

УДК 620.3

*И. Н. Фадейкина, А. Д. Широкова*

## Электрохимический синтез полипарафенилена (ППФ) на различных электродах

*Проведен ряд электрохимических синтезов полипарафенилена (ППФ) из эмульсии бензола в концентрированной серной кислоте на поверхности различных электродов: FTO-стекло, полимерная пленка PET ИТО, графит, медная фольга, стальная фольга, стальная сетка. Процесс синтеза оценивался с помощью циклической вольтамперометрии. Наилучшие результаты были получены на FTO-стекле. Синтезированный полипарафенилен исследован методом ИК-спектроскопии.*

*Ключевые слова: электроактивные полимеры, ЭАП, полипарафенилен, ППФ, циклическая вольтамперометрия, ЦВА, окислительная полимеризация, FTO-стекло.*

### Об авторах

**Фадейкина Ирина Николаевна** – кандидат технических наук, доцент кафедры химии, новых технологий и материалов Государственного университета «Дубна». *E-mail: i.fadeikina@yandex.ru*. 141982, г. Дубна, ул. Университетская, д. 22, кв. 20.

**Широкова Анастасия Дмитриевна** – студентка 4-го курса кафедры химии, новых технологий и материалов Государственного университета «Дубна». *E-mail: nasty307@mail.ru*.

Полипарафенилен относится к классу электроактивных полимеров (*conducting polymers*), представляющих собой полисопряженные  $\pi$ -электронные системы, которые можно обратимо допировать путем инъекции положительного или отрицательного заряда [6]. Допирование, равно как и синтез большинства электроактивных полимеров, проводят как химическим, так и электрохимическим способом, причем в последнем случае можно модифицировать электрод очень тонкими пленками допированного полимера для различных практических и исследовательских целей, таких как разработка и изготовление сенсоров, модифицированных электродов, каталитических систем и т.д. [7]. Физико-химические свойства электрохимически синтезированных полимеров зависят от условий синтеза, поэтому большое значение для дальнейших их исследований и практического применения имеет выбор оптимальных условий. ППФ обладает относительно высокой проводимостью (до 500 См/см при допировании  $AsF_5$ ) и повышенной химической устойчивостью, особенно к кислороду [4].

Кристаллический полипарафенилен нашел применение в различных областях:

- полупроводник в микроэлектронных устройствах;
- катализатор электрохимических окислительных процессах;
- модификатор поверхности электродов;
- для оптимизации зарядноразрядных характеристик полимерных электродов в источниках тока, а также времени переключения электрохромных устройств и датчиков;
- для обеспечения селективности различных полимерных электродных материалов при проведении электрохимических реакций с участием деполяризаторов из объема раствора [3; 5].

ППФ тугоплавкий и нерастворим в обычных органических растворителях. Полипарафенилены, полученные химическими методами, подставляют собой кристаллические порошки от темно-коричневого до черного цвета, не плавящиеся до 530 °С [1; 8]. Они не растворимы в таких типичных растворителях полимеров, как NN-диметилацетамид, NN-диметилформамид, диметилсульфоксид, кипящий дифенил и горячий п-терфенил, однако медленно растворяются, вероятно, вследствие химической реакции, в горячей серной кислоте и в дымящей азотной кислоте [13]. Высокий окислительный потенциал ППФ осложняет

выбор электролита для синтеза и дальнейшего его исследования из-за большой чувствительности этого полимера к влиянию нуклеофильных частиц и электронодонорным свойствам растворителя. Кроме того, известно, что на скорость полимеризации и адгезию продукта к подложке положительное влияние оказывает подкисление среды [4].

Все вышесказанное положило начало систематическим исследованиям, посвященным синтезу и физико-химическим свойствам полипарафенилена (ППФ) [6; 10; 14]. Однако оптимизация условий синтеза до сих пор является не до конца разрешенной проблемой.

### Экспериментальная часть

В работе пленки ППФ на различных типах проводящих подложек синтезировались с помощью электрохимического окисления (рис. 1) 5 мл бензола из 20 мл 96 % раствора  $H_2SO_4$  [4]. Серная кислота является сильной кислотой Бренстеда и протонирует слабые основания, в том числе ароматические углеводороды. Протонирование снижает стабильность бензольного кольца и, следовательно, облегчает протекание анодного синтеза без добавления катализаторов Льюиса. В силу того, что  $H_2SO_4$  и  $C_6H_6$  имеют очень низкую взаимную растворимость, синтез проводился из эмульсии бензола в концентрированной серной кислоте при постоянном перемешивании раствора [7; 11].

