеризацией указанных аминов. 1.2. Особенности окислительной поликонденсации ароматических диаминов. Закономерности окислительной поликонденсации ароматических диаминов практически не исследованы. Окисление бензидина, *о*-, *м*- и *p*-фенилендиаминов в водных или органических средах приводит к проводящим полимерам [14, 32]. Предыдущие исследования предполагают полирекомбинацию радикальных центров с образованием полиазоариленов при окислении *p*-диаминов [25]:

п H₂N – Ar – NH₂ – – \rightarrow (–Ar – NH – NH –)п – – \rightarrow (–Ar – N = N –)п Это не согласуется с тем, что из *о*- и *м*-диаминов предпочтительно образуются полифеназины или трехмерные полимеры [18, 33]. Мы предполагаем, что рост цепи осуществляется присоединением исходного диамина к достаточно стабильному дииминному фрагменту полимера. Это подтверждается в основном выделением именно такого продукта присоединения к *p*-хинондиимину [34] при окислении *p*фенилендиамина



структура которого доказана методом ЯМР, в присутствии же анилина предпочтительно получается N,N'-бис(*n*-аминофенил)-1,4-фенилендиамин [35], образование которого возможно только по реакции присоединения к диимину:

$$H_2 \mathbb{N} \xrightarrow{}_{\mathbb{N} \to \mathbb{N}_2} \mathbb{H}_{\mathbb{N} \to \mathbb{N}_2} \mathbb{H}_{\mathbb{N} \to \mathbb{N}_2} \mathbb{H}_{\mathbb{N} \to \mathbb{N}_2} \mathbb{H}_2 \mathbb{N} \xrightarrow{}_{\mathbb{N} \to \mathbb{N}_2} \mathbb{$$

p-Фенилендиамин конденсируется в коричнево-черный полимер, содержащий азогруппы в основной цепи [14, 20, 25]. Структура полученных продуктов осложняется из-за присоединения 1,4-фенилендиамина к *p*-хинодиимину с образованием растворимого форполимера



который в более жестких условиях также образует лестничную структуру типа полифеназина. Гомополиконденцацией диазотированного *p*-фенилендиамина в воде получен полифенилтриазен:

$$n \times N_2$$
 \longrightarrow $N H_2$ $-N = N - N H_1$

Аналогичные полимеры получаются также сочетанием *p*-фенилендиамина или бензидина с их бис-диазотированными производными. Растворимые полимеры арилтриазенов с проводимостью 10⁻³-10⁻⁵ ом¹·см¹ при нагревании до 150-200°С или

вакуум-напылении выделяют азот и образуют линейные полимеры, идентичные по ИК спектрам ПАН:

$$(-Ar - NH - N = N -)_n - - - - (-Ar - NH -)_n$$

Этот метод синтеза открывает широкие возможности получения тонких разноцветных пленок ароматических полиаминов на различных подложках.

Окислительная поликонденсация *о*-фенилендиамина происходит в две стадии. На первой стадии в мягких условиях нами выделены желто-красные кристаллы 2,3диаминофеназина (т. пл. 264°С) и небольшое количество (12%) 2-гидрокси-3аминофеназина, получающегося в результате гидролиза иминных групп. Полученные продукты в более жестких условиях (60-90°С) образуют лестничные полимеры типа полифеназина (полихиноксалин) с небольшим содержанием феноксазиновых фрагментов:



Окисление *о*-фенилендиамина в муравьиной кислоте также идет в две стадии с образованием идентичных продуктов конденсации. Данные ИК спектров полученных полимеров и синтезированных модельных димеров подтверждают наличие феназиновых структурных фрагментов, что соответствует литературным данным [18]. Вместе с этим в спектрах присутствуют поглощения в областях 1610,1650, 1680 и 1480, 1500, 1520 см⁻¹, характерные для оксифеназиновых циклов, а также валентные пики первичных и вторичных аминов в областях 3300 и 3200 с m^{-1} , что свидетельствует о наличии концевых окси- и аминных групп в синтезированных полимерах.

м-Фенилендиамин при окислении в мягких условиях образует растворимые олигомерные полиамины, которые в более жестких условиях, подобно *о*- и *р*-изомерам, способны циклизоваться в полифеназиновые лестничные структуры.

Схожий механизм наблюдается при окислении бензидина. Известна хинониминная структура, образующаяся при обратимом окислении бензидина, которая может приводить к замещенным полиаминам. Конденсация по концевым аминным группам приводит к образованию азоарильных структурных фрагментов [36]. Поэтому полимеры, полученные из бензидина, в основном не растворимы и имеют низкую электропроводность. Продукты с более регулярной структурой, лучшей растворимостью и проводимостью получены электрохимическим синтезом в муравьиной кислоте. В ИК спектрах полибензидина поглощения в областях 1498 и 1615 *см*¹ подтверждают наличие бензоидных и хиноидных фрагментов, в области 1648 *см*¹ имеется пик, соответствующий поглощению N=N связей. В спектрах присутствуют поглощения в областях 3250 и 3400 *см*¹, характерные для первичных и вторичных ароматических аминов, а также поглощения в области 810-820 *см*¹, соответствующие *p*-замещенным ароматическим группам, более характерные для полифениленов.

Таким образом, возможность роста цепи ароматических полиаминов присоединением исходного мономерного амина к хинониминной группе объясняет ряд непонятных ранее экспериментальных фактов – рост цепи в гетерогенных условиях, возобновление поликонденсации при периодическом добавлении окислителя с повышением ММ, каталитическое увеличение скорости реакции при проведении синтеза в присутствии первичных аминов и катионов переходных металлов с понижением ММ полимера; возможность синтеза сополимеров и графтполимеров; образование разветвленных и нерастворимых полимеров; влияние добавок ПАН на скорость окислительной поликонденсации и уменьшение ММ образующих продуктов; несоответствие элементного состава ПАН со структурой, описанной в литературе [37, 38]. Структурная неоднородность уменьшает эффективное сопряжение и тем самым ухудшает электрофизические свойства ароматических полиаминов. Возможно, именно с этим связана низкая проводимость ПАН по сравнению с ожидаемой, которая по теоретическим оценкам должна достигать значения 10⁵ ом¹·см¹ [11]. Для получения материалов с контролируемыми структурными неоднородностями, высокой молекулярной массой с сохранением растворимости, заданными химическими и физическими свойствами необходимо учитывать вышеописанные нюансы синтеза.

