

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 66, №3, 2013 Химический журнал Армении

ХИМИЯ ПОЛИМЕРОВ

УДК 541.64:547.551

МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ ПОЛИАНИЛИНА

А. А. МАТНИШЯН, Т. Л. АХНАЗАРЯН и Т. Т. ХАЧАТРЯН

Ереванский научно-исследовательский институт оптико-физических измерений
Армения 0031, Ереван, ул. Саркисяна, 5а
E-mail: hakobm@rambler.ru

Поступило 3 III 2012

Проведен обзор работ по закономерностям синтеза полианилина, современным представлениям механизма окислительной поликонденсации анилина, сделан критический анализ предлагаемых механизмов. Рассмотрены реакции, приводящие к инициированию, росту цепи, образованию структурных неоднородностей – разветвлению, обрыву, сшивке и нарушению эффективного сопряжения цепей.

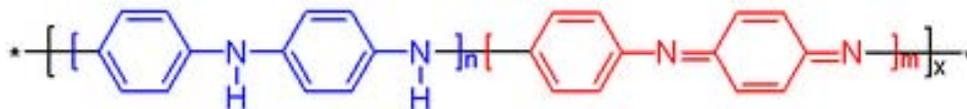
Анализируются закономерности получения полианилина, влияние различных добавок, условий синтеза и промежуточных продуктов, в том числе и образующихся при гидролизе, на структуру полученных материалов. Предложен механизм инициирования образующимся N-фенил-1,4-бензохинондииминном и рост макромолекул присоединением анилина к электрофильным хинониминным группам полимера.

Рис. 3, библиографических ссылок 69.

В последние годы резко возросло применение органических полупроводниковых материалов в технике. Уже существуют светоиспускающие диоды различного диапазона, дисплеи, материалы, поглощающие высокочастотные излучения, химические источники тока, высокоэффективные антикоррозионные покрытия и различные другие изделия [1-8]. В перспективе ожидается промышленный выпуск полимерных фотоизлучающих диодов высокой яркости, высокоемких конденсаторов, гибридных наноконпозиционных фотохимических преобразователей и дисплеев типографскими методами [9, 10].

В этом ряду материалов большой практический интерес представляет полианилин (ПАНИ), отличающийся стабильностью на воздухе, простотой синтеза

и уникальными электрофизическими свойствами [11-13]. Впервые полианилин был получен при электрохимическом окислении анилина (Ан) в 1862 году [14]. Химический синтез анилинового черного осуществил Willstatter в 1907 году [15]. Позже подробно были описаны методы получения различных форм ПАНи и предложена структура полностью восстановленного лейкоэмеральдина, промежуточно окисленного эмеральдина и полностью окисленного пернигроанилина [16]. Полученные результаты соответствуют современным представлениям структуры полианилина:



В связи с широким применением ПАНи и его производных в электронике и электротехнике оказалось, что полимеры, полученные в различных лабораториях, существенно отличаются по свойствам, и появилась необходимость получения продуктов регулярной структуры с контролируемым содержанием структурных неоднородностей, заданной морфологией и молекулярной массой (*ММ*).

В данном обзоре мы обсуждаем особенности синтеза полианилина, механизм окислительной поликонденсации анилина, реакции, приводящие к образованию структурных неоднородностей.

Одним из общих методов получения ароматических сопряженных полиаминов является каталитическая поликонденсация галоиданилинов [17]. Этот метод позволяет получать *o*-, *p*- и *m*-замещенные полиамины [18-19]. Регулярный ПАНи со степенью кристалличности 70-80% и $M_n = 3170$, допированный анионом J_3 , полученный термической поликонденсацией *p*-йоданилина, показывал поверхностную проводимость $5 \cdot 10^{-4} \text{ (ом}\cdot\text{см)}^{-1}$ [20]. Полимер с молекулярной массой 6000, полученный поликонденсацией *p*-броманилина (по Ульману), плохо растворим и обладает низкой электропроводностью – $10^{-6} \text{ (ом}\cdot\text{см)}^{-1}$ [21]. Регулярный полимер, полученный поликонденсацией *N*-хлорбензохинонимина, также получается с небольшой *ММ* и имеет низкую электропроводность [22]. Очевидно, образование низкомолекулярных продуктов поликонденсации связано с плохой растворимостью образующихся олигомерных полисопряженных продуктов в реакционной среде. Известны и другие методы синтеза ароматических полиаминов – каталитическая и биокаталитическая поликонденсация анилина и его производных [23-25], однако эти методы, как правило, приводят к образованию олигомерных продуктов с низкой электропроводностью, часто неизвестного строения. Анилин полимеризуется и механохимически в твердой фазе с образованием высококристаллического, допированного, плохо растворимого полимера, структура и свойства которого мало исследованы [26].

Наиболее доступным методом получения ПАНи и его производных является метод окислительной поликонденсации ароматических аминов, который позволяет синтезировать электропроводящие высокомолекулярные продукты. Несмотря на простоту синтеза полианилина, механизм его полимеризации достаточно сложен, и многие особенности реакций, приводящих к образованию полимера, не выяснены. Мало исследованы микроструктурные особенности полимеров, которые наиболее сильно влияют на электро-физические и физико-химические свойства материала. В литературе под названием ПАНи существует множество различных продуктов, которые отличаются как химическими, так и физическими свойствами [27-29]. Истинная структура ПАНи включает различные неоднородности – “дефекты”, такие, как дифениленовые, *m*-, *o*-замещенные фенильные фрагменты, галоид-, гидрокси-, азо-, третичные аминогруппы и др.

Химическое или электрохимическое окисление анилина и его производных в органических и неорганических средах является общим методом синтеза сопряженных полиаминов. Синтез ПАНи в водных средах начинается с индукционного периода, затем следует быстрая экзотермическая стадия поликонденсации, которая протекает практически с постоянной скоростью с выпадением полимера из реакционной среды. Кинетика этого процесса и увеличение вязкости полимера в процессе синтеза приведены на рис. 1.

