

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ СИНТЕЗА ПОЛИАНИЛИНА
ПРИ ВЫСОКИХ КОНЦЕНТРАЦИЯХ КИСЛОТ**

В последние годы резко возросло применение органических полупроводниковых материалов и, в частности, полианилина (ПАНи) в технике. Уже изготовлены светоиспускающие диоды различного диапазона, дисплеи, материалы, поглощающие высокочастотные излучения, химические источники тока, высокоэффективные антикоррозионные покрытия [1-3], суперконденсаторы, гибридные нанокомпозиты для фотохимических преобразователей солнечной энергии и дисплеев [4]. В связи с широким применением ПАНи и его производных в электронике и электротехнике появилась необходимость получения продуктов регулярной структуры с контролируемым содержанием структурных неоднородностей, заданной морфологии и молекулярной массы (ММ). Наиболее простым и доступным методом получения ПАНи и его производных считается метод окислительной поликонденсации анилина. Несмотря на простоту синтеза ПАНи механизм его полимеризации достаточно сложен, и многие особенности реакций, приводящих к образованию полимера, не выяснены [3,5]. Важную роль в образовании структурных неоднородностей играет кислотность среды [6]. Было показано, что образование ПАНи происходит при присоединении анилина к хинониминным группам растущей цепи, электрофильность которых при образовании соли (в кислой среде) увеличивается [7]. Однако при этом увеличивается и скорость присоединения нуклеофильных анионов кислоты к хинониминным группам полимера. Эти побочные реакции приводят к появлению замещенных ароматических групп в основной цепи полимера [5,8] и ускоряются с повышением концентрации кислот [8].

В данной работе мы исследовали влияние широкого диапазона кислот на закономерности синтеза и свойства ПАНи.

Измерения скорости образования ПАНи при окислении анилина (А) персульфатом аммония (П) в водных растворах серной и соляной кислот показали, что вначале происходит увеличение скорости, затем ее убывание при концентрациях кислот более 2 моль/л для HCl и более 3 моль/л в случае серной кислоты (рис. 1).

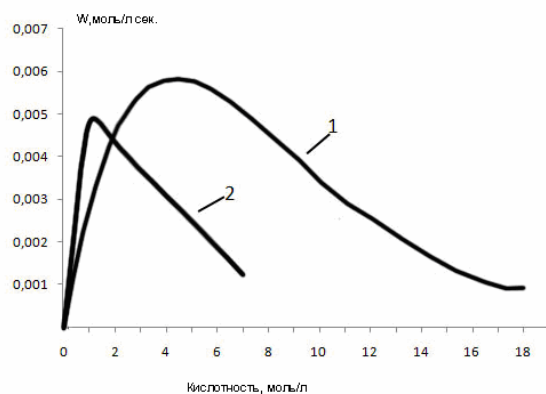


Рис. 1. Зависимость скорости образования полианилина от концентрации соляной (1) и серной кислот (2). $[A]=[П]=0,12$ моль/л, $T=273^{\circ}\text{C}$.

Эта закономерность сохраняется в интервале температур от -5 до 25°C . Обнаружено также, что выход полимера значительно уменьшается с повышением концентрации кислоты (рис. 2).

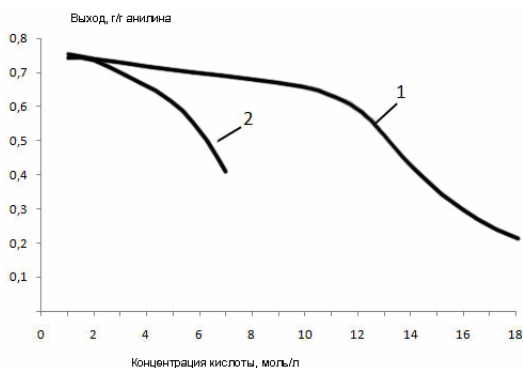


Рис. 2. Изменение выхода полианилина от концентрации соляной (1) и серной кислот (2). $[A]=[П]=0,12$ моль/л, $T=273^{\circ}\text{C}$.

Если первый участок кривой (концентрация протонов $0,01-1$ моль/л) объясняется образованием соли хинонимина [5], то второй трудно объяснить, исходя из современных представлений механизма процесса. Более того, в этих условиях синтеза получены полимеры с очень высокой характеристической вязкостью, достигающей $3-4$ дл/г в концентрированной серной кислоте. Это соответствует молекулярной массе порядка $200\,000-300\,000$.

