

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ имени
М.В.ЛОМОНОСОВА»

ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

КАФЕДРА ФИЗИКИ ПОЛИМЕРОВ И КРИСТАЛЛОВ

БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА

«ОПТИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРОХРОМНЫЕ СВОЙСТВА
ТРИФЕНИЛАМИНОСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИИМИДОВ»

Выполнил студент

417 группы:

Гамов Артемий Львович

Научные руководители:

д.ф.-м.н., проф. Махаева Е.Е.

д.х.н., в.н.с. Кештов М.Л.

Допущен к защите _____

Зав. кафедрой _____

Москва

2015

Содержание.

Введение.	3
1. Обзор литературы.	
1.1 Электрохромные материалы.	4
1.2 Основные характеристики.	5
1.3 Мультиэлектрохромные вещества.	6
2. Экспериментальная часть.	
2.1 Методика получения электрохромных пленок.	10
2.2 Методы измерения и измерительные приборы.	11
2.3 Исследование образцов.	17
Заключение.	28
3. Список литературы.	29

ВВЕДЕНИЕ

Электрохромные материалы, благодаря способности менять светопропускаемость в оптическом диапазоне, могут применяться в умных стеклах и дисплеях.

Умные стекла на основе электрохромных материалов – активно развивающаяся тема. Концепция изменяемой светопропускаемости привлекательна, потому что способна сократить расход электроэнергии на кондиционирование.

Несколько компаний в мире занимаются разработкой и производством стеклянных панелей, которые могут менять степень светопропускания. Технология, основанная на неорганических электрохромных соединениях, отличается дороговизной за счет трудоемкости напыления слоев. Высокая стоимость тормозит повсеместное распространение таких стекол. В качестве электрохромных соединений используются также органические вещества, в частности полимеры. Наиболее коммерциализирован виологен (4,4'-bipyridine) [1]. Применение органических веществ уменьшает стоимость, но при этом также уменьшает срок службы, добавляет чувствительность к атмосферному кислороду. Поэтому активно ведутся разработки в области улучшения статики и динамики характеристик уже известных электрохромных материалов.

В настоящий момент достоверно предсказать электрохромные свойства полимеров не представляется возможным, поэтому экспериментальное изучение свойств новых полимеров важно с научной точки зрения.

Цель работы – исследовать электрохромные свойства новых полиимидов. Основные методы исследования – это циклическая вольтамперометрия и спектрофотометрия полимерных пленок.

1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1. Электрохромные материалы.

Электрохромные материалы – это материалы, которые при протекании электрохимической реакции устойчиво и обратимо меняют цвет. Явление изменения коэффициента прохождения и отражения, связанное с окислительно-восстановительными реакциями, называется электрохромизмом.

Из всех возможных применений электрохромных материалов наибольшее внимание уделяется перспективе создания на их основе «умных окон» - устройств с управляемой оптической плотностью.



Рисунок 1- Принципиальная схема электрохромного «умного окна».

На рис. 1 показана принципиальная схема электрохромного «умного окна». Ячейка состоит из 2 электроактивных слоев, нанесенных на проводящее ITO-стекло, разделенных между собой жидким или гель-электролитом.

1.2. Основные характеристики.

Основные характеристики электрохромных материалов.

1. Энергии уровней ВЗМО (высшая занятая молекулярная орбиталь) и НВМО (низшая вакантная молекулярная орбиталь).

Уровни ВЗМО и НВМО соответствуют валентной зоне и зоне проводимости у кристаллов соответственно. С той разницей, что у исследуемых в данной работе полимеров отсутствует периодическая структура, поэтому зоны не образуются. От энергии уровней зависит спектр поглощения и электрохимические свойства.

2. $E_{1/2}$ – Потенциал на полувысоте пика тока. Стандартная характеристика пика окисления-восстановления. Из $E_{1/2}$ можно вычислить энергию уровня ВЗМО, используя измеренные значения $E_{1/2}$ и $E^{ВЗМО}$, для ферроцена.

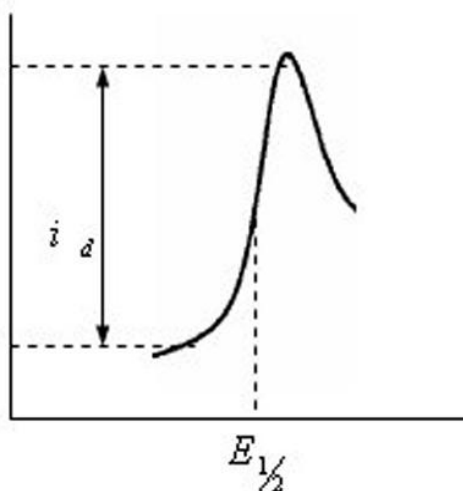


Рисунок 2 - Схематическое изображение вольтамперного пика.

3. Спектры поглощения в неокрашенном и окрашенном состоянии.

Спектр поглощения представляет собой зависимость D (оптической плотности) от длины волны.

$$D = \log \frac{1}{T}, \quad T - \text{коэффициент пропускания.}$$

4. Контраст – изменение пропускания на длине волны максимального поглощения в окрашенном и неокрашенном состоянии.

Контраст сильно зависит от толщины пленки. Обычно по мере увеличения толщины контраст увеличивается и, начиная с определенной толщины, начинает уменьшаться.

5. Скорость переключения – скорость достижения 90% поглощения при подаче ступенчатого напряжения. На скорость переключения влияют скорости протекания окислительно-восстановительных реакций, скорости переноса зарядов.

6. Стабильность характеризует насколько окрашивание/обесцвечивание обратимо. Обычно выражается в потере контраста после последовательных окрашиваний/обесцвечиваний под действием подаваемого прямоугольного потенциала.

1.3. Мультиэлектрохромные вещества.

Электрохромное устройство может иметь не только одно состояние. Возможно наличие двух и более цветов окрашивания, при этом такое вещество называется мультиэлектрохромным [2].

Недавно был получен ряд анодно-катодных электрохромных проводящих полимеров с виологеновыми фрагментами в боковой цепи с целью кооперативного улучшения контрастности и разнообразия цветовой настройки [3-6]. Метод полезен, когда из электрохромных материалов не удается образовать однородную смесь. Например, трудно приготовить гомогенную пленку, состоящую из нейтрального поли-3,4-этилендиокситиофена (ПЭДОТ) и положительно заряженной 4,4'-

дизамещенной бипиридиловой соли, из-за фазового расслоения. Delongchamp с сотрудниками успешно разрешили эту проблему путем послойного приготовления ПЭДОТ - поливиологеновых электрохромных пленок [7]. Однако, этот метод обладает существенным недостатком, связанным с трудностью воспроизводимости свойств поверхности для формирования многослойной пленки и неизбежностью образования ловушек заряда на стыке слоев. При сопоставлении описанных выше методов становится очевидным, что в первом из них невозможно достичь высокой плотности электрохромов из-за кристаллизации, фазового расслоения и образования градиента концентрации; во втором случае ценные физические свойства сохраняются, но квантовый выход заметно уменьшается.

Для преодоления вышеуказанных недостатков и дальнейшего улучшения электрохромных характеристик были разработаны анодно-катодные комплементарные электрохромные полимеры путем введения виологеновых и триариламиновых (ТАА) структур в основную цепь макромолекул. Такие электрохромные полимеры имеют ряд преимуществ, поскольку появляется возможность создания максимально высокой концентрации электроактивных центров в полимерной матрице без кристаллизации, фазового расслоения, образования градиента концентрации и уменьшения квантового выхода.