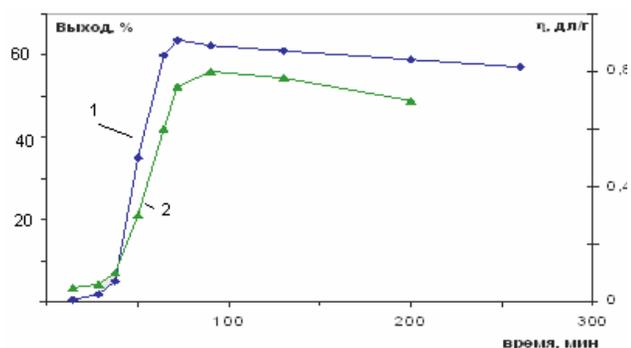


Рис. 1. Зависимость выхода (1) и вязкости (2) полианилина от времени реакции. $[A] = 0.13 \text{ моль/л}$, $[Ox] = 0.12 \text{ моль/л}$, $[HCl] = 1 \text{ моль/л}$, $T = 7^\circ\text{C}$.

Необходимо отметить, что растворимость димеров анилина уже достаточно низкая, а тримеры и тетрамеры плохо растворяются в водных средах и практически не полимеризуются при окислении [27, 30-31]. В сильноокислых средах после быстрой стадии поликонденсации (полного расходования окислителя) продолжается некоторое увеличение молекулярной массы полимера, далее следует длительный “постполимеризационный” период, где наблюдается уменьшение электропроводности, выхода и вязкости полимера [29, 32]. Потенциометрические измерения кислотности реакционной среды в процессе синтеза ПАНи

показали, что на стадии индукционного периода с высокой скоростью уменьшается рН среды [29].

Первичным продуктом реакции как при химическом, так и при электрохимическом окислении анилина является катион-радикал амина [31, 33-34], который, в зависимости от характера среды, претерпевает различные изменения, приводя к большому ряду продуктов конденсации (рис. 2) [35, 36].

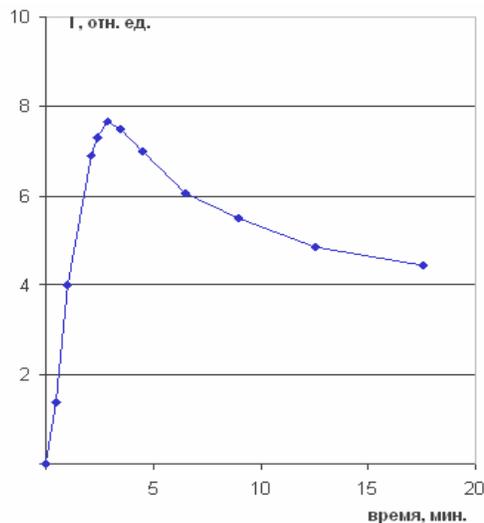
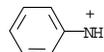


Рис. 2. Кинетика образования катион-радикала анилина в муравьиной кислоте по интенсивности сигнала ЭПР. $[A] = 0.2$ моль/л, $[Ox] = 0.2$ моль/л, $T = 25^{\circ}C$.

Образование низкомолекулярных продуктов в индукционном периоде регулируется устойчивостью комплекса анилина с катион-радикалом, который стабилизирован в сильноокислых средах [37-39]. В растворе муравьиной кислоты устойчивость комплекса анилина с катион-радикалом настолько возрастает, что на начальной стадии окисления анилина методом ЭПР был зарегистрирован катион-радикал, а при температуре ниже $0^{\circ}C$ происходит выделение кристаллического комплекса [40]. Катион-радикал димеризуется или в присутствии окислителя взаимодействует с избытком анилина, образуя в основном димер – *N*-фенилен-1,4-фенилендиамин (Д) [31, 33-34]. Предложен альтернативный путь образования Д, согласно которому, основным электрофильным реагентом в процессе иницирования является катион нитрония,

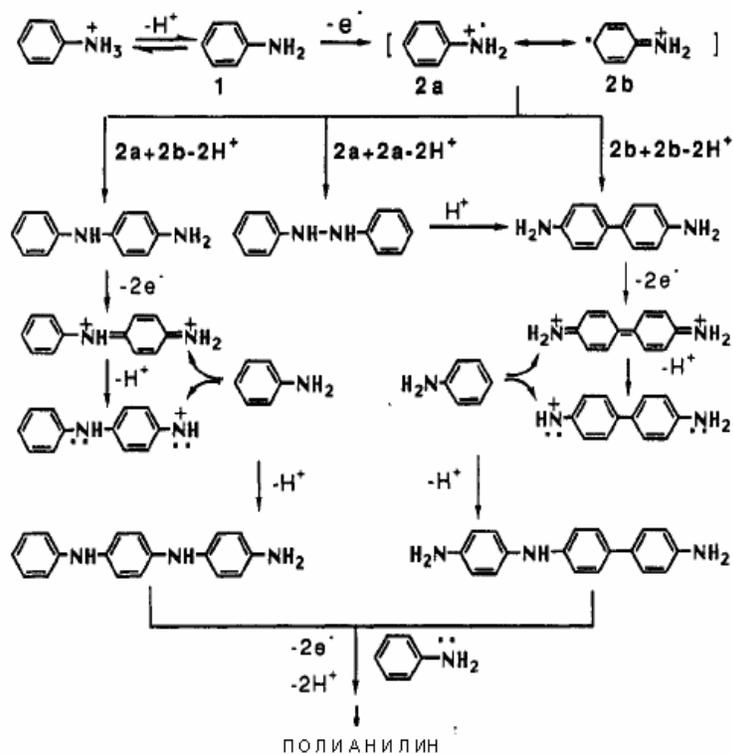


который, реагируя с анилином, приводит к димерам [41]. Подробный механизм димеризации анилина мало исследован, но имеется огромный объем экспериментальных работ, связанных условиями образования различных продуктов конденсации. В слабокислых средах основным промежуточным продуктом является *N*-фенилен-1,4-фенилендиамин. При электрохимическом окислении анилина ($pH = 5$) – это единственный промежуточный продукт окисления [34, 42]. Исследования УФ-спектров и изменение кислотности реакционной среды во время синтеза ПАНи

выявили три стадии процесса. На начальной стадии наблюдается резкое уменьшение рН среды и появляется пик поглощения в области 420 нм, характерный для хинониминов [43]. Это связано с образованием Д и его окислением в *N*-фенил-1,4-бензохинондиимин (Дх) с выделением четырех протонов; далее следует медленная стадия образования соли Дх, при этом кислотность среды практически не меняется. Дальнейшее уменьшение рН происходит более плавно и характеризует процесс поликонденсации с выделением двух протонов [29]. С увеличением кислотности среды и концентрации реагентов увеличивается выход других димеров – семидинов, в частности, выход бензидина может достигать 20% [33-34], а 2-аминодифениламина – до 7%, образование *m*-замещенных фрагментов – до 3% [44-45]. На начальной стадии синтеза ПАНи в воде, кроме димеров, хроматографически зафиксировано образование еще более 6 продуктов конденсации анилина: выделены 2-амино-5-анилино-*p*-бензохинондианил (тример), 2,5-дианилино-*N*-фенилбензохинондиимин (тетрамер), 2,5-дианилино-*N,N*-дифенилбензохинондиимин (пантамер) [45-46], а также феназины и фенилгидроксиламин [16, 33, 47].

