



Максим Загорный

# **Синтез, структура и электропроводность полианилина**

**Максим Загорный**

**Синтез, структура и электропроводность полианилина**

ООО Нанотехцентр, Украина

Институт проблем материаловедения  
им. И.Н. Францевича НАНУ

# **«Синтез, структура и электропроводность полианилина»**

М.Н. Загорный

Киев 2018

## РЕЗЮМЕ

В книге рассмотрен один из самых обширных классов наноструктурных полимеров – полианилин, а также методы его получения и многочисленные приложения. Описаны формы, в которых может существовать полианилин в зависимости от степени допирования, т.е. содержания окисленных атомов азота и взаимодействия их с кислотами. Рассмотрены формы полимера и обратимые переходы между ними. Наибольшее внимание уделено полианилину в **стабильной** эмеральдиновой форме, которая может существовать в электропроводящем и непроводящем состоянии. Обоснована возможность контроля морфологии полимера и изменения структуры пленки от монослоя плотноупакованных сферических частиц, до рыхлых слоев, собранных из одномерных частиц с различной формой их организации. Систематизированы данные о строении материалов на основе полианилина. Обобщены сведения о способах управления морфологией полимера, и о потенциальных областях его использования в современной технике, электронике.

Для научных работников, материаловедов, преподавателей вузов, аспирантов и студентов соответствующих специальностей.

Автор глубоко признателен доктору технических наук, профессору А.В. Рагуле (*Институт проблем материаловедения НАН Украины*), кандидату химических наук Жигоцкому А.Г., докторам химических наук Виленскому В.А. и Огенко В.М., профессору С. Любчик технологического университета «НОВА» Португалии, ООО «НАНОТЕХЦЕНТР» за помощь в проведении исследований.

## ПРЕДИСЛОВИЕ

В течение десяти лет внесены революционные изменения в современную науку о полимерных материалах. Новые фундаментальные знания о полимерах с наноструктурными элементами размером менее 100 нм уже открыли разработки высоких технологий во всех отраслях промышленности, энергетики и даже защиты окружающей среды.

В Европе о полимерах длительное время ничего не было известно. Однако еще в XVII веке Гук, а веком позже – Бюффон и Реомюр, наблюдавшие за пауками, высказали предположение, что если удастся отыскать “клеякую жидкость”, подобную той, из которой образуется паутина, то из нее можно будет изготавливать паутинообразные нити. “Клейкая жидкость” нашлась только в XIX веке: это была нитроцеллюлоза, которую тогда еще не называли полимером. Это понятие пришло позже, хотя считается, что впервые его ввел Берцелиус. Шардонне, используя оборудование, в принципе похожее на современное, впервые получил искусственные волокна, которые не существуют в природе. Джоуль интересовался другим натуральным полимером – каучуком, завезенным испанцами в Европу в период Великих географических открытий из Южной Америки. Он тщательно исследовал фундаментальный факт: каучук при растяжении нагревается, т.е. ведет себя подобно сжимаемому газу.

С этих опытов началась теория высокоэластичности полимеров, хотя ее физические и математические основы были разработаны лишь в 30-50е гг. XX века. В первой половине XX века ассортимент материалов для получения полимеров значительно расширился эфирами целлюлозы, полиамидами, синтетическими каучуками. В последнем случае решающая роль принадлежит отечественным химикам – Ипатьеву и Лебедеву, которые не только впервые синтезировали полибутадиеновый каучук, но и предложили для “укрепления” каучука при превращении его в резину использовать в качестве наполнителя сажу.

Одновременно начинается “пластмассовый бум”. Вначале полимеры применяют в качестве заменителей фарфора или таких материалов, идущих на украшения, таких как янтарь, кораллы, перламутр. Затем обнаружилось, что полимеры, благодаря их низкой плотности, можно использовать для уменьшения веса различных конструкций и сооружений. Особенно эта тенденция усилилась при переходе к композиционным материалам, т.е. наполненным полимерами.

Химия и физика полимеров, объединенные в последние

годы термином “наука о полимерах”, стали в настоящее время самостоятельными разделами науки и достигли высокого уровня. Это способствовало развитию технологии полимеров и росту производства полимерных материалов, которые в настоящее время используются практически во всех областях жизнедеятельности человека.

Основной материал изложен в главах. В первой главе представлены особенности строения полимера и его формы. Во второй главе изучена кинетика окислительной полимеризации мономеров, взаимосвязь между параметрами синтеза и структурой полимера. В третьей главе представлена самосборка и самоорганизация наночастиц полианилина на подложках различной природы. Условия и параметры синтеза, определяющие самоорганизацию наночастиц полимера. В четвертой главе предложены свойства полимера. В пятой главе подробно рассмотрен механизм полимеризации с участием pH среды. Установлены оптимальные параметры синтеза полимера. В шестой главе показана связь степени допирования с молекулярной, поверхностной структурой и электрическими характеристиками полимера.

## СПИСОК ПРИНЯТЫХ СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ ВЕЛИЧИН

- ПП** – проводящий полимер
- ПАН** – полианилин
- Ан** – анилин
- ГХА** – гидрохлорид анилина
- КСК** – камфорасульфоновая кислота
- pH** – параметр кислотности среды
- М** – молярная концентрация
- [Ox]** – окислитель
- [An]** – мономер
- Mw** – молекулярная масса
- 1D** – одномерная структура
- 2D** – двумерная структура
- 3D** – трехмерная структура

## ВВЕДЕНИЕ

Химия проводящих полимеров (ПП) – стремительно развивающееся направление в последние годы. За развитие этого направления присуждались Нобелевские премии. Например, в 1999 г. премия присуждена Полю Де Жену за теорию жидких молекулярных кристаллов. Вручение в 2000 году премии американцу Аллану Хигеру и химикам Алану Макдиармиду (США), Хидеки Широкава (Япония) за вклад в изучение проводящих полимеров (ПП) с системой сопряженных связей – полиацетилен, полипиррол, полианилин [1], ознаменовало наступление новой эры в науке о полимерах. В разработке проводящих полимеров оказались задействованы органическая химия, катализ, электрохимия, координационная химия, химия твёрдого тела, оптика. Данные полимеры обладают комплексом уникальных свойств: их электропроводность в процессе допирования изменяется в пределах  $10^{-9}$ ÷ $10^3$  См/см, им присущ парамагнетизм (наличие неспаренных электронов в цепи полимера), электрохромизм и ряд других ценных свойств [2-5]. Это открывает широкую перспективу для создания разнообразных устройств и технологий на основе ПП. Уже сегодня существуют роботы, при создании которых активно используются ПП. В Линкопингском университете (Швеция) учёным удалось создать микроробот [4], размеры которого составляют 670×170×240 мкм, что позволяет ему и его аналогам функционировать в электропроводящих жидкостях организма, например, в крови. Изготовленные из полипиррола части устройств способны при протекании через них электротока сокращаться как мышцы. Эту способность исследовали учёные при конструировании руки микроробота, который может действовать в масштабе клетки. Такие роботы могут заменить собой лабораторию и выполнять анализы, находясь непосредственно в жидкостных средах человеческого организма. Это означает, что учёные вошли в так называемую стадию создания модельных устройств [8-14]. Химия ПП и их соединений даёт миру принципиально новые промышленные каталитические и оптоэлектронные системы – нанокомпозиты [14].

Среди проводящих полимеров полианилин (ПАН) выделяется широким спектром свойств, позволяющих использовать его в различных областях применения в составе разнообразных материалов и устройств, а также дешевизной и доступностью

мономера, простотой и разнообразием методов синтеза. Значительный интерес представляют исследования свойств самого ПАН, с другими компонентами различной природы. В совокупности вышеперечисленные факторы (глава 1-5) определяют возможности вариации в широких пределах свойств ПАН при использовании различных подложек в качестве матриц.

Наиболее важной формой ПАН, обладающей электропроводностью, является допированный эмеральдин [15]. Он получается непосредственно в результате окислительной полимеризации анилина в кислой среде пробел между словами необходим. Электропроводность соли эмеральдина, полученной при полимеризации анилина под действием персульфата аммония в среде соляной кислоты (методика, рекомендованная ИЮПАК [16]), составляет около 5 См/см. Депротонирование соли эмеральдина при воздействии на нее оснований, например, раствора аммиака, приводит к образованию неэлектропроводящего основания эмеральдина [16]. Процесс депротонирования является обратимым, и обработка основания эмеральдина протонными кислотами ведет к получению соли эмеральдина [17]. В ходе данной реакции в первую очередь протонируются иминные группы, так как они характеризуются более высоким значением  $pK_a$  ( $pK_a = 5,5$ ), чем аминные ( $pK_a = 2,5$ ) [17]. Протонирование аминных групп возможно в сильнокислых средах. Так при  $pH=0$  ПАН содержит около 14% протонированных аминных групп и 32% иминных групп [17]. В ранней работе [18] показано, что при обработке раствора основания эмеральдина в муравьиной кислоте сильными окислителями, такими как хромовая кислота или персульфат аммония, и последующем депротонировании можно получить основание пернигранилина. При этом авторам не удалось выделить вещество в индивидуальном виде ввиду его нестабильности при высушивании. Одна из первых удачных попыток получения основания пернигранилина в виде порошка или пленки описана в работе [19] в смеси N-метилпирролидона и ледяной уксусной кислоты. При взаимодействии основания пернигранилина с протонными кислотами получается соответствующая соль, неустойчивая к гидролизу [20]. Однако, при использовании определенных условий, в частности, в среде гидрофобных ионных жидкостей [21], показано, что стабилизация данной соли возможна. При взаимодействии основания эмеральдина с восстановителями,

8



например, с фенилгидразином [18] или аскорбиновой кислотой [22], образуется основание лейкоэмеральдина, неустойчивое к окислению на воздухе [14]. При взаимодействии с протонными кислотами лейкоэмеральдин образует соли [14].

Основной целью работы было изучение влияния концентрации компонентов на кинетику процессов синтеза полианилина, а также на его структуру и свойства. Кроме того, были исследованы возможности практического использования систем полианилина, полученных химическим методом синтеза.

Возможность ПАН вступать в кислотно-основные и окислительно-восстановительные реакции, протекающие с изменением его электронного спектра поглощения и электрохимических свойств, лежат в основе его применения в сенсорных системах различного типа. Одним из перспективных направлений является создание сенсоров для определения аскорбиновой кислоты в растворе ввиду того, что классические методы ее определения, основанные на окислительно-восстановительном титровании, обладают низкой чувствительностью.

