

14

Поли-2(1-циклопент-2-ен-1-ил)анилин: синтез и исследование электрофизических и физико-химических свойств

© Ю.Н. Биглова^{1,2}, Р.Б. Салихов^{2,¶}, И.Н. Сафаргалин², Т.Р. Салихов², А.Г. Мустафин^{1,2}

¹ Уфимский институт химии УФИЦ РАН,
Уфа, Россия

² Башкирский государственный университет,
Уфа, Россия

¶ E-mail: salikhovrb@yandex.ru

Поступила в Редакцию 26 марта 2019 г.

В окончательной редакции 11 июня 2019 г.

Принята к публикации 18 июня 2019 г.

Осуществлен синтез нового электронодонорного проводящего полимера — 2-(1-циклопент-2-ен-1-ил)анилина и проведена оптимизация полимеризационного процесса по мольному соотношению мономер: окислитель и времени реакции. Оценены извлечение и растворимость функционализированного полианилина в отличающихся по полярности типовых органических растворителях. Для полученного высокомолекулярного соединения изучена зависимость электропроводности от температуры, рассчитаны подвижности носителей заряда, проведен термогравиметрический анализ.

Ключевые слова: полианилин, тонкие пленки, электропроводность, морфология, термогравиметрия.

DOI: 10.21883/FTT.2019.11.48437.432

1. Введение

Полианилин (ПАНИ) — один из наиболее ярких представителей класса электропроводящих полимеров. Исследование ПАНИ и других органических высокомолекулярных соединений показало, что они обладают свойствами полупроводников. Полимеры способны находиться в разных состояниях окисления и подобно неорганическим полупроводникам дают закономерный отклик на внешнее воздействие: меняют свою электропроводность, цвет, плотность, магнитные свойства, гидрофильность-гидрофобность. Следует отметить, что ПАНИ обладает контролируемой электронной проводимостью в диапазоне 10^{-10} – 10^1 S/cm в сочетании с ионной проводимостью, окислительно-восстановительной активностью, нелинейными оптическими свойствами и парамагнетизмом. В дополнение к этому, интенсификация изучения и практического использования полимера обусловлена рядом преимуществ: доступность и невысокая стоимость сырья, отсутствие в необходимости высокотехнологичного оборудования при получении, простота процессов допирования и дедопирования и экологическая безопасность [1]. Именно из-за наличия уникального комплекса свойств ПАНИ первым среди электропроводящих полимеров стал использоваться на практике. Например, в энергосберегающих устройствах — литиевых аккумуляторах, занимающих большую долю рынка источников питания мобильных телефонов, ноутбуков и при разработке устройств альтернативной энергетики — топливных элементов [2–4]. Недавно обнаруженная биосовместимость нетоксичного ПАНИ обусловила перспектив-

ность биомедицинского направления исследований этого полимера [5–7].

В связи с расширяющимся применением в промышленности агрессивных сред обостряется проблема сохранения металлофонда (потери от коррозии стальных объектов достигают 20% годового производства), использование ПАНИ в качестве ингибитора коррозии не менее перспективно. Преимуществом данного ингибитора является способность анодно пассивировать металл и сдерживать коррозионные процессы под пленочным покрытием и в области его дефектов [8]. Диапазон потенциально возможного применения ПАНИ очень широк, однако существуют проблемы, сдерживающие его практическое использование. Прежде всего сюда следует отнести синтез образцов ПАНИ с воспроизводимыми свойствами: одни из них демонстрируют электропроводность десятки и даже сотни S/cm, тогда как удельная электропроводность других не превышает 10^{-10} S/cm; отличаются они и спектральными, магнитными характеристиками и могут иметь принципиально разную морфологию. Неопределенность такого рода приводит к множеству неоднозначных, а часто противоречивых результатов и требует глубокого изучения процесса окислительной полимеризации мономера — анилина.

Следующая проблема связана с созданием материалов для практического применения. На практике ПАНИ, употребляющийся в составе композитов, отличается плохими механическими свойствами: крайне низкой адгезией к другим материалам. Поэтому второй компонент не только дополняет свойства электропроводящего полимера, но и выполняет функции носителя. В то же время получение композитов ПАНИ традиционны-

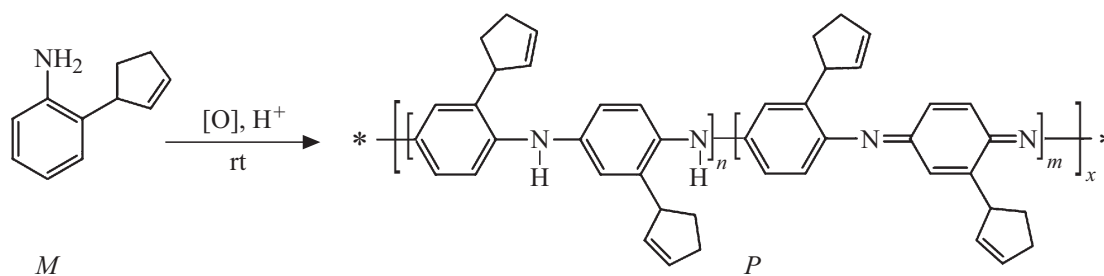


Рис. 1. Схема окисления 2-(1-циклопент-2-ен-1-ил)анилина (M).