Мы разработали новый метод получения линейных полиаминов. Термической гомополиконденсацией галоиданилинов в массе и органических средах получены полимеры регулярной структуры [39]. При умеренном нагревании р-йоданилина получается полностью восстановленная – лейкоэмеральдиновая форма ПАН. Изучены закономерности синтеза, найдены оптимальные условия ведения процесса, предложен механизм ониевой полимеризации. Методами ИК, УФ и рентгеноэлектронной спектроскопии, а также химическими и физико-химическими методами исследована структура различных форм ПАН. Поликонденсация осуществляется практически только по р-положению. Полимер обладает высокой степенью кристалличности, однако ММ находится в пределах 2500-5000. 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. Линейные ПАН, полученные описанными выше методами, имеют более низкие значения электропроводности по сравнению с полимерами, полученными окислительной поликонденсацией, что, по-видимому, связано с низкими значениями ММ.

2. Синтез электроактивных ароматических полимеров с системой сопряженных связей. Электрохимический синтез полиаминов принципиально мало отличается от химического. Рассмотренные выше реакции имеют место и в этом процессе. Электролит поддерживает ионную проводимость, участвует в процессе допирования и непосредственно может реагировать с мономером и полимером.

Нами показано, что при электрохимическом окислении анилина в присутствии нитритов на графитовом аноде осаждается полиазофенилен. Регулируя содержание нитрита и кислотности среды, можно получать продукты с различным содержанием полифениленовых блоков. Полученные сине-зеленые олигомеры с ММ в пределах 600-1200 обладали электропроводносью порядка 10⁻³ ом¹·см¹ и высокой термостойкостью. ИК спектры пленок полимера практически идентичны спектрам полифениленов. Сильные полосы поглощения в области 810 см¹ характерны для внеплоскостных деформационных колебаний С-Н в *п*-замещенных фенильных кольцах, поглощения в областях 1000-1010 и 1480-1400 см¹ соответствуют 6С-С. Валентные колебания ароматических С-Н связей проявляются в области 3010-3040 см¹, в областях 1170 и 1260 см¹ обнаружены валентные колебания С-N –групп, в области 1595 см¹ – N=N-групп, причем эта полоса сильно зависит от длины эффективного сопряжения и может смещаться в область 1640 см¹. В области 3400 см ¹ обнаружены поглощения, относящиеся к валентным колебаниям гидроксильных или остаточных вторичных аминогрупп. Данные ИК спектров и элементного состава образование полифениленовой разветвленной структуры подтверждают С содержанием азогрупп. Продукты, полученные при электролизе фенилдиазониевых солей в муравьиной кислоте, по своей структуре и свойствам ближе к полифениленам, содержание азота в пределах 1%. Нерастворимые полимеры выпадают в анодной зоне и частично оседают на графитовом аноде. Полученные полиазофенилены соответствуют следующей структуре:

$$(-C_6H_4-)_n (-C_6H_4-N=N-)_m$$

Полимеры выпадают из раствора в виде порошка, а на стенках реактора осаждаются коричнево-золотистые пленки, при синтезе в муравьиной кислоте образуется до 10 % растворимого олигомера с молекулярной массой порядка 350 [40, 41]. Этот доступный и дешевый метод синтеза ароматических полимеров фактически идентичен ранее разработанному нами процессу получения термостойких полимеров термическим, фотохимическим и электрохимическим разложением диазосоединений [42].

Низкотемпературный электролиз бензидина в муравьиной кислоте в присутствии нитритов аммония или калия приводит к растворимым олигомерным продуктам. В водных сильнокислых средах при одновременном облучении реакционного субстрата видимым светом увеличиваются скорость реакции и выход полимера с одновременным уменьшением содержания азота в полимере. Выход

полимера при электролизе водного раствора бис-диазонийхлорида бензидина в оптимальных условиях достигает 75%, проводимость – 10^{-2} - 10^{-6} *ом*¹·*см*¹.

Другой универсальный метод синтеза электроактивных полимеров заключается в гомополиконденсации ароматических углеводородов в расплаве с йодом. Исследованы закономерности поликонденсации (бензол, нафталин, антрацен, нафтацен, фенантрен) в интервале температур 100-350°С, катализируемой йодом. Выход продуктов в зависимости от температуры имеет экстремальный характер с максимумом в области 200-250°С и слабо зависит от давления. Полученные полиароматические комплексы с йодом проявляют полупроводниковые свойства *р*типа наряду с высокой светочувствительностью и обладают достаточно высокими термостойкостью и стабильностью на воздухе. Полученные продукты имеют электропроводность в интервале 10^{-1} - $10^{-6} om^{-1} \cdot cm^{-1}$ в зависимости от содержания йода, плохо растворяются в органических растворителях, легко напыляются на различные подложки при температуре 250-400°С, образуя слабо допированные пленки [43].

Структура полученных продуктов нами исследовалась методами ЭПР, ИК и Раман спектроскопии. В спектрах проявлялись уширенные полосы в областях 750, 1060 и 1560 см⁻¹, которые соответствуют полносимметричным колебаниям КР спектров, характерным для высокопроводящих ион-радикальных солей. Спектры ЭПР Х-диапазона (снятые на радиоспектрометре "P3-1306" в диапазоне температур 20-190°С) показывали узкий симметричный сигнал с g = 2,0030 +0,0005 и шириной 0,2-1,0 мТл, с интегральной интенсивностью $10^{17}-10^{18}$ спин/г, с понижением температуры концентрация спинов возрастала по закону Кюри. При увеличении содержания йода в образцах увеличивался порог насыщения, а ширина линий слабо менялась [43]. Метод позволил синтезировать также ароматические полиамины поликонденсацией анилина, нафтиламина, пиридина и толана в расплаве с йодом (табл. 1, №2,3). Анилин в этих условиях образовывал растворимые олигомеры с молекулярной массой в пределах (6-12)10³ и структурой, близкой к ПАН (табл. 1, №2,4) [45].