# ГЛАВА 1

## ПОЛИАНИЛИН: СТРУКТУРА, ФОРМЫ И ИХ СВОЙСТВА

Полианилин (ПАН) представитель класса органических высокомолекулярных полупроводников - электропроводящих полимеров. Полимер находит применение в области экранирование электромагнитного излучения, защиты металлов от коррозии, в медицине и катализе. На основе ПАН разрабатываются различные электронные устройства: датчики, актюаторы, топливные и энергосберегающие элементы, солнечные батареи и электрохромные компаунды [23-27]. В перечисленных устройствах ПАН используется в виде тонкого слоя на подложке. Толщины слоев находятся в диапазоне субмикронных и наноразмеров. В зависимости от типа устройства слой органического полупроводника должен сочетаться с различными материалами и иметь разную морфологию. Так детектирующие слои сенсоров и носители катализаторов должны иметь развитую высокопроникающую структуру с большой площадью удельной поверхности. Напротив, для применения в электрохромных устройствах или светодиодах необходимые плотные и однородные слои строго регламентированной толщины. Для обеспечения оптимальной работы электронных устройств актуальные разработки специальных технологий нанесения полимерных слоев с контролируемой толщиной и заданной морфологией на различные типы подложек. Это задача сложная, поскольку ПАН, как и другие электропроводящие полимеры, относится к категории неперерабатывающих материалов. Полимер не плавится и поэтому традиционные технологии нанесения слоев из расплава или раствора для него неприменимы. В настоящее время пленки полимера получают с использованием коллоидных форм ПАН. Серьезными недостатками применения коллоидов ограниченное число полученных на данный момент коллоидов электропроводящей формы ПАН; необходимость использования «неудобных» растворителей. Создание новых электронных устройств и их миниатюризация требует получения новых наноструктурированных материалов. За последние десятилетия электроника сделала огромный скачок вперед, и теперь буквально пронизывает все сферы человеческой деятельности. Тем не менее, в настоящее время существует потребность в новых материалах для создания новых видов электронных устройств, отличающихся низкой плотностью, гибкостью, малой себестоимостью и отсутствием токсичности. Электронные устройства на основе этих материалов могут служить идентификационными

метками в супермаркетах, могут быть «встроены» в одежду или нанесены на кожу. В основе таких устройств лежит новый класс полупроводниковых материалов, так называемых молекулярных или органических полупроводников, включающих в себя как низкомолекулярные органические соединения, так и полимеры.

Электронная проводимость возникает в органических материалах благодаря наличию  $\pi$ -сопряженных электронных связей в молекуле и регулярной организации таких молекул в макроскопическом образце. Точно также как неорганические полупроводники органические материалы обратимо и контролируемо меняют свойства при термическом и световом воздействии или под действием слабых электрических полей. Это означает, что они способны играть роль триггера - основного функционального элемента электроники [24]. ПАН представитель класса органических высокомолекулярных полупроводников - электропроводящих полимеров. Макромолекулы ПАН формируют систему полисопряжения в результате четкого чередования бензольных колец и атомов азота, находящихся в полимерной цепи. Поляроны вводят в полимер путем его химического или электрохимического окисления. Делокализация носителей заряда и повышения электропроводности происходит в результате стабилизации полярона сильными кислотами. В зависимости от состояния окисления и степени допирования кислотами ПАН может существовать в разных формах, связанных обратимыми переходами:

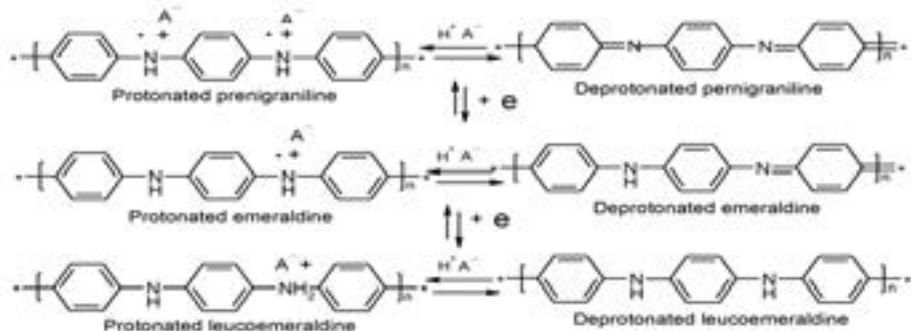


Рис. 1.1. Полианилин в различных условиях окисления ( $\text{H}^+$   $\text{A}^-$  – молекула кислоты) [26]

В случае протекания синтеза ПАН из соли анилина (гидрохлорид анилина) возможны реакции кислотно-основного допирования/дедопирования по стадиям в зависимости от природы окислителя, рН среды и других факторов в молекуле синтезируемого ПАН причем могут находиться любые из следующих звеньев:

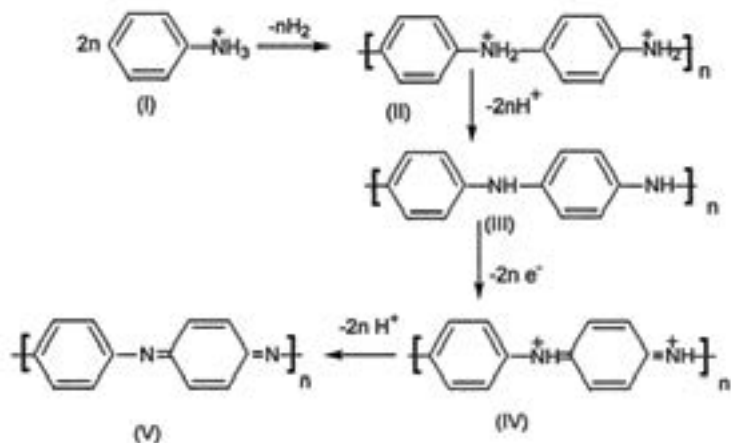


Рис. 1.2. Цепь превращений ПАН: I — соль анилина; II — солевая форма; III — основание ПАН; IV — ПАН в заряженном состоянии; V — ПАН в не заряженном состоянии [28]

Ширина запрещенной зоны ПАН контролируемо изменяется в диапазоне от 0,7 эВ до 4,0 эВ [7]. Одновременно в широком диапазоне изменяются электропроводность полимера его оптические, магнитные и поверхностные свойства (Таблица 1.1).

Свойства	Допированный эмеральдин	Недопированный эмеральдин	Лейко эмеральдин
Электропроводность, См/см	$10^0 - 10^2$	$10^{-8} - 10^{-10}$	$<10^{-8}$
Концентрация поляронов, Спин/г	$10^{19} - 10^{20}$	$10^{16}$	$10^{16}$
Поглощение в оптическом спектре ( $\lambda_{\text{макс}}$ нм)	400; >800	380; 600	380

Таблица 1.1 - Свойства форм полианилина [29]

В зависимости от типа устройства слой органического полупроводника должен находиться в контакте с различными материалами и иметь разную морфологию. Так, использование ПАН в качестве детектирующего элемента сенсора требует создания рыхлых и хорошо пропускающих для аналита слоев с высокой площадью удельной поверхности. Развитая поверхность дает возможность повысить чувствительность устройства, а

небольшая толщина и высокая проницаемость слоя обеспечивает быстрое установление равновесия и высокую скорость измерений. Напротив, для применения в электрохромных устройствах или светодиодах (как слой инжектируется «дыры») необходимы плотные и однородные слои ПАН. Причем толщина слоя должна находиться в строго регламентированном диапазоне, например, 80-100 нм для электрохромных устройств, обеспечит оптимальное поглощение солнечной энергии различных устройствах слои ПАН должны сочетаться с различными подложками: изолирующими или электропроводящими, имеющих различные химические и поверхностные свойства. Приведенные примеры показывают, что для обеспечения оптимальной работы электронных устройств необходима разработка специальных технологий нанесения полимерных слоев определенной толщины с разнообразной морфологией на различные типы подложек.

## ГЛАВА 2

### КИНЕТИКА ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ И МОРФОЛОГИЯ ПРОДУКТОВ РЕАКЦИИ

В настоящее время потенциал метода «in-situ» полимеризации еще не раскрыт, поскольку причины формирования тонких слоев полимера в процессе синтеза до конца не изучены. Проведено исследование формирования полимерного слоя на подложке в ходе «in-situ» полимеризации. Суммарный процесс «in-situ» полимеризации можно представить уравнением на рис. 2.1:

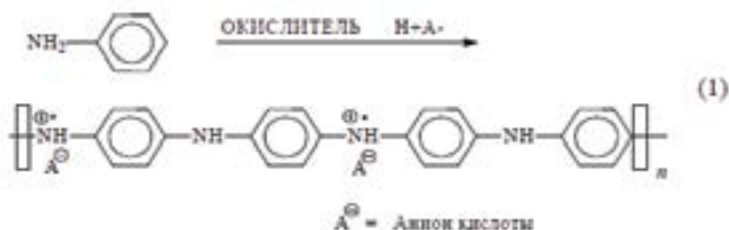


Рис. 2.1. Полимеризация анилина

Толщина полимерного слоя на оптически прозрачной подложке определялась спектральным методом (по интенсивности поглощения  $\lambda=400$  нм) с использованием градуировочной зависимости [31]. Исследование проводилось в различных условиях, когда менялся один из трех параметров синтеза: окислитель, pH реакционной среды или концентрация исходных компонентов. При этом соотношение концентраций реагентов  $[Ox]/[An]=2,5$  и начальная температура синтеза  $20^\circ\text{C}$  оставались постоянными. В качестве подложек использованы гладкие стекла, кремний, пленка полиэтилентерепфталата (ПЭТ) и ПЭТ с напыленным слоем золота. Условия «in-situ» полимеризации представлены в таблице 2.1.

Метод	Окислитель	Начальное, pH	Исходная концентрация анилина, моль/л
1	AgNO <sub>3</sub>	> 7	0,2
2	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	< 2	0,2
3	AgNO <sub>3</sub>	< 2	0,2
4	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	< 2	0,001
5	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	4-7	0,2

Таблица 2.1 Исходные условия полимеризации [32]

Примечание: Окислительный потенциал  $\text{AgNO}_3$  (0,8 В),  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  (2,01 В)

Метод 1. Окисления анилина при  $\text{pH} > 7$  под действием и сильного, и слабого окислителя протекает как монотонный одностадийный процесс. Реакция начинается моментально, а скорость убывает по экспоненте в соответствии с расходом реагентов (рис.2.2). Продукты, получаемые на различных стадиях синтеза, идентичные по своим свойствам. Оптические спектры продуктов (рис.2.2 вставка) представляют собой набор перекрывающихся широких полос в диапазоне 350-550 нм. Продукты имеют или аморфную морфологию, или формируют частицы дендроидной структуры.

Слои, образованные в процессе синтеза, однородны по толщине, имеют низкую электропроводность ( $< 10^{-8}$  См/см) и слабую адгезию к поверхности носителя.

Методы 2-5. При повышении кислотности среды до  $\text{pH} = 2,0$  полимеризация анилина резко меняется. Характер изменения  $\text{pH}$  и температуры по ходу синтеза (рис. 2.3) показывает, что реакция разбивается на две стадии: начальную, медленную и дальнейшую мимолетную, экзотермичную. Продукты первой и второй стадии различаются. Спектры поглощения слоев начальной стадии имеют слабый одиночный пик с максимумом при 420 нм (рис. 2.3б). Электропроводность слоя  $10^{-8} - 10^{-10}$  См/см. Характерный спектр электропроводящей изумрудно-зеленой формы ПАА: поглощение в интервале длин волн 300-400 нм, обусловленное  $\pi-\pi^*$  - переходом бензольных колец с широкой интенсивной полосой  $\lambda_{\text{max}} \sim 800$  нм, связанной с поглощением положительных поляронов [24].

