

УДК: 541.64:547.551

## ИССЛЕДОВАНИЕ МАТРИЧНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ АНИЛИНА В ПРИСУТСТВИИ СМЕСЕЙ ПОЛИМЕРНЫХ СУЛЬФОКИСЛОТ И СВОЙСТВ ОБРАЗУЮЩИХСЯ ИНТЕРПОЛИМЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ

О.Д. Омельченко, студент, \*О.Л. Грибкова, старший научный сотрудник, \*А.А. Некрасов, старший научный сотрудник, \*В.Ф. Иванов, ведущий научный сотрудник, В.А. Тверской, профессор, \*А.В. Ванников, профессор кафедры Химии и технологии высокомолекулярных соединений им. С.С. Медведева МИТХТ им. М.В. Ломоносова

\* Учреждение Российской академии наук Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фрумкина Российская академия наук

e-mail: olgaomelchenk@yandex.ru

**И**

зучена полимеризация анилина в присутствии смесей полисульфокислот, различающихся гибкостью цепи макромолекулы. Показано доминирующее влияние жесткоцепной поликислоты на кинетику полимеризации и электронную структуру образующегося полианилина.

The polymerization of aniline in the presence of mixtures of polymer sulfonic acids has been studied. It was shown dominating influence of rigid polyacid on polymerization kinetics and electronic structure of formed polyaniline.

**Ключевые слова:** проводящие полимеры, полианилин, полимеризация матричная, полисульфокислоты, электронные спектры поглощения.

**Key words:** conducting polymers, polyaniline, matrix polymerization, polymeric sulfonic acids, electronic absorption spectra.

### Введение

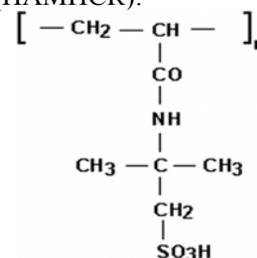
Химический синтез полианилина (ПАНИ) в присутствии полимерных кислот различного строения привлекает в последнее время большой интерес исследователей. Это обусловлено возможностью получения ПАНИ с комплексом физико-химических свойств, изменяющихся в широком интервале при изменении химической структуры поликислоты, используемой в качестве матрицы, что неоднократно было показано в ряде работ [1–6]. Так, в работах [1,2] изменением молекулярной массы и молекулярно-массового распределения полимерной матрицы удалось регулировать длину сопряжения в макромолекуле ПАНИ, его степень кристалличности и, как следствие, синтезировать ПАНИ с высокой электропроводностью. В работе [3] в качестве матрицы использовали блок-сополимер, состоящий из гидрофобного блока полиметилакрилата и гидрофильного блока поли(2-акриламидо-2-метил-1-пропансульфоновой кислоты). Регулируя соотношения блоков в этом сополимере, были получены частицы ПАНИ различных размеров. В процессе матричной полимеризации анилина в присутствии поликислот образуется интерполимерный комплекс ПАНИ с соответствующей поликислотой. Авторы [4] сделали вывод, что в зависимости от природы поликислоты образуются интерполимерные комплексы двунитевой структуры, в которых макромолекулы ПАНИ расположены вдоль цепи макромолекулы поликислоты, и гребнеобразной структуры, в которых макромолекулы ПАНИ являются боковыми цепями макромолекулы поликислоты. Таким образом, изложенное выше подтверждает, что при полимеризации анилина в присутствии полимерных

кислот строение и свойства образующегося ПАНИ напрямую зависят от химической структуры поликислоты. Впервые эффект матричного доминирования в процессе формирования в растворах интерполимерного комплекса полианилина при окислении анилина в присутствии жестко- и гибкоцепных полиамидосульфокислот продемонстрирован в работе [5].

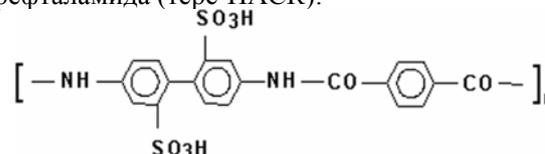
В настоящей работе исследован матричный синтез ПАНИ в присутствии смесей полисульфокислот, отличающихся гибкостью цепи макромолекулы, в различных соотношениях. Предполагалось, что такое сочетание полимерных кислот различной структуры позволит направленно изменять не только скорость полимеризации, но и свойства и структуру ПАНИ.