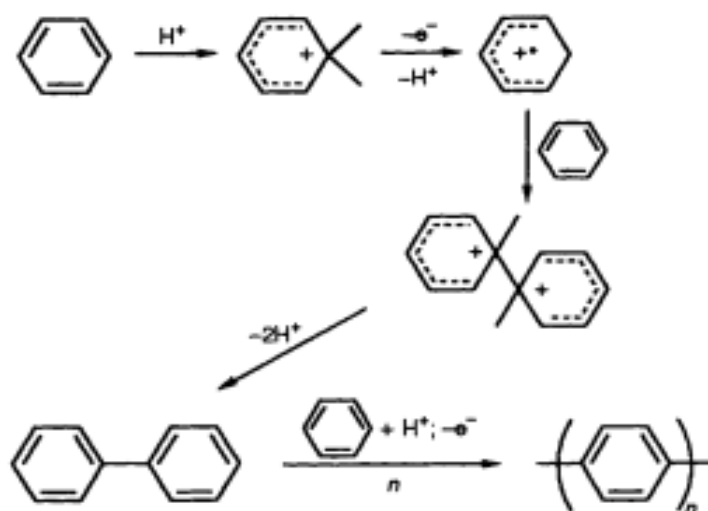


Рис. 1. Механизм катион-радикальной полимеризации ППФ [4]

Синтез проводился на потенциостате *Ellins-30P* в двухэлектродной электрохимической ячейке. Потенциал циклирования подбирался в различных диапазонах напряжений в зависимости от типа подложки.

### Результаты и обсуждение

Используемые электроды (*FTO*-стекло, полимерная пленка *PET ITO*, графит, медная фольга, стальная фольга, стальная сетка) имеют примерно одинаковый уровень удельной проводимости. Типичные циклические вольтамперограммы (ЦВА) полипарафенилена представлены на рис. 2.

На *FTO*-стекле пленка ложилась равномерно. На графике (рис. 2А) видны пики окисления мономера. Осаждение проводили в течение 10 циклов. Диапазон циклирования – 200–1600 мВ.

На графитовом электроде осаждения не происходило, несмотря на хороший уровень передачи заряда. Пики окисления или нарастания пленки полимера на ЦВА отсутствуют (рис. 2Б).

Синтез на стальной фольге сопровождался побочными реакциями растворения металла. Прерывистый характер ЦВА можно объяснить также мешающими поверхностными процессами, например адсорбцион-

ными явлениями или, возможно, образованием оксидной пленки.

На стальной сетке окисление полимера протекало нормально, но формирования полимерной пленки заметно не было из-за особенностей строения поверхности электрода. Циклирование проводилось в диапазоне – 200–1600 мВ.

При синтезе ППФ на электроде в виде *PET ITO* осаждения пленки не происходило, т.к. поверхность этого электрода, сформиро-

ванная горячим прессованием, затрудняла передачу электронов на границе раздела электрод-раствор (рис. 2*Б*).

При синтезе на медной фольге на ЦВА наблюдаются пики окисления мономера и пик, соответствующий нарастанию пленки. Диапазон потенциала пришлось снизить из-за перегрузки по току и проводить осаждение в диапазоне – 200–750 мВ (рис. 2*Г*).

Таким образом, наиболее удачные синтезы прошли на *FTO* и медной фольге.