Получаемые продукты, особенно димеры, активны в процессах поликонденсации и сополиконденсации с анилином, как правило, встраиваются в полимерную цепь, образуя множество структурных неоднородностей, которые трудно поддаются количественной оценке. Поэтому соотношение первичных продуктов конденсации существенно влияет на структуру и свойства конечного полимера [28, 34, 45, 48-50].

Обсуждаемые в литературе многочисленные схемы синтеза не объясняют достаточно сложный механизм образования полимеров и не позволяют даже качественно оценить побочные реакции, приводящие к структурным неоднородностям [29, 43, 47, 51]. Особенности некоторых реакций при поликонденсации анилина показаны на нижеприведенной схеме [30, 51, 52]:



Авторы установили, что *D*, бензидин и *p*-фенилендиамин увеличивают, а гидрохинон уменьшает скорость полимеризации. Процесс конденсации начинается с образования *D*, стационарная концентрация которого ($D \approx 10^{-5}$ моль/л) остается постоянной в процессе синтеза. Однако не объясняют, почему *D*, *p*-фенилендиамин также увеличивают скорость поликонденсации, а гидрохинон, дифениламин снижают ее.

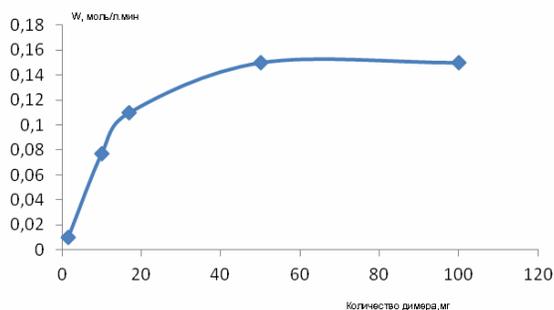
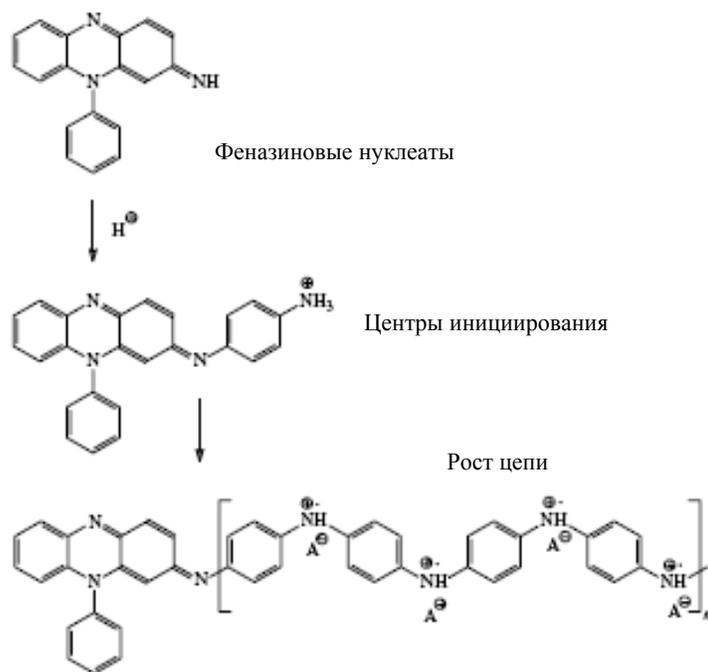


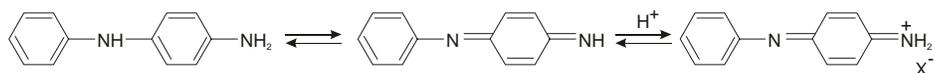
Рис. 3. Влияние димера на скорость образования полианилина, $[A] = 0.13$ моль/л, $[Ox] = 0.12$ моль/л, $[HCl] = 1$ моль/л; $T = 7^\circ C$.



Эти и другие особенности конденсации анилина подробно рассмотрены в работах [29,36,40,59]. Процессу поликонденсации при окислении ароматических аминов уделено большое внимание, наиболее дискутируется катион-радикальный механизм, доказано, что рост цепи происходит в пернигроанилиновой форме [43, 52-54]. Однозначно установлено, что поликонденсация анилина начинается с образования Д [28, 43, 48, 51]. Предлагались и другие пути синтеза, включающие феназиновые олигомерные промежуточные продукты, инициирующие поликонденсацию анилина (Ан) [12, 6, 47], однако их образование наблюдается на более поздней стадии – конденсации, и в основном при повышении температуры синтеза или при термообработке ПАНи [55, 56]. Мы показали, что присутствие в реакционной среде 0.005 моль/л 2,3-диаминофеназина или 3-амино-2-оксифеназина незначительно влияет на скорость поликонденсации анилина. Возможно, это связано с низкой основностью аминофеназинов и их плохой растворимостью в водных средах. Начальным продуктом, инициирующим поликонденсацию, как предложено в работе [57], может быть и фенилгидроксиламин, который обнаружен на первой стадии окисления анилина и может конденсироваться в ПАНи. Авторами показано, что образование катион-радикала Ан и его последующая димеризация катализируются гексахлоранионами ряда металлов; это является стадией, определяющей скорость электрохимического синтеза (ЭС) ПАНи. Введение каталитических добавок позволило резко уменьшить или вообще снять индукционный период и проводить ЭС ПАНи при более низких анодных потенциалах.