Виологеновые структуры (ВС) являются одним из подходящих электрохромов катодного типа, так как они обладают высокой термической и электрохромной стабильностью, имеют три различных состояниях (рис. 3) - дикатион V^{++} , катион-радикал V^{*+} и нейтральная форма V_0 , и обладают широкими возможностями модификации с целью расширения диапазона полезных эксплуатационных свойств электрохромов [8]. Цвет ВС может меняться в зависимости от заместителей у атомов азота. Состояние V^{++} с алкильными и арильными заместителями обычно бесцветное, состояние V^{*+}

синее или зеленое. При восстановлении до V^0 цвет меняется до красно-коричневого или ярко-красного соответственно [9,10].

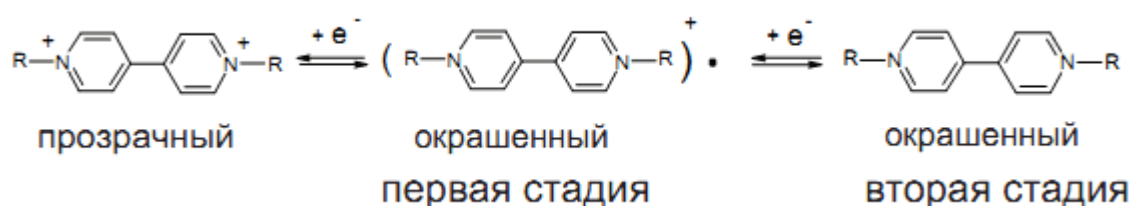


Рисунок 3- Схема двухэтапного восстановления поливиологенов.

Триариламины образуют стабильные катион-радикалы с высокой подвижностью заряда, большим временем жизни, что делает их привлекательными электрохромными строительными блоками анодного типа. При окислении пик поглощения при 740нм или 1000нм [11-18].

Карбазол – еще один хорошо известный полупроводник p-типа и люминисцирующий блок. Карбазольные группы, содержащиеся в основной или боковой цепи полимеров, за счет взаимодействия объемных бензольных колец уменьшают водородные связи между полиимидными группами и уменьшает эффективность упаковки цепей [12].

Виологен содержащие полиимиды термически стабильны. Однако жесткость цепи, сильные водородные связи и высокие значения T_g , ограничивают их растворимость. Введение объемистых триарилиминовых звеньев в ароматические полиимиды способствует не только увеличению растворимости без потери термической стабильности, но также придает полимерам дырочно-транспортные и мультиэлектрохромные свойства.

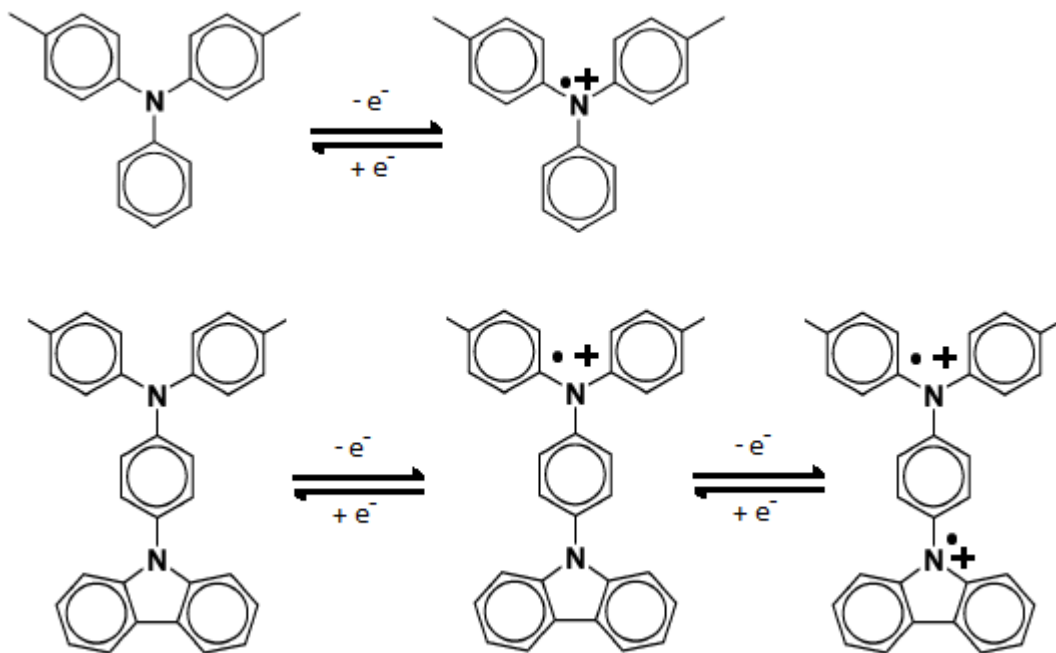


Рисунок 4- Схема окислительно-восстановительных реакций трифениламина и карбазолилтрифениламина.[12]

Поскольку, окислительно-восстановительные потенциалы ВС и ТАА не перекрываются, их комплементарное действие приводит к увеличению контрастности и разнообразным электрохромным цветам, по сравнению с индивидуальными.

Исходя из вышенаписанного, было решено исследовать полимеры, содержащие в своей цепи виологеновые и карбазолилтрифениламиновые звенья. Можно предположить, что они будут обладать стабильными мультихромными свойствами, однородностью и высокой концентрацией электрохромных звеньев. Для исследования электрохромных и оптических свойств полимеров проводятся измерения методом циклической вольтамперометрии и спектрофотометрии в неокрашенном и окрашенном состоянии.

1. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1.1. Методика получения электрохромных пленок

Полиимиды были синтезированы и охарактеризованы в ИНЭОС РАН д.х.н., в.н.с. Кештовым М.Л.

Растворы полимеров наносились на ITO-подложку из растворов *n*-метилпирролидона (NMP) и диметилформамида (DMFA). ITO подложка – это стекло с напыленным тонким (порядка 200нм) слоем оксида индия-олова. Оксид индия-олова представляет собой твердый раствор оксидов индия(III) 90% и олова(IV) 10%. Является полупроводником с большой шириной запрещенной зоны, поэтому прозрачен в оптическом диапазоне.

Пленки получались 2 методами:

1. **Спинкоутинг.** ITO стекло закреплялось на вращающейся подставке. После нанесения раствора полимера подставка вращалась. Раствор равномерно распределяется по поверхности. При этом получается качественная пленка, однородная. Толщину пленки можно регулировать, выбирая скорость вращения. Важную роль играет адгезия к ITO стеклу и вязкость раствора. Если эти параметры у раствора полимера имеют низкие значения, даже на минимальной скорости толщина получаемой пленки недостаточна для измерений. В этом случае применяется следующий метод.
2. **Полив.** Раствор полимера наносят на ITO подложку, равномерно распределяют по поверхности. После этого ставят в вакуумный шкаф, где растворитель испаряется, и на подложке остается пленка полимера. После этого образец дополнительно сушится под горячим феном, чтобы убрать остатки растворителя. Полученные таким образом пленки обладают худшими качествами, меньшей однородностью, большой толщиной.

2.2. Методы измерения и измерительные приборы.

Циклическая вольтамперометрия.