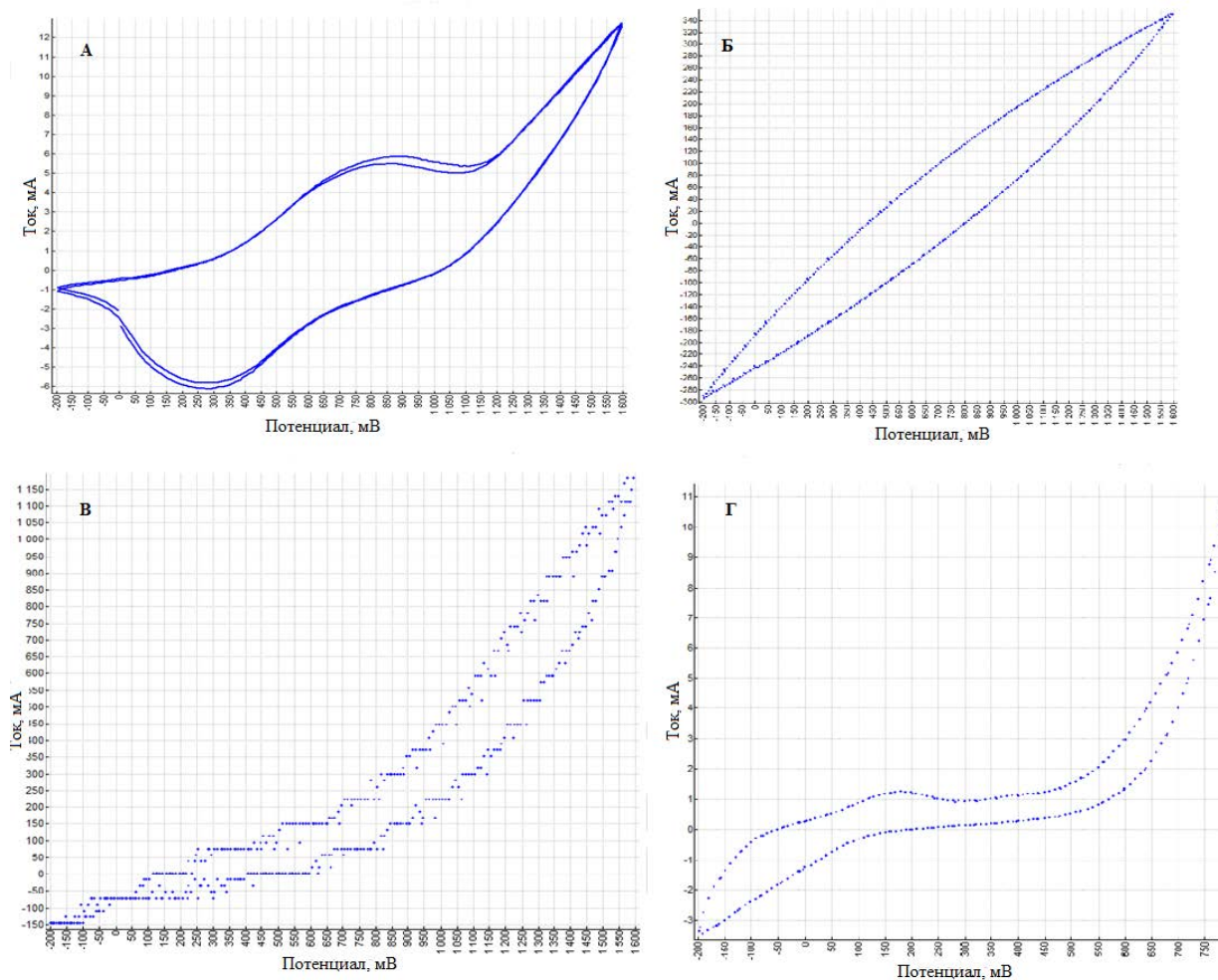


Рис. 2. ЦВА электрохимического синтеза ППФ на различных электродах:

А) *FTO*-стекло; Б) графитовый электрод; В) полимерная пленка *PET ITO*; Г) медная фольга

### Импедансная спектроскопия

Импедансная спектроскопия применяется для исследования границы раздела металлический, металлооксидный или полупроводниковый электрод/электролит, диэлектрических и транспортных свойств ма-

териалов, установления механизма электрохимических реакций, исследования свойств пористых электродов, пассивных поверхностей и топливных элементов, оценки состояния электрохимических батарей и сплошности полимерных покрытий.

Синтезированные пленки полипарафенилена были исследованы с помощью им-

педансной спектроскопии на импедансметре *Elinx Z-1500J* (рис. 3).