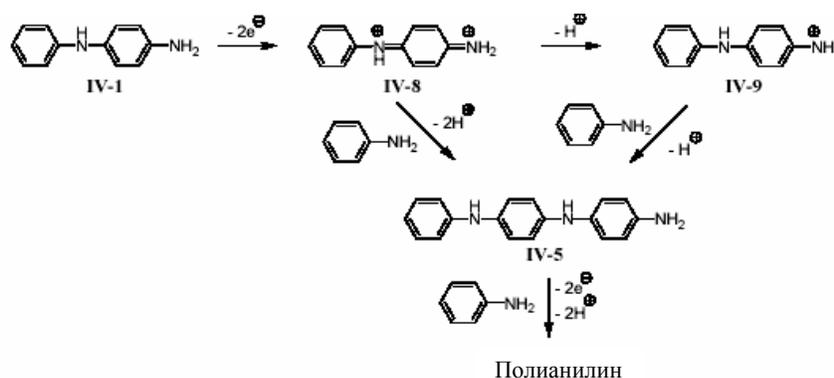
Дальнейшие исследования влияния ряда продуктов на кинетику поликонденсации анилина показали, что в присутствии 10^{-6} моль/л Д или $\sim 10^{-3}$ г/л конечного ПАНи растет скорость поликонденсации и резко уменьшается индукционный период [29]. Гидрохинон же увеличивает индукционный период и уменьшает скорость поликонденсации. Кинетическими методами подтверждено, что гидрохинон реагирует с катион-радикалом анилина, ингибирует образование димера и не влияет на скорость поликонденсации, когда димер уже образовался.

Таким образом, из анализа литературы следует, что индукционный период поликонденсации связан с накоплением димеров, в основном *N*-фенилен-1,4-фенилендиамин, который в присутствии окислителей обратимо окисляется в *N*-фенил-1,4-бензохинондиимин и является основным продуктом, инициирующим окислительную поликонденсацию анилина.



Окислительно-восстановительный потенциал Д достаточно низкий ($E_D = 0.52$ В), поэтому он в присутствии окислителя сразу же переходит в Дх. Наличие хинонимина на начальной стадии (иницировании) подтверждалось спектральными [43] и электрохимическими данными [57]. Накопленный на стадии иницирования Дх в кислых средах образует соли, которые реагируют с анилином или другими нуклеофилами. В отличие от известной в органической химии реакции анилина с хинонами, присоединение к хинониминам происходит в основном к иминной группе и достаточно исследовано для процессов, протекающих в цветной фотографии [58]. Из значений потенциалов окисления анилина ($E_A = 1.03$ В) и димера, а также условий квазиравновесия одноэлектронного процесса оценена константа равновесия реакции диспропорционирования: $\text{A} \cdot (\text{A}^{\cdot+}) + \text{D} \cdot (\text{D}^{\cdot+}) \rightleftharpoons \text{A} + \text{Dx}$, откуда $K \approx 10^{8.9}$ [59]. Из этого следует, что промежуточно образующиеся радикалы или катион-радикалы анилина и *l*-аминодифенилимина диспропорционируют практически полностью. В результате в реакционной системе накапливается Дх, поэтому предполагать катион-радикальный механизм роста цепи при столь малых концентрациях $\text{A}^{\cdot+}$ -или $\text{A} \cdot$ маловероятно. Образование димера и олигомеров с низкими значениями ОВ- потенциалов, возможно, приводит к ингибированию дальнейшего окисления анилина. Этим можно объяснить то, что пик окисления анилина проявляется на вольтамперограммах только в начале окисления – первом цикле сканирования [60-62]. Ингибирование дальнейшего окисления анилина димером, образующимся на начальной стадии поликонденсации, подтверждается увеличением индукционного периода и уменьшением скорости поликонденсации под влиянием гидрохинона [29].

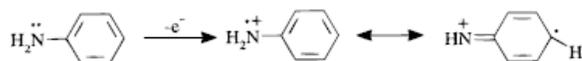
Однако эти данные не согласуются с тем, что концентрация Д практически остается постоянной на всем протяжении реакции [52].



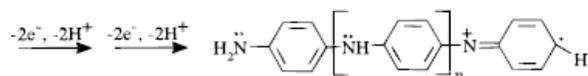
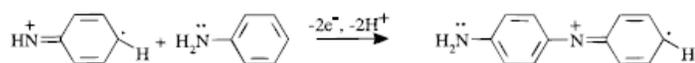
Предполагается, что образование полимера может происходить при нуклеофильном замещении анилина нитроний-ионом [63] или присоединением анилина к катион-радикалу макромолекулы [39, 51, 52], а также как разновидность катионной полимеризации, учитывая влияние электрохимического потенциала системы и ОВ-потенциала растущих цепей ПАНи [43]. Однако на основании кинетических исследований с применением различных типов ловушек в работе [54] опровергается образование промежуточных нитроний-ионов и утверждается катион-радикальный механизм “полимеризации” анилина. Эти вопросы, важные для понимания особенностей роста цепи ПАНи, окончательно не выяснены.

Кинетические исследования поликонденсации анилина также не объясняют особенности ее механизма [50, 51, 64].

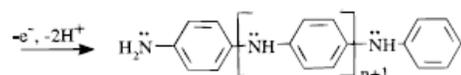
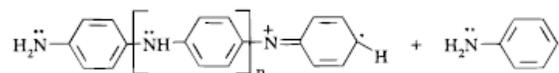
Инициирование

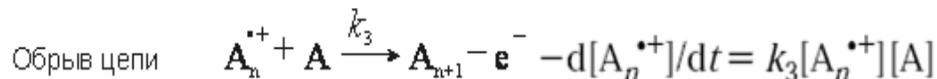
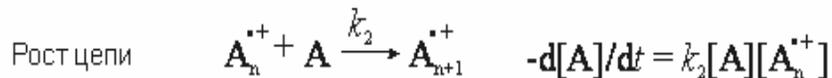
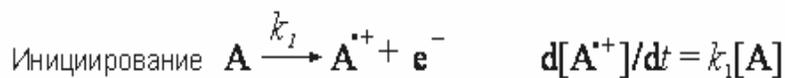


Рост цепи



Обрыв цепи

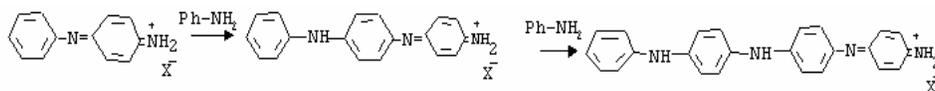




Исследования кинетики образования пленок ПАНи на кварцевых подложках окислением анилина персульфатом аммония в водных средах позволили доказать наличие индукционного периода, определить энергию активации реакции (39.79 кДж/моль), а также первый порядок скорости реакции по анилину и 0.5 по персульфату [64, 65].