ми методами проблематично. Механические смеси не обнаруживают хорошее качество, а методы совмещения из расплава и из раствора в большинстве случаев неприемлемы, поскольку ПАНИ относится к категории не перерабатываемых материалов (полимер не плавится и практически нерастворим в типовых органических растворителях) [9–11]. Основополагающим моментом не только получения ПАНИ, но и композиционных материалов на его основе, является синтез. Несмотря на кажущуюся простоту, окислительная полимеризация анилина — сложная многостадийная реакция, включающая два взаимосвязанных процесса: сборку мономерных звеньев и самоорганизацию растущих цепей в надмолекулярные структуры. В электропроводящем ПАНИ полимерные цепи на 95–98% состоят из *пара*-замещенных мономерных звеньев, связанных по типу „голова-хвост“, что обеспечивает развитую систему полисопряжения. По завершении синтеза сформировавшиеся агломераты макромолекул уже невозможно ни расплавить, ни растворить. Следовательно, синтез необратимо фиксирует не только молекулярную сборку цепей, но и их надмолекулярную упаковку. Для исключения перечисленных недостатков ПАНИ прибегают к его модификации. Как альтернативный вариант оптимизации эксплуатационных характеристик полимера представляется функционализация исходного мономера. Например, введение в полимеризационный процесс замещенных анилинов — *орто*-анилидина, *орто*-толуидина, что приводит к образованию способных растворяться в органических растворителях продуктов. При осуществлении электрохимической полимеризации *орто*-толуидина в работе [12] показано влияние используемой в качестве электролита кислоты (серная, сульфаминовая и сульфосалициловая) на электропроводность целевого продукта. Авторы отмечают, что хотя синтезированный с участием серной кислоты полимер и обладает высокой электропроводностью, но pH-диапазон у него узок. Предлагается способ получения демонстрирующих хорошую электропроводность и растворимость сополимеров на базе *орто*-анилидина и *орто*-толуидина (электрохимическая полимеризация) [13]. При этом полимеры отличаются упорядоченной структурой, а отлитые пленки сохраняют стабильность свойств при повышенной температуре в средах с высоким значением pH. Обращается внимание

авторами публикации и на тот факт, что путем варьирования соотношения сомономеров достигается ощутимое изменение физических и физико-химических свойств электропроводящих высокомолекулярных соединений.

В связи с изложенным выше, цель данной работы — оптимизация процесса преобразования мономера — 2-(1-циклопент-2-ен-1-ил)анилина в новое высокомолекулярное соединение и изучение его электрофизических и физико-химических свойств.

2. Экспериментальная часть

2.1. Материалы

Используемые в работе коммерчески доступные реагенты и растворители, такие как персульфат аммония, поливинилпирролидон, получали из фирмы Aldrich и использовали без дальнейшей очистки. Органические растворители, такие как толуол, хлороформ, ацетонитрил, диметилформамид (ДМФА), этанол, хлорбензол после очистки общепринятыми методами имели характеристики, соответствующие литературным данным [4,15].

Мономер 2-(1-циклопент-2-ен-1-ил)анилин (M) (рис. 1) синтезирован нами по методике, представленной в [16], дистиллировали под вакуумом для удаления окисленных примесей и характеризовали с привлечением спектральных методов анализа, которые совпадают с описанными в литературе.

2.2. Синтез полимера

Поли-2-(1-циклопент-2-ен-1-ил)анилин (P) получали методом окислительной полимеризации путем смешивания при 0°C равных объемов растворов M (0.2 mol) в соляной кислоте (0.2 M) и персульфата аммония (0.25 mol) в соляной кислоте (0.2 M) (рис. 1). В течение суток в реакционной колбе протекала экзотермическая реакция, сопровождавшаяся изменением окраски реагирующей массы и выпадением обильного чернокоричневого осадка протонированной эмеральдиновой формы P . Побочные продукты синтеза, сульфат аммония и соляная кислота, а также небольшие количества олигомеров модифицированного анилина удаляли многократным промыванием осадка в дистиллированной

воде. Полученный фильтрат высушивали в вакууме при комнатной температуре.

Структура синтезированного функционализованного полианилина *P* доказана комплексом физико-химических методов анализа — ЯМР ^1H , ^{13}C , ИК, УФ-спектроскопия.