### Экспериментальная часть

Синтез ПАНИ проводили при температуре 20°C в присутствии: гибкоцепного полимера – поли(2-акриламидо-2-метил-1-пропансульфоновой кислоты) (ПАМПСК):



поли-*n,n'*-(2,2'-дисульфокислота)дифенилентерефтамид (тере-ПАСК):



конформация макромолекулы которого приближается к конформации стержня [7], и их смесей в различных соотношениях. ПАМПСК ( $M_w \sim 2 \cdot 10^6$ ), 15% водный раствор (Aldrich) использовали без предварительной очистки. ТерепАСК ( $M_n \sim 40 \cdot 10^3$ ) переводили из  $Na^+$  в  $H^+$ -форму на ионообменной колонке с катионитом КУ-2, степень перевода – 95 г-экв. %.

В качестве окислителя использовали персульфат аммония квалификации «х.ч.» без дополнительной очистки. Анилин марки «х.ч.» перегоняли в вакууме в атмосфере азота, использовали свежеперегнанный продукт.

Порядок смешивания компонентов был следующим: к водному раствору поликислот последовательно добавляли заданное количество раствора анилина, а затем персульфата аммония. Смесь тщательно перемешивали и переносили в кварцевую кювету для спектральных исследований.

Опыты проведены при концентрации анилина в реакционной смеси 3 мМ, отношении концентрации анилина к концентрации сульфогрупп, равном 1 моль анилина на 2 г-экв. сульфокислотных групп, и соотношении концентрации анилина и окислителя, равном 1 моль/моль. Были выбраны следующие соотношения ПАМПСК и терепАСК в смеси: 12:1, 6:1, 3:1, 1:1, 1:3 и 1:6 г-экв./г-экв. сульфокислотных групп. Растворы ПАНИ, полученные после полимеризации, очищали от остатков мономера, окислителя и низкомолекулярных продуктов синтеза путем диализа.

Регистрацию электронных спектров поглощения реакционного раствора во время полимеризации в видимой области спектра проводили с помощью спектрофотометра «Avantes 2048» при непрерывном сканировании спектра. Спектры электронного поглощения в ближней ИК-

области регистрировали на спектрофотометре «Shimadzu UV-3101PC».

Для электрохимического изучения были сформированы пленки ПАНИ методом полива из растворов на очищенные стеклянные подложки, покрытые прозрачным проводящим слоем  $SnO_2$  с поверхностным сопротивлением  $\sim 7 \text{ Ом/}$ . Пленки сушили при температуре  $\sim 70^\circ\text{C}$  и обрабатывали 10% водным раствором  $CaCl_2$  для предотвращения растворения пленок в воде во время исследований и улучшения адгезии к подложке.

Спектры поглощения при постоянных потенциалах пленок регистрировали с помощью спектрофотометра «Avantes 2048», соединенного с трехэлектродной электрохимической ячейкой. В качестве противоиэлектрода использовали платиновую фольгу, электрода сравнения – насыщенный хлорсеребряный электрод (н.х.с.э.).

Атомно-силовая микроскопия (АСМ) пленок интерполимерных комплексов ПАНИ с поликислотами, сформированных на атомно-гладких подложках из слюды, проводилась на микроскопе «Nanoscope IV (Veeco)».

## Результаты и их обсуждение

### Электронные спектры поглощения при полимеризации анилина

На рис. 1 представлены электронные спектры поглощения водных растворов ПАНИ в процессе синтеза в присутствии ПАМПСК, смесей ПАМПСК:терепАСК (6:1 и 3:1 г-экв./г-экв.) и терепАСК. Видно, что до определенного момента времени не происходит изменение структуры спектров, а наблюдается лишь монотонное увеличение оптической плотности.

