

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В.ЛОМОНОСОВА

Химический факультет

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

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук
Сергеев Владимир Глебович

Москва - 2018

Содержание

Введение.....	4
1. Литературный обзор.....	9
1.1. Свойства полианилина.....	9
1.2. Перенос заряда в полианилине	20
1.3. Синтез полианилина.....	24
1.4. Механизм полимеризации анилина	25
1.5. Методы получения сульфированного полианилина и его свойства	30
1.6. Получение композитных частиц на основе ПАНИ.....	37
1.6.1.Получение дисперсий ПАНИ	37
1.6.2.Получение интерполиэлектrolитных комплексов ПАНИ	38
1.6.3.Получение композитных частиц с морфологией ядро-оболочка.....	42
1.7. Сферические полиэлектролитные щетки.....	45
2. Экспериментальная часть	48
2.1. Используемые вещества	48
2.2. Получение полианилина.....	48
2.3. Получение сульфированного полианилина	48
2.4. Получение ПАНИ в присутствии СПАНИ	49
2.5. Полимеризация анилина в присутствии латексных частиц	49
2.6. Получение полых композитных частиц на основе ПАНИ	52
2.7. Полимеризация анилина в присутствии сферических полиэлектролитных щеток	53
2.8. Методы исследования	54
3. Обсуждение результатов	58
3.1. Изучение молекулярно-массовых и физико-химических свойств СПАНИ	58
3.1.1.Строение СПАНИ.....	58

3.1.2. Кислотно-основные свойства СПАНИ в водных растворах	60
3.1.3. Молекулярно-массовые свойства СПАНИ в водных растворах.....	62
3.1.4. Интерполиэлектrolитный комплекс СПАНИ-ПАНИ	67
3.1.5. Получение комплексов ПАНИ-СПАНИ путем матричной полимеризации	70
3.2. Свойства композитных частиц, полученных полимеризацией анилина в присутствии латексных частиц (Л-ПАНИ).	73
3.3. Получение и свойства композитных частиц полимеризацией анилина в присутствии частиц сферических полиэлектролитных щеток.	84
Заключение	108
Выводы	117
Список сокращений и обозначений.....	118
Список литературы	119

Введение

Актуальность темы. За счет сочетания таких свойств, как электронная и ионная проводимость, электрохимическая и окислительно-восстановительная активность полианилин (ПАНИ) является одним из наиболее важных проводящих полимеров с большим потенциалом применения. Однако применение ПАНИ ограничивается его чрезвычайно низкой растворимостью в воде и большинстве известных растворителей. Один из путей устранения этого недостатка состоит в получении композиционных 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 композиционных 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 полимеризацией анилина в присутствии сульфированных полимерных матриц различной природы.

В качестве таких матриц (схема 1) использовали: сульфированный полианилин (**СПАНИ**) (схема 1а), полистирольные латексные частицы (**Л**) с сульфогруппами на поверхности (схема 1б), и латексные частицы, 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 порядка 10^{-4} 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.

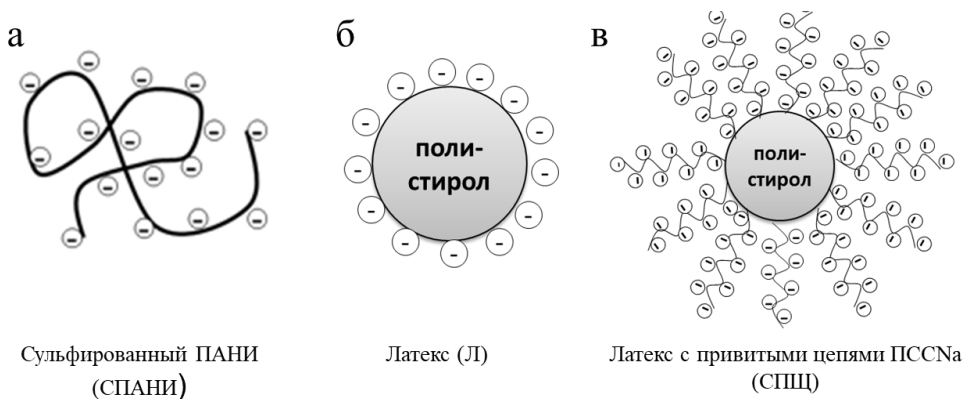


Схема 1. Сульфированные матрицы, используемые в работе.

Основными задачами данной работы являются:

- 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 $10^{-4} - 10^{-1}$ См/см, которые могут быть использованы для получения антистатических и проводящих покрытий.

Положения, выносимые на защиту:

- 1) Установлено, что дисперсионно-устойчивые частиц комплексов СПАНИ-ПАНИ обладают проводимостью 4×10^{-2} См/см, что на 2 порядка больше проводимости СПАНИ.
- 2) Продемонстрирована возможность контроля толщины 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 применении современных экспериментальных методов изучения структуры и физико-химических свойств материалов на основе сульфированных полимерных матриц и 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 являлось определяющим на всех стадиях проведения диссертационного исследования. Автор непосредственно участвовал в постановке задач, поиске и анализе литературных данных, планировании, разработке и проведении научных экспериментов, в обработке, анализе, обобщении полученных результатов, подготовке публикаций выполненных исследований и представлении результатов на конференциях.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы были представлены на российских и международных конференциях: 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 (152 наименования).

Диссертация изложена на 123 страницах машинописного текста, содержит 52 рисунка, 6 таблиц, 15 схем.

1. Литературный обзор

1.1. Свойства полианилина

Электронно-проводящие полисопряженные полимеры образуют новый класс синтетических материалов, которые объединяют химические и механические свойства полимеров с проводящими свойствами металлов и полупроводников. С конца 60-х годов XX века проводящие полимеры стали объектом пристального внимания исследователей вследствие обладания ими свойств, обуславливающих многочисленные возможности их применения в широком спектре областей, таких как электроника, термоэлектроника, электромеханика, электролюминесценция и др. [1; 2].

Среди различных проводящих полисопряженных полимеров полианилин (**ПАНИ**) является наиболее перспективным. Простота синтеза, низкая стоимость получения и высокая устойчивость позволили ему найти применение для защиты металлических поверхностей от коррозии [3], в аккумуляторных батареях высокой емкости [4], сенсорах различного назначения [4; 5; 6], электрохромных устройствах [7] и др. Разработка простых масштабируемых методов получения ПАНИ в виде водных растворов или дисперсий может значительно расширить область его применения.

Рядом качеств, связанных с их электрохимическими свойствами, можно управлять изменением электрохимического потенциала, что является основой для широкого применения этого класса материалов. Важность и перспективность проводящих полимеров была отмечена научным сообществом вручением в 2000 году Нобелевской премии по химии А. Хигеру, А. МакДаярмиду и Х. Ширакаве за открытие и исследование их свойств.

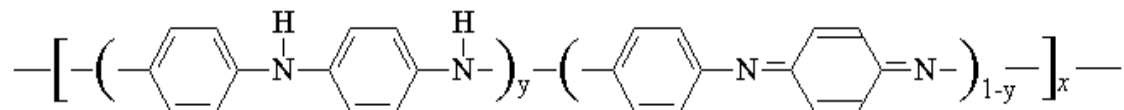
К настоящему времени открыт и исследован ряд проводящих полимеров. Среди них полианилин выделяется высокой устойчивостью, простотой получения и наличием у него неокислительного кислотного допирования.

Полианилин впервые был получен еще в 1843 году Фрицше [8]. Структура ПАНИ была предложена в 1907 году Вильстаттером [9; 10] и в 1910 году Грином [11], и более 70 лет была предметом обсуждения.

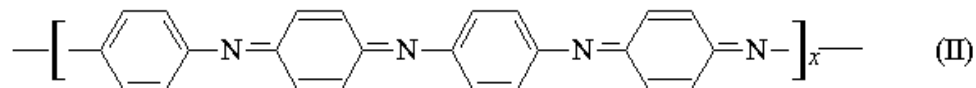
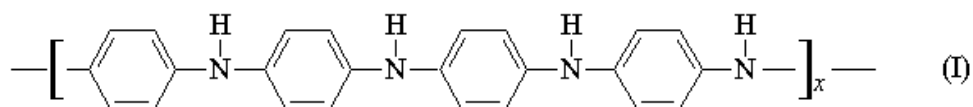
В настоящее время надежно установлено, что полианилин является поли(N-фенил-п-фенилендиаминиминимом), что было достоверно подтверждено его направленным синтезом [12; 13]

и изучением его спектральных свойств (в том числе спектроскопией ядерного магнитного резонанса (**ЯМР**) ^{13}C [14]), электрохимических свойств и электронной проводимости.

Мономерными звеньями полианилина являются чередующиеся восстановленные (y) и окисленные ($1-y$) молекулы N-фенилен-п-фенилендиамина [9]:



В принципе, y может непрерывно меняться от единицы, что отвечает полностью восстановленному полимеру (I), до нуля, что соответствует полностью окисленному полимеру (II):



Формы ПАНИ в некоторых степенях окисления получили свои собственные названия: лейкоэмеральдин ($y=1$) – бесцветное вещество, медленно окисляется, другой формой является эмеральдин ($y=0,5$) в форме основания является веществом сине-фиолетового цвета, а в форме соли – зеленого, и фиолетовый пернигранилин ($y=0$), образующий соли голубого цвета [15; 16].

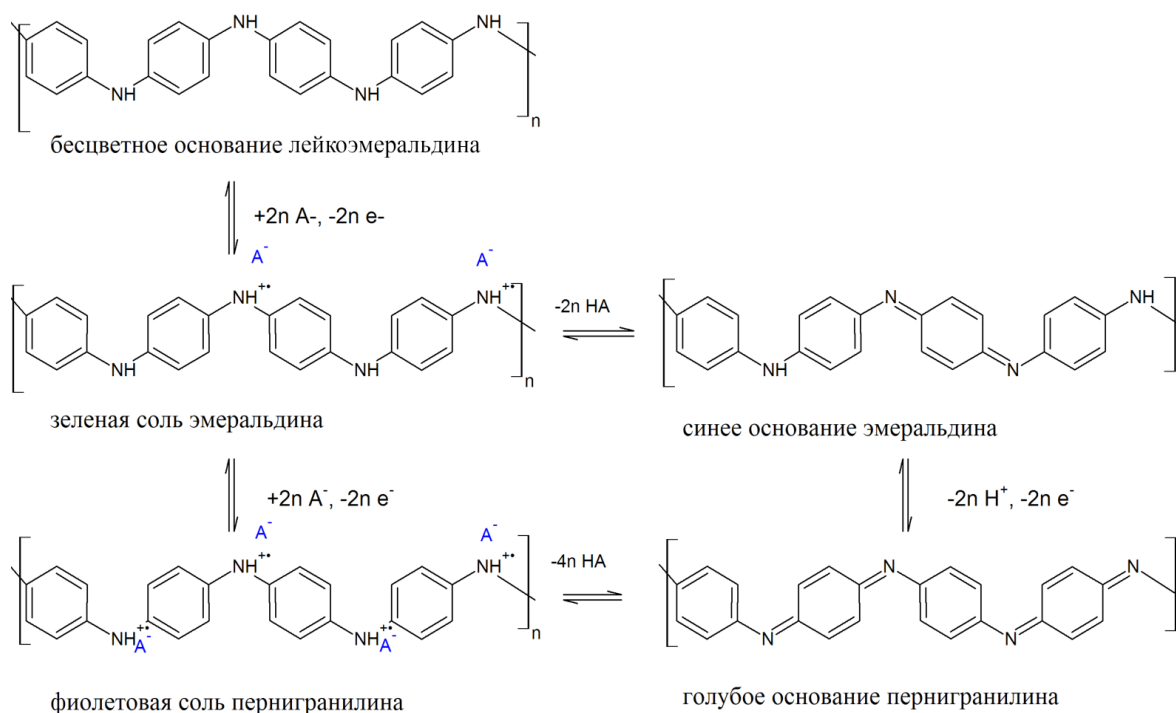


Схема 1.1. Формы полианилина и их взаимные превращения [16; 17].

Полианилин во всех степенях окисления также проявляет кислотно-основную активность, образуя форму соли или основания в соответствующей степени окисления. Различные формы полианилина и их взаимные превращения представлены на *схеме 1.1*.

Среди всех представленных форм соль эмеральдина представляет наибольший интерес, поскольку обладает значительной проводимостью.

Полианилин можно легко переводить из одной формы в другую с помощью окислительно-восстановительных реакций или электрохимически. Химически эмеральдин можно восстановить до лейкоэмеральдина с помощью таких веществ как фенилгидразин [18] или аскорбиновая кислота [19]. Для аналитического определения степени окисления используют реакцию восстановления ПАНИ с помощью $TiCl_3$ в уксусной кислоте.[20] Окисление эмеральдина до пернигранилина обычно осуществляется избытком персульфата аммония.

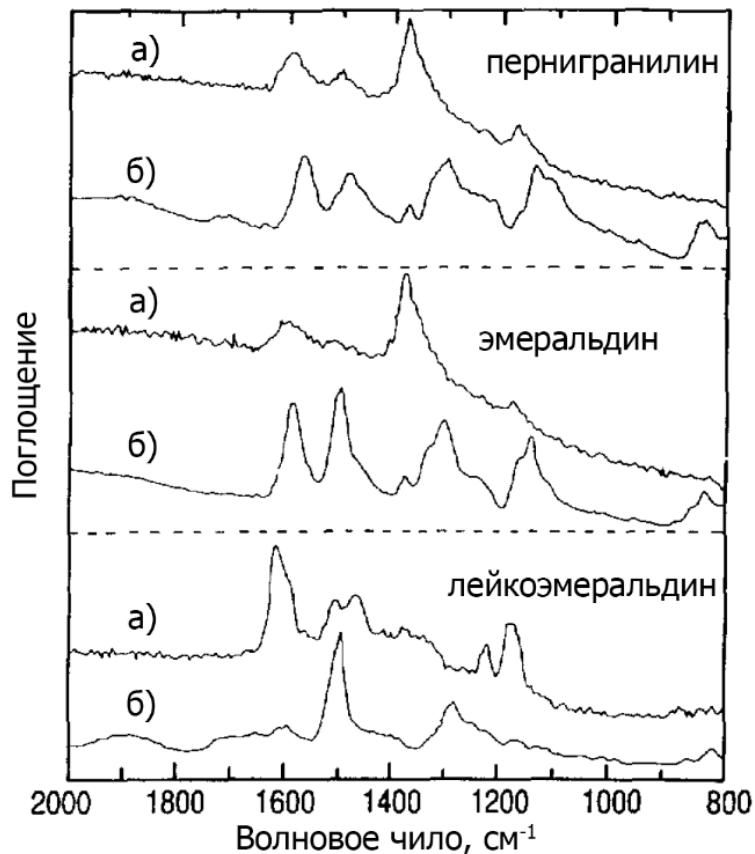


Рисунок 1.1. Спектры некоторых форм ПАНИ в форме основания: а) рамановские и б) ИК-спектры [21].

При определении формы ПАНИ чрезвычайно информативным является изучение его колебательных спектров. На *рис. 1.1* представлены ИК- и рамановские спектры форм ПАНИ в основных степенях окисления. Для эмеральдинового основания характерны полосы при 1588 см^{-1} , соответствующая хиноидным колебаниям $\text{C}=\text{C}$, 1496 см^{-1} , соответствующая $\text{C}=\text{C}$ бензоидным колебаниям, 1378 см^{-1} , соответствующая колебаниям связи $\text{C}_{\text{benz}}-\text{N}=\text{C}_{\text{quin}}$, 1299 см^{-1} , соответствующая колебаниям связи $\text{C}_{\text{benz}}-\text{N}-\text{C}_{\text{benz}}$, $1070\text{-}1010\text{ см}^{-1}$ плоскостные деформационные колебания $\text{C}-\text{H}$ бензоидных колец, 823 см^{-1} внеплоскостные деформационные колебания $\text{C}-\text{H}$ бензоидных колец. Наиболее характерными в этих спектрах являются полосы при 1588 см^{-1} , соответствующие валентным колебаниям $-\text{C}=\text{N}-$ связей в окисленных хиноидных фрагментах ПАНИ, и при 1496 см^{-1} , соответствующие колебанию $\text{C}=\text{C}$ бензоидных колец. Как видно из *рис. 1.1* у лейкоэмеральдина первая полоса совсем не проявляется, отношение интенсивности полос

A_{1588}/A_{1496} , которое используют для оценки степени окисления ПАНИ, для эмеральдина равно $\sim 0,7$, для лейкоэмеральдина близко к нулю, для пернигранилина равно 1,3 [22].

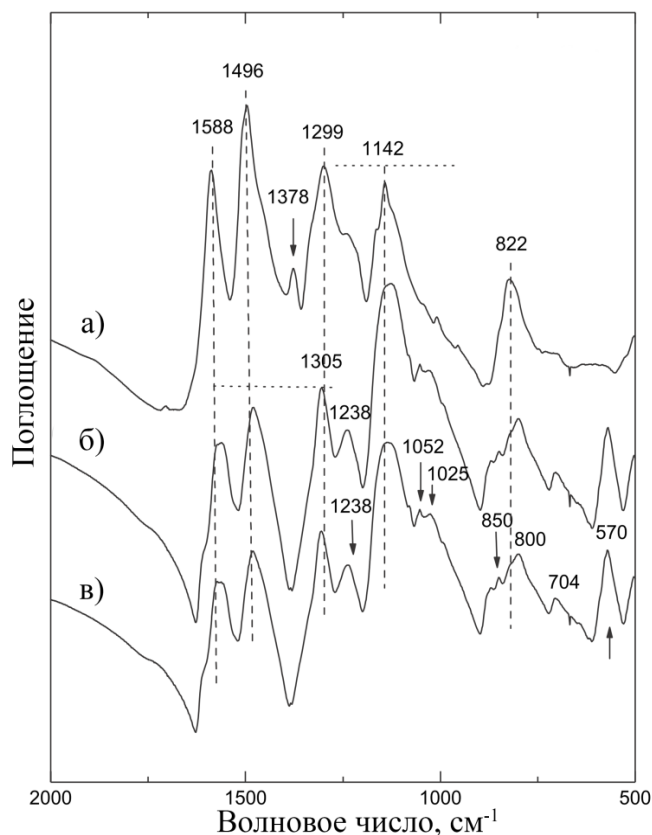


Рисунок 1.2. ИК-спектры ПАНИ: а) исходного основания, б) протонированного с помощью H_2SO_4 , в) образец «б» повторно депротонированный выдержкой в КОН и затем повторно протонированный с помощью 1М H_2SO_4 [23].

ИК-спектры также дают информацию по степени протонирования ПАНИ. На *рис. 1.2* приведены спектры эмеральдина в форме основания *рис. 1.2а* и форме соли *рис. 1.2б,в* [23]. После протонирования в ИК-спектре ПАНИ, полосы, соответствующие хиноидным и бензоидным колебаниям $C=C$ связей претерпевают сдвиг в область малых волновых чисел, появляются характерные для протонированного эмеральдина полосы при 1305 см^{-1} , соответствующие поглощению связи $C-N$, при 1238 см^{-1} , соответствующая валентным колебаниям связи $C-N^{+}$, при 1140 см^{-1} , соответствующая валентным колебаниям $C=NH^{+}$ (*рис. 1.2б*). Характерно, что после депротонирования и повторного протонирования вид спектра практически не изменяется, что говорит об обратимости кислотно-основных превращений ПАНИ.

Полианилин является электроактивным, и его степень окисления можно изменять электрохимически. Детальное исследование восстановительных потенциалов переходов ПАНИ в

различные степени окисления было проведено с помощью метода циклической вольтамперометрии [24]. Как видно из *рис.1.3*, для циклической вольтамперограммы ПАНИ в растворе HClO_4 (*рис.1.3а*) и растворе NH_4F в гидразобензоле (*рис.1.3б*) характерно два обратимых пика при 0,2 В и 0,6 В относительно Ag/AgCl , которым соответствует стандартный восстановительный потенциал пар эмеральдин-лейкоэмеральдин и пернигранилин-эмеральдин. Также при исследовании циклических вольтамперограмм полианилина часто появляется пик при 0,4 В, который связывают с протеканием различных процессов окислительной шивки, ведущей к образованию феназиновых фрагментов в цепи. [24; 25]

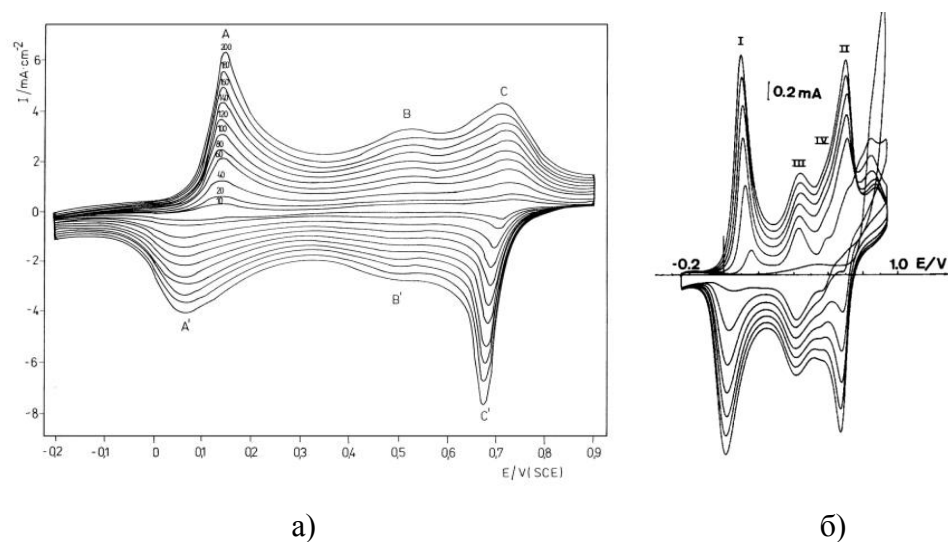


Рисунок 1.3. Циклическая вольтамперограмма пленки ПАНИ: а) в среде 1 М водного раствора HClO_4 , Ag/AgCl в качестве электродов сравнения [25], б) растворе $\text{NH}_4\text{F} \cdot 2.3\text{HF}$, Cu/CuF_2 в качестве электродов сравнения [24].

Помимо восстановительного титрования с помощью TiCl_3 , степень окисления полианилина может быть легко определена с помощью электронной спектроскопии [19]. Спектры пропускания в ближней УФ и видимой области, характерные для растворов ПАНИ в форме основания с различными степенями окисления в N-метилпирролидоне (НМП), представлены на *рис. 1.4*.

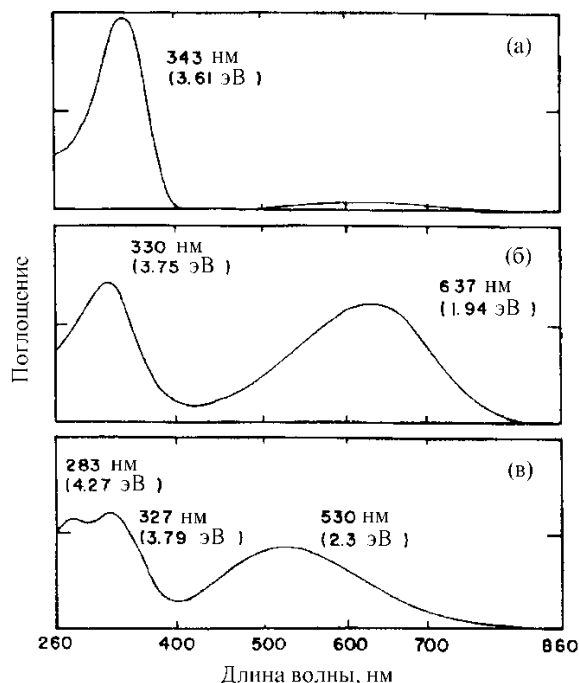


Рисунок 1.4. Электронные спектры оснований полианилина в НМП: (а) лейкоэмеральдина, (б) эмеральдина, (в) пернигранилина. [26; 27]

Как видно из *рис. 1.4*, характерная полоса поглощения для лейкоэмеральдина находится в области 343 нм, что соответствует π - π^* электронным переходам бензольного кольца. Наличие иминохиноидных групп в эмеральдиновом основании приводит к коротковолновому сдвигу π - π^* электронных переходам бензольного кольца в область 330 нм и к появлению широкой полосы поглощения при 640 нм, характерные для экситона электронных переходов бензоидных колец и хиноидных колец. Для основания пернигранилина характерны полосы в области 283 нм, 327 нм, что соответствует электронным переходам бензоидных и хиноидных колец. [26; 27]

Положение максимума поглощения экситона эмеральдина может в значительной степени варьироваться в зависимости от конформации цепей ПАНИ, их окружения, растворителя, противоиона и т.д. [28].

Как было отмечено выше, эмеральдин способен вступать в кислотно-основные реакции. Наличие двух типов ионогенных групп у эмеральдина показано в ряде работ титрованием соли эмеральдина NaOH [29; 30]. Пример кривой титрования эмеральдина приведен на *рис. 1.5*. На кривой титрования присутствует два скачка при pH 2,5 и 6, соответствующих титрованию amino- и иминогрупп.

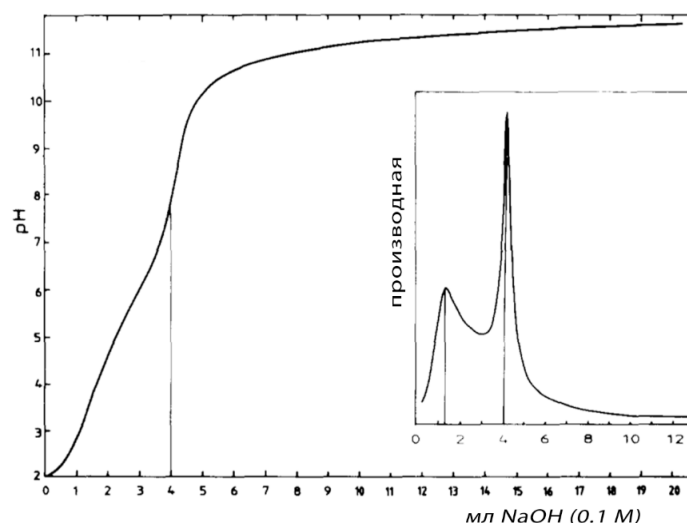


Рисунок 1.5. Кривая потенциометрического титрования водной суспензии соли эмеральдина 0,1M NaOH [29]. На врезке указана производная кривой титрования пики на которой соответствуют скачкам титрования.

По данным других исследователей, полианилин является значительно более сильной кислотой. В работе, проведенной группой МакДармида показано, что константа кислотности иминогрупп зависит от pH среды и описывается формулой $pK_a = 0,48pH - 0,043$ [31]. Интерпретация данных из этой работы была оспорена.

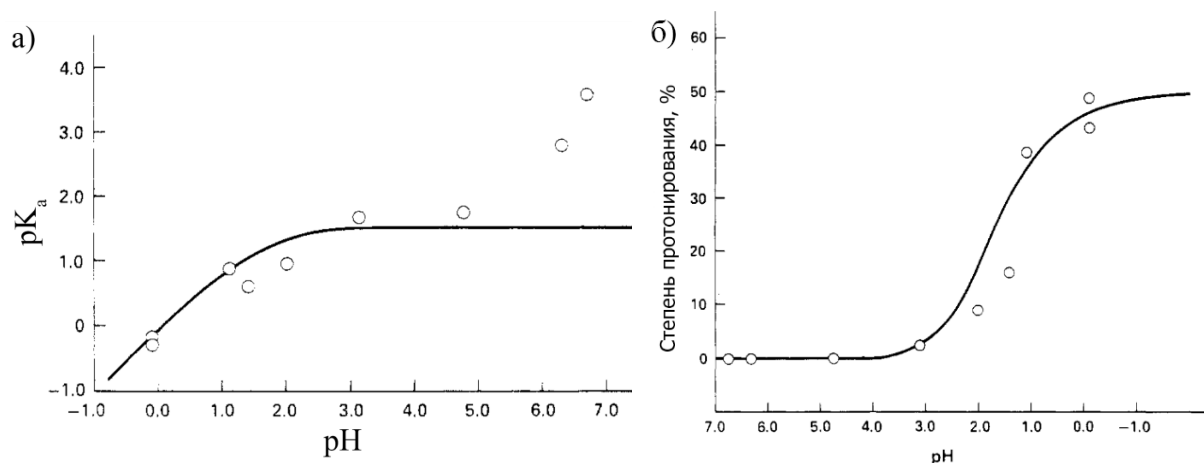


Рисунок 1.6. Зависимость: а) pK_a полианилина от pH, б) степени протонирования ПАНИ от pH среды [32].

Тщательное теоретическое обоснование pH зависимости pK_a с позиций статистической термодинамики, проведенное в работе показало, что рост pK_a при pH 3 выходит на плато и

достигает 1,5 (рис.1.6а). Протонирование основания эмеральдина протекает в водных растворах в диапазоне pH 1-4 (рис.1.6б).

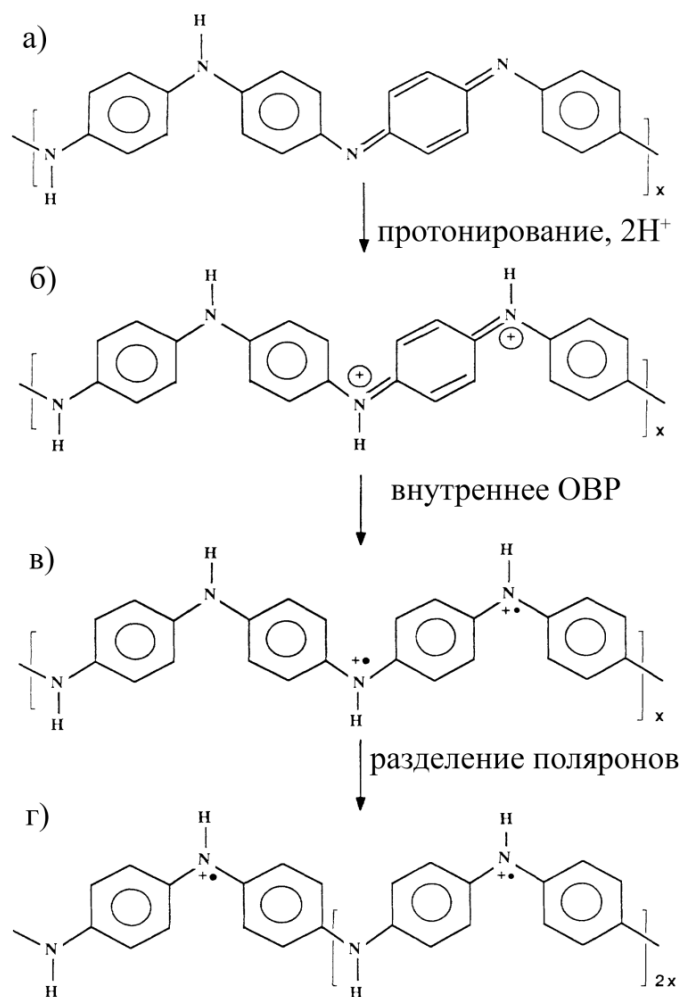


Схема 1.2. Формы полианилина: а) до протонирования и б) – г) после протонирования: образование б) биполяронов, в) поляронов, г) разделенных поляронов протонирования основания эмеральдина [36].

Элементный анализ соли эмеральдина указывает, что при протонировании в водных растворах HCl соотношение Cl:N не превышает 0,5, что подтверждает очень кислую природу протонированных аминогрупп ПАНИ. При использовании в качестве допантов нелетучих сильных кислот, таких как H_2SO_4 и HClO_4 [33], была достигнута степень протонирования 75%, причем протонирование аминогрупп было показано с помощью метода РФЭС [34]. Нужно заметить, что другие модельные исследования указывают, что аминные атомы азота могут протонироваться раньше иминных. [35].

При протонировании основания эмеральдина (схема 1.2а) образуется образование протонированный иминоквинон (схема 1.2б), который стабилизируется за счет существования резонансных структур [36]. Эту не содержащую неспаренных электронов бесспиновую систему называют биполяроном.

Биполярон быстро диспропорционирует с образованием полисемихиноидного катион-радикала (схема 1.2в), наиболее устойчивая резонансная форма которого приведена на схема 1.2г, вследствие минимализации кулоновского отталкивания и увеличения делокализации электрона [36]. Поляронная и биполяронная форма соли эмеральдина находятся в динамическом равновесии. Преимущественное существование ПАНИ в форме полярона показано с помощью исследования магнитной восприимчивости, которая линейно возрастает с увеличением степени протонирования [37; 38], а также данными рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) [39] и методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) [40]. Также положение полярон-биполяронного равновесия удобно изучать с помощью электронной спектроскопии. Делокализованный полярон поглощает в области ближнего ИК, тогда биполярон обычно имеет максимум поглощения в области 850 нм [39].

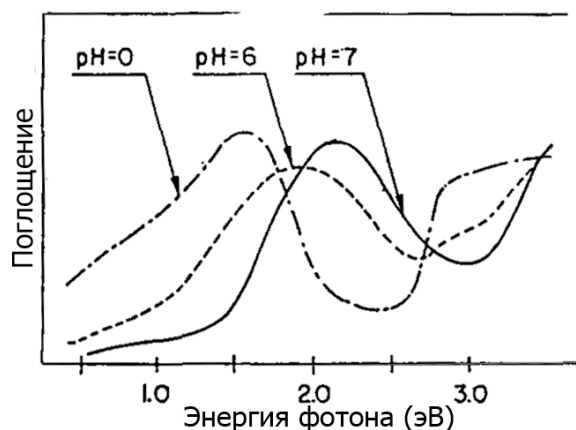


Рисунок 1.7. Электронные спектры пленок ПАНИ в форме соли и основания и промежуточный продукт, полученные выдерживанием в водных буферных растворах с различным pH [41].

Протонирование эмеральдина приводит к значительному изменению электронных спектров. Спектр эмеральдинового основания содержит полосы поглощения при 2,1 эВ (600 нм), соответствующие электронным переходам между бензоидными (π_b) и хиноидными (π_q) кольцами, и полосу поглощения при 3,9 эВ (315 нм), соответствующую переходам в π - π^* бензоидной системе. При изменении pH среды с 4 до 3 поглощение 2,1 эВ (590 нм) сдвигается до 1,5 эВ

(850 нм) вследствие образования поляронной структуры при протонировании иминогрупп эмеральдина, а также появляется полоса при 3 эВ (425 нм), соответствующая поглощению катион-радикальной системы ПАНИ (рис. 1.7).

В случае использования в качестве допирующего агента раствора сильной нелетучей кислоты с показателем кислотности Гаммета $H_0 = -5,65$ (70% H_2SO_4) происходит батохромный сдвиг максимума поглощения при 2,1 эВ (длина волны 590 нм) вследствие смещения равновесия в сторону биполярной структуры, а также уменьшение интенсивности полосы при 3 эВ (длина волны 413 нм) (рис. 1.8). Увеличение концентрации серной кислоты до 96% ($H_0 = -8,98$) сдвигает максимум поглощения до 2,5 эВ (длина волны 495 нм) (500 нм) за счет образования изолированных хиноидных колец [42].

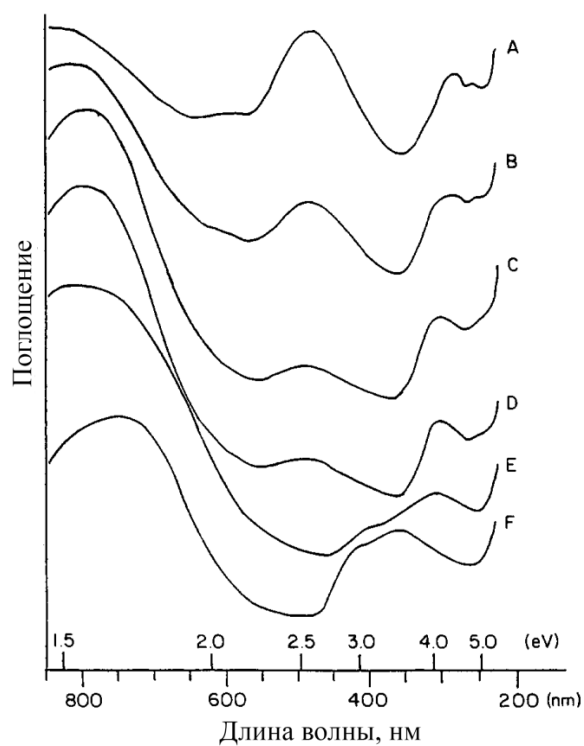


Рисунок 1.8. Электронные спектры поглощения эмеральдина в растворах серной кислоты различной кислотности (H_0 – показатель кислотности Гаммета): А, 96% H_2SO_4 , ($H_0=-8.98$); В, 90% H_2SO_4 , ($H_0=-8.27$); С, 85% H_2SO_4 , ($H_0=-7.66$); D, 80% H_2SO_4 , ($H_0=-6.97$); E, 75% H_2SO_4 , ($H_0=-6.30$); F, 70% H_2SO_4 , ($H_0=-5.65$) [42].

1.2. Перенос заряда в полианилине

Несмотря на то что полианилин был впервые получен в 1862 году, его электропроводящие свойства были обнаружены лишь в середине 60-х годов прошлого века [43]. Проводимость ПАНИ обеспечивается наличием делокализованных π -орбиталей и связана с наличием поляронов.

Электропроводность (σ) любой системы пропорциональна плотности носителей заряда (n), величине заряда носителя (e) и подвижности каждого носителя (μ)

$$\sigma = en\mu \quad (1.1)$$

Величина σ выражено в См/см, e – единица элементарного заряда ($1,6 \times 10^{-19}$ Кл), n – в м^{-3} , μ – в $\text{м}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$.

Концентрация носителей заряда, тип носителя и подвижность могут быть оценены с помощью измерения разности потенциалов, возникающей в результате эффекта Холла. Для отрицательно заряженных носителей (полупроводников n-типа) величина коэффициента Холла отрицательна. Согласно экспериментальным данным, большая часть носителей заряда в ПАНИ являются дырками, а значит, ПАНИ является полупроводником p-типа.

Как ранее было указано поляроны в ПАНИ образуются при протонировании ПАНИ, что приводит к увеличению проводимости полимера на 10 порядков с 10^{-10} См/см до ~ 1 См/см (рис. 1.9). Проводимость ПАНИ в форме лейкоэмеральдина и пернигранилина при этом не превышает 10^{-6} См/см [20].

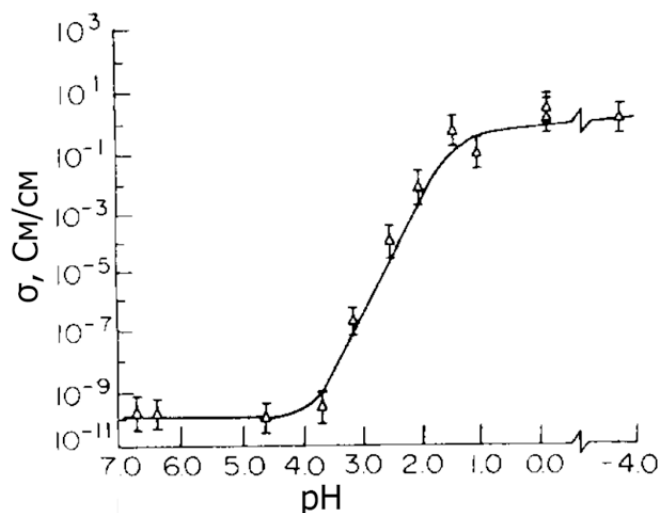


Рисунок 1.9. Зависимость проводимости эмеральдина от pH среды [31].

При протонировании в водной среде наибольших значений (3-5 См/см) проводимость достигает при использовании раствора HCl [44]. Таким образом, степень протонирования и проводимость полианилина можно контролировать изменением pH среды. Это свойство,

называемое неокислительным допированием, представляет собой принципиальное отличие полианилина от других проводящих полимеров, для которых допирование осуществляется исключительно в ходе окислительно-восстановительных реакций.

Одним из важных методов определения типа проводимости является измерение ее температурной зависимости. Предложено несколько механизмов проводимости: модель одномерных прыжков переменной длины (VRH), ее трехмерное расширение (3D VRH), комбинация VRH и 3D VRH, туннелирование, лимитированное энергией заряда (CELT), и гетерогенная модель, в которой температурная зависимость с ростом температуры изменяется от неметаллической к металлической. Подчинение характеристик материала модели 1D VRH говорит о том, что проводимость ПАНИ сильно анизотропна и значительно более высока вдоль полимерных цепей. При данном механизме проводимости удельное сопротивление велико при малых температурах и резко уменьшается при повышении температуры. Температурная зависимость удельного сопротивления металлов при реализации различных механизмов проводимости представлена на *рис. 1.10а* [45]. Для типичного кристаллического металла зависимость сопротивления изменяется как T^5 при низких температурах, а при ее повышении зависит от температуры линейно (*рис. 1.10а*, кривая 1). Для высоких значений сопротивления характерна квадратичная зависимость от температуры, которая приходит с её повышением к насыщению (*рис. 1.10а*, кривая 2).

