

На правах рукописи

Коровин Алексей Николаевич

Изучение свойств композитных частиц полианилина, полученных на сульфированных полимерных матрицах различной природы

02.00.06 – высокомолекулярные соединения, химические науки

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва – 2018 г.

Работа выполнена в ФГБОУ ВО Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова на химическом факультете (кафедра высокомолекулярных соединений, лаборатория полиэлектролитов и биополимеров).

Научный руководитель:

Сергеев Владимир Глебович, доктор химических наук, заведующий кафедрой коллоидной химии химического факультета, ФГБОУ ВО Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, г. Москва.

Официальные оппоненты:

Карпачева Галина Петровна, доктор химических наук, профессор, заведующая лабораторией химии полисопряженных систем, ФГБУН ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева РАН, г. Москва.

Межуев Ярослав Олегович, доктор химических наук, доцент, Институт химии и проблем устойчивого развития (на правах факультета), ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», г. Москва.

Ведущая организация:

ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет», г. Москва.

Защита состоится «__» _____ 2018 г. на заседании диссертационного совета Д 002.085.01 в ФГБУН Институт синтетических полимерных материалов им. Н. С. Ениколопова РАН по адресу: 117393, Москва, ул. Профсоюзная, 70.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБУН Институт синтетических полимерных материалов им. Н. С. Ениколопова РАН и на сайте института: <http://www.ispm.ru>.

Автореферат разослан «__» _____ 2018 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 002.085.01,
кандидат химических наук

Бешенко М.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. За счет сочетания таких свойств полианилина (ПАНИ), как электронная и ионная проводимость, электрохимическая и окислительно-восстановительная активность, этот полимер является одним из наиболее важных представителей класса проводящих полимеров с большим потенциалом применения. Однако применение ПАНИ ограничивается его чрезвычайно низкой растворимостью в большинстве растворителей. Один из путей устранения этого недостатка состоит в получении композитных систем, сочетающих проводимость ПАНИ и дисперсионную устойчивость полимерной матрицы. Использование сульфированных полимерных матриц, таких как линейные гибкоцепные полианионы, позволяет получать дисперсионно устойчивые в воде материалы, однако с помощью таких матриц сложно контролировать размер образуемых композитных частиц. Между тем, такой контроль бывает особенно необходим для ряда практических приложений, в том числе при получении покрытий и тонких пленок, электронных чернил и электрореологических жидкостей. Частицы контролируемого размера с морфологией ядро-оболочка можно получить полимеризацией анилина в присутствии латексных частиц заданного размера, содержащих сульфогруппы на поверхности, однако существующие в настоящее время подходы не позволяют получить устойчивые дисперсии таких частиц.

Таким образом, крайне актуальной является задача разработки методов получения дисперсионно устойчивых в воде проводящих частиц с контролируемым размером, изучение влияния структуры матрицы, условий синтеза и состава частиц на их дисперсионную устойчивость, морфологию поверхности и проводимость.

Степень разработанности темы. В литературе предложены различные подходы проведения матричного синтеза полианилина. Использование в качестве матриц гибкоцепных полианионов, способных к взаимодействию с ПАНИ, позволяет получать дисперсионно-устойчивые частицы на основе ПАНИ, однако не позволяет контролировать их размер. Контроль размера возможен при использовании в качестве матрицы латексных частиц, однако получаемые в этом случае композитные частицы латекс-ПАНИ не обладают дисперсионной устойчивостью.

Таким образом, несмотря на значительное количество работ, посвященных полианилину, к настоящему времени не разработаны методы получения композитных частиц, контролируемого размера, сочетающих в себе проводимость полианилина (1 См/см) и дисперсионную устойчивость в воде. Также отсутствуют работы, посвященные исследованию влияния условий полимеризации анилина на морфологию композитных частиц латекс-ПАНИ, а именно контролю толщины и однородности слоя ПАНИ на поверхности латексных частиц. Кроме того, отсутствуют сведения о полимеризации анилина в присутствии проводящих полимерных матриц и латексных частиц, к которым привиты цепи полиэлектролитов (полиэлектролитных щеток).

Цель работы состояла в разработке подходов к получению композитных частиц ПАНИ, дисперсионно устойчивых в воде, обладающих контролируемой морфологией и высокой

проводимостью путем полимеризации анилина в присутствии сульфированных полимерных матриц различной природы.

В качестве таких матриц (схема 1) использовали: сульфированный полианилин ($M_n = 3 \cdot 10^5$ г/моль) (СПАНИ) (схема 1а), полистирольные латексные частицы (Л) с сульфогруппами на поверхности (размер частиц 640 нм) (схема 1б), и латексные частицы размером 100 нм, модифицированные цепями полистиролсульфоната натрия, являющиеся сферической полиэлектролитной щеткой (СПЩ) (схема 2в).

Выбор перечисленных матриц обусловлен тем, что: 1) сульфированный полианилин является водорастворимым проводящим полимером (с проводимостью $4,5 \times 10^{-2}$ См/см), и использование его в качестве матрицы может повысить диспергируемость и проводимость продукта полимеризации, 2) латексные частицы и частицы СПЩ использовали для получения устойчивых дисперсий частиц с морфологией ядро-оболочка.

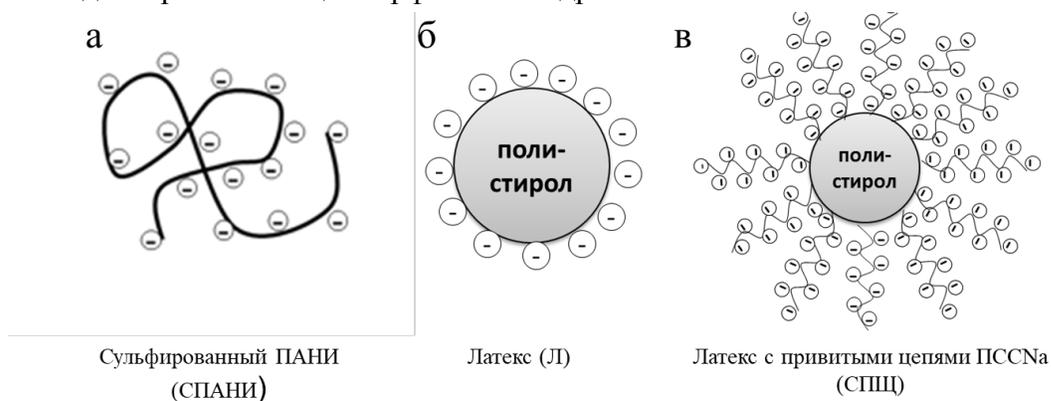


Схема 1. Используемые в работе сульфированные матрицы.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

- Исследовать влияние условий полимеризации на агрегативную устойчивость композитных частиц ПАНИ, полученных в присутствии различных полимерных матриц.
- Определить влияние природы полимерной матрицы на морфологию композитных частиц и их физико-химические свойства.

Научная новизна работы.

Впервые осуществлена матричная полимеризация анилина в присутствии матриц СПАНИ и СПЩ. Впервые установлено влияние условий полимеризации анилина в присутствии сульфированных полимерных матриц (СПАНИ, латексные частицы и СПЩ) на строение, морфологию и физико-химические свойства продуктов полимеризации. Впервые изучено влияние природы сульфированных полимерных матриц на морфологию и физико-химические свойства получаемых материалов.

При этом впервые установлено, что:

- при использовании СПАНИ в качестве матрицы формируются дисперсионно устойчивые частицы комплексов СПАНИ-ПАНИ. При этом проводимость частиц на 2 порядка превышает проводимость СПАНИ. По поглощению дисперсий в видимой-ИК области продемонстрировано, что полианилин в составе частиц

СПАНИ-ПАНИ находится преимущественно в конформации развернутой цепи, тогда как в частицах Л-ПАНИ и СПЩ-ПАНИ полианилин находится в конформации свернутых цепей.

- Показано, что морфология композитных частиц определяется природой матрицы: при полимеризации анилина в присутствии частиц латекса и СПЩ образуются частицы с морфологией ядро-оболочка. Толщиной и однородностью оболочки ПАНИ в частицах Л-ПАНИ изменяется при варьировании концентрации анилина в полимеризационной смеси. Дисперсионную устойчивость частицам Л-ПАНИ при сохранении их проводимости можно придать с помощью их модификации меркаптопропансульфоновой кислотой.
- частицы комплексов СПЩ-ПАНИ при соотношении $[АНИ]/[SO_3^-] \leq 3$ образуют стабильные водные дисперсии, что обусловлено формированием полианилина только во внутренних слоях щетки, при этом сульфогруппы на её поверхности обуславливают термодинамическую устойчивость частиц. Проводимость комплексов частиц СПЩ-ПАНИ, полученных при соотношении $[АНИ]/[SO_3^-]$ равном 3, не уступает проводимости ПАНИ, синтезированного в аналогичных условиях в отсутствие матрицы.