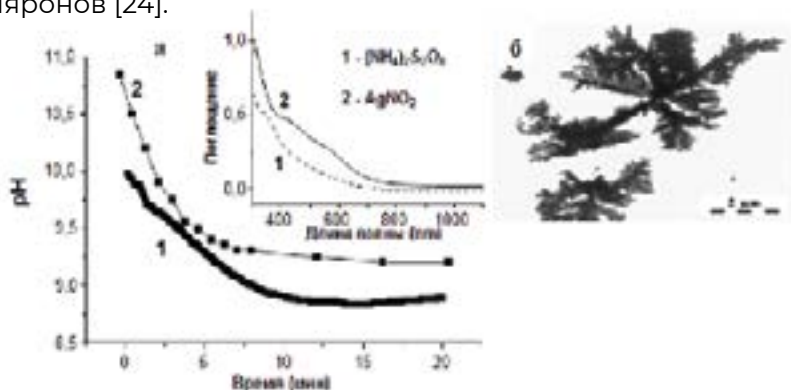


Рис. 2.2. а)  $\text{pH}$  кривые окисления анилина под действием персульфата и азотнокислого серебра в растворе аммиака; б) морфология продуктов синтеза [32]

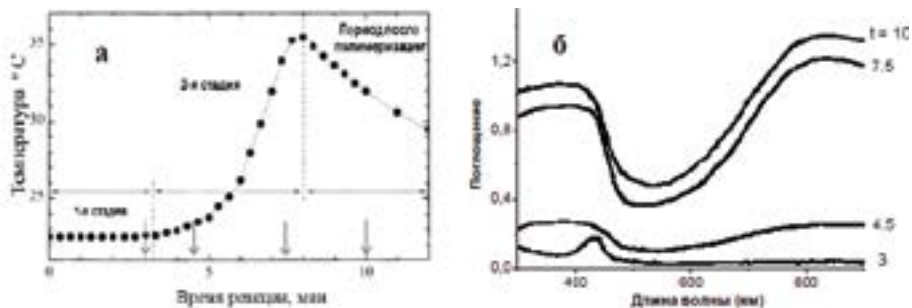


Рис. 2.3. а) Окисление анилина по методу 2, б) Спектры поглощения слоев, полученных на стекле на момент времени  $t$  (указано стрелками). Метод 2 [32]

Электропроводность слоев  $10^{-2}$ - $10$  См/см, что также свидетельствует, что слои образованы проводящей формой ПАН. Адгезия слоев к подложкам высокая. В течение второй стадии толщина слоя ПАН на подложке растет. Так толщины слоев, полученных методом 2, на второй стадии увеличиваются от 20 нм до 230 нм. при этом сопротивление слоя снижается скачком при переходе от первой ко второй стадии и далее почти не меняется (рис.2.4).

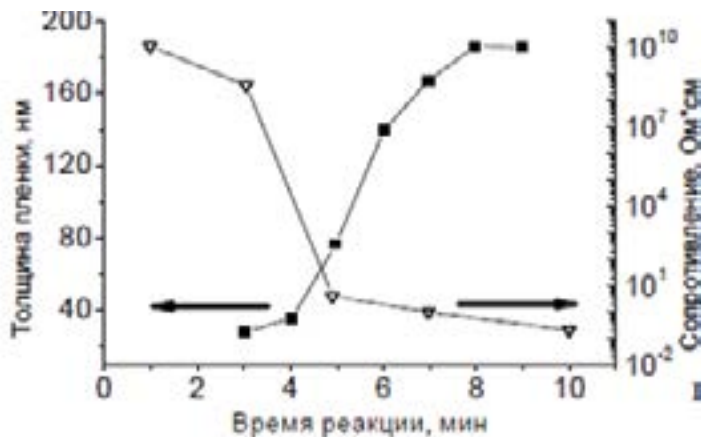


Рис. 2.4. Толщина полимерного слоя и его сопротивление в процессе «in-situ» полимеризации. Метод 2 [32]

Несмотря на подобный двух-стадийный процесс полимеризации и идентичные свойства продуктов реакции, морфология слоев, получаемых методами 2-5, принципиально отличается. Слои, полученные методом 2, образованы частицами



сферической 3D формы, тогда как все остальные пленки сформированы одномерными частицами 1D.

Электронномикроскопические изображения (рис. 2.5) демонстрируют этапы образования слоя 3D (метод 2). На начальной стадии подложка покрывается непроводящим островковым слоем (рис. 2.5 а). В начале второй стадии формируется сплошной структурированный слой, состоящий из полимерных электропроводящих сфер, организованных в квазисферические кластеры размером 20-30 нм (рис.2.5 б). Далее размер кластеров возрастает до размера 200-250 нм за счет роста сфер от нескольких нанометров до 30-50 нм (рис. 2.5 в).

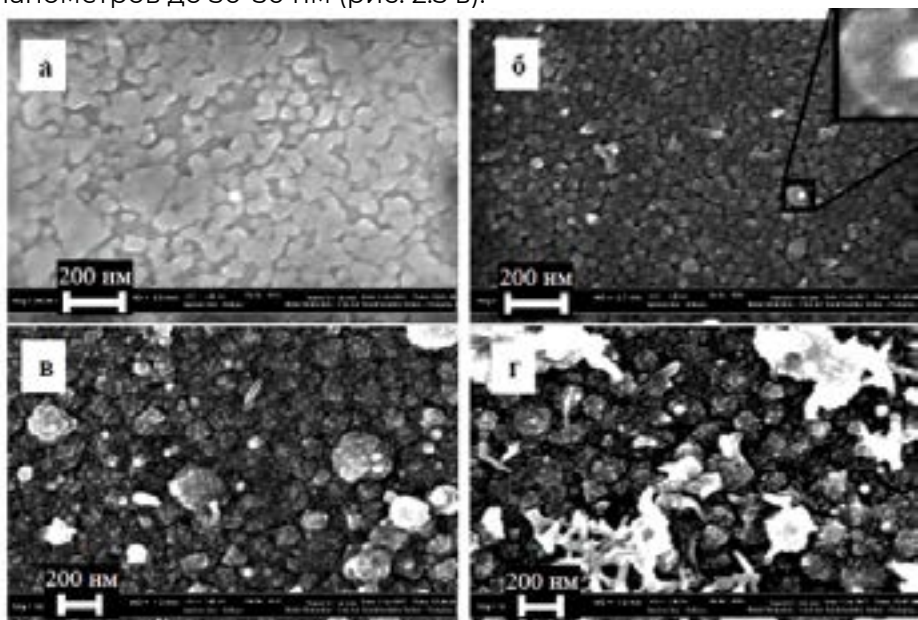


Рис. 2.5. Морфология слоев ПАН, полученных методом 2 на различных этапах синтеза: а) 3 мин, б) 4,5 мин, в) 7,5 мин, г) 10 мин [33]

Слои ПАН 3D морфологии, получаемые на второй стадии, представляют собой сплошное однородное покрытие, состоящее из плотноупакованных сфер. Такие слои имеют электропроводность 1-100 См/см и высокую адгезию к подложке. Такие слои имеют электропроводность  $10^1$ - $10^2$  См/см и высокую адгезию к подложке. Методами 3-5 формируются слои с одномерной морфологией частиц, однако организованы они по-разному. По методу 3 на начальной стадии образуются отдельные

короткие частицы (рис.2.6), в другом подложка покрывается сплошной электропроводящей пленкой эмеральдиновой формы ПАН, состоящий из волокон, ориентированных перпендикулярно поверхности носителя  $1D\perp$  (рис.2.6б). Диаметр волокон зависит от концентрации реагентов и составляет 10-50 нм.

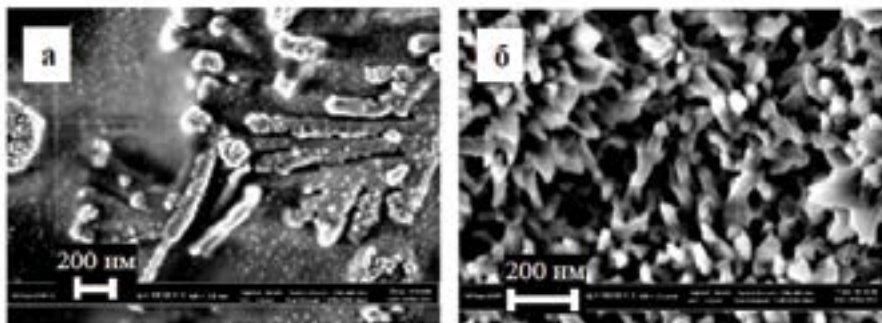


Рис. 2.6. а) Продукты начальной стадии [32] б) пленка ПАН  $1D\perp$  структуры (Метод 3) [33]

За методом 4 поверхность покрыта сеткой волокон, ориентированных в плоскости подложки ( $1D\parallel$ ) (рис.2.7). Диаметр волокон от 10 до 50 нм, а длина десятки микрон. Методом 5 на подложке формируется сплошной слой ПАН, состоящий из нанопалочек, а также частиц в виде нанотрубок с четково выраженной внутренней полостью (рис. 2.7б).

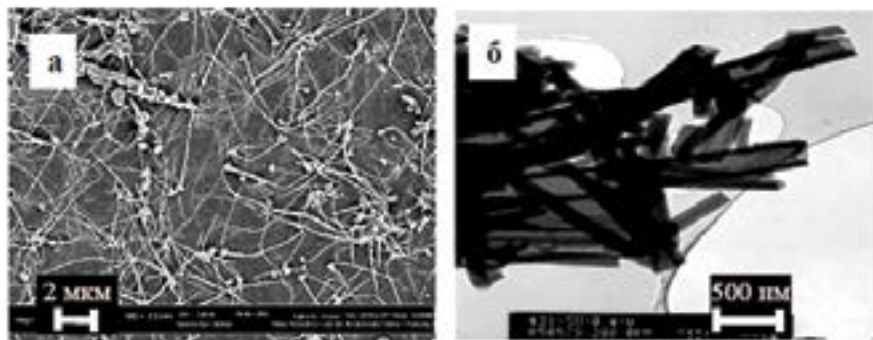


Рис. 2.7. а) структурный слой ПАН ( $1D\parallel$ ) (Метод 4) ; б) пленка на основе нанотрубок ПАН (Метод 5) [33]

Таким образом, сегодня развиваются альтернативные технологии получения слоев электропроводящего полимера. Для формирования слоя используется метод «in-situ» полимеризация,

что позволяет синтезировать полимерную пленку на поверхности носителя непосредственно в ходе синтеза полимера путем окислительной полимеризации анилина. Рост тонких слоев ПАН происходит при погружении носителя в полимеризационную среду, или при нанесении полимеризационного состава на поверхность подложки. «In-situ» полимеризация включает в себя два взаимосвязанных процесса: химический - это рост макромолекул ПАН и физический - самосборка растущих цепей в сложные надмолекулярные структуры. В результате на подложке формируется определенным образом упорядоченный слой электропроводящего полимера прочно сорбированного на поверхности. Несомненный интерес представляет управление процессами формирования полимерного слоя путем изменения параметров «in-situ» полимеризации.

## **ГЛАВА 3**

### **УПРАВЛЯЕМАЯ САМОСБОРКА И САМООРГАНИЗАЦИЯ ПОЛИМЕРНЫХ СЛОЕВ НА ПОДЛОЖКЕ**

В зависимости от условий проведения «in-situ» полимеризация представляет собой одно или двух-стадийный процесс. Показано, что на начальной стадии формируются олигомеры анилина циклической ароматической структуры, отличается от строения линейного полиспряженного цепи [34-36]. Полимеры нерастворимые в среде склонны к адсорбции, агломерации и формируют различные типы агрегатов как в объеме полимеризационной фазы, так и на поверхностях, контактирующих с ней. Это приводит к превращению гомогенной реакции «in-situ» полимеризации в гетерофазных процессах и является первопричиной самоорганизации полимерных цепей в надмолекулярные структуры. Полисопряжения цепи, которыми «прорастают» олигомеры на второй стадии реакции, формируются в гетерофазных условиях.