ИК спектр, ν , cm^{-1} : 669, 772, 972, 1046, 1165, 1259, 1310, 1492, 1603, 1655, 2361, 2726, 3350. УФ спектр, λ , nm: 210, 590, 676 nm.

Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 1.71–2.54 (м, $\text{CH}_2\text{—CH}_2$), 2.98–3.04 (м, 1H, C_5H_7), 4.02 (с, 1H, NH), 6.26–6.73 (м, 2H, $\text{CH}=\text{CH}$), 6.58–7.28 (м, 3H, C_6H_5). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м.д.: 30.56, 32.11, 33.58, 34.13, 36.88, 43.48, 45.43, 52.45, 53.13, 110.90, 111.34, 112.06, 116.87, 118.33, 121.30, 123.83, 127.32, 128.06, 131.33, 136.86, 139.07, 143.93, 144.10, 146.03, 147.81, 155.91, 169.13.

2.3. Методики исследования

Растворимость полимера *M* в выбранных растворителях определяли путем уравнивания избыточного количества твердого вещества с растворителем методом встряхивания в колбе Хигучи и Коннора [17]. Все анализы осуществляли при атмосферном давлении и комнатной температуре.

Изготовление образцов для электрофизических исследований выполняли по следующему алгоритму. Первоначально осуществляли напыление электродов. Алюминиевые электроды наносились методом термического напыления в вакуумной камере на установке ВУП 5М. В качестве подложек использовали предметные стекла для микроскопических исследований с максимальной шероховатостью не более 15 nm. При напылении оставляли зазор между электродами, равный 0.1 mm, в который помещали исследуемые полимерные пленки. Для их получения использовали раствор полимера в хлороформе и наносили его в область зазора между электродами методом центрифугирования. Исследование зависимости сопротивления образца от температуры (интервал 300–450 K) проводили в установке, которая состоит из специальной печи с нихромовой проволокой для нагрева пленок, силового трансформатора, с помощью которого регулировали предельную температуру нагрева, цифрового мультиметра АРРА 107N для измерения температуры печи и тераомметра АКПП-8602 (2500 V) для измерения сопротивления образцов.

Для изготовления транзисторов были использованы стеклянные пластины с омическим контактом в виде ГТО. Далее на них методом центрифугирования наносился слой пленки из поливинилпирролидона, который использовался в качестве подзатворного диэлектрика. Сверху были нанесены алюминиевые электроды (исток–сток), методом термического распыления в вакуумной камере на установке ВУП 5М. В области зазора между электродами в 50 μm наносили пленку исследуемого полимера методом центрифугирования.

Исследование микроструктуры наночастиц осуществляли с помощью высокоразрешающего растрового электронного микроскопа TESCAN Mira 3LMH, оснащенного детектором отраженных и обратно отраженных электронов. Съемку проводили при ускоряющем напряжении 10 kV и вакууме порядка 10^{-3} Pa.

Для проведения термогравиметрического анализа полимера привлекали прибор TGA/DSC-1 (фирмы „Mettler Toledo“). Навеску исследуемого образца (5–10 mg) помещали в тигель из оксида алюминия объемом 70 μL . Измерения проводили в динамическом режиме в интервале температур от 25 до 700°C при скорости нагрева 5°C/min, атмосфера–воздух. Обработку результатов осуществляли с помощью персонального компьютера. На экран компьютера выводили кривую в виде функции величины массы образца от температуры (кривая TG), а также дифференциальную кривую DTG, характеризующую тепловые эффекты, происходящие при деструкции полимера. На основе кривой TG по величине массы образца определяли: значение температуры T_5 , соответствующее разложению полимера на 5%; диапазоны разложения полимера и изменение массы Δm на различных стадиях процесса. По максимумам на кривой, производной от кривой TG (кривая DTG), определяли температуру T_m , при которой достигается максимальная скорость деструкции, и m_{600} масса полимера после нагрева образца до температуры 600°C (коксовый остаток). По минимумам на кривой DTG измеряли температуру плавления полимера $T_{\text{пл}}$.

3. Результаты и обсуждение

Особенностью мономеров, участвующих в окислительной полимеризации, являются выраженные электронодонорные свойства и высокая способность к окислению. Синтезированное нами производное *P* обладает такими свойствами благодаря наличию электронодонорного заместителя в бензольном кольце.

Как следует из литературных источников, электропроводность высокомолекулярного соединения возрастает с удлинением в нем цепи сопряжения. Имея это в виду, мы обратились к разработке полимеризационного процесса не анилина, а его функционализованного производного и изучению физических и физико-химических свойств выделенного продукта. В качестве мономера для окислительной полимеризации был привлечен 2-(1-циклопент-2-ен-1-ил)анилин, в *орто*-положении ароматического ядра которого содержится увеличивающий цепь сопряжения циклоалкенильный заместитель.