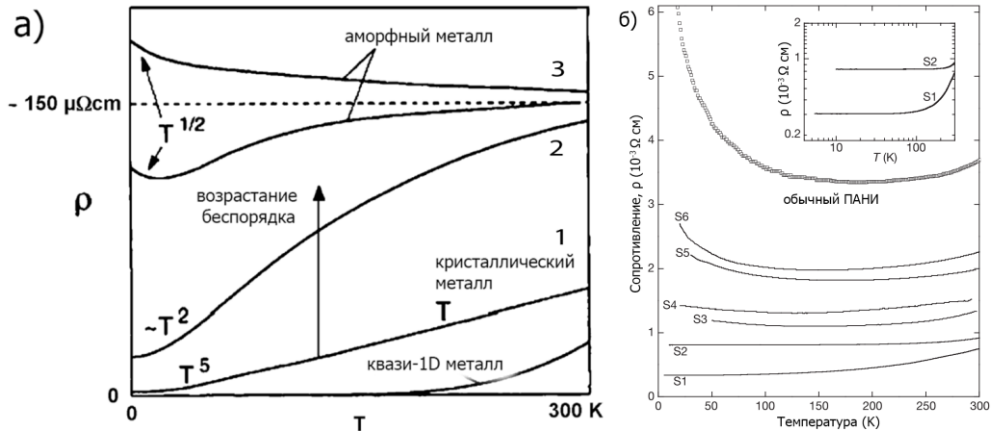


Рисунок 1.10. Температурные зависимости: а) удельного сопротивления металлов с различными механизмами проводимости [45], б) проводимости обычного и металлического (S1-S6) ПАНИ, допированного камфорсульфоновой кислотой (КСК). [46]^[G1]

Аморфные металлы показывают незначительную зависимость сопротивления от температуры, поскольку для них характерно эластическое рассеяние энергии электронов на структурных элементах. (рис. 1.10а, кривая 3)

Сопротивление имеет отрицательный температурный коэффициент в случае, если его значение составляет более $\sim 150 \mu\Omega/\text{см}$. Для разупорядоченных металлов с локализованными состояниями проводимость осуществляется путем прыжкового механизма (т.е. фононного туннелирования между локализованными электронными состояниями). В случае прыжкового механизма проводимость описывается уравнением Мотта:

$$\sigma(T) = \sigma_0 \exp \left[- \left(\frac{T_0}{T} \right)^\gamma \right] \quad (1.2)$$

где:

$$\sigma_0 = e^2 \nu R^2 N(E) \quad (1.3)$$

$$T_0 = \frac{\lambda \alpha^3}{k N(E)} \quad (1.4)$$

$$R = \left(\frac{9}{8 \pi \alpha k T N(E)} \right)^{1/4} \quad (1.5)$$

e – заряд электрона ($1,6 \times 10^{-19}$ Кл), ν – частота туннелирования, α – обратная частота коллапса волновой функции, λ – безразмерная константа ($\sim 18,1$), k – константа Больцмана ($1,38 \times 10^{-23}$ Дж/К), $N(E)$ – плотность состояний на уровне Ферми, R – длина туннелирования.

В случае 3D прыжковой проводимости значение γ составляет 1/4, для 2D прыжковой проводимости $\gamma=1/3$, а для 1D прыжковой проводимости и в случае электронного туннелирования между металлическими островками в изоляторе $\gamma=1/2$.

С этой точки зрения, полианилин является полукристаллическим гетерогенным полимером, в котором кристаллическая (упорядоченная) фаза диспергирована в аморфной (неупорядоченной). Проводимость в проводящей зоне осуществляется за счет прыжков в поляронной структуре. В поляронной структуре катион-радикалы атомов азота выступают в качестве дырок, являющихся переносчиками заряда.

Наиболее важным фактором, определяющим величину проводимости ПАНИ, является его степень окисления. В лейкоэмеральдине и пернигранилине большое число групп в одинаковых степенях окисления приводит к уменьшению вероятности образования полярона, к уменьшению концентрации переносчиков заряда и, следовательно, проводимости. Проводимость ПАНИ в форме лейкоэмеральдина и пернигранилина не превышает 10^{-6} См/см [20].

Поскольку проводимость осуществляется вследствие наличия цепи сопряженных связей, для обеспечения механизма проводимости молекула должна обладать некоторой молекулярной массой. Проводимость в блоке ($\sigma_{\text{бл}}$) складывается из внутримолекулярной $\sigma_{\text{вн}}$, межмолекулярной $\sigma_{\text{меж}}$ и междоменной $\sigma_{\text{дом}}$ проводимости: $\sigma_{\text{бл}} = \sigma_{\text{вн}} + \sigma_{\text{меж}} + \sigma_{\text{дом}}$. В случае ПАНИ, зависимость роста проводимости $\sigma_{\text{вн}}$ от степени полимеризации выходит на плато начиная с октамеров. Напротив, очень большая молекулярная масса приводит к накоплению дефектов цепи, препятствующих делокализации заряда. Междоменная проводимость представляет собой перенос заряда между хорошо проводящими фрагментами ПАНИ, погруженными в изолирующую матрицу. Часто междоменная проводимость лимитирует проводимость полимера.

Повышение кристалличности приводит к повышению упорядоченности структуры и увеличению подвижности заряда между цепями полимера. ПАНИ является полукристаллическим полимером и может кристаллизоваться в фазы с триклинными и моноклинными решетками [47], характеризующимися пиками при $2\theta = 15^\circ, 20^\circ$ и 25° на дифрактограмме. Повышение степени кристалличности с использованием специальных допантов, например, камфорсульфоновой кислоты, может увеличить проводимость ПАНИ до 300 См/см. ПАНИ, полученный дисперсионной полимеризацией в водно-хлороформной смеси характеризовался только пиком при $2\theta = 25^\circ$ и обладал проводимостью до 1500 См/см с металлической температурной зависимостью. Температурные зависимости проводимости ПАНИ, допированного камфорсульфоновой кислотой,

(ПАНИ-КСК) с обычной и модифицированной кристаллическими структурами приведены на *рис. 1.10б* [48].

1.3. Синтез полианилина

Полианилин наиболее часто получают химической и электрохимической окислительной полимеризацией анилина (АНИ). Химическая полимеризация анилина является давно известным методом синтеза, отличается большей универсальностью, меньшей стоимостью и позволяет получать ПАНИ в больших количествах. Для проведения полимеризации используют как сильные окислители: бихромат калия $K_2Cr_2O_7$, сульфат церия $Ce(SO_4)_2$, ванадат натрия $NaVO_3$, хромат калия K_2CrO_4 , бромат калия $KBrO_3$, иодат калия KIO_3 , хлораурат $HAuCl_4$, пероксодисульфат аммония $(NH_4)_2S_2O_8$, так и слабые - пероксид водорода H_2O_2 и хлорид железа $FeCl_3$ (III) [15][G2]. Надежной связи между восстановительным потенциалом и эффективностью окислителя не выявлено. Как правило, используемые вещества – сильные окислители с высоким восстановительным потенциалом, превышающим потенциал анилина $E^0_{red/ox} > 1,1$, например, $(NH_4)_2S_2O_8$ с $E=2,05$ В. Однако $FeCl_3$ с потенциалом $E=0,77$ В также успешно используется при синтезе ПАНИ, в то время как перхлорат натрия $NaClO_4$ ($E=1,37$ В) не инициирует реакцию полимеризации [49]. Использование персульфата аммония позволяет получить ПАНИ с достаточно высоким выходом 97% и наиболее высокой проводимостью (до 10 См/см) [50; 51]. При использовании других инициаторов ПАНИ с проводимостью, превышающей 1 См/см, получено не было. В качестве мономера для получения ПАНИ также использовали дифениламин в среде H_2SO_4 -т-бутанол и показано, что в этих условиях образуется ПАНИ с молекулярной массой до 24 000 г/моль [52].

Обычно реакцию проводят в диапазоне температур между комнатной и $0^\circ C$. Хотя ПАНИ можно получать и при температурах, превышающих $50^\circ C$, понижение температуры синтеза при инициации персульфатом аммония приводит к увеличению выхода, проводимости, среднечисловых и средневесовых молекулярных масс и уменьшению полидисперсности [53]. При комнатной температуре молекулярная масса как правило не превосходит 40000 г/моль, тогда как при полимеризации в солевых растворах при температуре $-35^\circ C$ получен сверхвысокомолекулярный ПАНИ с M_n , достигающей 150000 г/моль. В бессолевых растворах при температурах ниже $-13^\circ C$ реакция не происходит [49]. Количество вещества окислителя берут в расчете из следующего соотношения $2,5 \cdot C(АНИ) / (C(Оx) \cdot n(e)) \geq 1$, где $n(e)$ – число электронов, необходимое для восстановления одной молекулы окислителя. Превышение этого соотношения приводит к уменьшению выхода и, в некоторых случаях, увеличению проводимости [54], тогда как

при меньших значениях происходит увеличение степени окисления ПАНИ, сопровождающееся значительным уменьшением проводимости и сшиванием цепей ПАНИ [55; 56].

Помимо перечисленных факторов на свойства полианилина может оказывать влияние чистота исходных реагентов, скорость добавления инициатора и даже форма сосуда. Сложность контроля и учета всех факторов приводит к тому, что в работах, посвященных связи между условиями полимеризации АНИ и свойствами образующегося ПАНИ, часто нет однозначности.

1.4. Механизм полимеризации анилина

Механизм образования ПАНИ к настоящему времени досконально не изучен и носит дискуссионный характер. Согласно принятой в настоящий момент схеме, полимеризация анилина является катион-радикальной с реиницированием цепи [15; 50; 57].

Полимеризация анилина в кислой среде характеризуется наличием индукционного периода, в течение которого не происходит изменений в видимой области электронного спектра. Известно, что окислительная полимеризация анилина представляет собой экзотермическую реакцию [51]. Изменение температуры со временем полимеризации представлено на *рис. 1.11*.

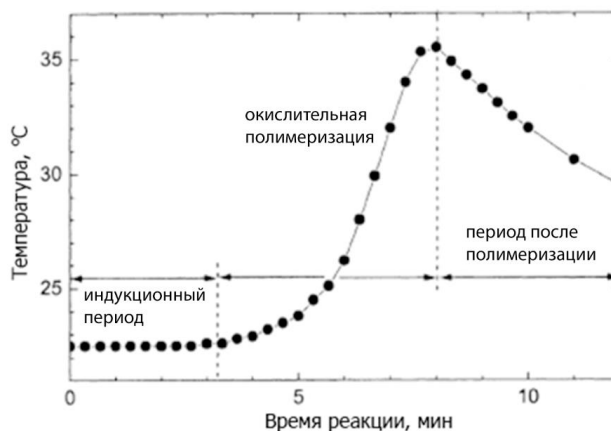


Рисунок 1.11. Зависимость температуры смеси при полимеризации анилина в ходе полимеризации анилина с использованием персульфата аммония в качестве окислительного агента. I – индукционный период полимеризации, II – стадия окислительной полимеризацией анилина, III - период после завершения полимеризации [16; 58].

Предполагается, что в ходе индукционного периода (I участок на кривой, *рис. 1.11*) достигается высокая концентрация анилиний катион-радикала (1, 2 на *схеме 1.3*) в растворе, который образуется по схеме, представленной на *схеме 1.3*. Образующийся радикал далее димеризуется с образованием *n*-аминодифениламина (I период на температурной кривой). [15; 16]:

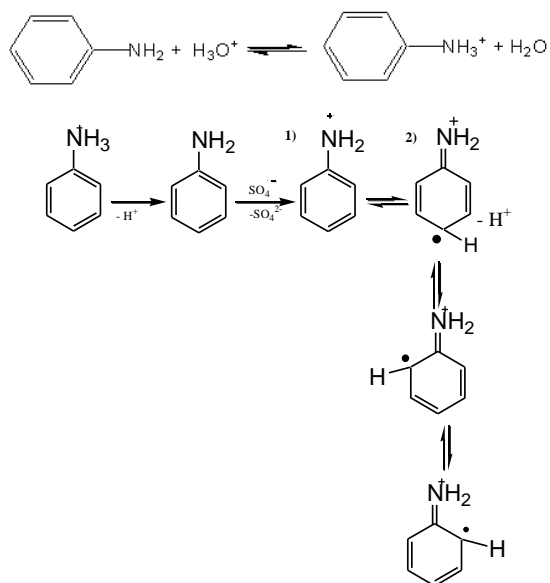
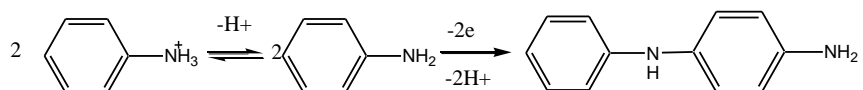


Схема 1.3. Образование анилиний-катион радикала [15; 57]

Полианилин образуется с высокой пара-региоспецифичностью. По-видимому, эта ориентация задается при формировании π -комплекса в процессе образования полианилина [59]. Следует отметить, что продолжительность индукционного периода уменьшается с увеличением рН среды [57].



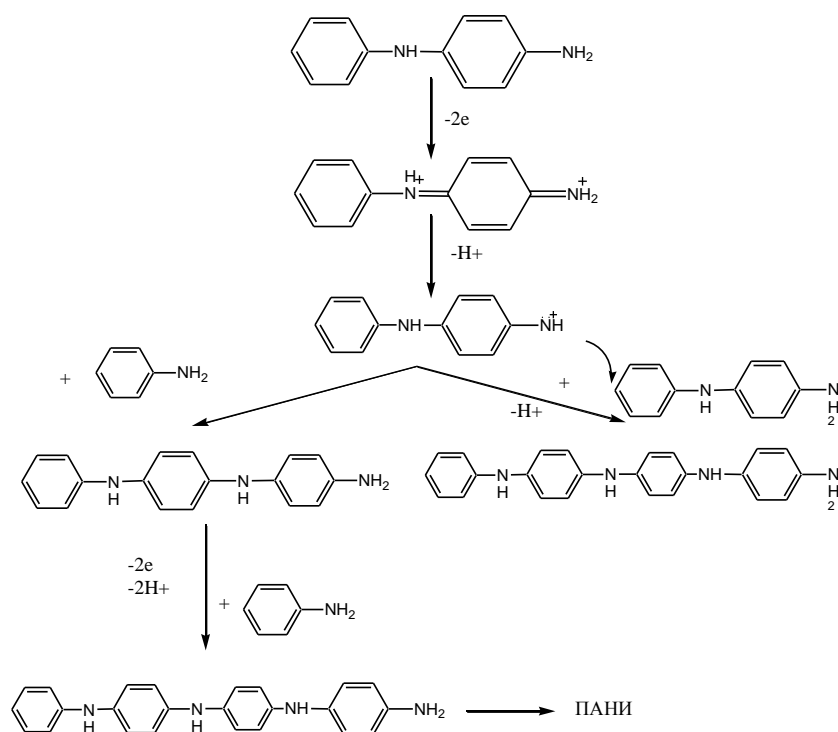
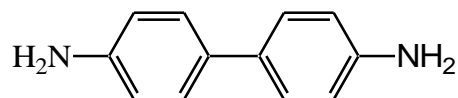


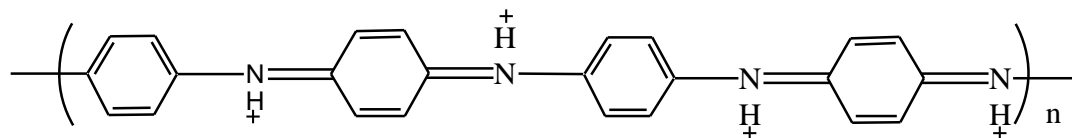
Схема 1.4. Механизм формирования ПАНИ [50].

После образования аминодифениламина начинается рост цепей полианилина (схема 1.4), что сопровождается значительным выделением тепла (рис. 1.11, II). При этом скорость реакции увеличивается пропорционально количеству образовавшихся реакционных центров и при этом кислотность среды увеличивается за счет высвобождения протонов.

Одним из побочных продуктов реакции, образующихся преимущественно в кислой среде, является бензидин:

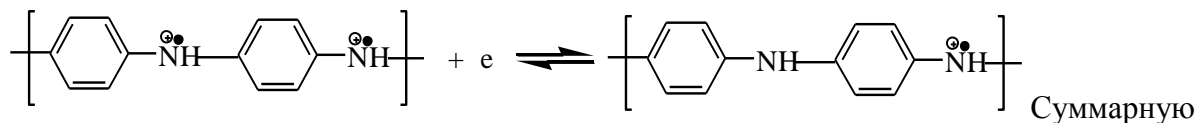


В процессе полимеризации цвет реакционной смеси изменяется с голубого на темно-синий в результате образования протонированного основания пернигранилина:

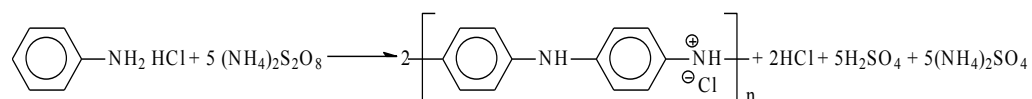


После полного исчерпания окислительного агента образовавшийся протонированный пернигранилин, восстанавливается анилин гидрохлоридом до протонированного эмеральдина, поскольку дикатион-дирадикал пернигранилина является сильным окислителем. После завершения

процесса полимеризации в ходе второго этапа температура смеси достигает максимума, и начинает постепенно спадать (рис. 1.11, участок III), что указывает на образования протонированной формы основания эмеральдина. При восстановлении пернигранилина до эмеральдина реакционная смесь изменяет цвет с синего на зеленый [60].



реакцию можно представить следующим образом:



Для описания двухстадийной зависимости кинетики полимеризации предложено следующее уравнение:

$$-\frac{d[\text{An}]}{dt} = k_1[\text{An}][\text{Ox}] + k_2\sigma[\text{An}]P \quad (1.6)$$

где [Ox] – концентрация окислителя в реакционной смеси, а [An] – мольная концентрация анилина, k_1 – скорость первого этапа полимеризации, k_2 – скорость продолжения цепи, σ – фактор поверхности, P – поверхность реакционной среды [61]. Обе стадии реакции являются реакциями первого порядка по мономеру. Для первой стадии полимеризации порядок по окислителю также является первым. На стадии продолжения роста цепи анилин окисляется скорее полианилином в форме пернигранилина, чем окислителем. Поскольку полианилин нерастворим в водной среде, в уравнение введены параметры P и σ . Константа k_2 на три порядка больше константы k_1 . Таким образом, введение полианилина в реакционную смесь приводит к значительному ускорению реакции. Скорость полимеризации также чувствительна к присутствию различных инертных и нерастворимых материалов, таких как алюминий, кремний, углерод, целлюлоза и др. Эффект поверхности тем больший, чем больше удельная поверхность материала. Механизм этого эффекта до сих пор не выяснен [57].

Введение в реакционную смесь веществ, способных при окислении образовывать катион-радикалы, вызывает увеличение скорости реакции. Эффект ускорения могут проявлять многие производные анилина: бензидин (4,4'-диаминобифенил), олигоанилины, N-фенил-п-фенилендиамин, частицы полианилина и др. [57]. Все эти вещества могут быть причислены к медиаторам.

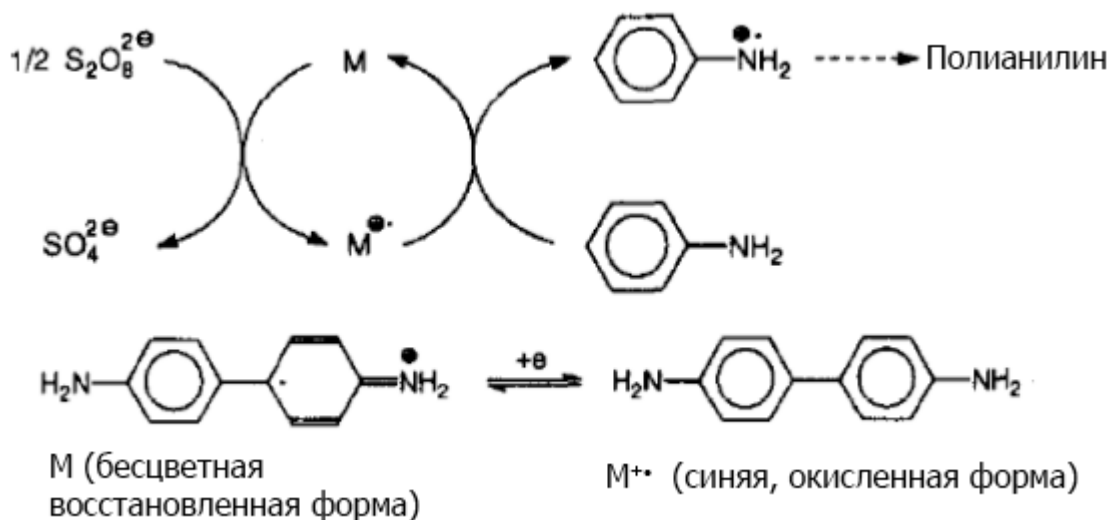


Схема 1.5. Превращения, происходящих при окислительной полимеризации анилина с участием интермедиатора [62]. Катион-радикал анилина и медиатор обозначены, как М и М^{••}, соответственно.

Бензидин чаще всего используют в качестве медиатора полимеризации анилина. Для сокращения времени полимеризации в 4 раза достаточно концентрации бензидина около 10⁻³ М. Схема процесса восстановления катион-радикала бензидина представлена на *схеме 1.5*.

Действие интермедиаторов заключается в понижении окислительно-восстановительного потенциала реакции, что увеличивает ее скорость.

Интермедиаторы действуют аналогично катализаторам, которые ускоряют протекание реакции за счет образования с одним из веществ промежуточного комплекса, который обладает более низким активационным барьером.

Было показано, что рН среды также оказывает значительное влияние на протекание реакции полимеризации. В сильноокислых условиях (рН<1) обнаружена прямая пропорциональность между параметром k₂ и концентрацией кислоты. В то же время, на индукционный период полимеризации концентрация кислоты практически не влияет.

Реакцию полимеризации проводят в диапазоне рН 0-4, чаще всего в растворе 1 М НСl. При рН ниже данного значения образуются такие побочные продукты, как бензидин и п-бензохинон, а при рН выше 4 - различные разветвленные олигомерные продукты окисления АНИ: азаны, феназин и др. [15; 57; 63].

Кроме раствора НСl могут быть использованы многие другие кислоты и их смеси, причем тип использованной кислоты определяет свойства формируемого ПАНИ такие как: проводимость,

растворимость и устойчивость [1]. Применение HCl обусловлено её летучестью, поскольку, ее избыток легко удаляется в процессе сушки [31]. В качестве допанта может выступать анион кислоты, используемой для создания необходимого pH, и анион, образуемый в процессе восстановления окислителя. В результате образуется полианилин в виде темно-зеленого осадка протонированной эмеральдиновой соли [51]. Полимер может быть обратимо депротонирован раствором гидроксида аммония до темно-синего порошка основания эмеральдина. Протонированный ПАНИ может быть обработан додецил бензолсульфоокислотой или камфорсульфоокислотой [64], что получило название вторичного допирования. Использование органических кислот позволяет получать органорастворимый полианилин с проводимостью, превышающей 100 См/см. Повышение проводимости вследствие вторичного допирования обусловлено изменением конформации цепей полианилина и формированием более упорядоченных структур.

1.5. Получение сульфированного полианилина и его свойства

Полианилин в форме эмеральдинового основания в силу значительных диполь-дипольных взаимодействий полярон/биполярных фрагментов ограниченно растворяется N-метилпирролидоне [65], крезолах, некоторых аминах (пирролидине или трипропилаmine) [65], перфторированных растворителях (гексафторпропан-2-ол) [66], ледяных уксусной, муравьиной, концентрированной серной и некоторых других кислотах [67].

Низкая растворимость полианилина может быть преодолена его функциональной модификацией. Изменяя степень и условия допирования, тип допанта или модифицируя основную цепь ПАНИ, можно управлять не только его растворимостью, но и рядом других свойств, таких как проводимость, электроактивность, термоустойчивость и др.

Допирование органическими сульфокислотами, такими как камфорсульфоновая, додецилсульфоновая кислоты и др. [68], позволяет получить раствор ПАНИ в хлороформе. Введение в цепь полианилина алкильных заместителей, таких как: гексил-, гептил-, октил-[69; 70], или алкокси-заместителей [71], повышает его растворимость в таких органических растворителях, как толуол и хлороформ. Вместе с тем, такой подход уменьшает проводимость этих производных до 10^{-1} - 10^{-3} См/см [69], что на два порядка ниже проводимости исходного ПАНИ, вследствие возникновения стерических взаимодействий заместителя с кольцами ПАНИ и уменьшения сопряжения вдоль цепи.

Наиболее успешным способом получения водорастворимой модификации ПАНИ является введение в его цепь ионогенных групп, в том числе сульфогрупп. Методы получения

сульфированных производных подразделяются на полимеризацию модифицированных мономеров и модификацию полианилина. Возможной модификацией мономера является синтез производных сульфоанилина и их последующей полимеризацией. С помощью модификации мономера и его последующей полимеризацией, получен ряд производных с различной природой заместителя (алкил-, алкокси-) и взаимным их расположением [72; 73; 74; 75]. Этот подход вызывает определенные сложности, поскольку вследствие стерических и электронных эффектов такие мономеры плохо полимеризуются, образуя полимер с низкой молекулярной массой и проводимостью.

Методы модификации полимера можно подразделить на электрофильное и нуклеофильное ароматическое замещение протона в бензоидных кольцах, а также нуклеофильное замещение протона при атоме азота [76; 77; 78].

С помощью последнего метода внутренне-допированный полианилин был получен впервые в 1987 году при обработке соли эмеральдина 1,3-пропансультоном. [78] Полученная поли(N-бутиланилинсульфовая кислота) характеризовалась степенью сульфирования приблизительно 57%, низкой растворимостью в воде и проводимостью приблизительно 10^{-9} См/см.

В этом соединении сульфогруппы ковалентно присоединены к атому азота цепи ПАНИ и являются внутримолекулярными допантами, выступающими противоионами амино- и иминогрупп основной цепи. Для протонирования внутримолекулярно допированного ПАНИ не требуется наличия низкомолекулярных противоионов.

Низкую проводимость поли(N-бутиланилинсульфоновой кислоты) объясняли замещением протонов амино- и иминогрупп, подвижность которых необходима для реализации проводимости в ПАНИ.

Этого недостатка лишены производные ПАНИ, в которых ионогенная группа замещает протон в бензоидных или хиноидных кольцах. Полианилин, в котором сульфогруппа непосредственно связана с кольцами ПАНИ, получил название сульфированный полианилин (СПАНИ) (схема 1.6).

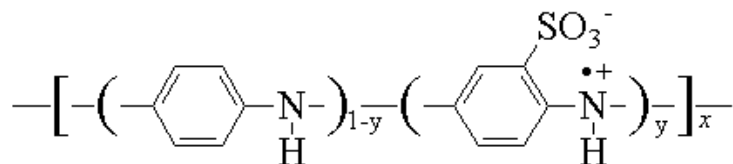


Схема 1.6. Внутренне-допированный сульфированный полианилин. Степень окисления и степень полимеризации обозначены у и х, соответственно.

Наиболее эффективно и просто получение этого производного осуществляют непосредственной обработкой различных форм полианилина активными электрофильными реагентами, такими как концентрированная серная кислота и ее производные.

Сульфирование эмеральдинового основания (схема. 1.7) значительным избытком 30% дымящей серной кислоты при охлаждении до 5°C [76] приводит к получению внутренне-допированного полианилина со степенью сульфирования 50% (S/N=0,5).

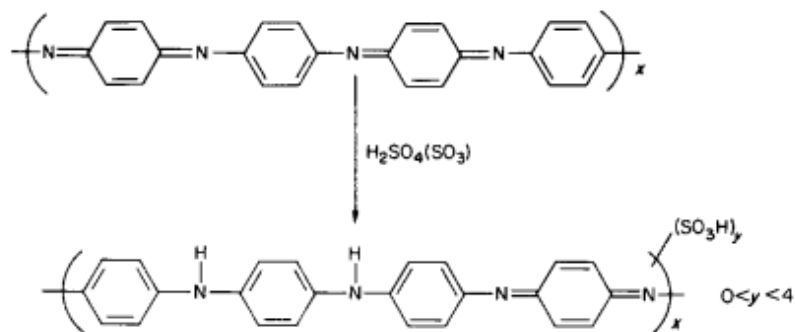


Схема 1.7. Реакция сульфирования ПАНИ серной кислотой.

Интересно отметить, что степень сульфирования не зависит от времени обработки кислотой, однако проводимость и выход продукта уменьшаются с течением времени. Так, в результате часовой обработки был получен продукт, обладающий проводимостью 0,4 См/см с выходом 71%, но после 25-часовой обработки выход уменьшился до 45%, а проводимость составила 0,01 См/см, что говорит о деструктивном воздействии дымящей серной кислоты на ПАНИ.

Сульфирование соли и основания эмеральдина значительным избытком раствора персульфата аммония в дымящей 30% серной кислоте позволяет получить СПАНИ со степенью сульфирования S/N менее 40%. Добавление персульфата аммония в реакционную смесь вызывает окисление эмеральдина до пернигранилина, и, соответственно, приводит к увеличению доли хиноидных групп в составе ПАНИ. Меньшая степень сульфирования пернигранилина по сравнению с эмеральдином при обработке серной кислотой указывает на то, что функционализация ПАНИ сульфогруппами преимущественно протекает в бензоидных кольцах [79]. Это подтверждается тем, что обработкой дымящей серной кислотой восстановленной лейкоэмеральдиновой формы ПАНИ, содержащей лишь бензоидные кольца [80], удалось получить более высокую степень сульфирования (S/N=0,75) [80]. Помимо этого, лейкоэмеральдин в отличие от эмеральдина сульфuriруется уже при обработке 12 М серной кислотой [81].

Более высокой степени сульфирования можно ожидать от использования апротонных сульфорирующих агентов. Однако при проведении сульфирования 4-х кратным избытком смеси триоксид серы/триэтилфосфатного комплекса в дихлорэтано в течение суток при комнатной температуре образуется продукт с соотношением S/N менее 30%.

Более эффективным является метод сульфирования эмеральдина хлорсульфоновой кислотой HSO_3Cl , вследствие большей активности этого агента [79]. При сульфировании 4-х кратным избытком HSO_3Cl в отсутствие растворителя в течение 72 часов при комнатной температуре соотношение S/N составило 0,7, тогда как после сульфирования в течение одного часа при температуре 100°C отношение S/N увеличилось до 0,83.

При сульфировании соли эмеральдина хлорсульфоновой кислотой кипячением в 1,2-дихлорэтано при 80°C варьирование избытка хлорсульфоновой кислоты в диапазоне 1,5-2,5 позволяет получить продукты со степенью сульфирования от S/N=0,65 до S/N=1,3 [82].

Таким образом, только использование хлорсульфоновой кислоты в качестве сульфорирующего агента позволяет модифицировать полианилин со степенью сульфирования более 50%.

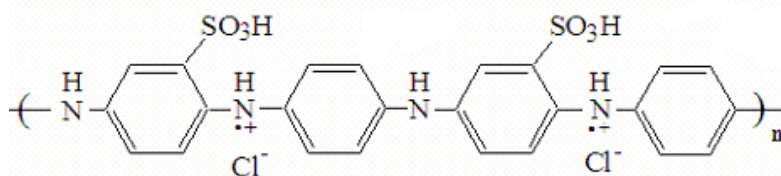


Схема 1.8. Внешне-допированный сульфированный полианилин.

Полученный таким образом продукт был назван внешне-допированным сульфированным полианилином, поскольку допантами в нем являются хлорид-ионы (схема 1.8).

Синтез СПАНИ с помощью хлорсульфоновой кислоты проходит в две стадии [82] (схема). При действии на эмеральдин гидрохлорид (1) хлорсульфоновой кислотой сначала образуется хлорсульфоновое производное эмеральдина (2), которое впоследствии подвергают гидролизу с образованием СПАНИ (3).

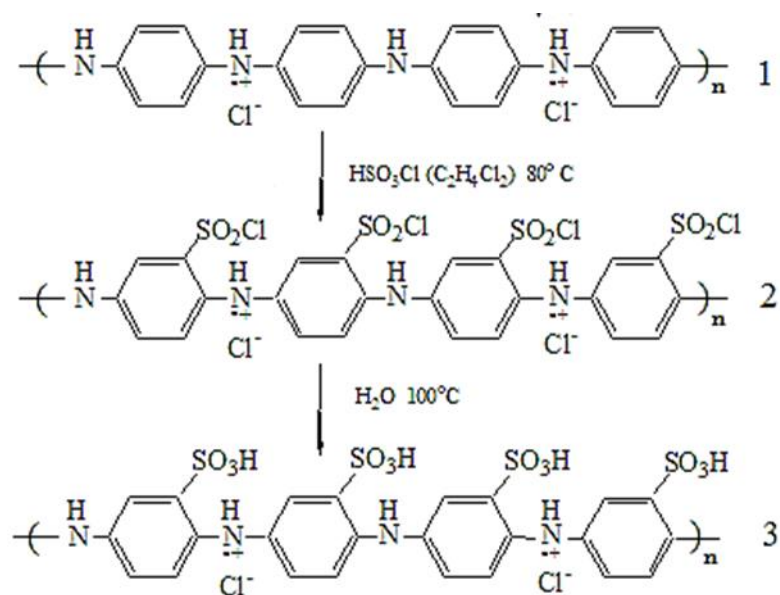


Схема 1.9. Реакция сульфирования ПАНИ с помощью хлорсульфоновой кислоты [82].

Сульфирование полианилин гидрохлорида хлорсульфоновой кислотой можно рассматривать как реакцию электрофильного замещения в ароматическом ядре (SE_{Ar}) [83].

Наличие внутреннего допанта определяет отличие многих свойств внутренне-допированного полианилина от его немодифицированного прекурсора. Известно, что проводимость допированной формы эмеральдинового основания ПАНИ в большой степени зависит от pH среды [31]. На *рис. 1.12* приведена зависимость проводимости ПАНИ и СПАНИ со степенями сульфирования 50% и 75% от pH буфера, в котором их предварительно выдерживали. Проводимость ПАНИ, которая значительно зависит от степени допирования, быстро уменьшается с ростом значения pH. СПАНИ со степенью сульфирования $\text{S/N}=0,5$ сохраняет проводимость до $\text{pH}=7$, в то время как СПАНИ с $\text{S/N}=0,75$ сохраняет проводимость во всем интервале pH, что расширяет возможности его применения, в частности для работы с биологическими объектами, pH которых обычно близок к нейтральному [83].

Причина столь высокой устойчивости допированной формы высокосульфированного полианилина объясняется более высокой локальной концентрацией протонодонорных сульфогрупп у его цепи и образованием внутримолекулярных ионных связей $-\text{C}_2\text{NH}^+\text{OS}^-$ в устойчивых внутримолекулярных 5 и 6-ти членных кольцах (*схема 1.10а*). Стабилизация катион-радикала также возможна за счет межмолекулярного взаимодействия (*схема 1.10б*). При условии образования такого кольца допирование может осуществляться даже ионом Li^+ , являющимся

слабой кислотой Льюиса [83; 84]. Сохранение допированного состояния СПАНИ обеспечивает также широкий диапазон рН, в котором он проявляет электроактивность [81].

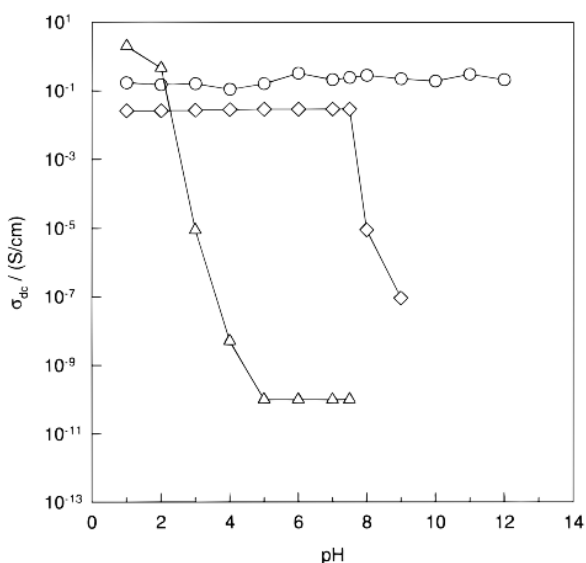


Рисунок 1.12. Зависимость проводимости ПАНИ (треугольники) и СПАНИ со степенью сульфирования 50% (ромбы) и 75% (круги) от рН.

Проводимость внутренне-допированного СПАНИ ниже проводимости немодифицированного ПАНИ вследствие возникновения стерических затруднений, приводящих к крутильной деформации молекулы, нарушению цепи сопряжения и ослаблению межмолекулярных взаимодействий. Проводимость сильно зависит от степени сульфирования и имеет тенденцию к снижению при ее увеличении [82].

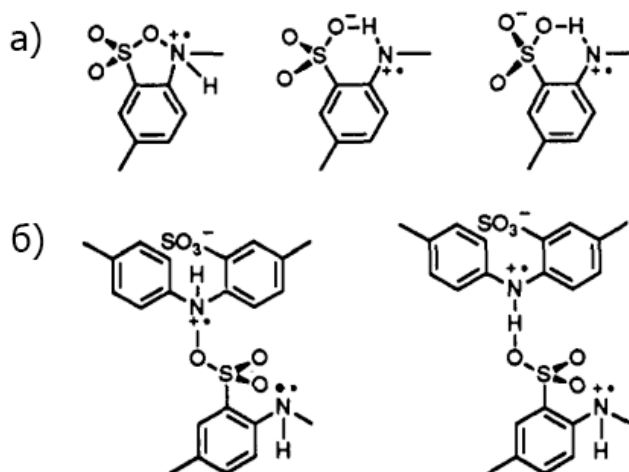


Схема 1.10. Стабилизация катион-радикала допированной формы СПАНИ:

а) внутримолекулярная, б) межмолекулярная.

Растворимость сульфированного полианилина является его важным свойством и в значительной степени зависит от степени сульфирования. СПАНИ, обладающий степенью сульфирования менее 50%, растворяется только в щелочных средах, так как внутримолекулярные ионные связи препятствуют сольватации сульфогрупп. Диализ щелочного раствора СПАНИ с последующим пропусканием через катионообменную мембрану позволяет получить полимер, растворимый в нейтральной и кислой средах [85]. Дополнительные исследования полученного раствора СПАНИ с помощью динамического светорассеяния показали, что в растворе СПАНИ представляет собой частицы размером 80-300 нм. В щелочной среде размер этих частиц уменьшается до 40 нм. Исследования дисперсий с помощью ПЭМ и АСМ показали, что частицы являются агрегатами сферических частиц с диаметром до 20 нм (рис. 1.13). Частицы столь большого размера, по всей видимости, представляют собой агрегаты нескольких молекул СПАНИ. Таким образом, СПАНИ со степенью сульфирования 50% в водной среде во всем диапазоне рН является коллоидной дисперсией, а не раствором.

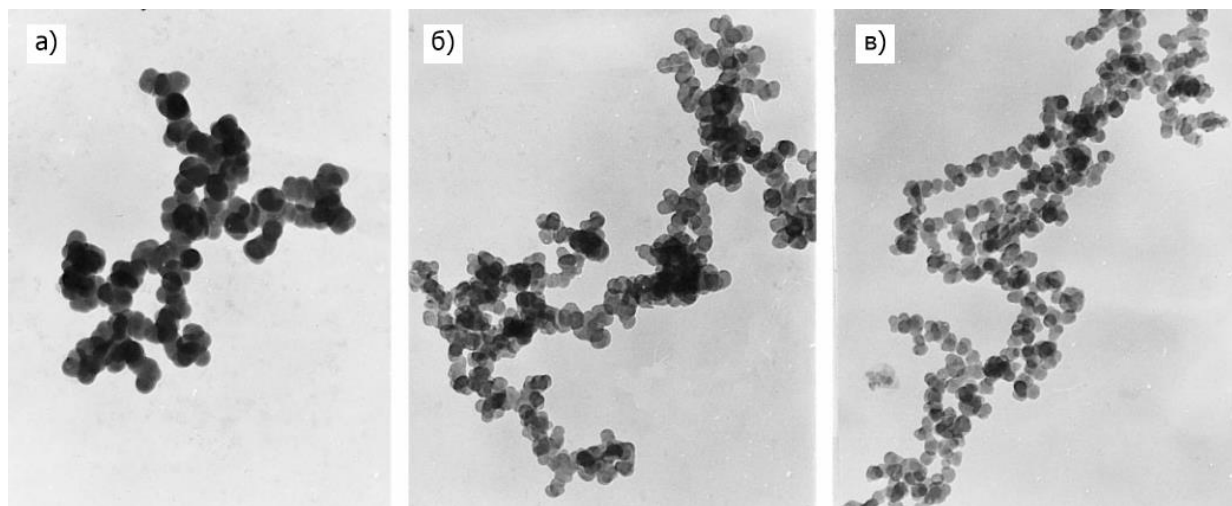


Рисунок 1.13. ПЭМ микрофотографии частиц СПАНИ, нанесенных из а) нейтрального водного раствора, б) разбавленного раствора HCl (pH=3), в) разбавленного раствора NH₄OH, pH=11. [86]

Это предположение было подтверждено данными вискозиметрии. Зависимость приведенной вязкости растворов от концентрации имеет линейный характер с отрицательным

наклоном, что отличается от поведения растворов полиэлектролитов, в которых эта зависимость имеет положительный наклон [87].

Внешне-допированный СПАНИ с более высокой степенью сульфирования, полученный обработкой эмеральдина хлорсульфоновой кислотой, растворяется в кислой среде с образованием зеленого раствора соли, а в щелочной – сине-фиолетового раствора основания. В зависимости от соотношения S/N (от 0,65 до 1,3) растворимость СПАНИ изменяется от 22 мг/мл до 88 мг/мл [82].

СПАНИ со степенью сульфирования $S/N=1$, полученный полимеризацией 2-метоксианилин-5-сульфоновой кислоты, образует стехиометричные нерастворимые комплексы с поли-N-этил-4-винилпиридиний хлоридом (ПЭПВ) при $Z=1$. Комплексы СПАНИ-ПЭПВ нерастворимы как в воде, так и в большинстве растворителей и обладают проводимостью $3,3 \cdot 10^{-5}$ См/см и электроактивностью при нейтральном pH [88].