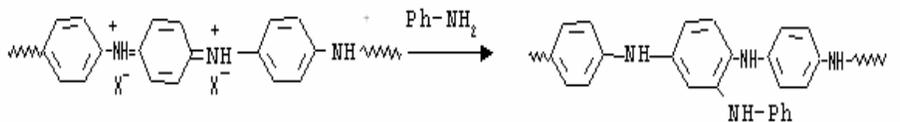
Таким образом, из анализа литературы однозначно можно утверждать, что на первой стадии окислительной конденсации A_n образуются димерные продукты из первичных катион-радикалов. Из-за чрезвычайно низкой стационарной концентрации димеров (максимально порядка 10^{-5} моль/л для Д) рост цепи конденсацией их друг с другом маловероятен. Полимер не образуется при окислении Д [42] и тетрамера [52]. Поликонденсация осложняется выпадением полимера из раствора, следовательно, рост цепи в гетерогенной среде вынужденно происходит за счет растворенного мономера – анилина, и зависит от реакционной способности его l -положения. Этим объясняется ряд особенностей поликонденсации производных анилина, пассивность его l - и N -замещенных производных, существенное изменение структуры и свойств продуктов поликонденсации Д по сравнению с анилином [28]. Практически Д при окислении образует олигомерные продукты с низкой электропроводностью и приведенной вязкостью 0.1–0.2 дЛ/г, не похожие на ПАНи. Идея, что рост цепи происходит присоединением мономера к активным концам цепи, обсуждалась неоднократно [6, 43, 50–51, 66]. При этом предлагались различные механизмы присоединения – преимущественно катион-радикальные. Обобщение этих работ приводит к предположению, что рост цепи и образование разветвлений при поликонденсации анилина происходит реакцией присоединения анилина к электрофильным центрам (хинониминным группам) макромолекулы. При этом элементарные акты присоединения могут иметь цепной характер, осуществляться через перенос электрона от анилина к хинонимину с появлением радикальных или катион-радикальных пар. Это позволило понять противоречия в механизмах роста цепи и объяснить многие особенности процесса поликонденсации анилина [29, 45]: возобновление поликонденсации при добавлении израсходованного компонента, способность к образованию сополимеров с другими нуклеофильными мономерами, увеличение скорости процесса в присутствии ряда ароматических аминов или конечного ПАНи, образование нерастворимого ПАНи и

разветвленных структур. Образующийся при присоединении анилина к Дх тример окисляется в соответствующий хинонимин, т.к. его ОВ-потенциал еще ниже, чем у Дх.

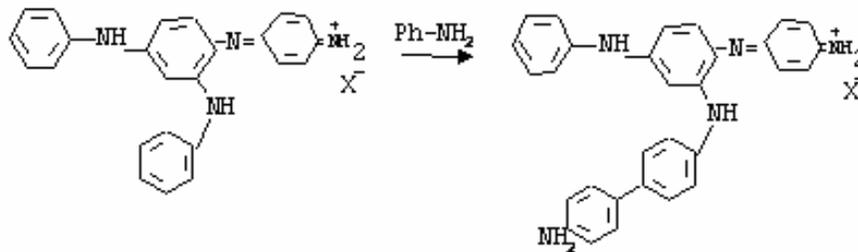


Далее процесс присоединения анилина к концевой протонированной хинониминной группе приводит к тетрамеру. Последовательным окислением промежуточно образующейся концевой аминной группы в хинониминную и присоединением к ней исходного мономера формируется линейный полимер. Из-за понижения ОВ-потенциала каждого последующего олигомера полимерная фаза растет, как было показано неоднократно, в пернигроанилиновой форме [12,43, 53]. Так как в процессе роста цепи общее количество хинониминных групп увеличивается, на начальной стадии растет и скорость реакции. Подтверждением роста цепи при присоединении нуклеофила (анилина) к электрофильным (хинониминным) группам является увеличение скорости поликонденсации (скорость присоединения анилина к электрофильным центрам) с повышением электрофильности хинонимина от концентрации протонов при образовании солей [29]. Экспериментально показано, что в присутствии наноразмерной суспензии ПАНи скорость окислительной поликонденсации анилина увеличивается, а период индукции сокращается пропорционально количеству введенной в реакцию систему ПАНи, что связано с наличием в нем хинониминных групп. Сополиконденсация анилина с другими аминами также объясняется присоединением аминов к хинониминной группе растущей цепи.

По мере полимеризации количество более активных концевых хинониминных групп уменьшается из-за побочных процессов, но общее количество их растет. Экспериментально это должно привести к увеличению скорости реакции из-за увеличения вероятности взаимодействия мономера с дизамещенными хинониминными группами. На самом деле скорость поликонденсации на стационарном участке практически не меняется, что, по-видимому, связано с более низкой электрофильностью дизамещенных хинониминных групп. Уже в тримере имеется два изомерных хинонимина, а в тетрамере количество их может достигать четырех. Присоединение анилина к дизамещенным хинониминам может происходить только через атом азота по следующей схеме:



Из этого следует, что по мере роста макромолекулы увеличивается вероятность разветвления цепей и появления концевых фенильных групп, что, казалось, должно приводить к прекращению роста макромолекул. Однако это не соответствует высоким значениям *ММ* полианилина, реально полученным в условиях поликонденсации ($M_w \sim 10^5$). Это можно объяснить конденсацией анилина с фенильными группами по *l*-положениям к аминогруппам (бензидиновая [33-34] или семидиновая [44-45] конденсация), что приводит к образованию новых, концевых хинониминов. Эти реакции способствуют не только росту, но и разветвлениям и сшивкам цепей.