3.1. Оптимизация синтеза поли-2-(1-циклопент-2-ен-1-ил)анилина

Ключевым моментом успешного проведения окислительной полимеризации *M* является поддержание определенного значения pH реакционной среды в силу того,

Таблица 1. Оптимизация реакции окислительной полимеризации *M* по времени при мольном соотношении мономер : окислитель = 1.00 : 1.75

Время реакции, h	3	6	12	18	24	36	48	60
Выход <i>P</i> , %	1.5	8.0	23.8	34.0	39.6	48.3	45.7	44.8

что в щелочных, нейтральных и слабокислых средах имеет место образование олигомеров, не обладающих проводимостью. Для получения продукта необходимого качества и высокой молекулярной массы, полимеризацию *M* проводили в среде 0.2 М HCl при использовании в качестве окислителя персульфата аммония, окислительный потенциал которого составляет +2.01 В. Это связано с тем, что для начала роста полимерных цепей в кислой среде необходимо преодолеть энергетический барьер, соответствующий окислительному потенциалу +1.05 В [18], затем окислительный потенциал реакции снижается. С целью оптимизации процесса преобразования мономера в высокомолекулярное соединение, окислительную полимеризацию 2-(1-циклопент-2-ен-1-ил)анилина проводили варьируя времена проведения и количество вводимого окислителя (табл. 1 и 2). Концентрацию мономера при этом оставляли на постоянном уровне, изменяя концентрацию персульфата аммония от эквивалентного содержания по отношению к *M* до избытка в 2.25.

На основании табличных данных установлено, что оптимальное время проведения реакции составляет 36 h, а предпочтительным мольным соотношением мономер : окислитель представляется 1.00 : 1.75, поскольку в этом случае достигается наилучший выход. При дальнейшем увеличении концентрации окислителя и време-

ни процесса выход полимера снижается. По-видимому, наблюдаемое связано с тем, что при избытке окислителя протекает окисление аминных звеньев полимерной цепи.

3.2. Извлечение растворимой фракции полимера и его растворимость

Одна из важнейших характеристик получаемого полимера — его растворимость. Для выявления оптимального растворителя оценивали два параметра — извлечение (эффективность растворения) и растворимость. Под извлечением понимается количество растворимой части полимера от общей массы при промывании его растворителем; характеризует эффективность растворителя по отношению к полимеру. Растворимость — мера, характеризующая количество растворимого полимера в единице объема растворителя. В этой связи изучена растворимость образца *P* в серии отличающихся по полярности типовых органических растворителей (табл. 3).

Согласно данным таблицы, лучший растворитель из представленных — наиболее полярный апротонный ДМФА.

Более высокая растворимость в органических растворителях гомополимера *P* относительно ПАНИ можно объяснить присутствием циклоалкенильных заместителей в элементарных звеньях макромолекулы, в результате чего имеет место повышение гибкости цепи относительно жесткой структуры ПАНИ.

3.3. Исследование электрофизических свойств производного полианилина

Изучение температурных зависимостей электропроводности материала дает информацию о том, является ли транспорт заряда активационным процессом, либо в полимере присутствуют свободные носители и органи-

Таблица 2. Оптимизация реакции окислительной полимеризации *M* по количеству вводимого окислителя при проведении процесса 36 h

Соотношение мономер : окислитель, mol	1.00 : 1.00	1.00 : 1.25	1.00 : 1.50	1.00 : 1.75	1.00 : 2.00	1.00 : 2.25
Выход <i>P</i> , %	30.4	42.1	50.0	51.6	49.4	49.3

Таблица 3. Извлечение и растворимость полимера *P* в различных растворителях

Растворитель	Количество растворимой части, %	Растворимость, mg/ml
Толуол	0.7	24.0
Хлороформ	3.5	20.3
Ацетонитрил	5.5	20.4
ДМФА	22.2	37.6
Этанол	12.3	24.7
Хлорбензол	4.8	35.8

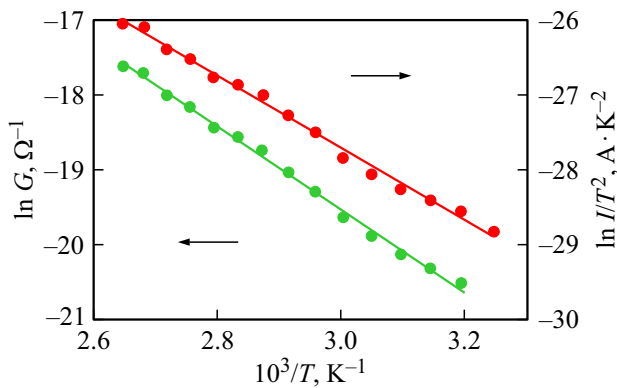


Рис. 2. Зависимость проводимости и логарифма величины $1/T^2$ от обратной температуры для пленок поли-2-(1-циклопент-2-ен-1-ил)анилина (P).