Самосборка надмолекулярных структур ПАН, начинается агломерацией олигомеров, закрепляется образованием водородных связей между цепями, растущими в непосредственной близости. Результатом «in-situ» полимеризации является полимер, собранный из частиц, морфологию которых уже невозможно перестроить. В тоже время, вид сборки полимерных цепей чрезвычайно важен, поскольку именно упаковка макромолекул определяет параметры межцепного транспорта носителей заряда и уровень электропроводности ПАН, а также его плотность, проницаемость и ряд поверхностных свойств материала. Проведенные исследования показали, что изменение продолжительности начальной стадии «in-situ» полимеризации, где происходит накопление и самоорганизация циклических олигомеров анилина, позволяет управлять морфологией полимера [37]. Процессы самосборки могут контролироваться условиями полимеризации, их изменение в корне меняет структуру полимерных частиц. В условиях короткой начальной стадии, морфология ПАН контролируется кинетическим фактором. Образующиеся циклические олигомеры быстро прорастают полимерными цепями. Это препятствует термодинамически выгодной регулярной сборке и вызывает хаотическую агломерацию олигомеров в кластеры сферической формы [38]. Прорастания таких заготовок полимерными цепями приводит к образованию полимерной частицы сферической формы. В условиях короткой начальной стадии и осадок ПАН и его слоя на поверхности подложки

собранны из частиц трехмерной сферической морфологии (рис.3.1 а). Микроструктура слоев показывает, что полимерные сферы имеют узкое распределение по размерам и могут агрегировать в большие частицы квазисферической формы - гранулы [39].

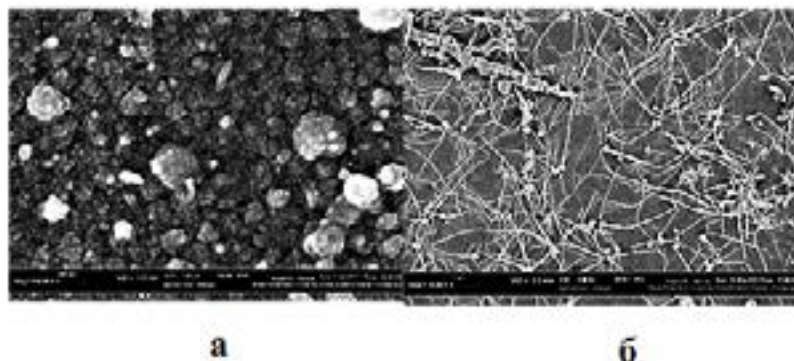
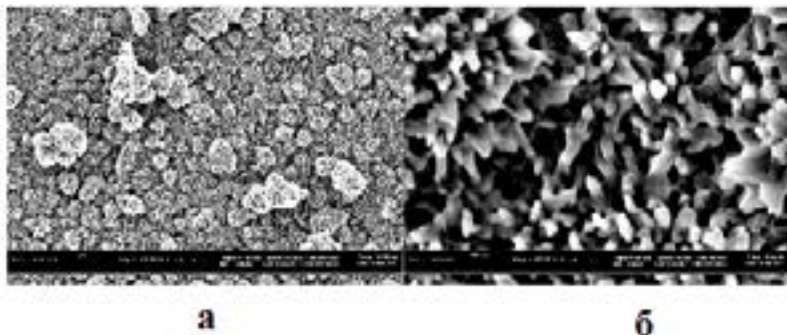


Рис. 3.1. Структура ПАН а) сферы б) волокна [39]

Увеличение продолжительности начальной стадии приводит к изменению морфологии ПАН, что связано с изменением самоорганизации олигомеров анилина. Сферическая морфология частиц становится одномерной: полимер растет в виде нановолокон и нанотрубок. Это объясняется тем, что в условиях длительной начальной стадии, где прорастание олигомеров полимерными цепями заторможено, реализуется наиболее энергетически выгодный вариант сборки с участием плоских ароматических колец. Стимулировать рост одномерных частиц можно путем изменения ряда параметров синтеза, например, концентрации реагентов, окислителя или pH реакционной среды. Различные варианты влияния приводят к увеличению начальной стадии «in-situ» полимеризации и получению пленок, собранных с одномерных частиц. Однако такие пленки могут иметь самую разнообразную структуру. Так при уменьшении концентрации реагентов, то есть разведении реакционной смеси, на подложке формируется слой, представляющий собой сетку волокон, стелющихся по поверхности. Волокна ориентированы хаотично и оставляют открытой значительную часть поверхности подложки. Использование слабых окислителей при высоких концентрациях реагентов позволяет получать сплошные покрытия, организованные из нановолокон. Здесь одномерные частицы диаметром менее 100 нм ориентированы, как правило, по нормали к плоскости поверхности подложки и пленка по структуре напоминает травяной газон [40] (рис.3.2 б.).

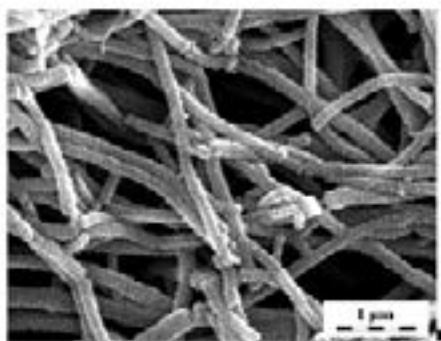


**а**

**б**

Рис. 3.2. Морфология пленок ПАН на поверхности стекла [40]

Другой тип одномерной морфологии реализуется при высоких концентрациях реагентов, но в условиях пониженной кислотности (рис.3.3 и 3.4). Здесь частицы ПАН представляют собой нанотрубки диаметром от 100 нм до 300 нм и длиной несколько микрон (рис. 3.3 а, б.). Внутренняя полость трубок колеблется от 100 нм до 300 нм, то есть определенная доля частиц представляет собой нановолокна (рис.3.3б). Показательно, что радиальные размеры волокон и труб закономерно изменяются в зависимости от концентрационного состава и температуры «in-situ» полимеризации: увеличиваются с ростом концентрации и понижением температуры синтеза. При этом для ПАН, полученного в ходе одного эксперимента, толщина стенок труб всегда равна радиусу волокон. Это указывает на радиальный принцип роста частиц, когда полимерные цепи, формирующие стенку трубки, растут перпендикулярно ее оси.



**а**



**б**

Рис. 3.3. Нанотрубчатая структура ПАН [33]

В условиях «in-situ» полимеризации, когда рост полимерных цепей подавляется, процесс становится одностадийным, реализуется только начальная стадия формирования и накопления олигомеров анилина. В зависимости от условий реакции

нерастворимые олигомеры могут образовывать аморфные агрегаты, или формировать частицы сложной иерархической структуры (рис.3.4 а, б.)

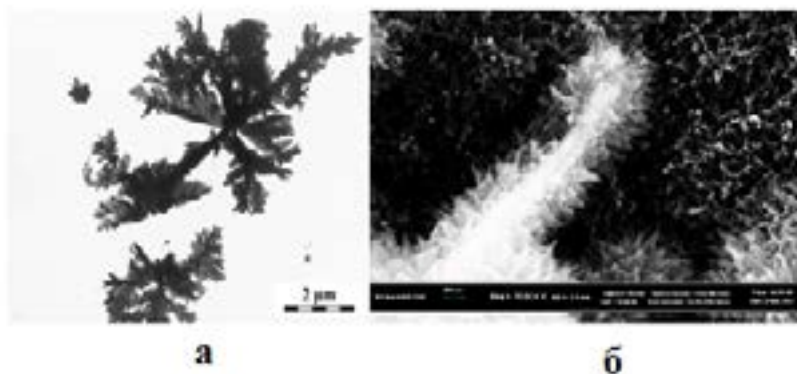


Рис.3.4. Дендримерные частицы осадка на подложке: а) просвечивающая б) сканирующая микроскопия [32]

Образование частиц дендритной формы указывает на то, что самосборка осуществляется в соответствии с принципами диффузионно-лимитирующей агрегации [41-42]. Наиболее плотные и однородные пленки ПАН формируют частицы сферической структуры. Как правило, полимерные сферы, даже на поверхности подложки, бывают собраны в крупные агрегаты квазисферической формы - гранулы. Пленка ПАН представляет собой монослой плотноупакованных гранул. Размер гранул, а, следовательно, и толщину полимерного покрытия можно менять, регулируя концентрационный и температурный режим «in-situ» полимеризации, а также ее продолжительность. Прерывая «in-situ» полимеризацию на разных этапах стадии роста полимерных цепей можно получать сплошные полимерные покрытия с толщиной в диапазоне от 30 нм до 350 нм. На рис. 3.5 представлен сплошной гранулярный слой ПАН на стекле толщиной 40 нм. Путем варьирования концентраций реагентов и температуры возможно формирование «островковых» гранулярных покрытий с различным размером «островков» и наличием или отсутствием перколяционных путей между ними. В тоже время методом «in-situ» полимеризации могут быть выращены аномально толстые однородные пленки ПАН. На некоторых подложках толщина пленки может достигать полутора микрон.

Слои волокнистой структуры менее однородны, однако размер волокон можно контролировать. Как правило в условиях низких концентраций реагентов формируется очень тонкое и несплошное



покрытие, а при высоких концентрациях реагентов, формируются слои толщиной 350 нм. Активным параметром, оказывающим сильное влияние на толщину формирующегося слоя, является температура синтеза. Снижение температуры на  $10^{\circ}$  приводит к повышению толщины пленочного покрытия в среднем на 30 нм. Но это утверждение может быть дискуссионным относительно ведущих полимерных пленок или покрытий.

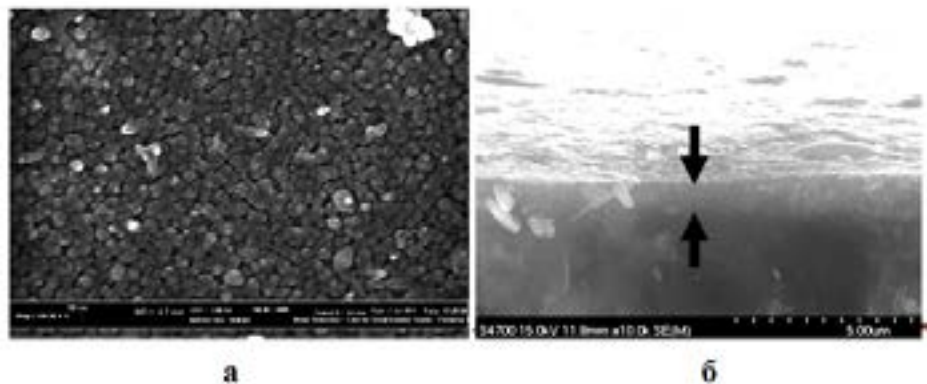


Рис. 3.5. Сплошные полимерные слои ПАН на стекле толщиной 40 нм а) и торец слома полимерного сэндвича: слой ПАН толщиной 1,5 мкм на полимерном носителе б) сканирующая электронная микроскопия [39]

Образование частиц дендритной формы указывает на то, что самосборка осуществляется в соответствии с принципами диффузионно-лимитирующей агрегации [41-42]. Наиболее плотные и однородные пленки ПАН формируют частицы сферической структуры. Как правило, полимерные сферы, даже на поверхности подложки, бывают собраны в крупные агрегаты квазисферической формы - гранулы. Пленка ПАН представляет собой монослой плотноупакованных гранул. Размер гранул, а, следовательно, и толщину полимерного покрытия можно менять, регулируя концентрационный и температурный режим «in-situ» полимеризации, а также ее продолжительность. Прерывая «in situ» полимеризацию на разных этапах стадии роста полимерных цепей можно получать сплошные полимерные покрытия с толщиной в диапазоне от 30 нм до 350 нм. На рис. 3.6 представлен сплошной гранулярный слой ПАН на стекле толщиной 40 нм. Путем варьирования концентраций реагентов и температуры возможно формирование «островковых» гранулярных покрытий с различным размером «островков» и наличием или отсутствием



перколяционного путей между ними. В тоже время методом «in situ» полимеризации могут быть выращены аномально толстые однородные пленки ПАН. На некоторых подложках толщина пленки может достигать полутора микрон.