Предварительный анализ выявил увеличение содержания серы и хлора в полимерах, синтезированных при высоких концентрациях кислот. В ИК-спектрах полученных продуктов наблюдается увеличение полос поглощения в областях 1640 , 1460 и 870 см^{-1} , характерных для три- и тетразамещенных фенильных групп, и в области, соответствующей $\text{C}-\text{Cl}$ связи. Это можно объяснить присоединением кислотных анионов к полианилину [7]. Полученные в этих условиях продукты хорошо растворимы в концентрированной серной кислоте, однако электропроводность полученных полимеров ниже, чем у синтезированных в 1 N кислотах.

**ՊՈԼԻԱՆԻԼԻՆԻ ՍԻՆԹԵԶԻ ՕՐԻԵՆՏԱԶՈՓՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ ԹԹՈՒՆԵՐԻ ԲԱՐՁՐ
ԿՈՆՑԵՆՏՐԱՑԻԱՆԵՐԻ ԴԵՊԶՈՒՄ**

**Հ. Ա. ՄԱՏՆԻՇՅԱՆ, Տ. Լ. ՀԱԽՆԱԶԱՐՅԱՆ,
Մ. Գ. ԵԴԻԿՅԱՆ և Գ. Վ. ՀԱՄԲԱՐՑՈՒՄՅԱՆ**

Հետազոտվել է անիլինի օքսիդիչ պոլիկոնդենսացիան ծծմբական և քլորաջրածնական թթուների կոնցենտրացիաների լայն տիրույթում: Հայտնաբերվել է, որ ռեակցիայի արագությունն աճում է և այնուհետև կտրուկ ընկնում թթվի կոնցենտրացիայի բարձրացման հետ: Պոլիանիլինի ելքը նվազում է, իսկ մոլեկուլային զանգվածը և լուծելիությունն աճում թթվի բարձր կոնցենտրացիաների դեպքում: Բացատրվել են գործընթացի որոշ յուրահատկություններ՝ կոդմնակի ռեակցիաների ավելացումով թթվային անիոնների՝ պոլիմերի քինոնիմինային խմբերին միանալիս:

**REGULARITIES OF SYNTHESIS OF POLYANILINE AT HIGH
CONCENTRATION OF ACIDS**

**H. A. MATNISHYAN, T. L. HAKHAZARYAN,
M. G. EGIKYAN and G. V. HAMBARTSUMYAN**

Research Institute of Optical and Physical Measurements
5a, Sarkisyan Str., Yerevan, 0031, Armenia
E-mail: hakob_m@yahoo.com

Oxidizing polycondensation of aniline in a wide range of sulphuric and hydrochloric acids is investigated. It is found that the rate of reactions grows and then sharply falls with increase of concentration of the acid. The yield of polyaniline decreases, molecular weight and solubility grows at high concentration of the acid. Some features of processes are explained by addition of acid anions to quinonimine groups of polymer.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Hoppel H., Sariciftci N.S.* // Adv. Polym. Sc., 2007, №1, p. 121.
- [2] *Aleshin A.N., Shcherbakov I.P.* // J. Phys. D: Appl. Phys., 2010, v. 43, №31, p. 315104.
- [3] *Blinova N.V., Bober P., Hromádková J., Trchová M., Stejskal J., Prokeš J.* // Polym Int, 2010, v. 59, p. 437.
- [4] *Tockary T.A., Asijati W.E., Soebianto Y.S.* // J. Applied Sci., 2008, v. 8, p. 2041.
- [5] *Матнишян А.А., Ахназарян Т.Л.* // ВМС, В, 2007, т. 49, №6, с. 1121.
- [6] *Stejskal J., Sapurina I., Trchová M.* // Progress in Polymer Sci., 2010, v. 35, p. 1420.
- [7] *Матнишян А.А., Ахназарян Т.Л., Акопян М.И., Егикян М.Г.* // Хим. ж. Армении, 2010, т. 61, №3, с. 404.
- [8] *Morales G.M., Llusa M., Miras M.C., Barbero C.* // Polymer communication, 1997, v. 38, №20, p. 5247.

Ереванский научно-исследовательский
институт оптико-физических измерений
Армения, 0031, Ереван, Саркисяна, 5а
tel. 374010 24 14 39
E-mail: hakobm@rambler.ru

**МАТНИШЯН А.А.
АХНАЗАРЯН Т.Л.
ЕГИКЯН М.Г.
АМБАРЦУМЯН Г.В.**

Поступило 20 X 2011