ческая система полисопряжения способна реализовать металлическое состояние.

Так, нами измерены зависимости проводимости сформированных из синтезированного полимера пленок от температуры. Температурные измерения проводимости пленок G в интервале 300–450 К показали экспоненциальный характер зависимости G от обратной температуры T :

$$G = G_0 \exp\left(-\frac{\Delta E}{2kT}\right). \quad (1)$$

В координатах $\ln G - 1000/T$ экспериментальные точки в пределах погрешности укладываются на прямую (рис. 2). Величину ΔE можно интерпретировать как интервал между ВЗМО и НСМО (аналог запрещенной зоны) в полупроводниковых полимерных пленках. Расчет по приведенной зависимости показывает, что этот интервал составляет величину 0.96 eV.

Чтобы понять, каким образом осуществляется транспорт заряда через границу металл–полимер, были перестроены температурные зависимости проводимости в координатах Шоттки (рис. 2) в соответствии с формулой

$$J = A^* \times T^2 \exp\left[\frac{-e(\varphi_B - \sqrt{eF/4\pi\epsilon\epsilon_0})}{kT}\right], \quad (2)$$

где J — плотность тока, A^* — постоянная Ричардсона, e — заряд электрона, φ_B — высота барьера, F — напряженность электрического поля, ϵ — диэлектрическая проницаемость образца, ϵ_0 — электрическая постоянная, k — постоянная Больцмана, T — температура.

График $1/T^2$ от обратной температуры в пределах погрешности измерений хорошо аппроксимируется прямой. Согласно формуле (1), тангенс угла наклона прямых участков пропорционален высоте барьера Шоттки φ_B .

Анализируя полученную зависимость, можно предположить, что основным механизмом переноса является термоэлектронная эмиссия Шоттки, которая определяет

транспорт носителей заряда через границу металлической подложки и полимерной пленки в диапазоне температур 300–450 К. Это подтверждает вывод о том, что переход носителя заряда через границу металл–полимер осуществляется в результате надбарьерного переноса. Причем, высота барьера определяется разницей работы выхода металла и электронным сродством полимера [19]. Например, для пленочных образцов расчет из электрофизических измерений дает величину 0.41 eV. С учетом полевой добавки в формуле (2), которая составляет величину порядка 0.1 eV, высота барьера Шоттки — 0.51 eV. Вычитая из работы выхода Al — 4.26 eV рассчитанное значение барьера Шоттки 0.51 eV, получаем величину электронного сродства полимера 3.75 eV, то есть имеем сопоставимую величину со значением, определенным из модели Шоттки. Таким образом, приведенные выше расчеты являются свидетельством, подтверждающим модель надбарьерного переноса на границе металл–полимер.

Пользуясь формулой (2), можно оценить величину тока, проходящего через исследуемый образец. Исходя из значения $A^* = 120.4 \text{ A K}^{-2} \text{ cm}^{-2}$ — термоэлектрическая постоянная в модели свободных электронов, площади контакта порядка 10^{-5} cm^2 , температуры 400 К, высоты барьера Шоттки, величина тока через образец получается порядка 3–4 μA . Экспериментально измеренные значения тока составляли величину порядка 0.8 μA . Проведенные оценочные вычисления свидетельствуют в пользу модели Ричардсона–Шоттки о переносе носителей заряда через границу металл–полимер в результате надбарьерного переноса [20].

Ниже, на рис. 3, приведены выходные и передаточные характеристики полевых транзисторов. Увеличение токов в созданном полевом транзисторе наблюдается при отрицательном напряжении на затворе, что соответствует дырочному типу проводимости транспортного канала транзистора. Зависимости имеют нелинейный характер. На выходных характеристиках участки насыщения отсутствуют из-за наличия токов утечки.

Была проведена оценка подвижности носителей заряда из вольтамперной характеристики полевого транзистора, изготовленного на основе исследованного полимера. Подвижности носителей заряда активного слоя μ полевого транзистора оценивались с помощью формулы (3)

$$I_{DS} = (W/L)\mu C(U_G - U_{th})U_{DS}, \quad (3)$$

где W — ширина канала, L — длина канала, C — емкость на квадрат площади подзатворного диэлектрика (для толщины 500 nm, $C = 0.7 \text{ nF} \cdot \text{cm}^{-2}$), U_G — напряжение на затворе, U_{DS} — напряжение между стоком и истоком, U_{th} — пороговое напряжение. Рассчитанное значение подвижности носителей: $2.0 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Полученные значения сопоставимы с аналогичными данными, полученными в последнее время для пленок ПАНИ и их производных, используемых в органической электронике [21].