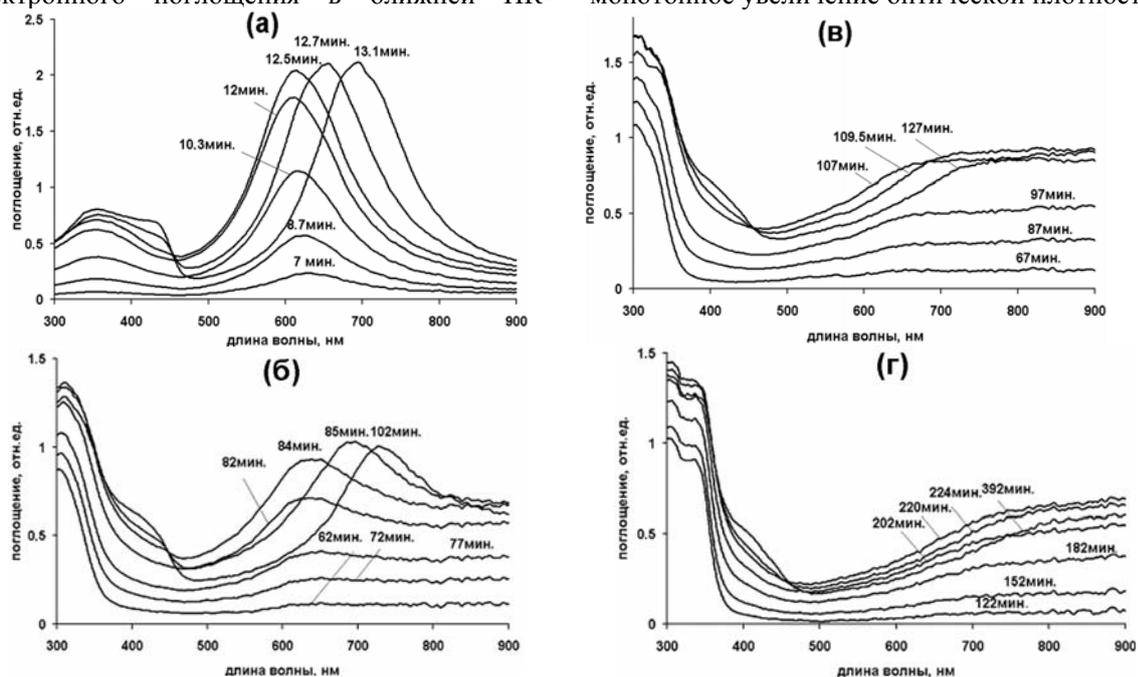


Рис. 1. Изменение электронных спектров поглощения растворов ПАНИ в процессе полимеризации анилина в присутствии ПАМПСК (а), смесей ПАМПСК:терепАСК в соотношениях 6:1(б), 3:1(в) г-экв./г-экв. и терепАСК (г).

На электронных спектрах раствора ПАНИ, синтезируемого в присутствии гибкоцепной ПАМПСК (рис. 1а), в начале происходит увеличение поглощения в области  $\sim 320$  нм и  $\sim 600$  нм (хинониминные фрагменты). Затем происходит смещение максимума поглощения в область поглощения локализованных поляронов ( $\sim 750$  нм) и одновременный рост поглощения в области  $\sim 430$  нм, что соответствует образованию катион-радикалов, при этом происходит уменьшение доли хинониминных фрагментов. Такие изменения в спектре можно связать с взаимодействием хинониминных фрагментов с неокисленными аминными участками цепи макромолекулы ПАНИ с образованием катион-радикальной формы [8]. В дальнейшем происходит сдвиг полос поглощения в длинноволновую область, вызванный ростом длины сопряжения в макромолекуле образующегося полимера.

На спектрах раствора ПАНИ, синтезируемого в присутствии жесткоцепной поликислоты тере-ПАСК, (рис. 1г) наблюдается монотонный рост поглощения в области 650-900 нм с образованием широкого плато, захватывающего ближнюю ИК-область. Прирост поглощения в области  $\sim 430$  нм значительно ниже, чем в случае синтеза ПАНИ в присутствии ПАМПСК. Это позволяет предположить, что при синтезе ПАНИ в присутствии тере-ПАСК катион-радикалы, слабо взаимодействуя друг с другом, образуют короткие сопряженные фрагменты. При больших временах полимеризации на электронных спектрах наблюдается батохромный сдвиг и уменьшение оптического поглощения в области 600-700 нм.

Характер изменения спектров поглощения реакционного раствора в процессе синтеза ПАНИ в присутствии смесей ПАМПСК и тере-ПАСК в соотношениях от 3:1 до 1:6 г-экв./г-экв.