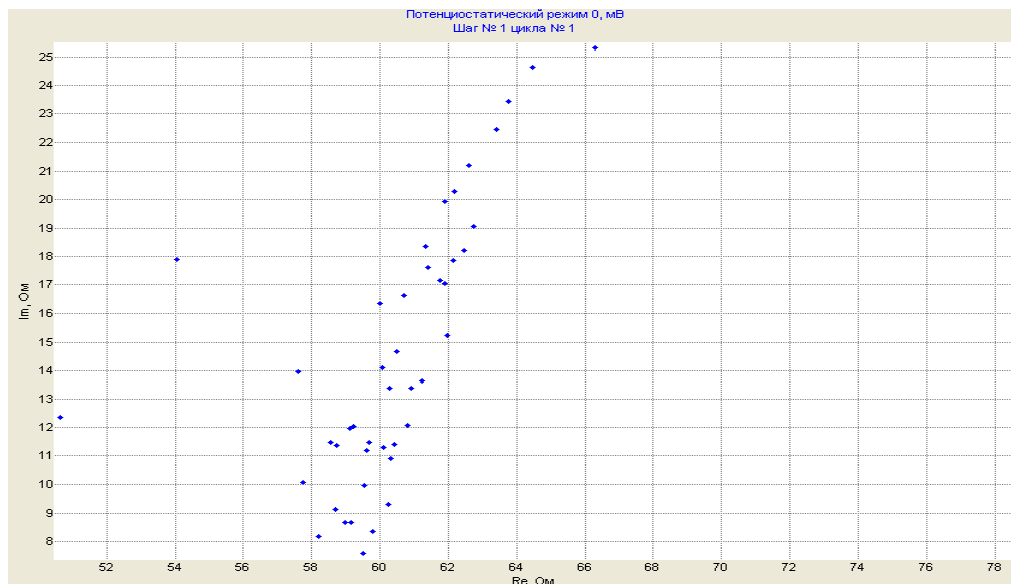


Рис. 3. Импедансный спектр пленки ППФ в зависимости Re от Im

Отсутствие характерного годографа говорит о поведении системы под действием переменного тока как типичного резистора. Полученные данные характеризуются сопротивлением с небольшой дисперсией. Как было указано выше, пленка полипарафенилена проявляет электрохимическую активность, которая не была обнаружена в эксперименте. Предполагается, что это связано с малой толщиной осажденной пленки.

### ИК-спектроскопия

Полученная пленка ППФ была идентифицирована методом ИК-спектроскопии (рис. 4). В литературе описаны структуры ППФ с характерными пиками для окисленной формы  $1600\text{ см}^{-1}$  и  $800\text{ см}^{-1}$  [11] и восстановленной формы  $1350\text{--}1450\text{ см}^{-1}$  и  $844\text{ см}^{-1}$  [9]. Предполагается, что в полученном образце форма полимера полуокисленная, из-за чего наблюдается смещение характерных пиков. Предположение требует дальнейшего подтверждения с помощью других методов.