Слои волокнистой структуры менее однородны, однако размер волокон можно контролировать. Как правило в условиях низких концентраций реагентов формируется очень тонкое и несплошное покрытие, а при высоких концентрациях реагентов, формируются слои толщиной 350 нм. Активным параметром, оказывающим сильное влияние на толщину формирующегося слоя, является температура синтеза. Снижение температуры на  $10^{\circ}$  приводит к повышению толщины пленочного покрытия в среднем на 30 нм. Но это утверждение может быть дискуссионным относительно ведущих полимерных пленок или покрытий.

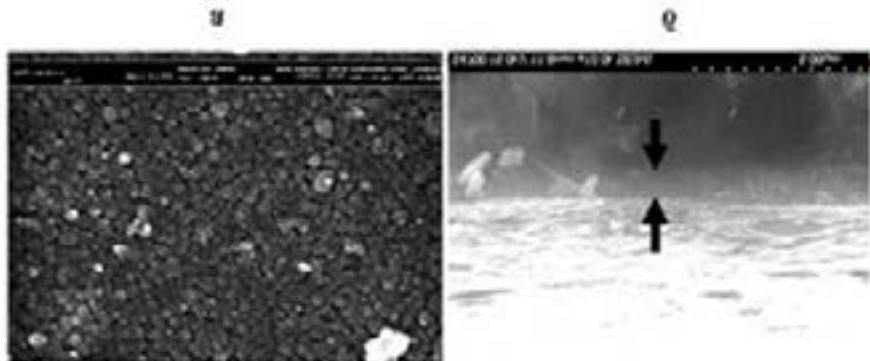


Рис. 3.6. Сплошные полимерные слои ПАН на стекле толщиной 40 нм а) и торец слома полимерного сэндвича: слой ПАН толщиной 1,5 мкм на полимерном носителе б) сканирующая электронная микроскопия [39]

Например, Nakata и др. изучали влияние температуры синтеза пленок полипиролла в пределах от  $10$  до  $-5^{\circ}$  C с использованием хлорида железа (III) в качестве окислителя. Установлено, что при переходе к низким температурам толщина пленок уменьшается от 200 до 30 мкм, а  $\sigma$  увеличивается от 2 до 10 См/см. Авторы объясняют при низкой температуре синтеза диффузия мономера с органической в водную фазу замедляется это приводит к образованию пленок с максимальной плотностью и минимальной толщиной с увеличением проводимости одновременно.

## ГЛАВА 4

### СВОЙСТВА ПОЛИМЕРА РАЗЛИЧНОЙ МОРФОЛОГИИ

Свойства различных форм ПАН типичные для наиболее известной морфологии полимера приведены в [7, 11]. Они изучены на образцах порошкообразного полимера, включая и структурированное состояние.

В публикациях часто сопоставляются свойства пленок ПАН разной морфологии, когда пленки ПАН находятся в средней степени окисления – эмеральдиновой форме и допированной сильной неорганической кислотой (серной). Оптические спектры поглощения ПАН в эмеральдиновой электропроводящей форме гранулярной и волокнистой морфологии на стекле представлены нарис. 4.1. Они мало отличаются: оба спектра содержат интенсивные и широкие полосы поглощения в диапазоне 300-450 нм ( $\pi$ ,  $\pi^*$ -электронные переходы бензольных колец с N- заместителем в окисленном и неокисленном состоянии) и широкую полосу поглощения носителя заряда ПАН с максимумом 830 нм. В тоже время, олигомеры анилина, формирующие иерархические дендроидные структуры имеют другие спектральные характеристики. Они поглощают только в диапазоне <500 нм и не содержат полосы поглощения носителя заряда [41, 43].

Электропроводность сплошных пленок ПАН гранулярной структуры составляет 1-10 См/см и слабо зависит от толщины пленочного покрытия. Электропроводность пленок волокнистой морфологии на 2-4 порядка ниже. Это объясняется их более рыхлой структурой.

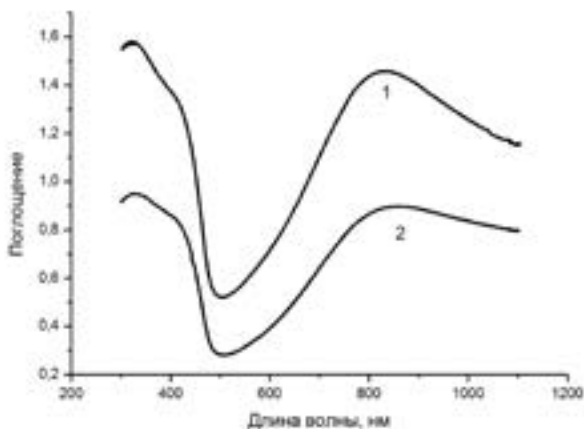


Рис. 4.1. Спектры поглощения пленок ПАН волокнистой (1) и гранулярной (2) структуры в видимом диапазоне [32]

Удельная площадь поверхности гранулярного ПАН (полученная методом ВЕТ-анализа для порошка полимера) составляет 30-40 м<sup>2</sup>/г [28-29]. В тоже время, удельная площадь поверхности ПАН волокнистой морфологии может достигать сотен м<sup>2</sup>/г. Соответственно, пористость волокнистого полимера также значительно выше, чем гранулярного.

Пленки ПАН допированного сильными неорганическими кислотами, как волокнистой, так и гранулярной структуры, хорошо смачиваются водой. Они гидрофильные и имеют контактный угол смачивания меньше 60°. Наибольшее влияние на параметры фильности ПАН предоставляет природа допанта. Замена допанта может приводить к изменению контактного угла смачивания в диапазоне от 0 до 130° [32].

Окислительно-восстановительные и кислотно-основные переходы между формами ПАН (схема рис. 1.1 и 1.2), а также быстрое и обратимое установления равновесия позволяют конструировать на базе полимера различные типы сенсоров. Это биохимическая диагностика (ДНК, витамин С, глюкоза), сенсоры ядовитых и наркотических препаратов (гидразина), а также сенсоры токсичных и взрывоопасных газов (водород, аммиак, оксиды азота и углерода). В отличие от применяемых в настоящее время металлооксидных сенсоров, сенсоры на основе электропроводящего полимера просты по конструкции и дешевле. Они работают в широком диапазоне температур (0 + 80 °С), включая и комнатную, не требуя термостатирования, а отклик на аналит достигается за короткий промежуток времени. Регистрация отчета возможна с помощью различных методов: оптической спектроскопии, люминесценции, кондуктометрии, импеданса [43].

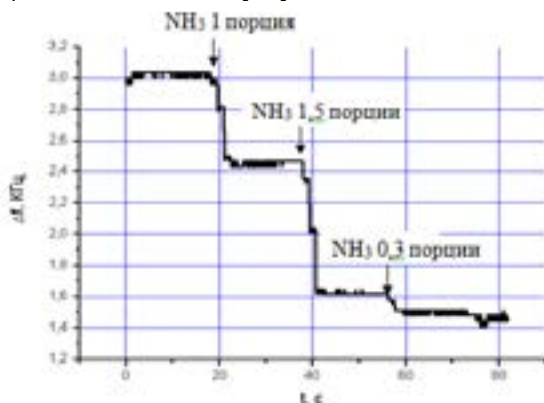


Рис. 4.2. Отклик сенсора на введение паров аммиака [43]

В работе запатентованный [43] метод детектирования,

основанный на изменении магнитных характеристик ПАН под действием аналита. Он основан на том, что в процессе протонирования-депротонирования эмеральдиновой формы ПАН, одновременно с изменением спектральных, электропроводящих, диэлектрических свойств ПАН происходит изменение его магнитных свойств. Содержание неспаренных спинов обратимо изменяется в диапазоне  $10^{16}$  -  $10^{20}$  спин/г, что приводит к изменению магнитной проницаемости материала. Серия детектирующих композиционных материалов на основе ПАН была изготовлена методом «in-situ» полимеризации. Композит представлял собой пористую матрицу, или сыпучий тонкодисперсный материал, поверхность которого покрыта слоем ПАН волокнистой структуры. В качестве подложек ПАН были использованы, вспененные полимерные материалы, губки, древесные опилки, активированный уголь. Полимер сорбированный на подложке находился в эмеральдиновой форме, и его содержание в составе композита не превышало 30 мас.%. Детектирующий композит помещался в катушку индуктивности и служил своеобразным сердечником катушки. Катушка, в свою очередь, была элементом контура высокочастотного генератора. Проходя через катушку анализируемый газ (аммиак) взаимодействовал с ПАН и снижал его магнитную проницаемость, что регистрировалось как снижение частоты генератора. На рис. 4.2. представлен отклик макета сенсора на дозированные порции паров аммиака при нормальных условиях. Видно, что отклик в виде ступеньки на частотной зависимости появляется практически мгновенно после введения аналита. Большей порции аналита соответствует пропорционально больший отклик, при этом дрейф показаний отсутствует. После проведения измерений детектирующий материал обратимо регенерируется путем обработки парами соляной кислоты и снова готов к работе.

## ГЛАВА 5

### УСЛОВИЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ АНИЛИНА

Окислительная полимеризация часто рассматривается как своего рода поликонденсация [40-44]. Тем не менее, это не всегда так. Формирование цепи может происходить двумя путями: Первый - рекомбинация катионов радикалов.

Второй способ рост цепи принадлежит электрофильному замещению (рис. 5.1). В случае анилина, окисленная азотсодержащая структура атакует фенильное кольцо другой молекулы анилина и заменяет один протон кольца по схеме:

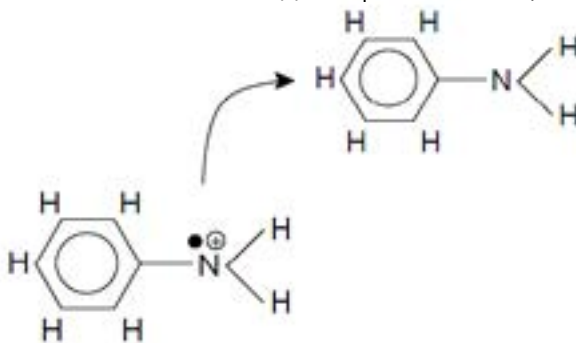


Рис. 5.1. Реакция электрофильного замещения

При электрофильном замещении оба варианта (поликонденсации и цепной рост) возможны. В ходе поликонденсации, фрагменты с любой молекулярной массой могут реагировать друг с другом. Поэтому, мономер превращается в низкомолекулярный олигомер, хотя и существуют высокомолекулярные фракции. Молекулярно-массовое распределение наблюдается в процессах с ростом цепи. Wei выделил полимеризацию анилина в особый тип активно-цепной процесс (Рис.5.2). Рост цепи включает в себя повторяющиеся акт активация / деактивация полимерной структуры:

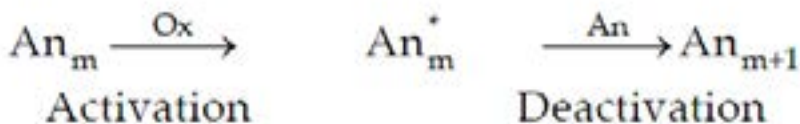


Рис.5.2. Механизм роста цепи полимера по Wei [44]

В состоянии покоя полимерная цепь активируется окислителем (для формирования  $\text{An}_m^*$ ), с добавлением молекулы анилина

получается новая цепь с более высокой молекулярной массой ( $An_m+1$ ), в отличие от других типов полимеризации с ростом цепи (например, радикальный процесс, в котором окислитель частично берет участие в процессе образуется начальный радикал), окислительная полимеризация требует большое количество окислителя. Здесь окислитель на каждом этапе присоединяет мономеры, и концентрация окислителя должна быть сравнима с концентрацией мономера. Окислитель «работает» в течение полимеризации и не принимает участие в окислительно-восстановительных взаимодействиях, пока молекула мономера входит в полимерную цепь.