(рис. 1в) сходен с изменением спектров, полученных при полимеризации анилина в присутствии тере-ПАСК (рис. 1г). Можно предположить, что структура образующегося при этом интерполимерного комплекса сходна с таковой при полимеризации анилина в присутствии тере-ПАСК. Только при полимеризации анилина в присутствии смеси кислот, взятых в соотношении 6:1 г-экв./г-экв. (рис. 1б), начинает проявляться влияние гибкоцепной ПАМПСК, выраженное в увеличении поглощения локализованных поляронов и уменьшении поглощения в ближней ИК-области. Таким образом, спектральные исследования полимеризации анилина в присутствии смесей ПАМПСК и тере-ПАСК, взятых в соотношениях от 3:1 до 1:6 г-экв./г-экв., указывают на доминирование жесткой структуры тере-ПАСК в смеси матриц.

Анализ кинетических кривых оптического поглощения в процессе полимеризации анилина на длинах волн 430, 600, 750 и 1700 нм показывает, что для всех кинетических кривых характерно одновременное увеличение оптического поглощения. То есть, в процессе синтеза ПАНИ происходит одновременное формирование катион-радикалов ( $\sim 430$  нм), хинониминных фрагментов ( $\sim 600$  нм) и локализованных поляронов ( $\sim 750$  нм). На рис. 2 показана кинетика изменения оптических плотностей на длинах волн 430 и 1700 нм. Видно, что скорость полимеризации анилина в присутствии ПАМПСК значительно выше. Для полимеризации в присутствии тере-ПАСК скорость процесса наименьшая. Для ПАНИ, синтезированных в присутствии смесей поликислот в указанных соотношениях, скорости полимеризации близки и занимают промежуточное положение.

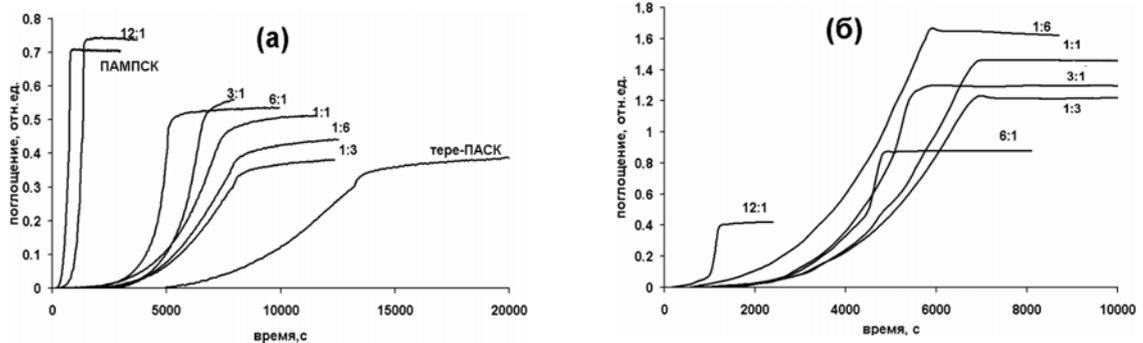


Рис. 2. Кинетика изменения оптической плотности реакционных растворов на длине волны 430 (а), 1700 нм (б). На кривых указано соотношение поликислот ПАМПСК:тере-ПАСК в смеси в расчете на сульфокислотную группу.

На рис. 2б приведена кинетика изменения оптической плотности растворов ПАНИ на длине волны 1700 нм, отвечающей поглощению свободных носителей зарядов (делокализованных поляронов), наличие которых может свидетельствовать о высокой электропроводности [9]. При высоких соотношениях ПАМПСК:тере-ПАСК (12:1, 6:1 г-экв./г-экв.) поглощение

на длине волны 1700 нм низкое, тогда как для ПАНИ, полученного в присутствии тере-ПАСК и смесей ПАМПСК:тере-ПАСК (от 3:1 до 1:6 г-экв./г-экв.), поглощение делокализованных поляронов в ИК-области значительно выше.