Теоретическая значимость работы состоит в том, что установлено влияние структуры сульфированной матрицы на дисперсионную устойчивость, морфологию и проводимость материалов на основе ПАНИ и сульфированных полимерных матриц различной природы. Полученные знания могут представлять особый интерес для прогнозирования свойств материалов и их направленного синтеза.

Практическая значимость работы. Разработаны способы получения стабильных дисперсий ПАНИ в виде комплексов СПАНИ-ПАНИ, и композитных частиц Л-ПАНИ и СПЩ-ПАНИ с контролируемой проводимостью в интервале $10^{-4} - 1,0$ См/см, которые могут быть использованы для получения антистатических и проводящих покрытий.

Положения, выносимые на защиту:

- 1) Установлено, что дисперсионно-устойчивые частицы комплексов ПАНИ-СПАНИ обладают проводимостью 4×10^{-2} См/см, что на 2 порядка больше проводимости СПАНИ.
- 2) Продемонстрирована возможность контроля толщины слоя ПАНИ в оболочке частиц Л-ПАНИ в диапазоне 2 – 25 нм и ее модификации для придания частицам дисперсионной устойчивости.
- 3) Продемонстрировано получение дисперсионно-устойчивых частиц комплексов СПЩ-ПАНИ с морфологией ядро-оболочка и проводимостью, аналогичной проводимости ПАНИ.

Методология и методы диссертационного исследования основаны на использовании комплексного подхода решения поставленных в диссертации задач и применения современных экспериментальных методов изучения структуры и физико-химических свойств материалов на

основе сульфированных полимерных матриц, модифицированных ПАНИ. В работе применяли следующие экспериментальные методы исследований: инфракрасную и электронную спектроскопию, потенциометрическое титрование, элементный анализ, четырехточечный метод измерения электропроводности, скоростную седиментацию, динамическое рассеяние света, вискозиметрию, просвечивающую электронную микроскопию и протонный ядерно-магнитный резонанс.

Личный вклад автора заключался в участии на всех этапах диссертационного исследования: в планировании и постановке задач, сборе и анализе литературных данных, непосредственном участии в научных экспериментах, а также в обработке, анализе и обсуждении полученных результатов, подготовке публикаций по теме выполненного исследования и участии в тематических конференциях.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы были представлены на IV Каргинской конференции «Полимеры 2007», Москва, Россия (2007), Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Современные проблемы науки о полимерах», Санкт-Петербург, Россия (2008), «Ломоносовской конференции студентов и молодых ученых», Москва, Россия (2008), V Каргинской конференции «Полимеры-2010», Москва, Россия (2010), Международном симпозиуме «Advanced nanomaterials», Ульм, Германия (2011) и 14-ом симпозиуме IUPAC по макромолекулярным комплексам, Хельсинки, Финляндия (2011).

Публикации. Основные результаты исследований изложены в 10 печатных работах, из них 5 в виде статей в журналах, включенных в перечень ВАК РФ российских рецензируемых научных журналов, и 5 тезисов докладов на российских и международных конференциях.

Объем и структура работы

Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов и списка цитируемой литературы (155 наименований). Диссертация изложена на 144 страницах машинописного текста, содержит 51 рисунок, 6 таблиц, 15 схем.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** дано обоснование актуальности диссертационной работы, указаны ее цель и задачи, показана теоретическая и практическая значимость, перечислены использованные в работе подходы и методы исследования, сформулированы положения, выносимые на защиту, а также представлены данные по апробации работы и опубликованным статьям в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК.

В **обзоре литературы (Глава 1)** рассмотрены особенности получения и свойства полианилина и материалов на его основе в присутствии сульфированных полимерных матриц различной природы, проанализированы зависимости свойств продуктов реакции от условий синтеза, приведено описание свойств СПЩ, а также возможные области применения полученных материалов.

В **экспериментальной части (Глава 2)** приведены характеристики использованных реагентов, методики получения ПАНИ, СПАНИ и комплексных частиц ПАНИ и

сульфированных полимерных матриц, а также описаны физико-химические методы исследования их свойств. Электронные спектры дисперсий регистрировали на спектрофотометре Helios α Thermo Fisher Scientific (США), ИК-спектры регистрировали на фурье-спектрометре Thermo Nicolet IR-200 (США), элементный анализ проводили на И-спектрометре Bruker DRX 500, потенциометрическое титрование растворов проводили на рН-метре Ecotest 120 (Россия). Динамическое рассеяние света ПАНИ и СПАНИ на установке «PhotoCor Complex» (Россия). Вязкость растворов ПАНИ и СПАНИ η измеряли в капиллярном вискозиметре Оствальда со временем истечения растворителя. Молекулярную массу ПАНИ и СПАНИ рассчитывали на основании значений характеристической вязкости и коэффициента диффузии в предельном разбавлении. Скоростную седиментацию проводили на ультрацентрифуге «Beckman» (США). Для измерения проводимости материалов дисперсии высушивали, прессовали в таблетки и далее проводимость измеряли с учетом их толщины стандартным четырехточечным методом на приборе «Loresta-GP MBP-T610» фирмы Mitsubishi Chemicals Corporation (Япония) с четырехконтактным зондом Loresta-PSP.

Основные результаты работы изложены в главе «**Обсуждение результатов**», которая состоит из трех частей, каждая из которых посвящена получению материалов на основе сульфированного полианилина, полимерных микросфер и сферической полиэлектролитной щетки, соответственно. Общим в выбранных матрицах является высокая плотность заряда, обусловленная содержанием большого числа сульфогрупп, а отличным – природа, и как следствие, значительно различающаяся архитектура (схема 1). Так, заряженные группы сульфированного полианилина расположены по всему объему клубка макромолекулы, тогда как в частицах Л заряженные группы находятся исключительно на поверхности, а плотность заряда щетки неравномерна и уменьшается при удалении от поверхности СПЩ.

Матричная полимеризация анилина в присутствии сульфированного полианилина и свойства его комплексов.

Сульфированный полианилин (СПАНИ), который использовали в качестве матрицы для полимеризации анилина, получали обработкой ПАНИ хлорсульфоновой кислотой в дихлорэтане с последующим гидролизом образующегося промежуточного продукта в воде. Введение сульфогрупп в состав ПАНИ было доказано ИК-спектроскопией по наличию характеристических поглощений 1,2,4-замещенных ароматических колец и колебаний связи С-S. Электронный спектр СПАНИ при собственном рН=2,5 в 5×10^{-4} М растворе характеризуется полосой поглощения при 312 нм ($\pi - \pi$ переход бензольных колец СПАНИ), плечом около 440 нм ($n - \pi^*$ переход катион радикала $-N^{+}$) и широкой полосой поглощения при 630 нм, соответствующей поглощению полярона, что указывает на то, СПАНИ находится в проводящей форме. Состав СПАНИ определяли элементным анализом. Экспериментально найдено: С, 33,89; Н, 4,24; О, 40,23; N, 6,32; S, 13,38%; Cl, следовые количества (кислород по разнице); рассчитано для $C_6H_4NO_3S(H_2O)_3$: С, 32,14; Н, 4,46; О, 42,86; N, 6,25; S, 14,28. Синтезированный таким образом СПАНИ имеет степень сульфирования $S/N = 1$ и практически не содержит хлорид-анионов, а допирование осуществляется за счет групп ковалентно-присоединенных к цепи СПАНИ т.е. является внутренне-допированным (схема 2).

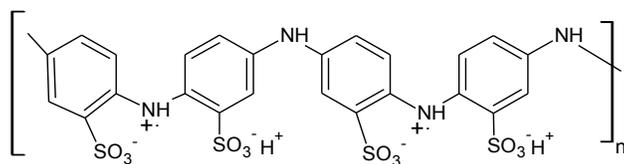


Схема 2. Структура сульфированного полианилина, содержащего цвиттерионные пары.

На кривой потенциометрического титрования водного раствора СПАНИ (рис. 1) присутствуют два перегиба при рН 4,5-6,5 и 7-9, что указывает на наличие в составе СПАНИ двух типов функциональных групп.

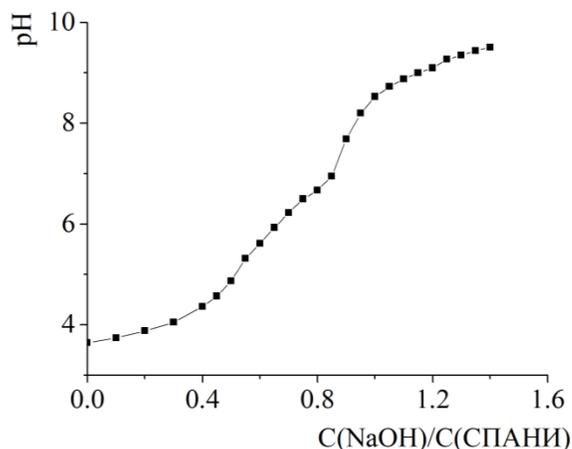


Рисунок 1. Кривая титрования водного раствора СПАНИ водным раствором NaOH.