Синтезированы растворимые полимерные комплексы нагреванием пиридина с йодом, обладающие полупроводниковыми свойствами и способные образовывать пленки (табл. 1, №2, 1). Выход полимера увеличивался с повышением температуры до 210°С и соотношения пиридин : йод до 1:1,5. Оптимальное время синтеза – 2 ч. Удельная электропроводность пленок растет с увеличением содержания йода в полимерном комплексе до 80% и достигает величины 10-4 ом¹ см¹. Полученные олигомеры аморфны, хорошо растворимы в диметилформамиде и диметилсульфоксиде, ММ порядка 2000. Выделены продукты, растворимые в спирте, с ММ порядка 600, обладающие высокой степенью кристалличности. Полимеры, по данным ТГА, устойчивы на воздухе до 250°С. В ИК спектрах присутствуют полосы поглощения, характерные для пиридинового кольца в

областях 1470, 1600, 1030 *см*¹, валентных С-Н 3060 *см*¹, и *о*- и *р*-замещенных пиридинов – 780, 800, 830, 1050, 1240 *см*¹. В ИК спектрах присутствуют также полосы поглощения характерные для пиридиний йодида и сопряженных ароматических полимеров в областях 880, 1190, 1320, 1380, 1540, 1640 *см*¹. О сохранении в полимере пиридинового кольца свидетельствует также наличие в УФ спектрах поглощения в областях 252, 259, 265 *нм*. При обработке полимера раствором щелочи эти полосы поглощения исчезают, при этом содержание йода падает от 70 до 1% и наблюдается падение электропроводности [46, 47].

Полученные полиароматические комплексы с йодом оказались перспективными электродными материалами. Химический источник тока с полипиридиновым катодом и литиевым анодом показывал стабильный потенциал 2,6 *B* и, по предварительным данным, мог работать в кардиостимуляторах до 15 лет.

Обнаружено, что бензол, нафталин, антрацен, нафтацен, фенантрен могут термически конденсироваться и в присутствии щелочных металлов. Данные ИК и Раман спектров подтвердили строение полученных полиароматических комплексов, интерколированных щелочными металлами (табл. 1, №3). Синтез проводили в ампулах нагреванием ароматических соединений с щелочными металлами (натрием, калием, литием). Получены полупроводниковые материалы *п*-типа как в блоке, так и на соответствующих подложках, что открывает технологические возможности приготовления чисто полимерных *p*-*n* переходов, светочувствительных пленок [48, 49].

3. Модификация полимеров с системой сопряженных связей. Одним из наиболее актуальных вопросов современной органической электроники является получение высокодисперсных наноразмерных материалов, которые можно наносить на соответствующие подложки распылением – «струйная методика» [2,50-53]. Эта технология открывает совершенно новые дешевые пути создания электронных приборов и устройств, таких, как дисплеи практически неограниченных размеров, фотопреобразователи солнечной энергии, яркие многоцветные светоизлучающие устройства. И эти процессы уже воплощаются в современных технологиях [50-52].

Один из первых процессов по получению тонких пленок ОППМ на различных поверхностях мы разработали еще до широкого исследования нанотехнологии [54, 55]. Суть процесса заключалась в разработке метода синтеза мелкодисперсного стабильного ПА с контролируемым размером фибрилл от 50 до1500Е, который распыляли потоком инертного газа и наносили на соответствующие подложки [56, 57]. Синтез наноразмерного стереорегулярного ПА с низким содержанием дефектных структур проводили на модифицированных металлокомплексных катализаторах нульвалентных Со и Ni. Регулирование морфологии ПА от фибриллярного до глобулярного осуществляли в композитах с различными

полимерными модификаторами, в частности с поливинилбутиралем; при этом впервые получены растворимые композиции ПА [53, 58, 59].

Для полимеризации других мономеров ацетиленового ряда – фенилацетилена, винилацетилена, пропаргилового спирта, мы разработали новую каталитическую систему – HgO· BF₃ (O-CH₃)₂. Этот катализатор позволял получать и ПА как в форме пленок, так и мелкодисперсных гелей [55, 56, 60].

Полученные наноразмерные полимеры отличались высокой реакционной способностью, являлось причиной возникновения что структурных неоднородностей – дефектов, и нестабильности химических и физических свойств при их хранении и переработке [61]. Размеры и формы надмолекулярных условий синтеза, образований также зависят от природы растворителя, концентрации катализатора, температуры и других факторов, что значительно влияет на свойства наноразмерного материала. Наблюдаются изменения поглощения излучения СВЧ электромагнитного в диапазоне, увеличение скорости присоединения электрофильных реагентов, изменения проводимости и способности пленок и т.д. Модификация каталитической к формированию системы поливинилбутиралем приводит к деформированию фибрилл и образованию глобулярной морфологии.

Таблица 1

Nº	Наименования	Структурные фрагменты		Термостойкость, ℃ σ, <i>ом</i> ^{1.} <i>см</i> ¹ применение
1	Поли(ароматические амины)	[-Ar-NH-]n		10-10-103
1,1	Полианилин	[+ + + + + + + + + + + + + + + + + + +		150 ,10-1-102 аккумуляторы
1,2	Полианилин- полифенилен			250, 10 ⁻²
1,3	Поли(дифениламин)			200, 10 ⁻³ -10 ⁻⁵ поглощающие СВЧ излучения
1,4	Поли(ą- нафтиламин)	→NH→ n		10 ⁻² , 450 термостойкие материалы
1,5	Поли(карбазол)			10 ⁻² -10 ⁻⁴ термостойкие материалы, 450
1,6	Поли(фенилтриазен)	(-Ar-NH-N=N-)n	(-Ar-NH-)n	10 ⁻³ пленки
1,7	Поли(бензидин)	$\begin{bmatrix} -N H - \sqrt{-} & -\sqrt{-} & --$	$\begin{bmatrix} \mathbf{x}_{1} \\ \mathbf{y}_{2} \\ \mathbf{y}_{3} \\ \mathbf{y}_{4} \\ \mathbf{y}_{4$	150, 10 ⁻⁵ -10 ⁻⁸

Структура и свойства полупроводниковых полимеров с системой сопряженных связей

Продолжение таблицы 1

1,8	Поли(о- фенилендиамин) поли(феназин) Поли(феноксазин)			10 ⁻² -10 ⁻⁶ , 750 термостойкие материалы
1,9	Поли(р- фенилендиамин)			250-400 10 ⁻² -10 ⁻⁶
2	Полиароматические комплексы с йодом Бензол, стилбен, толан	$\begin{bmatrix} -Ar - \end{bmatrix}_n^+ J_m^-$		10 ⁻¹ -10 ⁻⁶
2,1	Комплекс поли(пиридин)-Ј			350 электрод
2,2	Комплекс поли(нафталин)-Ј			450, электрод
2,3	Комплекс поли (антрацен)-Ј		\mathbf{J}_{n}^{+}	550, электрод