### **Влияние pH полимеризации анилина в присутствии сильных окислителей**

В этом разделе обсуждаются серии экспериментов авторов [37], показывающих кинетику окисления анилина в присутствии сильного окислителя в широком интервале pH. Кислотность реакционной среды и температура полимеризации мониторят процесс синтеза. Известно, что окисление анилина экзотермический процесс и легко может изменяться под действием температуры [4]. Проведенный анализ потенциометрией и спектральным анализом представлен на рис. 5.3.

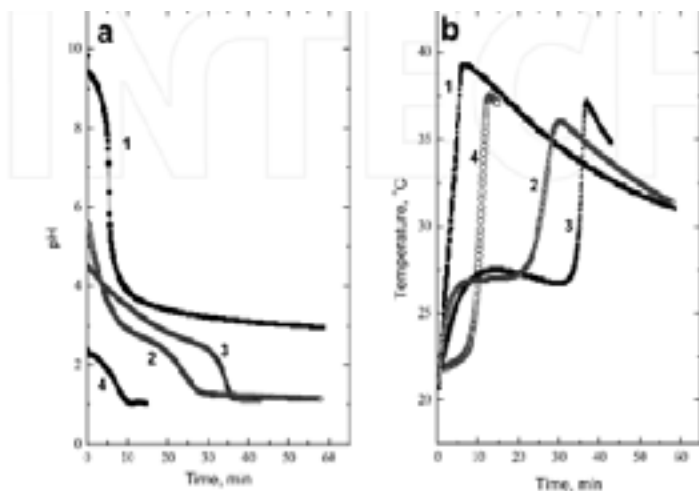


Рис.5.3. Изменения температурного (а) и pH (б) профилей в процессе окислительной полимеризации анилина персульфатом аммония при различной кислотности среды: (1) аммиак; (2) вода; (3) уксусная кислота; (4) серная кислота [37]

Сначала окислительная полимеризация анилина (0,2 моль/л) проводилась с использованием стехиометрического количества персульфата аммония (0,25 моль/л что обеспечивало полную полимеризацию мономера в полимер. Полимеризация осуществлялась в среде различной кислотности: 1) 0,2 М раствор аммиака ( $\text{pH}=10$ ); 2) в воде ( $\text{pH}=6$ ); 3) 0,4 М уксусная кислота ( $\text{pH}=4,5$ ); 4) 0,2 М серная кислота ( $\text{pH}=2$ ). Видно, что  $\text{pH}$  и температура меняются синхронно. Уменьшение  $\text{pH}$  способствует экзотермической стадии. Резкое увеличение температуры понижает  $\text{pH}$  среды. Такие термические эффекты происходят благодаря окислению.

Из проведенных авторами исследований видно, что начальная скорость окисления анилина увеличивается с увеличением  $\text{pH}$  среды. С увеличением кислотности, начальная скорость полимеризации уменьшается. Процессы окисления, в котором зависимость  $\text{pH}$  не проходит через  $\text{pH} \sim 2,5$  характеризуются одной температурной кривой окисления. Эти процессы включают в себя: окисление в аммиак, которое начинается при  $\text{pH} = 10$  и заканчивается при  $\text{pH} > 3$ , и реакционная среда в серной кислоте, при  $\text{pH} < 2,2$ .

В окислительных процессах, которые происходят в области  $\text{pH}$ , включая  $\text{pH} \sim 2,5$  имеются две температурные кривые. Эти процессы включают реакцию в воде и уксусной кислоте, которые начинают при  $\text{pH}=6$  и  $\text{pH}=4,5$ , соответственно, и заканчиваются при  $\text{pH}=1$ .

Первая кривая окисления лежит в диапазоне  $\text{pH} > 3$  и напоминает монотонный процесс окисления анилина в аммиаке. Диапазон  $2,5 < \text{pH} < 3,5$  характеризуется резким замедлением окислительных процессов. Тем не менее, с достижением  $\text{pH}=2,5$ , экзотермическая реакция восстанавливает свою энергию, и окислительная полимеризация заключена на второй температурной кривой. Характер изменений  $\text{pH}$  второй кривой идентичен, что типично для полимеризации в серной кислоте.

Снижение  $\text{pH}$  в воде происходит значительно быстрее, чем в уксусной кислоте, потому что эта слабая кислота служит в качестве буфера и связывает протоны, выпущенные в ходе полимеризации.

Окисление анилина при различном соотношении окислитель/мономер

Известно, что полимеризация анилина является автокаталитическим процессом и поэтому в основном соотношение окислитель/мономер в реакционной смеси не превышает 1. Однако имеются работы, где соотношение авторы берут изначально  $<$  или  $> 1$  в зависимости от  $\text{pH}$  и температуры

среды синтеза [38-39].

Во второй серии экспериментов, окисление анилина ( $0,2 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ ) проводили в  $0,4 \text{ М}$  уксусной кислоте при различных  $[\text{Ox}]: [\text{An}]$  молярных соотношениях. Концентрация персульфат аммония варьировалась от  $0,25$  (стехиометрическое количество) до  $0,025 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ . При низких концентрациях окислителя, мономер не полностью окислен. Во всех экспериментах, полимеризация начинается при  $\text{pH}=4,5$  и продолжается до полного расходования окислителя. Рис.5.4 показывает температурную и  $\text{pH}$  зависимость, полученные в этой серии экспериментов. Очевидно, что чем выше концентрация окислителя, тем ниже конечное значение  $\text{pH}$ . Этот факт связан с более полной конверсией мономера в полимер и, соответственно, наличие большего количества освобожденных протонов.

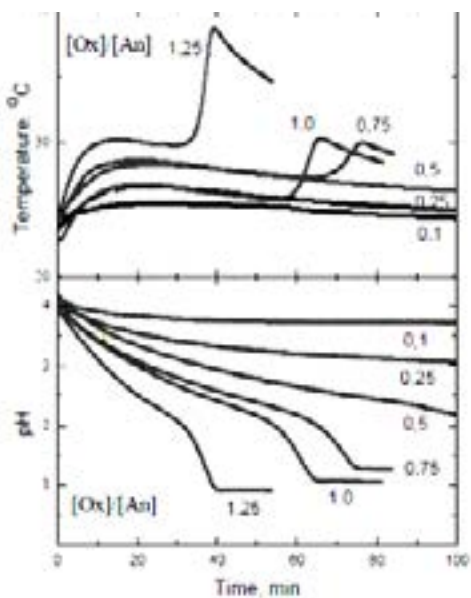


Рис.5.4. Изменения температурного (а) и  $\text{pH}$  (б) профилей в процессе окислительной полимеризации анилина персульфатом аммония в  $0,4 \text{ М}$  уксусной кислоте при различном молярном соотношении  $[\text{Ox}]:[\text{An}]$ : (1) 1,25; (2) 1,0; (3) 0,75; (4) 0,5; (5) 0,25; (6) 0,1 [37]

Во второй серии экспериментов получены отношения, аналогичные первой серии. Для окисления при низких  $[\text{Ox}]:[\text{An}]$  соотношениях ( $0,025$ ,  $0,5$ ,  $0,25$ ), кислотность ниже



pH 3 не наблюдается. В этой области pH, а также в случае окисления анилина в аммиаке, реакция протекает монотонно и наблюдается одна температурная кривая. Для высоких соотношений  $[Ox]/[An]$  (0,75, 1,0, 1,25), конечное pH среды меньше, чем 2,5. Как и в первой серии, в диапазоне  $2,5 < pH < 3$ , реакция протекает крайне медленно. Вторая экзотермическая кривая начинается после того, как реакционная среда достигает  $pH=2,5$ . Как следует из представленных данных, независимо от того, какой параметр меняется (начальное pH среды или соотношение  $[Ox]:[An]$ ), процессы имеют сходный характер, если продолжить в том же районе pH. Судя по резкому изменению степени окисления характера в точка с  $pH=2,5$ , различные молекулярные механизмы синтеза возможны в диапазоне pH выше и ниже этой точки.

В первой серии экспериментов, синтез приводил к 100% конверсии мономера в полимер. В случае полимеризации в аммиаке ( $3 < pH < 10$ ), продукты окисления анилина олигомеры получались со средней молекулярной массой  $M_w$  от 4000 и полидисперсностью  $M_w / M_n = 1,3$ .

Электронный спектр поглощения олигомеров [37] не показывает поляронный перенос, типичный для эмеральдиновой формы. Исследования морфологии продуктов окисления показали, что в основном образуются сферические частицы с диаметрами в диапазоне от 500 нм до 2 мкм.

ПАН, синтезированный в присутствии серной кислоты ( $1 < pH < 2,2$ ) с  $M_w \sim 40000$  и  $M_w/M_n=13,1$ . Материал демонстрирует полосу поглощения при 618 нм, характерной для депротонированной формы эмеральдина, а проводимость протонированной эмеральдиновой формы (3,7 См/см). Полимер имеет шаровидную структуру, типичную для ПАН с глобулами площадью от 100 до 200 нм (таблица 5.1).

ПАН, синтезированный в промежуточном диапазоне pH ( $1 < pH < 4,5$ ), представлен в виде нанотрубок и нановолокон. Одномерные структуры начинают появляться в продукте при  $pH \sim 2,5$ . Появление нановолокон и нанотрубок сопровождается переходом олигомера в полимер. Как только pH 2-3, длина трубчатых фрагментов увеличивает одномерные структуры.