На рис. 3 представлены спектры оптического поглощения в области 300-1900 нм очищенных растворов ПАНИ после полимериза-

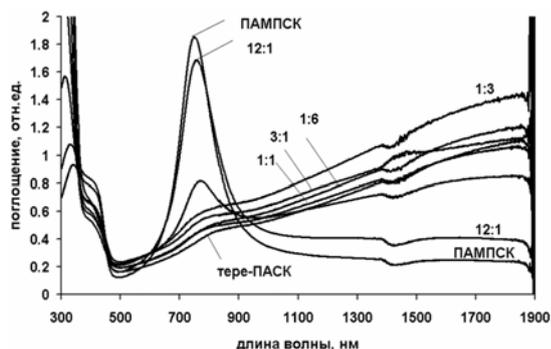


Рис. 3. Спектры поглощения растворов ПАНИ по окончании полимеризации. Указаны используемая полимерная матрица или соотношения ПАМПСК:тере-ПАСК в смеси в расчете на сульфокислотные группы.

ции. Получение спектральных данных в области более 1900 нм затруднено из-за высокого поглощения растворителя (воды). Для интерполимерных комплексов ПАНИ с гибкоцепной поликислотой – ПАМПСК, характерным является интенсивное поглощение в области 750 нм, обусловленное образованием локализованных поляронов, в то время как при переходе к жесткоцепной поликислоте – тере-ПАСК, наблюдается уменьшение поглощения в области

750 нм с одновременным увеличением поглощения в ближней ИК-области, обусловленным образованием делокализованных носителей зарядов. Такие отличия могут быть связаны с различиями в межмолекулярных взаимодействиях в интерполимерных комплексах ПАНИ. Спектры поглощения растворов ПАНИ, полученных в присутствии смесей кислот при их соотношениях от 3:1 до 1:6 г-экв./г-экв., практически идентичны спектру ПАНИ, полученного в присутствии тере-ПАСК. Это сходство подтверждает предположение о доминировании жесткоцепной матрицы в смеси и образовании интерполимерного комплекса со структурой, подобной структуре ПАНИ-тере-ПАСК.

Спектр ПАНИ, полученного в присутствии смеси полимерных кислот в соотношении ПАМПСК:тере-ПАСК, равном 6:1 г-экв./г-экв., сочетает в себе максимум поглощения в области ~750 нм, характерный для ПАНИ, полученного в присутствии гибкоцепной матрицы, и поглощение в области ~1700 нм, как и для ПАНИ, полученного в присутствии жесткоцепной матрицы. Это видно по изменению электронных спектров раствора ПАНИ в процессе полимеризации (рис. 1б).