Продолжение таблицы 1

2,4	Комплекс поли(анилин)-Ј			150, электрод	
3	Полиароматические комплексы п-типа, интерколированные K.Li,Na	[-Ar-] _n Me+m		n- полупроводник	
4	Полиацетилены	(-CR = CH-)n		10 ⁵ -10 ⁻¹⁰	
4.1	Полиацетилен низколефектный	(-CH = CH-)n	~~~~		10 ³
4.2	ПА-наноразмерный	/=_/=_/=_			10 ² экология
		Цис-трансоид	Шис-цисоид		
4.3	Поли(винилацетилен)	$\begin{bmatrix} -CH = CH - \\ I \\ CH = CH_2 n \end{bmatrix}$	CH = CH	- CH = CH - n	10 ⁻² функциональные полимеры
5	Композиты				
5,1	Нанокомпозиты полиацетилена (сажа, графит, Me.)	Поглощающие СВЧ излучения, пленки		10 ⁻¹⁰ -10 ³ Электроды	
5,2	Нанокомпозиты полианилина (TiO2,	Поглощающие СВЧ излучения, пьезо-, светочувствительные		10 ⁻¹⁰ -10 ³ Электроды	
5,3	сажа, полимеры) Композиты полианилина (ПЭО, , ПВС)	Поглощающие СВЧ излучения, электроды		10 ⁻¹⁰ -10 ³	

Были обнаружены распределение фибрилл по диаметру и некоторые структурные неоднородности в единичных фибриллах, изменение величины кристаллитов в ПА, размер которых, по данным рентгеноструктурных исследований, изменяется в пределах 50-130Å для полимеров, полученных в различных средах. Структура и реакционноспособность даже стабилизированного наноразмерного ПА меняются от условий хранения. Модифицирующие добавки при синтезе не приводят к заметным структурным изменениям, связанным с концентрацией sp³-дефектов. Однородные фибриллы свежеполученного полимера даже в инертной среде самоорганизуются в более сложные "третичные" структуры, в которых фибриллы расположены упорядоченно в пространственных образованиях типа сферолитов размером порядка 3·10³Å (рис. 5в). Дальнейшая агломерация сферолитов приводит к появлению крупных жгутообразных структур размером 2-4 10⁴Å с незначительным увеличением концевых фрагментов фибрилл. Выдержка в присутствии воздуха приводит к множественным разрывам фибрилл и соответственно к увеличению концевых фрагментов (рис. 5в). Нестабилизированные гели ПА уже через сутки начинают разрушаться, и их электрофизические и химические свойства сильно меняются [59, 62, 63].

Синтез высокодисперсных ПАН для технологического применения в настоящее время является центральной проблемой производящих фирм. Мы решали эту проблему известными методами поликонденсации анилина в присутствии полимерных модификаторов, растворимых в воде или муравьиной кислоте. Полимеры ПАН, полученные в водных растворах ПВС, образуют стабильные суспензии с размером частиц в пределах 50-90 нм. Наноразмерные композиты совмещением эмульсионной полимеризации получены также стирола С окислительной поликоненсацией анилина в водных средах или использованием водных растворов алкилфосфоновых кислот в качестве стабилизаторов дисперсии ПАН. Устойчивые, высокопроводящие дисперсии получены окислением форманилида и ацетанилида в муравьиной или уксусной кислоте.

Мы модифицировали процесс поликонденсации анилина, совместив его с поликонденсацией с формальдегидом; на первой стадии получали p-метилоль анилина H₂N–Ar–CH₂-OH, т. пл = 60-65°C, который при окислении сополимеризуется с анилином. ИК спектры подтверждали структуру полученного сополимера. При проведении реакции в муравьиной кислоте получали лак. Растворы сополимера стабильны, образуют качественные пленки с высокой адгезией к подложкам и пригодны для практического применения в электронике.



Рис. 5. Изменения морфологии полиацетилена в различных условиях хранения: а – свежеполученный, в – выдержанный в инертной среде в течение 20 *сут*, с – старение на воздухе, d – нестабилизированный полимер после старения на воздухе в течение 20 *сут*.

4. Химические свойства наноразмерных ПСС. Другая не менее важная проблема ОППМ – это структурные неоднородности или дефекты, которые приводят к нестабильности свойств материалов, невоспроизводимости электрофизических и химических свойств. Структурные неоднородности этих материалов обусловлены, с одной стороны, побочными реакциями, протекающими в процессе синтеза, а с другой – реакциями между образующимися наноразмерными частицами между собой и со средой. Эта проблема для ОППМ достаточно сложная и пока практически мало исследована [10, 53, 59].

Мы впервые изучили химические свойства наноразмерного ПА. Показали, что уже при синтезе ПА происходит частичное восстановление сопряженных двойных связей металлокомплексными соединениями с образованием метиленовых групп, происходят межмолекулярые взаимодействия, приводящие к появлению sp³гибридизованных атомов углерода в полимерной цепи. Обнаружили высокую реакционноспособность его активной морфологической формы по отношению к электрофильным реагентам, в частности, в реакциях присоединения по двойной связи и в образовании третичных атомов углерода при допировании [53-61]. Эти процессы даже в незначительных проявлениях приводят к структурным неоднородностям и влияют на электрофизические свойства ОППМ.

Однако химическая активность наноразмерного ПА открыла уникальные возможности нейтрализации вредных и токсичных отходов, получения новых функциональных полимеров экологически чистыми методами [61-70].

Реакции наноразмерного ПА с хлором и бромом начинаются уже при -50°С и идут с образованием на первой стадии стереорегулярных продуктов 1,4присоединения: (-CHC1-CH=CH-CHC1-)n. При более высоких температурах происходит дальнейшее галоидирование остаточных двойных связей с образованием поли(1,2-дихлорэтандиила) (-CHC1-CHC1-)n. Реакционная среда существенно влияет на состав и структуру полученных продуктов. Продукты хлорирования и бромирования достаточно подробно исследовались методами ЯМР высокого разрешения ЯМР ¹³С и ИК спектроскопии [65,68]. Бром практически количественно присоединяется к ПА уже при 20°С, в то время как в этих условиях присоединяется менее 5% йода, и реакция имеет обратимый характер.

Галогенирование ПА легко осуществляется и под воздействием солей FeC13, SnCl4, SbF5. В случае хлорида железа полученный при 20°С полимер, по данным элементного анализа и ИК спектров, идентичен продукту, полученному хлорированием ПА газообразным хлором [65].