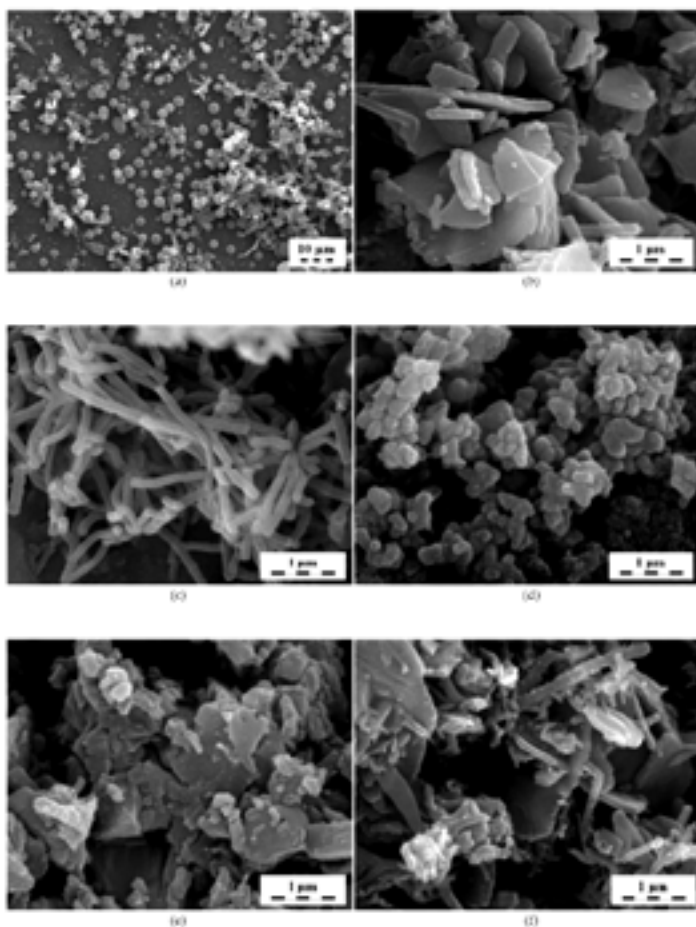


Рис.5.5. Морфологические особенности продуктов окислительной полимеризации анилина персульфатом аммония с использованием различных сред: а) водный раствор аммиака (микрошарики); б) вода (2D структуры «тарелки»; в) уксусная кислота (нанотрубки); г) серная кислота (глобулы); д-ж – агломераты олигомеров анилина (промежуточные продукты полимеризации) [37]

[Ox/An]	0,25	0,5	0,75	1,0	1,25
Конечное pH	4,0	3,3	2,5	1,2	1,1
$\delta$ , См/см (допированная форма)	$< 10^{-10}$	$2,4 < 10^{-10}$	-	0,036	0,095
Молекулярная масса $M_w$	3600	2100	23600	17600	44600
Полидисперсность $M_w/M_n$	3,8	16,4	11,1	9,4	10,6
Морфология	аморфный	2D	нанотрубки		

Таблица 5.1 Свойства полимеров синтезированных в уксусной кислоте при pH=4,5 и различным мольным соотношением [31]

После анализа работ [20-25, 32, 37] был выбран оптимальный режим синтеза ПАН с развитой мезопористой структурой в присутствии неорганического допанта, используя различный способ перемешивания исходных компонентов, который позволит формировать нанокомпозиты ПАН на его основе с комплексом фотоэлектрических свойств.

Осуществлена полимеризация, причем синтез полианилина проводили несколькими способами: Первый способ – синтез, который осуществляли в средах кислот-допантов при 0 и 15°C с последующим перемешиванием реакционной смеси на магнитной мешалке, с выдержкой и фильтрованием системы. Второй способ – синтез в тefлоновом барабане на роторе с последующим перемешиванием реакционной системы шарами диоксида циркония при 15°C. Третий способ – бифазный синтез, т.е. смешивание органической и водной фаз – эмульсионная полимеризация в отсутствие перемешивания с последующей выдержкой (таблица 5.2).

Для исследования особенностей структуры ПАН (1,25:1) использовали сканирующую и просвечивающую микроскопию высокого разрешения.

Образец полианилина	Мономер	Среда синтеза	Выход, %
ПАН-1	АН	1н HCl	82
ПАН-2	ГХА	1н HCl	83
ПАН-3	АН	NH <sub>4</sub> OH	78
ПАН-4	ГХА	1н HCl(барабан)	80
ПАН-5	АН	CCl <sub>4</sub> 2 KSC	40

Таблица 5.2 Выход полианилинов, синтезированных из мономеров ГХА и АН в присутствии окислителя (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> в течение 2 часов при температуре синтеза 15°C и мольном соотношении окислитель/мономер 1,25:1

Электронномикроскопические исследования показали, что ПАН (1,25:1) образует частицы пластинчатой формы размером  $50 \div 80$  нм. Полученный полимер является преимущественно аморфный с размером пор  $10 \div 15$  нм (рис.5.6-5.7). Иная ситуация характерна для ПАН (синтез в барабане). Электронномикроскопические исследования показали, что ПАН является неоднородным и агрегированным полимером (рис. 5.8).

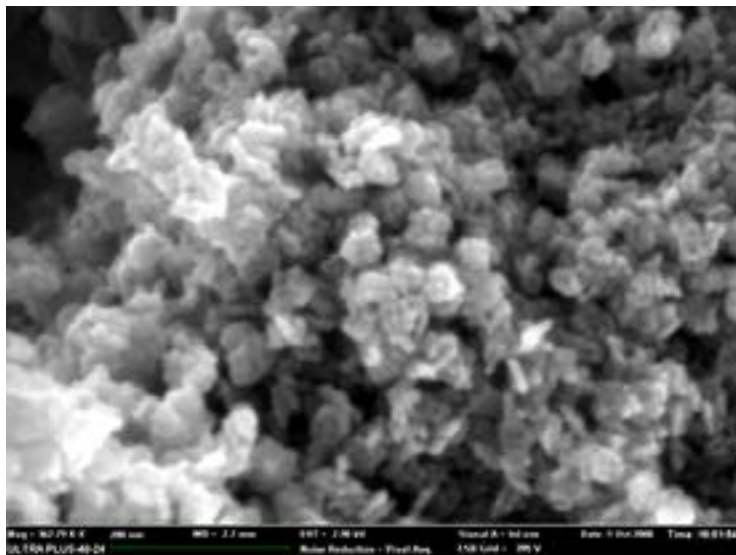


Рис. 5.6. Пores в частицах ПАН (автор)

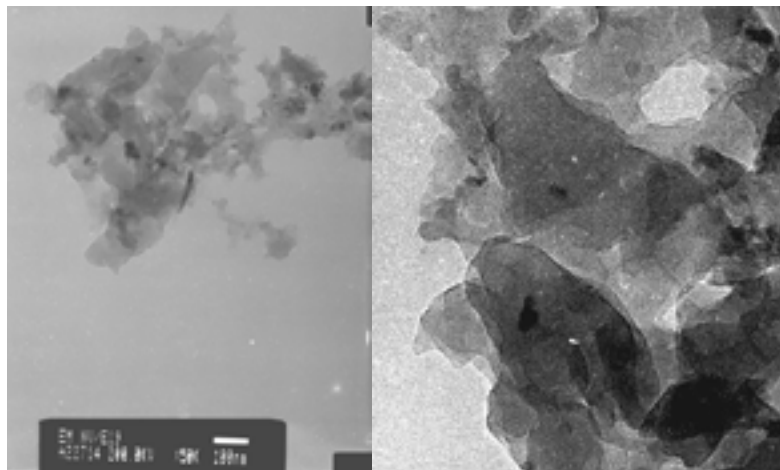


Рис. 5.7. Пластинки ПАН.

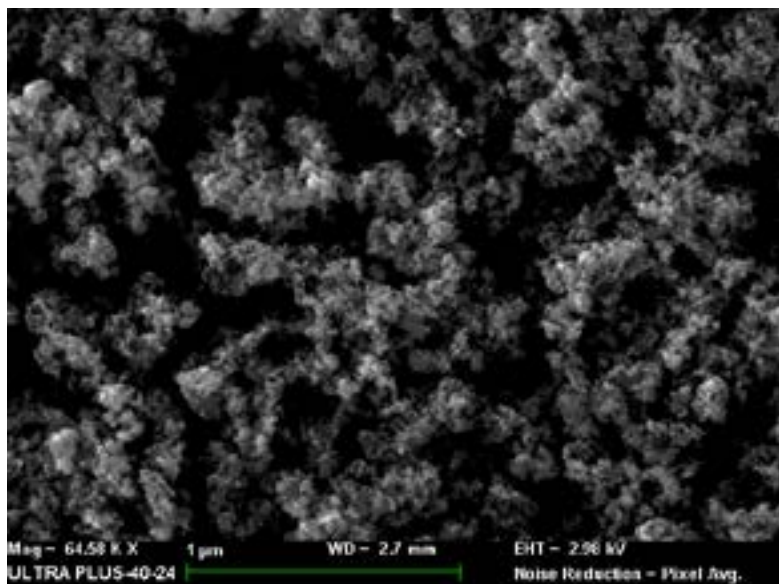


Рис. 5.8. Частицы ПАН (синтез в барабане с шариками  $ZrO_2$ )

Таким образом, в присутствии сильного окислителя, переход от одного диапазона pH на другой приводит к изменению молекулярных структур цепи и свойства продуктов, и сопровождается трансформацией молекулярной структуры ПАН. При окислении анилина при  $pH < 2,5$ , образуется ПАН с высокой молекулярной массой и развитой системой полисопряжения и высокой проводимостью. В отличие от этого, при более высоких pH, получаются олигомеры. Олигомеры имеют низкую проводимость и, судя по спектральным характеристикам, не существует в них полисопряжения. В различных интервалах pH морфология продуктов также варьируется. Тем не менее, нет прямой корреляции между проводимостью, молекулярной массой и типом надмолекулярной структуры. В зависимости от условий синтеза, олигомеры могут существовать в форме микросфер или двумерных образований, и с высокой молекулярной массой ПАН могут образовывать одномерные (нановолоконки и нанотрубки) или трехмерные структуры (гранулы).

#### **Влияние pH полимеризации анилина в присутствии слабых окислителей**

Показано окисление анилина под действием слабого окислителя  $AgNO_3$  с потенциалом +0,80 В (Sapurina и Stejskal, 2012). Окисление

осуществляется при различных значениях pH. Исходные значения pH реакционной среды были 11,6 и 2,5 [37].

В ходе окисления, количество катиона серебра восстанавливают с получением металлического серебра. Серебро формирует композиты с полимерной матрицей (схема на рис. 5.9). Этот композитный материал анализировался с помощью электронной микроскопии, спектроскопии, кондуктометрии, гель-проникающей хроматографии и термогравиметрией.

При  $\text{pH} > 3,5$  мономер и полимер депротонированы, однако депротонируются азотсодержащие структуры с низким окислительным потенциалом, принимающие участие в реакции. Как и в случае персульфата аммония для  $\text{AgNO}_3$ , окисление начинается сразу и протекает монотонно с высокой скоростью.

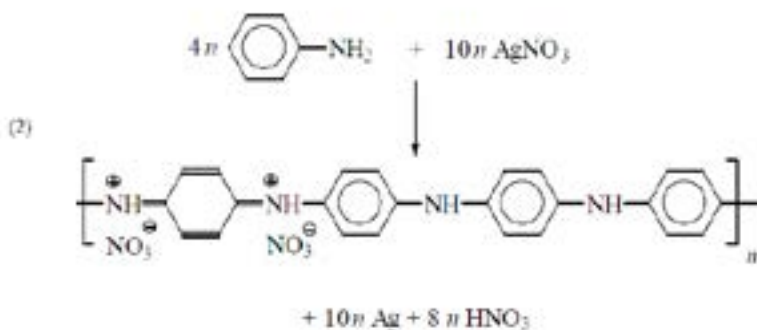


Рис. 5.9. Схема полимеризации анилина в растворе нитрата серебра [31]

Для начальной концентрации анилина  $0,2 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$  и  $[\text{Ox}]/[\text{An}] = 2,5$ , реакция завершена в течение нескольких минут. Серебро формирует зеркало на стенках реакционного сосуда в ходе окисления анилина с  $\text{AgNO}_3$ . В случае персульфата аммония  $\text{pH} = 10,0$  снижается до 8,9 к концу реакции. При использовании  $\text{AgNO}_3$ , интервал изменения pH составил 10,8-9,3.