Исследование электрохромного вещества невозможно без электрохимического анализа. В основе анализа лежат явления, протекающие в области электрода. Самое важное в этом процессе - это окислительно-восстановительные реакции, происходящие в исследуемом образце. Параллельно им могут протекать побочные реакции такие как: электролиз электролита, реакции в которых участвует само вещество электрода, взаимодействие с атмосферным кислородом.

В работе используется метод циклической вольтамперометрии – вольтамперные характеристики образца снимаются с циклическим приложением возрастающего/спадающего потенциала. Для измерений используется стандартная трехэлектродная схема (Рис.5).

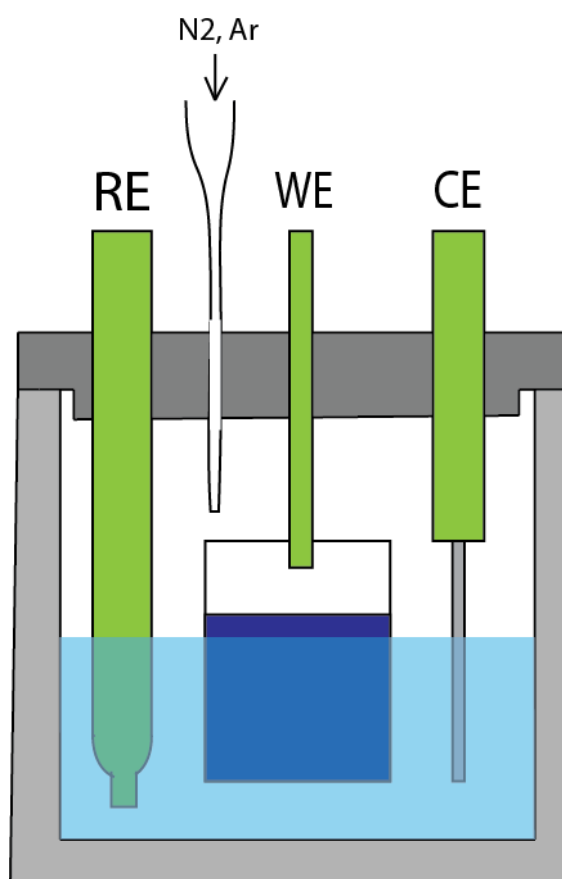


Рисунок 5 - Схематическое изображение трехэлектродной ячейки. WE-рабочий электрод, RE-электрод сравнения, CE- противоэлектрод.

Раствор электролита служит для переноса ионов. Электролиз растворителя определяет границы рабочего напряжения.

Рабочий электрод представляет собой ITO стекло с нанесенной полимерной пленкой. На этом электроде под действием приложенного напряжения происходит окисление или восстановление вещества. При этом полимерная цепь меняет свой заряд и противоионы либо выходят, либо входят в пленку. В этом движении кроме противоионов самого полимера (если они имеются) участвуют ионы электролита.

Движения ионов, то есть протекание тока, происходит между рабочим электродом и противоэлектродом. Противоэлектрод изготавливается из инертного металла с высокой проводимостью. Инертность необходима, чтобы не возникало побочных реакций.

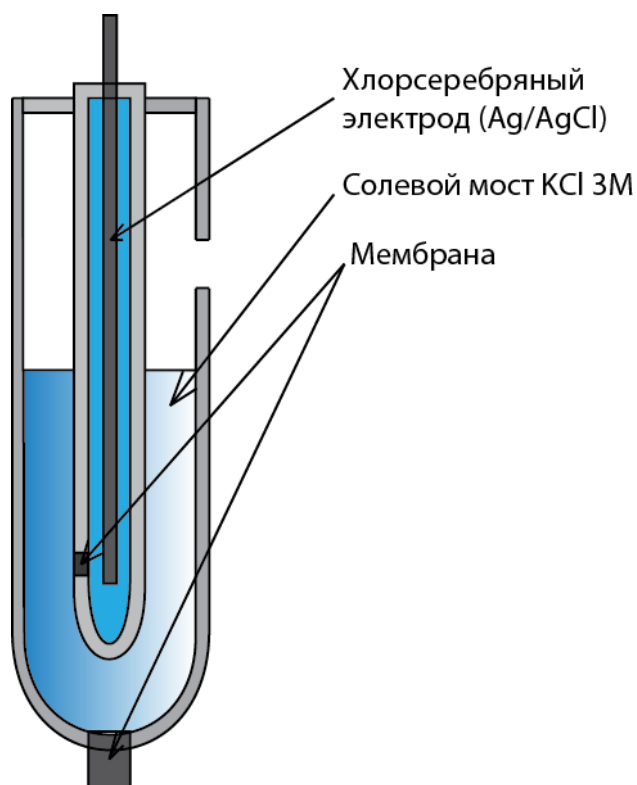


Рисунок 6 - Схематическое изображение электрода сравнения.

Электрод сравнения нужен для точного измерения потенциала. При снятии вольтамперограммы на нем происходит окислительно-восстановительная реакция, потенциал которой точно известен и не меняется в ходе измерения (Рис.6). Потенциал рабочего электрода измеряется относительно электрода сравнения. Мембрана нужна, для пространственного разделения реакций на электродах. Солевой мосток нужен для работы не в водных растворах электролитов[19].

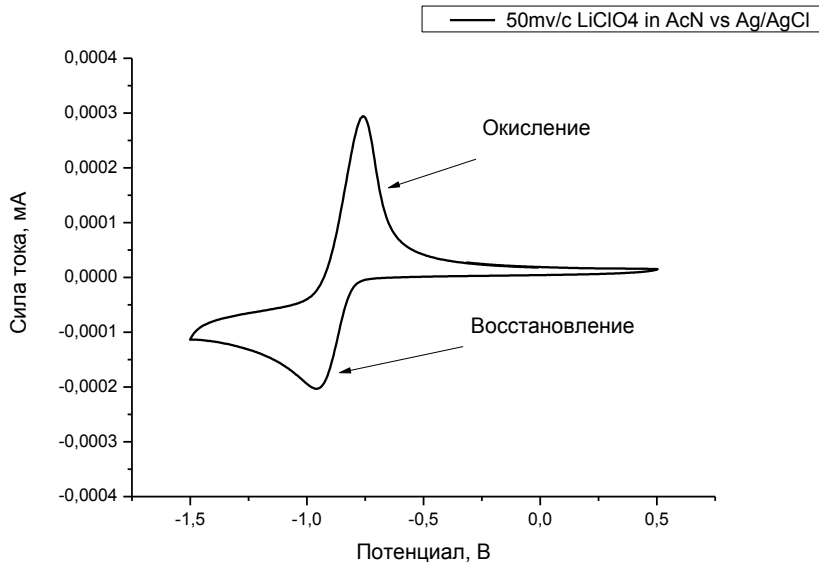


Рисунок 7 - Типичный вид кривой циклической вольтамперометрии.

В пиках восстановления исследуемые вещества принимают электроны, а в пиках окисления – отдают. При этом, для протекания процессов окисления/восстановления нужно преодолеть потенциальный барьер, что возможно только с приложением определенного внешнего потенциала.

Сила тока, протекающего через рабочий электрод, определяется скоростью, с которой электрохромное вещество отдает или принимает электроны. Из условия электронейтральности следует, что одновременно с электронами полимер отдает или принимает противоионы.

Таким образом, величина силы тока является функцией трех скоростей.

Транспорт зарядов ограничивается:

- 1) Скоростью транспорта зарядов в объеме электрохромного материала;
- 2) Скоростью транспорта зарядов на границе раздела электрод-электролит;

Транспорт ионов, который так же называется массопереносом, ограничивается:

3) Скоростью, с которой ионы проникают вглубь пленки и выходят из нее.