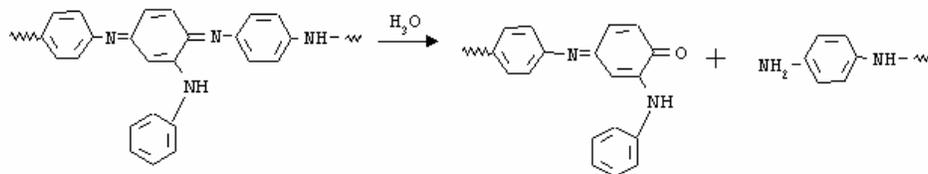


Не исключается и конденсация концевых фенильных групп промежуточных олигомеров между собой. Такого типа реакции происходят при окислительной поликонденсации ди- и трифениламинов в достаточно мягких условиях [24-25, 67]. Подтверждением этих процессов является также образование нерастворимого ПАНИ при проведении синтеза в избытке окислителя. Наличие разветвлений, сшивок и других неоднородностей в структуре ПАНИ следует и из анализа ИК-спектров. Поглощения внеплоскостных деформационных колебаний в С-Н области 790 и 880 $см^{-1}$ в сочетании с поглощением $1111-1117$ $см^{-1}$, двойной пик поглощения С-Н связи в областях 615 и 1232 $см^{-1}$ и поглощение С=N связи в интервале $1340-1350$ $см^{-1}$ характерны и для 1,2,4- и 1,2,4,5-замещенных ароматических производных [45]. Образование в процессе синтеза активных электрофильных групп – хинониминов, неминуемо приводит к ряду побочных реакций с другими нуклеофилами. Этим можно объяснить способность образования сополимеров с другими аминами и низкомолекулярных продуктов поликонденсации в присутствии *l*-замещенных ароматических аминов. В кислых средах хинониминные группы могут присоединять и другие нуклеофильные реагенты, такие, как OH^- , Cl^- , сульфогруппы, присутствующие в реакционной среде. Это приводит к ковалентно-связанному хлору (до 1.8%), гидроксилу (до 2.5%) и сульфогруппам в составе ПАНИ и уменьшению содержания углерода в элементном анализе до 76%, что обсуждалось неоднократно [27, 43-45, 52, 68]. Реакции, приводящие к разветвлениям, сшивкам и другим дефектам струк

туры, недостаточно исследованы. Особенно это осложнено в наноразмерных системах, образующихся при синтезе ПАНи.

Исходя из вышесказанного вызывает сомнение, что ПАНи, полученный окислительной поликонденсацией, имеет регулярную структуру, содержит более чем на 95% *l*-замещенных анилиновых фрагментов, связанных в положениях голова-хвост [12, 66]. Предполагается, что наиболее регулярный полимер получается при электрохимическом синтезе [69], по-видимому, из-за того, что хинониминные активные центры генерируются на цепи ПАНи, связанного с электродом. Однако и в этом случае отмечалось образование дефектов в полимерной цепи, особенно у ПАНи, синтезированного при постоянном анодном потенциале. Отмечено наличие в полимерной цепи структурных фрагментов бензохинона, *l*-аминофенола, бензидина, *l*-гидроксидифениламина, аминодифениламина и других групп, которые отражаются на поведении второго пика на циклической вольтамограмме ПАНи [57].

На структуру ПАНи влияет и гидролиз иминной связи в кислых средах в присутствии окислителей, особенно характерных для *o*-иминов. Влияние гидролиза на кинетику синтеза и структуру ПАНи подробно рассмотрено в обзоре [43]. Авторы доказали, что эндотермический процесс гидролиза оказывает наибольшее влияние на поликонденсацию в условиях $1.5 < \text{pH} < 4$ и подавляется в присутствии анилина. Так как скорость гидролиза намного меньше скорости роста цепи, то гидролиз превалирует в основном на участке постполимеризации, когда анилин израсходован. Доказательством гидролиза является понижение выхода полимера после завершения реакции, особенно заметное при избытке персульфата: уменьшение выделившегося при поликонденсации тепла с увеличением кислотности среды; появление в спектрах ПАНи поглощения при $3635 \text{ (} -\text{OH)} \text{ и } 1680 \text{ см}^{-1}$; уширение пика $1635 \text{ см}^{-1} \text{ (C=O)}$; уменьшение интенсивности пика в области 3480 см^{-1} вторичных аминов. Это объясняется обрывом цепей из-за гидролиза C=N связи и появлением *o*- и *m*-замещенных ароматических фрагментов в основной цепи полимера [59]. Эти неоднородности структуры – “дефекты”, как известно, уменьшают эффективное сопряжение, из-за чего ухудшаются электрофизические, механические и другие свойства полимера. Поэтому в сильноокислых средах происходит уменьшение выхода, вязкости и электропроводности полианилина.



Обнаружено, что в процессе реакции может отщепляться и фенильная группа, как в случае полимеризации *N,N*-дифенил-*p*-фенилендиамина [28], что приводит к уменьшению содержания азота в ПАНи.

На основании анализа литературы и результатов наших исследований мы предлагаем кинетическую схему процесса поликонденсации анилина:

$A + O_x \leftrightarrow [K_1] \leftrightarrow A^+$ $A^+ + [K_1] \leftrightarrow [K_2] \rightarrow A_2$	иницирование; образование активного центра – димера (D)
$A_2 + O_x \leftrightarrow [K_3]$ $[K_3] + A \leftrightarrow [K'_3] \rightarrow A_3$ $A_n + [K_1] \leftrightarrow [K'_{n+1}] \rightarrow A_{n+1}$	рост макромолекул, присоединение анилина к хинониминным олигомерным фрагментам
$[K'_{n+1}] + A_j \leftrightarrow A_{n+1} + A_j$	разветвление и катализ полимером

где $[K]$, $[K_j]$ – комплексы аминов и олигомеров с окислителями; A , O_x , A_n – текущие концентрации анилина, окислителя и олигомеров.

Таким образом, поликонденсация анилина начинается с индукционного периода, который связан, в основном, с накоплением Дх. При ингибировании этого процесса в присутствии гидрохинона скорость поликонденсации анилина существенно уменьшается, а индукционный период растет. Добавление димера увеличивает скорость поликонденсации из-за легкости образования концевых хинониминных активных групп, а индукционный период уменьшается. При этом происходит увеличение центров роста полимера, вследствие этого *ММ* падает. Присоединение анилина к концевой хинониминной группе приводит к росту линейной цепи, а к дизамещенной – является причиной разветвления и сшивки цепей, появлению *o*- и *m*-замещенных фрагментов в макромолекуле и нарушению сопряжения. Гидролиз иминных групп приводит к уменьшению *ММ* ПАНи, появлению дефектных структур и ухудшению электрофизических свойств материала.