Подробное изучение молекулярных свойств СПАНИ с более высокой степенью сульфирования не проводилось. Образует ли высокосульфированный внутренне-допированный полианилин истинные растворы, к настоящему моменту не выяснено.

Таким образом, в литературе не описан простой метод получения внутренне-допированного СПАНИ, растворимого в воде во всем интервале pH. Кроме этого, не было детально изучено поведение СПАНИ в водных растворах.

1.6. Получение композитных частиц на основе ПАНИ

1.6.1. Получение дисперсий ПАНИ

Получение ПАНИ в форме дисперсии обеспечивает эффективность и простоту его переработки при отсутствии необходимости использования органических растворителей. Покрывания, полученные из таких дисперсий, имеют хорошую проводимость и стабильность [89]. В качестве полимеров используются как неионогенные, так и ионогенные полимеры. Из неионогенных полимеров наибольшее значение получили полиэтиленоксид и поли(N-винилпироллидон) (ПВП), также описано успешное применение поливинилового спирта, метилцеллюлозы, поливинилметилового эфира и т.д. [90]. Роль полимеров заключается, по-видимому, в стерической стабилизации образующихся частиц.

Морфология частиц ПАНИ зависит условий проведения полимеризаций (концентрации анилина и полимера и его типа). В зависимости от выбора стабилизатора, окислителя и условий проведения реакции в дисперсии ПАНИ были обнаружены частицы с тремя различными структурами. Частицы в форме рисовых зерен образуются в присутствии полиэтиленоксида, а сферы – при добавлении в реакционную смесь полиоксипропилцеллюлозы [90]. Повышение

температуры или введение катализатора, такого как п-фенилендиамин, приводит к образованию игло- или нитеподобных структур. Как правило, дисперсии несферических частиц образуются при повышении скорости полимеризации. Использование неионных полимеров приводит к образованию частиц достаточно большого размера. Отмечено образование частиц с размером от 100 нм до нескольких микрометров. Несмотря на многочисленные исследования, задача управления размером и формой частиц дисперсий ПАНИ к настоящему времени не решена.

Проводимость частиц также в значительной степени зависит от условий проведения полимеризации. Так, авторы работ [91; 92] указывают, что при варьировании таких параметров, как температура полимеризации и содержание полианилина в композите, проводимость изменяется от 10^{-5} до 10 См/см при содержании ПАНИ более 90%.

Используемые для допирования ПАНИ низкомолекулярные кислоты могут легко удаляться при нагревании, уменьшая при этом проводимость ПАНИ. Помимо этого, малая скорость диффузии анионов является причиной ограничения токов разряда при использовании ПАНИ в качестве электродного материала в аккумуляторах [93]. Решением этих проблем может быть использование полимерных поликислот в качестве допантов.

1.6.2. Получение интерполиэлектrolитных комплексов ПАНИ

Другим способом получения коллоидно-устойчивых в водных растворах дисперсий является полимеризация анилина в присутствии полианионных матриц. К настоящему времени опубликовано значительное число работ, в которых в качестве полианионов используются сильные поликислоты. В качестве полианионов используют полимеры, содержащие сильную ионогенную группу $-SO_3H$ в форме кислоты или (соли полистиролсульфоновой (ПСС) и поли(2-акриламидо-2-метилпропансульфоновой) кислоты (ПАМПС). Сравнительное исследование взаимодействия анилина с ПСС и ПАМПС при помощи ^{13}C и 1H ЯМР спектроскопии показало, что полимерная матрица создает особое локальное окружение, в котором pH и распределение ионов отличаются от среды раствора, приводя к концентрированию анилина вблизи цепей полиэлектролита и его ориентированию в по-типу «голова-хвост». Особенно эффективно эту функцию выполняет полистиролсульфонокислота [94] вследствие электростатических и гидрофобных взаимодействий между ее бензольными группами и бензоламинными группами ПАНИ. Кинетическая кривая полимеризации АНИ в присутствии ПАМПС имеет S-образный вид и имеет автокаталитический характер [95]. Помимо этого, в качестве матриц жесткоцепные сополимеры поли-(п,п'-(2,2'-дисульфоновой кислоты)-дифенилен-тере-фталамида (т-ПАСК) и поли-(п,п'-(2,2'-

дисульфоновой кислоты)-дифенилен-изо-фталамида (и-ПАСК). [96] Адсорбция таких матриц поверхности кремнезема позволяет получить кремнеземы перспективные для адсорбции ДНК. [97]

Интерполиэлектролитные комплексы ПАНИ можно получить при взаимодействии полимеров в растворе. Так смешением соли ПАНИ и додецилбензолсульфокислоты и комплекса ДНК с дистеарилдиметиламмонием в хлороформе в основомольном соотношении $[P]/[N]_{\text{ПАНИ}}=1$ образуется нерастворимый комплекс ПАНИ-ДНК [98].

Значительно большее внимание уделено получению устойчивых дисперсий ПАНИ в присутствии полиакриловой кислоты (ПАК). Методы получения комплексов ПАНИ-ПАК можно разбить на две большие группы. Наиболее изученной является группа методов, основанная на взаимодействии предварительно полученного ПАНИ с ПАК. Также используются методы химической или электрополимеризации анилина (АНИ) в присутствии ПАК. [99; 100; 101; 102]

Полимеризация 0,07 М АНИ в 1-5% масс. водных растворах ПАК при собственном рН в диапазоне мольных соотношений $\text{COOH}/\text{анилин}$ меньше 2 образуется черный осадок, а в диапазоне мольных соотношений $\text{COOH}/\text{анилин}$ - 2-10 образуется зеленый гель, легко диспергирующийся в воде с образованием дисперсии частиц зеленого цвета [103] (рис. 1.14). Спектр поглощения содержит полосы, характерные для протонированного ПАНИ, при 435 нм и 800 нм. Данная дисперсия может легко депротонироваться с помощью NaOH. Спектр полученной дисперсии аналогичен спектру основания эмеральдина, растворенного в N-метилпирролидоне.

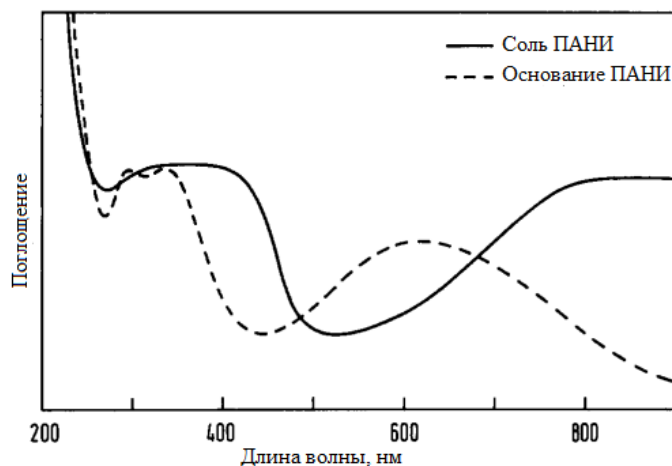


Рисунок 1.14. УФ-вид. спектр дисперсий ПАНИ-ПАК в виде соли и основания.

Подробное исследование структуры и особенностей протонирования комплексов ПАНИ-ПАК с помощью РФЭС выявило их аморфную структуру. Для комплексов ПАНИ-ПАК, полученных методами химической полимеризации в присутствии ПАК, путем смешивания ПАНИ

и ПАК в растворах НМП и комплексов, полученных фотоинициированной прививкой акриловой кислоты на поверхность ПАНИ, указывается степень протонирования $[N]/[COOH]$, не превышающая 50% [103].

В работе [99] с помощью спектроскопии в УФ-видимой области исследовано взаимодействие ПАНИ с ПАК взятых в равных основомольных концентрациях в смешанных растворах N-метилпирролидон-вода. Согласно данным электронной и ИК-спектроскопии в безводном НМП происходит допирование ПАНИ. ИК-спектр пленки характеризуется уширенным пиком поглощения при 1140 см^{-1} , соответствующим поглощению групп $Q=N^+-B$, $B-N^+-B$ допированной формы ПАНИ. В ИК-спектре пленки, отлитой из чистого ПАНИ в НМП, наблюдается пик поглощения при 1165 см^{-1} , соответствующий поглощению $Q=N=Q$ недопированного ПАНИ [23; 101; 104; 105].

Допирования ПАНИ в этих пленках можно достичь лишь после удаления НМП в вакууме, после чего в электронном спектре появляется полоса при 800 нм [99], однако в работе [101]^[63] указывается, что после этой процедуры в пленке остается около 15% НМП. Поглощение в ближней инфракрасной области присутствующее в электронных спектрах ПАНИ, допированных сильной низкомолекулярной кислотой, в электронном спектре пленок ПАНИ-ПАК отсутствует. Возможно, вследствие остаточного присутствия НМП в пленке ПАНИ-ПАК ПАНИ допируется не полностью.

Это предположение подтверждается тем, что комплексы ПАНИ-ПАК, полученные последовательной адсорбцией на стеклянную поверхность из раствора ПАНИ в НМП и ПАК из водного раствора, характеризуются широкой полосой поглощения в инфракрасной области [102]. Важно отметить, что данные об оптических свойствах комплексов ПАНИ-ПАК, полученных непосредственно полимеризацией АНИ в присутствии ПАК, в литературе отсутствуют. Таким образом, по данным электронной и ИК-спектроскопии, механизмы допирования ПАНИ с помощью HCl и ПАК при собственном pH не отличаются, тогда как, по данным РФЭС, ПАК не полностью протонирует ПАНИ.

Проводимость комплексов ПАНИ-ПАК зависит от степени протонирования ПАНИ. Для пленок, содержащих остаточные количества НМП, проводимость составляет 10^{-3} См/см [101], а после его удаления достигает 1 См/см [102], что характерно и для соли ПАНИ-HCl [51]. Большое влияние также на проводимость оказывает состав комплекса. Нестехиометричный комплекс ПАНИ-ПАК мольного состава 4:1, соответственно, обладает проводимостью, на два порядка меньшей по сравнению со стехиометричным комплексом [101]. Проводимость комплексов ПАНИ-ПАК была исследована в широком диапазоне содержания ПАНИ в смеси ПАНИ-ПАК (от 4 до

60 мол. %, что соответствует массовому содержанию ПАНИ в комплексе от 6 до 50%).[100] Отмечено, что с увеличением содержания ПАНИ проводимость материала изменяется в интервале от 10^{-8} См/см до 10^{-2} См/см, что наблюдалось также и для композитов полианилин/полиметилметакрилат (ПАНИ-ПММА) [106] и композитных частиц ПАНИ с сополимерными латексами на основе поливинилхлорида, поливинилиденхлорида и полиакриловой кислоты [91]. Это связывают со значительным взаимодействием проводящей фазы ПАНИ и непроводящей фазы ПАК и образованием гомогенный композитов. Гомогенности композитов ПАНИ сложно достичь другими методами: в случае композитов ПАНИ с полистиролом, полученных методом смешения, ПАНИ образует отдельные частицы, размером порядка микрометра [107]^[64].

Комплексы ПАНИ-ПАК обладают также улучшенными температурными эксплуатационными характеристиками по сравнению с ПАНИ. Показано увеличение предела температурной стабильности комплекса ПАНИ-ПАК по сравнению с чистым ПАНИ, допированным HCl, с 160°C до 180°C.

При полимеризации АНИ в присутствии ПАК изменением состава комплекса можно управлять морфологией образующихся частиц. Так, в работе [108] проводили окислительную полимеризацию анилина (0,43 М) с использованием десятикратного недостатка иницирующей системы $\text{H}_2\text{O}_2/\text{FeCl}_2$ в присутствии эквимольного количества ПАК ($M_w = 90\ 000$) и избытка 1 М HCl. Продуктом синтеза была коллоидная дисперсия, содержащая фибриллы длиной более микрометра и длиной 100-200 нм с диаметром 50 нм. Увеличение мольного соотношения анилин/ПАК в полимеризационной смеси привело к увеличению доли длинных игл. Одновременное образование двух типов частиц показано также в работе [109], где тонкие пленки ПАНИ и комплексы ПАНИ-ПАК на поверхности стекла и полиметилметакрилата (ПММА) получали окислительной полимеризацией АНИ под действием $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ в водном растворе ПАК и 2М HCl. При полимеризации АНИ в отсутствие ПАК на поверхности стекла образуются кластеры размером около 80 нм, в то время как в присутствии ПАК - кластеры со средним размером до 200 нм. В работе [110] отмечается, что ПАНИ может образовать комплекс с ПАК в виде двутяжевой спирали.

Таким образом, в литературе широко исследовано формирование комплексов ПАНИ и отрицательно заряженных полиэлектролитов путем матричной полимеризации анилина в их присутствии, а также непосредственно взаимодействием ПАНИ и полиэлектролита. Показано, что комплексы ПАНИ с полиэлектролитами образуют устойчивые дисперсии, проводимость которых

не превышает 10^{-2} См/см, а морфологией таких частиц сложно управлять. Однако практически отсутствуют работы по получению комплексов ПАНИ и проводящих полимеров.

1.6.3. Получение композитных частиц с морфологией ядро-оболочка

Исследования, направленные на улучшение свойств дисперсных систем ПАНИ, привели к разработке альтернативного пути создания устойчивых дисперсий, путем покрытия частиц монодисперсного латекса (полимерной частицы в форме микросферы) тонким слоем полианилина, при этом образуются проводящие композитные частицы (КЧ) с морфологией ядро-оболочка. Такой подход позволяет снизить долю проводящего полимера, сохраняя при этом его полезные функциональные свойства, получить пленкообразующие дисперсии и легко управлять проводимостью материала. Помимо этого, использование латексных частиц при полимеризации позволяет получать дисперсии монодисперсных частиц требуемого размера. Частицы подобного строения могут найти широкий спектр применения в качестве сенсоров, антикоррозионных покрытий, проводящих чернил и т.д. [111]. Благодаря свойствам дисперсных частиц нано- и микрометрового размера перспективным представляется применение композитных частиц в составе фотонных кристаллов и электрореологических жидкостях [112].

В литературе описано достаточно много примеров получения подобных композитных частиц ПАНИ. В основном, в качестве ядра используют полистирольные латексы, модифицированные поли(стирол-4-сульфоной кислотой (ПС-ПСС) [113], полиметилметакрилатные [114], легко получаемые эмульсионной или осадительной полимеризацией. Синтез проводят путем полимеризации анилина в присутствии пероксидисульфата аммония в присутствии равномерно распределенных латексных частиц в полимеризационной системе. Как правило, латексные частицы содержат на поверхности концевые сульфогруппы полистирола, ориентированных на границе раздела фаз. Предполагают, что благодаря электростатическому взаимодействию этих групп с анилиний катионами, интермедиатами и продуктами полимеризации образуется изоморфная оболочка полианилина. Одним из преимуществ синтеза частиц со структурой ядро-оболочка, является возможность варьирования их размера в широком интервале. Описано получение композитных частиц ПАНИ-латекс с размерами от 65 нм до 3 мкм (рис. 1.15) [112; 113]. Полноту покрытия оболочкой ПАНИ латексных частиц исследовали с помощью РФЭС. Показано, что ПАНИ может занимать до 80 % поверхности латексной частицы. [115]. В работе [116] показано, что толщина оболочки ПАНИ на латексных частицах составляет не менее 20 нм. Это объясняется тем, что она включает в свой

состав частицы ПАНИ, адсорбированные на поверхность частиц ПАНИ, образующихся в ходе полимеризации в растворе.

Одним из важнейших свойств материалов, полученных из дисперсий частиц ПАНИ-латекс, является их проводимость, значительное влияние на которую оказывает морфология КЧ и содержание ПАНИ в композите. Порог перколяции составляет от единиц до 16 процентов, а высокие значения проводимости, порядка 0,1 См/см, достигаются только при содержании ПАНИ в композите более 40% [91]. Содержание ПАНИ в композите в свою очередь определяется относительной концентрацией анилина и латексных частиц в полимеризационной смеси, при этом абсолютные значения концентрации также могут оказывать влияние на свойства продукта.

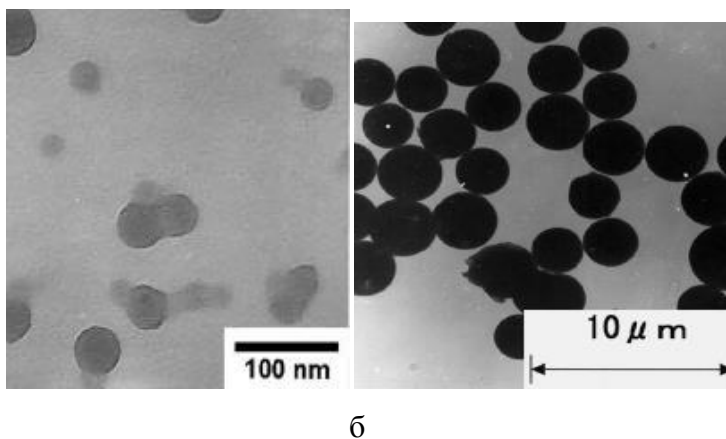


Рисунок 1.15. Частицы ПАНИ-ПС-ПСС латексов: а) 65 нм [113], б) 3 мкм [112].

Также отмечается, что увеличению проводимости получаемых композитов способствует повышение концентрации мономера и понижение температуры реакционной смеси. Наибольшая отмеченная в литературе проводимость для латексных частиц, покрытых ПАНИ, составляет ~1 См/см [117]. Однако в этом случае полимеризация анилина в присутствии латексных частиц, приводит к образованию осадка, в котором частицы латекса погружены в матрицу ПАНИ. Помимо этого, происходит образование значительного количества ПАНИ вне поверхности латексной частицы.

Для предотвращения осаждения дисперсий в систему вводят неионные водорастворимые полимеры. С использованием в качестве стабилизатора поли-4-винилпироллидона (ПВП) получены дисперсии частиц ПС-ПСС-ПАНИ размером 65 нм [118]. Также ПВП в качестве стабилизатора использовали в работе [112] для изучения структуры и электрохимических свойств пленок, полученных полимеризацией анилина в присутствии частиц латекса ПС-ПСС размером 1,6 мкм. В отличие от пленок, полученных выпариванием растворов полианилина из N-

метилпироллидона, композитные латексные частицы при высушивании образуют равномерный монослой. Степень заполнения этого слоя зависит от концентрации суспензии ПАНИ-ПС-ПСС, и концентрации стабилизатора ПВП. Однако избыток ПВП препятствует плотной упаковке латекса.

Для стабилизации поверхности латексных частиц также был предложен метод сополимеризации анилина и сульфо-N-оксиэтиланилина в присутствии ПС частиц. По данным работы [119], слой ПАНИ, полученный полимеризацией анилина на латексных частицах диаметром ~ 1 мкм, не является гомогенным, а максимальная проводимость композитного материала 10^{-2} См/см.

В работе [113] были использованы латексные частицы, полученные сополимеризацией стирола и стиролсульфоновой кислоты, взятых в мольном соотношении 10:1, диаметром около 65 нм. Такие латексные частицы обладают большим зарядом поверхности и позволяют получить стабильную дисперсию. Сульфогруппы на поверхности такой частицы могут участвовать в процессах допирования ПАНИ. Отмечено, что наличие подобного содопирования приводит к увеличению электротермической стабильности композитных материалов. Однако использование сульфированных латексных частиц приводит к ухудшению равномерности покрытия ПАНИ, и уменьшению проводимости до $3 \cdot 10^{-2}$ См/см. Помимо ПС-ПСС в качестве ядра могут быть использованы латексы из других полимеров. В работах [114; 120] в качестве ядра использовался латекс из полиметилметакрилата. Наличие ион-дипольных взаимодействий поверхности латексов с ПАНИ вследствие полярности карбоксиметильных групп позволяет получать на поверхности таких частиц слои ПАНИ. Полимеризацию также проводили на латексных частицах ПММА размером 2-9 мкм по той же методике, что и в работе [117], однако проводимость полученных композитов не превышала 10^{-9} См/см [114]. В работе [120] для большего сродства с ПАНИ частицы ПММА предварительно модифицировали глицидилметакрилатом с последующей конденсацией с диоксианилином. Полимеризацией анилина, привитого таким образом к латексу, получены композитные частицы ПАНИ-ПММА с проводимостью $3,2 \cdot 10^{-4}$ См/см.

Описаны и другие подходы к получению стабильных дисперсий КЧ ПАНИ. В работе [121] полимеризацию анилина проводили на меламино-формальдегидном латексе, на котором был предварительно сформирован многослойный интерполиэлектролитный слой, образованный ПСС и поли(диаллилдиметиламмоний хлоридом). Затем ядро было растворено в 1М растворе HCl. В результате были получены полые сферические частицы ПАНИ размером ~ 3 мкм (рис. 1.16а). Проводимость таких частиц не превышала $2 \cdot 10^{-3}$ См/см.

Получение полых сферических частиц полианилина представляет большой интерес для исследователей. В работе [112] для растворения латексного ядра композитные частицы ПАНИ-ПС-ПСС обрабатывали тетрагидрофураном (ТГФ) (рис. 1.16б), в результате чего был получен материал с морфологией разбитых сфер.

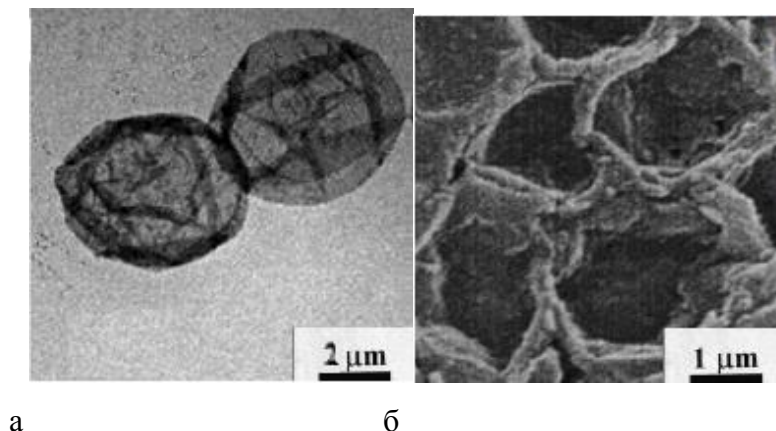


Рисунок 1.16. Изображение полых частиц ПАНИ: а) частицы ПАНИ с меламинавым ядром после обработки HCl [121], б) частицы ПАНИ-ПСС после обработки ТГФ [112].

1.7. Сферические полиэлектролитные щетки

Поверхность латексных частиц может быть модифицирована цепями полиэлектролита, формирующих щетку. Полиэлектролитная щетка образуется при достаточно высокой плотности прививки полиэлектролитов к поверхности латексных частиц, при которой среднее расстояние между цепями становится значительно меньше, чем контурная длина молекул полиэлектролитов, их взаимодействие приводит к перекрытию и распрямлению их цепей. Модифицированные таким образом латексные частицы получили название сферических полимерных щеток (СПЩ). Получение таких частиц подробно описано в работе. [122]

Сильные электростатические взаимодействия между плотно привитыми цепями определяют сильное отличие свойств СПЩ от свойств щеток, состоящих из незаряженных полимеров. Главной особенностью полиэлектролитных щеток является удержание большей части противоионов, компенсирующих заряды полиэлектролитных цепей, в пределах щетки. Поэтому в случае СПЩ распрямление цепей вызвано в большей степени не сегментальным взаимодействием цепей, а электростатическим отталкиванием, которому противодействует увеличение энтропийной составляющей свободной энергии полимерных клубков. Если ионная сила раствора такова, что дебаевская длина электростатических взаимодействий сопоставима с толщиной щетки, то большая часть противоионов, компенсирующих заряд цепей полиэлектролита, удерживаются внутри слоя

щетки. Это приводит к большому осмотическому давлению внутри СПЩ и распрямлению цепочек полиэлектролита почти до контурной длины [123]. Это состояние называется *осмотическим* режимом щетки. При высоких ионных силах происходит экранирование зарядов цепи и ее коллапс, при этом щетка переходит в *солевой* режим. В *солевом* режиме длина цепи обратно-пропорциональна третьей степени концентрации противоионов в растворе (c_a^{-3}). Переход между осмотическим и солевым режимом можно изучать с использованием большого числа методов, используемых для изучения коллоидных частиц, в т.ч. динамического светорассеяния и крио-просвечивающей электронной спектроскопией (крио-ПЭМ) [123]. Обмен щеток ионами с окружающим раствором и их обогащение специфическими противоионами были использованы для приготовления разнообразных систем с каталитически активными наночастицами [124], иммобилизованными белками в качестве мультивалентных противоионов [125], стабильными липосомами [126] или ионогенными ПАВ [127]. СПЩ, таким образом, являются электростатическими ловушками, которые могут использоваться для управления химическими реакциями, в которых участвуют заряженные реагенты.

Анализ литературных данных показывает, что полианилин обладает значительным потенциалом применения за счет ряда функциональных свойств, таких как высокая электронная проводимость, электрохромизм и окислительно-восстановительная активность. Однако применения полианилина ограничено его низкой растворимостью в большинстве растворителей. Поэтому в последнее время интенсивно развиваются исследования по получению композитных полимерных частиц, в которых функциональные свойства ПАНИ совмещаются со свойствами полимерной матрицы. При этом полимерная матрица обеспечивает механические характеристики или агрегативную устойчивость частиц, т.е. позволяет повысить эксплуатационные характеристики конечного материала.

Как правило, такие композитные системы получают полимеризацией анилина в присутствии полимерных матриц различной природы. Использование в качестве матриц гибкоцепных полианионов приводит к получению дисперсий частиц ПАНИ-полианион. Проводимость таких частиц более чем порядок меньше, чем у исходного полианилина, а их морфологию сложно контролировать. При использовании в качестве матриц латексных частиц образуются частицы с морфологией ядро-оболочка, что значительно расширяет области их применения. Дисперсионную устойчивость таким частицам можно придать только при использовании дополнительных стабилизаторов.

Таким образом, требуются дополнительные исследования полимеризации анилина в присутствии матриц различной природы для получения дисперсий частиц с управляемой морфологией. В качестве таких перспективных матриц можно выделить сульфированные производные полианилина и сферические полиэлектролитные щетки.

2. Экспериментальная часть

2.1. Используемые вещества

Анилин гидрохлорид (АНИ HCl) C_6H_5HCl ($M_r=129.59$ г/моль) фирмы ICN Biomedicals Inc.(США).

Персульфат аммония (ПСА) $(NH_4)_2S_2O_8$ ($M_r=228$ г/моль) фирмы ICN Biomedicals Inc. (США).

Поливинилпирролидон (ПВП) фирмы «Sigma», ($M=1,2 \times 10^5$, определена методом квазиупругого рассеяния).

Соляная кислота (HCl) марки х.ч. фирмы ООО «Химпром», Россия.

Аммиак, в работе использовали 10% раствор аммиака марки х.ч. фирмы ООО «Химмед», Россия.

В качестве растворителей были использованы: предварительно перегнанный дихлорэтан марки х.ч. фирмы ООО «Химмед», Россия; бидистиллированная вода, дополнительно очищенная от органических примесей с помощью системы «Milli-Q» («Millipore», США); ацетон марки х.ч. фирмы ООО «Химмед», Россия; тетрагидрофуран (ТГФ) фирмы ООО «Химмед» Россия; бензол фирмы ООО «Химмед», Россия.

2.2. Получение полианилина

Полианилин получали окислительной полимеризацией анилин гидрохлорида ($C_{анин-нcl} = 0,1$ М) в присутствии персульфата аммония в качестве окислителя (при мольном соотношении персульфат аммония/анилин гидрохлорид = 1,25) в водном растворе по методике, описанной в работе [51]. Реакцию полимеризации проводили при комнатной температуре в течение суток. Продукт полимеризации в виде осадка отфильтровывали, затем промывали избытком 0,2 М соляной кислоты, затем ацетоном. Промытый порошок сушили в вакуумном эксикаторе до постоянной массы.

2.3. Получение сульфированного полианилина

Синтез СПАНИ проводили обработкой ПАНИ хлорсульфоновой кислотой в дихлорэтано в две стадии. При действии хлорсульфоновой кислоты на эмеральдиновую соль сначала образуется хлорсульфоновое производное эмеральдина, которое после обработки водой впоследствии

подвергается гидролизу с образованием СПАНИ. Полученный полианилин (1 г) диспергировали в дихлорэтано (150 мл) и дисперсию нагревали до температуры кипения около 80°C. После начала кипения в дисперсию при постоянном перемешивании по каплям в течение 20 минут добавляли хлорсульфоновую кислоту (из расчета 2 экв. на моль ПАНИ, что составляет около 1,2 мл хлорсульфоновой кислоты в 15 мл 1,2-дихлорэтана), после прикапывания кислоты реакционную смесь перемешивали при температуре кипения в течение 5 часов. Полученный осадок собирали на фильтре, промывали холодной водой, ресуспендировали в 200 мл воды и кипятили в течение 4 часов. В результате образовался раствор зеленого цвета. Этот раствор упаривали с помощью роторного испарителя при 40°C, сухой порошок промывали метанолом для удаления легкорастворимых веществ, и затем сушили в эксикаторе до постоянной массы. Выход СПАНИ составил 52%. По сравнению с работой [82] в нашей методике синтеза были увеличены количество вещества сульфорирующего агента, температура и время нагревания для увеличения степени сульфирования.

Провести оценку степени окисления ПАНИ и СПАНИ можно с помощью анализа ИК-спектров их дедопированных форм [22]. Для дедопирования образец ПАНИ обрабатывали избытком раствора 0,01 М NaOH в течение 1 ч, затем промывали 0,1 М раствором NH₃. Для дедопирования СПАНИ образец полимера был растворен в избытке 0,1 М раствора NaOH, затем диализован относительно воды. Раствор СПАНИ был высушен лиофильно, затем полученный порошок дополнительно сушили под динамическим вакуумом при комнатной температуре.

2.4. Получение ПАНИ в присутствии СПАНИ

Для получения комплексов ПАНИ-СПАНИ с различными основомольными соотношениями $Z=[\text{ПАНИ}]/[\text{СПАНИ}]$ была проведена полимеризация АНИ с концентрацией 0,001 М в 1 М растворе HCl в присутствии раствора СПАНИ с концентрацией $2,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л и 0,001 моль/л. Инициацию полимеризацию проводили эквивалентной АНИ концентрацией персульфата аммония. Полученные в ходе полимеризации комплексы были трижды последовательно седиментированы и ресуспендированы в воде. Для снятия ИК-спектров выделенный в ходе седиментирования осадок был высушен в эксикаторе над P₂O₅ до постоянной массы.

2.5. Полимеризация анилина в присутствии латексных частиц

В работе использовали латексы из стирола со средними размерами частиц 200 нм (ЛЮ2), 650 нм (ЛЮ6) и 850 нм (ЛЮ8). Образцы латексов были любезно предоставлены к.х.н. с.н.с. кафедры Высокомолекулярных соединений Химического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова

Рахнянской А.А. Также использовали бутилакрилат-полистирольный латекс Acronal 290D фирмы BASF (Л01). Латекс Л01 представлял собой промышленный образец, полученный путем сополимеризации полистирол-бутаакрилата и акриловой кислоты Acronal 270 D (BASF), температура стеклования латекса составляет 27°C. Латексные частицы Л02 и Л06 были получены путем эмульсионной полимеризации стирола с использованием персульфата аммония в качестве инициатора в отсутствие ПАВ. Латекс Л08 получен путем эмульсионной сополимеризации стирола и стиролсульфо кислоты.

Количество ионогенных групп на поверхности латексных частиц было определено с помощью потенциометрического титрования. Карбоксильные группы в составе латексных частиц Л01 находились в виде соли, поэтому перед проведением полимеризации дисперсию частиц переводили в форму кислоты титрованием 0,01 М HCl и последующим диализом относительно дистиллированной воды.

Кривая потенциометрического титрования латексных частиц Л01 приведена на *рис. 2.1*.

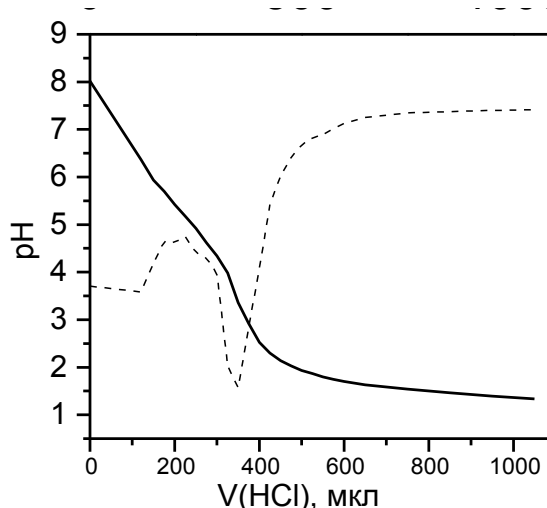


Рисунок 2.1. Кривая потенциометрического титрования 20 г 20% дисперсии латекса Л01 (сплошная) 1М HCl и ее производная (пунктир).

Дисперсии латексов характеризуются кривой титрования дисперсий со слабо выраженным скачком, по максимуму производной которой можно определить содержание функциональных групп в составе частиц. Латексы, содержащие исключительно карбоксильные группы характеризовались только одним скачком титрования, тогда как латексы, содержащие сульфогруппы характеризовались двумя скачками титрования.

Размер латексных частиц был определен путем статистической обработки изображений 100 частиц, полученных с помощью ПЭМ в программе ImageJ.

Учитывая содержание латексных частиц в смеси и содержание функциональных групп были рассчитаны удельные поверхности и посадки функциональных групп.

Удельная поверхность дисперсии латексных частиц равна:

$$S = \frac{3\omega}{R \cdot \rho},$$

где ω – массовая доля латекса в дисперсии, R – размер латекса (м), ρ – плотность материала латекса (кг/м³).

Плотность ионогенных групп (нм²) вычисляли по формуле:

$$\sigma = \frac{3}{4} \cdot \frac{C \cdot V \cdot N_A}{\pi \cdot R^3 \cdot \rho},$$

где C – концентрация кислоты, используемой для титрования (моль/л), V – объем кислоты (л), N_A – число Авогадро, R – размер латекса (м), ρ – плотность материала латекса (кг/м³).

ПАНИ в присутствии латекса получали следующим образом. АНИ и ПСА растворяли в дистиллированной воде и растворы выдерживали в течение часа при комнатной температуре. В раствор АНИ при постоянном перемешивании добавляли суспензию латекса, раствор АНИ, раствор HCl для доведения pH смеси до 2, и иницирующий агент ПСА. Мольное соотношение ПСА/АНИ составляло 1, если иное не указано дополнительно. При получении суспензий ПАНИ-латекс использовали концентрации ПАНИ от 0,005 М до 0,1 М и концентрации латекса от 0,1% до 10%. Также в некоторых экспериментах на этой стадии добавляли растворы ПВП (концентрации в реакционной смеси 0,5% и 1,0%). Смесь перемешивали 3 часа, и затем оставляли для завершения полимеризации на 10 ч. при комнатной температуре. Затем осадок седиментировали в течении 2 мин. при 5000 об/мин, после чего осадок ресуспендировали в 2 мл 0,01 М раствора HCl, повторно седиментировали и ресуспендировали в 2 мл дистиллированной воды. При подготовке суспензий для определения проводимости большую часть супернатанта после последней промывки удаляли, и остаток сушили на воздухе до постоянной массы.

Количество ионогенных групп на поверхности латексных частиц было определено с помощью прямого и обратного потенциометрического титрования их дисперсий. В случае прямого титрования дисперсии были подвергнуты диализу раствором 0.1 М HCl, затем относительно дистиллированной воды. После диализа дисперсии латексов подвергали потенциометрическому титрованию с помощью NaOH. При обратном титровании дисперсии оттитрованных частиц были диализованы относительно воды и затем оттитрованы 1 М раствором HCl. Исходя из потенциометрического титрования была оценена плотность сильных (SO₃H) и слабых (COOH) ионогенных групп на поверхности латексных частиц согласно формуле:

$$\sigma = \frac{C_{\text{та}} \times V_{\text{экв}} \times N_A \times r_{\text{лат}}}{3 \times m_{\text{дисп.}} \times \omega_{\text{дисп.}} \times \rho_{\text{ПС}}} \times 10^{-25} \quad (2.1);$$

где, σ – плотность ионогенных групп на поверхности частиц латекса (нм^{-2}), $C_{\text{та}}$ – концентрация использованного для титрования титрующего агента, $V_{\text{экв}}$ – объем НСІ потребовавшийся для нейтрализации ионогенных групп латекса (мкл), $r_{\text{лат}}$ – радиус латексных частиц (нм), $m_{\text{дисп.}}$ – масса дисперсии частиц (г), $\omega_{\text{дисп.}}$ – массовая доля латексных частиц в дисперсии (%), $\rho_{\text{ПС}}$ – плотность полистирола равная 1.05 г/см^3 , $V_{\text{экв.}}$ – определяли как минимум производной титриметрической кривой.

Латексы Л02 и Л06, полученные с использованием персульфата аммония в качестве инициатора, кривые титрования содержали два перегиба титрования вследствие содержания на поверхности кроме карбоксильных групп еще и сульфонатных групп $-\text{OSO}_3\text{H}$. В этих случаях $V(\text{SO}_3) = V_{\text{экв.1}}$, и $V(\text{COOH}) = V_{\text{экв.2}} - V_{\text{экв.1}}$. Содержание сухой части в дисперсии определяли взвешиванием навески дисперсии после высушивания образца дисперсии под вакуумом при 100°C .

Исходя из потенциометрических кривых также оценивали концентрацию ионогенных групп в 1% дисперсии латексных частиц по формуле:

$$C(\text{ИГ}) = \frac{C_{\text{та}} \times V_{\text{экв}}}{m_{\text{дисп.}} \times \omega_{\text{дисп.}} \times \rho_{\text{H}_2\text{O}}} \times 10^{-3} \quad (2.2)$$

где $C(\text{ИГ})$ – концентрация ионогенных групп в 1% дисперсии латексных частиц (моль/л).

2.6. Получение полых композитных частиц на основе ПАНИ

Получение полых композитных частиц на основе ПАНИ проводили с использованием способности латексного ядра в составе композитных частиц растворяться в органических растворителях, таких как бензол и тетрагидрофуран. К 1 мл суспензий латексных частиц ПАНИ-Л02, ПАНИ-Л08, полученных при концентрациях АНИ 0,05 М и концентрациях латексов 3%, добавляли 1 мл бензола и интенсивно перемешивали в течение 3 часов. Полученный осадок седиментировали, супернатант отбирали и добавляли новую порцию бензола. Операцию проводили 3 раза.

Аналогично проводили экстракцию полистирольного ядра с использованием ТГФ. Для этого 1 мл дисперсии композитных частиц ПАНИ-Л06, полученных при концентрации АНИ 0,05 М и концентрации латекса 3%, седиментировали, воду отбирали и к суспензии добавляли 1 мл ТГФ. После тщательного перемешивания суспензию седиментировали, ТГФ отбирали и к суспензии прибавляли новую порцию ТГФ объемом 1 мл. Суспензию композитных частиц в ТГФ оставляли на сутки, после чего операцию повторяли. После этого суспензию седиментировали,

ТГФ отбирали и ресуспендировали в 2 мл воды. Полученные суспензии композитных частиц исследовали с помощью ПЭМ.

2.7. Полимеризация анилина в присутствии сферических полиэлектролитных щеток

Использованные в работе частицы, несущие сферическую полиэлектролитную щетку, любезно предоставлены А. Витtemanом (кафедра физической химии II Университета Байройта (Германия)). Латексы синтезированы путем радикальной фотополимеризации полистиролсульфоната натрия на поверхности частиц полистирольного латекса [122]. Диаметр латекса составил около 100 нм, что определено методом просвечивающей электронной микроскопии. Контурная длина цепи составила около 100 нм (по данным динамического светорассеяния), плотность прививки – 0,29 нм⁻².

Полимеризация проведена в растворах АНИ с концентрацией 0.01 М (при эквимольной концентрации окислителя и при рН=1) в присутствии различных концентраций дисперсий латекса от 0.092% до 4% в течение 12 часов.

Образующиеся зеленые (вследствие формирования протонированной формы ПАНИ) дисперсии были подвергнуты диализу относительно воды класса Milli-Q. Для проведения измерений проводимости и регистрации ИК-спектров после диализа полученные дисперсии были высушены сначала на воздухе, а затем в эксикаторе над Р₂О₅ до постоянной массы.

По данным потенциометрического титрования содержание SO₃⁻ групп в частицах СПЩ (S) составило S=1,17·10⁻³ моль/г, отношение Z=[АНИ]/[SO₃⁻], рассчитанное, как

$$Z = \frac{C(\text{АНИ}) \cdot \rho}{S \cdot W_p} \quad (2.3)$$

где, W_p – массовая доля латексных частиц в полимеризационной смеси, C(АНИ) – концентрация мономера в моль/л, ρ – плотность растворителя (вода), равная 1000 г/дм³. Z изменялось при этом от 0,21 до 9,3.

Содержание ПАНИ в смеси может быть связано с соотношением Z, следующим образом:

$$\omega(\text{ПАНИ}) = \frac{M(\text{АНИ}) \cdot S \cdot Z}{M(\text{АНИ}) \cdot S \cdot Z + 1} \quad (2.4)$$

где, M(АНИ) – молярная масса анилина (91.5 г/моль). Отношения Z, при которых получены дисперсии, и состав дисперсий приведен в *таблице 2.1*. Таким образом, содержание ПАНИ в композите варьировалось от 2% до 50 %.

Таблица 2.1. Соотношения Z, используемые для получения дисперсий СПЩ-ПАНИ.