Все 3 скорости очень важны. Лимитирующей стадией является наиболее медленная. Большая ширина пика говорит об осложненном транспорте зарядов, лучше разрешенный пик указывает на лучший транспорт зарядов, а также лучшие электрохромные свойства.

Чтобы исключить побочные реакции с атмосферным кислородом, все измерения проводились под непрерывным потоком инертного газа N_2 или Ar.

По умолчанию скорость развертки для циклических вольтамперограмм в данной работе составляла 50 мВ/с. Относительно быстрая развертка потенциала позволяет изучать кинетику и механизм электродных процессов с участием ионов.

Спектрофотометрия.

Электрохромизм – это изменение светопропускания в оптическом диапазоне под действием электрического напряжения. Поэтому одновременно с вольтамперометрическими измерениями нужно проводить спектрофотометрические исследования, чтобы зафиксировать изменение спектра поглощения.

Спектрофотометр закрепляется таким образом, чтобы пучок света проходил сквозь кювету, раствор электролита и рабочий образец на прозрачном электроде.

Измерительные приборы:

1. Спектрометр USB-UV-VIS 2000 (диапазон приёма 200-1100нм) с галогенной лампой HL-2000-CAL Radiometric Calibration Standard (диапазон излучения 300-1050 нм) (Ocean Optics, США).
2. Потенциостат μ Autolab (Autolab, производство Голландия/Польша) Максимальный ток на выходе: 80 мА, 7 диапазонов тока (10 нА-10 мА). Максимальная погрешность измерения: 0,2% от тока или 0,2% от диапазона тока. Максимальное напряжение: ± 5 В; разрешение потенциала: 150 мкВ; максимальная погрешность: 1 мВ.
3. Спектрофотометр. UV-3600 shimadzu uv-vis-nir spectrophotometer.
4. Рабочий электрод – ИТО-стекло с полиимидной пленкой.
5. Противозлектрод – платиновая проволока.
6. Электрод сравнения – хлорсеребряный электрод сравнения (Ag/AgCl).
7. Спектры ЯМР ^1H и ЯМР ^{13}C исходных соединений и полимеров записывали на спектрометре “Bruker AMX-400” с рабочей частотой 400.13 и 100. 62 МГц соответственно.
8. ИК- спектры регистрировали с помощью ИК- Фурье спектрометра “Perkin - Elmer 1720-X”.

2.3. Исследование образцов.

Для получения новых электрохромных полиимидов анодно-катодного типа были синтезированы ароматические диамины и диангидрид, содержащие бипиридиновые, виологеновые и трифениламинные группы соответственно (схема 1). Состав и строение промежуточных соединений и целевых продуктов I-III было подтверждено данными элементного анализа, спектроскопии ИК и ЯМР. В частности, в ИК-спектрах соединений II и III в области $3300-3500\text{см}^{-1}$ присутствуют полосы, характерные для аминогрупп. Взаимодействием эквимолярного количества диангидрида I с ароматическими диаминами II и III в условиях высокотемпературной поликонденсации было получено два новых полиимиды PI и PII согласно схеме 1.

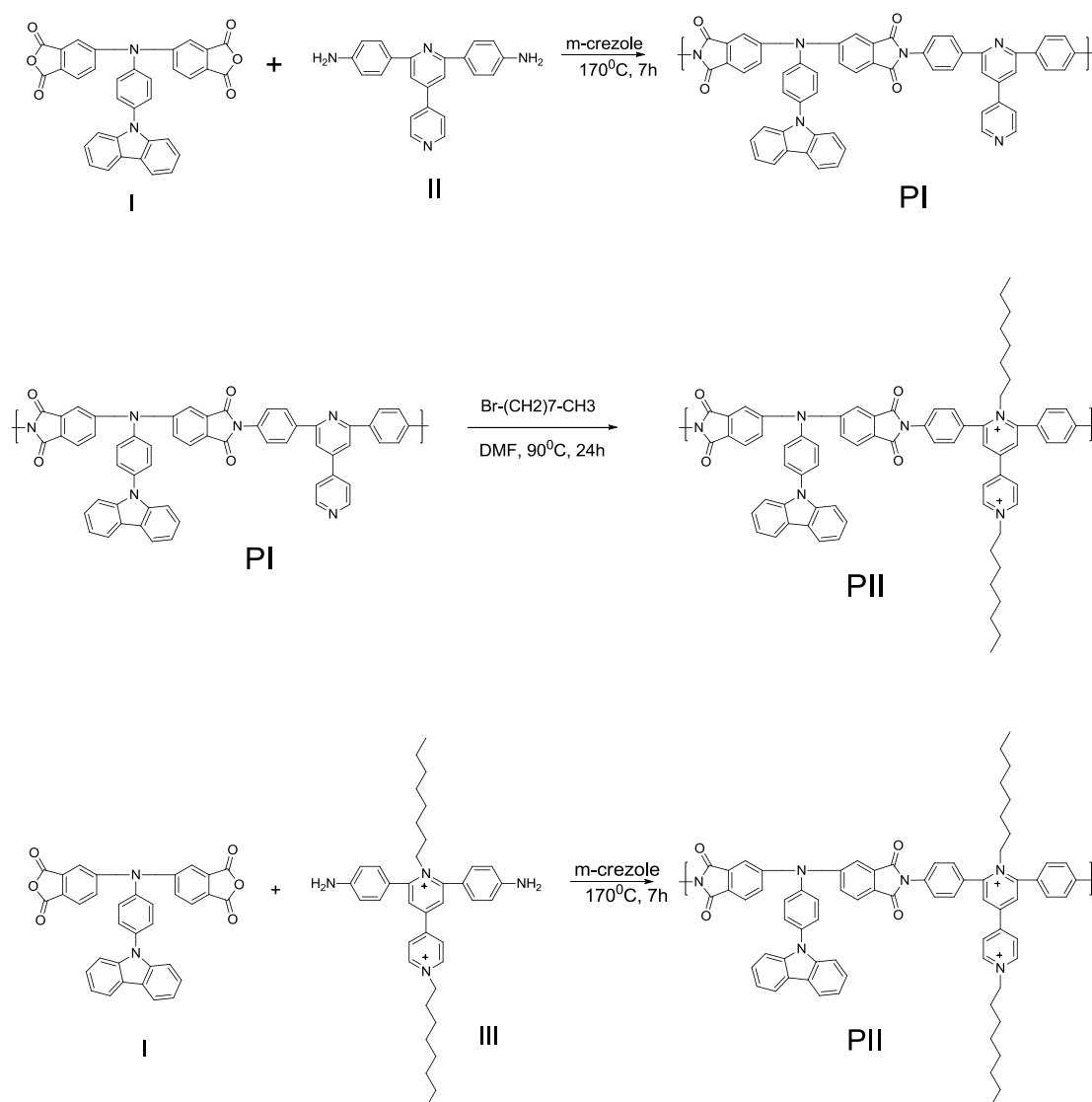


Схема 1 - Схемы получения полимеров.