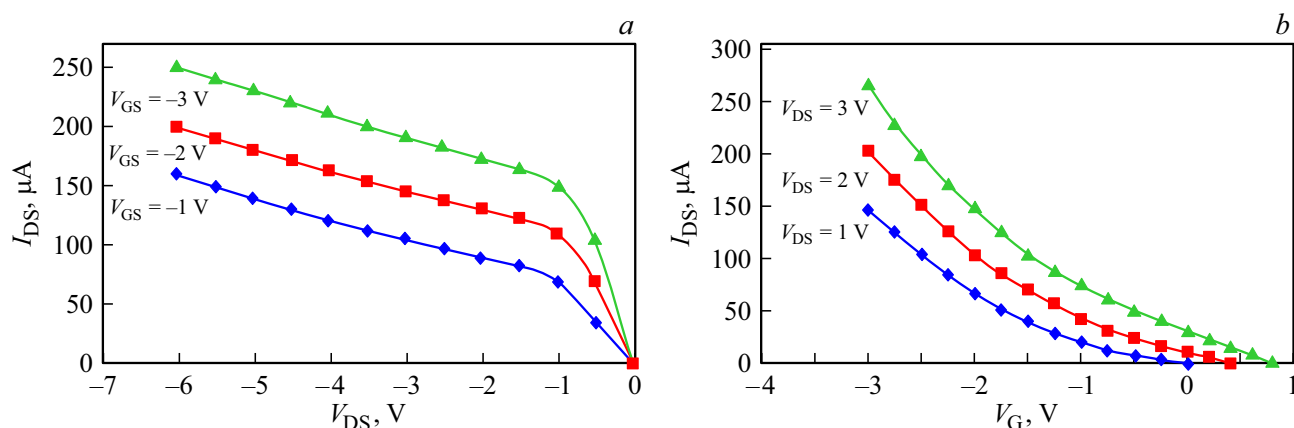


Рис. 3. Выходные (a) и передаточные (b) характеристики для полевых транзисторов на основе пленок поли-2-(1-циклопент-2-ен-1-ил)анилина (P).

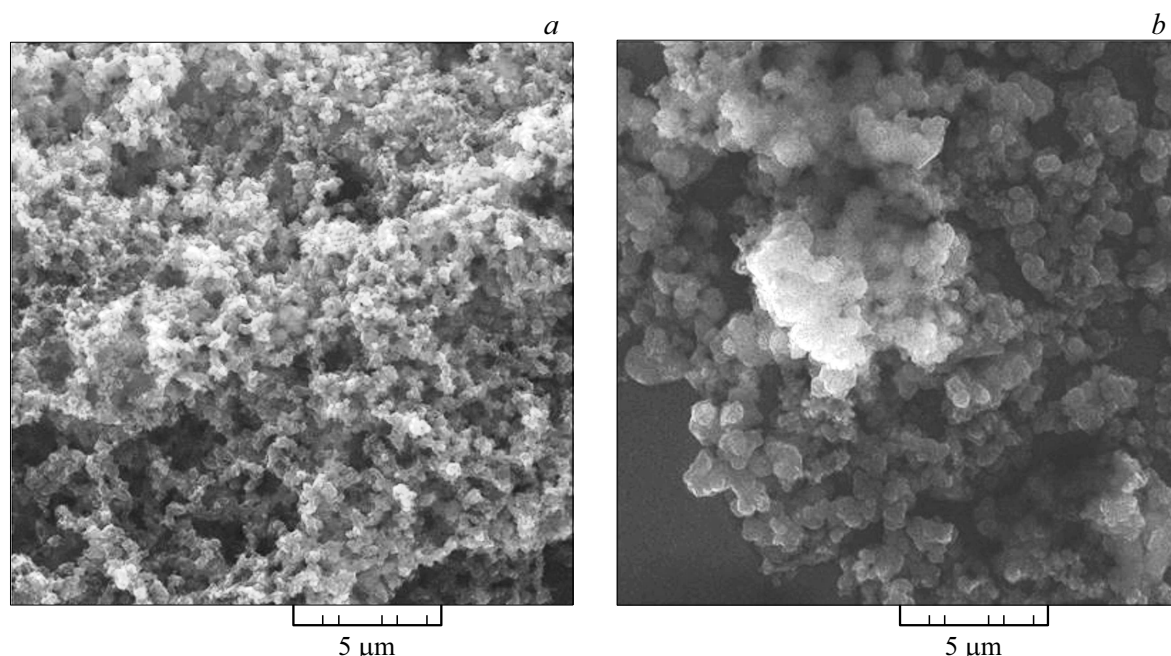


Рис. 4. РЭМ изображения (a) ПАНИ и (b) поли-2-(1-циклопент-2-ен-1-ил)анилина (P).