Во время потенциометрического титрования СПАНИ регистрировали электронные спектры титруемого раствора (рис. 2).

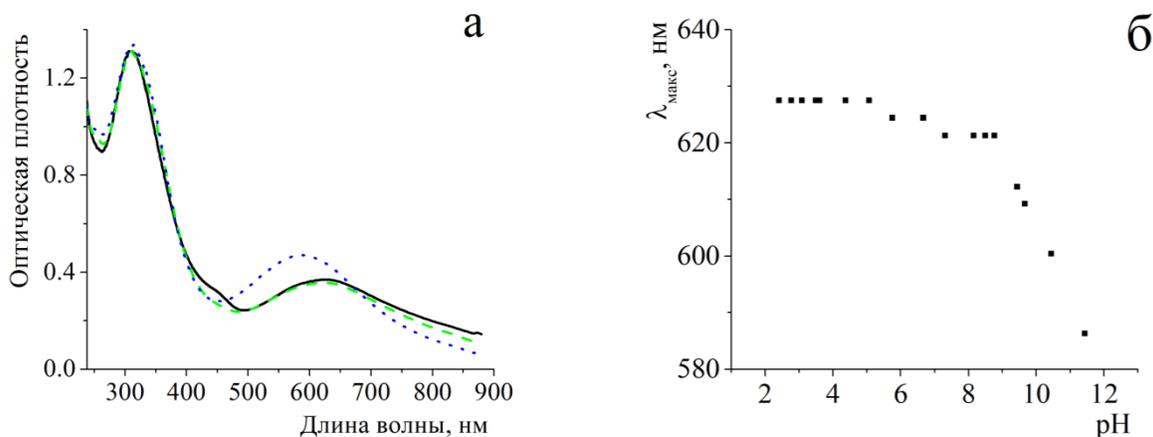


Рисунок 2. а) Электронные спектры водного раствора СПАНИ при различных рН раствора (рН = 2,5 (сплошная линия), рН = 7 (пунктир), рН = 11 (точки), б) Положение максимума поглощения полярона ($\lambda_{\text{макс}}$) при различных рН раствора.

Как видно из рис. 2а, спектр СПАНИ в 5×10^{-4} М водном растворе при собственном рН равном 2,5, характеризуется полосой поглощения при 312 нм (π - π переход бензольных колец

СПАНИ), плечом около 440 нм (n-π* переход катион радикала -N⁺-) и широкой полосой поглощения при 630 нм, соответствующей поглощению полярона. При увеличении pH раствора поглощение СПАНИ при 320 нм не изменяется, а поглощение полярона увеличивается и сдвигается в область меньших длин волн (600 нм), что свидетельствует о дедопировании СПАНИ. Следует отметить, что увеличение поглощения полярона (рис. 2а) и коротковолновый сдвиг его максимума происходит только при pH раствора > 8 (рис. 2б), что позволяет отнести первый перегиб на кривой титрования (pH 4,5-6,5) к оттитровыванию свободных сульфогрупп СПАНИ. Второй перегиб (pH 7-9), которому соответствует значительное изменение электронного спектра СПАНИ (рис. 2), соответствует депротонированию катион-радикалов (NH⁺) и формированию хинондииминных структур. Таким образом, в составе СПАНИ можно выделить два типа сульфогрупп, а именно сульфогруппы, которые не принимают участия в протонировании полианилина (свободные сульфогруппы), и сульфогруппы, являющиеся противоионами катион-радикалов. Примерно 40% из них образует цвиттерионные пары с иминогруппами полианилина, а остальные 60% сульфогрупп являются свободными, обеспечивая растворимость СПАНИ в воде.

Наличие в макромолекулах СПАНИ сульфогрупп открыло возможность получения и изучения нового вида интерполиэлектrolитных комплексов проводящих полимеров с положительно заряженными полиэлектролитами. В качестве полиэлектролита был выбран поли-N-этил-4-винилпиридиний бромид (ПЭПБ).

При добавлении водного раствора ПЭПБ к водному раствору СПАНИ с концентрацией 5×10^{-4} М раствор остается прозрачным до мольного соотношения [ПЭПБ]/[СПАНИ] менее 0,2. При увеличении этого соотношения более 0,2 наблюдается опалесценция вследствие образования интерполиэлектrolитного комплекса СПАНИ-ПЭПБ. Нерастворимый в воде комплекс СПАНИ-ПЭПБ отделяли центрифугированием и спектрофотометрически измеряли оптическую плотность раствора СПАНИ, оставшегося в супернатанте. Зависимость относительной оптической плотности раствора СПАНИ в супернатанте после отделения осадка от соотношения [ПЭПБ]/[СПАНИ] представлена на рис. 3.

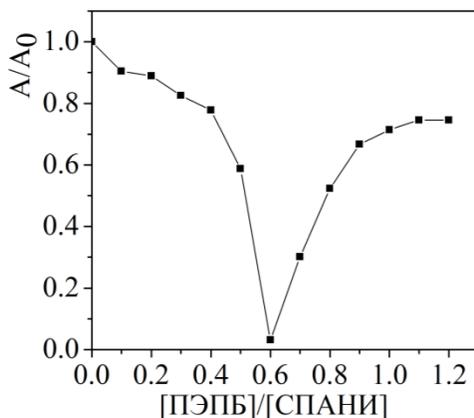


Рисунок 3. Зависимость остаточной относительной оптической плотности (A/A_0) СПАНИ в супернатанте от соотношения $[ПЭПБ]/[СПАНИ]$.

Видно, что в интервале мольных соотношений [ПЭПБ]/[СПАНИ] от 0 до 0,4 относительная оптическая плотность раствора СПАНИ незначительно уменьшается, а затем в интервале соотношений [ПЭПБ]/[СПАНИ] от 0,4 до 0,6 резко падает практически до 0, т.е. при соотношении [ПЭПБ]/[СПАНИ] равном 0,6 водная фаза практически не содержит СПАНИ. Принимая во внимание тот факт, что СПАНИ содержит около 60% свободных сульфогрупп, не участвующих в допировании, можно заключить, что только такие свободные сульфогруппы взаимодействуют с ПЭПБ. Дальнейшее увеличение содержания ПЭПБ в растворе (при $[ПЭПБ]/[СПАНИ] > 0.6$) приводит к возрастанию относительного содержания СПАНИ в супернатанте с выходом на постоянное значение при $[ПЭПБ]/[СПАНИ]$ равном 1.

Растворы, полученные при соотношениях $[ПЭПБ]/[СПАНИ]$ равном 0.2 и 1, в которых не происходит образование осадка, были исследованы с помощью седиментационного анализа. В обоих случаях на седиментограммах наблюдается одна ступенька, указывающая на образование комплексов только одного состава. При $[ПЭПБ]/[СПАНИ]$ равном 0.2 в растворе присутствовали быстро седиментирующие частицы с коэффициентом седиментации $S = 180$ Св, а при соотношении 1,0 — частицы с $S = 90$ Св. Примечательно, что для СПАНИ характерно значительно меньшее значение $S = 2$ Св. Столь большие значения коэффициентов седиментации указывают на образование нестехиометричных растворимых комплексов СПАНИ, которые находятся в виде микрогелей. Наблюдаемое двукратное увеличение коэффициента седиментации от $S = 90$ Св до $S = 180$ Св при переходе от соотношения 1,0 к соотношению 0,2 свидетельствует о большей молекулярной массе комплекса СПАНИ-ПЭПБ, образующегося при мольном соотношении равном 1,0. Растворимость комплексов обеспечивается избыточным количеством отрицательно заряженных сульфогрупп ($[ПЭПБ]/[СПАНИ]$ равном 0.2) и положительно заряженных пиридиновых групп в комплексе ($[ПЭПБ]/[СПАНИ]=1$) (схема 3).