Синтез полиимидов проводили в *m*-крезоле при 170°C в течение 7 ч. Процесс протекал в гомогенных условиях, что позволило получить полимеры с относительно высокой приведенной вязкостью растворов ($\eta_{\text{прв}}=1.2-1.4$ дл/г). Строение полимеров подтверждено данными спектроскопии ИК и ПМР. В частности, в ИК-спектрах полимеров присутствуют полосы поглощения с максимумами в области 1495 см⁻¹, характерные для валентных колебаний связей C-N, а в интервале 3300-3500см⁻¹ отсутствуют сигналы, относящиеся к группам NH₂. В ПМР спектрах полимеров в интервале 7-8 и 8-9 м.д имеются широкие сигналы, относящиеся к ароматическим протонам и пиридиновым кольцам соответственно. Большие хим.

сдвиги соответствуют протонам при положительно заряженном атоме азота. В области $\delta = 3-5$ м.д. отсутствуют сигналы, характерные для аминогрупп, что указывает на образование полимера и свидетельствует о низкой концентрации концевых групп.

Оптические свойства полиимидов были исследованы с помощью ультрафиолетовой и видимой спектроскопии, результаты которых приведены в табл. 2. Спектры поглощения полиимида РII в растворе и в тонкой пленке показаны на рисунке 8.

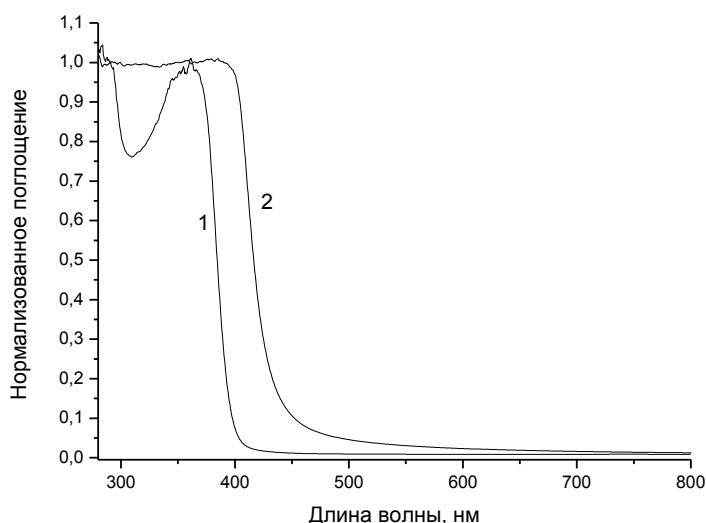


Рисунок 8 - Спектры поглощения полиимида РII в растворе N-МП (1) и тонкой пленке (2).

Электрохимические свойства полиимидов были исследованы с помощью циклической вольтамперометрии. Результаты электрохимических исследований приведены в табл. 2, а соответствующие циклические вольтамперограммы приведены на рис. 9,10,11.

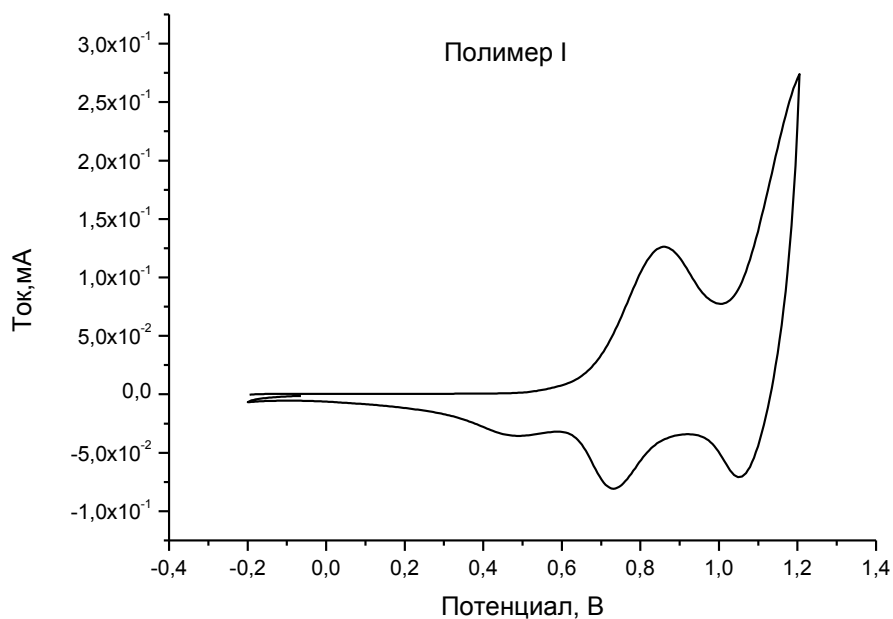


Рисунок 9 - Циклическая вольтамперограмма PI в ацетонитриле, содержащем 0.1M лития перхлората (относительно Ag/AgCl) в положительной области. Скорость 50 мВ/с.

Полимер PII проявляет две обратимые окислительно-восстановительные пары при $E_{1/2}=0.78$, $E_{1/2}=1.16$ эВ, соответствующие последовательному удалению электрона от атома азота, относящиеся к стабильному катион-радикалу R_1 и дикатион-радикалу R_2 при окислении, и две обратимые окислительно-восстановительные пары $E_{1/2}=-0,91$ эВ и $E_{1/2}=-1,10$ эВ, относящиеся к виологеновым элементам V^1 и V^0 , при скане восстановления в ацетонитриле.

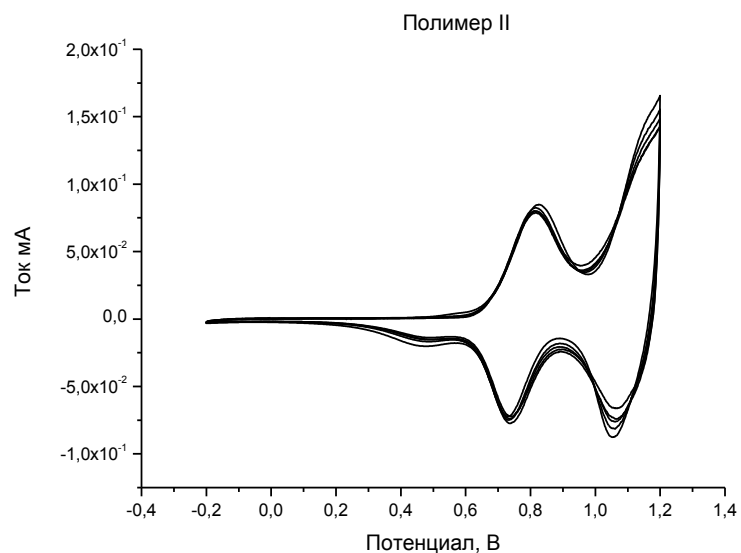


Рисунок 10 - Циклическая вольтамперограмма РII в ацетонитриле с 0.1 М лития перхлората (относительно Ag/AgCl) в положительной области. Скорость 50 мВ/с.

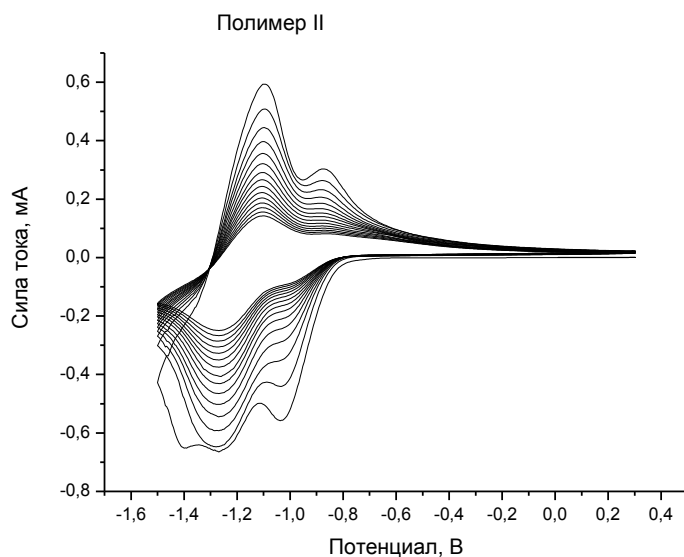


Рисунок 11 - Циклическая вольтамперограмма РII в ацетонитриле с 0.1 М тетрабутиламмония перхлората (относительно Ag/AgCl) в отрицательной области. Скорость 50 мВ/с.