Образец	Соотношение $Z=[\text{АНИ}]/[\text{SO}_3^-]$	$\omega(\text{ПАНИ}), \%$
СПЩ-ПАНИ-2	0.21	2.2
СПЩ-ПАНИ-4	0.39	4
СПЩ-ПАНИ-6	0.60	6
СПЩ-ПАНИ-8	0.79	7.9
СПЩ-ПАНИ-11	1.11	10.6
СПЩ-ПАНИ-13	1.43	13.3
СПЩ-ПАНИ-18	2.02	17.8
СПЩ-ПАНИ-24	3.01	24.4
СПЩ-ПАНИ-36	5.24	36
СПЩ-ПАНИ-50	9.32	50

В качестве контрольной системы использовали моодисперсные латексные полистирольные частицы (с диаметром ~ 100 нм), стабилизированные додецилсульфатом натрия (ДСН), которые были использованы в качестве предшественников для синтеза СПЩ.

2.8. Методы исследования

ИК-спектры эмеральдинового основания ПАНИ и СПАНИ (в виде таблеток с KBr) регистрировали на ИК-спектрометре Thermo Nicolet IR-200 (США).

Электронные спектры СПАНИ в водном растворе при различных рН в УФ-видимой области регистрировали на спектрофотометре на спектрофотометре Helios α (Thermo Fisher Scientific, США) в кварцевых кюветах с оптическим путем 1 см. Растворы требуемой основомольной концентрации СПАНИ готовили с учетом определенной из элементного анализа брутто-формулы. Молекулярную массу звена принимали равной 161 г/моль. Степень оттитрованности (f) рассчитывали, как отношение количества вещества NaOH, использованной титрование, к количеству вещества СПАНИ в титруемом растворе $f=n(\text{NaOH})/n(\text{СПАНИ})$.

Элементный анализ проводили в лаборатории микроанализа ИНЭОС РАН. ЯМР спектроскопию проводили на 1H- спектрометре Bruker DRX 500 в ИОХ РАН.

Потенциометрическое титрование водного раствора сульфированного полианилина водным раствором NaOH проводили на цифровом рН-метре Ecotest 120 (Россия).

Для измерения проводимости СПАНИ и комплекса СПАНИ-ПЭПБ использовали двухточечный метод. Измельченные в ступке порошки исследуемых образцов прессовали в таблетки. Края таблетки покрывали графитом, что позволило прикладывать электроды непосредственно к образцу, таблетку помещали в двухэлектродную ячейку. Измерения проводили на приборе Agilent 4285A (Швеция) при постоянном токе. Электропроводность (σ) рассчитывали по следующей формуле:

$$\sigma = \frac{l}{R \cdot S} \quad (2.5)$$

где, l – расстояние между электродами, S – площадь таблетки, а R – измеренное сопротивление.

Проводимость пленок и таблеток латексных частиц определяли с учетом их толщины стандартным четырехточечным методом на приборе «Loresta-GP MBP-T610» фирмы Mitsubishi Chemicals Corporation (Япония) с четырехконтактным зондом Loresta-PSP.

Значения ионной проводимости рассчитывали, как разницу проводимостей образцов, полученных при измерении при переменном и постоянном напряжениях.

Скоростную седиментацию проводили на ультрацентрифуге «Beckman» (США), скорость вращения ротора составляла $\omega=48000$ об/мин с использованием УФ-детектора при температуре 20°C.

Динамическое рассеяние света измеряли с помощью установки «PhotoCor Complex» с коррелятором «PhotoCor-FC», содержащим 288 каналов. Диапазон углов рассеяния θ от 30° до 130°. Источником света служил одномодовый He-Ne лазер с длиной волны $\lambda = 632,8$ нм (25 мВт). Распределение по временам релаксации τ получали анализом автокорреляционных функций интенсивности рассеянного света методом регуляризации. Значение коэффициента поступательной диффузии D находили по значению линейного коэффициента обратного времени релаксации $\tau = (Dq^2)^{-1}$ от квадрата вектора рассеяния $q = \frac{4\pi n}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2}$ [128].

Коэффициент D_0 для ПАНИ и СПАНИ определяли по линейной экстраполяции значений D измеренных при различных концентрациях.

Поглощение полианилином в сульфированном полианилином в области 600 нм осложняет использование метода динамического светорассеяния для изучения их гидродинамических характеристик. По этой причине измеряли предельно разбавленные растворы [129]. Перед

измерениями света растворы СПАНИ пропускали через шприцевой фильтр с порами размером 0,45 мкм.

Для определения характеристической вязкости определяли вязкость растворов полианилина и сульфированного полианилина η в капиллярном вискозиметре Оствальда. Для различных систем использовали различные времена истечения растворителя: 72,5 с (H_2SO_4), 37,7 с (H_2O), 37,8 с (0,1М NaCl), 38,8 с (0,5М NaCl) и 39,7 с (1М NaCl). Измерения вязкости и динамического рассеяния света проводили при 25°C. Значения характеристической вязкости $[\eta]$ и константу Хаггинса k' рассчитывали в соответствии с уравнением Хаггинса:

$$\frac{\eta_{\text{пр.}}}{c} = [\eta] + k'[\eta]^2 c \quad (2.6)$$

где, $\eta_{\text{пр.}}$ – приведенная вязкость раствора, c – концентрация полимера (г/дл.).

Гидродинамический радиус R_h молекул ПАНИ и СПАНИ рассчитывали по уравнению Стокса-Эйнштейна (2.4) [130].

$$R_h = \frac{kT}{6\pi\eta_0 D_0} \quad (2.7)$$

где, k – константа Больцмана, T – температура раствора, η_0 - вязкость раствора, D_0 - коэффициент диффузии.

Для определения молекулярной массы полимеров не удалось использовать метод статического рассеяния света по причине сильного поглощения света растворами ПАНИ и СПАНИ в области испускания лазера [131]. Поэтому молекулярную массу $M_{D\eta}$ ПАНИ и СПАНИ рассчитывали по экспериментальным значениям $[\eta]$ и D_0 , используя формулу [130]:

$$M_{D\eta} = \left(\frac{A_0 T}{\eta_0 D_0} \right)^3 \frac{1}{[\eta]} \quad (2.8)$$

где, A_0 - гидродинамический инвариант. Значение инварианта выбрали, соответствующим гибкоцепным и умеренно жестким полимерам равным $3,2 \cdot 10^{-10}$ эрг/К·моль^{1/3} [130]. Для расчета молекулярной массы СПАНИ по формуле (2.8) использовали вязкость растворителя η_0 в соответствии с концентрацией NaCl [132].

Степень полимеризации полимеров определяли по отношению полученной молекулярной массы к массам мономерного звена полимера, за которое принимали фрагмент цепи, содержащий

четыре аминогруппы. Значения масс составили 362 г/моль для ПАНИ и 644 г/моль для СПАНИ. [133].

Молекулярную массу единицы длины цепи M_L рассчитывали по формуле: $M_L = \frac{M_0}{L}$ (L – контурная длина для ПАНИ и СПАНИ, оцененная по сумме длин связей фрагментов, составила 2 нм). Для ПАНИ и СПАНИ M_L равна соответственно $1,84 \cdot 10^9$ г·моль⁻¹·м⁻¹ и $3,47 \cdot 10^9$ г·моль⁻¹·м⁻¹.

Значения длины сегмента Куна A , характеризующую равновесную жесткость макромолекул полимеров по формуле (2.9), полученной из уравнений (2.7) и (2.8) рассчитывали по формуле:

$$A = \frac{25}{54} \frac{D_0 \eta_0 [\eta] M_L}{\pi^2 (A_0 T)^3} (kT)^2 \quad (2.9)$$

3. Обсуждение результатов

3.1. Изучение молекулярно-массовых и физико-химических свойств СПАНИ

3.1.1. Строение СПАНИ

Полученный СПАНИ был изучено методом ИК-спектроскопии.

Из *рис. 3.1a* (кривая 1) видно, что в спектре СПАНИ присутствуют характерные для ПАНИ [99] полосы поглощения: 1568 см^{-1} (деформационные колебания хиноидных колец), 1484 см^{-1} (деформационные колебания бензольных колец), 1304 см^{-1} (валентные колебания группы С-N), 1136 см^{-1} (валентные колебания хиноидных колец) и 808 см^{-1} (деформационные колебания С-Н в пара-дизамещенных бензольных кольцах).

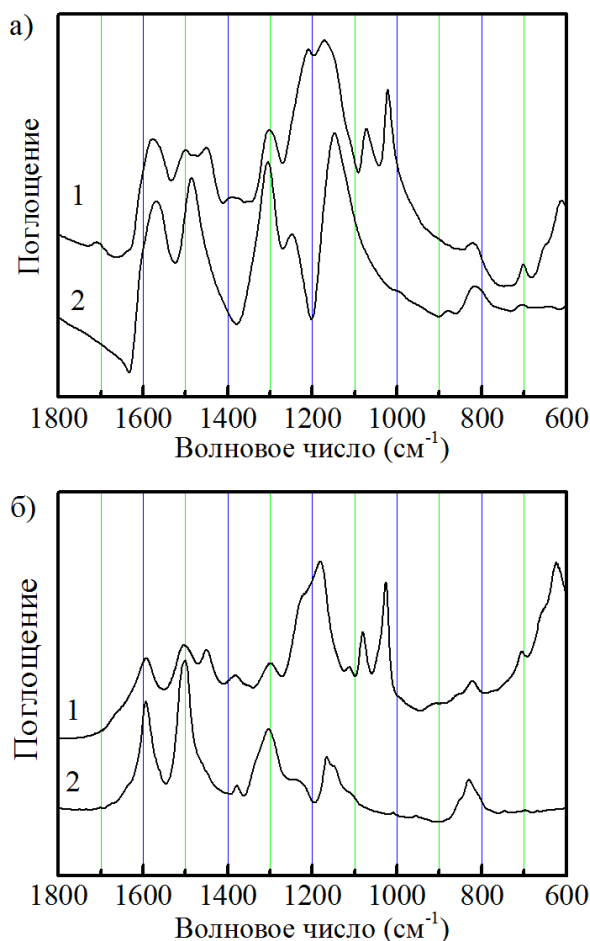


Рисунок 3.1. ИК-спектры допированных (а) дедопированных (б) ПАНИ (1), СПАНИ (2) соответственно.

В ИК-спектре СПАНИ (рис. 3.1а, кривая 2) сохраняются полосы поглощения, характерные для ПАНИ (1568 см^{-1} , 1500 см^{-1} и 1304 см^{-1}), а также появляются новые интенсивные полосы, соответствующие валентным -C=C- колебаниям тризамещенных бензольных колец с ненасыщенным заместителем (1450 см^{-1}), асимметричным и симметричным валентным колебаниям $\text{-SO}_3\text{H}$ групп (1176 см^{-1} и 1080 см^{-1}), валентным колебаниям S-O (704 см^{-1}) и валентным колебаниям C-S (616 см^{-1}), что свидетельствует о введении сульфогрупп в бензольные кольца ПАНИ. Появление аналогичных полос наблюдали ранее в ИК-спектрах СПАНИ со степенью сульфирования $S/N=0.5$ [76].

Степень окисления ПАНИ до и после модификации оценивали по методике, предложенной в работе [22], для чего были получены спектры дедопированных форм ПАНИ и СПАНИ (рис. 3.1б). После дедопирования в спектре ПАНИ значительно уменьшилась интенсивность полосы при 1145 см^{-1} в связи с депротонированием катион-радикала. Аналогичное уменьшение поглощения произошло в спектре дедопированного СПАНИ, в котором полоса, соответствующая катион-радикалу, присутствовала в виде плеча поглощения сульфогруппы. До и после модификации соотношение площадей пиков поглощения при 1568 см^{-1} и 1484 см^{-1} составило 0,6, что соответствует полианилину в форме эмеральдина [22].

Дополнительные сведения о строении СПАНИ были получены с помощью ЯМР спектроскопии (рис. 3.2). Спектр ЯМР ^1H СПАНИ содержит триплет, соответствующий протонам протонированного амина и катион-радикала, при $\delta = 6,99$, $7,10$ и $7,20$ м.д. с константой спин-спинового взаимодействия с атомами азота 51 Гц. Наличие данного триплета характерно для допированного ПАНИ. Пики при $7,72$ м.д. и $7,68$ м.д. соответствуют резонансу протонов бензольного кольца [134]. По сравнению с ЯМР спектром полианилина положение этих пиков сдвинуто в область слабого поля на $0,2$ м.д., что свидетельствует о наличии в кольце сильного электроноакцепторного заместителя и указывает на присоединение сульфогрупп к ароматическому кольцу. Наличие резонанса при $9,2$ м.д. свидетельствует о том, что сульфогруппы находятся в недиссоциированном состоянии [135].

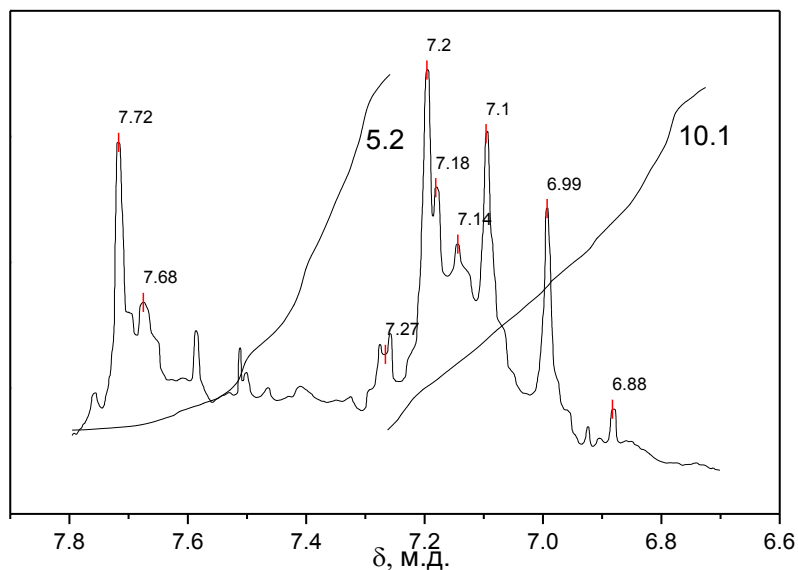


Рисунок 3.2. Фрагмент ЯМР ^1H спектра СПАНИ.

Степень сульфирования СПАНИ была определена с помощью элементного анализа. Экспериментально определено: С, 33.89; Н, 4.24; О, 40.23 (кислород определен по остатку); N, 6.32; S, 13.38; Cl, следы; рассчитано для $\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_3\text{S}(\text{H}_2\text{O})_3$: С, 32.14; Н, 4.46; О, 42.86; N, 6.25; S, 14.28. Результат анализа показывает, что СПАНИ практически не содержит хлорид-анионов (внешних допантов), и обладает достаточно высокой степенью сульфирования (0.92).

Поскольку сульфогруппа является мета-ориентантом, дезактивирующим ароматическое кольцо и снижающим вероятность вторичного сульфирования кольца, можно предположить, что каждое ароматическое кольцо содержит по одной сульфогруппе.

Таким образом, из данных ИК-, ЯМР-спектроскопии и элементного анализа следует, что полученный нами СПАНИ является внутренне допированным (поскольку он является допированным, но не содержит внешних допантов) и характеризуется S/N, близким к 1.

3.1.2. Кислотно-основные свойства СПАНИ в водных растворах

Поскольку полученный в данной работе СПАНИ растворим в растворах с кислым pH и допирован, то можно заключить, что часть сульфогрупп СПАНИ участвует во внутреннем допировании имино-групп, а другая часть сульфогрупп является свободной и обеспечивает растворимость СПАНИ в воде (схема 3.1). Полученный СПАНИ характеризуется высокой растворимостью в воде (~ 32 мг/мл), что ниже растворимости внешне-допированного полианилина (51 мг/мл) СПАНИ с близкой степенью сульфирования. Более низкая растворимость внутренне

допированного СПАНИ, возможно объясняется более низкой сольватацией сульфогрупп, участвующих в допировании.

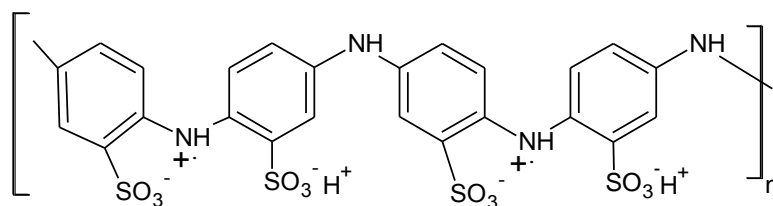


Схема 3.1. Структура сульфированного полианилина, содержащего цвиттерионные пары.

Действительно, кривая потенциметрического титрования водного раствора СПАНИ с помощью NaOH (рис. 3.3) содержит два скачка при pH 4.5-6.5 и 7-9 указывающих на существование двух типов функциональных групп в составе СПАНИ.

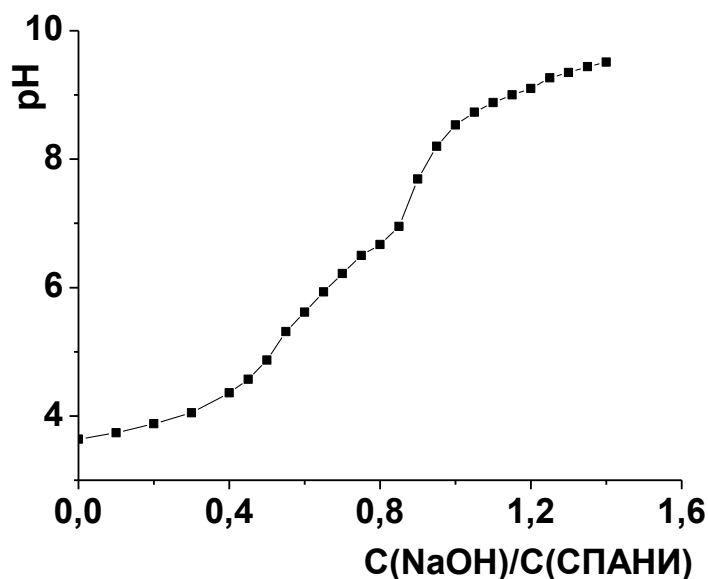


Рисунок 3.3. Кривая титрования водного раствора СПАНИ водным раствором NaOH

Во время потенциметрического титрования СПАНИ регистрировали электронные спектры титруемого раствора (рис. 3.4а).

Как видно из рис. 3.4а спектр СПАНИ в 5×10^{-4} М растворе при собственном pH равном 2.5, характеризуется полосой поглощения при 312 нм ($\pi - \pi$ переход бензольных колец СПАНИ), плечом около 440 нм ($n - \pi^*$ переход катион радикала $-N^{+ \cdot}$) и широкой полосой поглощения при 630 нм, соответствующей поглощению полярона. Следует отметить, что увеличение поглощения полярона (рис. 3.4а) и коротковолновый сдвиг его максимума поглощения происходит только при pH раствора больше 8 (рис. 3.4б).

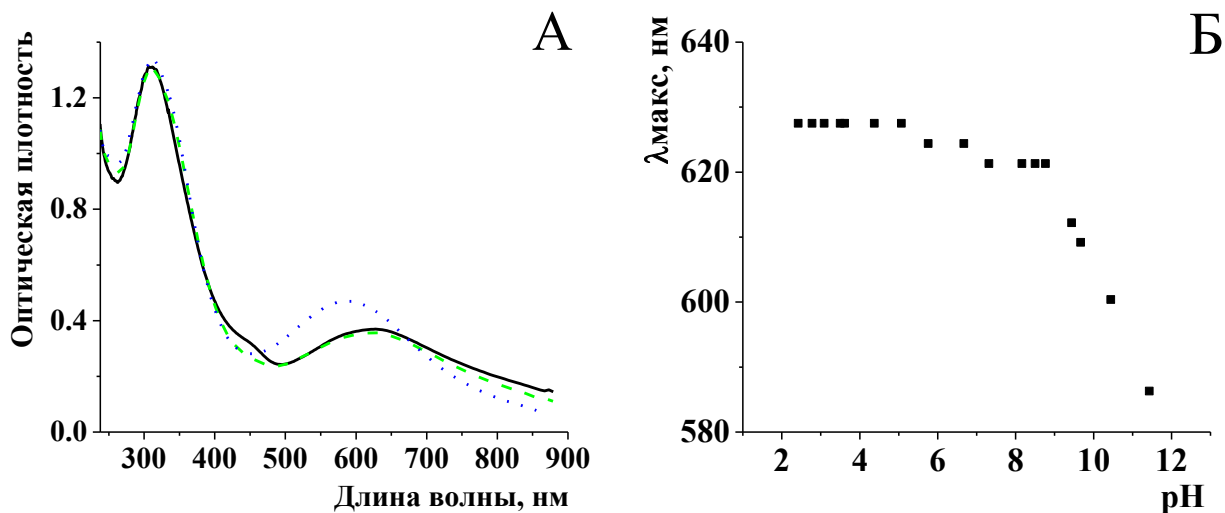


Рисунок 3.4. а) Электронные спектры раствора СПАНИ при различных рН раствора (рН = 2.5 (сплошная линия), рН = 7 (пунктир), рН = 11 (точки), б) Положение максимума поглощения полярона ($\lambda_{\text{макс}}$) при различных рН раствора.

Данные наблюдения позволяют заключить, что первый скачек титрования СПАНИ соответствует оттитровыванию свободных сульфогрупп СПАНИ, что практически не приводит к изменению электронного спектра раствора. Второй скачек на кривые титрования, которому соответствует значительное изменение электронного спектра СПАНИ, соответствует депротонированию катион радикалов (NH^+) и формированию хинондииминных структур. Таким образом, сульфогруппы в составе СПАНИ можно подразделить на две группы: свободные сульфогруппы, и сульфогруппы, являющиеся противоионами катион-радикалов. Примерно 40% из них образует цвиттерионные пары с имино-группами полианилина. Остальные 60% сульфогрупп являются свободными и обеспечивают растворимость СПАНИ в воде.

3.1.3. Молекулярно-массовые свойства СПАНИ в водных растворах

Возможность получения растворов синтезированного нами СПАНИ в воде позволяет применить вискозиметрию и динамического светорассеяния для изучения молекулярно-массовых свойств этого полимера в водном растворе. Для сравнения также было проведено исследование молекулярно-массовых свойств исходного ПАНИ в растворе концентрированной серной кислоты.

На *рис. 3.5* представлены зависимости приведенной вязкости $\eta_{sp} = (\eta - \eta_o) / \eta_o c$ от концентрации раствора c для растворов полианилина в концентрированной серной кислоте и

СПАНИ в воде и растворах соли. Как видно из рисунка, все зависимости имеют линейный характер, что свидетельствует об отсутствии влияния на свойства полимеров полиэлектролитного набухания даже в разбавленном растворе [130]. Экстраполяцией этих зависимостей к бесконечному разбавлению $[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \eta_{пр}$ определили характеристическую вязкость полимеров.

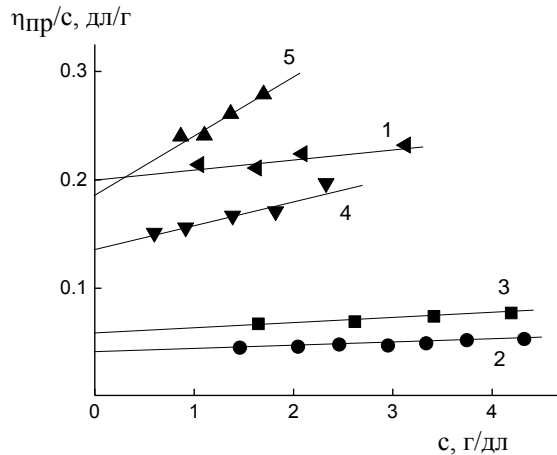


Рисунок 3.5. Зависимость приведенной вязкости раствора $\eta_{пр}/с$ от концентрации 1) ПАНИ в H_2SO_4 и 2) СПАНИ в воде, и в растворах NaCl с концентрациями 3) 0,1М, 4) 0,5М, 5) 1М.

Из наклона соответствующих прямых в соответствии с уравнением Хаггинса рассчитывали постоянную Хаггинса k' . Полученные значения $[\eta]$ и k' приведены в *таблице*.

Как видно из *таблицы*, для всех исследованных систем значение постоянной Хаггинса оказалось больше 0,5 – величины, характерной для полимера в термодинамически идеальном растворителе, а значит ни концентрированную серную кислоту, ни растворы в воде и солевых растворы не являются термодинамически хорошими растворителями для этих полимеров.

Значение характеристической вязкости для СПАНИ в водном растворе характеризовалось значением величины 0,04 дл/г, что близко с величинами характерными для некоторых глобулярных белков, но значительно меньше вязкости полиэлектролитов. Увеличение концентрации хлорида натрия в растворе приводит к увеличению величины $[\eta]$. В 0,1 М растворе NaCl значение характеристической вязкости составляет 0,06 дл/г, а в 1 М растворе NaCl – 0,18 дл/г, что практически пятикратно превышает значение $[\eta]$ для СПАНИ в водном растворе. Это значение близко к характеристической вязкости исходного ПАНИ в серной кислоте (*таблицы*). Возрастание

значений характеристической вязкости для растворов СПАНИ в NaCl может быть связано с увеличением степени набухания клубка.

Таблица 3.1. Молекулярные свойства ПАНИ и СПАНИ.

Образец	Растворитель	$[\eta]$ дл/г	k'	$D_0 \times 10^7$, $\text{см}^2/\text{с}$	$M_\eta \times 10^5$ г/моль	Z	R_h , нм
ПАНИ	H ₂ SO ₄	0.20	0.7	0.15	1.66	459	7.3
СПАНИ	H ₂ O	0.04	1.6	4.53	3.3	483	5.4
	0.1 M NaCl	0.06	1.1	4.1	2.89	422	5.9
	0.5 M NaCl	0.13	1.5	3.1	2.73	400	7.6
	1 M NaCl	0.18	1.6	2.61	2.88	421	8.5

Для того ответа на вопрос о причинах столь быстрого роста характеристической вязкости при увеличении концентрации электролита, мы исследовали растворы ПАНИ и СПАНИ с помощью динамического светорассеяния.

Анализ автокорреляционных функций рассеянного света показал, что распределение по временам релаксации τ для растворов всех исследованных полимеров характеризуется одним пиком. Зависимости обратного времени релаксации $1/\tau$ от квадрата волнового вектора q^2 для СПАНИ и исходного ПАНИ аппроксимировались прямыми линиями, проходящими через начало координат (рис. 3.6), что позволило из их наклона рассчитать коэффициент поступательной диффузии D при различных концентрациях раствора.

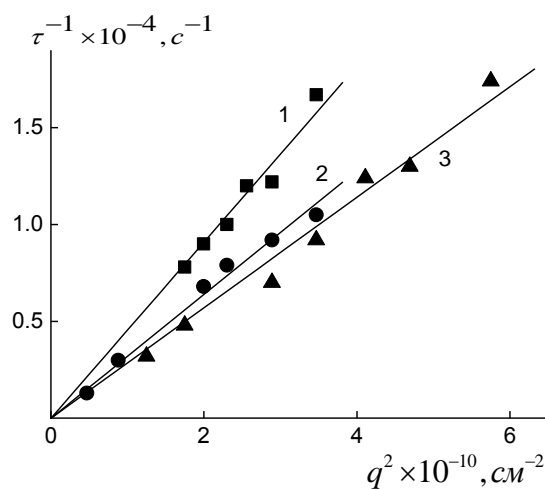


Рисунок 3.6. Зависимость обратного времени релаксации τ^{-1} от квадрата волнового вектора q для СПАНИ в воде: $c = 0.018$ г/дл (1); в 0.1M NaCl: $c = 0.013$ г/дл (2) и в 0.5M NaCl $c = 0.1$ г/дл (3).

Величину коэффициента D_0 для ПАНИ и СПАНИ определяли линейной экстраполяцией концентрационных зависимостей D к бесконечному разбавлению (*рис.*). Полученные значения поступательной диффузии D_0 , гидродинамические радиусы молекул R_h и степени полимеризации Z представлены в *таблице*.

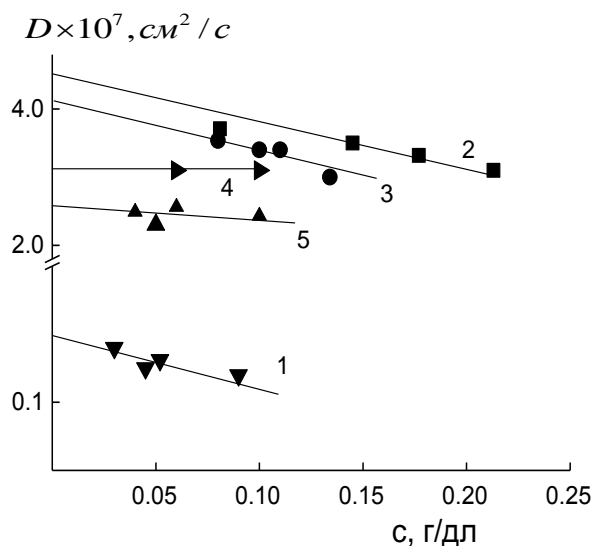


Рисунок 3.7. Концентрационная зависимость коэффициента поступательной диффузии D для: 1) ПАНИ в H_2SO_4 и 2) СПАНИ в воде и растворах $NaCl$ с концентрацией 3) 0.1M, 4) 0.5M, 5) 1M.

Очень близкие значения величин степени полимеризации для полианилина и сульфированного полианилина в различных растворителях указывают на то, что эти полимеры при всех ионных силах являются индивидуальными соединениями.

Как видно из *таблицы*, значения гидродинамического радиуса и характеристической вязкости возрастают при добавлении и увеличении концентрации $NaCl$, причем наблюдается количественное соответствие зависимостей между величинами.

Такой поведение характеристической вязкости ранее наблюдали в растворах ряда аммониевых полиамфолитов и полибетаинов [136; 137; 138]. В работе [139] его объяснили экранированием электростатических взаимодействий между разноименно-заряженными группами полимера.

В молекуле сульфированного полианилина в водном растворе возникают пары положительно заряженными группами катион-радикалов и отрицательно заряженных

сульфогрупп. При добавлении и увеличении концентрации электролита в растворе пары размыкаются (схема 3.13) при этом происходит разворачивание молекул СПАНИ.

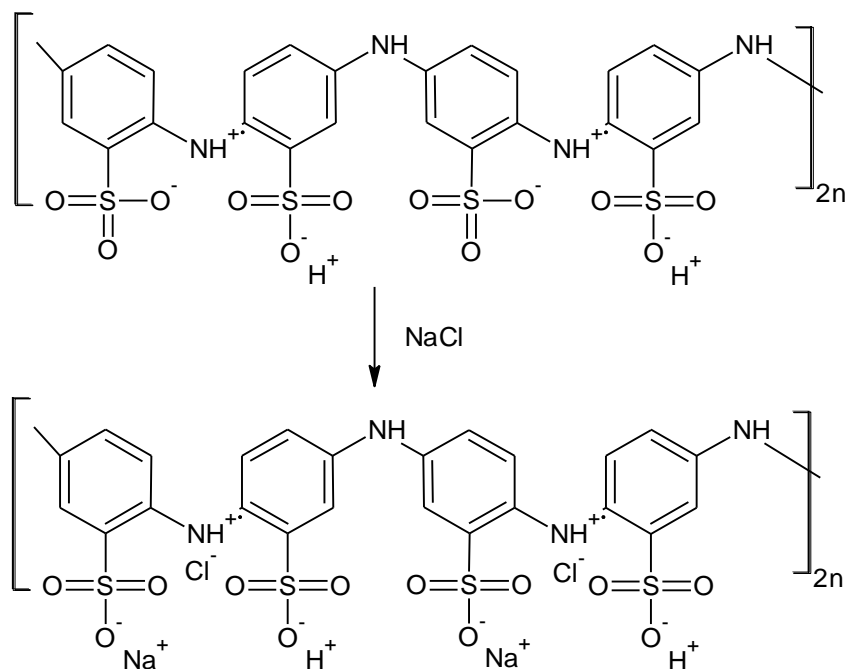


Схема 3.2. Схематическое изображение размыкания цвиттерионных пар СПАНИ в солевом растворе NaCl.

Длину сегмента Куна определили из уравнения (2.9), по экспериментальным значениям коэффициента диффузии и характеристической вязкости из таблицы. Использовать это уравнение позволяет большое значение степени полимеризации полимеров. Для исключения влияния электростатических взаимодействий длину сегмента Куна рассчитывали с использованием данных полученных в 1M NaCl [139]. Значения составили 1 нм для полианилина и 1.45 нм для сульфированного полианилина. Такие значения характерны для гибкоцепных полимеров [130]. Малая жесткость молекул соответствует их химической структуре, а также данным, полученным для полианилина в *m*-крезоле [140]

Влияние электростатических взаимодействий на размеры полиэлектролитов тем меньше, чем больше концентрация NaCl в растворе [139], поэтому для оценки величины *A* молекул СПАНИ использовали данные, полученные в 1M NaCl. В результате получили *A* = 1 нм для ПАНИ и 1.46 нм для СПАНИ. Вычисленные значения *A* близки к длине сегмента Куна гибкоцепных полимеров [130]. Малая равновесная жесткость молекул ПАНИ согласуется с их химической структурой и оценкой этой величины, сделанной на основании изучения поведения растворов

ПАНИ в *m*-крезоле [140]. Наличие объемных сульфогрупп в молекуле сульфированного полианилина может увеличить заторможенность вращения вокруг связей С-N основной цепи и увеличить, что может объяснить большее значение равновесной жесткости сульфированного полианилина. Таким образом молекулярные характеристики сульфированного полианилина позволяют отнести его к гибкоцепным полимерам.

3.1.4. Интерполиэлектrolитный комплекс СПАНИ-ПАНИ

Наличие в макромолекуле СПАНИ сульфогрупп, обеспечивающих его растворимость в воде, открывает интересную возможность получения и изучения интерполиэлектrolитных комплексов (ИПЭК) с противоположно заряженным полиэлектrolитом, например, с поли-N-этил-4-винилпиридиний бромидом (ПЭПБ). Так, при добавлении водного раствора ПЭПБ к водному раствору СПАНИ раствор зеленого цвета остается прозрачным до соотношения $Z = [\text{ПЭПБ}]/[\text{СПАНИ}] \leq 0.2$. При $Z > 0.2$ наблюдается опалесценция вследствие образования интерполиэлектrolитного комплекса СПАНИ-ПЭПБ. Водонерастворимый комплекс СПАНИ-ПЭПБ отделяли центрифугированием и концентрацию СПАНИ, оставшегося в супернатанте, измеряли спектрофотометрически. Зависимость остаточной относительной концентрации СПАНИ в супернатанте после отделения осадка центрифугированием от соотношения Z представлена на *рис. 3.8*.

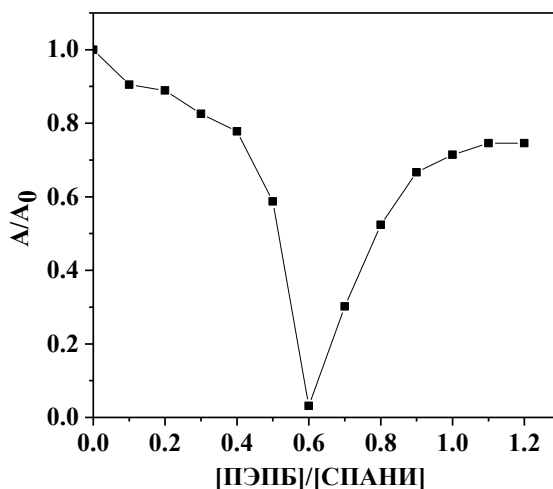


Рисунок 3.8. Зависимость остаточной относительной концентрации СПАНИ в супернатанте после отделения осадка центрифугированием от соотношения $[\text{ПЭПБ}]/[\text{СПАНИ}]$

Как видно из рисунка, в интервале соотношений Z от 0 до 0.2 концентрация СПАНИ в супернатанте практически не изменяется. Затем, в интервале Z от 0.2 до 0.4, относительная

концентрация СПАНИ в растворе незначительно уменьшается, а в интервале соотношений Z от 0.4 до 0.6 резко падает практически до 0. Иными словами, при $Z=0.6$ водная фаза практически не содержит СПАНИ. Принимая во внимание тот факт, что СПАНИ содержит около 40% свободных сульфогрупп, участвующих в процессе протонирования иминогрупп, можно заключить, что остальные сульфогруппы являются свободными и могут взаимодействовать с ПЭПБ. Мы предположили, что остальные 40% сульфогрупп, участвующие во внутреннем протонировании иминогрупп, смогут взаимодействовать с ПЭПБ, например, в присутствии низкомолекулярных электролитов, которые способны размыкать цвиттерионные пары [141]. Депротонирование иминогрупп, приводящее к размыканию цвиттерионной пары сульфогруппа-иминогруппа, возможно также в присутствии щелочи, однако в этом случае СПАНИ будет дедопирован и перейдет в непроводящее состояние. Действительно, после добавления 0.01 М NaBr к раствору СПАНИ/ПЭПБ ($Z=1$) и центрифугирования полученной смеси, раствор не содержит СПАНИ, что указывает на образование водонерастворимого комплекса СПАНИ-ПЭПБ. Следовательно, можно контролировать процесс взаимодействия СПАНИ с ПЭПБ с использованием низкомолекулярного электролита. Дальнейшее увеличение содержания ПЭПБ в растворе при $Z > 0.6$ приводит к возрастанию относительного содержания СПАНИ в супернатанте с выходом на постоянное значение при $Z=1$. В диапазонах соотношений ПЭВП/СПАНИ, в которых не происходит выпадение осадка, по видимому, происходит образование растворимых нестехиометричных комплексов. Для проверки этого предположения растворы, полученные при $Z=0.2$ и $Z=1$, при которых не происходило образования осадка, были исследованы с помощью скоростной седиментации. Было обнаружено, что при $Z=0.2$ в растворе присутствуют частицы с $S=180$ Св, а при $Z=1$ частицы с $S=90$ Св, в то время, как для СПАНИ характерно значение $S=2$ Св. Это указывает на образование водорастворимого комплекса СПАНИ-ПЭПБ, включающего избыточное количество отрицательно заряженных сульфогрупп и положительно заряженных пиридиниевых групп ПЭПБ соответственно, которые сольватируются и придают частицам комплекса СПАНИ-ПЭПБ растворимость в воде. Столь большие значения коэффициентов седиментации нестехиометричных растворимых комплексов СПАНИ указывают на то, что они находятся в виде микрогелей. Коэффициент седиментации комплекса СПАНИ-ПЭПБ при $[\text{ПЭПБ}]/[\text{СПАНИ}]=1$ в 2 раза превышает седиментации комплекса СПАНИ-ПЭПБ при $[\text{ПЭПБ}]/[\text{СПАНИ}]=0.2$, что свидетельствует его более компактной конформации. Растворимость комплексов обеспечивается избыточным количеством отрицательно заряженных сульфогрупп и положительно заряженных

пиридиновых групп ПЭПБ при соотношениях ПЭПБ/СПАНИ [ПЭПБ]/[СПАНИ]=0.2 и [ПЭПБ]/[СПАНИ]=1 соответственно (схема 3.3).

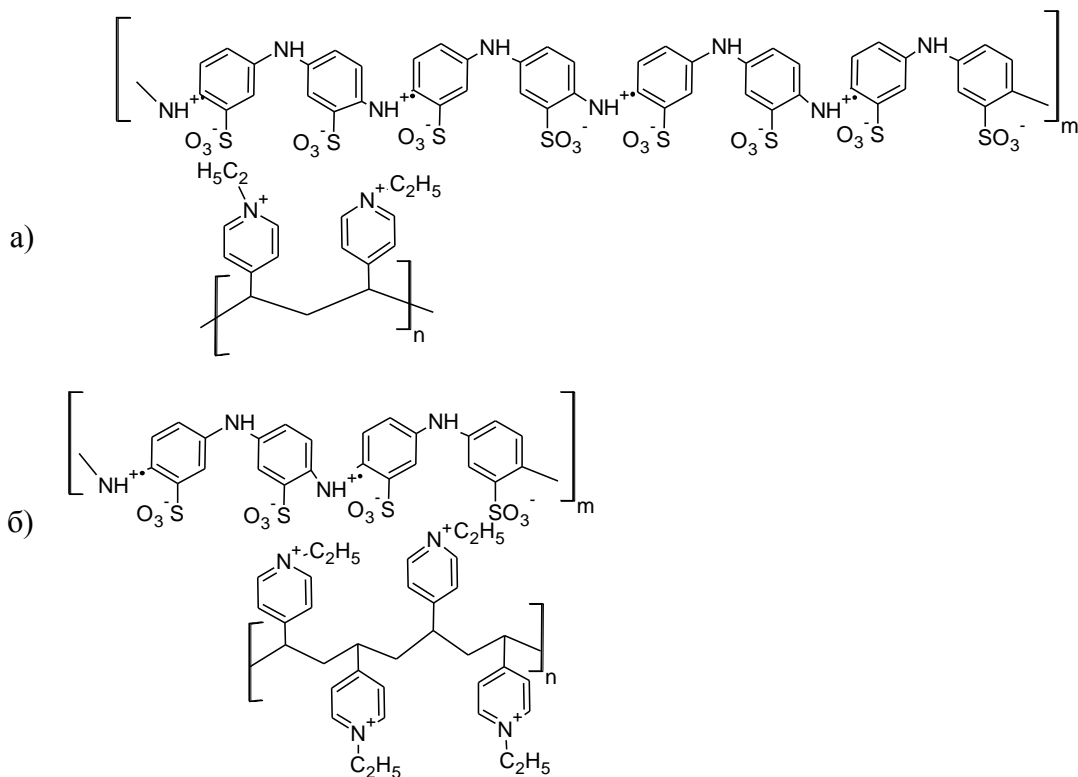


Схема 3.3. Структура комплексов СПАНИ-ПЭПБ при [ПЭПБ]/[СПАНИ]: а) 0.2 и б) 1.