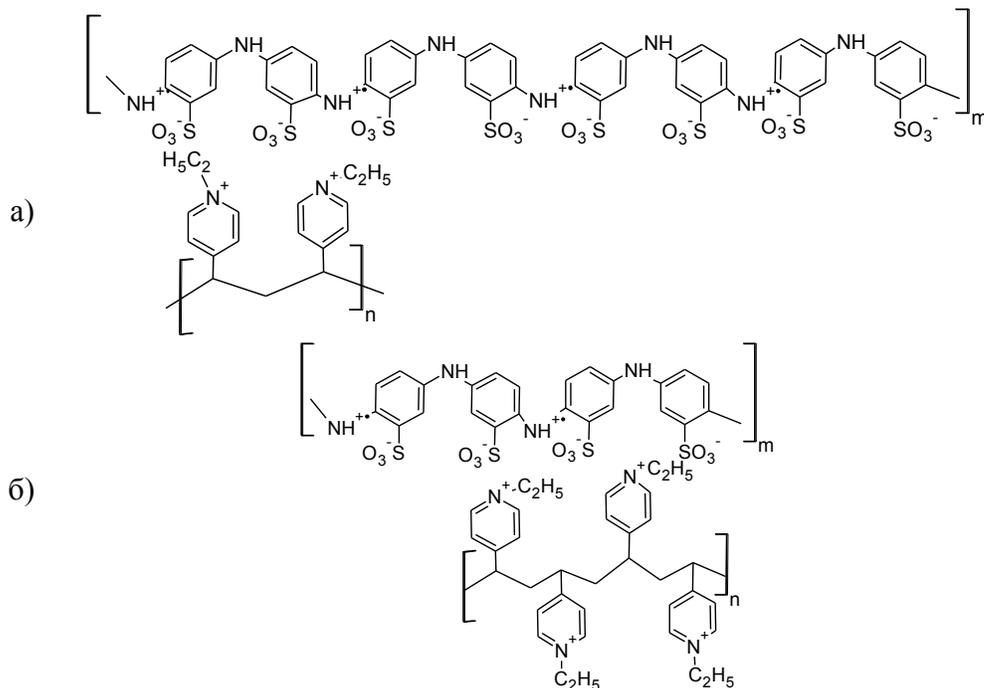


Схема 3. Структура комплексов СПАНИ-ПЭПБ при $[ПЭПБ]/[СПАНИ]$ равном 0.2 (а) и 1 (б).

Оказалось, что остальные 40% сульфогрупп СПАНИ, участвующие во внутреннем допировании иминогрупп, могут взаимодействовать с ПЭПБ, например, в присутствии низкомолекулярных электролитов: в присутствии 0.01 М NaBr нерастворимый комплекс СПАНИ-ПЭПБ образуется при соотношении $[ПЭПБ]/[СПАНИ]=1$, что указывает на участие всех сульфогрупп СПАНИ во взаимодействии с ПЭПБ. Проводимость полученных нерастворимых комплексов СПАНИ-ПЭПБ составляет $(1,5\pm 0,2)\times 10^{-6}$ См/см) т.е. они обладают на несколько порядков меньшей проводимостью по сравнению с проводимостью СПАНИ $((4,5\pm 0,6)\times 10^{-2}$ См/см). Столь значительное снижение проводимости в комплексах СПАНИ-ПЭПБ может быть вызвано ограничением транспорта носителей заряда между проводящим СПАНИ и непроводящими макромолекулами ПЭПБ в комплексах.

Поскольку СПАНИ образует водорастворимые комплексы с ПЭВП его можно использовать в качестве матрицы для полимеризации анилина. Комплексы СПАНИ-ПАНИ, которые получают при полимеризации АНИ в присутствии СПАНИ при эквимольном соотношении $[АНИ]/[СПАНИ] = 1$ образуют стабильные в течение нескольких месяцев водные дисперсии СПАНИ-ПАНИ (0.2 мас.%).

Полосы поглощения ПАНИ и сульфогрупп СПАНИ в ИК-спектре продукта полимеризации анилина в растворе СПАНИ сдвигаются на $10-20\text{ см}^{-1}$ в область меньших волновых чисел по сравнению со спектрами исходных ПАНИ и СПАНИ, что указывает на значительное взаимодействие между макромолекулами ПАНИ и СПАНИ. Схематическое изображение повторяющегося звена комплекса СПАНИ-ПАНИ представлено на схеме 4.

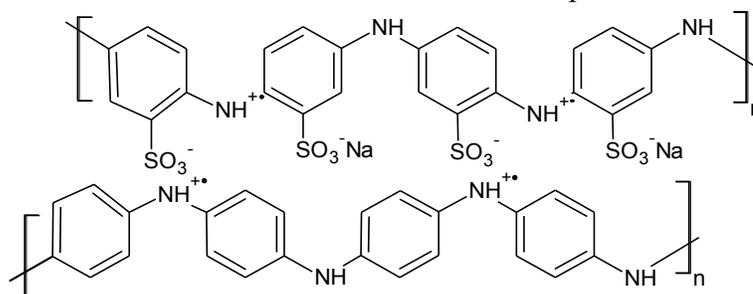


Схема 4. Схематическое изображение повторяющегося звена комплекса СПАНИ-ПАНИ.

На рис. 4 приведены электронные спектры в УФ-видимой области комплекса СПАНИ-ПАНИ при их соотношении $[АНИ]/[СПАНИ]$ равном единице (кривая 2) и спектр исходного раствора СПАНИ (кривая 1). Спектр комплекса СПАНИ-ПАНИ содержит плечо в области 430 нм, относящееся к поглощению катион-радикала $NH^{+\bullet}$, и широкую полосу поглощения делокализованного полярона эмеральдина в ближней ИК-области с максимумом в области 1180 нм. Аналогичные полосы поглощения наблюдаются и в электронном спектре водного раствора СПАНИ (рис. 4, кривая 2), за исключением bathochromic сдвига длинноволновой полосы и появления полосы поглощения в области 630 нм, характерной для локализованного полярона ароматического кольца, содержащего сильный электроноакцепторный заместитель. Поглощение СПАНИ в ближней ИК-области связано с разворачиванием полимерного клубка СПАНИ вследствие взаимного отталкивания отрицательно заряженных сульфогрупп в водном растворе, что приводит к более

термодинамически выгодной конформации макромолекулы. Сдвиг поглощения комплекса СПАНИ-ПАНИ в коротковолновую ИК-область указывает на компактизацию полимерного клубка СПАНИ за счет компенсации заряда при взаимодействии сульфогрупп с аминогруппами ПАНИ.

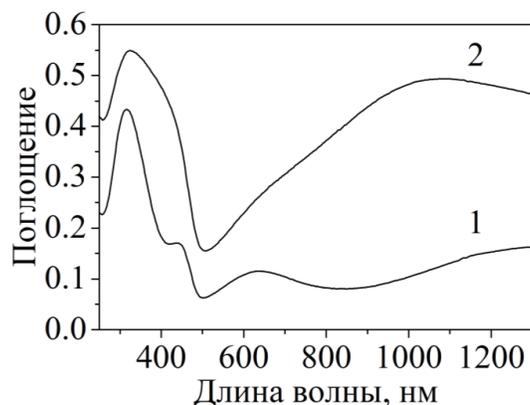


Рисунок 4. Электронные спектры (1) исходного водного раствора СПАНИ и (2) водной дисперсии комплекса СПАНИ-ПАНИ с соотношением $[АНИ]/[СПАНИ]$ равном единице.

Электропроводность комплекса СПАНИ-ПАНИ составляет $(2,2\pm 0,3)\times 10^{-2}$ См/см, что на 2 порядка превышает электропроводность исходного СПАНИ $((4,5\pm 0,6)\times 10^{-4}$ См/см).

Таким образом, при взаимодействии сульфированного ПАНИ с поликатионом возможно образование как стехиометричных нерастворимых, так и нестехиометричных водорастворимых комплексов, структурой и физико-химическими свойствами которых можно управлять, изменяя соотношение $[поликатион]/[СПАНИ]$ и добавляя низкомолекулярный электролит. Полимеризация АНИ в присутствии СПАНИ приводит к образованию стабильных дисперсий (0.2 мас.%) комплексных частиц СПАНИ-ПАНИ, электропроводность которых на два порядка превышает электропроводность исходного СПАНИ.

Свойства композитных частиц, полученных полимеризацией анилина в присутствии латексных частиц (Л-ПАНИ).

Данный раздел посвящен изучению полимеризации анилина в присутствии полимерных микросфер, структуры и морфологии частиц, а также их агрегативной устойчивости.

Для полимеризации анилина (АНИ) во всем изученном интервале концентраций (0,005 - 0,1 М) в присутствии 1 мас.% латексных частиц (полимерные микросферы из полистирола с диаметром 640 нм, полученных безэмульгаторной полимеризацией) характерны те же стадии, что и для полимеризации АНИ в отсутствие латексных частиц. После добавления инициатора, персульфата аммония, наблюдается индукционный период (от 1 до 20 мин в зависимости от концентрации АНИ), в ходе которого цвет дисперсии не изменяется. После завершения индукционного периода дисперсия приобретает синий цвет, теряет агрегативную устойчивость и формирует осадок. Со временем интенсивность окрашивания осадка возрастает, а цвет частиц латекса в осадке изменяется с синего на зеленый, что указывает на образование ПАНИ в форме эмеральдина.