Ширину запрещенной зоны, ВЗМО и НВМО полимеров определяли из $E_{1/2}$ и $\lambda_{нач}^{abc}$ (табл.2). $E_{1/2}$ определяли из цикла окисления на вольтамперограмме, $\lambda_{нач}^{abc}$ определяли из спектра поглощения пленки.

$$E^{opt} = 1240 / \lambda_{начало}$$

В частности, для полимера II

$$E^{ВЗМО} = E_{Fc/Fc+вак} - E_{1/2}^{ок} + E_{1/2, Fc/Fc+} = -5.25 \text{ эВ},$$

где $E_{Fc/Fc+вак} = -4.8 \text{ эВ}$ (ВЗМО $(Fc/Fc+)$ стандарт в вакууме для ферроцена).

$E^{ок} = 0.8 \text{ эВ}$ (полимер II), $E_{1/2, Fc/Fc+} = 0.33 \text{ эВ}$ (внешний редокс стандарт ферроцена в ацетонитриле).

$$E^{ВЗМО} + E_{запр.зоны} = E^{НВМО}$$

Полимер	$E_{1/2}(1)$, В	$E_{1/2}(2)$, В	$E_{1/2}(3)$, В	$E_{1/2}(4)$, В	$\lambda_{начало}$, нм	$E_{запр.зоны}$, эВ	ВЗМО, эВ	НВМО, эВ
PI	0.78	1,12			440	2,82	-5,25	-2,43
PII	0,73	1,08	-0,91	-1,10	433	2,86	-5,20	-2,34

Таблица 2. Оптические и электрохимические свойства полимеров.

Электрохромные свойства тонких пленок изучали с помощью оптички прозрачного тонкослойного электрода, соединенного со спектрометром. Типичные электрохромные спектры поглощения полимера I, записанные при различных потенциалах, приведены на рис. 12. Когда приложенное напряжение поднимается от 0 В до 1.1 В, появляется пик поглощения при 720 нм, который увеличивается постепенно по мере роста потенциала. (Удостовериться в наличии или отсутствие пика при длине волны более 800 нм невозможно в силу ограничений используемой аппаратуры) В работе [12] соединения, содержащие карбазолотрифениламин, имеют при окислении пик при 740нм или 1000нм. Поэтому новый сигнал можно приписывать

катион-радикалам карбазолотрифениламина, цвет пленки меняется от первоначально бледно-желтого до серого и темно-синего. При нулевом потенциале полимер обратимо обесцвечивается.

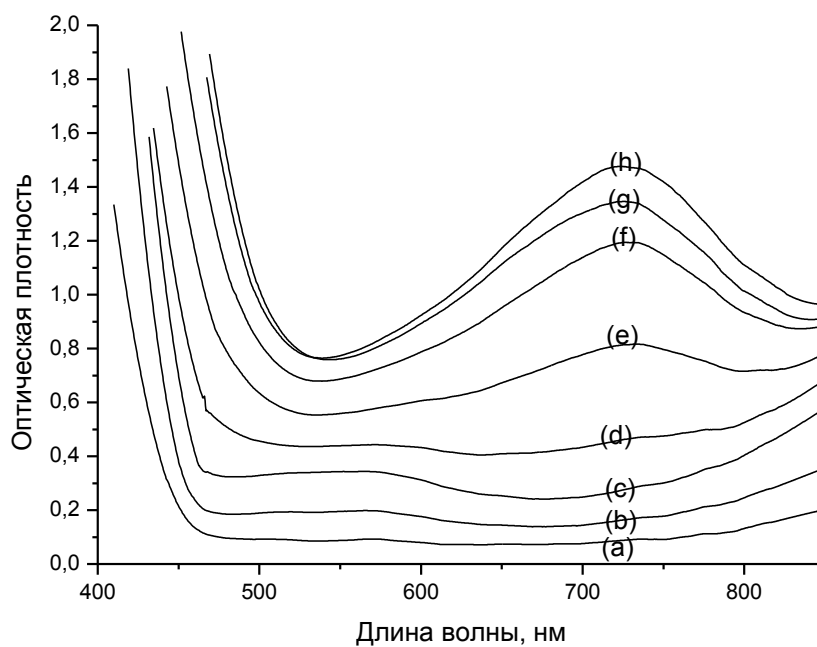


Рисунок 12 - Спектр поглощения полиимида PI при окислении.

($a=0,7V$; $b=0,75V$; $c=0,8V$ $d=0,85V$; $e=0,9V$; $f=0,95V$; $g=1V$; $h=1,1V$)

Реакция окисления полимера PI:

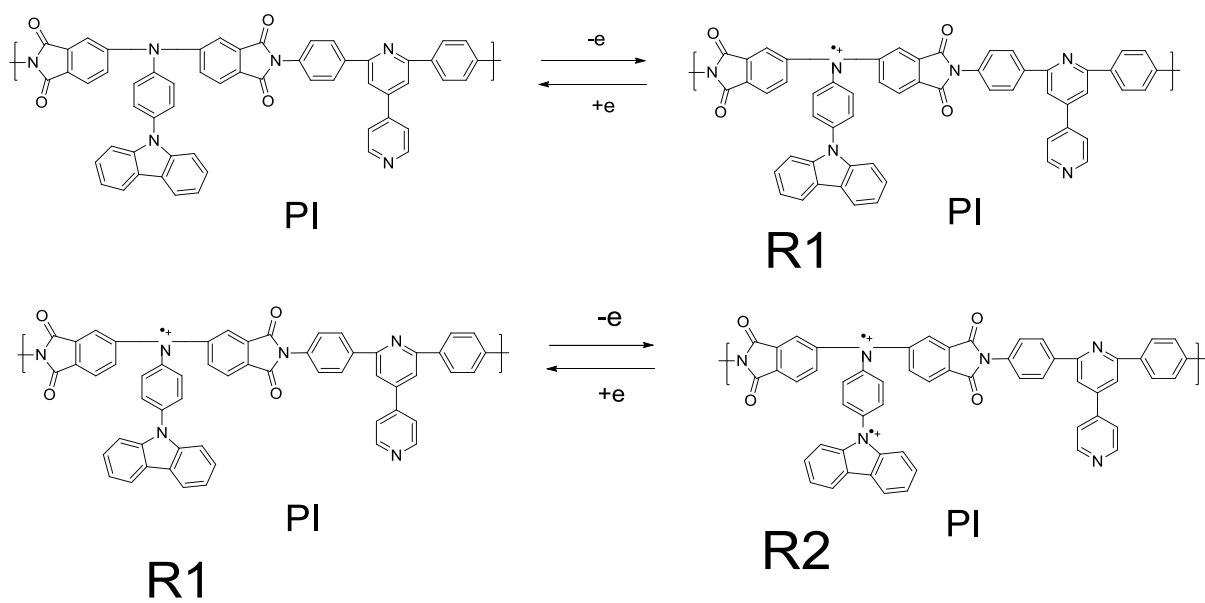


Рисунок 13 - Схема окисления полимера PI.