Важным свойством полианилина и его производных является проводимость. Из таблицы 3.2 видно, что исходный ПАНИ обладает электронной проводимостью 5 См/см. Проводимость полученного в данной работе СПАНИ составляет 2×10^{-4} См/см. Уменьшение проводимости СПАНИ по отношению к ПАНИ объясняется влиянием нескольких эффектов. К ним относится нарушение сопряжения цепи ПАНИ вследствие уменьшения электронной плотности при введении электроноакцепторного заместителя, которое усиливается наличием стерических затруднений для вращения вокруг связи $C_{Ar}-N$. Другой причиной может быть увеличение нерегулярности в упаковке полимера вследствие повышения нерегулярности его строения, что приводит к образованию дефектов в структуре материала и увеличению барьеров для транспорта электронов. Оказалось, что помимо электронной проводимости СПАНИ обладает также протонной проводимостью $1,45 \times 10^{-3}$ См/см, составляющей 85,7% от общей проводимости.

Комплексы, полученные в присутствии NaBr (состав ПЭПБ/СПАНИ близкий к 1), обладают проводимостью на 2 порядка меньшей, чем у СПАНИ ($\sigma = 1 \times 10^{-6}$ См/см), а СПАНИ в комплексе с ПЭПБ, полученном в воде (состав ПЭПБ/СПАНИ близкий к 0.5), становится диэлектриком

($\sigma < 10^{-8}$ См/см). Такое значительное снижение проводимости в комплексах СПАНИ-ПЭПБ можно объяснить тем, что частицы СПАНИ содержат опушку из ПЭПБ, что препятствует их взаимодействию и, следовательно, транспорту электронов.

Таблица 3.2. Значения проводимостей ПАНИ, СПАНИ и СПАНИ-ПЭВП

Образец	$S_{эл.}, См/см$	$S_{ион.}, См/см$	$S_{общ.}, См/см$
ПАНИ	5,6	$< 10^{-8}$	5,6
СПАНИ	$2,2 \times 10^{-4}$	$1,4 \times 10^{-3}$	$1,7 \times 10^{-3}$
Комплексы СПАНИ-ПЭВП			
H ₂ O, f = 0.5 (сухой)*	$< 10^{-8}$	$< 10^{-8}$	$< 10^{-8}$
H ₂ O, f = 0.5 (влажный)	$< 10^{-8}$	$< 10^{-8}$	$< 10^{-8}$
H ₂ O, f = 0.5, 90% влажность	7.4×10^{-4}	3×10^{-3}	3×10^{-3}
NaBr, f = 1 (сухой)	1×10^{-6}	9×10^{-6}	1×10^{-5}
NaBr, f = 1 (влажный)	4×10^{-5}	3×10^{-5}	7×10^{-5}

3.1.5. Получение комплексов ПАНИ-СПАНИ путем матричной полимеризации

При наличии в реакционной смеси высокомолекулярного противоиона при полимеризации анилина появляется матричный эффект который проявляется в значительном ускорении реакции полимеризации, локализации реакции полимеризации и образовании интерполиэлектролитных комплексов ПАНИ-полианион [94; 142]. Можно ожидать, что проявление матричного эффекта зависит от типа полиэлектролита, его молекулярной массы, топологии и плотности заряда.

Наличие сильных ионогенных групп в составе СПАНИ и образование им истинных водных растворов позволяют рассматривать СПАНИ в качестве полианиона. Это дает возможность предположить, что он может выступать в качестве матрицы в процессе полимеризации анилина, как это было продемонстрировано ранее для различных полианионов (ПСС, ПАА и др.) для получения водорастворимых и водонерастворимых комплексов. В отличие от ранее полученных водорастворимых комплексов ПАНИ с полианионными матрицами, оба полимера в комплексе ПАНИ-СПАНИ являются проводящими, что может обеспечить большие значения его проводимости.

Полимеризация анилина (АНИ) в присутствии СПАНИ при соотношении $Z=[\text{АНИ}]/[\text{СПАНИ}] = 1$ и 4 привела к образованию зеленого осадка, причем осадок, полученный при $Z=1$ легко диспергировался при обработке ультразвуком. В спектре отсутствует поглощение супернатанта в видимой области, т.е. супернатант не содержит растворенного СПАНИ, что указывает на образование в обоих случаях нерастворимого интерполиэлектролитного комплекса. Диспергирование осадков в воде с помощью ультразвуковой ванны позволило записать их электронные спектры. Спектры растворов СПАНИ с концентрациями $2.5 \cdot 10^{-4} \text{М}$ и $1 \cdot 10^{-3} \text{М}$, в среде которых происходило получение комплексов СПАНИ-ПАНИ (рис. 3.9, кривые С1 и С4 соответственно) характеризуется наличием полосы поглощения при 312 нм (на кривой С1 не отображена) (π - π^* переход в бензольных кольцах [42]), плеча в области 430-440 нм (катион-радикал $\text{NH}^{+\bullet}$ [36] и широкой полосы поглощения с максимумом в области 620 нм. В электронных спектрах комплексов СПАНИ-ПАНИ с основомольным соотношением $Z=1$ и 4 (рис. 3.9, кривые СП1 и СП4) произошло значительное увеличение интенсивности поглощения полярона при 800 нм, характерное для соли эмеральдина. Эти наблюдения говорят о том, что в процессе полимеризации образовался полианилин в форме соли эмеральдина. Важно отметить, что в спектре СП1 эта полоса поглощения является сильно уширенной и уходит в ИК область, что свидетельствует об образовании делокализованного полярона при повышении концентрации АНИ в растворе [143]. При использованной концентрации АНИ 0.001 М в отсутствие матрицы в водном растворе полимеризация анилина не происходит. Протекание полимеризации в присутствии СПАНИ говорит о выполнении им функции матрицы при полимеризации АНИ.

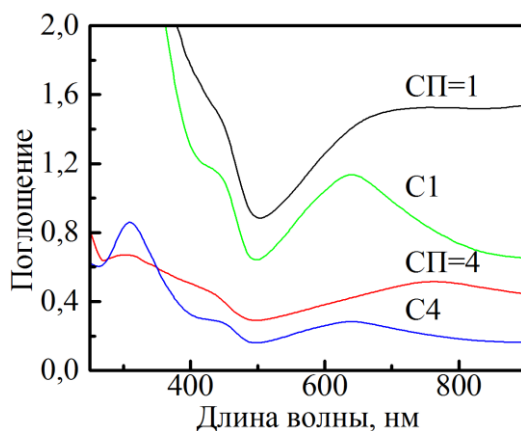


Рисунок 3.9. Электронные спектры дисперсий комплексов СПАНИ-ПАНИ с $Z=1$ (СП1) и $Z=4$ (СП4). Для сравнения приведены спектры соответствующих исходных растворов СПАНИ с концентрациями $2.5 \cdot 10^{-4} \text{ М}$ (С1) и 10^{-3} М (С4).

Как показала просвечивающая электронная микроскопия, комплексы ПАНИ-СПАНИ ($Z=1$) в высушенном состоянии представляют собой частицы неправильной формы размером около 2 нм (рис. 3.10). Эти данные согласуются с размером молекул СПАНИ в водном растворе ($D_{D\eta}$), который по данным динамического светорассеяния составляет порядка 5 нм. Важно отметить, что различить молекулы чистого СПАНИ с помощью электронной микроскопии не удалось вследствие из малого размера.

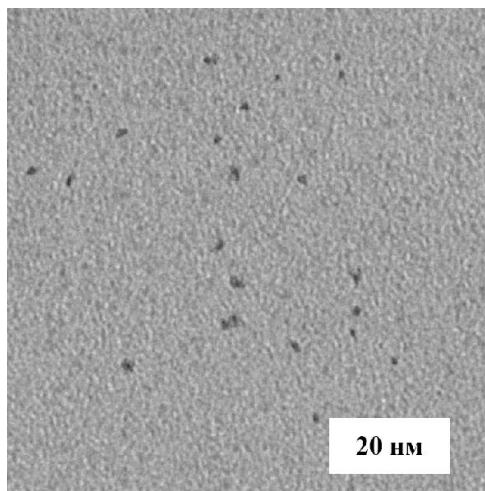


Рисунок 3.10. Микрофотографии комплексов ПАНИ-СПАНИ, полученных при эквимольном соотношении Z .

Таким образом, в ходе работы впервые показано, что внутренне-допированный полианилин со степенью сульфирования близкой к единице, обладает высокой растворимостью в воде во всем интервале pH и существует в воде в виде отдельных макромолекул, хотя вода и является для СПАНИ плохим растворителем. Сульфогруппы СПАНИ функционально подразделяются на две группы. Часть из них образует цвиттерионные пары с имино-группами полианилина. Цвиттерионная природа СПАНИ заключается в увеличении как гидродинамического радиуса молекул, так и характеристической вязкости раствора полимера при увеличении ионной силы раствора (концентрации хлорида натрия), из-за размыкания цвиттерионных пар. Другая часть сульфогрупп является свободной, обеспечивает растворимость СПАНИ в воде и участвует в образовании интeполиэлектролитных комплексов. СПАНИ также выступает в качестве матрицы при полимеризации анилина и вступает в образование комплексов ПАНИ-СПАНИ.

Электропроводность комплекса СПАНИ-ПАНИ, полученного при $Z = 1$ составляет 4×10^{-2} См/см, что на 2 порядка превышает электропроводность исходного СПАНИ 2×10^{-4} См/см.

В ходе работы было показано, что модификация ПАНИ введением в его состав сильных ионогенных сульфогрупп придает ему водорастворимость. Сульфированный ПАНИ (СПАНИ), помимо хорошей растворимости проявляет матричные свойства в ходе реакции полимеризации анилина, приводя к образованию растворимых в воде комплексов.

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

Способность полианионов локализовать процесс формирования ПАНИ в ходе полимеризации может лечь в основу способа получения частиц произвольной формы и размера, покрытых полианилином. Топология полииона, изменение плотности и распределения заряда могут оказывать значительное влияние на ход полимеризации анилина и свойства ПАНИ. К настоящему моменту были проведены оценки влияния только природы матрицы, но не её топологии. Данная глава будет посвящена изучению свойств и морфологии композитных частиц латекс-ПАНИ и влияния на их морфологию и физико-химических свойств от условий получения полимеризации анилина природы поверхности и удельной площади используемых латексных частиц.

Свойства дисперсий ПАНИ-латекс

Перед проведением полимеризации исходные латексные частицы были охарактеризованы. Размер латексных частиц и их состав представлены в *таблице* 3.3. Как видно из таблицы, размеры использованных в работе латексных частиц лежат в широком диапазоне от 130 нм до 830 нм. Изученные латексные частицы содержат на поверхности карбоксильные и сульфогруппы.

Видно, что латексы Л01 содержат на поверхности только карбоксильные группы, Л08 - только сульфогруппы, а Л02 и Л06 содержат группы двух типов. Данные о содержании ионогенных групп в составе латексных частиц представлены в *таблице* 3.4. Поверхностная плотность ионогенных групп (σ) практически одинакова для всех использованных латексов, и близка к теоретическому максимуму. При увеличении размера латексных частиц в дисперсии уменьшается их удельная поверхность. Из-за этого концентрация ионогенных групп в дисперсиях латексов Л06 и Л08 меньше, чем в Л01 и Л02.

Таблица 3.3. Состав латексных частиц и их размеры.

Образец	Диаметр, нм	Состав ядра	Ионогенная группа
Л01	130±5	ПС-ПБА	-COOH
Л02	230±12	ПС	-COOH+SO ₄ H
Л06	640±25	ПС	-COOH+SO ₄ H
Л08	830±40	ПС	-SO ₃ H

Таблица 3.4. Содержание ионогенных групп в составе латексных частиц.

Название образца	Ионогенная группа	$\sigma(\text{COOH})$, нм ⁻²	$\sigma(\text{SO}_3\text{H})$, нм ⁻²	C(COOH), М 1% дисперсия	C(SO ₃ H), М 1% дисперсия
Л01	-COOH	2.2	-	$8 \cdot 10^{-4}$	-
Л02	-COOH+SO ₄ H	4.1	0.1	$8.4 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-6}$
Л06	-COOH+SO ₄ H	0,2	2	$1.9 \cdot 10^{-5}$	$6 \cdot 10^{-5}$
Л08	-SO ₃ H	-	5.2	-	$2.8 \cdot 10^{-4}$

После добавления персульфата аммония в систему, содержащую дисперсию латексных частиц и мономер анилина в течение некоторого времени (индукционный период полимеризации) не происходит никаких видимых изменений. После завершения индукционного периода реакционная смесь начинает приобретать синюю окраску, интенсивность которой увеличивается с течением времени. Затем цвет дисперсии изменяется с темно-синего на зеленый. К сожалению, значительное рассеивание света дисперсиями латекса и значительные коэффициенты экстинкции полианилина в видимой области ($\epsilon_{800 \text{ нм}}=2500 \text{ см}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$) затрудняют регистрацию электронных спектров дисперсий в большинстве изученных концентрационных режимов в ходе процесса полимеризации, однако электронные спектры полученных дисперсий могут быть зарегистрированы после разбавления.

На *рис. 3.11* представлены спектры дисперсий ПАНИ-латекс, полученных при полимеризации 0,01 М АНИ в присутствии 1% дисперсий латексов различных типов, разбавленных в 40 раз 0,01 М водным раствором HCl. Спектры всех композитных частиц содержат широкую полосу в области 750-800 нм и плечо при 425 нм. Данные полосы могут быть отнесены полярону в составе ПАНИ и к π - π^* электронным переходам в катион-радикалах $-\text{NH}^{\bullet+}$. Положение полосы поглощения полярона отличается для дисперсий, полученных в присутствии латексов

различных типов. Так для образцов ПАНИ-Л01 и ПАНИ-Л02 максимум поглощения находится в области 800 нм, а для латексов ПАНИ-Л06 и ПАНИ-Л08 – в области 750 нм.

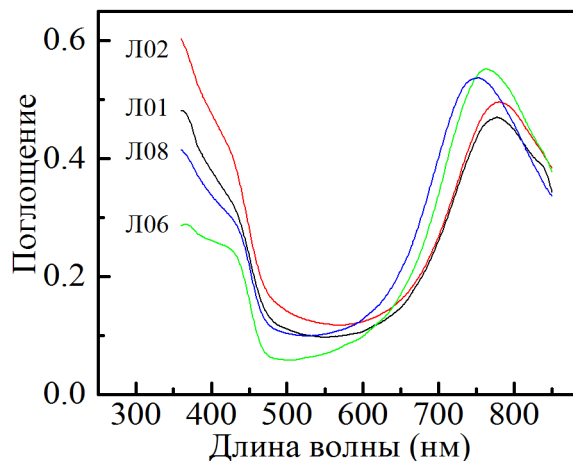


Рисунок 3.11. Спектры поглощения в УФ-видимой области дисперсий ПАНИ-латекс с использованием различных указанных образцов латексных частиц. Для снятия спектра исходные дисперсии были предварительно разбавлены в 40 раз 0.01 М HCl.

Положение максимума поглощения полярона ПАНИ в значительной степени чувствительно к внешнему окружению молекул ПАНИ и в частности к взаимодействию с противоионами. Так, максимум поглощения растворимых дисперсий ПАНИ, полученных в присутствии слабой поликислоты ПАК [103], а также неионогенного полимера поли(N-метилпирролидона) [144] обычно наблюдается в области 810-820 нм, а для комплексов ПАНИ, полученных в присутствии сильной поликислоты ПАМПС в области 780 нм [145]. Сдвиг максимума поглощения в коротковолновую область в случае комплекса ПАНИ-ПАМПС может быть связан с изменением конформации ПАНИ в комплексе с ПАМПС за счет того, что энергия взаимодействия ПАНИ с ПАМПС выше, чем в комплексе с ПАК или низкомолекулярными допантами за счет большей энергией связывания [103]. Частицы ПАНИ-Л06 и ПАНИ-Л08 содержат большее количество сульфогрупп на поверхности по сравнению, с Л01 и Л02, поэтому можно предположить, что сдвиг максимума поглощения поляронов в коротковолновую область связан, с взаимодействием ПАНИ с сульфогруппами. Помимо этого, из литературы известно, что ароматические катион радикалы склонны к димеризации, что сопровождается сдвигом максимума поглощения полярона в длинноволновую область [39]. Изменением режима протонирования при использовании сильных полиионов возможно подавить димеризацию и сдвинуть максимум поглощения ПАНИ.

На *рис. 3.12* представлены ИК спектры исходных латексных частиц Л08 и композитных частиц ПАНИ-Л08, которые ранее были охарактеризованы с помощью электронной спектроскопии.

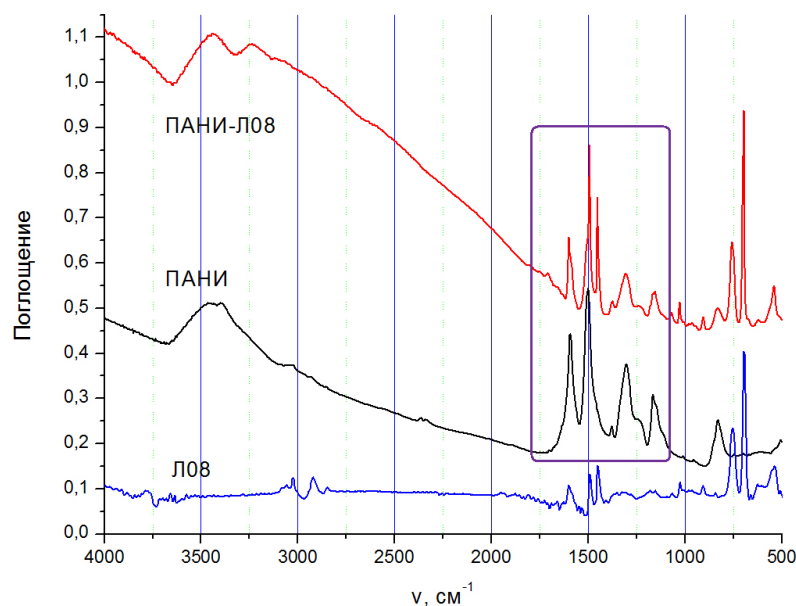


Рисунок 3.12. ИК-спектры композитных частиц ПАНИ-Л08, ПАНИ полученного в аналогичных условиях в отсутствии латекса и латексных частиц Л08. Прямоугольником выделены основные полосы, совпадающие для ПАНИ и ПАНИ-Л08.

Как видно из *рис. 3.12*, спектр продукта полимеризации АНИ в присутствии латекса Л08 содержит характеристические для ПАНИ полосы поглощения при 1593 см^{-1} и 1501 см^{-1} , соответствующие валентным колебаниям C=N и C-N, и полосы при 1378 см^{-1} , 1304 см^{-1} , 1166 см^{-1} , соответствующие деформационным колебаниям хиноидных и бензольных колец ПАНИ соответственно. Соотношение интенсивностей полос поглощения при 1593 см^{-1} и 1501 см^{-1} составляет 0,7, что свидетельствует об образовании ПАНИ в форме эмеральдина. В спектре также присутствуют полосы, характерные для полистирола и присутствующие в спектрах латекса Л08 при 1440 см^{-1} , 750 см^{-1} и 690 см^{-1} . ИК-спектры продуктов полимеризации АНИ в присутствии латексов Л01, Л02 и Л06 аналогичны спектру продукта полимеризации АНИ в присутствии латекса Л08 (*рис. 3.12*).

Таким образом, анализ ИК и электронных спектров показал, что полимеризация анилина в присутствии латексных частиц приводит к получению ПАНИ в форме эмеральдина.

На *рис. 3.13* представлена зависимость проводимости ПАНИ, а также частиц ПАНИ-Л от концентрации анилина в полимеризационной смеси. При концентрации АНИ 1.6×10^{-3} М проводимость ПАНИ составляет около 4×10^{-4} См/см. Проводимость частиц ПАНИ-Л при этой концентрации АНИ составляет от 1×10^{-4} См/см (ПАНИ-Л01) до 1×10^{-3} См/см (ПАНИ-Л10).

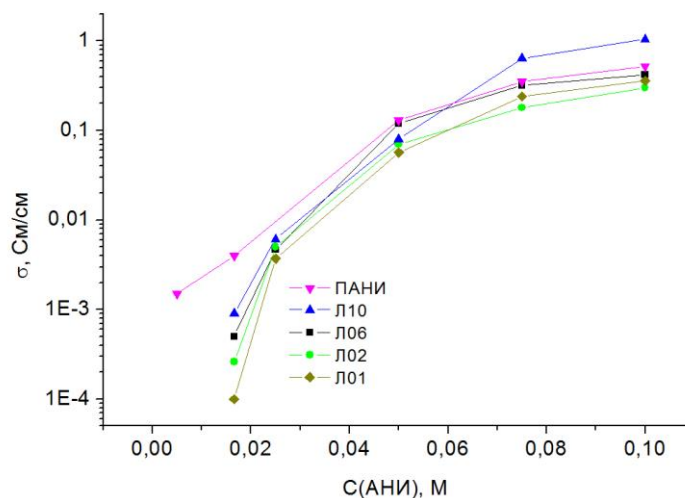


Рисунок 3.13. Проводимость частиц ПАНИ и ПАНИ-Л от концентрации АНИ в полимеризационной смеси.

Таким образом, проводимость частиц ПАНИ-Л значительно меньше проводимости ПАНИ вследствие малой проводимостью полистирола, а проводимость частиц ПАНИ-Л увеличивается с возрастанием размера латексных частиц. При увеличении концентрации АНИ проводимость ПАНИ и частиц ПАНИ-Л значительно возрастает и при концентрации АНИ 0,1 М находится в диапазоне 0,1 - 1 См/см, при этом проводимость частиц ПАНИ-Л10 несколько превышает проводимость ПАНИ.

Значительный интерес представляет изучение морфологии полученных продуктов, поскольку при полимеризации анилина в присутствии латексных частиц ожидалось образование частиц со структурой типа ядро-оболочка.

Морфологию латексных частиц изучали с помощью просвечивающей электронной микроскопии. На *рис. 3.14* приведены изображения исходных латексов Л01-Л08 (*рис. 3.14a-г*) и соответствующих им продуктов, полученных полимеризацией АНИ с концентрацией 0,1 М в присутствии 1% дисперсии этих частиц. Данное соотношение соответствовало теоретическому содержанию ПАНИ в композите около 59%. Как видно из *рис. 3.14a-г*, исходные латексные частицы характеризуются практически правильной сферической формой и обладают узким распределением по размерам, как было уже ранее отмечено в *таблице 2.1*.

В результате полимеризации анилина на поверхности всех использованных латексных частиц образуется слой ПАНИ (рис. 3.14д-з), что свидетельствует о получении во всех случаях композитных частиц с морфологией типа ядро-оболочка. Ядро в этих композитных частицах состоит из полистирола (латексы: Л02, Л06 и Л08) или полибутилметакрилата (Л01), а оболочка из ПАНИ.

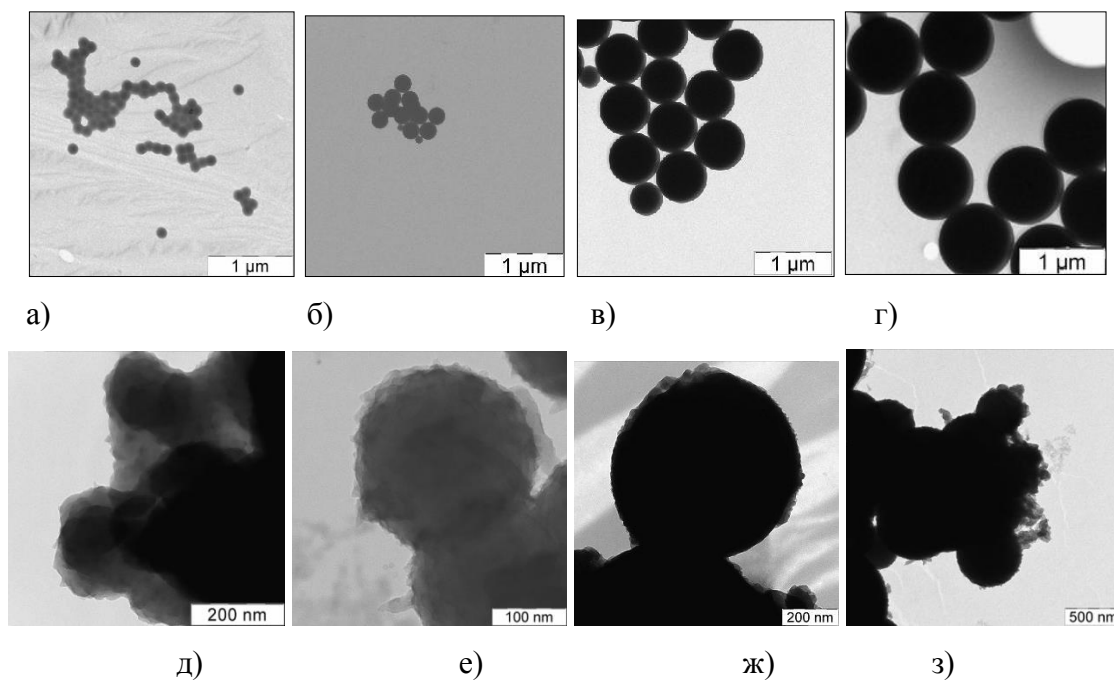


Рисунок 3.14. Изображения ПЭМ латексных частиц: а) Л01, б) Л02, в) Л06 г) Л10 и полученных на их основе композитных частиц: д) ПАНИ-Л01, е) ПАНИ-Л02, ж) ПАНИ-Л06 з) ПАНИ-Л10.

Морфология частиц Л-ПАНИ и характер распределения компонентов в них была исследована методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ, рис. 4.15). В качестве примера приведены ПЭМ изображения исходных латексных частиц (рис. 4.15а) и частиц (рис. 4.15б,г), полученных при различных концентрациях АНИ в реакционной смеси.

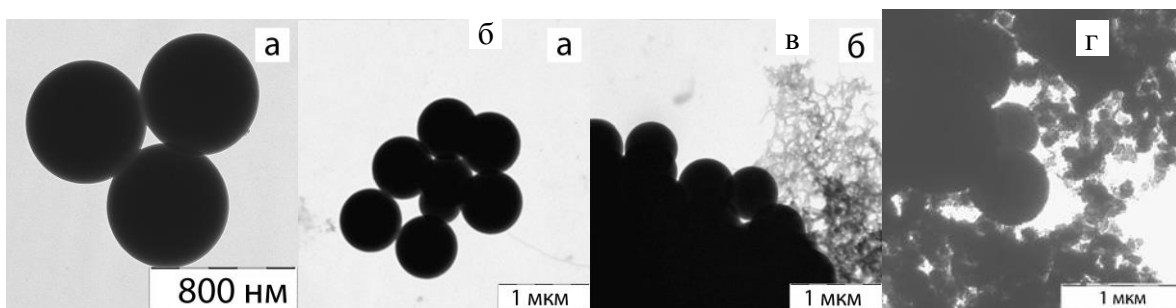


Рисунок 3.15. ПЭМ-изображения исходных латексных частиц (а), продуктов полимеризации АНИ, полученных при концентрации анилина гидрохлорида: б) 0,005 М, в) 0,01 М, г) 0,1 М. На врезке к рис. 2б представлено ПЭМ изображение фрагмента продукта полимеризации в большем масштабе.

Видно, что при концентрации АНИ·НСl 0,005 М ПАНИ в основном образуется на поверхности латексных частиц (рис. 3.15б). С увеличением концентрации АНИ в реакционной смеси до 0,01 М кроме формирования слоя на поверхности частиц наблюдается образование нановолокон ПАНИ (рис. 3.15в), дальнейшее увеличение концентрации АНИ до 0,1 М приводит к образованию глобулярных частиц ПАНИ (рис. 3.15г) вне латексных частиц. Таким образом, при полимеризации анилина в присутствии латексных частиц ПАНИ формирует оболочку на поверхности частиц, а также частицы ПАНИ образуются вне поверхности. Морфология, и количество таких частиц зависит от концентрации АНИ в растворе.

Из данных ПЭМ по разнице радиусов частиц до и после полимеризации можно определить толщину слоя ПАНИ на образующихся частицах, полученных при различной концентрации ПАНИ (рис. 3.16).

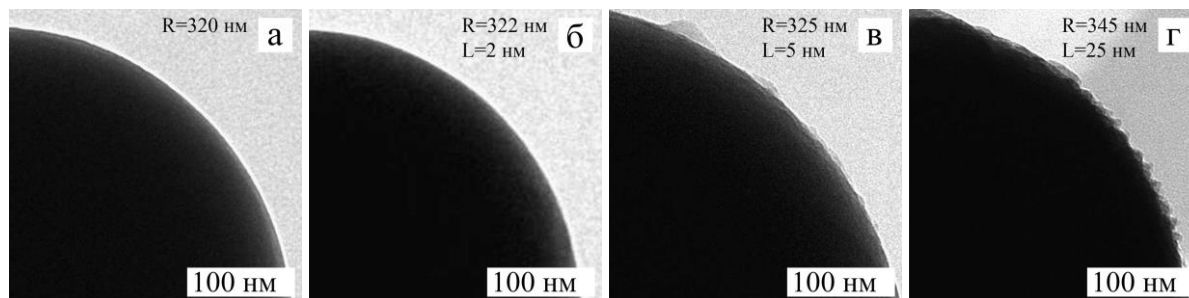


Рисунок 3.16. ПЭМ изображения исходных латексных частиц: а), частиц Л-ПАНИ, полученных при различных концентрациях гидрохлорида анилина, равных: б) 0,005 М, в) 0,01 М и г) 0,1 М. R – радиус частиц, L – толщина слоя ПАНИ.

При концентрации АНИ·НСl в растворе 0,005 М на поверхности частиц практически нет сформированного слоя ПАНИ (рис. 3.16б), однако ИК-спектр указывает на то, что ПАНИ присутствует в составе частиц. Сравнение изображений частиц ПАНИ-Л, полученных при увеличении концентрации гидрохлорида анилина с 0,01 М (рис. 3.16в) до 0,1 М (рис. 3.16г), с

исходными латексными частицами *рис. 3.16а*, показывает образование слоя ПАНИ на поверхности латекса, толщина которого увеличивается с 5 нм до 25 нм.

Для установления “оптимального” состава реакционной смеси, при котором ПАНИ преимущественно образуется на поверхности латексных частиц, долю ПАНИ в составе латексных частиц ($f_{\text{ПАНИ в л}}$) сравнили с содержанием ПАНИ в продукте полимеризации ($f_{\text{ПАНИ}}$). Данные величины оценивали по следующим формулам:

Общее содержание ПАНИ в составе продуктов полимеризации ($f_{\text{ПАНИ}}$):

$$f_{\text{ПАНИ}} = \frac{\varphi \times (M_{\text{АНИ} \cdot \text{НСI}} - 0.5M_{\text{АНИ} \cdot \text{НСI}}) \times C_{\text{АНИ} \cdot \text{НСI}}}{\varphi \times (M_{\text{АНИ} \cdot \text{НСI}} - 0.5M_{\text{АНИ} \cdot \text{НСI}}) \times C_{\text{АНИ} \cdot \text{НСI}} + C_{\text{л}}} \quad (3.1)$$

где $M_{\text{АНИ} \cdot \text{НСI}}$ — молекулярная масса АНИ·НСI (228 г/моль), $M_{\text{НСI}}$ — молекулярная масса соляной кислоты¹, $C_{\text{АНИ} \cdot \text{НСI}}$ — мольная концентрация АНИ·НСI, $C_{\text{л}}$ — концентрация латексных частиц в г/л, φ — выход полианилина, составляющий 60±15%.

Содержание ПАНИ в составе частиц ПАНИ-Л ($f_{\text{ПАНИ в л}}$), определенная с помощью данных, полученных из изображений ПЭМ:

$$f_{\text{ПАНИ в л}} = \frac{\left[\left(\frac{L+r_{\text{л}}}{r_{\text{л}}} \right)^3 - 1 \right] \cdot \rho_{\text{п}}}{1 + \left[\left(\frac{L+r_{\text{л}}}{r_{\text{л}}} \right)^3 - 1 \right] \cdot \frac{\rho_{\text{п}}}{\rho_{\text{л}}}} \quad (3.2)$$

где $r_{\text{л}}$ — радиус латексных частиц, $\rho_{\text{л}}$ и $\rho_{\text{п}}$ — плотности полистирола и ПАНИ, равные 1,05 г/см³ и 1,3 г/см³ соответственно, L — толщина слоя ПАНИ, определенная из изображений ПЭМ.

Зависимость доли ПАНИ, включенного в состав частиц ($\frac{f_{\text{ПАНИ в л}}}{f_{\text{ПАНИ}}}$) от концентрации гидрохлорида анилина в полимеризационной смеси, определенной из изображений ПЭМ, приведены на *рис. 3.17*.

Как видно из *рис. 3.17*, при увеличении $C(\text{АНИ} \cdot \text{НСI})$ от 0,005 М до 0,025 М доля ПАНИ в составе частиц не изменяется и составляет приблизительно 0,95. Следует отметить, что при увеличении $C(\text{АНИ} \cdot \text{НСI})$ с 0,025 М до 0,1 М доля ПАНИ в составе частиц уменьшается до 0,8, т.е. часть ПАНИ, образовавшегося в процессе полимеризации, находится вне поверхности латексных частиц. При этом, чем больше концентрация АНИ·НСI в исходной полимеризационной среде, тем больше ПАНИ образуется в растворе вне латексных частиц, которые наблюдаются на изображениях ПЭМ (*рис. 3.16г*).

¹ При образовании ПАНИ в форме соли эмеральдина повторяющееся звено ПАНИ состоит из 4 мономерных звеньев анилина, два из которых протонированы. Таким образом, масса ПАНИ, образовавшегося в результате полимеризации, равна $\varphi \times (M_{\text{АНИ} \cdot \text{НСI}} - 0.5M_{\text{НСI}}) \times C_{\text{АНИ} \cdot \text{НСI}} \times V$, где V — объём реакционной смеси.

Таким образом мы показали, что в определенном интервале концентраций мономера в исходной реакционной смеси реализуются условия, при которых ПАНИ формируется только на поверхности латексных частиц в виде слоя.

Для определения условий полимеризации, при которых сплошной слой ПАНИ формируется только на поверхности латексных частиц, после реакции частицы, обрабатывали тетрагидрофураном (ТГФ), и полноту удаления полистирольного ядра контролировали с помощью ИК-спектроскопии. После обработки ТГФ полоса поглощения при 1440 см^{-1} , характерная для полистирола (симметричные деформационные колебания группы CH_2 и нормальные колебания ароматического кольца в составе полистирола), практически исчезает.

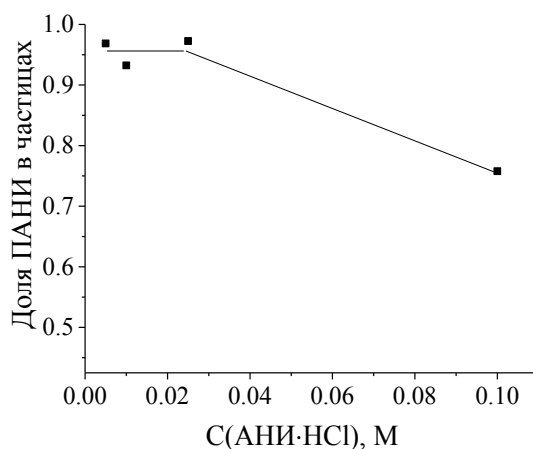


Рисунок 3.17. Зависимость доли ПАНИ в составе частиц ПАНИ-Л от $C(\text{АНИ} \cdot \text{НСI})$ в полимеризационной смеси.

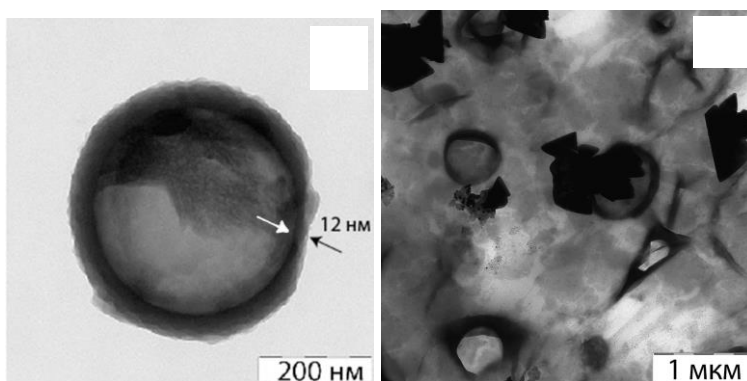


Рисунок 3.18. Изображения ПЭМ частиц после обработки ТГФ: а) Л-ПАНИ ($[\text{АНИ}] = 0.025\text{ М}$, толщина слоя ПАНИ - 12 нм), б) Л-ПАНИ ($[\text{АНИ}] = 0.01\text{ М}$, толщина слоя ПАНИ - 5 нм), L – толщина слоя ПАНИ.

Как видно из *рис. 3.18a*, частицы Л-ПАНИ с толщиной слоя ПАНИ около 12 нм сохраняют свою форму после обработки ТГФ. Частицы с меньшей толщиной слоя ПАНИ (5 нм, *рис. 3.18б*) при вымывании ядра частично разрушаются. Это свидетельствует о том, что в первом случае образовавшийся на поверхности латекса слой ПАНИ образует замкнутую оболочку, а во втором нет. Таким образом, исходная концентрация АНИ в реакционной среде определяет условия формирования замкнутого слоя полианилина только на поверхности частиц латекса и составляет 0,025 М (при фиксированной концентрации латексных частиц 1 мас.%). При концентрации АНИ ниже 0,01 М ПАНИ образуется на частицах латекса, но замкнутая оболочка не формируется, а при концентрациях АНИ больше 0,025 М полианилин образуется не только на поверхности латекса, но и вне её.

Основной характеристикой материалов на основе полианилина является их электронная проводимость, поэтому мы провели исследование влияния концентрации АНИ в полимеризационной смеси на электропроводность полученных частиц (*рис. 3.19*), для измерения которой частицы Л-ПАНИ выделяли и прессовали в таблетки.

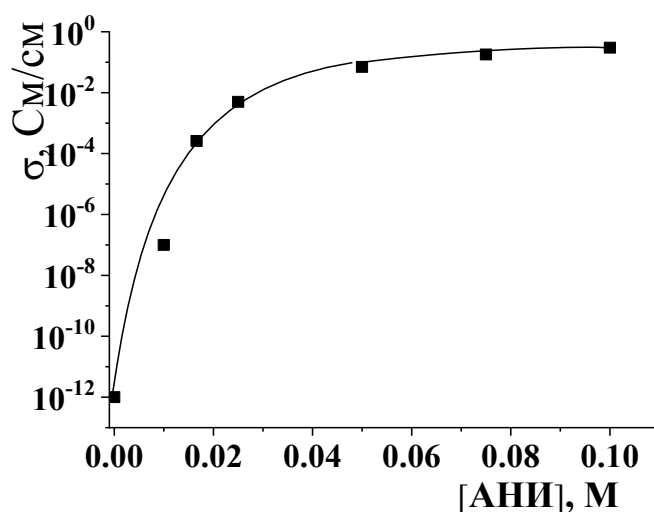


Рисунок 3.19. Проводимость σ частиц Л-ПАНИ, полученных при различных концентрациях гидрохлорида анилина.

Увеличение концентрации гидрохлорида анилина от 0,01 М до 0,025 М приводит к возрастанию проводимости 1×10^{-6} до 5×10^{-3} См/см, а при дальнейшем увеличении концентрации гидрохлорида анилина в реакционной смеси до 0,1 М проводимость возрастает до 0,1 См/см.

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

Существенным недостатком частиц Л-ПАНИ является их дисперсионная неустойчивость во всем диапазоне рН. Для увеличения дисперсионной устойчивости частицы Л-ПАНИ были модифицированы 3-меркаптопропансульфонатом натрия (МПСNa), который способен нуклеофильно присоединиться к хинондииминной группе ПАНИ (схема 3.4),

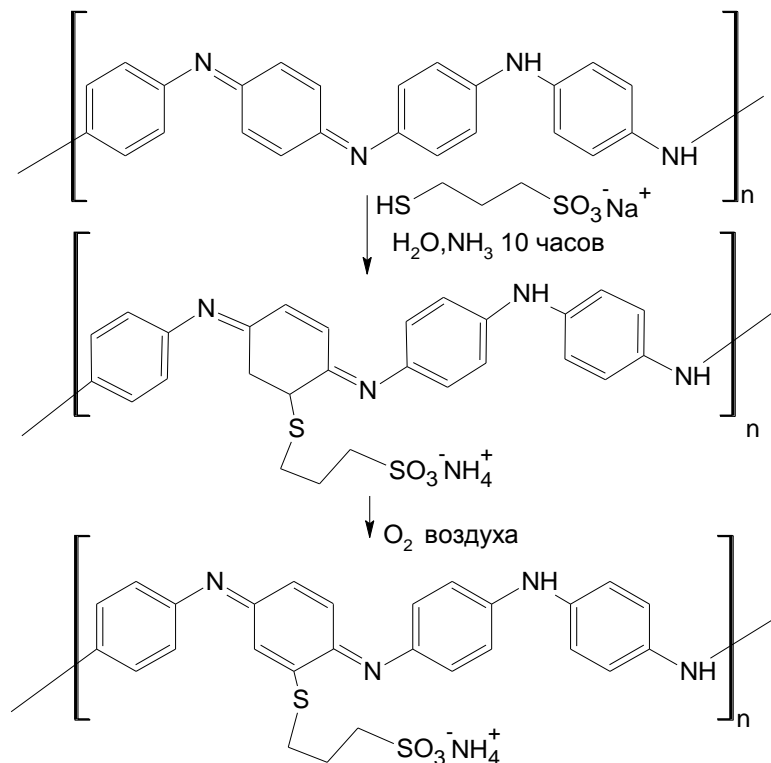


Схема 3.4. Взаимодействие полианилина с 3-меркаптопропансульфонатом натрия

Оказалось, что такая модификация приводит к образованию устойчивых дисперсий частиц Л-ПАНИ с концентрацией до 3 мас.% (30 мг/мл). 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 C-S (616 см^{-1}). Электронная проводимость модифицированных частиц Л-ПАНИ практически не изменилась и составляет 10^{-2} См/см.