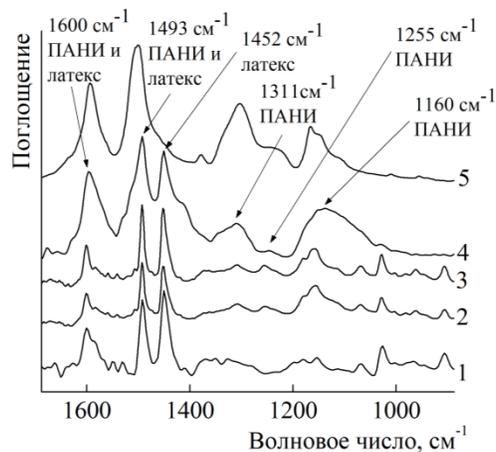


Рисунок 5. ИК-спектры исходных частиц латекса (1), продуктов полимеризации АНИ в присутствии частиц Л, полученных при различной концентрации АНИ в реакционной смеси: 0,005 М (2), 0,01 М (3), 0,1 М (4), а также ПАНИ, синтезированного в отсутствие матрицы Л (5).

ИК-спектры продуктов полимеризации АНИ в присутствии частиц латекса (рис. 5, кривые 2-4) содержат полосы поглощения в области 1600 см^{-1} (колебания хиноидных колец ПАНИ и бензольных колец полистирола), 1493 см^{-1} (колебания бензольных колец полистирола и ПАНИ), 1452 см^{-1} (симметричные деформационные колебания группы CH_2 и нормальные колебания ароматического кольца в составе полистирола), 1311 см^{-1} (валентные колебания связи C-N в составе ПАНИ), 1255 см^{-1} (валентные колебания $\text{C-N}^{+\bullet}$) и 1160 см^{-1} (валентные колебания $\text{C-N}^{+\bullet}$ и симметричные валентные колебания сульфатной группы латексных частиц). Наличие полос поглощения 1311 и 1160 см^{-1} также указывает на то, что при полимеризации образуется полианилин в форме соли эмеральдина.

Морфология частиц Л-ПАНИ была исследована с помощью метода просвечивающей электронной микроскопии. На рис. 6 в качестве примера приведены ПЭМ изображения исходных латексных частиц (рис. 6а) и частиц (рис. 6б-5г), полученных при различных концентрациях АНИ в реакционной смеси.

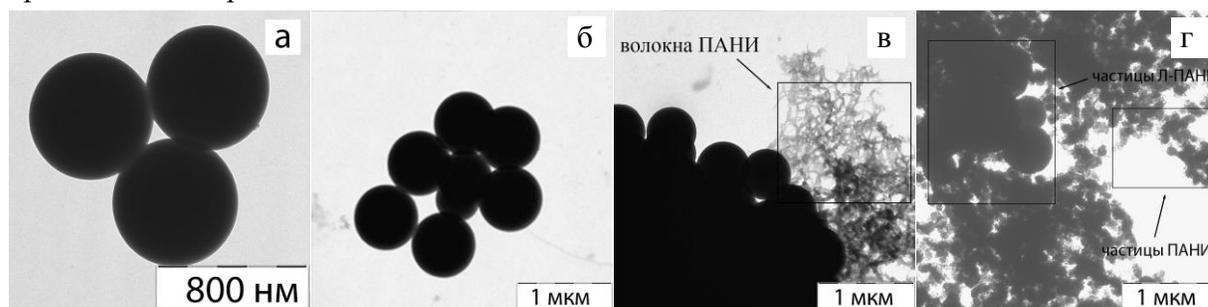


Рисунок 6. ПЭМ-изображения исходных латексных частиц (а), продуктов полимеризации АНИ, полученных при концентрации анилина АНИ: 0,005 М (б), 0,01 М (б), 0,1 М (г).

Видно, что при концентрации АНИ, равной 0,005 М полимер образуется только на поверхности латексных частиц (рис. 6б). С увеличением концентрации АНИ в реакционной смеси до 0,01 М в дисперсионной среде наблюдается образование нановолокон ПАНИ (рис. 6в),

а дальнейшее увеличение концентрации АНИ до 0,1 М приводит к образованию глобулярных частиц ПАНИ (рис. 6г).

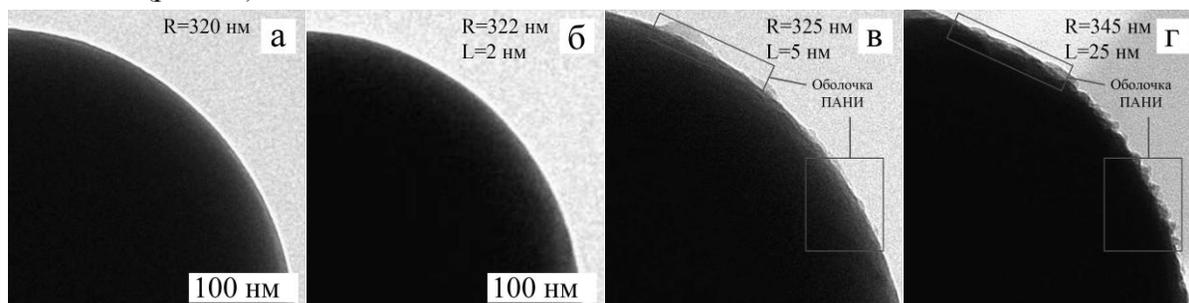


Рисунок 7. ПЭМ изображения латексных частиц (а) и частиц Л-ПАНИ, полученных при различных концентрациях АНИ: 0,005 М (б), 0,01 М (в) и 0,1 М (г). R – радиус частиц, L – усредненная толщина слоя ПАНИ.

При концентрации АНИ в растворе, равной 0,005 М, на поверхности частиц практически отсутствует слой ПАНИ (рис. 7б), однако по данным ИК-спектроскопии ПАНИ присутствует в составе частиц. По разнице радиусов частиц до и после полимеризации, была определена толщина слоя ПАНИ, сформированного на частицах, полученных при различной концентрации АНИ. Зависимость толщины оболочки ПАНИ от концентрации АНИ приведена на рис. 8. При более высокой концентрации АНИ в полимеризационной среде на поверхности латексных частиц формируется слой ПАНИ толщина которого увеличивается с 5 нм до 25 нм при увеличении концентрации АНИ от 0,01 М (рис. 7в) до 0,1 М (рис. 7г). Таким образом, при полимеризации АНИ в присутствии латексных частиц полианилин формирует как оболочку на поверхности латексных частиц различной толщины в зависимости от концентрации АНИ, так и частицы в дисперсионной среде.

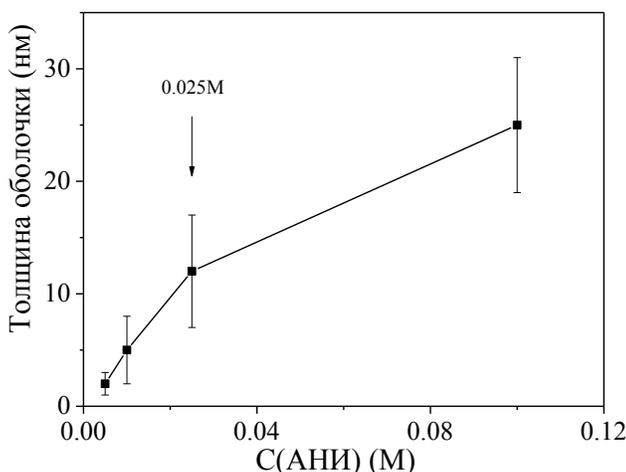


Рисунок 8. Зависимость толщины оболочки частиц Л-ПАНИ от концентрации АНИ в реакционной смеси.

Для удаления полистирольного ядра из композитных частиц использовали частицы Л-ПАНИ, полученных при различной концентрации АНИ. Частицы обрабатывали

тетрагидрофураном (ТГФ), а полноту удаления полистирольного ядра контролировали ИК-спектроскопией. После обработки ТГФ полоса поглощения при 1440 см^{-1} , характерная для полистирола (симметричные деформационные колебания группы СН_2 и нормальные колебания ароматического кольца в составе полистирола), практически исчезала.

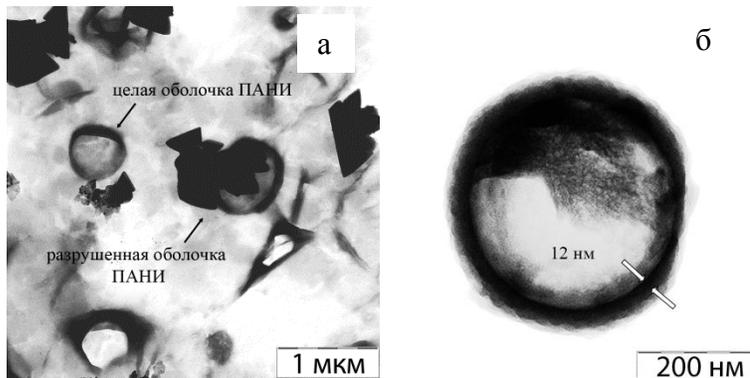


Рисунок 9. Изображения ПЭМ частиц после обработки ТГФ: а) Л-ПАНИ (0.01 М АНИ, толщина слоя ПАНИ 5 нм), б) Л-ПАНИ (0.025 М АНИ, толщина слоя ПАНИ 12 нм).