Трифениламиновые группы при приложении положительного напряжения имеют тот же механизм окисления, как и в полимере I. Но благодаря виологеновым группам приобретают электрохромные свойства при приложении отрицательного напряжения. При уменьшении потенциала от 0В до -1.4В полимер II восстанавливается до окрашенных катион радикала V^1 и нейтральной формы V^0 и обесцвечивается при нулевом потенциале, окисляясь обратно до дикатиона V^2 .

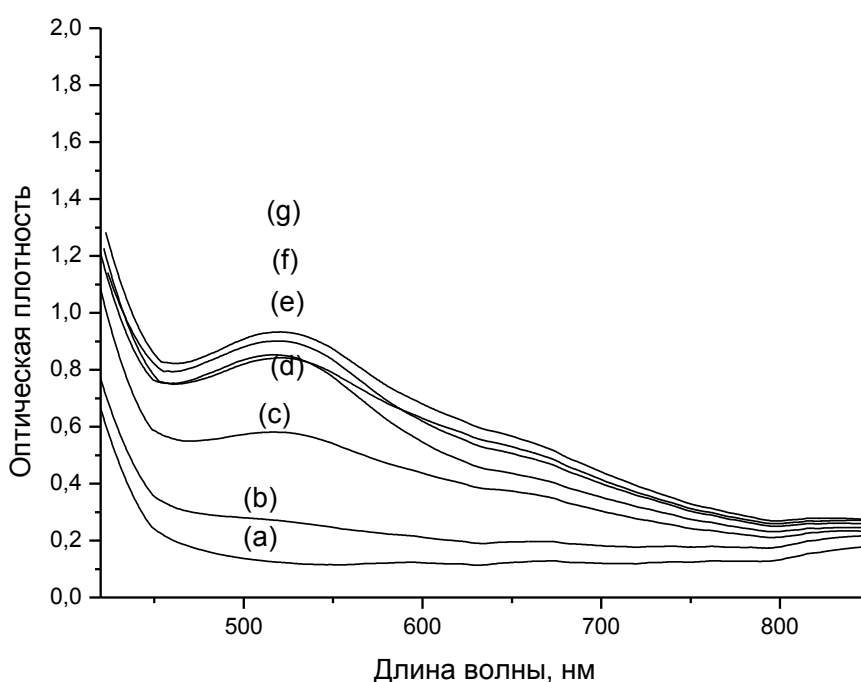


Рисунок 14 - Спектр поглощения полиимида PI при восстановлении.

($a=-0,8В$ $b=-0,9В$ $c=-1В$ $d=-1,1В$ $e=-1,2В$ $f=-1,3В$ $g=-1,4В$)

Восстановление полимера П:

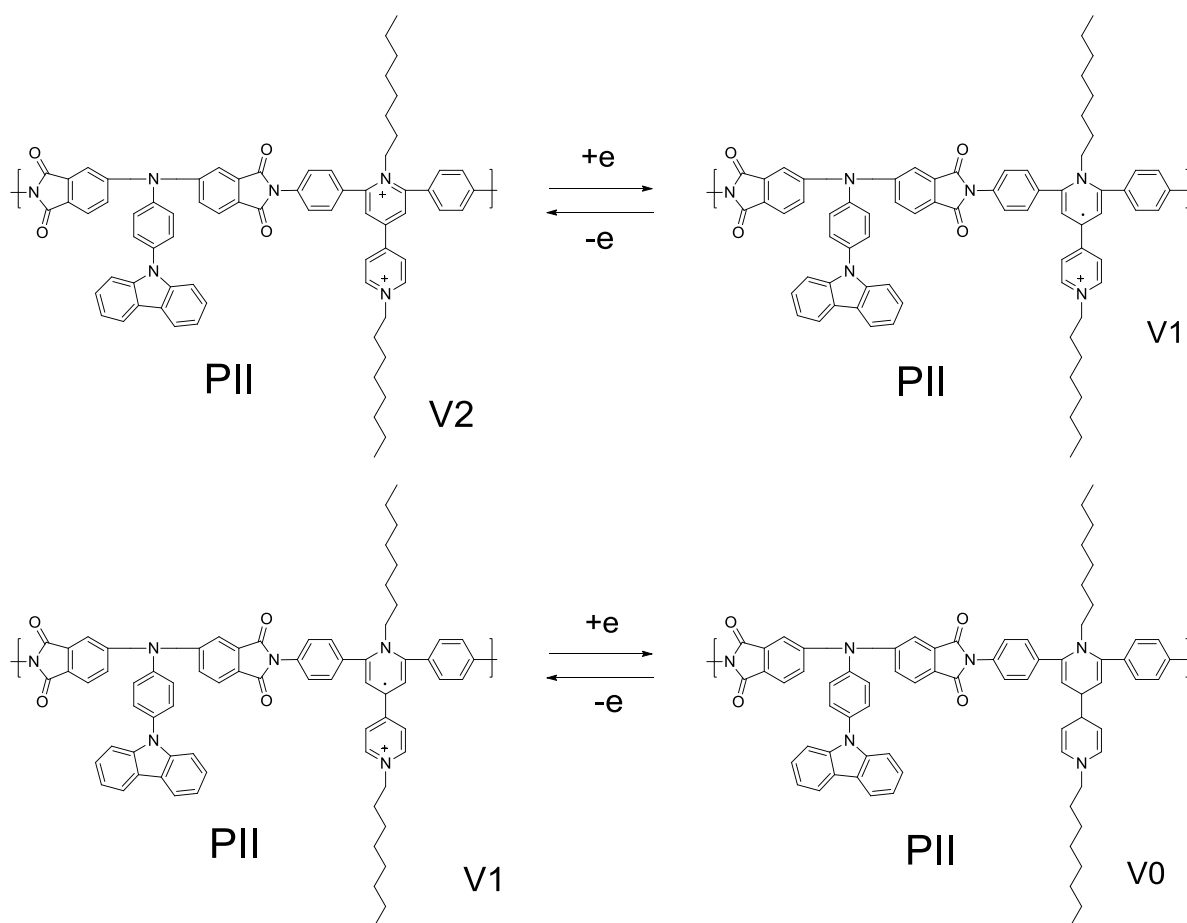


Рисунок 15 - Схема восстановления полимера ПII.

Время переключения цвета (время окрашивания) оценивается с помощью ступенчатого потенциала (рис. 6) как время, необходимое для достижения 90%-ного изменения поглощения после переключения потенциала. Для тонкой пленки из PII ($\lambda_{\text{макс}} = 720$ нм) требуется 5 с при 1.2 В для переключения окраски и 10 с для обесцвечивания. После 10 циклов полимер все еще демонстрирует высокую стабильность электрохромных характеристик, после 30 циклов пленка сохраняет 66% контрастности. (рис. 14).

Потеря электрохромных свойств связана с разрушением пленки и отслоением от подложки. Полимер не сопряженный, пленки имеют избыточную толщину, неупорядоченную структуру – это также может отрицательно влиять на электрохромную стабильность.