Работа выполнена при поддержке Фонда фундаментальных исследований Комитета по науке РА, грант ¹ 11-1d 141 (2011-2013).

ՊՈԼԻԱՆԻԼԻՆԻ ԱՌԱՋԱՑՄԱՆ ՄԵԽԱՆԻՉՄԱՆ

Հ.Ա. ՄԱՏՆԻՇՅԱՆ, Տ. Լ. ՀԱԽՆԱԶԱՐՅԱՆ և Տ. Տ. ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ

Պոլիանիլինի սինթեզի օրինաչափությունների վերաբերյալ կատարվել է գրականության և մեր հետազոտություններից ստացված տվյալների ամփոփում:

Վերլուծվել են անիլինի օքսիդիչ պոլիկոնդենսման մեխանիզմների ժամանակակից պատկերացումները, բացահայտվել դրանց թերությունները: Ուսումնասիրվել են ռեակցիայի հարուցման, պոլիմերի սինթեզի ընթացքում շղթայի աճման, ճյուղավորման, կարման, կառուցվածքային անհամասեռությունների առաջացման և մակրոմոլեկուլի արդյունավետ գույրոդման խախտման մեխանիզմները:

Առաջարկվել է անիլինի օքսիդիչ պոլիկոնդենսման նոր մեխանիզմ, որն, ի տարբերություն նախկին պատկերացումների, բացատրում է պոլիկոնդենսման օրինաչափությունները:

THE MECHANISM OF POLYANILINE FORMATION

H. A. MATNISHYAN, T. L. HAKHNAZARYAN and T. T. KHACHATRYAN

Institute of Optical and Physical Measurements
5a, Sarkisyan Str., Yerevan, 0031, Armenia
E-mail: hakobm@rambler.ru, hakob_m@yahoo.com Tel. 37410 241 439

Various aspects of the regularities of polyaniline synthesis are reviewed. The modern perspectives concerning the mechanism of aniline oxidative polycondensation are discussed. The review of works on the mechanism of oxidizing polycondensation of aniline is presented. The regularities of polyaniline formation, the influence of various additions, the conditions for the synthesis of the main product and intermediate, including hydrolysis, products on the structure of obtained materials are studied. Mechanisms of polycondensation by N-phenyl-1,4-benzoquinonediimine, initiation of macromolecules growth as result of anilines addition to electrophile quinone imine groups of the polymer are confirmed. The chemical aspects of reactions leading to formation of structural heterogeneities, branchings, breaching of effective conjugation, termination and sewing together of chains are analyzed.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *MacDiarmid A. G.* // *Angew Chem. Int. Ed.*, 2001, v. 40, p. 2581.
- [2] *Фейнман Р.Ф.* // *Рос. хим.ж.*, 2000, т. 46, №5, с. 4.
- [3] *Hoppel H., Sariciftci N.S.* // *Adv. Polym. Sci.*, 2007, №1, p. 121.
- [4] *Prabhu Gnanakan S. R., Rajasekhar M., Subramanian A.* // *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2009, № 4, p. 1289.
- [5] *Saxena V., Malhotra B.D.* // *Current Applied Physics*, 2003, №3, p.293.
- [6] *Stejskal J., Sapurina I., Trchová M.* // *Progress in Polymer Science*, 2010, v. 35, p.1420.
- [7] *Александров Е.А.* // *Физика и техника полупроводников*, 2004, т. 38, №10, с. 1153.
- [8] *Mridha S., Basak D.* // *Applied Physics Letters*, 2008, v. 92, p.142111.
- [9] *Алешин А.Н.* // *Нанотехника*, 2009, т.1, №.17, с. 27.
- [10] *Aleshin A.N., Shcherbakov I.P.* // *J. Phys. D: Appl. Phys*, 2010, v.43, №31, p. 315104.
- [11] *Stakhira P.Y., Vertsimaha Ya.I., Aksimentyeva O.I., Cizh B.R., Cherpak V.V.* // *Physics and chemistry of solid state*, 2005, v. 6, № 1, p. 96.
- [12] *Сапурина И.Ю., Стейскал Я.* // *Успехи химии*, 2010, т.79, №12, с.1218.
- [13] *Tockary Th.A., Asijati W.E., Soebianto Y.S.* // *J. Applied Sci.*, 2008, v.8, p. 2041.
- [14] *Letheby H.* // *J. Chem.Soc.*, 1862, v. 15, p.161.
- [15] *Willstatter* // *Ber.*, 1907, v. 40, p. 2665.
- [16] *Green A.G., Woodhead A.E.* // *J. Chem. Soc.*, 1910, v. 97, p. 2388.
- [17] *Kochar H., Dutts* // *J. Indian Chem. Soc.*, 1953, v.6, p.415.
- [18] *Арзуманян А.М., Григорян С.Г., Мартиросян Г.В., Матнишян А.А.* // *ВМС, А*, 1989, т. 31, №9, с.1950.
- [19] *Yoshizawa K., Tanaka K., Yamabe T.* // *Chem. Letters.*, 1990, p. 1311.