Как видно из данных на рис. 9а, частицы Л-ПАНИ с толщиной слоя ПАНИ около 5 нм разрушаются после обработки ТГФ, а частицы с более толстым слоем ПАНИ (12 нм, рис. 9б) после вымывания ядра сохраняют свою форму и формируют полую капсулу, что указывает на наличие в этих частицах прочного сплошного слоя ПАНИ. Таким образом, исходная концентрация АНИ равная 0,025 М в реакционной среде определяет условия формирования сплошной оболочки полианилина только на поверхности частиц латекса (при фиксированной концентрации латексных частиц 1 мас.%). При концентрации АНИ ниже 0,01 М ПАНИ не формирует сплошную оболочку, а при концентрации АНИ больше 0,025 М полианилин образуется не только на поверхности латекса, но и в дисперсионной среде образуя частицы с различной морфологией.

Концентрация АНИ в полимеризационной смеси существенным образом влияет на электропроводность полученных частиц (рис. 10).

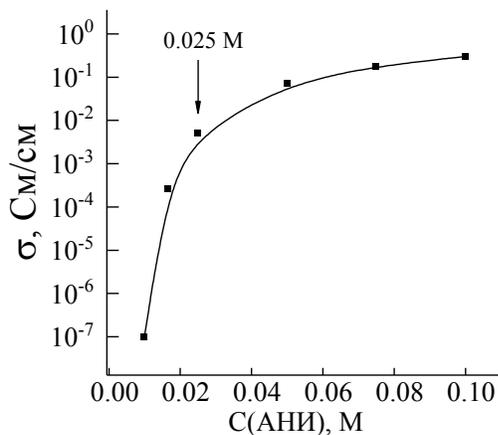


Рисунок 10. Проводимость σ частиц Л-ПАНИ, полученных при различных концентрациях анилина в реакционной смеси.

Увеличение концентрации анилина от 0,01 М до 0,025 М приводит к возрастанию проводимости $(1\pm 0,2)\times 10^{-6}$ до $(5\pm 1)\times 10^{-3}$ См/см, а при дальнейшем увеличении концентрации анилина в реакционной смеси до 0,1 М проводимость достигает 0,3 См/см. При этом проводимость частиц симбатно изменяется с толщиной оболочки частиц.

Таким образом, при концентрации АНИ равной 0,025 М полианилин образуется преимущественно на поверхности латекса, формирует сплошную прочную оболочку и обеспечивает достаточно высокую электропроводность частиц Л-ПАНИ порядка 10^{-2} См/см.

Существенным недостатком частиц Л-ПАНИ является их дисперсионная неустойчивость. Стабилизацию дисперсий Л-ПАНИ осуществляли обработкой частиц 3-меркаптопропансульфонатом натрия (МПС), который способен нуклеофильно присоединяться к хинондииминной группе ПАНИ (схема 5).

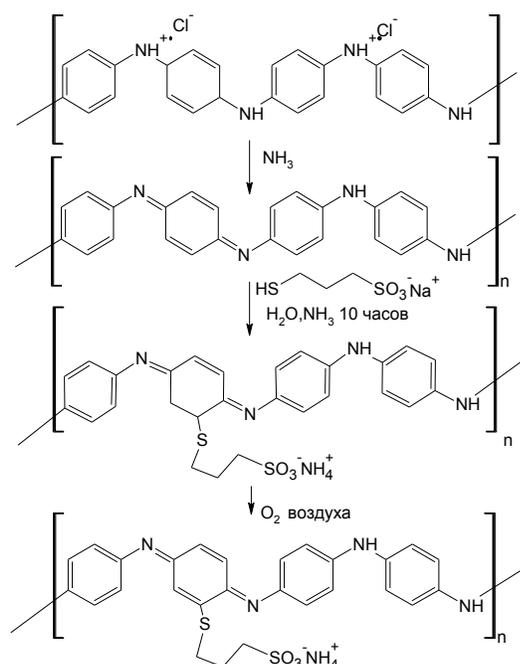


Схема 5. Схема взаимодействия полианилина с 3-меркаптопропансульфонатом натрия.

После обработки МПСNa в ИК спектре частиц Л-ПАНИ появляется характеристическое поглощение в области 1,2,4-замещенных ароматических колец (1450 см^{-1}) и колебаний связи С-S (616 см^{-1}). Электронная проводимость модифицированных частиц Л-ПАНИ практически не изменилась. Указанная модификация приводит к образованию устойчивых в водном растворе дисперсий частиц Л-ПАНИ с концентрацией до 3 мас.% (30 мг/мл).

Таким образом, при фиксированной концентрации латексных частиц (1 мас.%) и концентрации АНИ 0,025 М полианилин образуется преимущественно на их поверхности. Толщину слоя ПАНИ можно изменять, и при этом сплошные неразрушенные оболочки ПАНИ после удаления ядра при толщине оболочки более 12 нм. Модификация слоя ПАНИ 3-меркаптопропансульфонатом натрия приводит к образованию устойчивых дисперсий (3 мас.%) с проводимостью приблизительно 10^{-2} См/см.

Получение и свойства композитных частиц, полученных при полимеризации АНИ в присутствии сферических полиэлектролитных щеток.

Данный раздел посвящен свойствам частиц СПЩ-ПАНИ, изучению влияния условий их получения на их агрегативную устойчивость и проводимость.

Частицы СПЩ-ПАНИ получали окислительной полимеризацией анилина под действием персульфата аммония в кислой среде ($\text{pH} = 1$) в присутствии 1 мас.% сферических полиэлектролитных щеток (СПЩ). СПЩ представляли собой суспензию сополимерных микросфер состава полистирол и метакриловая кислота с диаметром частиц 100 нм, на поверхность которого были привиты макромолекулы полистиролсульфоната натрия (ПСС) с плотностью прививки цепей равной $0,29 \text{ нм}^{-2}$ и средней длиной цепей - 400 звеньев. Реакцию проводили при различных соотношениях концентрации АНИ и основомольной концентрации сульфогрупп в звеньях ПСС в составе частиц СПЩ, в исходной реакционной смеси, обозначаемую как Z и равную $[\text{АНИ}]/[\text{SO}_3^-]$, в интервале от 0.21 до 9.3.

Полимеризация анилина для всех исследованных составов Z в присутствии частиц СПЩ протекает качественно аналогично полимеризации АНИ в присутствии латексных частиц за исключением того, что дисперсии СПЩ-ПАНИ, полученные при соотношении $Z = [\text{АНИ}]/[\text{SO}_3^-] \leq 3$, устойчивы в течение нескольких месяцев, в то время как полученные при $Z > 3$ полностью выделяются в осадок в процессе полимеризации.

ИК-спектры продуктов полимеризации АНИ в присутствии СПЩ (рис.11, кривая 1) при всех исследованных соотношениях Z содержат полосы поглощения, характерные как для ПАНИ (1580 см^{-1} и 1305 см^{-1} , отвечающая валентным колебаниям $\text{C}=\text{C}$ связей хинондииминных фрагментов и деформационным колебаниям связей $\text{C}-\text{N}$, соответственно (рис.11, кривая 2)), так и для ПССNa (1040 см^{-1} , отвечающий симметричным валентным колебаниям сульфогруппы (рис.11, кривая 3)). Для всех изученных Z полосы поглощения, характерные для сульфогрупп, в области $1100\text{-}950 \text{ см}^{-1}$ сдвинуты на $\sim 10 \text{ см}^{-1}$ в область малых волновых чисел по сравнению со спектром ПССNa. Такой сдвиг полос указывает на наличие водородных связей и стекинг-взаимодействии между ПАНИ и частицами СПЩ. Отношение площади полосы поглощения ПАНИ 1305 см^{-1} к площади полосы поглощения ПССNa 1040 см^{-1} использовали для оценки содержания ПАНИ в частицах. Из рис.11б видно, что это соотношение монотонно увеличивается с ростом Z , что свидетельствует об увеличении содержания ПАНИ в продукте СПЩ-ПАНИ.

Электронные спектры поглощения водных дисперсий, полученных при СПЩ-ПАНИ $Z \leq 3$ содержат интенсивную широкую полосу с максимумом около 750 нм, которая соответствует поглощению ПАНИ в форме соли эмеральдина в компактной конформации. Таким образом, на основании данных ИК- и электронной спектроскопии можно сделать вывод о том, что ПАНИ в составе частиц СПЩ-ПАНИ находится в форме эмеральдина.