ПА при 0°С присоединяет также окислы азота, хлористый тионил, нитрозилхлорид. В последнем случае присоединение идет практически количественно с образованием в основном продукта (-CHCl-CHN0₂-), структура которого подтверждена данными элементного анализа и наличием поглощения в ИК спектрах в областях (1575 и 1345 *см*-¹ (C-NO₂), 680 *см*¹ (C-Cl). В ПМР спектрах наблюдаются многокомпонентные сигналы протонов >CH-C1, >CH-NO₂-групп в области 4,2-5,5 м. д. [71].

Азотная кислота присоединяется к ПА практически количественно уже при температуре -10°С. Образующийся на первой стадии проводящий комплекс синечерного цвета переходит в желтый продукт присоединения, содержащий нитро-, нитратные и гидроксильные группы. Повышение температуры увеличивает скорость присоединения. В ИК спектрах полученного продукта обнаружены следующие основные полосы поглощения (*см*-¹): v = 1580-1570 и v= 1385-1340, v= 1640-1620 и v=1285-1275, отнесенные к антисимметричным и симметричным колебаниям групп -NO₂, и –ONO₂; 1660-1610 – к деформационным колебаниям групп C=N; δC-H 750-740, v C=C 1675 – 1660, 3600-3300 валентным колебаниям групп C-OH [65]; 2975-2985, отнесенные к деформационным колебаниям групп CH₂; широкая полоса поглощения в области 1800 -1650, обусловленная присутствием карбонильных групп и несимметричных двойных связей.

В ПМР спектрах обнаруживаются широкие сигналы в области 4,2-5,4 м.д., связанные с протонами α-замещенных нитро- и нитратных групп; 5,7-6,3 м.д. – олефиновых протонов и слабые широкие сигналы в области 6,8-7,6 м.д., связанные, повидимому, с β-протонами ненасыщенных нитрогрупп и ацинитроалканов. Спектры ЯМР ¹³С слабо выражены и мало информативны, обнаружены широкие расщепленные сигналы в области 71 и 81 м.д. (CH-NO₂; и >CH-ONO₂) и 129 и 141 м. д. *(цис-* и *транс*-HC=CH-) и слабо проявляющиеся сигналы CH₂-групп в области 25-35 м.д., интенсивность которых падает с повышением концентрации кислоты. Анализ интегральных интенсивностей ПМР спектров показал, что в образцах, полученных в мягких условиях, содержание олефиновых протонов не превышает 8 и возрастает до 20-30% в процессе сушки. Исходя из данных ИК и ЯМР ¹Н спектров, предложен механизм реакций электрофильных реагентов с ПА



где показана возможность переноса электрона на катион нитрония [66].

Эти работы позволили предложить новый технологический процесс получения галоидированных и нитрированных полимеров из ПА.

Исследование закономерностей присоединения галогенов, окислов азота и серы, нитрозилхлорида, азотной, серной и хлорной кислот к стереорегулярному ПА позволило предложить общий механизм реакции электрофильных реагентов с полиенами, включающий стадию переноса электрона [67, 68]:



После отнятия электрона электрофилом в цепи полимера образуются радикал и анион. На последующей стадии происходит рекомбинация образующихся частиц с образованием первичных продуктов 1,4-присоединения, что подтверждается

структурой выделенных продуктов. Дальнейшее присоединение по изолированным двойным связям происходит по классическому механизму.

Таким образом, высокодисперсный ПА, полученный на модифицированной каталитической системе Co(NO₃)₂-NaBH₄, был предложен в качестве перспективного форполимера, основе которого разработаны экологически на чистые технологические методы получения новых функциональных полимеров [64-68]. Эти исследования позволили разработать принципиально новый метод утилизации токсичных промышленных отходов, суть которого заключается в присоединении токсичных отходов к высокореакционноспособному наноразмерному полиену. Было показана принципиальная возможность утилизации таких токсичных соединений, как галогены, окислы азота и серы, нитрозилхлорид, водные растворы азотной и серной кислот [69-71].

5. Наноразмерные композиты, получение, перспективы применения. Композиции полисопряженных полимеров с различными неорганическими и высокомолекулярными соединениями находят широкое применение в качестве материалов, поглощающих высокочастотные излучения, газоразделяющих мембран, пьезоэлектрических материалов, датчиков и т. д.

Мы разработали методы получения композиционных материалов с различными неорганическими высокодисперсными и наноразмерными наполнителями на основе ПАН и ПА. Полимеризационный процесс проводили на поверхности неорганических частиц в присутствии полимерных стабилизаторов [63, 72, 73]. Распылением композитов наноразмерных ПА, ПАН в потоке газа получали тонкие пленки ОППМ на различных подложках [54, 55, 58, 74].

Композиционные материалы ПАН получали окислением дисперсии углеродного наполнителя, например, ацетиленовой сажи с поверхностью 300 *м*²/*г* или наноразмерной двуокиси титана в водном или органическом растворе солей анилина и высокомолекулярного стабилизатора персульфатами или перекисью водорода. Композиции ПАН – стабильные гомогенные суспензии с размером частиц 50-300 нм, широкими пиками поглощения в области 400 и 800 нм. Содержание наполнителя варьировали в пределах до 60% к ПАН. Покрытия толщиной до 300 мкм на различных подложках получали распылением суспензии нанокомпозитов струей азота. Эта методика позволяет создавать многослойные структуры различной проводимости в пределах от 10⁻⁸ до 10 *ом*¹·*см*¹ и с другими свойствами. Проводимость композиций растет с увеличением степени допирования ПАН и содержания углеродного наполнителя. ПАН не экстрагируется из композита, что, возможно, связано с образованием химической связи полимера с наполнителем. Порошки композитов прессуются в прочные пластинки при давлении 40-80 МПа. Пластины композитов ПАН с полиуретаном, содержащие сажу и двуокись титана, поглощали высокочастотные излучения в области от 500 МГц до 20 ГГц, отражение

пленок уменьшалось в пределах 20-35 *дБ* в зависимости от содержания ПАН [8, 73, 74]. В настоящее время фирмами разработаны защитные микронные пленки композитов ПАН, уменьшающие отражение высокочастотного излучения на величину до 50 *дБ*.

Полимеризацией ацетилена на поверхности углеродных наполнителей в присутствии модифицированных металлокомплексных катализаторов были получены нанокомпозиты, обладающие высокой проводимостью и стабильностью на воздухе. Показано, что композиты ПА поглощают высокочастотное излучение. Разработанный метод изготовления пленок и пластин из наноразмерных композитов ПАН и тиксотропных гелей ПА позволил показать перспективность их использования для химических источников тока. Высокопроводящие тонкие пленки композитов с углеродными наполнителями наносились на никелевые сетки, полиэтилентерфталатные пленки и другие подложки распылением «струйным методом» в потоке азота. Прочные пластинки для электродов получали прессованием композиционного материала при давлениях 30-60 *МПа*.