Таким образом, при фиксированной концентрации латекса (1 мас.%) при концентрации АНИ 0,025 М ПАНИ образуется преимущественно на поверхности латексных частиц. Толщину слоя ПАНИ можно изменять и для образования замкнутых сплошных оболочек ПАНИ в составе частиц ПАНИ-Л она должна составлять не менее 12 нм. Модификация слоя ПАНИ

3-меркаптопропансульфонатом натрия приводит к образованию устойчивых дисперсий с проводимостью приблизительно 10^{-2} См/см.

3.3. Получение и свойства композитных частиц полимеризацией анилина в присутствии частиц сферических полиэлектролитных щеток.

Сферической полиэлектролитной щеткой называют частицы со сферической симметрией, к которым привиты полиэлектролитные цепи. Плотность прививки должна быть достаточно высока, чтоб осмотическое давление привело к набуханию цепочек до контурной длины. Особенностью СПЩ является высокая объемная плотность заряда по сравнению с ранее исследованными растворами линейных полиэлектролитов и частиц латекса, модифицированных ионогенными группами, и в отличие от плоских щеток плотность заряда не равномерна внутри среды щетки, а уменьшается при удалении от центра. Именно поэтому изучение полимеризации анилина в присутствии СПЩ вызывает интерес. В качестве объекта исследования была выбрана сферическая полиэлектролитная щетка, состоящая из сильного полиэлектролита - полистиролсульфоуксусной кислоты.

Для получения частиц СПЩ-ПАНИ была проведена полимеризация АНИ с концентрацией 0.01 М в присутствии дисперсий латекса различных концентраций. При полимеризации анилина в присутствии линейных полиэлектролитов на свойства продуктов большое значение оказывает параметр Z - отношение концентрации анилина к основомольной концентрации ионогенных групп полиэлектролита в полимеризационной смеси. В ходе работы проведена полимеризация частиц АНИ в присутствии частиц СПЩ в диапазоне $Z=[\text{АНИ}]/[\text{SO}_3^-]$ от 0,21 до 9,3, что было достигнуто варьированием концентрации частиц СПЩ в реакционной смеси.

Дисперсии, полученные при соотношении Z менее 3 были дисперсионно устойчивы, в то время как дисперсии, полученные при Z равном 5,2 и 9,3 полностью осаждались в процессе полимеризации, что может быть связано с компенсацией зарядов ПСС.

Спектры поглощения водорастворимых дисперсий СПЩ-ПАНИ содержат интенсивную широкую полосу поглощения с максимумом при 750 нм. Спектр поглощения дисперсии СПЩ-ПАНИ ($Z=0,74$) приведен на *рис. 3.20а*, спектры остальных дисперсий отличаются лишь интенсивностью поглощения полосы при 750 нм, которая свидетельствует об образовании ПАНИ в форме соли эмеральдина [104]. Характерная для ПАНИ полоса при 425 нм перекрывается с интенсивным рассеянием латексных частиц.

Значение максимума поглощения полосы ПАНИ при 750 нм характерно для водорастворимых комплексов ПАНИ-ПСС, что указывает на образование подобного комплекса

при полимеризации АНИ в присутствии частиц СПЩ. Растворимые комплексы ПАНИ, полученные при полимеризации анилина в присутствии слабой полиакриловой кислоты или неионогенного полимера [144], содержат в спектре полосу с максимумом поглощения при 800 нм. Сдвиг максимума поглощения в синюю область на 50 нм у комплексов ПАНИ-ПСС вызвано образованием прочных солевых связей между молекулами ПАНИ и сильного электролита ПСС.

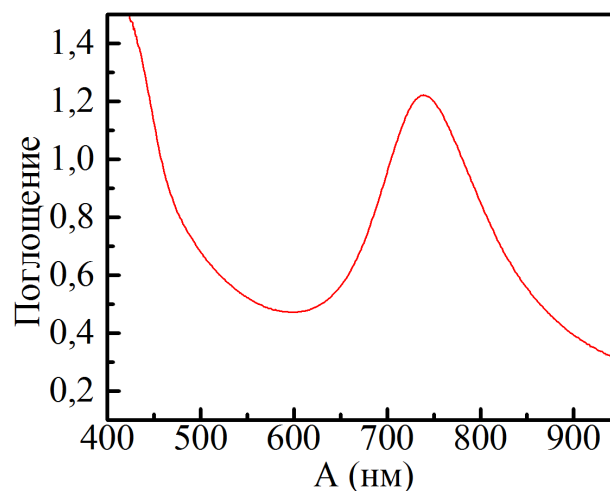


Рисунок 3.20. Электронный спектр дисперсии СПЩ-ПАНИ, полученный полимеризацией раствора АНИ с концентрацией 0,01 М и концентрации частиц СПЩ, составляющей 1,15 масс.%, что соответствует $Z=0,74$.

Супернатант, полученный седиментированием дисперсий, практически не содержал водорастворимых побочных продуктов и мономера, что указывает на то, что степень превращения мономера близка 100%.

Для характеристики полученных композитных частиц были сняты ИК-спектры осадков, полученных из высушенных дисперсий. На *рис. 3.21* представлены ИК-спектры частиц, полученных при $Z=3$, и двух контрольных образцов: ПАНИ в форме соли эмеральдина и исходного СПЩ. Спектр частиц ПАНИ-СПЩ содержит полосы, характерные для ПАНИ при: 1580 см^{-1} - валентные колебания $\text{C}=\text{C}$ хиноидных колец, 1305 см^{-1} и 1220 см^{-1} – валентные колебания $\text{C}-\text{N}$ бензольных колец ПАНИ. Плечо при 1600 см^{-1} , и полосы при 1490 см^{-1} , 1450 см^{-1} соответствуют колебаниям $\text{C}=\text{C}$ ароматических колец ПС в СПЩ. Важно отметить, что полоса при 1490 см^{-1} соответствует также валентным колебаниям $\text{C}=\text{C}$ бензольных колец ПАНИ и проявляется в спектре в виде плеча.

Полоса с максимумом при 1120 см^{-1} с плечом при 1146 см^{-1} перекрывается с полосами антисимметричных колебаний SO_3 группы ПСС в СПЦ и колебаний $\text{C}=\text{NH}^+$ в ПАНИ соответственно. Полосы при 1040 см^{-1} , 1010 см^{-1} – соответствуют симметричным модам колебаний SO_3^- групп.

Фрагмент спектра в области $1100\text{-}950\text{ см}^{-1}$ на *рис. 3.22* указывает на небольшой сдвиг этих полос в сторону меньших волновых чисел на ИК спектре частиц ПАНИ-СПЦ, что указывает на образование водородных связей между SO_3 группами ПСС и амино- и иминогруппами ПАНИ вследствие комплексообразования.

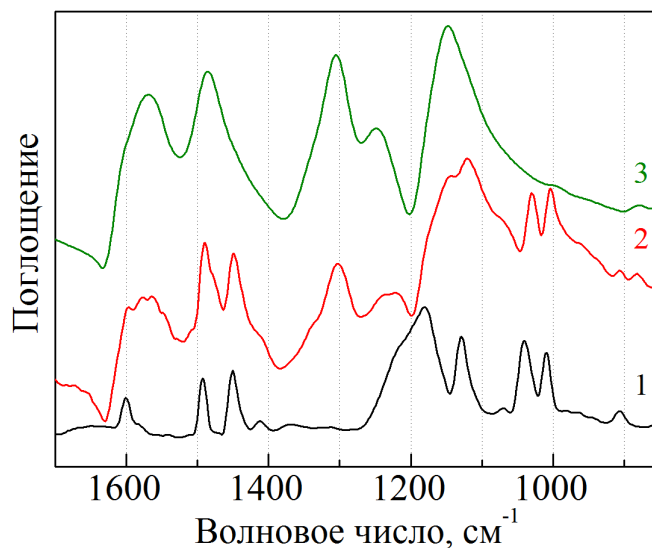


Рисунок 3.21. ИК-спектры: 1) исходных частиц СПЦ, 2) композитных частиц СПЦ-ПАНИ ($Z=3$), и 3) исходного ПАНИ в форме соли.

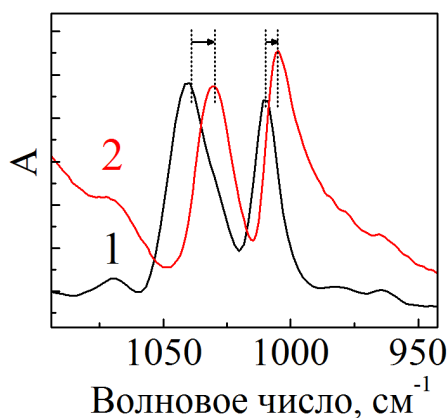


Рисунок 3.22. Фрагмент ИК-спектра частиц СПЦ (1) и ПАНИ-СПЦ ($Z=0.8$) (2), стрелками обозначен красный сдвиг характеристических колебаний SO_3^- групп.

На рисунке *рис. 3.23а* приведены спектры частиц ПАНИ-СПЦ для частиц, полученных при Z , варьируемом от 0,6 до 3. Из рисунка видно, что все приведенные спектры содержат одинаковый набор полос. Отношение площади полос поглощения характерных для ПАНИ при 1580 см^{-1} и 1305 см^{-1} к площади полосы характерной для СПЦ при 1040 см^{-1} использовали для оценки содержания ПАНИ в частицах.

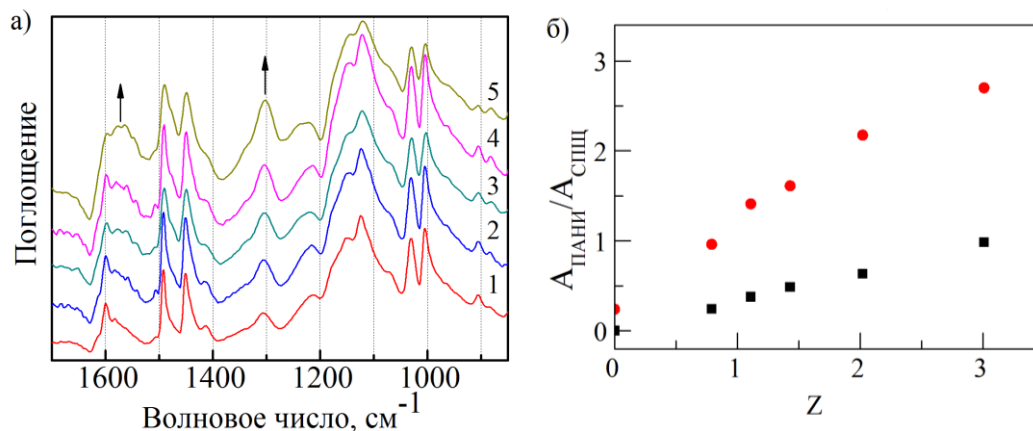


Рисунок 3.23. а) ИК-спектры композитных частиц СПЦ-ПАНИ, полученных при Z : 0,6 (1), 1,1 (2), 1,4 (3), 2 (4), 3 (5); б) зависимость отношений площадей характеристических полос поглощения в ИК-спектрах частиц ПАНИ-СПЦ от Z : ПАНИ при 1580 см^{-1} и SO_3^- групп при 1040 см^{-1} (круги), ПАНИ при 1305 см^{-1} и SO_3^- групп при 1040 см^{-1} (квадраты). Стрелки указывают на увеличение состава Z .

Как видно из *рис. 3.23б*, с увеличением Z монотонно увеличиваются оба соотношения. Эти данные подтверждают присутствие ПАНИ в синтезированных частицах СПЩ и указывают на рост его содержания с увеличением Z .

Элементный анализ частиц СПЩ-ПАНИ, полученных при $Z=1$ с использованием элементного анализа показал: N - 1.16, S 3.46, Cl 1.05 масс.%, что соответствует 1N, 1.3S, 0.36Cl. В частицах СПЩ-ПАНИ S может содержаться только в составе сульфогрупп цепей полистирольсульфоната натрия, привитого к поверхности ПСС, N – в составе амино- и имино- групп ПАНИ, а хлор – составляет хлорид ион. Поскольку протонируется только половина иминогрупп ПАНИ, то 36% аминогрупп протонируется HCl, а 14% ПСС. При этом 90% сульфогрупп ПСС не образуют комплекс с ПАНИ и обеспечивают дисперсионную устойчивость частиц СПЩ-ПАНИ. Следует отметить, что комплекс, образующийся между ПАНИ и основаниями лучей ПСС, является нестехиометричным, т.к. из данных элементного анализа следует, что часть атомов азота в составе ПАНИ допированы хлорид-ионами.

Для выяснения влияния ПАНИ на строение оболочки частиц измеряли гидродинамические размеры и электрофоретическую подвижность исходных частиц СПЩ и частиц СПЩ-ПАНИ различных составов Z в широком интервале ионных сил (от 10^{-5} до 0.1 М).

Одной из особенностей СПЩ является то, что вследствие диссоциации ионогенных групп макромолекул с большой плотностью, привитых к поверхности, внутри щетки возникает большое осмотическое давление, приводящее к набуханию щетки и распрямлению входящих в ее состав макромолекул почти до контурной длины. Это соответствует *осмотическому* режиму щетки. При повышении ионной силы раствора осмотическое давление уменьшается, щетка контрактурирует, что соответствует ее переходу в *солевой* режим. Гидродинамические размеры исходных частиц СПЩ и устойчивых дисперсий СПЩ-ПАНИ измерены в диапазоне ионных сил от 10^{-5} М, соответствующей практически бессолевому раствору, до 10^{-1} М, что значительно превышает характерное для СПЩ значение перехода в солевой режим. Как видно из *рис. 3.24а*, радиус исходных частиц СПЩ в практически бессолевом растворе при ионной силе 10^{-5} М составляет около 150 нм и незначительно уменьшается при росте ионной силы до 10^{-3} М. В диапазоне ионных сил 10^{-3} М- 10^{-2} М диаметр частиц резко уменьшается до 90 нм, и практически не меняется при дальнейшем увеличении ионной силы до 10^{-1} М. Учитывая, что радиус ядра СПЩ составляет около 50 нм (сплошная линия на графике *рис. 3.24а и б*), длина щеток уменьшается со 100 нм до 40 нм в узком интервале ионных сил, что соответствует переходу щетки из *осмотического* режима в *солевой*. Подобному переходу в аналогичном диапазоне ионных сил подвергаются все

исследованные коллоидно-устойчивые образцы СПЩ-ПАНИ ($0 \leq [\text{АНИ}]/[-\text{SO}_3^-] \leq 3$). Чувствительность толщины щетки частиц СПЩ-ПАНИ к ионной силе указывает на то, что корона частицы сохраняет свойства СПЩ, возможно, из-за ПСС, не вошедшего в комплекс ПСС-ПАНИ, т.е. свободных концов щетки, наличие которых было показано с помощью элементного анализа [147], обуславливающих дисперсионную устойчивость частиц [127].

Образец, полученный при $Z=0.21$, при ионной силе 10^{-5} М характеризуется размером частиц 250 нм, что на 50 нм меньше, чем у исходных частиц СПЩ. При увеличении содержания ПАНИ в частицах при всех ионных силах их диаметр уменьшается до $Z=1,5$ (рис. 3.24б), составляя 180 нм при ионной силе 10^{-5} М. Увеличение ионной силы до 10^{-1} М приводит к уменьшению диаметра частиц до 125 нм, что соответствует толщине короны щетки около 12 нм и составляет приблизительно 10% от начальной ее длины, что свидетельствует о почти полном её коллапсе в этих условиях. Примечательно, что при дальнейшем увеличении содержания ПАНИ существует определенная тенденция к увеличению размера частиц.

Это, по всей вероятности, отражает близость частиц к началу агрегационной нестабильности из-за значительного экранирования полианилином заряда щетки и таким образом уменьшению стабилизации свободными концами молекул ПСС.

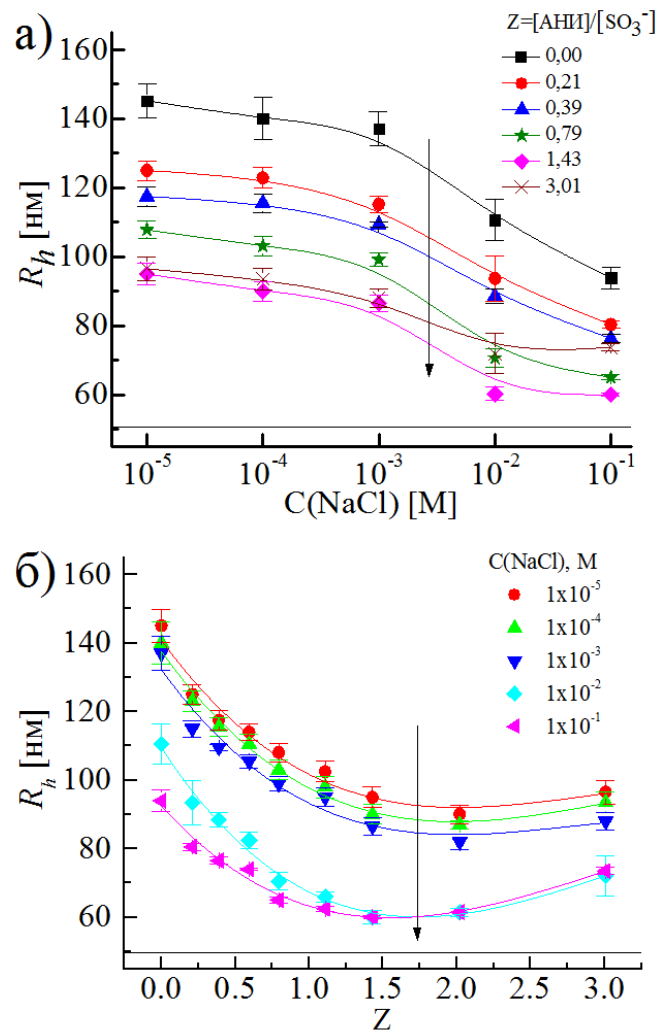


Рисунок 3.24. Зависимость гидродинамического радиуса исходных частиц СПЩ и частиц СПЩ-ПАНИ: а) от концентрации NaCl при различных соотношениях Z , стрелка указывает на увеличение содержания ПАНИ; б) от соотношения Z при различных концентрациях NaCl, стрелка указывает направление увеличения ионной силы раствора. Сплошная линия на графиках обозначает радиус ядра частиц СПЩ.

Таким образом, гидродинамические размеры частиц постепенно уменьшаются как с увеличением Z вследствие увеличения экранирования молекул ПСС, так и с увеличением ионной силы раствора, причем предел устойчивости близок к стехиометрическому соотношению между протонируемыми атомами азота и сульфогруппами.

Измерение электрофоретической подвижности является важным параметром для изучения, поскольку ζ -потенциал определяет кинетическую устойчивость коллоидных частиц. Значение ζ -потенциала было оценено из электрофоретической подвижности с помощью модели Смолуховского, предполагая частицы гладкими сферами:

$$\zeta = \frac{\mu_e \eta}{\varepsilon_r \varepsilon_0}, \quad (3.3)$$

где μ_e – измеренная электрофоретическая подвижность частиц, η – вязкость воды, ε_r – диэлектрическая проницаемость воды, ε_0 – диэлектрическая постоянная.

На *рис. 3.25* представлена зависимость ζ -потенциала исходных СПЩ и композитных частиц СПЩ-ПАНИ от соотношения Z при различных ионных силах. Исходные частицы СПЩ и дисперсионно-устойчивые частицы СПЩ-ПАНИ при ионной силе 10^{-5} М характеризуются ζ -потенциалом, составляющим около -80 мВ, что подтверждает их высокую дисперсионную устойчивость. Изменение отношения Z практически не влияет на ζ -потенциал частиц и близок по значению к потенциалу исходных частиц. Поскольку значение ζ -потенциала частиц определяется зарядом на внешней границе полимерной щетки, то его независимость от состава указывает на то, что внешняя часть оболочек состоит из свободных лучей ПСС. С увеличением ионной силы с 10^{-5} М до 10^{-1} М ζ -потенциал всех частиц увеличивается с -75 мВ до -40 мВ вследствие экранирования сульфогрупп.

Слабую зависимость ζ -потенциала от Z можно объяснить комбинацией двух эффектов. С другой стороны, комплексообразование ПСС с ПАНИ приводит к частичному экранированию заряда ПСС и уменьшению числа заряженных групп на поверхности, т.е. способствуют уменьшению ζ -потенциала. С другой стороны, коллапс щетки при увеличении содержания ПАНИ приводит к уменьшению диаметра частиц и способствует увеличению ζ -потенциала. Нужно отметить, что ζ -потенциал частиц при ионной силе 10^{-1} М, при котором проводили полимеризацию. АНИ, составляет около -40 мВ, что близко к значениям, при которых частицы проявляют коагуляционную неустойчивость.

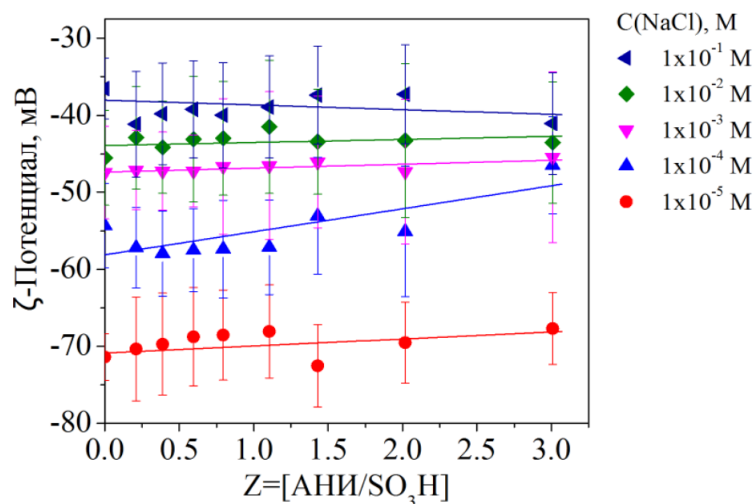


Рисунок 3.25. Зависимость ζ -потенциала исходных частиц СПЩ и частиц СПЩ-ПАНИ от соотношения $Z=[\text{АНИ}]/[-\text{SO}_3\text{H}]$ при различных концентрациях NaCl.

Изображения крио-ПЭМ исходных частиц СПЩ (рис. 3.26а) и СПЩ-ПАНИ ($Z=0,74$) (рис. 3.26б) и СПЩ-ПАНИ-24 ($Z=3$) (рис. 3.26в) свидетельствуют о наличии короны из вытянутых цепей ПССNa. Контраст молекул полиэлектролита в исходных частицах СПЩ был усилен комплексообразованием с ионами тяжелых металлов (Cs^+) и бычьим сывороточным альбумином [140], в то время как щетки композитных частиц СПЩ-ПАНИ не подвергались этой процедуре. Возможность их наблюдения появляется, по-видимому, вследствие коллапса отдельных цепей ПСС за счет формирования интерполиэлектролитного комплекса ПСС-ПАНИ. При сравнении частиц СПЩ-ПАНИ ($Z=0,74$) и СПЩ-ПАНИ ($Z=3$) можно отметить, что на изображении последнего усиливается различимость короны, что говорит об образовании более крупных агрегатов.

На рис. 3.26 с помощью пунктирных линий обозначены размеры частиц, измеренные с помощью динамического светорассеяния (ДСР). Видимый размер латексных частиц значительно меньше гидродинамического радиуса, измеренного с помощью ДСР, что является дополнительным подтверждением наличия несвязанных цепей ПСС.

Таким образом, данные ДСР в сочетании с измерениями ζ -потенциала показывают, что полимеризация анилина проходит во внутренних частях щетки около ядра полистирола. Внешние части цепочек ПСС не включаются в комплексообразование и определяют такие свойства дисперсий композитных частиц, как устойчивость и чувствительность размера частиц и ζ -потенциала к ионной силе.

На рис. 3.27 представлены микрофотографии ПЭМ композита СПЩ-ПАНИ, полученных при $Z=0,79$ и $Z=3$, соответственно (рис. 3.27а,б). Рассчитанное содержание ПАНИ в этих частицах составляет 9% и 22% соответственно. Для сравнения приведены изображения ПЭМ композитных частиц, полученных полимеризацией АНИ в присутствии полистирольных частиц ПС, являющихся прекурсорами частиц СПЩ (ПС) - частиц ПС-ПАНИ с аналогичным содержанием ПАНИ в частицах (рис. 3.27в,г). При содержании ПАНИ 9% микроструктура систем СПЩ-ПАНИ и ПС-ПАНИ выглядят одинаково (рис. 3.27а,в).

Частицы обоих образцов характеризуются сферической формой с гладкой поверхностью. Можно отметить, что на изображениях ПЭМ не обнаружен ПАНИ, не входящий в состав частиц. Однако частицы ПС-ПАНИ не могут быть получены в виде кинетически устойчивой дисперсии. На изображениях частиц ПАНИ, содержащих 17% (рис. 3.27г) видно, что частицы обладают

шероховатой поверхностью, также видно существенное количество ПАНИ, не включенного в состав частиц.

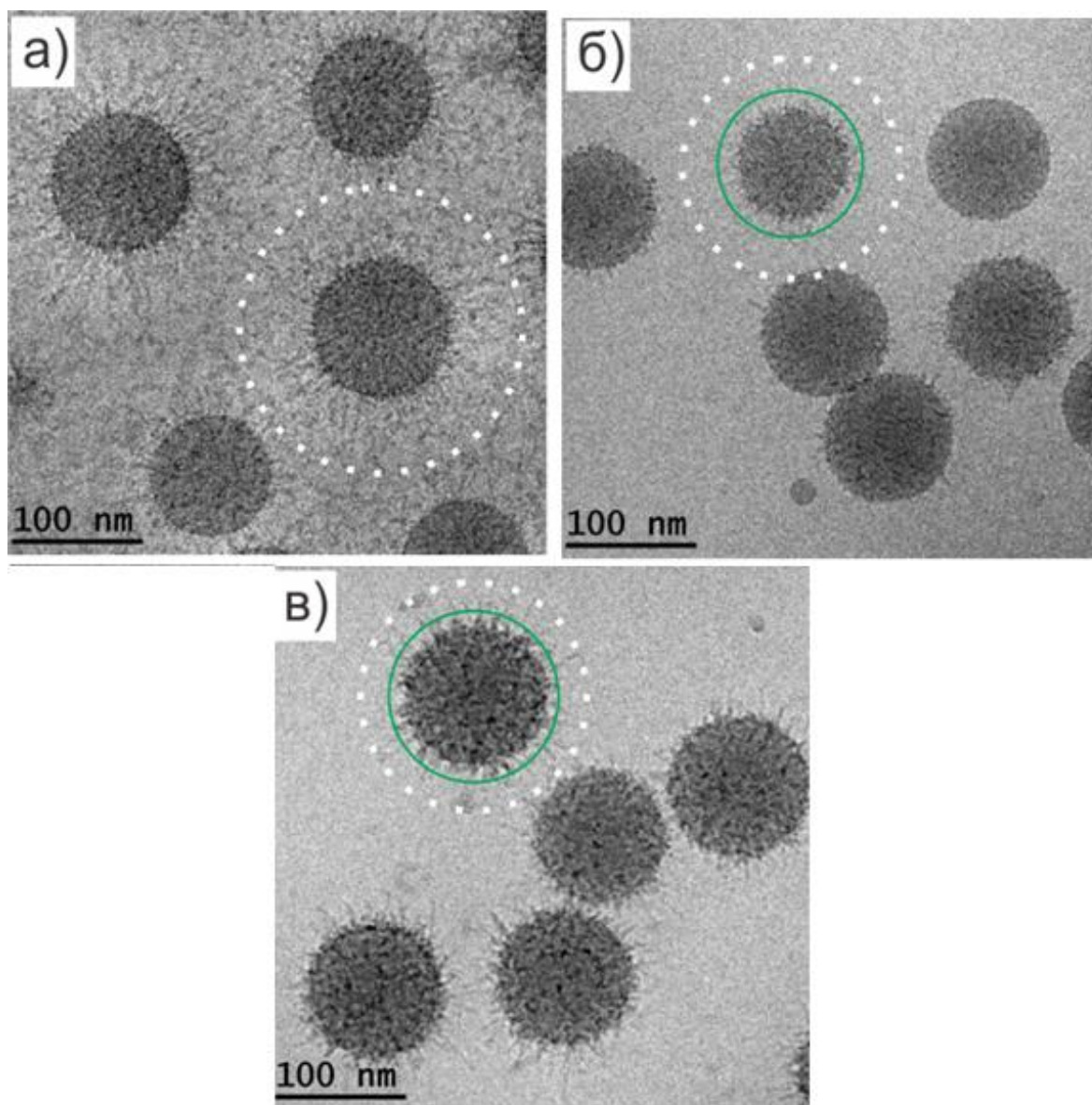


Рисунок 3.26. Крио-ПЭМ микрофотографии дисперсий СПЦ, контрастированного с помощью бычьего сывороточного альбумина (а), и частиц СПЦ-ПАНИ, полученных при $Z = 0,79$ (б) и $Z=3$ (в). Пунктирная линия отображает гидродинамические размеры частиц. Сплошная линия указывает на визуальную границу комплекса СПЦ-ПАНИ.

Напротив, изображения ПЭМ композитных частиц СПЦ-ПАНИ при содержании ПАНИ 22% (рис. 3.27б) указывает на отсутствие свободного ПАНИ вне поверхности частиц.

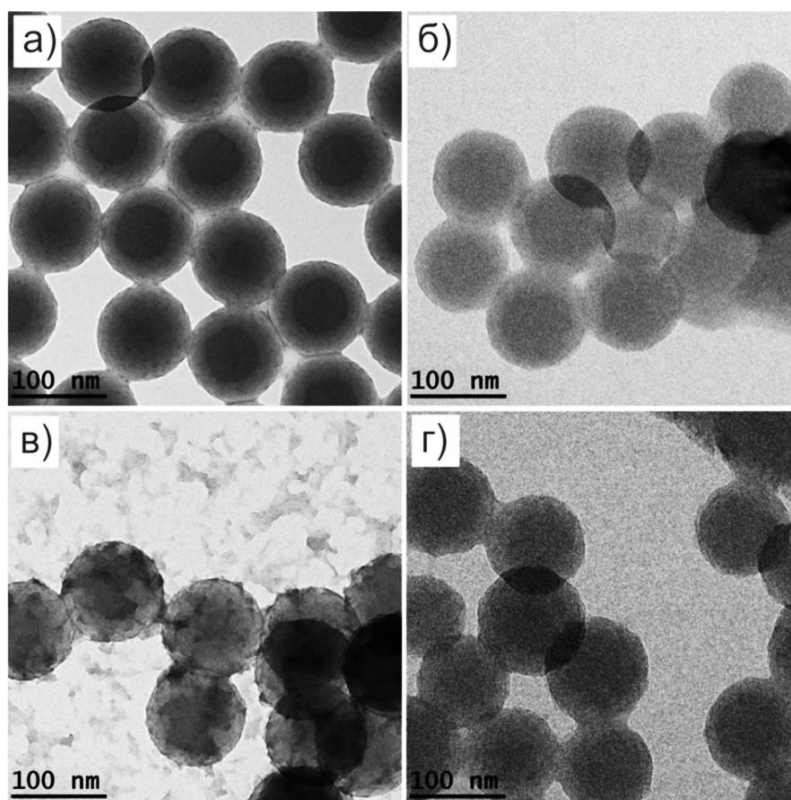


Рисунок 3.27. Микрофотографии ПЭМ: частиц СПЦ-ПАНИ, полученных при Z равном а) 0,74 ($\omega=9\%$) и б) 3 ($\omega=22\%$) и частиц ПС-ПАНИ с содержанием ПАНИ в) 9% и г) 17%.

Среднее значение размера частиц, рассчитанное из изображений ПЭМ, практически не меняется при переходе от частиц СПЦ к частицам СПЦ-ПАНИ и составляет 104 нм (рис. 3.28). Распределения частиц по размерам для обоих образцов СПЦ-ПАНИ также практически идентичны. В предположении, что ПАНИ образует плотный слой на поверхности полистирольных сфер, рассчитанные толщины слоев ПАНИ в частицах СПЦ-ПАНИ ($Z=0,74$) и СПЦ-ПАНИ ($Z=3$) составляют 1.2 нм и 3.8 нм, соответственно, что находится в пределах погрешности измерений.

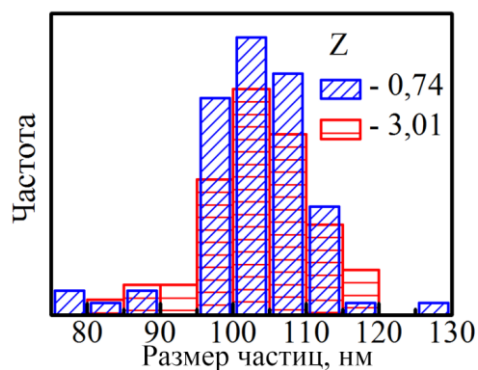


Рисунок 3.28. Распределение по размерам частиц СПЩ-ПАНИ ($Z=0,74$) и СПЩ-ПАНИ ($Z=3$).

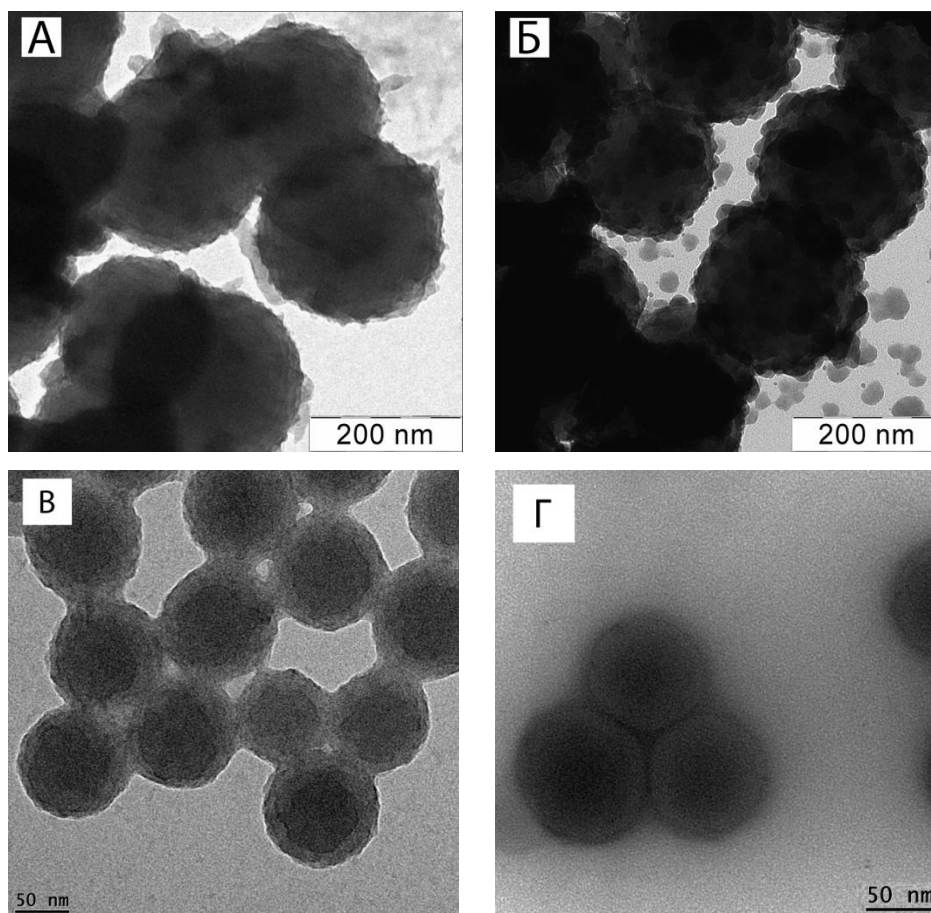


Рисунок 3.29. ПЭМ-изображения латексных частиц ПАНИ-Л02 и ПАНИ-СПЩ, содержащие 25% ПАНИ: а) и в) и после обработки избытком 1% NH_3 в течение 12 ч. б) и г) соответственно.

Известно, что ПАНИ может обратимо вступать в кислотно-основные реакции, причем по сведениям, приведенным в работе [148], они могут сопровождаться изменением морфологии ПАНИ. Стабильность морфологии оболочки композитных частиц ПАНИ при переходе между состояниями важна для их практического применения в широком диапазоне pH и поэтому требует изучения.

При обработке частиц ПАНИ-Л02 и ПАНИ-СПЩ избытком 1% NH_3 происходит ожидаемое изменение цвета дисперсии с зеленого на фиолетовый. На электронных спектрах дисперсии при этом исчезает максимум поглощения при 820 нм и 425 нм, и появляется максимум при 590 нм, характерный для дедопированного ПАНИ.

На *рис. 3.29* представлены полученные с помощью ПЭМ изображения частиц латекса Л02, содержащие 25% ПАНИ до и после депротонирования. Как видно из *рис. 3.29Б* после депротонирования произошло изменение морфологии оболочек латексных частиц, сопровождаемое образованием частиц диаметром около 20 нм, находящихся как на поверхности, так и вне поверхности частиц. Это может объясняться тем, что силы адгезия в основании ПАНИ значительно ниже, чем у соли, в связи с уменьшением делокализации электронов на цепи ПАНИ. Таким образом, при депротонировании ПАНИ его взаимодействие с поверхностью латекса ослабляется и частицы ПАНИ легко отделяются от его поверхности. При обработке же частиц ПАНИ-СПЩ (*рис. 3.29В*), содержащих аналогичное количество ПАНИ, разрушения оболочки не происходит.

Таким образом, полимеризация АНИ в присутствии СПЩ приводит к получению композитных частиц ПАНИ-СПЩ, устойчивых в интервале Z, соответствующем избытку сульфогрупп в частицах. Резкая зависимость размера частиц от ионной силы раствора и данные крио-ПЭМ, свидетельствуют о том, что частицы СПЩ-ПАНИ сохраняют свойства щетки, т.е. содержат вытянутые цепи ПСС.

Проводимость композитных частиц на основе проводящего полимера, которым является ПАНИ, является их ключевой характеристикой. Сравнение проводимости композитных частиц ПАНИ-СПЩ и частиц ПС-ПАНИ позволяет изучить влияние типа матрицы на свойства полианилина.

Зависимость проводимости композитных частиц ПАНИ-СПЩ и ПАНИ-ПС от составов представлена на *рис. 3.30*. Для упрощения принято, что выход ПАНИ в процессе полимеризации составляет 100%. Видно, что они обе зависимости носят S-образный характер. Исходные частицы СПЩ и частицы СПЩ-ПАНИ, содержащие менее 2%, являются диэлектриками. В диапазоне содержаний ПАНИ от 2% до 5% в композите его проводимость возрастает и достигает 10^{-2} См/см. С дальнейшим увеличением содержания ПАНИ проводимость увеличивается менее интенсивно, и при увеличении содержания ПАНИ до 20% проводимость увеличивается еще на порядок и достигает 10^{-1} См/см.

Проводимость композитных частиц ПС-ПАНИ меньше проводимости композитных частиц СПЩ-ПАНИ во всем интервале содержаний ПАНИ, причем интенсивность роста проводимости значительно выше. Изменение проводимости, по-видимому, обусловлено большей равномерностью слоя ПАНИ на поверхности частиц СПЩ-ПАНИ.

Нужно отметить, что проводимость композита СПЩ-ПАНИ, содержащего 5% ПАНИ сопоставима с проводимостью ПАНИ, синтезированного в аналогичных условиях в отсутствие матрицы (круг на *рис. 3.30*). Таким образом, можно считать, что ПАНИ, образующийся в присутствии СПЩ, обладает большей проводимостью по сравнению с ПАНИ, полученным в её отсутствие. Это наблюдение говорит о существенном влиянии матрицы на проводимость ПАНИ и связано с влиянием матрицы на организацию и ориентацию ПАНИ в процессе полимеризации.

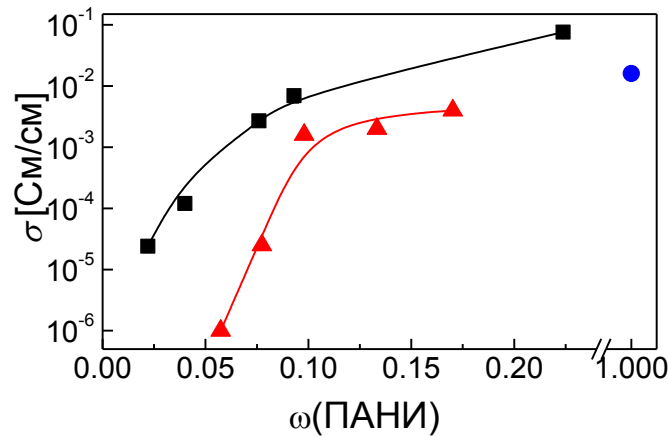


Рисунок 3.30. Зависимость проводимости композитов СПЩ-ПАНИ (квадраты) и Л02-ПАНИ (треугольники) от содержания ПАНИ в композите, кругом обозначена проводимость ПАНИ, полученного в отсутствие матрицы при $C(\text{АНИ}) = 0.01\text{М}$.