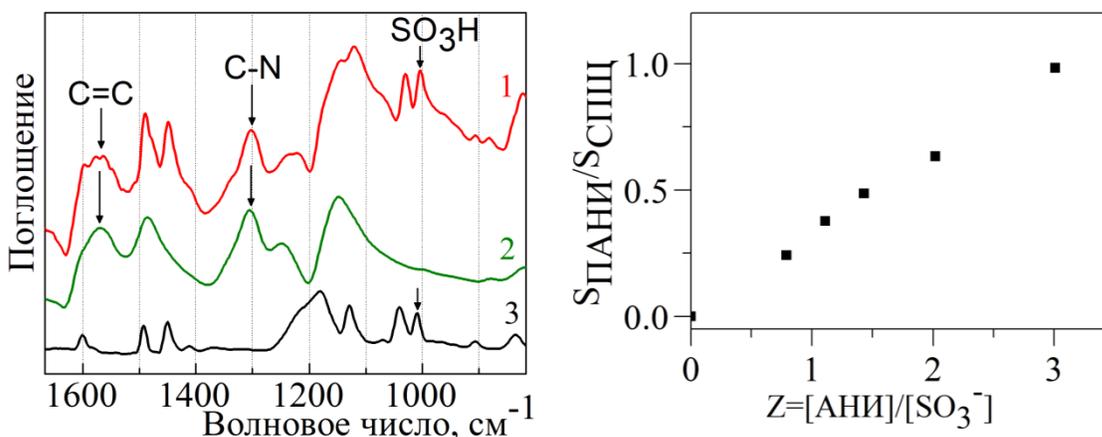


Рисунок 11. а) ИК-спектры композитных частиц СПЦ-ПАНИ с $Z=3$ (1), ПАНИ в форме соли эмеральдина (2), и частиц СПЦ (3); б) Зависимость отношения площадей полос поглощения ПАНИ (1305 см^{-1}) и SO_3^- (1040 см^{-1}) в ИК-спектрах частиц ПАНИ-СПЦ от соотношения Z .

Элементный анализ частиц показал наличие N – 1,16, S 3,46, Cl 1,05 масс.% в частицах СПЦ-ПАНИ, полученных при $Z=1$, что соответствует элементному соотношению N:S:Cl = 1:1,3:0,36. Наличие серы в частицах СПЦ-ПАНИ может быть обусловлено только присутствием сульфогрупп полистирольсульфоната натрия, образующих щетку СПЦ, а азота – присутствием amino- и имино- групп ПАНИ. Согласно данным элементного анализа для частиц СПЦ-ПАНИ, полученных при $Z=1$, отношение N:S составляет 1:1,36. Таким образом, агрегативная устойчивость частиц СПЦ-ПАНИ, по-видимому, связана с наличием свободных сульфогрупп, не участвующих во взаимодействии с ПАНИ.

Гидродинамические размеры и электрофоретическая подвижность исходных частиц СПЦ и частиц СПЦ-ПАНИ различных составов Z в широком интервале ионной силы от 10^{-5} до 0.1 М NaCl приведены на рис. 12.

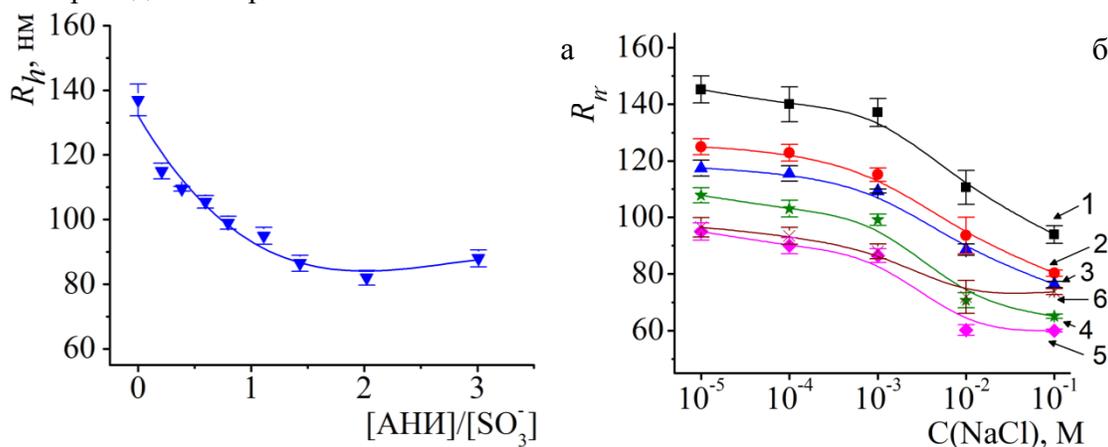


Рисунок 12. а) Зависимость гидродинамического радиуса R_h частиц СПЦ и частиц СПЦ-ПАНИ от состава Z в растворе 10^{-3} М NaCl, б) зависимость гидродинамического радиуса R_h от концентрации NaCl при различных составах Z : 0 (1), 0,21 (2), 0,39 (3), 0,79 (4), 1,43 (5), 3,01 (6).

Как видно из рис. 12а, гидродинамический радиус частиц СПЩ-ПАНИ уменьшается с 145 нм до 90 нм при увеличении Z от 0 до 1,5, однако, при дальнейшем увеличении Z от 1,5 до 3 он практически не изменяется. Уменьшение размера частиц указывает на взаимодействие ПАНИ с макромолекулами ПСС с образованием интерполиэлектrolитных комплексов.

Значения ζ -потенциалов частиц, рассчитанные из данных электрофоретической подвижности по уравнению Гельмгольца-Смолуховского, при всех составах Z ($0 \leq [\text{АНИ}]/[-\text{SO}_3^-] \leq 3$) равны -70 мВ при $C(\text{NaCl}) = 10^{-3}\text{М}$. Поскольку значение ζ -потенциала частиц определяется величиной заряда на внешней границе полимерной щетки, то его независимость от состава указывает на то, что внешняя часть оболочек состоит из несвязанных в комплекс лучей ПСС. С увеличением ионной силы раствора гидродинамический радиус частиц СПЩ-ПАНИ составов Z ($0 \leq [\text{АНИ}]/[-\text{SO}_3^-] \leq 3$), а также частиц СПЩ уменьшается (рис. 12б), т.е. поверхностный слой частиц СПЩ-ПАНИ сохраняет чувствительность к ионной силе, что также свидетельствует о том, что в оболочке частиц присутствуют свободные лучи ПСС.

Морфология частиц СПЩ-ПАНИ была исследована методом криогенной электронной микроскопии (крио-ПЭМ). На крио-ПЭМ изображениях частиц СПЩ корона из вытянутых цепей ПСС наблюдается только при их контрастировании бычьим сывороточным альбумином (БСА) за счет образования интерполиэлектrolитного комплекса (рис. 13а). На изображениях частиц СПЩ-ПАНИ составов $Z=1$ (рис.13б) и $Z=3$ (рис.13в) лучи короны видны без дополнительного контрастирования, т.е. в качестве контрастирующего агента выступает ПАНИ, образующий с лучами ПСС на интерполиэлектrolитный комплекс. Кроме того, из сравнения рис. 13б и 13в следует, что увеличение соотношения $[\text{АНИ}]/[-\text{SO}_3^-]$ от 1 до 3 приводит к уменьшению размеров лучей короны СПЩ-ПАНИ за счет увеличения количества интерполиэлектrolитного комплекса ПАНИ-ПСС.

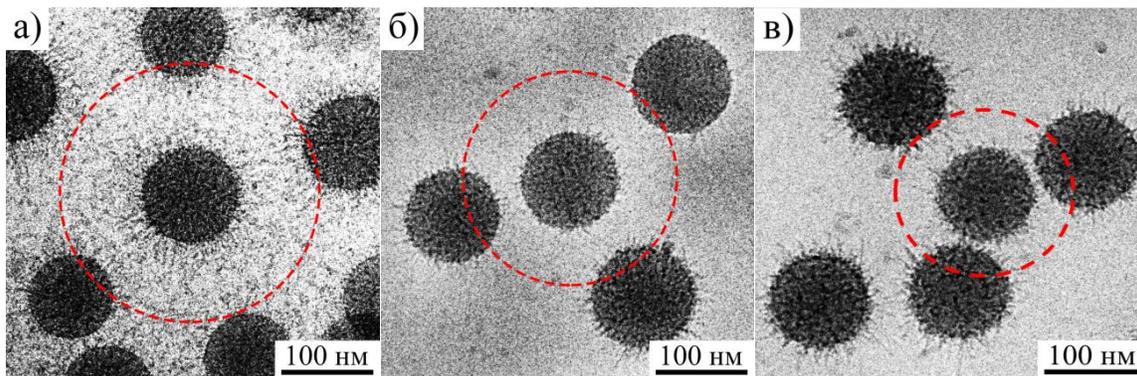


Рисунок 13. Крио-ПЭМ микрофотографии дисперсий СПЩ (а), и частиц СПЩ-ПАНИ, полученных при $Z=1$ (б) и $Z=3$ (в) растворе 10^{-5}М NaCl. Пунктирными линиями обозначены размеры частиц, измеренные с помощью динамического светорассеяния.