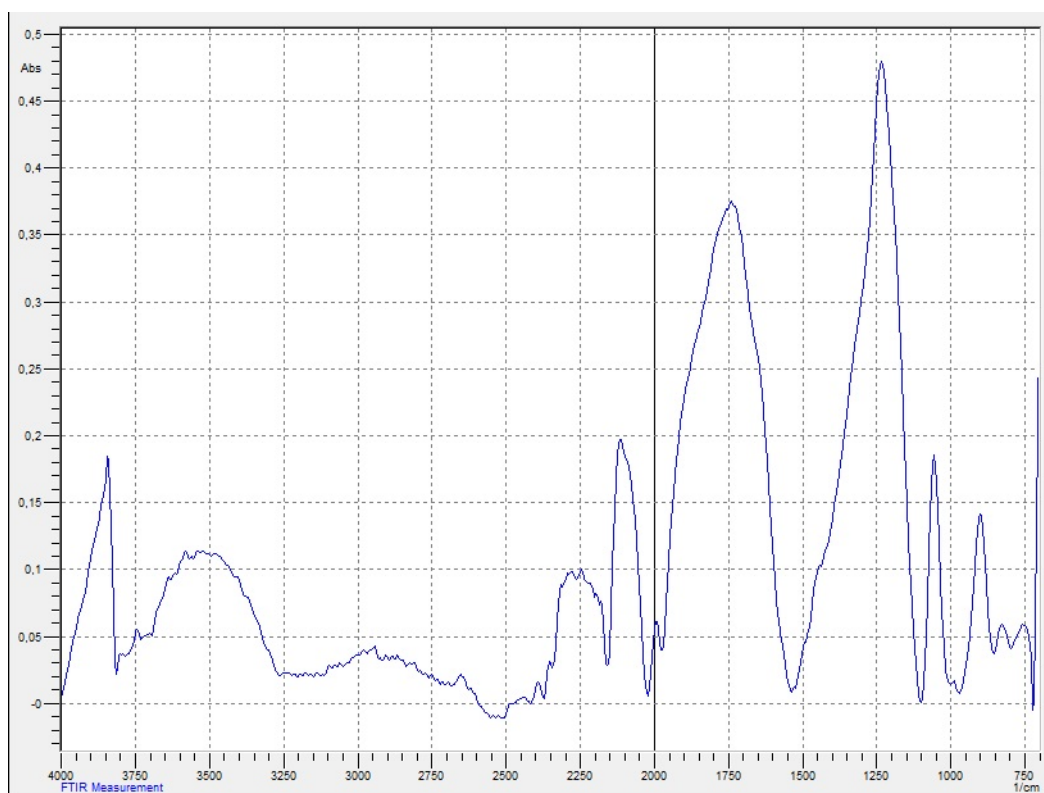


Рис. 4. ИК-спектр синтезированной пленки ППФ

### Заключение

Синтез и изучение новых проводящих полимерных соединений – сравнительно молодое и прогрессирующее направление исследований, находящееся на стыке различных областей химии (координационная химия, электрохимия, органическая химия, катализ, химия твердого тела) и физики (теория проводимости, физика твердого тела, оптика). Современное состояние данного научного направления можно охарактеризовать как период интенсивного накопления информации о новых полимерных материалах, их свойствах и способах применения, период создания модельных устройств [6]. Решение возникающих вопросов, касающихся в первую очередь синтеза и характеристики электроактивных полимерных материалов, в дальнейшем может привести к появлению на их основе принципиально новых промышленных каталитических, электронных и оптоэлектронных систем [2]. В случае исследований, связанных с изучением свойств ППФ, в будущем следует обратить внимание на влияние толщины осажденной пленки на электроактивные свойства. Наиболее удобными и перспективными

методами исследования таких материалов являются циклическая вольтамперометрия и импедансная спектроскопия. Важно продолжать работу по поиску замены традиционным платиновым электродам, используемых для синтеза электроактивных полимеров.

### Библиографический список

1. Бюллер К.-У. Тепло- и термостойкие полимеры / пер. с нем.; под ред. Я.С. Выгодского. М.: Химия, 1984. 1056 с.
2. Криков В.С., Колмакова Л.А. Электропроводящие полимерные материалы. М.: 1984. 288 с.
3. Михайлин Д.А. Электропроводящие полимеры и их применение // Полимерные материалы. 2001. № 9(28). С. 2–4.
4. Писаревская Е.Ю. Электросинтез полипарафенилена и поли-о-фенилена и их электродное поведение: автореф. дис. ... канд. хим. наук. М., 1992. 19 с.
5. Применение проводящих полимеров [Электронный ресурс] // Учебно-научный центр Бионаноскопия: официальный сайт. URL: <http://www.nanoscopy.org/tutorial/onlinetest/polymer/4.htm>. Режим доступа: свободный (дата обращения 21.11.2015).

6. Тарасевич М.Р., Орлов С.Б., Школьников Е.И. Электрохимия полимеров. М.: Наука, 1990. С. 146–153.

7. Тимонов А.М., Васильева С.В. Электронная проводимость полимерных соединений // Соровский образовательный журнал. 2000. Т. 6, № 3. С. 33–39.

8. Фрейзер А.Г. Высокотермостойкие полимеры. М.: Химия, 1971. С. 290.

9. Dejan Raković. IR spectra and structure of poly(p-phenylene) – a theoretical study // Solid State Communications. 1982. V. 43, Iss. 2, July. P. 127–129.

10. Inzelt G. [et al.]. Conducting Polymers. A New Era in Electrochemistry. Springer, 2010. 282 p.

11. Kowalski J., Płoszyn'ska J., Sobkowiak A. Electrochemical synthesis of poly(paraphenylene) on platinum electrode in glacial acetic acid–sulfuric acid solvent // Synthetic Metals. 2002. V. 130. P. 149–153.

12. Phani K.L.N., Pitchumani S., Ravichandran S., Tamil Selvan S. and Bharathey S. Microemulsion-based Electrosynthesis of Polyparaphenylene. // J. Chem. Soc., chem. commun. 1993. P. 179–181.

13. Skotheim T.A., Reynolds J.R. Conjugated polymers theory, syntheses, properties and characterization. CRC Press Taylor & Francis Group, 2007. P. 1692.

14. Skotheim T.A. Handbook of Conducting Polymers. Second Edition. 1997. P. 1120.

---

*Поступила в редакцию  
28.10.2016*