Кинетика процесса полимеризации анилина в присутствии частиц латекса

Сравнение кинетических параметров процесса полимеризации анилина в присутствии СПЩ и линейного ПСС позволяет изучить влияние топологии на эффективность матрицы. Поскольку электронный спектр поглощения ПАНИ значительно отличается от спектра АНИ, наблюдение за спектром поглощения смеси в ходе полимеризации позволяет получить кинетическую кривую накопления ПАНИ.

На *рис. 3.31а* представлены спектры поглощения 0,001 М раствора АНИ в присутствии 0,12% дисперсии СПЩ ($Z=0,71$) через интервалы времени 1 мин. На *рис. 3.31б* представлена зависимость поглощения смеси при 680 нм от времени.

Как видно из *рис. 3.31б*, процесс полимеризации АНИ в присутствии СПЩ можно разделить на три периода, характерных как для полимеризации АНИ в отсутствие матрицы [51], так и в присутствии линейных матриц [145].

После добавления инициатора в реакционную смесь в течение 40 минут не происходит изменений электронных спектров в видимой области (*рис. 3.31б*, участок I). Затем в течение 15 минут наблюдается линейно зависящий от времени рост полос поглощения в области 400 нм и 680 нм, которые соответствуют *полярон- π^** (катион-радикал) и *полярон-поляронным* переходам, что свидетельствует об образовании и росте полимерной цепи ПАНИ. Положение максимума поглощения спектра при 680 нм свидетельствует о том, что в ходе полимеризации ПАНИ находится в окисленной форме (*рис. 3.31б*, участок II). Под индукционным периодом полимеризации в данной работе подразумевается промежуток времени от момента добавления окислителя в полимеризационную смесь до точки пересечения прямой, аппроксимирующей участок кривой быстрого роста оптической плотности, с осью абсцисс. Индукционный период является удобным в изучении кинетическим параметром, на который оказывают значительное влияние условия проведения полимеризации. На конечной стадии полимеризации максимум полосы поглощения при 680 нм сдвигается к 740 нм (*рис. 3.31б*, участок III). Сдвиг полосы поглощения на конечной стадии полимеризации связан с восстановлением ПАНИ до эмеральдина за счет окисления анилина после исчерпания окислительного агента, как изображено на *схеме 3.5* [57].

Для сравнения влияния топологии матрицы на процесс полимеризации АНИ провели его полимеризацию в присутствии СПЩ и линейной ПСС. Полимеризацию проводили в диапазоне концентраций АНИ от 0,001 М до 0,02 М, соотношение $Z=[\text{ПАНИ}]/[-\text{SO}_3\text{H}]$ при этом сохраняли постоянным. Зависимости оптической плотности полимеризационной смеси от времени после добавления окислительного агента ПСА при концентрациях $C(\text{АНИ})=0.01\text{М}$ и $C(\text{АНИ})=0,001\text{М}$ в присутствии линейной матрицы и СПЩ представлены на *рис. 3.32*.

Зависимость индукционного времени полимеризации от концентрации АНИ в присутствии различных матриц представлено на *рис. 3.33*. Видно, что в присутствии обеих матриц, так же, как и в отсутствие матрицы, увеличение концентрации АНИ приводит к уменьшению индукционного периода полимеризации. Полимеризация АНИ в присутствии СПЩ характеризуется наименьшей продолжительностью индукционного периода в диапазоне концентраций АНИ 0,0005М – 0,003М. Тип матрицы также влияет на минимальную концентрацию, при которой протекает полимеризация. В отсутствие матрицы полимеризация не протекает при $C(\text{АНИ})$ менее $5 \cdot 10^{-3}$ М, в присутствии ПС-ПСС и СПЩ – менее $1 \cdot 10^{-3}$ М и $5 \cdot 10^{-4}$ М соответственно. Таким образом, можно отметить, что в присутствии СПЩ образование ПАНИ происходит при наименьшей концентрации

АНИ и характеризуется наименьшим временем индукции. СПЦ, таким образом, может характеризоваться наибольшей эффективностью в качестве матрицы.

Как можно видеть по *рис. 3.32*, при концентрации АНИ 0.01М в присутствии линейной ПСС индукционный период полимеризации составляет около 3,5 минут, а в присутствии СПЦ – 5,5 минут. В случае полимеризации в присутствии матрицы поглощение при 680 нм начинает возрастать практически с первой секунды после добавления инициатора.

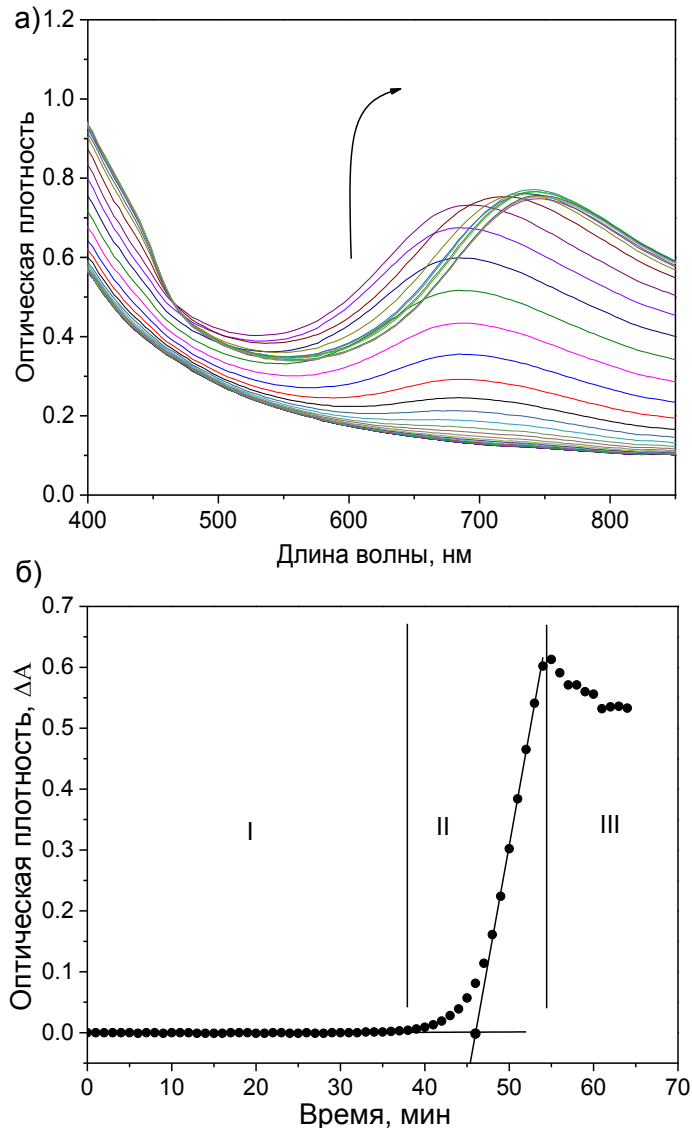


Рисунок 3.31. а) Спектры поглощения в УФ-видимой области дисперсии АНИ в присутствии СПЦ в процессе полимеризации, концентрация компонентов $C(\text{АНИ})=0,001 \text{ М}$, $\omega(\text{СПЦ})=0,12\%$, стрелкой обозначено движение положения максимума поглощения спектра в ходе полимеризации б) зависимость изменения оптической плотности вышеприведенной

полимеризационной смеси при 680 нм от времени после добавления окислителя, римскими цифрами отмечены соответствующие участки полимеризации, см. текст.

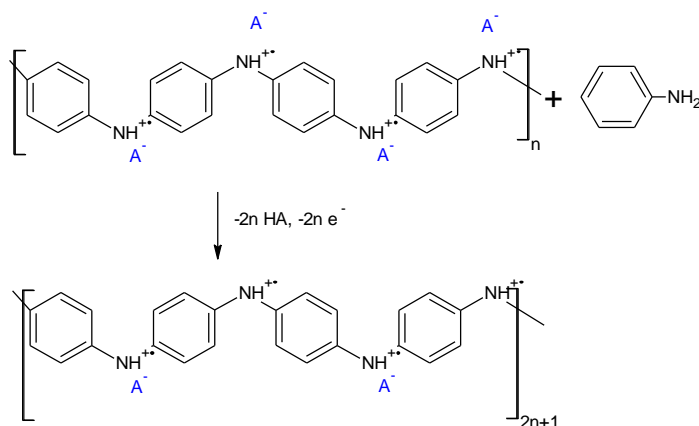


Схема 3.5. Окисление анилина солью пернигратина с образованием ПАНИ в форме эмеральдина.

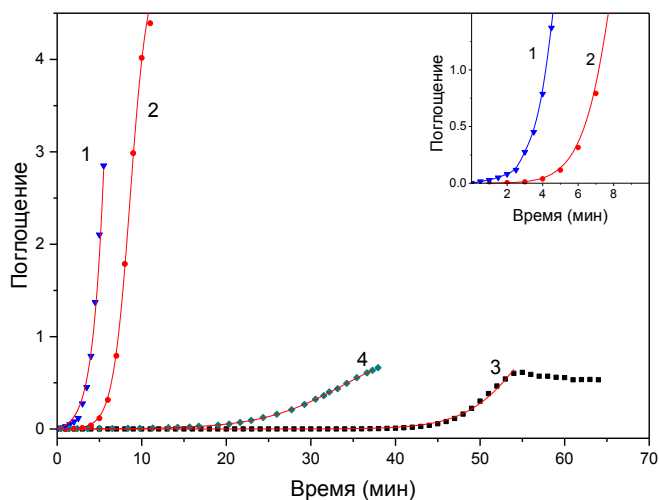


Рисунок 3.32. Зависимости изменения оптической плотности полимеризационной смеси при 680 нм от времени после добавления ПСА в присутствии 1) 0,01 М р-ра АНИ, 0,01М р-ра ПСС 2) 0,01 М р-ра АНИ, 1,15 масс. % дисперсии СПЦ, 3) 0,001 М р-ра АНИ, 0,12 масс.% дисперсии СПЦ, 4) 0,01М р-р АНИ в отсутствие матрицы. Кривая при 0,001 М р-ра АНИ, 0,001М р-ра ПСС не показана. На вкладке изображены начальные этапы кривых 1 и 2. Полученные зависимости аппроксимированы с использованием уравнения 3.3 с параметрами, приведенными в *таблице* (красные линии).

В отсутствие матрицы индукционный период полимеризации составил 17.5 минут. При концентрации АНИ, равной 0.001М в присутствии СПЩ, индукционный период полимеризации составил 45 минут, а в присутствии линейного ПСС - 95 минут (не показано на графике). Как уже было отмечено, в отсутствие матрицы при этой концентрации АНИ полимеризация не протекает.

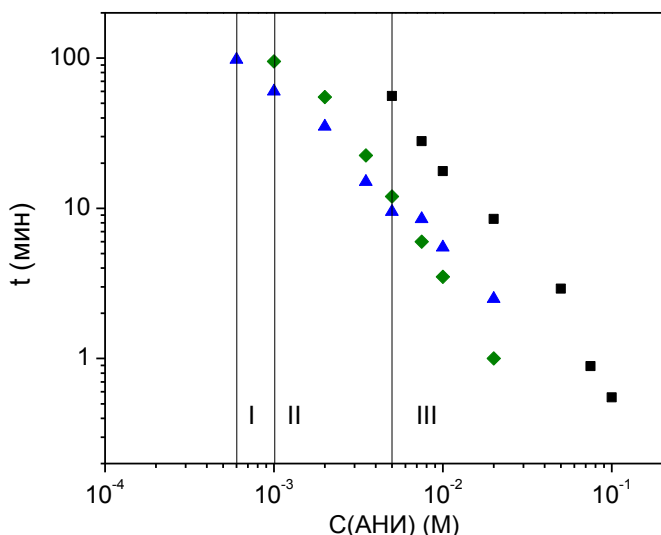


Рисунок 3.33. Концентрационная зависимость индукционного периода полимеризации АНИ для различных матриц: треугольники – СПЩ, ромбы – ПС-ПСС, квадраты – в отсутствие матрицы. Линиями отмечены нижние границы концентрации АНИ, при которой происходит полимеризация АНИ в присутствии матриц: I – СПЩ, II – ПС-ПСС, III – в отсутствие матрицы.

Для того, чтобы оценить причину уменьшения индукционного периода, следует обратиться к кинетической модели полимеризации АНИ.

Согласно принятой в литературе модели полимеризации анилина скорость расходования мономера в ходе реакции описывается следующим уравнением:

$$-d[\text{АНИ}]/dt = k_1[\text{АНИ}][\text{ПСА}] + k_2[\text{АНИ}][\text{ПАНИ}] \quad 3.4$$

где [АНИ] – текущая концентрация анилина, [ПСА] – текущая концентрация окислителя персульфата аммония. Согласно данной кинетической модели убыль анилина в ходе полимеризации определяется наличием двух процессов с различными константами скорости. Константа k_1 определяет скорость образования димера анилина, который далее полимеризуется в ПАНИ с константой скорости k_2 , причем $k_2 \gg k_1$. [61].

Решением уравнения 3.4 является выражение:

$$\frac{[\text{АНИ}]}{[\text{АНИ}]_0} = \frac{\beta_2}{\beta_1[\text{АНИ}]_0(\exp(\beta_2 t) - 1) + \beta_2 \exp(\beta_2 t)} \quad 3.5$$

где, $[\text{АНИ}]_0$ – начальные концентрации анилина и окислителя, соответственно, $\beta_1 = ck_1 - k_2$ и $\beta_2 = k_1[\text{ПСА}]_0 - \beta_1[\text{АНИ}]_0$, $[\text{ПСА}]_0$ – начальная концентрация окислителя, c – молярное отношение $[\text{АНИ}]/[\text{ПСА}]$, необходимое для получения ПАНИ в требуемой степени окисления эмеральдина, составляющее 0,8 для степени окисления 0,5. Для применения этой кинетической модели для интерпретации данных изменения оптической плотности полимеризационной смеси считали, что оптическая плотность полимеризационной смеси при длине волны 680 нм пропорциональна исходной концентрации ПАНИ в растворе. Принимая, что текущая концентрация ПАНИ равна $[\text{ПАНИ}] = [\text{АНИ}]_0 - [\text{АНИ}]$, и максимальная концентрация ПАНИ равна $[\text{АНИ}]_0$. Отношение оптической плотности полимеризационной смеси в текущий момент времени $A_{\text{ПАНИ}}$ к максимальной оптической плотности при 100% конверсии мономера A_{max} можно выразить, как $\frac{A_{\text{ПАНИ}}}{A_{\text{max}}} = \frac{[\text{АНИ}]_0 - [\text{АНИ}]}{[\text{ПСА}]_0}$. В этом случае уравнение 3.5 может быть представлено в виде:

$$A_{\text{ПАНИ}} = A_{\text{max}} \cdot \left(1 - \frac{\beta_2}{\beta_1[\text{АНИ}]_0(\exp(\beta_2 t) - 1) + \beta_2 \exp(\beta_2 t)} \right) \quad 3.6$$

Важно заметить, что данная кинетическая модель не содержит в качестве параметров индукционный и автокаталитический периоды полимеризации. С точки зрения данной модели продолжительность этих периодов представляют собой функцию концентраций и констант, сложно выразить точно. Однако можно предположить, что изменение кинетики полимеризации анилина в присутствии матриц обусловлено электростатическим концентрированием мономера матрицей и изменением констант полимеризации за счет ориентирования мономера матрицей.

Для изучения этого предположения была проведена попытка аппроксимации кривых полимеризации, приведенных на *рис. 3.32*, с помощью уравнения 3.6. Как видно, уравнение 3.6 содержит 4 параметра: концентрации мономера $[\text{АНИ}]_0$ и окислителя $[\text{ПСА}]_0$ и константы полимеризации k_1 и k_2 . Подбор только констант полимеризации при фиксированной заданной концентрации реагентов приводит к хорошей аппроксимации только в случае полимеризации анилина при концентрации 0,01 М в присутствии 0,01 М ПСС (*рис. 3.32*, кривая 1) и полимеризации 0,01 М анилина в отсутствие матрицы (*рис. 3.32*, кривая 4). Для полимеризации в отсутствие матрицы значения констант составили $k_1 = 0,0008$ л/моль и $k_2 = 0,12$ л/моль, что близко к опубликованным данным [59]. Для полимеризационной кривой $C(\text{АНИ}) = 0,01$ М в присутствии $C(\text{ПСС}) = 0,01$ М, значения констант составили: $k_1 = 0,45$ л/моль и $k_2 = 82$ л/моль. Константа k_1 для

полимеризации в присутствии ПСС оказалась почти на 3 порядка больше, а константа k_2 на два порядка больше, чем в случае полимеризации в отсутствие матрицы. Более высокие значения констант могут быть обусловлены ориентированием мономера матрицей [94].

Для других кинетических кривых, полученных полимеризацией АНИ в присутствии матриц ПСС и СПЦ (рис. 3.32, кривые 2 и 3), варьированием только констант не удалось добиться удовлетворительной аппроксимации кривых. Возможно, за счет электростатического эффекта матрицы могут изменяться локальные концентрации реагентов, что значительно влияет на кинетику полимеризации. Действительно, хорошей аппроксимации полимеризационных кривых 2-3 (рис. 3.32) удалось достичь при одновременном варьировании всех четырех параметров, т.е. варьированием, как констант, так и концентраций реагентов. Однако такая аппроксимация имеет достаточно высокую ошибку определения констант, поэтому для аппроксимации этих кривых были использованы указанные выше константы, полученные при аппроксимации кривой полимеризации 0,01 М АНИ в присутствии 0,01 М ПСС. Значения кажущихся концентраций АНИ и ПСА для кривых, полученных в присутствии СПЦ и ПСС, приведены в *таблице* .

Таблица 3.5. Значения эффективных концентраций компонентов полимеризационной смеси.

Образец	Рассчитанные эффективные концентрации ПСА, М				R ²
	C(ПСА) _{фф} , М	Ош., %	C(АНИ) _{фф} , М	Ош., %	
C(АНИ)=0,01М C(ПСС)=0,01М	0,01	0,11	0,01	0,12	0,998
C(АНИ)=0,001М C(ПСС)=0,001М	$1,7 \cdot 10^{-3}$	0,08	$4,4 \cdot 10^{-3}$	0,14	0,9997
C(АНИ)=0,01М ω (СПЦ)=1% вес Z=0.9	$5,4 \cdot 10^{-4}$	0,13	$3,3 \cdot 10^{-2}$	0,02	0,9980
C(АНИ)=0,001М/ ω (СПЦ)=0,1% вес Z=0.9	$2,9 \cdot 10^{-7}$	0,10	$2,9 \cdot 10^{-3}$	0,01	0,9999
В отсутствие матрицы C(АНИ)=0,01М	0,01	0,09	0,01	0,1	0,9998

Как видно из *таблицы*, при концентрации АНИ в растворе 0.01М и ПСС 0.001М, кажущаяся концентрация АНИ оказывается в несколько раз больше, введенной в раствор, а концентрация ПСА, напротив, значительно меньше. Более значительно различие между истинной и кажущейся концентрацией проявляется в случае полимеризации, проводимой в присутствии СПЩ. Это связано, по-видимому, с сильным электростатическим взаимодействием и адсорбции СПЩ с анилий катионом и выталкиванию отрицательно-заряженного аниона персульфата из среды щетки. Это наблюдение позволяет заключить, что причинами проявления матричного эффекта при полимеризации АНИ в присутствии линейного ПСС может быть увеличение констант полимеризации, тогда как полимеризация в присутствии СПЩ сопровождается еще и значительным изменением локальных концентраций реагентов за счет электростатических эффектов.

Таким образом, полимеризация АНИ в присутствии СПЩ приводит к получению устойчивых дисперсий композитных частиц ПАНИ-СПЩ, обладающих высокой проводимостью и изоморфной оболочкой ПАНИ в широком интервале содержания ПАНИ в составе частиц вследствие концентрирования АНИ в среде щетки, а также благодаря ее структурообразующей роли.

На основании полученных данных схематически процесс полимеризации анилина в присутствии щетки изображается способом, представленным на *рис. 3.34*. Эффективность СПЩ основана на специфическом свойстве щетки концентрировать или отталкивать заряженные частицы за счет электростатических взаимодействий и таким образом управлять распределением их концентрации. На *рис. 3.34А* схематически представлено изображение структуры СПЩ и распределения заряженных реагентов внутри «щетки». По стериическим соображениям привитые щетки ПСС обеспечивают положительный градиент концентрации сульфогрупп в направлении ядра частицы, обеспечивая увеличение концентрации ПСС, которая изменяется пропорционально R^{-2} , где R – расстояние до центра латексной частицы.

Добавление АНИ вызывает обмен противоионов натрия на катионы АНИ, что приводит к более высокой эффективной концентрации АНИ в пределах щетки по сравнению с его объемной концентрацией, составляющей 0,01 М. Следовательно, около поверхности латекса концентрация мономера значительно больше, чем в среднем в растворе, что обеспечивает, наибольшую скорость полимеризации и наибольшее количество образованного ПАНИ во внутренних частях щетки, что схематически изображено на *рис. 3.34А*. Это предположение согласуется с результатами, полученными с использованием крио-ПЭМ, ДСР и электрофоретической подвижности. Конверсия

мономера в ПАНИ приводит к формированию интерполиэлектrolитных комплексов ПАНИ-ПСС, движущей силой которого является увеличение энтропии при высвобождении одновалентных ионов.

Известно, что в присутствии солей полиэлектролитные комплексы способны диспропорционировать до стехиометричных комплексов и несвязанных полиионов [150]. Показано также, что при взаимодействии полиэлектролитов со звездчатыми полимерами происходит разделение лучей полимера в пределах одной макромолекулы на две популяции, также представляющие стехиометричные комплексы и несвязанные цепи [151]. По-видимому, аналогичное поведение характерно и для комплексов ПАНИ-СПЩ.

Результаты, представленные выше, позволяют нам объяснить микроструктуру ПАНИ в составе частиц СПЩ-ПАНИ (рис. 3.34Б). Уменьшение контурной длины ПСС объясняется формированием полиэлектролитных комплексов ПСС-ПАНИ. Наличие свободных концов щетки ПСС было подтверждено исходя из результатов электрофоретических измерений и из сопоставления данных ДСР и крио-ПЭМ. Структура такой "многослойной" оболочки выполняет двойную функцию: внутренний слой обеспечивает проводимость частиц, в то время как внешний слой обеспечивает кинетическую устойчивость дисперсии композитных частиц в воде.

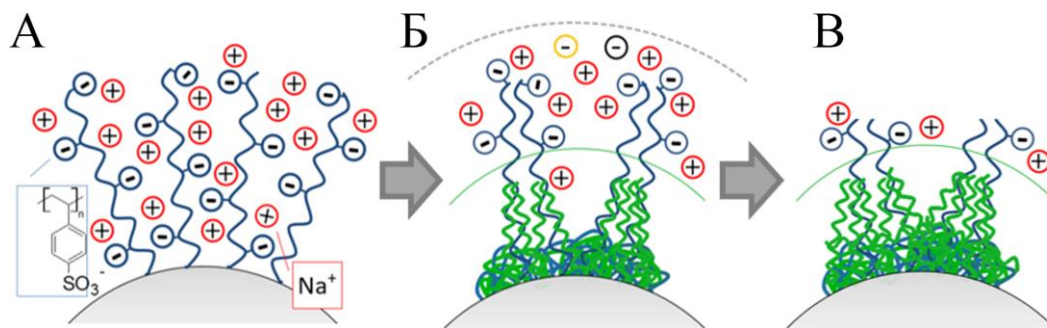


Рисунок 3.34 Схематическое изображение (А) структуры СПЩ-ПАНИ перед началом полимеризации, (Б) микроструктура сформированной оболочки ПАНИ при соотношении $Z = [АНИ]/[SO_3^-] \leq 3$ и (В) микроструктура сформированной оболочки ПАНИ при соотношении $[АНИ]/[SO_3^-] > 3$.

С помощью данной схемы можно также объяснить высокие значения проводимости частиц ПАНИ-СПЩ. Высокая плотность заряда щеток ПСС приводит к локальному увеличению концентрации анилина и уменьшению концентрации ПСА, препятствуя, таким образом, образованию побочных продуктов вследствие переокисления ПАНИ. В интервале $3 \leq Z \leq 5$ ПАНИ

формирует комплекс на внешней границе щетки, что уменьшает её заряд и приводит к потере дисперсионной устойчивости частиц СПЩ-ПАНИ (рис. 3.34В).

На основании полученных данных можно сделать предположение о различных механизмах образования механизме полимеризации анилина в зависимости от природы поверхности латекса.

В отличие от мономера анилина, способного растворяться до концентрации 1 М, его димер растворим не более чем до 10^{-4} М [152], олигомеры анилина и полимер нерастворимы. Известно, что реакция полимеризации анилина является автокаталитической, поэтому после образования олигомеры ПАНИ образуют центры нуклеации и реакция полимеризации протекает преимущественно в них. Поскольку количество центров нуклеации ПАНИ в растворе значительно больше числа латексных частиц, то процесс полимеризации быстрее протекает в среде, чем на поверхности латексных частиц. Растущие частицы ПАНИ адсорбируются на поверхность латекса и образуют оболочку частиц ПАНИ или коагулируют с образованием фрактальных структур, как видно из рис. 3.35г.

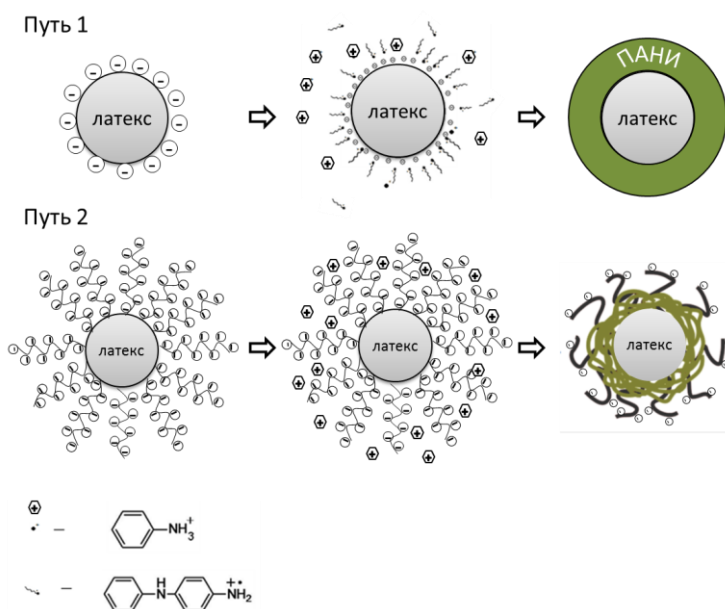


Рисунок 3.35. Схема образования композитных частиц: 1) ПАНИ-СПЩ, 2- ПАНИ-ЛЮ2.

Такой механизм образования оболочек, в большей степени характерный для частиц с карбоксильными группами на поверхности, схематически представлен на рис. 3.35, путь 1. Латексные частицы с сульфогруппами и с распределения заряда по поверхности и в большей степени частицы СПЩ способны связывать мономеры или удерживать их в диффузионном слое благодаря электростатическому полю, что приводит к повышению концентрации мономера. В этом случае полимеризация изначально происходит на поверхности латексных частиц. Растущие цепи

могут переплетаться в процессе роста или ковалентно связываться за счет процессов передачи цепи. Такой механизм образования оболочки латекс-ПАНИ, схематически представленный на (рис. Рисунок 3.35, путь 2) характерен для полимеризации АНИ в присутствии СПЦ.

Заключение

Полианилин принадлежит к классу проводящих полимеров, однако области применения этого полимера ограничены его чрезвычайно низкой растворимостью в большинстве известных органических и неорганических растворителях. Один из способов устранения этого недостатка заключается в получении композиционных систем, сочетающих свойства ПАНИ со свойствами полимерной матрицы для получения дисперсий частиц ПАНИ в полярных и неполярных растворителях. Использование таких матриц также позволит контролировать морфологию частиц, что необходимо для ряда областей, таких как получение покрытий и тонких пленок и электрореологических жидкостей.

Несмотря на значительное количество работ, посвященных полианилину, к настоящему времени не разработаны композитные материалы, сочетающие в себе высокую проводимость полианилина, высокую диспергируемость в воде, способность образовывать пленки и покрытия и обладающие необходимой для этого контролируемой морфологией. Отсутствуют также работы, посвященные исследованию влияния условий полимеризации анилина на морфологию композитных частиц латекс-ПАНИ, а именно контроля толщины и замкнутости слоя ПАНИ на поверхности латексных частиц, и работы по полимеризации анилина в присутствии проводящих полимерных матриц и латексных частиц, модифицированных цепями полиэлектролитов (полиэлектролитных щеток).

В качестве таких матриц использовали: сульфированный полианилин (СПАНИ), полистирольные латексные частицы (Л) с сульфогруппами на поверхности, и латексные частицы, модифицированные цепями полистиролсульфоната натрия, являющиеся сферической полиэлектролитной щеткой (СПЩ).

Выбор перечисленных матриц обусловлен тем, что: 1) сульфированный полианилин является водорастворимым проводящим полимером (проводимость $4,5 \times 10^{-2}$ 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. Для достижения поставленной цели были поставлены следующие задачи:

- Исследовать влияние условий полимеризации на физико-химические свойства материалов, полученных в присутствии различных матриц (дисперсионная устойчивость и электропроводность).

- Сравнить физико-химические свойства материалов, полученных в присутствии различных матриц.

В настоящей работе впервые осуществлена матричная полимеризация анилина в присутствии матриц СПАНИ и СПЩ. Впервые установлено влияние природы сульфированных полимерных матриц (СПАНИ, латексные частицы и СПЩ) и условий полимеризации на морфологию и физико-химические свойства продуктов формируемых частиц. 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.
- толщиной и замкнутостью оболочки ПАНИ в частицах Л-ПАНИ можно управлять варьированием концентрации анилина в полимеризационной смеси. Дисперсионную устойчивость частицам Л-ПАНИ при сохранении их проводимости можно придать при 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 заряд её поверхности не изменяется. Проводимость комплексов частиц СПЩ-ПАНИ, полученных при $[АНИ]/[SO_3^-] = 3$, сопоставима с проводимостью ПАНИ, синтезированного в аналогичных условиях в отсутствии матрицы.
- показано, что морфология композитных частиц определяется природой матрицы: при полимеризации анилина в присутствии частиц латекса и СПЩ образуются частицы с морфологией ядро-оболочка, в которых ПАНИ находится в конформации свернутых цепей, при полимеризации анилина в присутствии СПАНИ цепи полианилина находятся преимущественно в развернутой конформации.

На первом этапе работы исследовали свойства продуктов матричной полимеризации анилина в присутствии сульфированного полианилина (СПАНИ), который получали обработкой ПАНИ хлорсульфоновой кислотой в дихлорэтаноле с последующим гидролизом в воде. Из данных элементного анализа, электронной и ИК спектроскопии можно заключить, что: 1) каждое ароматическое кольцо СПАНИ содержит одну сульфогруппу, поскольку сульфогруппа является мета-ориентантом, дезактивирующим ароматическое кольцо и снижающим вероятность вторичного сульфирования кольца, 2) СПАНИ не содержит внешних противоионов (хлорид-ионов), 3) СПАНИ является допированным и 4) СПАНИ растворим во всем интервале рН.

Поскольку полученный в данной работе СПАНИ растворим в кислой области рН и допирован, то можно заключить, что часть сульфогрупп СПАНИ участвует во внутреннем допировании иминогрупп, а другая их часть является свободной и обеспечивает растворимость СПАНИ в воде, т.к. внутренне допированный СПАНИ в котором все сульфогруппы участвуют в протонировании иминогрупп, нерастворим в кислой области рН.

В пользу такого предположения свидетельствуют данные потенциометрического титрования водного раствора СПАНИ раствором NaOH. На кривой присутствуют два скачка при рН 4,5-6,5 и 7-9, что подтверждает наличие двух типов функциональных групп в составе СПАНИ. Изменение полос поглощения электронных спектров при титровании СПАНИ позволяет отнести первый скачок к оттитровыванию свободных сульфогрупп СПАНИ, которое практически не приводит к изменению электронного спектра раствора. Второй скачок, которому соответствует значительное изменение электронного спектра СПАНИ, соответствует депротонированию катион радикалов (NH^+) и формированию хинондииминных структур. Таким образом, сульфогруппы в составе СПАНИ можно подразделить на две группы, а именно на 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 интерполиэлектrolитных комплексов с противоположно заряженными полиэлектролитами, например, с поли-N-этил-4-винилпиридиний бромидом (ПЭПБ). При добавлении водного раствора ПЭПБ к водному раствору СПАНИ (5×10^{-4} М) раствор остается прозрачным до соотношения $[\text{ПЭПБ}]/[\text{СПАНИ}] \leq 0,2$. При $Z > 0,2$ 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.

В интервале соотношений $[\text{ПЭПБ}]/[\text{СПАНИ}]$ от 0 до 0,4 относительная оптическая плотность раствора СПАНИ незначительно уменьшается, а затем в интервале соотношений $[\text{ПЭПБ}]/[\text{СПАНИ}]$ от 0,4 до 0,6 резко падает практически до 0. Иными словами, при $[\text{ПЭПБ}]/[\text{СПАНИ}] = 0,6$ 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 $[\text{ПЭПБ}]/[\text{СПАНИ}] > 0,6$) приводит к

возрастанию относительного содержания СПАНИ в супернатанте с выходом на постоянное значение при $[ПЭПБ]/[СПАНИ]=1$.

На седиментограммах растворов, полученных при соотношениях $[ПЭПБ]/[СПАНИ]$ 0,2 и 1, в которых не происходит образование осадка, наблюдается одна ступень, указывающая на образование комплексов только одного состава. При $[ПЭПБ]/[СПАНИ]=0,2$ в растворе присутствуют 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 коэффициента седиментации ($S=2$ Св). Столь большие значения коэффициентов седиментации указывают на образование нестехиометричных растворимых комплексов СПАНИ, которые формируют микрогели. Растворимость комплексов обеспечивается избыточным количеством отрицательно заряженных сульфогрупп и положительно заряженных пиридиновых групп ПЭПБ при соотношениях ПЭПБ/СПАНИ $[ПЭПБ]/[СПАНИ]=0,2$ и $[ПЭПБ]/[СПАНИ]=1$ соответственно.

Оказалось, что остальные 40% сульфогрупп, 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. Полученные комплексы СПАНИ-ПЭПБ обладают на несколько порядков меньшей проводимостью по сравнению с проводимостью СПАНИ (1×10^{-6} См/см). Столь значительное снижение проводимости в комплексах СПАНИ-ПЭПБ может быть вызвано ограничением транспорта электронов между проводящими цепями СПАНИ в комплексах непроводящими цепями ПЭПБ.

Поскольку СПАНИ является водорастворимым полимером, содержащим сульфогруппы, его можно использовать в качестве матрицы для полимеризации анилина. Комплексы СПАНИ-ПАНИ, которые получали при полимеризации АНИ в присутствии СПАНИ при эквимольном соотношении $[АНИ]/[СПАНИ] = 1$, выделялись в зеленый осадок. Электронный спектр супернатанта не содержит поглощения в видимой области, т.е. раствор не содержит СПАНИ. Полосы поглощения ПАНИ и сульфогрупп в ИК-спектре продукта полимеризации анилина в растворе СПАНИ сдвигались на 10-20 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.

Спектр комплекса СПАНИ в УФ-видимой области содержит плечо в области 430 нм, относящееся к поглощению катион-радикала NH^+ , и широкую полосу поглощения делокализованного полярона эмеральдина в ближней ИК-области. Аналогичные полосы поглощения наблюдаются и в электронном спектре водного раствора комплекса ПАНИ-СПАНИ, однако длинноволновая полоса смещается в области меньших длин волн, и интенсивность ее возрастает. Поглощение СПАНИ в ближней ИК-области связано с разворачиванием полимерного клубка вследствие взаимного отталкивания отрицательно заряженных сульфогрупп. Сдвиг поглощения комплекса ПАНИ-СПАНИ в область меньших длин волн указывает на компактизацию полимерных клубков за счет компенсации заряда при взаимодействии сульфогрупп с аминогруппами ПАНИ. Обработка комплекса СПАНИ-ПАНИ ультразвуком позволило получить стабильные в течение нескольких месяцев дисперсии СПАНИ-ПАНИ в воде (0,2 мас.%).

Электропроводность комплекса СПАНИ-ПАНИ (4×10^{-2} См/см) на 2 порядка превышает электропроводность исходного СПАНИ ($2,2 \times 10^{-4}$ См/см) и соответствует проводимости ПАНИ, полученного в аналогичных условиях в отсутствие СПАНИ.

Таким образом, при взаимодействии сульфированного ПАНИ с поликатионом образуются как стехиометричные нерастворимые, так и нестехиометричные водорастворимые комплексы, структурой и физико-химическими свойствами которых можно управлять, изменяя соотношение [поликатион]/[СПАНИ] и вводя низкомолекулярный электролит. Полимеризация АНИ в присутствии СПАНИ приводит к образованию стабильных дисперсий комплексных частиц СПАНИ-ПАНИ, электропроводность которых на два порядка превышает электропроводность исходного СПАНИ.

На втором этапе работы изучали свойства частиц, образуемых при полимеризации гидрохлорида анилина (АНИ) в присутствии латексных частиц. Полимеризацию проводили в интервале концентраций гидрохлорида анилина 0,005 - 0,1 М в присутствии 1 мас.% латексных частиц (полистирольный латекс с диаметром 640 нм, плотность прививки ионогенных групп 1 группа на $0,5 \text{ нм}^2$). Реакция полимеризации протекает качественно аналогично полимеризации АНИ в отсутствие латексных частиц. После завершения индукционного периода дисперсия приобретает синий цвет, теряет стабильность и образуется осадок. Со временем интенсивность окрашивания осадка возрастает, а цвет осадка меняется на зеленый, что указывает на образование ПАНИ в форме эмеральдина, что подтверждается ИК-спектроскопией.

Морфология частиц Л-ПАНИ была исследована методом просвечивающей электронной микроскопии. При концентрации АНИ 0,005 М полимер в основном образуется на поверхности

латексных частиц. С увеличением концентрации АНИ в реакционной смеси до 0,01 М кроме формирования слоя на поверхности частиц наблюдается образование нановолокон ПАНИ вне латексных частиц. Дальнейшее увеличение концентрации АНИ до 0,1 М приводит к образованию глобулярных частиц ПАНИ латексных частиц. Таким образом, при полимеризации АНИ в присутствии частиц Л полианилин формирует на их поверхности оболочку, а также образуется вне их поверхности. Толщиной оболочки ПАНИ можно управлять изменением концентрации АНИ в растворе.

По разнице радиусов частиц Л-ПАНИ и Л определяли толщину слоя ПАНИ при различных концентрациях АНИ. Несмотря на то, что по данным ИК-спектроскопии ПАНИ присутствует в составе частиц Л-ПАНИ, полученных при концентрации АНИ 0,005 М, по данным ПЭМ слой полианилина практически отсутствует. При увеличении концентрации АНИ от 0,01 М до 0,1 М толщина слоя ПАНИ увеличивается от 5 нм до 25 нм.

Таким образом, в определенном интервале концентраций АНИ реализуются условия, при которых ПАНИ формирует сплошную оболочку на поверхности латексных частиц с морфологией ядро-оболочка. Для выявления таких условий полимеризации, при которых формируется прочная сплошная оболочка ПАНИ, образующиеся частицы, обрабатывали тетрагидрофураном (ТГФ), и полноту удаления полистирольного ядра контролировали по ИК-спектрам обработанных частиц.

Частицы Л-ПАНИ с толщиной слоя ПАНИ около 12 нм сохраняют свою форму после обработки ТГФ, а частицы с более тонким слоем ПАНИ 5 нм при вымывании ядра частично разрушаются. Это свидетельствует о том, что в первом случае образовавшийся на поверхности латексной частицы слой ПАНИ образует замкнутую оболочку, а во втором - нет. Таким образом, исходная концентрация АНИ 0,025 М в реакционной среде определяет условия формирования замкнутой оболочки полианилина только на поверхности частиц латекса (при фиксированной концентрации латексных частиц 1 мас.%). При концентрации АНИ ниже 0,01 М ПАНИ образуется на частицах латекса, но замкнутая оболочка не формируется, а при концентрации АНИ больше 0,025 М полианилин образуется не только на поверхности латексных частиц, но и вне их.

Основной характеристикой материалов на основе полианилина является их электронная проводимость, поэтому мы провели исследование влияния концентрации АНИ в полимеризационной смеси на электропроводность полученных частиц.

Увеличение концентрации гидрохлорида анилина от 0,01 М до 0,025 М приводит к возрастанию проводимости от 1×10^{-6} до 5×10^{-3} См/см, а при дальнейшем увеличении концентрации гидрохлорида анилина в реакционной смеси до 0,1 М их проводимость увеличивается до 0,1

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

Существенным недостатком частиц Л-ПАНИ является их дисперсионная неустойчивость во всем диапазоне рН. Стабилизацию дисперсий осуществляли обработкой частиц Л-ПАНИ 3-меркаптопропансульфонатом натрия (МПСNa), который способен нуклеофильно присоединиться к хинондииминной группе ПАНИ. Указанная модификация приводит к образованию устойчивых дисперсий частиц Л-ПАНИ с концентрацией до 3 мас.% (30 мг/мл). Электронная проводимость модифицированных частиц Л-ПАНИ практически не изменяется и составляет 10^{-2} См/см.

Таким образом, при фиксированной концентрации латекса (1 мас.%) и концентрации АНИ 0,025 М полианилин образуется преимущественно на поверхности латексных частиц. Толщину слоя ПАНИ можно контролировать и для образования замкнутых сплошных оболочек ПАНИ в составе частиц ПАНИ-Л она должна составлять не менее 12 нм. Модификация слоя ПАНИ 3-меркаптопропансульфонатом натрия приводит к образованию устойчивых дисперсий. Их проводимость в сухом виде измеренная в таблетках составляет приблизительно 10^{-2} См/см.