Электрофизические свойства допированного ПА и его композитов зависят от содержания дефектов, связанных с наличием sp³-атомов углерода и морфологии. Свойства материала меняются во времени при химических реакциях, происходящих в процессе допирования и ОВ переходов. Изучены электрохимические свойства пленок наноразмерных композитов ПА с низким (в сумме ниже 0,3 *мол.*%) содержанием структурных дефектов на литий-полимерных и полимер-полимерных ячейках. Показана способность композитов ПА и ПАН к обратимым ОВ переходам. Изготовлены макеты химических источников тока, исследованы их характеристики. Получены значения емкости, циклируемости, мощности – 3 *КВт/кг*, и удельной энергии – 420 *Вт ч/кг*, которые позволяют оценить перспективность их применения в обратимых химических источниках тока (табл. 2) [63, 76].

Таблица 2

	Состав композитов		Режим разряда	Емкость	- удельная
l Cell				47	
~	Отрицат	Положит		MAN	(wn)/ <i>kg</i>
	.электрод	электр			
	$PA.^{\star} + C$	Li	I= 0,5 mA	1,4	420
	PA. *	Li	R= 60 Kom	1,2	384
	PA. *	Li	R= 30 Kom	0,67	218
4	PA *	Li	R = 5 Kom	0,61	192
5	PA. *	PA.	R = 5 Kom	0,30	84
6	PA *	PA	R= 3 Kom	0,27	72
7	PA **	PA	R= 3 Kom	0,14	37
8	PA + PAN + C	Li	I = 0,5 mA	1.5	450

Электрохимические характеристики ПА и ПАН композитов

Таким образом, пленки и пластинки нанокомпозитов ПА и ПАН способны длительно работать в электрохимических ячейках с литиевым анодом, обеспечивать показатели, намного превосходящие существующие аккумуляторы. Плоские ячейки из пленки ПА на подложках с ионопроводящими мембранами являются «суперконденсаторами», при допировании показывают емкость до 1Ф/*см*².

Из мелкодисперсных композитов или пленок ПАН изготовлены дешевые легкие конденсаторы с удельной емкостью (С_{уд}) при 100 Гц до 2 $MK\Phi/CM^2$. Сопротивление потерь (R_c) в пределах 1-10 *Мом*, тангенс диэлектрических потерь (tg δ)=0,125, температурный коэффициент емкости (α_{cr}) = 10⁻¹ $rpad^{-1}$, максимальное напряжение (U_{макс}) = 400*B*. Эти изделия могут заменить выпускаемые в настоящее время стандартные конденсаторы и изготовляться печатным способом [75].

Одним из наиболее перспективных направлений энергетики является создание легких дешевых органических полупроводниковых пленочных преобразователей солнечной энергии в электричество. Нами исследовались фотоэлектрические свойства наноразмерного ПА различной морфологии, нанесенного на пластинки монокристаллического кремния струйным методом. Вольтамперные характеристики гетероструктур *p*-ПА: n-Si зависят как от степени легирования, так и структуры пленок. Полученные устройства показывали значительный вольтатический эффект и перспективность применения этих пленок [77]. В настоящее время во всем мире продолжаются интенсивные исследования по использованию ОППМ в качестве аккумуляторов, светоизлучающих диодов, высокоемких конденсаторов и других устройств [78, 79].

ՊՈԼԻՄԵՐԱՅԻՆ ՕՐԳԱՆԱԿԱՆ ԿԻՍԱՀԱՂՈՐԴԻՉ ՆՅՈՒԹԵՐԻ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ, ԿԱՌՈՒՑՎԱԾՔԻ ԱՌԱՆՁՆԱՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ ԵՎ ՍԻՆԹԵՉԸ

Հ. Ա. ՄԱՏՆԻՇՅԱՆ և Տ. Լ. ՀԱԽՆԱԶԱՐՅԱՆ

Մինթեզված են անիլինից և նրա ածանցյալներից, նավթալիններից, կարբազոլից, պիրիդինից, անտրացենից, ացետիլենից ստացված կիսահաղորդիչ էլեկտրոակտիվ պոլիմերներ։ Կինետիկ, սպեկտրալ, էլեկտրաքիմիական ուսումնասիրությունների և գրականության տվյայների հիման վրա առաջարկվել է արոմատիկ պոյիմերների ստացման մեխանիզմը՝ ամինների օքսիդացման պայմաններում։ Սահմանված են պոլիանիլինի սինթեզի 3 հիմնական փուլեր. տեղակալված խինոնիմինների առաջացում, շղթայի ամ, որն իրականանում է խինոնիմինային խմբերին անիլինի միացմամբ և պոստպոլիմերիզացիա։ Առանձնացված են երեք և չորս տեղակալված արոմատիկ խմբեր, շղթայում Ճյուղավորումներ, պոլիանիլինի ֆենազինային և կարբացոլային կառուզվածքային ֆրագմենտներ։ Նանոկոմպոզիտների ստազման և նրանց կիրառման ոլորտները որոշելու համար մոդիֆիկացվել են ստացված պոլիմերները։ Ուսումնասիրված են զուգորդված կապերով նանոչափերի պոլիմերների հատկությունները, կառուցվածքային դեֆեկտներ առաջացնող ռեակցիաները։ Նշված են նոր ֆունկցիոնալ պոլիմերների ստազման և թունավոր թափոնների վնասազերծման համար կիրառման ուղիները։

SYNTHESIS, STRUCTURAL CHARACTERISTICS AND PROPERTIES OF POLYMER ORGANIC SEMICONDUCTIVE MATERIALS

A. A. MATNISHYAN and T. L. HAKHNAZARYAN

The research data of the synthesis of electroactive p- and n-type polymers from naphthalines, carbazole, pyridine, anthracene, aniline and acetylene has been summarized. Based on kinetic, electrochemical and spectral analysis data as well as on the literature data, a mechanism of oxidizing polycondensation of aromatic amines has been suggested. There were determined three main stages of polyaniline synthesis, which are the follows: accumulation of substitute chinonimines; growth of chain due to adding of aniline to chinonimine groups; and postpolimerization. There were revealed three- and tetrasubstituted aromatic groups, branching, and phenazine and carbazole structure fragments in polyaniline chain. There were modified polymers for nanocomposits synthesis in order to determine their application prospects. Chemical properties of nanosized polymers with the conjugated bonds have been analyzed and their use in toxic waste neutralization was determined. The reactions leading to form structural defects were determined also.