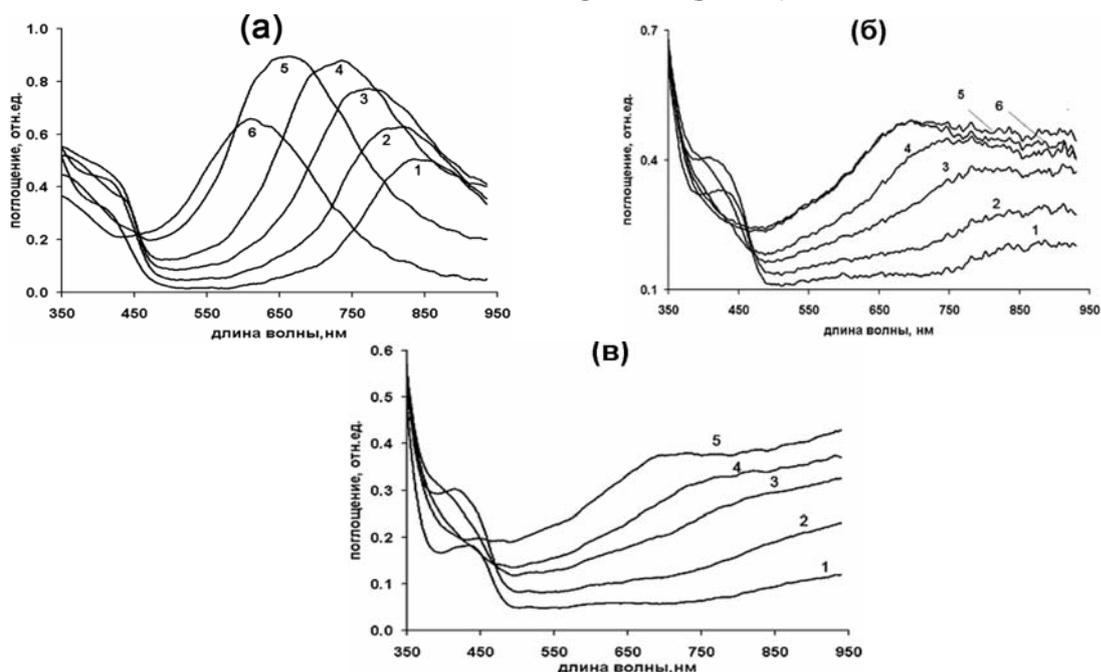


Рис. 4. Спектры поглощения пленок, полученных формированием из растворов ПАНИ, синтезированных в присутствии ПАМПСК (а), смеси ПАМПСК:тере-ПАСК (3:1 г-экв./г-экв.), (б), тере-ПАСК (в), при различных потенциалах, В (отн. н.х.с.э.): 1 - 0.0, 2 - 0.2, 3 - 0.4, 4 - 0.6, 5 - 0.8, 6 - 1.0.

На рис. 4 показаны спектры поглощения в 1М HCl пленок ПАНИ, полученных формированием из растворов ПАНИ, синтезированных в присутствии ПАМПСК, тере-ПАСК и смеси поликислот ПАМПСК:тере-ПАСК в соотношении 3:1 г-экв./г-экв., при различных потенциалах. Спектры поглощения комплекса ПАНИ-ПАМПСК-тере-ПАСК (от 3:1 до 6:1 г-экв./г-экв.) сходны со спектрами поглощения интерполимерного комплекса ПАНИ-тере-ПАСК во

всем исследуемом спектральном диапазоне. Для комплекса ПАНИ, синтезированного в присутствии ПАМПСК и в присутствии смеси ПАМПСК и тере-ПАСК (12:1 г-экв./г-экв.), с увеличением прикладываемого потенциала до 1.0 В происходит смещение максимума поглощения из области ~800 нм в область ~650 нм, связанное с образованием хинониминных структур. Для спектров пленок интерполимерных комплексов при других соотношениях поликислот, а

также ПАНИ-тере-ПАСК, смещения при высоких потенциалах не наблюдается, что указывает на трудность образования хинониминных структур.

Это подтверждает сделанные выше выводы об образовании интерполимерного комплекса ПАНИ-ПАМПСК-тере-ПАСК со структурой, подобной структуре ПАНИ-тере-ПАСК, что проявлялось в соответствующей форме электронных спектров поглощения. Возможно, доминирующее влияние жесткоцепного тере-ПАСК связано с межмолекулярным взаимодействием поликислот в смеси, приводящем к изменению конформации гибкоцепной ПАМПСК.

Атомно-силовая микроскопия пленок комплексов ПАНИ с полимерными кислотами

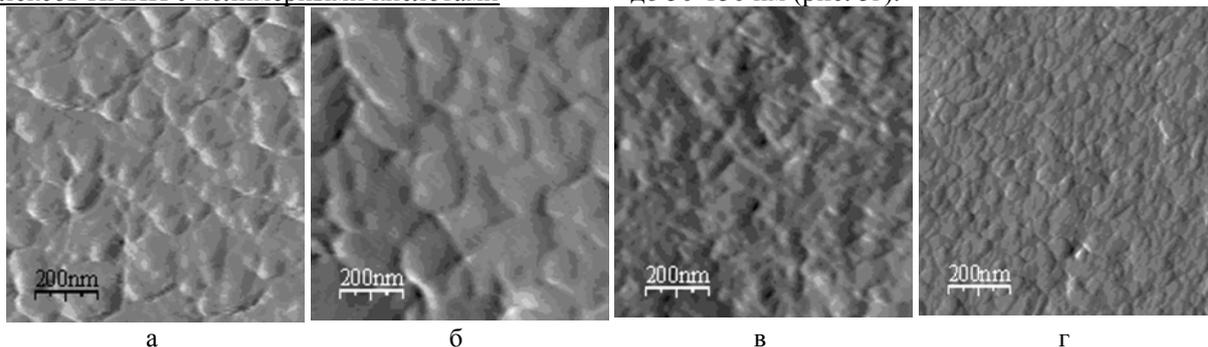


Рис. 5. АСМ изображения пленок интерполимерных комплексов ПАНИ-ПАМПСК (а), ПАНИ-ПАМПСК-тере-ПАСК: 12:1(б), 3:1(в) г-экв./г-экв., ПАНИ-тере-ПАСК (г).