- [20] *Арзуманян А.М., Матнишян А.А., Федоров М.И., Мелконян III.Р.* // ВМС, А, 1991, т. 33, №4, с.797.
- [21] *Yoshizawa K., Ito A., Tanaka K., Yamabe T.* // Synth. Met., 1992, v.48, p. 271.
- [22] *Chen Y.Y., Hall N.K.* // Polym. Bull., 1988, v. 20, p. 37.
- [23] *Rasika Dias H.V., Gamini Rajapakse R.M., Milan Krishantha D.M., Fianchini M., Wang X., Elsenbaumer R.L.* // J. Mater. Chem., 2007, v. 17, p. 1762
- [24] *Seong-Cheol Kim, Pilho Huh, Jayant Kumar, Bongsoo Kim, Jang-O Lee, Bruno F.F., Samuelson L.A.* // Green Chem., 2007, v. 9, p. 44.
- [25] *Alva K.Sh., Marx K.A., Kumar J., Tripathy S.K.* // Macromol.Rapid Commun., 1996, v. 17, p. 859.
- [26] *Zhou C.F., Du X.S., Liu Z., Ringer S.P., Mai Y.W.* // Synth. Met., 2009, v. 159, №13, p.1302.
- [27] *Stejskal J., Gilbert R.G.* // Pure Appl. Chem., 2002, v. 74, №5, p. 857.
- [28] *Neoh K., Kang E., Tan K.* // J. Phys.Chem., 1992, v. 96, p. 6777.
- [29] *Матнишян А.А., Ахназарян Т.Л., Акопян М.И., Егикян М.Г.* // Хим.ж. Армении, 2010, т. 61, №3, с. 404.
- [30] *Wei Y., Hsueh K. F., Jang G. W.* // Polymer, 1994, v. 35, №16, p. 3572.
- [31] *Moniler D.M., Adams R.N. et al.* // J.Am.Chem.Soc., 1962, v. 84, p. 3618.
- [32] *Matnishyan H.A., Hakhnazaryan T.L., Grigoryan A.R., Artsruni G.V., Akopyan M.I.* // Chem. J. Kazakhstan, 2008, v. 21, p. 42.
- [33] Органическая электрохимия / под ред. В.А.Петросяна и Л.Г.Феоктистова т. 1, М., Химия, 1988.
- [34] *Cases F., Huerta F., Lapuente R., Quijada C., Morallo E., Vazquez J.L.* // J. Electroanal. Chem., 2002, v. 529, p. 59.
- [35] *Ding Y., Padias A.B., Hall Jr.H.* // J. Polym. Sci. A. Polym Chem., 1999, v. 37, p. 2569.
- [36] *Матнишян А.А., Ахназарян Т.Л., Амбарцумян Г.В.* // Хим. ж. Армении, 2003, т. 56, №1-2, с. 122.
- [37] *Yang H., Bard A. J.* // J. Electroanal. Chem., 1992, v. 339, p. 423.
- [38] *Mu S., Kan J.* //Electrochim. Acta, 1996, v. 41, p. 1593.
- [39] *Wnek G.* //Am. Chem. Soc. Polym. Prepr., 1986, v. 27, № 1, p. 277.
- [40] *Матнишян А.А., Ахназарян Т.Л.* // ВМС, А, 2004, т. 46, №12, с. 2004.
- [41] *Ćirić-Marjanović G., Konyushenko E.N., Trchová M., Stejskal J.* // Synth. Met., 2008, v. 158, №5, p. 200.
- [42] *Cases F., Huerta F., Garcés P., Morallon E., Vazquez J.L.* //J. Electroanal. Chem., 2001, v. 501, p. 186.
- [43] *Gospodinova N., Terlemezyan L.* //Prog. Polym. Sci, 1998, v. 23, p. 1443.
- [44] *Hagiwara T., Demura T., Iwata K.* // Synth. Met., 1987, v. 18, p. 317
- [45] *Матнишян А.А., Ахназарян Т.Л.* // ВМС, В, 2007, т. 49, № 6, с. 1121.
- [46] *Goldschmidt S., Strohmenger* // Ber., 1922, v. 55, B, p. 3216.
- [47] *Sapurina I., Stejskal J.* // Polym Int., 2008, v. 57, p.1295.
- [48] Organic Electrochemistry /Ed. by M.M.Baizer. New York: Marcel Dekker, 1987.
- [49] *Stejskal J., Sapurina I., Trchová M., Konyushenko E.* // Macromolecules, 2008, v. 41, p. 3530.
- [50] *Liu G., Preund M.S.* // Macromolecules, 1997, v. 30, p.5660.
- [51] *Wei Y., Jaa G., Chan C., Hsueh K., Hariharan R., Patel A., Whitecar C.* // J. Phys. Chem., 1990, v. 94, p. 7716.
- [52] *Wei Y., Tang X., Sun Y.* //J. of Polym. Sci. Polym. Chem., 1989, v.27, p. 2385.
- [53] *Monohar S., MacDiarmid A.* // Synth. Met., 1991, v.41-43, p. 711.

- [54] *Yong Ding, Padias A.B., Hall H.K.* // *J. of Polym. Sci. A. Polym. Chem.*, 1999, v. 37, №14, p. 2569.
- [55] *Mathew R., Yang D., Mattes B.R., Espe M.P.* // *Macromolecules*, 2002, v. 35, p. 7575.
- [56] *Ding L., Wang X., Gregory R. V.* // *Synth. Met.*, 1999, v.104, №2, p.73.
- [57] *Абляева В.В., Ефимов О.Н.* // *Электрохимия*, 1998, т. 34, №12, с. 1500.
- [58] *Робертс Дж.* Основы органической химии. М., Мир, 1978, с. 468.
- [59] *Matnishyan A.A., Hakhnazaryan T.L.* // *Chem. J. of Armenia*, 2007, v. 6, №5, p. 801.
- [60] *Wei Y., Yang T.* // *Tetrahedron Lett.*, 1996, v. 37, p. 731.
- [61] *Sheng-Yun Cui, Su-Moon Park* // *Synth. Met.*, 1999, v. 105, №2, p. 91.
- [62] *Sun-Young Hong, Young Mee Jung, Seung Bin Kim, Su-Moon Park* // *J. Phys. Chem. B.*, 2005, v. 109, p. 3844.
- [63] *Ching-An Kung A.* Dis. Doctor of Philosophy "Photolytic Generation of Nitrenium ions: Kinetic Studies and Polymerization Reactions", Philadelphia, 2005.
- [64] *Ayad M.M., Salahuddin N., Sheneshin M.A.* // *J. of Colloid and Interface Sci.*, 2003, v. 263, p. 196.
- [65] *Ayad M.M., Salahuddin N., Sheneshin M.A.* // *Synth. Met.*, 2003, v. 132, №2, p. 185.
- [66] *Stejskal J., Kratochvil P., Jenkins A.D.* // *Polymer*, 1996, v. 37, p. 367.
- [67] *Takanishi C., Moriya S., Fugono N.* // *Synth. Met.*, 2002, v. 129, p. 123.
- [68] *Pron A, Genoud F, Menardo C, Mechtschein M.* // *Synth. Met.*, 1988, v. 24, p. 193.
- [69] *Genies E.M., Lapkowski M.* // *J. Electroanal. Chem.*, 1987, v. 23, p. 189.