3.4. Анализ морфологии поверхности

Окислительная полимеризация анилина и его производных приводит к получению большого количества микро- и наноструктур разных размеров и форм [22]. Изменение синтетических условий оказывает кардинальное влияние на наномасштабированную морфологию полученного полимера.

Исследование микроструктуры наночастиц проводили с помощью высокоразрешающего растрового электронного микроскопа (РЭМ). Морфология функционализированного полианилина P значительно отличается от структуры немодифицированного: на рис. 4 видно, что последний обладает волокнистой наноструктурой, в то время как РЭМ изображение полимера P имеет

морфологию, состоящую из взаимосвязанных глобулярных структур. Поскольку образцы получены в одинаковых условиях, выявленные отличия в морфологии связаны непосредственно с механизмом взаимодействия мономерных единиц. Следовательно, надмолекулярная структура полимера значительным образом зависит от природы заместителей в ароматическом кольце.

3.5. Термогравиметрическое исследование поли-2-(1-циклопент-2-ен-1-ил)анилина

Группа термических методов анализа позволяет определить процессы, происходящие в веществе, что в дальнейшем находит отражение в изменении его эксплуатационных характеристик. Исследование деструкции син-

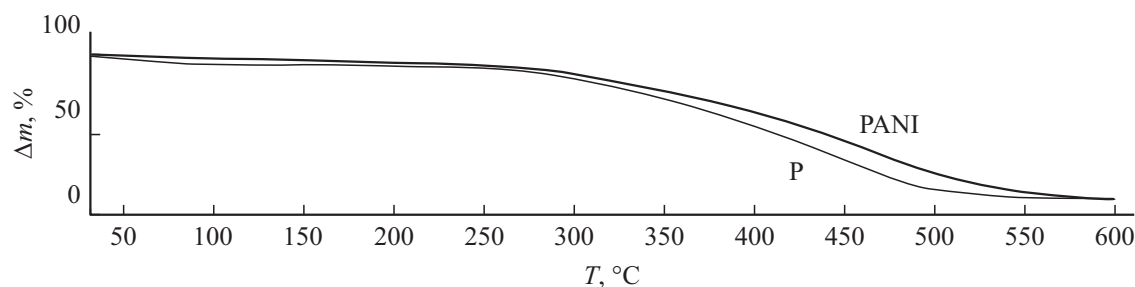


Рис. 5. Дериватограммы образцов ПАНИ и поли-2-(1-циклопент-2-ен-1-ил)анилина (*P*).

Таблица 4. Параметры термостабильности ПАНИ и поли-2-(1-циклопент-2-ен-1-ил)анилина (*P*)

Образец	T_5 , °C	Интервал разложения, °C	Δm , %	T_m , °C	$T_{пл}$, °C	m_{600} , %
ПАНИ	193.7	111.1–570.8	89.6	467.8	469.2	4.3
<i>P</i>	171.5	96.1–587.3	94.3	468.7	469.1	6.4

тезированного полимера необходимо как для прогнозирования поведения материалов на его основе в реальных условиях применения, так и для выяснения механизма разложения с целью повышения термической стойкости веществ.

В ходе термогравиметрического анализа определенные параметры термической устойчивости поли-2-(1-циклопент-2-ен-1-ил)анилина (*P*) сопоставлялись с исходным ПАНИ. Полученные термогравиметрические кривые и соответствующие им данные представлены на рис. 5 и сведены в табл. 4. Как видно, дериватограммы имеют однотипный вид, что свидетельствует о схожем механизме поведения полимеров при деструкции. Установлено, что температура начала разложения T_5 , характеризующая изменение (снижение) массы образцов полимера на 5%, для *P* на 22 °C сдвинута в более низкотемпературную область, относительно его не модифицированного аналога, что объясняется начинающейся деструкцией боковых циклоалкенильных заместителей. Основная потеря массы исследуемых образцов происходит в одну ступень (стадию) разложения в интервале температур 111.1–570.8 °C и 96.1–587.3 °C, соответственно для самого ПАНИ и его модифицированного аналога. Наличие боковых ответвлений в последнем расширяет данный температурный интервал в обоих направлениях.

Наиболее интенсивное разложение полимера, связанное с расщеплением основной макромолекулярной цепи (сопровождается выделением газообразных продуктов) и конечной деструкцией полимера проходит в области температур 240–570 °C, о чем свидетельствуют характерные пики на последних кривых DTG с максимумами $T_m \sim 468$ °C в обоих случаях (табл. 4). До температуры 600 °C происходит практически полное разложение

полимера: коксовый остаток продукта составляет примерно 5%.