ЛИТЕРАТУРА

- [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] *Chandrasekhar P.* Conducting Polymers, fundamentals and applications. Boston, Dordrecht, London, 1999.
- [4] Pron A., Rannou P. // Prog.Polym.Sci., 2002, v. 27, p. 135.
- [5] MacDiarmid A. G. // Angew. Chem. Int. Ed., 2001, 40, p. 2581.

- [6] Epstein A.J., Wang Y., Gebler D. D., Swager T.M. US Patent 6623870.
- [7] Strohiegl P., Grazulevicius J. V. // Adv. Mater. 2002, v. 14, №20, p. 1438.
- [8] Matnishyan H., Akhnazaryan T., Vardanyan A., Hakhumyan A. UNESCO/ONRG/ EOARD/IUPAB INTERNATIONAL SEMINAR Mechanisms of Mechanotransduction in Living Cells, Yerevan, sept. 2006, Plenar report.
- [9] *Матнишян А.А.* // Тезисы докладов Международной конференции «Химическая наука Армении на пороге 21 века», Ереван, май 2000, с. 44.
- [10] Matnishyan A.A., Akhnazaryan T.L. // Polymer Sci., B, 2007, v. 49, Nº5-6, p. 137.
- [11] MacDiarmid A.G., Zhou Y., Feng J. // Synthetic Metals, 1999, v. 100, №1, p. 131.
- [12] *Stejskal J.* // Pure Appl. Chem., 2002, v. 74, №5, p. 857.
- [13] Goldschmidt S., Strohmenger T. // Ber., 1922, B. 55, p. 3216.
- [14] Matnishyan A.A., Akhnazaryan T.L. // Polymer Sci., A, 2004, v. 46, №12, p. 320.
- [15] Yen Wei, Xun Tag, Yan Sun. // J. of Polym. Sci., Part A, Polymer Chemistry, 1989, v. 27, p. 2385.
- [16] Ayad M.M., Salahuddin N., Sheneshin M.A. // Synthetic Metals, 2003, v. 132, Nº2, p. 185.
- [17] Yen Wei, Guang-Way Jaag, Chi-Cheung Chan, Kesyin F. Hsueh, Ramakrishnan Hariharan, Sandeep Patel A., Charles K. Whitecar. // J. Phys. Chem., 1990, v. 94, p. 7716.
- [18] Xin-Gui Li, Mei-Rong Huang, Yuliang Yang. // Polymer, 2001, v.42, №9, p. 4099.
- [19] Tanya L. Young, Matthew P. Espe. // Macromolecules, 2002, v. 35, p. 5565.
- [20] *Матнишян А.А., Ахназарян Т.Л., Амбарцумян Г.В.* // Хим.ж. Армении, 2003, т. 56, №1-2, с. 122
- [21] Wnek G. // Am. Chem. Soc. Polym. Prepr., 1986, v. 27, №1, p. 277.
- [22] Reid K.F. Properties and Reactions of Bonds in Organic Moleculers. London, 1968, p. 481.
- [23] Робертс Д., Касерио М. Основы органической химии. М., Мир, 1978, т. 2, с. 466.
- [24] Traore M. K, Stevenson W. T. K., McCormick B .J., Dorey R. C., Shao Wen, Mayers D. // Synthetic Metals, 1991, v. 40, p. 137.
- [25] Neoh K.G., Kang E.T. // J. Phys. chem., 1992, v. 96, p. 6777.
- [26] Kovacic P., M.B.Jones // Chem.Rev., 1987, v. 87, p. 357.
- [27] *Chihiro Takahashi, Shinta Moriya, Nobutoshi Fugono, Hee Cheong Lee and Hisaya Sato.* // Synthetic Metals, 2002, v. 129, N 2, p. 123.
- [28] Yamamoto, Takakazu, Kim, Sang-Bum, Maruyama, Tsukasa // Chem. Lett., 1996, v. 6, p. 413.
- [29] Lnzelt G.J. // Solid State Electrochem., 2003, v. 7, p. 503.
- [30] Grazulevicius J. V. // Prog.Polym.Sci., 2003, v. 28, p. 1297.
- [31] *Кузнецова М.В., Рясенский С.С., Горелов И.П.* // Сборник трудов «Физико-химия полимеров», вып. 9, Тверь 2003, с. 188.
- [32] Si Shi-Hui, Xu Yuan-Jin, Nie Li-Hua and Yao Shou-Zhuo. // Talanta, 1995, v. 42, №3, p. 469.
- [33] Chan H.S.O., Ng S.C., Hor T.S. // Eur. Polym.J., 1991, v. 27, Nº11, p. 1303.
- [34] Corbett J.F. // J. Soc. Dyers Colour, 1969, v. 85, Nº2, p. 71.
- [35] Lawrence T., Sein Jr., Yen Wei, Susan A. Jansen // Synthetic Metals, 2000, v. 108, №2, p. 101.
- [36] *Терентьев А. П, Могилевский Я. Д.* // ЖОХ, 1961, т. 31, с. 326.
- [37] Stejskal J. // Pure Appl. Chem., 2002, v. 74, Nº5, p. 857.
- [38] Liu F.T., Neoh K.G., Kang E.T., Li S., Han H.S., Tan K.L. // Polymer, 1999, v. 40, №19, p. 5285.