Таким образом, АСМ пленок интерполимерных комплексов ПАНИ с поликислотами также свидетельствует о доминирующем влиянии жесткоцепной макромолекулы тере-ПАСК на морфологию образующихся интерполимерных комплексов.

#### Заключение

Анализ изменения электронных спектров поглощения в процессе полимеризации анилина

На рис. 5 показаны АСМ изображения пленок интерполимерных комплексов ПАНИ. Видно (рис. 5а), что присутствие гибкоцепной ПАМПСК ведет к образованию интерполимерных комплексов, состоящих из относительно больших глобул (100-200 нм), а комплексы ПАНИ-ПАМПСК-тере-ПАСК (12:1 г-экв./г-экв.) образованы большими, близкими по размеру глобулами (рис. 5б). Для пленок комплексов ПАНИ со смесями поликислот (от 6:1 до 1:6 г-экв./г-экв.), составленных из более мелких наноструктур (до 40 нм), наблюдается более широкое распределение структур по размеру (рис. 5в). Для пленок комплексов ПАНИ-тере-ПАСК размер нанообъектов увеличивается до 50-150 нм (рис. 5г).

в присутствии смесей полимерных сульфокислот, особенностей изменения этих спектров, а также спектральные и электрохимические свойства полученных интерполимерных комплексов ПАНИ и АСМ пленок указывают на существование эффекта доминирования жесткоцепной матрицы и образование интерполимерных комплексов со структурой, подобной структуре ПАНИ с жесткоцепной макромолекулой.

#### ЛИТЕРАТУРА:

1. Improving the electrical conductivity of polymer acid-doped polyaniline by controlling the template molecular weight / J. E. Yoo [et al.] // J. of Materials Chemistry. – 2007. – Vol. 17, № 13. – P. 1268–1275.
2. Narrowing the size distribution of the polymer acid improves PANI conductivity / J. E. Yoo [et al.] // J. of Materials Chemistry. – 2008. – Vol. 18, № 26. – P. 3129–3135.
3. Bucholz, T. Near-monodispersed polyaniline particles through template synthesis and simultaneous doping with diblock copolymers of PMA and PAAMPSA / T. Bucholz, Y. Sun, Y.-L. Loo // J. of Materials Chemistry. – 2008. – Vol. 18, № 26. – P. 5835–5842.
4. Матричная полимеризация анилина в присутствии полиамидов, содержащих сульфокислотные группы / М. А. Гусева, А. А. Исакова, О. Л. Грибкова, В. А. Тверской, В. Ф. Иванов, А. В. Ванников, Ю. А. Федотов // Высокомолекул. соединения. Сер. А. – 2007. – Т. 49, № 1. – С. 9–17.
5. Особенности матричного синтеза полианилина в присутствии смеси матриц различного типа и исследование свойств образующихся интерполимерных комплексов / В. Ф. Иванов, А. А. Исакова, О. Л. Грибкова, А. А. Некрасов, А. Н. Богданов, А. В. Ванников, В. А. Тверской // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2009. – Т. 45, № 5. – С. 495–499.
6. Влияние структуры поликислоты на синтез и свойства интерполимерных комплексов полианилина / А. Б. Разова, О. Л. Грибкова, А. А. Некрасов, В. Ф. Иванов, В. А. Тверской, А. В. Ванников // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2010. – Т. 46, № 5. – С. 1–6.
7. О полиэлектролитных свойствах сульфосодержащих полиамидов на основе изо- и терефталевой кислот в водном растворе / Ю. Э. Кириш [и др.] // Высокомолекул. соединения. Сер. А. – 1991. – Т. 33, № 5. – С. 1127–1133.
8. Матричный синтез полианилина в присутствии поли-2(акриламидо-2-метил-1-пропан)-сульфоновой кислоты / В. Ф. Иванов, О. Л. Грибкова, К. В. Чеберяко, А. А. Некрасов, В. А. Тверской, А. В. Ванников // Электрохимия. – 2004. – Т. 40, № 3. – С. 339–345.
9. Pron, A. Processible conjugated polymers: from organic semiconductors to organic metals and superconductors / A. Pron, P. Rannou // Progress in Polymer Science. – 2002. – V. 27, № 1. – P. 135–190.