4. Выводы

По результатам проделанной работы можно сделать следующие выводы:

1. На основе функционализованного мономерного анилина — 2-(1-циклопент-2-ен-1-ил)анилина впервые синтезирован и охарактеризован растворимый в типовых органических растворителях электронодонорный проводящий полимер. Установлено, что оптимальным мольным соотношением мономер : окислитель является 1.00 : 1.75 при времени проведения реакции 36 h.
2. В результате исследования зависимости электропроводности от температуры определен интервал ВЗМО — НСМО для полученного высокомолекулярного соединения и предложена модель надбарьерного переноса на границе металл–полимер.
3. На основе вольтамперных характеристик полевых транзисторов, в которых в качестве транспортного слоя были использованы синтезированные полимеры, рассчитаны значения подвижностей носителей заряда.
4. Сравнительный анализ морфологии ПАНИ и его функционализованного аналога выявил различия в структурах полимеров: если для первого характерна волокнистая наноструктура, то введение циклоалкенильного заместителя в *орто*- положение анилина приводит к образованию полимера с глобулярной структурой.
5. Термогравиметрическое изучение полимеров показано, что параметры термической устойчивости поли-2-(1-циклопент-2-ен-1-ил)анилина сопоставимы с исходным ПАНИ, что говорит об схожем термоустойчивом механизме поведения материалов при деструкции.

Финансирование работы

Работа выполнена по теме № АААА-А19-119020890014-7 госзадания.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] J. Stejskal, R.G. Gilbert. *Pure Appl. Chem.* **74**, 5, 857 (2002).
- [2] Э.Р. Блайт, Д. Блур. Электрические свойства полимеров. Физматлит, М. (2008). 375 с.
- [3] В.А. Мошников, Е.И. Теруков. Основы водородной энергетики. ЛЭТИ, СПб (2011). С. 288.
- [4] И.Ю. Пинус, А.Б. Ярославцев, Е.Н. Насибуллин, В.Г. Сергеев, В.А. Кабанов. *Журн. неорганической химии* **51**, 1035 (2006).
- [5] D.C. Trivedi. *Polyanilines. Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers.* / Ed. H.S. Nalwa. Wiley, Chichester, (1997). V. 2. 505 p.
- [6] T.J. Rivers, T.W. Hudson, C.E. Schmidt. *Adv. Func. Mater.* **12**, 33 (2002).
- [7] T.F. Otero, J.G. Martinez, J. Arias-Pardilla. *Electrochim. Acta.* **84**, 112 (2012).
- [8] B. Wessling. *Synth. Met.* **3**, 143 (1998).
- [9] S. Bhadra, D. Khastgir, N.K. Singha, J.H. Lee. *Prog. Polym.Sci.* **34**, 783 (2009).
- [10] E.M. Genies, A. Boyle, M. Lapkowski, C. Tsintavis. *Synth. Met.* **36**, 139 (1990).
- [11] Ю.Н. Биглова, Р.Б. Салихов, И.Б. Абдрахманов, Т.Р. Салихов, И.Н. Сафаргалин, А.Г. Мустафин. *ФТТ* **59**, 1228 (2017).
- [12] D.D. Borole, U.R. Kapadi, P.P. Mahulikar, D.G. Hundiwale. *Mater. Lett.* **58**, 3816 (2004).
- [13] D.D. Borole, U.R. Kapadi, P.P. Mahulikar, D.G. Hundiwale. *Mater. Lett.* **60**, 2447 (2006).
- [14] И.Л. Кнунянц. Химический энциклопедический словарь. Сов. энциклопедия, М. (1983). 792 с.
- [15] Л. Титце. *Препаративная органическая химия. Реакции и синтезы в практикуме органической химии и научно-исследовательской лаборатории.* Мир, М, (1999). 704 с.
- [16] И.Б. Абдрахманов, А.Г. Мустафин, В.М. Шарафутдинов. *Перегруппировка Кляйзена в ряду ароматических аминов.* Гилем, Уфа. (2014). 168 с.
- [17] T. Higuchi, K.A. Connors. *Adv. Anal. Chem. Instrum.* **4**, 117 (1965).
- [18] L.Y.O. Yang, C.Z. Chang, S.H. Liu, C.G. Wu, S.L. Yau. *J. Amer. Chem. Soc.* **129**, 8067 (2007).
- [19] R.B. Salikhov, A.A. Bunakov, A.N. Lachinov. *Phys. Solid State.* **49**, 1, 185 (2007).
- [20] R.B. Salikhov, A.N. Lachinov, R.G. Rakhmeyev. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **467**, 1, 85 (2007).
- [21] Y.-C. Li, Y.-J. Lin, H.-J. Yeh, T.-C. Wen, L.-M. Huang, Y.-K. Chen, Y.-H. Wang. *Appl. Phys. Lett.* **92**, 093508 (2008).
- [22] H.D. Tran, J.M. D'Arcy, Y. Wang, P.J. Beltramo, V.A. Strong, R.B. Kaner. *J. Mater. Chem.* **21**, 3534 (2011).

Редактор Т.Н. Василевская