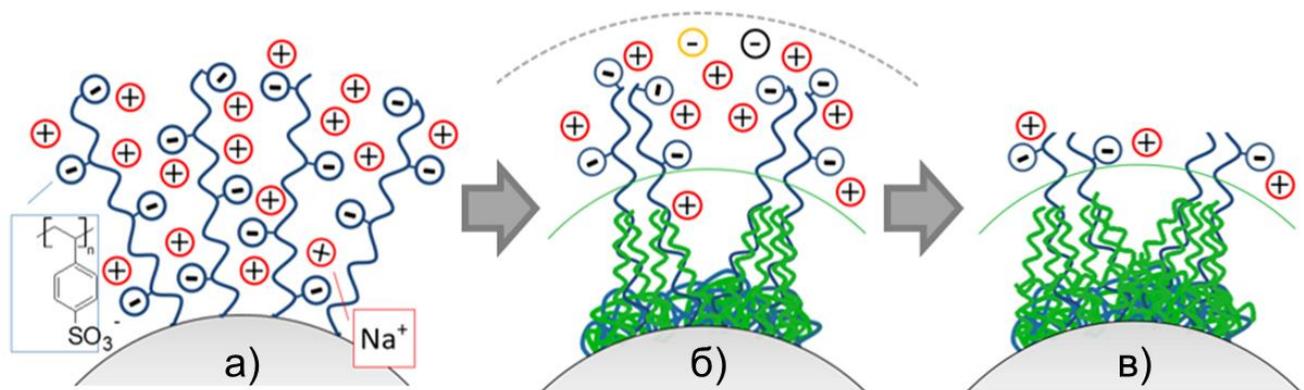


Схема 6. Структура СПЩ-ПАНИ перед началом полимеризации (а), после формирования оболочки ПАНИ при соотношении $Z \leq 3$ (б) и $Z > 3$ (в).

Итак, на основании данных ИК- и электронной спектроскопии, а также элементного анализа и крио-ПЭМ в сочетании с измерениями гидродинамических размеров частиц и их электрофоретической подвижности можно заключить, что при соотношении $Z \leq 3$ полимеризация анилина в присутствии сферических полиэлектролитных щеток приводит к образованию частиц типа ядро-оболочка. Ядро частиц состоит из полистирола, а оболочка представляет структуру, внутренняя часть оболочки представляет собой комплекс ПАНИ с частью лучей ПСС, а внешняя часть из лучей ПСС, которые обеспечивают стабильность дисперсий указанных частиц в водных растворах (схема 6б). В интервале $3 < Z \leq 5$ ПАНИ формирует комплекс, который заполняет практически всю щетку, что уменьшает её заряд и приводит к потере дисперсионной устойчивости частиц СПЩ-ПАНИ (схема 6в).

Проводимость частиц СПЩ-ПАНИ значительно возрастает при изменении Z от 0 до 1 и достигает значений 3×10^{-3} См/см. Дальнейшее увеличение Z до значения 3 приводит к возрастанию проводимости еще на порядок до 8×10^{-2} См/см. Проводимость частиц СПЩ-ПАНИ, полученных при составе $Z = 3$, сопоставима с проводимостью ПАНИ, синтезированного в аналогичных условиях в отсутствие матрицы.

Таким образом, полимеризация анилина в присутствии частиц СПЩ до соотношения $[АНИ]/[SO_3] \leq 3$ приводит к образованию частиц СПЩ-ПАНИ с морфологией ядро-оболочка, дисперсионно устойчивых при концентрации 1 мас.% и обладающих проводимостью близкой к проводимости ПАНИ.

Заключение:

Таким образом, определены условия получения композитных частиц на основе полианилина и различных сульфированных полимерных матриц: сульфированного полианилина (ПАНИ), латексных частиц с сульфогруппами на поверхности и сферических полиэлектролитных щеток, изучены физико-химические свойства таких щеток и установлено влияние типа сульфированной полимерной матрицы на их проводимость и агрегативную устойчивость.

Выводы:

1. Впервые продемонстрирована возможность проведения матричной полимеризации анилина в присутствии сульфированного полианилина (со степенью сульфирования S/N=1). Показано, что использование этой матрицы позволяет получить стабильные водные дисперсии комплексных частиц СПАНИ-ПАНИ (0,2 мас.%). Электропроводность частиц СПАНИ-ПАНИ достигает значения 0,01 См/см, что на 2 порядка превышает электропроводность исходного СПАНИ.
2. Показано, что при полимеризации анилина (0,025 М) в присутствии полимерных микросфер (1 мас.%) формируются частицы типа ядро-оболочка. Установлено, что при модификации частиц латекс-полианилин 3-меркаптопропансульфонатом натрия образуются устойчивые водные дисперсии с концентрацией до 3 мас.%, а электропроводность таких частиц составляет $10^{-4} - 10^{-2}$ См/см в зависимости от содержания в них полианилина.
3. Впервые проведена полимеризация анилина в присутствии частиц сферической полиэлектролитной щетки. Установлено, что частицы СПЩ-ПАНИ при мольном соотношении [АНИ]/[SO₃⁻] менее 3 образуют стабильные водные дисперсии (1 мас.%), что обусловлено формированием полианилина только во внутренних слоях щетки и наличием сульфогрупп на поверхности. Проводимость частиц СПЩ-ПАНИ, полученных при [АНИ]/[SO₃⁻] равной 3 достигает 8×10^{-2} См/см, что сопоставимо с проводимостью ПАНИ, синтезированного в аналогичных условиях в отсутствие матрицы.

Основные результаты диссертации изложены в следующих работах:

Статьи из перечня ВАК российских рецензируемых научных журналов и индексируемых Web of Science:

1. Pyshkina O.A., Kim B., Korovin A.N., Zezin A.B., Sergeyev V.G., Levon K. "Interpolymer complexation of water-soluble self-doped polyaniline" // Synthetic Metals. 2008. Vol. 158, P. 999–1003.
2. Lezov A.V., Polushina G.E., Lezov A.A., Pyshkina O.A., Korovin A.N., Sergeyev V.G. "Molecular properties of sulfonated polyaniline" // Polymer Science Series A. 2010. Vol. 52, P. 679–683.
3. Korovin A.N., Sergeyev V.G., Pyshkina O.A., Hanske Ch., Fery A., Wittmann A., Tsarkova L. "Nanoreactor assisted polymerization of aniline toward stable dispersion of conducting particles" // Macromolecular Rapid Communication. 2011. Vol. 32, P. 462–467.
4. Korovin A.N., Sergeyev V.G., Pyshkina O.A., Tsarkova L. "Spherical Polyelectrolyte Brushes as Templates for Stable Dispersions of Polyaniline Based Conducting Particles" // Macromolecular Symposia. 2012. Vol. 317-318, P.137–141.
5. Korovin, A.N., Kubar'kov, A.V., Milakin, K.A., Pyshkina, O.A. Sergeev, V.G. "Synthesis and properties of latex particles with polyaniline shells" // Colloid J. 2016. Vol. 78, P.772–779.

Статьи и тезисы докладов в других изданиях:

1. Коровин А.Н., Пышкина О.А., Сергеев В.Г. "Интерполиэлектролитные комплексы на основе полианилина содержащего сульфо-группы" // IV Каргинская конференции «Полимеры 2007». 29 января – 2 февраля, 2007, Москва. Тезисы докладов. С.186.

2. Коровин А.Н., О.А. Пышкина, В.Г. Сергеев “Получение и свойства композитных латексных частиц полианилин-полистирол” // Структура и динамика молекулярных систем: Сб. статей. XV Йошкар-Ола: МГТУ. 2008. Т.3. С.203–207.
3. Коровин А.Н. “Получение и свойства композитных латексных частиц полианилин-полистирол” // Ломоносовской конференции студентов и молодых ученых. 8 – 10 апреля, 2008, Moscow, Тезисы докладов. С.149
4. Korovin A., Pyshkina O., Sergeev V. Synthesis and properties of polyaniline-latex composite particles, Baltic Polymer Symposium. 2009. P.70
5. Коровин А.Н., Пышкина О.А., Сергеев В.Г. “Получение и свойства композитных латексных частиц полианилин-полистирол” // Современные проблемы науки о полимерах, 8 – 10 апреля, 2008, Санкт-Петербург, Тезисы докладов. — С.125
6. Pyshkina O.A., Korovin A.N., Levon K., Sergeev V.G. “A novel highly sulfonated internally doped water soluble polyaniline” // Proceedings of Baltic Polymer Symposium. 2007. P. 51-55.

Список сокращений и обозначений

ПАНИ – полианилин

СПЩ – сферическая полиэлектролитная щетка

СПАНИ – сульфированный полианилин

Л – латексные частицы

ПСС – полистиролсульфонат натрия

ПЭПБ – поли-N-этил-4-винилпиридиний бромид

АНИ – анилин

ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия

ТГФ – тетрагидрофуран

МПС – 3-меркаптопропансульфонат натрия

S – коэффициент седиментации

Z - соотношение концентрации АНИ к основомольной концентрации сульфогрупп в составе матрицы в исходной реакционной смеси ($Z = [\text{АНИ}]/[\text{SO}_3^-]$)