- [39] *Арзуманян А.М., Матнишян А.А., Федоров М.И., Мелконян Ш.Р.* // Высокомолек. соед., А, 1991, т. 33, №4, с. 797.
- [40] *Матнишян А.А., Амбарцумян Г.В., Ахназарян Т.Л.* // Хим.ж.Армении, 2002, т. 55, № 3, с. 162.
- [41] *Матнишян А.А.* // Тезисы докладов Седьмой международной конференции по химии и физико-химии олигомеров «Олигомеры УП», Пермь, 2000, 16-30, с. 15.
- [42] Матнишян А.А., Акопян С.В. // Арм.хим.ж., т. 31, №6, 1978, с. 441.
- [43] Grigoryan L.S., Kharutyunyan I.L., Matnishyan A.A., Nikogosyan R.S., Sharoyan E.G. // Phys.state Sol. (b), 1986, v. 136, p. 145.
- [44] *Матнишян А.А., Арутюнян И.Л., Григорян Л.С., Овчинников А.А.* // ДАН СССР, 1984, т. 277, №5, 1984, с. 1149.
- [45] Матнишян А.А., Арзуманян А.М., Григорян Л.С., Никогосов В.Н., Арутюнян И.Л., Григорян С.Г., Асатрян Р.С., Айвазян Т.М., Манукян А.Л., Матевосян Р.О. // Арм.хим.ж., 1985, т. 38, №9, с. 586.
- [46] Матнишян А.А., Арутюнян И.Л., Арзуманян А.М. // Арм.хим.ж., 1985, т. 38, №11, с. 728.
- [47] *Матнишян А.А., Арзуманян А.М., Арутюнян И.Л.* // Высокомолек. соед., А, 1987, т. 29, №12, с. 2560.
- [48] Matnishyan A.A., Grigoryan L.S. // Materials Science, 1984, v. 10, Nº1-2, p. 181.
- [49] *Федоров М.И., Мелконян Ш.Р., Шорин В.А., Матнишян А.А.* // Ж. физической химии, 1987, т. 61, №2, с. 560.
- [50] *Lennartz W., Mietzner T., Nimtz G., Wessling B.* The International Conference on the Science and Technology of Synthetic Metals (ICSM), Bad Gastein, Austria, July 15-21, 2000.
- [51] Dan Li, Richard B. Kaner. // J. Am. Chem. Soc., 2006, v. 128, N 3, p. 968.
- [52] Sulimenko T., Stejskalaa J., KrivkaK ivka ProkešProkešb J. // European Polymer J., 2001, v. 37, N 2, p. 219.
- [53] Matnishian H.A., Beylerian N.M. // Oxidation Communications, 2005, v. 28, N 1, p. 67.
- [54] Матнишян А.А., Кобрянский В.М. //Арм.хим.ж., 1984, т. 37, №7, с. 465.
- [55] Кобрянский В.М., Матнишян А.А. // Третий научный семинар «Ионика твердого тела», Вильнюс, 1984, с. 31.
- [56] Матнишян А.А. // Успехи химии, 1988, т. 57, №4, с. 656.
- [57] Кобрянский В.М., Зурабян Н.Ж., Нагапетян Т.О., Матнишян А.А., Горенберг А.Я. // Высокомолек. соед., А , 1989, т. 30, №1, с. 10.
- [58] Зурабян Н.Ж., Кобрянский В.М., Нагапетян Т.О., Мовсисян Э.А., Матнишян А.А. // Арм.хим.ж., 1988, т. 41, №8, с. 506.
- [59] *Матнишян А.А., Аракелова Э.Р., Рашидян Л.И., Вагансарян А.С.* // Высокомолек. соед., Б, 1986, т. 28, №5, с. 362.
- [60] Григорян С.Г., Аветисян К.Г., Матнишян А.А. // Арм.хим.ж., 1986, т. 39, №3, с. 181.
- [61] Matnishyan A.A., Martirosyan G.R., Matnishyan L.A. // Polymer Sci., 1984, v. 36, N 12, p. 1769
- [62] *Матнишян А.А., Амбарцумян Г.В., Варжапетян С.М.* // Хим. ж.Армении, 2001, т. 54, № 3-4, с. 103.
- [63] Matnishyan A.A. // Polymer Sci., A, 2000, v. 42, Nº3, p. 273

- [64] Matnishyan A.A., MkhitaryanR.G., Hakhnazaryan T.L., Martirosyan G.R., Matnishyan L.A., Israelyan M.Kh. // 10th ANNUAL CONFERENCE ON ELECTRON MICROSCOPY AEMS, Yerevan, October 23-26, 2001, p. 73.
- [65] *Матнишян А.А., Мартиросян Г.Р., Матнишян Л А.* // Высокомолек. соед., Б, 1994, т. 36, №12, с. 2096.
- [66] Matnishyan A.A., Akhnazaryan T.L., Matnishyan L.A. // Polymer Sci., A, 1998, v. 40, №2, p. 127.
- [67] *Рашидян Л.Г., Сафарян А.А., Аванзян Ш.А., Матнишян А.А.* // Высокомолек. соед., Б, 1991, т. 32, №4, с. 393.
- [68] Matnishyan A.A., Martirosyan G.R., Hakhnazarian T.L. // Polymer Sci., B, 1997, v. 39, №11-12, p. 447.
- [69] Matnishyan H.A. // ISTC-Armenia-2000 seminar, p. 98.
- [70] *Матнишян А.А., Ахназарян Т.Л., Матнишян Н.А.* // Тезисы VI Международной конференции «Олигомеры 97» Казань, сентябрь 1997.
- [71] Matnishyan H.A. // Polymer Sci., 1995, v. 37, Nº11-12, p. 570.
- [72] Матнишян А.А., Абрамян А.К. // Арм.хим.ж., 1987, т. 40, №4, с. 269.
- [73] *Матнишян А.А., Ахназарян Т.Л., Оганесян Г.М., Варданян А.О. //* Тезисы доклада "Ениколоповские чтения", Ереван, октябрь 2003, с. 53.
- [74] Matnishyan H. // Reports International Conference Nanochemistry: Tashkent, October 2003.
- [75] *Дингчян А.Э, .Матнишян А.А, Татинцян А.А. //* Информационные технологии и управление 2006, №4-1-2.
- [76] Matnishyan A.A., Matnishyan L.A., Mkhitaryan R.G., Hakhnazaryan T.L. // Word of Microstructure, 2002, №1, p. 3.
- [77] Хабибулаев П.К., Захидов А.А., Ли С.Б., Матнишян А.А. // Материалы II Всесоюзной конференции «Возобновляемые источники энергии», Ереван, 1985, с. 123.
- [78] Gazotti W.A., gueira A.F., Girotti E.M., Gallazzi M.C., De Paoli M.A. // Synthetic Metals, 2000, v. 108, №2, p. 151.
- [79] Jiang X., Lee S.B., Altfeder I.B., Zakhidov A.A., Schaller R.D., Pietryga J.M., Klimov V.I. // Paoli M.A. // Synthetic Metals, 2000, v. 108, №2, p. 151.
- [80] X., Lee S.B., Altfeder I.B., Zakhidov A.A., Schaller R.D., Pietryga J.M., Klimov V.I. // Proc. of SPIE, 2005, v. 5938-57, №4, p. 1.