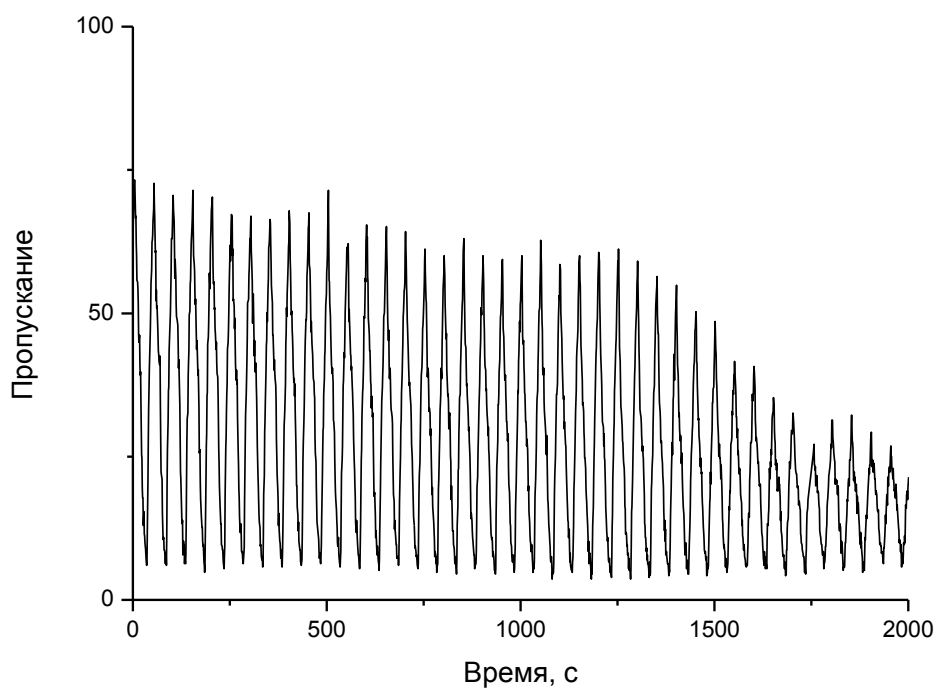


Рисунок 16 - Пропускание полимера II при ступенчатой подаче напряжения (0В 1.1 В) при длине волны 700 нм в 0.1 М растворе тетрабутиламмония перхлората в ацетонитриле с периодом 50 с.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ.

1. Методами вольтамперометрии и спектрофотометрии исследованы электрохромные свойства (PI) полиимида, содержащего трифениламиновые звенья в основной цепи и (PII) комплементарного полиимида, содержащего трифениламиновые и виологеновые группы в основной цепи.
2. Показано, что полимеры показывают обратимые окислительно-восстановительные реакции, характерные для карбазолотрифениламина и виологена. Потенциалы окислительно-восстановительных реакций относительно Ag/AgCl электрода $E_{1/2}$ 0,8 и 1,1 (полимер I); 0,7 В, 1,1 В -0,9 В и -1,1 В (полимер II).
3. Рассчитаны энергии ВЗМО -5,3 и -5,2 эВ и НВМО -2,4 и -2,3 эВ, ширина запрещенной зоны 2,8 и 2,9 эВ для полимеров I и II соответственно.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ.

1. C.M. Lampert, Large-area smart glass and integrated photovoltaics // Solar Energy Materials & Solar Cells 76 (2003) 489–499.
2. M.L. Keshtov, Y. Arslan Udum, L. Toppare, V.S. Kochurov, A.R. Khokhlov, Synthesis of aromatic poly(pyridinium salt)s and their electrochromic properties//Materials Chemistry and Physics 139 (2013) 936-943.
3. *Ko H., Kang M., Moon B., Lee H.*, Enhancement of Electrochromic Contrast of Poly(3,4-Ethilenedioxythiophene) by Incorporating a Pendant Viologen//Adv. Mater. 2004. N19. P. 1712.
4. *Ko H., Yom J., Moon B., Lee H.*, Electrochemistry and electrochromism of a poly(cyclopentadithiophene) derivative with a viologen pendant // Electrochim. Acta. 2003. V.48. N28. P. 4127.
5. *Ko H., Park S., Paik W., Lee H.*, Electrochemistry and electrochromism of the polythiophene derivative with viologen pendant // Synth. Met.2002.V.132. N1. P.15.
6. *Ko H., Kim S., Lee H., Moon B.*, Multicolored Electrochromism of a Poly{1,4-bis[2-(3,4-ethyledioxythienyl)]benzene} Derivative Bearing Viologen Functional Groups// Adv. Funct. Mater. 2005. N15. P.905.
7. *DeLongchamp D., Kastantin M., Hammond P.*, High-Contrast Electrochromism from Layer-By-Layer Polymer Films //Chem. Mater. 2003.V.15. N8. P. 1575.
8. *Lin F., Cheng S., Harris F.*, Aromatic Poly(pyridinium salt)s. Part 3. Photoreduction in amide solvents // Polymer. 2002.V.43 N12. P. 3421.
9. Heung Cho Ko, Jihee Yom, Bongjin Moon, Hoosung Lee, Electrochemistry and electrochromism of a poly(cyclopentadithiophene) derivative with a viologen pendant // Electrochimica Acta 48 (2003) 4127–4135.
10. Galit Bar, Nina Larina, Larissa Grinis, Vladimir Lokshin, Raz Gvishi, Irina Kiryushev, Arie Zaban, Vladimir Khodorkovsky, RGB organic electrochromic cells// Solar Energy Materials & Solar Cells 99 (2012) 123–128.

11. *Liou G., Hsiao S., Fang Y.*, Electrochromic properties of novel strictly alternating poly(amine–amide–imide)s with electroactive triphenylamine moieties // *Eur. Polym. J.* 2006.V.42. N7. P.1533.
12. *Liou G., Hsiao S., Huang N., Yang Y.*, Synthesis, Photophysical, and Electrochromic Characterization of Wholly Aromatic Polyamide Blue-Light-Emitting Materials // *Macromolecules.* 2006. V.39. N16. P.5337.
13. *Chang Ch., Liou G., Hsiao S.*, Highly stable anodic green electrochromic aromatic polyamides: synthesis and electrochromic properties // *J. Mater. Chem.* 2007.V17.N10. P.1007.
14. *Sheng-Huei Hsiao, Yu-min Chang, Hwei-Wen Chen, Guey-Sheng Liou*, Novel Aromatic Polyamides and Polyimides Functionalized with 4-tert-Butyltriphenylamine Groups // *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, Vol. 44, 4579–4592 (2006).
15. *Cheng S., Hsiao S., Su T., Liou G.*, Novel Aromatic Poly(Amine-Imide)s Bearing A Pendent Triphenylamine Group: Synthesis , Thermal, Photophysical, Electrochemical, and Electrochromic Characteristics// *Macromolecules.* 2005. V.38.N2. P.307.
16. М. Л. Кештов, В. С. Кочуров, академик А. Р. Хохлов, Новые Электрохромные Полифенилхиноксалины // Доклады Академии Наук том 435 № 3 2010.
17. C.M. Lampert, Large-area smart glass and integrated photovoltaics // *Solar Energy Materials & Solar Cells* 76 (2003) 489–499.
18. Guey-Sheng Liou, Cha-Wen Chang, Highly Stable Anodic Electrochromic Aromatic Polyamides Containing *N,N,N',N'*-Tetraphenyl-*p*-Phenylenediamine Moieties: Synthesis, Electrochemical, and Electrochromic Properties // *Macromolecules* 2008, 41, 1667-1674.
19. Cynthia G. Zoski, Handbook of electrochemistry.,- New Mexico State University: Elsevier, 2007.