На третьем этапе работы композитные частицы получали окислительной полимеризацией анилина под действием персульфата аммония в присутствии 1 мас.% сферических полиэлектролитных щеток (СПЩ). СПЩ представлял собой полистирольный латекс диаметром 100 нм, на поверхность которого привиты макромолекулы полистиролсульфоновой кислоты (ПССNa с плотностью прививки ПССNa – 1 цепь на $0,29 \text{ нм}^2$, средняя длина - 400 звеньев). Реакцию проводили при различных соотношениях концентрации АНИ к основомольной концентрации звеньев ПССNa в составе частиц СПЩ в исходной реакционной смеси, $Z = [\text{АНИ}]/[\text{SO}_3^-]$ в интервале от 0,21 до 9,3.

Полимеризация гидрохлорида 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 дисперсии, полученные при $Z > 3$, полностью выделяются в осадок в процессе полимеризации.

ИК-спектры продуктов полимеризации АНИ в присутствии СПЩ при всех исследованных соотношениях Z содержат полосы поглощения, характерные как для ПАНИ (валентные колебания С=С связей хинондииминных фрагментов и деформационных колебаний связей С-N), так и для ПССNa. Для всех изученных Z полосы поглощения, характерные для сульфогрупп, в области 1100-

950 cm^{-1} сдвинуты на $\sim 10 \text{ cm}^{-1}$ в область малых волновых чисел по сравнению со спектром ПССNa. Такой сдвиг полос указывает на наличие водородных связей и стекинг-взаимодействий между ПАНИ и частицами СПЩ. Отношение площади полосы поглощения ПАНИ при 1305 cm^{-1} к площади полосы поглощения ПССNa при 1040 cm^{-1} использовали для оценки содержания ПАНИ в частицах. Показано, что оно монотонно увеличивается с ростом Z , что свидетельствует об увеличении содержания ПАНИ в продукте реакции СПЩ-ПАНИ.

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

Элементный анализ частиц СПЩ-ПАНИ, полученных при $Z=1$, показал элементное соотношение $\text{N:S:Cl} = 1:1,3:0,36$. Наличие серы в частицах СПЩ-ПАНИ может быть обусловлено только присутствием сульфогрупп полистирольсульфоната натрия, образующих щетку СПЩ, а азот – в составе amino- и imino- групп ПАНИ. Согласно данным элементного анализа для частиц СПЩ-ПАНИ, полученных при $Z=1$ отношение N:S составляет 1:1,36. Таким образом, дисперсионная устойчивость частиц СПЩ-ПАНИ связана с наличием свободных сульфогрупп, не взаимодействующих с ПАНИ.

Для выяснения влияния образования ПАНИ в короне частиц СПЩ на строение оболочки частиц определяли гидродинамические размеры и электрофоретическую подвижность исходных частиц СПЩ и частиц СПЩ-ПАНИ различных составов Z в широком интервале ионной силы от 10^{-5} до 0,1 М NaCl. 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. Значительное уменьшение размеров частиц указывает на комплексообразование ПАНИ с макромолекулами ПССNa.

Значения ζ -потенциалов дисперсионно устойчивых частиц при составах $0 \leq Z \leq 3$ при $C(\text{NaCl}) = 10^{-3}$ М равны -50 мВ. 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 свободных лучей ПСС. С увеличением ионной силы раствора гидродинамический радиус частиц СПЩ-ПАНИ, а также частиц СПЩ, уменьшается, т.е. поверхностный слой частиц СПЩ-ПАНИ сохраняет чувствительность к ионной силе, что свидетельствует о том, что в короне щеток присутствуют свободные лучи ПССNa.

Морфологию частиц СПЩ-ПАНИ исследовали методом криогенной электронной микроскопии (крио-ПЭМ). На крио-ПЭМ изображениях частиц СПЩ корона из вытянутых цепей ПССNa наблюдается только при условии их контрастирования бычьим сывороточным альбумином (БСА) за счет образования интерполиэлектролитного комплекса. На изображениях частиц СПЩ-ПАНИ составов $Z=1$ и $Z=3$ лучи короны видны без дополнительного контрастирования БСА, т.е. в качестве контрастирующего агента выступает ПАНИ, образующий с лучами ПССNa интерполиэлектролитный комплекс. Увеличение Z от 1 до 3 приводит к уменьшению размеров лучей короны СПЩ-ПАНИ за счет увеличения количества интерполиэлектролитного комплекса ПАНИ-ПССNa.

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 которых состоит из полистирола, а оболочка из двух частей. Внутренняя часть оболочки представляет собой комплекс ПАНИ с частью лучей ПССNa, а внешняя лучи ПССNa, которые обеспечивают стабильность дисперсий указанных частиц в водных растворах. В интервале $3 < Z \leq 5$ ПАНИ формирует комплекс, заполняющий всю щетку, что приводит к потере дисперсионной устойчивости частиц СПЩ-ПАНИ.

Проводимость частиц СПЩ-ПАНИ значительно возрастает при изменении Z от 0 до 1 и достигает значений 10^{-2} 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. Полимеризация анилина в присутствии частиц СПЩ приводит к образованию частиц СПЩ-ПАНИ с морфологией ядро-оболочка, дисперсионно устойчивых до концентрации до 1 мас.% при соотношении $Z \leq 3$ и сохраняющих проводимость исходного ПАНИ. Таким образом, в работе проведено сравнительное исследование физико-химических свойств комплексов на основе полианилина и различных сульфированных полимерных матриц: сульфированного полианилина (ПАНИ), латексных частиц с сульфогруппами на поверхности и сферических полиэлектролитных щеток, установлено, что проводимость и дисперсионная устойчивость таких комплексов определяются типом сульфированных матриц, и продемонстрировано получение дисперсионно устойчивых частиц контролируемого размера, с проводимостью близкой к проводимости полианилина, из которых можно получать тонкие покрытия и пленки.

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 $[АНИ]/[SO_3^-]$ 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 $[АНИ]/[SO_3^-]$ равной 3 достигает 8×10^{-2} См/см, что сопоставимо с проводимостью ПАНИ, синтезированного в аналогичных условиях в отсутствие матрицы.

Список сокращений и обозначений

ПАНИ – полианилин

СПЩ – сферическая полиэлектролитная щетка

СПАНИ – сульфированный полианилин

Л – латексные частицы

ПССNa – полистиролсульфонат натрия

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

АНИ – гидрохлорид анилина

ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия

ТГФ – тетрагидрофуран

МПСNa – 3-меркаптопропансульфонат натрия

S – коэффициент седиментации

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

Список литературы

1. Bhadra S., Khastgir D., Singha N.K., Lee J.H. Progress in preparation, processing and applications of polyaniline // *Progress in Polymer Science*. 2009. V. 34. I 8. — P. 783-810.
2. Stuart M.A., Huck W.T., Genzer J., Muller M., Ober C., Stamm M., Sukhorukov G.B., Szleifer I., Tsukruk V.V., Urban M., Winnik F., Zauscher S., Luzinov I., Minko S. Emerging applications of stimuli-responsive polymer materials // *Nat Mater*. 2010. V. 9. I 2. — P. 101-13.
3. Lu W.-K., Elsenbaumer R.L., Wessling B. Corrosion protection of mild steel by coatings containing polyaniline // *Synthetic Metals*. 1995. V. 71. I 1-3. — P. 2163-2166.
4. Irimia-Vladu M., Fergus J.W. Suitability of emeraldine base polyaniline-PVA composite film for carbon dioxide sensing // *Synthetic Metals*. 2006. V. 156. I 21–24. — P. 1401-1407.
5. Jain S., Samui A.B., Patri M., Hande V.R., Bhoraskar S.V. FEP/polyaniline based multilayered chlorine sensor // *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2005. V. 106. I 2. — P. 609-613.
6. Andreu Y., de Marcos S., Castillo J.R., Galbán J. Sensor film for Vitamin C determination based on absorption properties of polyaniline // *Talanta*. 2005. V. 65. I 4. — P. 1045-1051.
7. Shim G.H., Han M.G., Sharp-Norton J.C., Creager S.E., Foulger S.H. Inkjet-printed electrochromic devices utilizing polyaniline–silica and poly(3,4-ethylenedioxythiophene)–silica colloidal composite particles // *Journal of Materials Chemistry*. 2008. V. 18. I 5. — P. 594.
8. Fritzsche J. Vorläufige Notiz über einige neue Körper aus der Indigoreihe // *Journal für Praktische Chemie*. 1843. V. 28. I 1. — P. 198-204.
9. Willstätter R., Moore C.W. Über Anilinschwarz. I // *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*. 1907. V. 40. I 2. — P. 2665-2689.
10. Willstätter R., Dorogi S. Über Anilinschwarz. II // *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*. 1909. V. 42. I 2. — P. 2147-2168.
11. Green A.G., Woodhead A.E. CXVII. Aniline-black and allied compounds. Part II // *Journal of the Chemical Society, Transactions*. 1912. V. 101. — P. 1117.
12. Vachon D., Angus R.O., Lu F.L., Nowak M., Liu Z.X., Schaffer H., Wudl F., Heeger A.J. Polyaniline is poly-para-phenyleneamineimine: proof of structure by synthesis // *Synthetic Metals*. 1987. V. 18. I 1-3. — P. 297-302.
13. Wudl F., Angus R.O., Lu F.L., Allemand P.M., Vachon D., Nowak M., Liu Z.X., Schaffer H., Heeger A.J. Poly-p-phenyleneamineimine: synthesis and comparison to polyaniline // *Journal of the American Chemical Society*. 1987. V. 109. I 12. — P. 3677-3684.

14. Kaplan S., Conwell E.M., Richter A.F., MacDiarmid A.G. Solid-state carbon-13 NMR characterization of polyanilines // *Journal of the American Chemical Society*. 1988. V. 110. I 23. — P. 7647-7651.
15. Lux F. Properties of electronically conductive polyaniline: a comparison between well-known literature data and some recent experimental findings // *Polymer*. 1994. V. 35. I 14. — P. 2915-2936.
16. Stejskal J., Kratochvíl P., Jenkins A.D. The formation of polyaniline and the nature of its structures // *Polymer*. 1996. V. 37. I 2. — P. 367-369.
17. Salaneck W.R., Lundström I., Huang W.-S., Macdiarmid A.G. A two-dimensional-surface 'state diagram' for polyaniline // *Synthetic Metals*. 1986. V. 13. I 4. — P. 291-297.
18. Green A.G., Woodhead A.E. CCXLIII. Aniline-black and allied compounds. Part I // *Journal of the Chemical Society, Transactions*. 1910. V. 97. — P. 2388.
19. Albuquerque J., Mattosob L.H.C., Balogh D.T., Fariac R.M., Masters J.G., MacDiarmid A.G. A simple method to estimate the oxidation state of polyanilines // *Synthetic Metals*. 2000. V. 113. I 1-2. — P. 19-22.
20. MacDiarmid A.G., Manohar S.K., Masters J.G., Sun Y., Weiss H., Epstein A.J. Polyaniline: Synthesis and properties of pernigraniline base // *Synthetic Metals*. 1991. V. 41. I 1-2. — P. 621-626.
21. Fukuda T., Takezoe H., Ishikawa K., Fukuda A., Woo H.S., Jeong S.K., Oh E.J., Suh J.S. Ir and Raman studies in three polyanilines with different oxidation level // *Synthetic Metals*. 1995. V. 69. I 1-3. — P. 175-176.
22. Asturias G.E., MacDiarmid A.G., McCall R.P., Epstein A.J. The oxidation state of "emeraldine" base // *Synthetic Metals*. 1989. V. 29. I 1. — P. 157-162.
23. Brožová L., Holler P., Kovářová J., Stejskal J., Trchová M. The stability of polyaniline in strongly alkaline or acidic aqueous media // *Polymer Degradation and Stability*. 2008. V. 93. I 3. — P. 592-600.
24. Geniès E.M., Lapkowski M., Penneau J.F. Cyclic voltammetry of polyaniline: interpretation of the middle peak // *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*. 1988. V. 249. I 1-2. — P. 97-107.
25. Pruneanu S., Veress E., Marian I., Oniciu L. Characterization of polyaniline by cyclic voltammetry and UV-Vis absorption spectroscopy // *Journal of Materials Science*. 1999. V. 34. I 11. — P. 2733-2739.
26. Masters J.G., Sun Y., Macdiarmid A.G., Epstein A.J. Polyaniline - Allowed Oxidation-States // *Synthetic Metals*. 1991. V. 41. I 1-2. — P. 715-718.

27. Masters J.G., Ginder J.M., MacDiarmid A.G., Epstein A.J. Thermochromism in the insulating forms of polyaniline: Role of ring-torsional conformation // *The Journal of Chemical Physics*. 1992. V. 96. I 6. — P. 4768-4778.
28. Cao Y., Qiu J., Smith P. Effect of solvents and co-solvents on the processibility of polyaniline: I. solubility and conductivity studies // *Synthetic Metals*. 1995. V. 69. I 1–3. — P. 187-190.
29. Menardo C., Nechtschein M., Rousseau A., Travers J.P., Hany P. Investigation on the structure of polyaniline: ¹³C n.m.r. and titration studies // *Synthetic Metals*. 1988. V. 25. I 4. — P. 311-322.
30. De Surville R., Jozefowicz M., Yu L.T., Pepichon J., Buvet R. Electrochemical chains using protolytic organic semiconductors // *Electrochimica Acta*. 1968. V. 13. I 6. — P. 1451-1458.
31. Chiang J.-C., MacDiarmid A.G. 'Polyaniline': Protonic acid doping of the emeraldine form to the metallic regime // *Synthetic Metals*. 1986. V. 13. I 1-3. — P. 193-205.
32. Reiss H. Theoretical analysis of protonic acid doping of the emeraldine form of polyaniline // *The Journal of Physical Chemistry*. 1988. V. 92. I 12. — P. 3657-3662.
33. Neoh K.G., Kang E.T., Tan K.L. Protonation of leucoemeraldine in the solid state and in solution // *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*. 1993. V. 31. I 4. — P. 395-401.
34. Kang E.T., Neoh K.G., Tan K.L., Tan B.T.G. Protonation of the amine nitrogens in emeraldine — evidence from X-ray photoelectron spectroscopy // *Synthetic Metals*. 1992. V. 46. I 2. — P. 227-233.
35. Ray A., Richter A.F., Macdiarmid A.G., Epstein A.J. Polyaniline - Protonation Deprotonation of Amine and Imine Sites // *Synthetic Metals*. 1989. V. 29. I 1. — P. E151-E156.
36. Stafström S., Brédas J.L., Epstein A.J., Woo H.S., Tanner D.B., Huang W.S., MacDiarmid A.G. Polaron lattice in highly conducting polyaniline: Theoretical and optical studies // *Physical Review Letters*. 1987. V. 59. I 13. — P. 1464-1467.
37. Epstein A.J., Ginder J.M., Zuo F., Woo H.S., Tanner D.B., Richter A.F., Angelopoulos M., Huang W.S., MacDiarmid A.G. Insulator-to-metal transition in polyaniline: Effect of protonation in emeraldine // *Synthetic Metals*. 1987. V. 21. I 1-3. — P. 63-70.
38. Epstein A.J., Ginder J.M., Zuo F., Bigelow R.W., Woo H.S., Tanner D.B., Richter A.F., Huang W.S., MacDiarmid A.G. Insulator-to-metal transition in polyaniline // *Synthetic Metals*. 1987. V. 18. I 1. — P. 303-309.
39. Inoue M.B., Nebesny K.W., Fernando Q., Inoue M. X-Ray photoelectron spectroscopy of new soluble polyaniline perchlorates: evidence for the coexistence of polarons and bipolarons // *Journal of Materials Chemistry*. 1991. V. 1. I 2. — P. 213-216.
40. Genies E.M., Lapkowski M. Electrochemical in situ epr evidence of two polaron-bipolaron states in polyaniline // *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*. 1987. V. 236. I 1–2. — P. 199-208.

41. Joo J., Oh E.J., Min G., MacDiarmid A.G., Epstein A.J. Evolution of the conducting state of polyaniline from localized to mesoscopic metallic to intrinsic metallic regimes // *Synthetic Metals*. 1995. V. 69. I 1-3. — P. 251-254.
42. Huang W.S., MacDiarmid A.G. Optical properties of polyaniline // *Polymer*. 1993. V. 34. I 9. — P. 1833-1845.
43. Genies E., Boyle A., Lapkowski M., Tsintavis C. Polyaniline: A historical survey // *Synthetic Metals*. 1990. V. 36. I 2. — P. 139-182.
44. Focke W.W., Wnek G.E., Wei Y. Influence of oxidation state, pH, and counterion on the conductivity of polyaniline // *The Journal of Physical Chemistry*. 1987. V. 91. I 22. — P. 5813-5818.
45. Ashcroft N.W., Mermin N.D. *Solid State Physics*. 1 edition — New York : Brooks Cole, 1976. — 848.
46. Dhende V.P., Samanta S., Jones D.M., Hardin I.R., Locklin J. One-step photochemical synthesis of permanent, nonleaching, ultrathin antimicrobial coatings for textiles and plastics // *ACS Appl Mater Interfaces*. 2011. V. 3. I 8. — P. 2830-7.
47. Bhadra S., Khastgir D. Determination of crystal structure of polyaniline and substituted polyanilines through powder X-ray diffraction analysis // *Polymer Testing*. 2008. V. 27. I 7. — P. 851-857.
48. Lee K., Cho S., Park S.H., Heeger A.J., Lee C.W., Lee S.H. Metallic transport in polyaniline // *Nature*. 2006. V. 441. I 7089. — P. 65-8.
49. Cao Y., Andreatta A., Heeger A.J., Smith P. Influence of chemical polymerization conditions on the properties of polyaniline // *Polymer*. 1989. V. 30. I 12. — P. 2305-2311.
50. Wei Y., Tang X., Sun Y., Focke W.W. A study of the mechanism of aniline polymerization // *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. 1989. V. 27. I 7. — P. 2385-2396.
51. Stejskal J., Gilbert R.G. Polyaniline. Preparation of a conducting polymer(IUPAC Technical Report) // *Pure and Applied Chemistry*. 2002. V. 74. I 5. — P. 857-867.
52. Orlov A.V., Ozkan S.Z., Bondarenko G.N., Karpacheva G.P. Oxidative polymerization of diphenylamine: Synthesis and structure of polymers // *Polymer Science Series B*. 2006. V. 48. I 1. — P. 5-10.
53. Abe M., Ohtani A., Umemoto Y., Akizuki S., Ezoe M., Higuchi H., Nakamoto K., Okuno A., Noda Y. Soluble and high molecular weight polyaniline // *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*. 1989. V. 0. I 22. — P. 1736-1738.
54. Pron A., Genoud F., Menardo C., Nechtschein M. The effect of the oxidation conditions on the chemical polymerization of polyaniline // *Synthetic Metals*. 1988. V. 24. I 3. — P. 193-201.

55. Armes S.P., Miller J.F. Optimum reaction conditions for the polymerization of aniline in aqueous solution by ammonium persulphate // *Synthetic Metals*. 1988. V. 22. I 4. — P. 385-393.
56. Tan K.L., Tan B.T.G., Khor S.H., Neoh K.G., Kang E.T. The effects of synthesis conditions on the characteristics and chemical structures of polyaniline: A comparative study // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 1991. V. 52. I 5. — P. 673-680.
57. Sapurina I.Y., Stejskal J. The effect of pH on the oxidative polymerization of aniline and the morphology and properties of products // *Russian Chemical Reviews*. 2011. V. 79. I 12. — P. 1123-1143.
58. Stejskal J., Riedeb A., Hlavatá D., Prokešc J., Helmstedt M., Hollera P. The effect of polymerization temperature on molecular weight, crystallinity, and electrical conductivity of polyaniline // *Synthetic Metals*. 1998. V. 96. I 1. — P. 55-61.
59. El-Shall M.S., Kafafi S.A., Meot-Ner M.M., Kertesz M. Ionic charge-transfer complexes. 2. Comparative ab initio and semiempirical studies on complexes of An⁺ (An = aniline) // *Journal of the American Chemical Society*. 1986. V. 108. I 15. — P. 4391-4397.
60. Lux F. Models proposed to explain the electrical conductivity of mixtures made of conductive and insulating materials // *Journal of Materials Science*. 1993. V. 28. I 2. — P. 285-301.
61. Tzou K., Gregory R. Kinetic study of the chemical polymerization of aniline in aqueous solutions // *Synthetic Metals*. 1992. V. 47. I 3. — P. 267-277.
62. Stejskal J., Kratochvil P., Špírková M. Accelerating effect of some cation radicals on the polymerization of aniline // *Polymer*. 1995. V. 36. I 21. — P. 4135-4140.
63. Venancio E., Wang P., Macdiarmid A. The azanes: A class of material incorporating nano/micro self-assembled hollow spheres obtained by aqueous oxidative polymerization of aniline // *Synthetic Metals*. 2006. V. 156. I 5-6. — P. 357-369.
64. MacDiarmid A.G., Epstein A.J. Secondary doping in polyaniline // *Synthetic Metals*. 1995. V. 69. I 1-3. — P. 85-92.
65. Neoh K.G., Kang E.T., Tan K.L. Structural study of polyaniline films in reprotonation/deprotonation cycles // *The Journal of Physical Chemistry*. 1991. V. 95. I 24. — P. 10151-10156.
66. Hopkins A.R., Rasmussen P.G., Basheer R.A. Characterization of Solution and Solid State Properties of Undoped and Doped Polyanilines Processed from Hexafluoro-2-propanol // *Macromolecules*. 1996. V. 29. I 24. — P. 7838-7846.
67. Andreatta A., Cao Y., Chiang J.C., Heeger A.J., Smith P. Electrically-conductive fibers of polyaniline spun from solutions in concentrated sulfuric acid // *Synthetic Metals*. 1988. V. 26. I 4. — P. 383-389.

68. Cao Y., Smith P., Heeger A.J. Counter-ion induced processibility of conducting polyaniline and of conducting polyblends of polyaniline in bulk polymers // *Synthetic Metals*. 1992. V. 48. I 1. — P. 91-97.
69. Wei Y., Focke W.W., Wnek G.E., Ray A., MacDiarmid A.G. Synthesis and electrochemistry of alkyl ring-substituted polyanilines // *The Journal of Physical Chemistry*. 1989. V. 93. I 1. — P. 495-499.
70. Wei Y., Hariharan R., Patel S.A. Chemical and electrochemical copolymerization of aniline with alkyl ring-substituted anilines // *Macromolecules*. 1990. V. 23. I 3. — P. 758-764.
71. D'Aprano G., Leclerc M., Zotti G., Schiavon G. Synthesis and Characterization of Polyaniline Derivatives: Poly(2-alkoxyanilines) and Poly(2,5-dialkoxyanilines) // *Chemistry of Materials*. 1995. V. 7. I 1. — P. 33-42.
72. Shimizu S., Saitoh T., Uzawa M., Yuasa M., Yano K., Maruyama T., Watanabe K. Synthesis and applications of sulfonated polyaniline // *Synthetic Metals*. 1997. V. 85. I 1-3. — P. 1337-1338.
73. Mav I., igon M., Šebenik A. Sulfonated polyaniline // *Synthetic Metals*. 1999. V. 101. I 1-3. — P. 717-718.
74. Strounina E.V., Kane-Maguire L.A.P., Wallace G.G. Optically active sulfonated polyanilines // *Synthetic Metals*. 1999. V. 106. I 2. — P. 129-137.
75. Malinauskas A. Self-doped polyanilines // *Journal of Power Sources*. 2004. V. 126. I 1-2. — P. 214-220.
76. Yue J., Epstein A.J. Synthesis of self-doped conducting polyaniline // *Journal of the American Chemical Society*. 1990. V. 112. I 7. — P. 2800-2801.
77. Salavagione H., Morales G.M., Miras M.C., Barbero C. Synthesis of a self-doped polyaniline by nucleophilic addition // *Acta Polymerica*. 1999. V. 50. I 1. — P. 40-44.
78. Hany P., Geniès E.M., Santier C. Polyanilines with covalently bonded alkyl sulfonates as doping agent. Synthesis and properties // *Synthetic Metals*. 1989. V. 31. I 3. — P. 369-378.
79. Yue J., Gordon G., Epstein A.J. Comparison of different synthetic routes for sulphonation of polyaniline // *Polymer*. 1992. V. 33. I 20. — P. 4410-4418.
80. Wei X., Epstein A.J. Synthesis of highly sulfonated polyaniline // *Synthetic Metals*. 1995. V. 74. I 2. — P. 123-125.
81. Li C., Mu S. The electrochemical activity of sulfonic acid ring-substituted polyaniline in the wide pH range // *Synthetic Metals*. 2005. V. 149. I 2-3. — P. 143-149.
82. Ito S., Murata K., Teshimaa S., Aizawaa R., Asakoa Y., Takahashib K., Hoffman B.M. Simple synthesis of water-soluble conducting polyaniline // *Synthetic Metals*. 1998. V. 96. I 2. — P. 161-163.

83. Wei X.L., Wang Y.Z., Long S.M., Bobeczko C., Epstein A.J. Synthesis and Physical Properties of Highly Sulfonated Polyaniline // *Journal of the American Chemical Society*. 1996. V. 118. I 11. — P. 2545-2555.
84. Ryu K.S., Moon B.W., Joo J., Chang S.H. Characterization of highly conducting lithium salt doped polyaniline films prepared from polymer solution // *Polymer*. 2001. V. 42. I 23. — P. 9355-9360.
85. Chen S.-A., Hwang G.-W. Structure Characterization of Self-Acid-Doped Sulfonic Acid Ring-Substituted Polyaniline in Its Aqueous Solutions and as Solid Film // *Macromolecules*. 1996. V. 29. I 11. — P. 3950-3955.
86. Wu Q., Xue Z., Qi Z., Wang F. The microscopic morphology of highly sulfonated polyaniline // *Synthetic Metals*. 2000. V. 108. I 2. — P. 107-110.
87. Kanda A., Duval M., Sarazin D., François J. Theta point of polyacrylamide in aqueous solution and temperature dependence of the molecular dimensions // *Polymer*. 1985. V. 26. I 3. — P. 406-412.
88. Tallman D.E., Wallace G.G. Preparation and preliminary characterization of a poly(4-vinylpyridine) complex of a water-soluble polyaniline // *Synthetic Metals*. 1997. V. 90. I 1. — P. 13-18.
89. Aoki K., Lei T. Electrochemical event of single redox latex particles // *Langmuir*. 2000. V. 16. I 26. — P. 10069-10075.
90. Ewing G.E. Infrared Spectroscopy // *Annual Review of Physical Chemistry*. 1972. V. 23. — P. 141-&.
91. Beadle P., Armes S.P., Gottesfeld S., Mombourquette C., Houlton R., Andrews W.D., Agnew S.F. Electrically conductive polyaniline-copolymer latex composites // *Macromolecules*. 1992. V. 25. I 9. — P. 2526-2530.
92. Wiersma A.E., vd Steeg L.M.A., Jongeling T.J.M. Waterborne core-shell dispersions based on intrinsically conducting polymers for coating applications // *Synthetic Metals*. 1995. V. 71. I 1-3. — P. 2269-2270.
93. Tsutsumi H., Fukuzawa S., Ishikawa M., Morita M., Matsuda Y. Polyaniline- poly[p-styrenesulfonic acid- co- methoxyoligo(ethylene glycol)acrylate] Composite Electrode for All-Solid- State Rechargeable Lithium Battery // *Journal of The Electrochemical Society*. 1995. V. 142. I 9. — P. L168-L170.
94. Moon H.-S., Park J.-K. Structural effect of polymeric acid dopants on the characteristics of doped polyaniline composites: Effect of hydrogen bonding // *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. 1998. V. 36. I 9. — P. 1431-1439.

95. Guseva M.A., Isakova A.A., Gribkova O.L., Tverskoi V.A., Ivanov V.F., Vannikov A.V., Fedotov Y.A. Matrix polymerization of aniline in the presence of polyamides containing sulfo acid groups // *Polymer Science Series A*. 2007. V. 49. I 1. — P. 4-11.
96. Gribkova O.L., Nekrasov A.A., Trchova M., Ivanov V.F., Sazikov V.I., Razova A.B., Tverskoy V.A., Vannikov A.V. Chemical synthesis of polyaniline in the presence of poly(amidosulfonic acids) with different rigidity of the polymer chain // *Polymer*. 2011. V. 52. I 12. — P. 2474-2484.
97. Yagudaeva E.Y., Bukina Y.A., Prostyakova A.I., Zubov V.P., Tverskoy V.A., Kapustin D.V. Oxidative polymerization of aniline on the surface of silica in the presence of poly(sulfonic acids) as a method of preparing efficient biosorbents // *Polymer Science Series A*. 2009. V. 51. I 6. — P. 675-682.
98. Sergeev V.G., Lokshin N.A., Golubev V.B., Zezin A.B., Levon K., Kabanov V.A. Synthesis of a Conducting Interpolymer Polyaniline–DNA Complex // *Doklady Physical Chemistry*. 2003. V. 390. I 1-3. — P. 118-121.
99. Chen S.-A., Lee H.-T. Polyaniline-acid dopant interaction in the presence of 1-methyl-2-pyrrolidone // *Synthetic Metals*. 1992. V. 47. I 2. — P. 233-238.
100. Hu H., Cadenas J.L., Saniger J.M., Nair P.K. Electrically conducting polyaniline–poly(acrylic acid) blends // *Polymer International*. 1998. V. 45. I 3. — P. 262-270.
101. Chen S.-A., Lee H.-T. Structure and Properties of Poly(acrylic acid)-Doped Polyaniline // *Macromolecules*. 1995. V. 28. I 8. — P. 2858-2866.
102. Li D., Jiang Y., Li C., Wu Z., Chen X., Li Y. Self-assembly of polyaniline/polyacrylic acid films via acid–base reaction induced deposition // *Polymer*. 1999. V. 40. I 25. — P. 7065-7070.
103. Kang E.T., Neoh K.G., Tan K.L. X-ray photoelectron spectroscopic characterization of protonation of polyaniline films by polymeric acids // *Polymer*. 1994. V. 35. I 15. — P. 3193-3199.
104. Kang E.T., Neoh K.G., Tan K.L. Polyaniline: A polymer with many interesting intrinsic redox states // *Progress in Polymer Science*. 1998. V. 23. I 2. — P. 277-324.
105. Furukawa Y., Ueda F., Hyodo Y., Harada I., Nakajima T., Kawagoe T. Vibrational spectra and structure of polyaniline // *Macromolecules*. 1988. V. 21. I 5. — P. 1297-1305.
106. Wan M., Li M., Li J., Liu Z. Transparent and conducting coatings of polyaniline composites // *Thin Solid Films*. 1995. V. 259. I 2. — P. 188-193.
107. Cruz-Estrada R.H., Folkes M.J. Structure formation and modelling of the electrical conductivity in SBS-polyaniline blends - Part I - Percolation theory approach // *Journal of Materials Science Letters*. 2002. V. 21. I 18. — P. 1427-1429.

108. Liu J.-M., Yang S.C. Novel colloidal polyaniline fibrils made by template guided chemical polymerization // *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*. 1991. I 21. — P. 1529-1531.
109. Hu H., Saniger J.M., Bañuelos J.G. Thin films of polyaniline–polyacrylic acid composite by chemical bath deposition // *Thin Solid Films*. 1999. V. 347. I 1–2. — P. 241-247.
110. Sun L., Liu H., Clark R., Yang S.C. Double-strand polyaniline // *Synthetic Metals*. 1997. V. 84. I 1–3. — P. 67-68.
111. Ghosh S.K. *Functional Coatings: By Polymer Microencapsulation*. : John Wiley & Sons, 2006. — 388.
112. Abu Y.M., Aoki K. Electrochemical properties of mono-particle-layer films of polyaniline-coated latex microspheres // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2004. V. 565. I 2. — P. 219-225.
113. Kim B.J., Oh S.G., Han M.G., Im S.S. Preparation of PANI-coated poly(styrene-co-styrene sulfonate) nanoparticles // *Polymer*. 2002. V. 43. I 1. — P. 111-116.
114. Cho M.S., Cho Y.H., Choi H.J., Jhon M.S. Polyaniline-coated PMMA microsphere for electrorheological fluids // *Synthetic Metals*. 2003. V. 135. I 1-3. — P. 15-16.
115. Barthet C., Armes S.P., Chehimi M.M., Bilem C., Omastova M. Surface Characterization of Polyaniline-Coated Polystyrene Latexes // *Langmuir*. 1998. V. 14. I 18. — P. 5032-5038.
116. Barthet C., Armes S.P., Lascelles S.F., Luk S.Y., Stanley H.M.E. Synthesis and Characterization of Micrometer-Sized, Polyaniline-Coated Polystyrene Latexes // *Langmuir*. 1998. V. 14. I 8. — P. 2032-2041.
117. Bremer L.G.B., Verbong M.W.C.G., Webers M.A.M., van Doorn M.A.M.M. Preparation of core-shell dispersions with a low tg polymer core and a polyaniline shell // *Synthetic Metals*. 1997. V. 84. I 1–3. — P. 355-356.
118. Lei T., Aoki K. Monodispersed redox submicrometer particles created by polyaniline-coated polystyrene latex // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2000. V. 482. I 2. — P. 149-155.
119. Shin J.S., Kim J.H., Cheong I.W. Colloidal and thermal stability of polyaniline-coated multi-core shell polystyrene latexes prepared using sulfonated N-hydroxyethyl aniline // *Synthetic Metals*. 2005. V. 151. I 3. — P. 246-255.
120. Lee I.S., Cho M.S., Choi H.J. Preparation of polyaniline coated poly(methyl methacrylate) microsphere by graft polymerization and its electrorheology // *Polymer*. 2005. V. 46. I 4. — P. 1317-1321.
121. Shi X.Y., Briseno A.L., Sanedrin R.J., Zhou F.M. Formation of uniform polyaniline thin shells and hollow capsules using polyelectrolyte-coated microspheres as templates // *Macromolecules*. 2003. V. 36. I 11. — P. 4093-4098.

122. Schrunner M., Haupt B., Wittmann A. A novel photoreactor for the production of electrosterically stabilised colloidal particles at larger scales // *Chemical Engineering Journal*. 2008. V. 144. I 1. — P. 138-145.
123. Ballauff M. Spherical polyelectrolyte brushes // *Progress in Polymer Science*. 2007. V. 32. I 10. — P. 1135-1151.
124. Schrunner M., Ballauff M., Talmon Y., Kauffmann Y., Thun J., Möller M., Breu J. Single Nanocrystals of Platinum Prepared by Partial Dissolution of Au-Pt Nanoalloys // *Science*. 2009. V. 323. I 5914. — P. 617-620.
125. Henzler K., Haupt B., Lauterbach K., Wittmann A., Borisov O., Ballauff M. Adsorption of β -Lactoglobulin on Spherical Polyelectrolyte Brushes: Direct Proof of Counterion Release by Isothermal Titration Calorimetry // *Journal of the American Chemical Society*. 2010. V. 132. I 9. — P. 3159-3163.
126. Yaroslavov A.A., Sybachin A.V., Schrunner M., Ballauff M., Tsarkova L., Kesselman E., Schmidt J., Talmon Y., Menger F.M. Liposomes Remain Intact When Complexed with Polycationic Brushes // *Journal of the American Chemical Society*. 2010. V. 132. I 17. — P. 5948-+.
127. Samokhina L., Schrunner M., Ballauff M., Drechsler M. Binding of oppositely charged surfactants to spherical polyelectrolyte brushes: a study by cryogenic transmission electron microscopy // *Langmuir*. 2007. V. 23. I 7. — P. 3615-9.
128. Cummins E.R.P.a.H.Z. *Photon Correlation and Light Beating Spectroscopy*. : Plenum, New York, 1974.
129. Seery T.A.P., Angelopoulos M., Levon K., Seghal A. Solution properties of polyaniline by light scattering measurements: Achieving spatial homogeneity // *Synthetic Metals*. 1997. V. 84. I 1-3. — P. 79-80.
130. Цветков В.Н., Эскин В.Е., Френкель С.Я. *Структура макромолекул в растворах*. — Москва : Наука, 1964.
131. Kolla H.S., Surwade S.P., Zhang X., Macdiarmid A.G., Manohar S.K. Absolute molecular weight of polyaniline // *J Am Chem Soc*. 2005. V. 127. I 48. — P. 16770-1.
132. Zhang, Han. Viscosity and Density of Water + Sodium Chloride + Potassium Chloride Solutions at 298.15 K // *Journal of Chemical & Engineering Data*. 1996. V. 41. I 3. — P. 516-520.
133. Pyshkina O., Kim B., Korovin A., Zezin A., Sergeyev V., Levon K. Interpolymer complexation of water-soluble self-doped polyaniline // *Synthetic Metals*. 2008. V. 158. I 21-24. — P. 999-1003.
134. Wang X., Sun T., Wang C., Wang C., Zhang W., Wei Y. ^1H NMR Determination of the Doping Level of Doped Polyaniline // *Macromolecular Chemistry and Physics*. 2010. V. 211. I 16. — P. 1814-1819.

135. Dinius R.H., Choppin G.R. N.M.R. STUDY OF THE IONIZATION OF ARYL SULFONIC ACIDS // *The Journal of Physical Chemistry*. 1962. V. 66. I 2. — P. 268-270.
136. Georgiev G.S., Kamenska E.B., Vassileva E.D., Kamenova I.P., Georgieva V.T., Iliev S.B., Ivanov I.A. Self-Assembly, Antipolyelectrolyte Effect, and Nonbiofouling Properties of Polyzwitterions // *Biomacromolecules*. 2006. V. 7. I 4. — P. 1329-1334.
137. Thomas D.B., Vasilieva Y.A., Armentrout R.S., McCormick C.L. Synthesis, Characterization, and Aqueous Solution Behavior of Electrolyte- and pH-Responsive Carboxybetaine-Containing Cyclocopolymers† // *Macromolecules*. 2003. V. 36. I 26. — P. 9710-9715.
138. Ali S.A., Rasheed A., Wazeer M.I.M. Synthesis and solution properties of a quaternary ammonium polyampholyte // *Polymer*. 1999. V. 40. I 9. — P. 2439-2446.
139. Higgs P.G., Joanny J.F. Theory of polyampholyte solutions // *The Journal of Chemical Physics*. 1991. V. 94. I 2. — P. 1543-1554.
140. Gettinger C.L., Heeger A.J., Pine D.J., Cao Y. Solution characterization of surfactant solubilized polyaniline // *Synthetic Metals*. 1995. V. 74. I 1. — P. 81-88.
141. Kamenka N., Chevalier Y., Zana R. Aqueous solutions of zwitterionic surfactants with varying carbon number of the interchange group. 1. Micelle aggregation numbers // *Langmuir*. 1995. V. 11. I 9. — P. 3351-3355.
142. Moon H.-S., Park J.-K. Structural effect of polymeric acid dopants on the characteristics of doped polyaniline composites // *Synthetic Metals*. 1998. V. 92. I 3. — P. 223-228.
143. Inoue M., Navarro R.E., Inoue M.B. New soluble polyaniline: Synthesis, electrical properties and solution electronic spectrum // *Synthetic Metals*. 1989. V. 30. I 2. — P. 199-207.
144. Stejskal J., Kratochvíl P., Radhakrishnan N. Polyaniline dispersions. 2. UV—Vis absorption spectra // *Synthetic Metals*. 1993. V. 61. I 3. — P. 225-231.
145. Shumakovich G.P., Vasil'eva I.S., Morozova O.V., Khomenkov V.G., Staroverova I.N., Budashov I.A., Kurochkin I.N., Boyeva J.A., Sergeyev V.G., Yaropolov A.I. A comparative study of water dispersible polyaniline nanocomposites prepared by laccase-catalyzed and chemical methods // *Journal of Applied Polymer Science*. 2010. V. 117. I 3. — P. 1544-1550.
146. Acar N. Interpolyelectrolyte complex of poly(2-vinylpyridinium chloride) and poly(sodium phosphate) // *Journal of Applied Polymer Science*. 2002. V. 83. I 14. — P. 3022-3028.
147. Wittemann A., Drechsler M., Talmon Y., Ballauff M. High elongation of polyelectrolyte chains in the osmotic limit of spherical polyelectrolyte brushes: a study by cryogenic transmission electron microscopy // *Journal of the American Chemical Society*. 2005. V. 127. I 27. — P. 9688-9.
148. Sarno D.M., Manohar S.K., MacDiarmid A.G. Controlled interconversion of semiconducting and metallic forms of polyaniline nanofibers // *Synthetic Metals*. 2005. V. 148. I 3. — P. 237-243.

149. Jusufi A., Likos C.N., Ballauff M. Counterion distributions and effective interactions of spherical polyelectrolyte brushes // *Colloid & Polymer Science*. 2004. V. 282. I 8. — P. 910-917.
150. Kabanov V.A., Zezin A.B., Izumrudov V.A., Bronich T.K., Bakeev K.N. Cooperative interpolyelectrolyte reactions // *Die Makromolekulare Chemie*. 1985. V. 13. I S19851. — P. 137-155.
151. Babin I.A., Pergushov D.V., Wolf A., Plamper F.A., Schmalz H., Müller A.H.E., Zezin A.B. Micellar interpolyelectrolyte complexes formed by star-shaped poly(acrylic acid) with double hydrophilic cationic diblock copolymer // *Doklady Physical Chemistry*. 2011. V. 441. I 1. — P. 219-223.
152. Petr A., Wei D., Kvarnstrom C., Ivaska A., Dunsch L. Pi-dimer of an aniline dimer: an ESR-UV-vis spectroelectrochemical study // *J Phys Chem B*. 2007. V. 111. I 43. — P. 12395-8.