Окисление анилина с  $\text{AgNO}_3$  дает в основном аморфные продукты. Серебро присутствует в виде частиц с размерами в диапазоне 50-200 нм. Окисление анилина при более высоком pH было изучено в растворах кислот. Например, в растворе уксусной кислоты (0,4 М), содержащей  $0,2 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$  анилина и  $0,25 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$  персульфата (или  $0,5 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$  нитрата серебра), исходные значения pH составляли 4,5 и 5,7, соответственно. Значительная часть анилина является протонированной, но иминогруппы цепи все еще находятся в депротонированном состоянии. Рис. 5.10 а

показывает pH кривые окисления анилина с окислительными реагентами. Видно, что в области  $3,5 > \text{pH} > 2,5$ , окисление резко замедляется. Этот диапазон pH лежит между двух этапов более интенсивного окисления с более резким снижением pH. При использовании персульфата аммония, этап медленного окисления в пределах  $3,5 > \text{pH} > 2,5$  завершается в течение 30 мин и наблюдается интенсивное выделение протонов. В случае  $\text{AgNO}_3$ , при тех же начальных концентраций реагентов, окисление затягивается на сотни часов. Целых четырнадцать дней длится превращение анилина в уксусной кислоте в полианилин с низким выходом 30%, и снижением pH вниз до 3,5.

Микроскопия позволяет выявить локализацию металлического серебра. Серебро в виде темных полос охватывает плоские и одномерные объекты или формы сферических наночастиц диаметром порядка 10 нм, которые затем превращаются в более крупные агломераты.

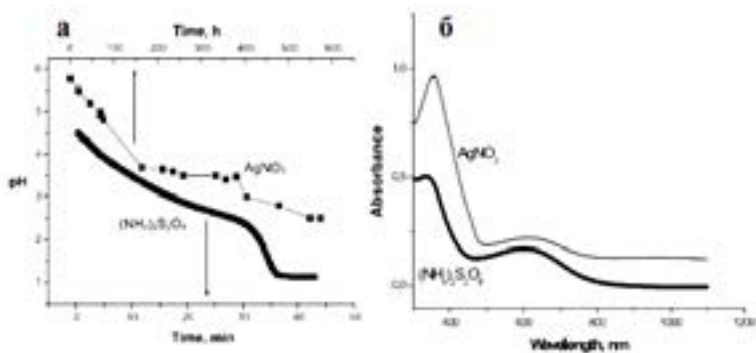


Рис.5.10. (а) Изменения pH со временем в процессе окислительной полимеризации анилина персульфатом аммония и нитратом серебра в растворе уксусной кислоты; (б) Электронный спектр поглощения продуктов окисления анилина. Образцы растворены в N-метилпирролидоне [37]

Таким образом, молекулярный механизм окислительной полимеризации анилина существенно определяется pH реакционной среды и окислительным потенциалом реагентов (Sapirina и Stejskal 2008; Stejskal и др. 2010). Понятия механизма были сформированы не только на основании приведенных результатов. Подавляющее количество экспериментальных данных, имеющих в литературе дают дополнительную информацию.

Температура и pH кривых изменяются синхронно со временем. Продемонстрированы три области с разной скоростью окисления.

Переходы между этими областями наблюдаются при значениях pH 3,5 и 2,5. Эти значения pH совпадают с протонированием константы анилина ( $pK = 3,5$ ) и иминокислоты группы полимерной цепи ( $pK = 2,5$ ). При  $pH > 2,5$ , олигомеры без полисопряжения цепи образуются; Эти материалы обладают низкой проводимостью. При  $pH < 2,5$ , возможно синтезировать высоко-молекулярный ПАН с высокой электропроводностью.

При  $pH > 3,5$ , окислительная полимеризация анилина (цепная реакция электрофильного замещения) происходит в полном соответствии с понятиями теоретической органической химии. Наиболее вероятным есть процесс окисления азотсодержащих структур мономера и олигомера и их связывание в мономерные звенья к «голова к хвосту». Тем не менее, другие пути замещения также возможны, например, процесс, ведущий к структуре «голова к голове». В связи с наличием аминогруппы (донор электронов заместитель) в анилин, атака окисленного полимера фрагмента направлена на орто- и пара-положениях. Бензольное кольцо содержит два вакантных орто-положения, блоки мономера с орто-структуры должны преобладать. Рост цепи сопровождается вторичной реакцией. Мономерные звенья орто-структур имеют низкий потенциал окисления и проходят дальнейшее окисление, приводящее к образованию феназиновых колец (Рис.5.11). Эти реакции может быть как внутри- (по аналогии с этим в окислении о-фенилендиамина) и межмолекулярное (с участием мономера). Таким образом, в дополнение к линейным орто- и пара-мономерные звеньям, полимерные цепи содержат феназиновые фрагменты.

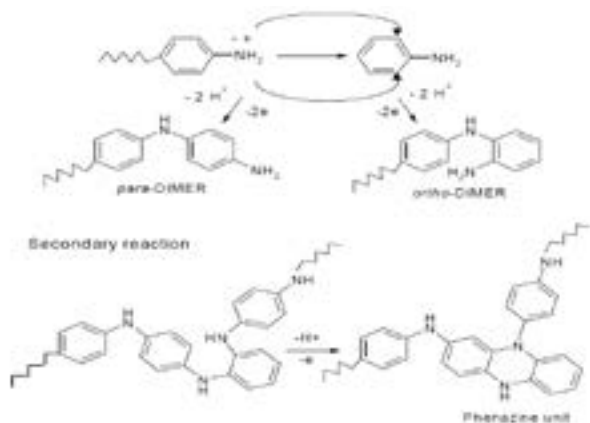


Рис. 5.11. Схема образования промежуточных продуктов окисления анилина [37]



Тем не менее, вероятны образования других структур. Кроме того, гидролиз и образование хинонов может происходить в продуктах в присутствии окислителя. Таким образом, в области средних и высоких значениях pH окисление анилина должно дать цепи с гетерогенной структурой с преобладающими линейными или циклическими орто-единицами. Последнее было доказано спектральными методами (Stejskal и Terchova, 2012). Окисление депротонированных формы реагентов протекает при низких потенциалов (0,3 - 0,5 В) под действием слабых окислителей; скорость реакции в случаях сильных и слабых окислителей являются сопоставимыми.

Рост полимерных цепей с регулярной структурой становится возможным при pH <2,5. Протонирование аминогруппы мономеров приводит к олигомерам и их окислительный потенциал растет. Этот процесс восстанавливает баланс окислительно-восстановительный взаимодействия между реагентами. Цепь вновь способна окисляться и добавлять мономер в этом диапазоне pH. Рост цепи приводит к образованию полисопряженных полимеров в проводящей форме по схеме на рис. 5.12:

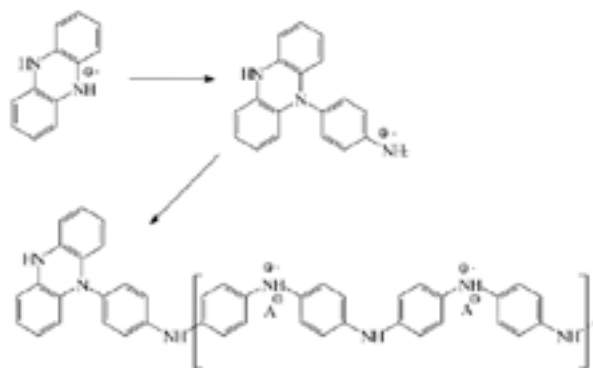


Рис. 5.12. Схема роста цепи полимера [37]

Таким образом, цепная реакция окисления анилина в щелочной, слабокислой и кислой среде протекает в соответствии с различными молекулярными механизмами. В результате этого, образуются продукты с различными молекулярными структурами, морфологией и свойствами. Это вызвано наличием мономера в растущей цепи допированной и недопированных формах, которые обладают различными потенциалами окисления. Окисление анилина при pH > 2,5 происходит с участием депротонированного мономера и растущей цепи, которые имеют низкие потенциалы окисления. Таким образом, процесс может протекать полностью

под действием слабых окислителей. Продукты этой реакции являются олигомеры с низкой степенью полисопряжения и низкой проводимостью.

При  $\text{pH} < 2,5$ , реакция протекает в режиме пошагового изменения окислительного потенциала. В индукционный период, окисление протекает с низким уровнем энергии при потенциале 0,5 В и дает циклические димеры, имеющие структуру феназина. Лимитирующей стадией является «прорастание» колец феназина (зарождение будущих полимерных цепей).

Феназин имеет окислительный потенциал 1,05 В, а окислительное присоединение мономера к этому фрагменту можно только в присутствии сильных окислителей. Если окислитель имеет потенциал ниже, чем +1 В, процесс тормозится на стадии формирования феназиновых единиц. Тем не менее, добавление 1 мол.% сильного окислителя является достаточным, чтобы преодолеть этот барьер. Во время роста цепи, окислительный потенциал снова падает до 0,7 В, а реакция может протекать в дальнейшем под действием слабого окислителя.

В соответствии с константами протонирования азотсодержащих групп мономера и цепи процесс полимеризации в области различных  $\text{pH}$  можно разделить на три диапазона:  $\text{pH} > 3,5$ , где все типы азотсодержащих групп депротонируются и окисление протекает по закономерностям синтеза типичных диэлектрических полимеров с образованием нерегулярных цепей, имеющих молекулярные массы до 5000. При области  $3,5 > \text{pH} > 2,5$ , где мономер протонирован, в то время как иминогрупп в цепи нет. Наблюдается дисбаланс окислительно-восстановительных процессов, что приводит к медленному образованию циклического димера с феназиновой структурой. При  $\text{pH} < 2,5$ , где иминогруппы цепей, а также мономера, протонированы, баланс электронного обмена между цепью и мономера восстановлена, но весь рост модели, кроме пара-замещения, запрещен. Это приводит к образованию обычных сопряженных цепей с высокой молекулярной массой.

Важной особенностью синтеза ПАН является гетерофазный характер полимеризации. Как правило, синтез начинается при однородных условиях, анилин и окислитель хорошо растворимы в кислой среде. Однако уже на начальном этапе, реакция окисления мономера становится гетерофазной. Этот процесс называется «полимеризация осадков» потому что это дает осадок (нерастворимый полимер). Тем не менее осадки ПАН не рассматриваются в качестве нерегулярных агрегаций. Комплекс морфологии частиц и слоев, образованных макромолекулярных цепей в процессе полимеризации дает доказательства того,

что самоорганизация макромолекул происходит в процессе синтеза. Однако, с теоретической и практических точек зрения, механизм самоорганизации ПАН и причины необычно высокой селективности окислительной полимеризации анилина досих пор не установлены.

Таким образом, обсуждается применение ПАН в различных электронных устройствах, и важная роль структуры полимерного слоя для оптимизации работы устройств. Рассмотрены способы получения пленок ПАН на подложке. Представлены недостатки, ограничения и технические проблемы метода полимерных коллоидов. Показано, что в отличие от метода коллоидов, метод «in-situ» полимеризации может быть успешно применен для подложек различной формы и шероховатости, более того он является единственным способом получения слоев полимера на пористых и порошкообразных наноразмерных носителях. Метод «in-situ» полимеризации универсален также в отношении химической природы подложки, где единственным ограничением является стабильность подложки в кислых средах. Развиваемый в работе метод технически прост, он совмещает в одну стадию синтез ПАН и формирование на поверхности подложки слоя полимера в готовой к применению электропроводящей форме. Помимо этого, метод позволяет контролировать основные параметры полимерного слоя: его плотность, сплошность, однородность и толщину.

## ГЛАВА 6

### ИССЛЕДОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ И ПОВЕРХНОСТНОЙ СТРУКТУРЫ ПОЛИАНИЛИНОВ

С целью изучения механизма полимеризации мономеров анилина было проведено исследование молекулярной структуры полианилинов ИК-спектроскопией. Рассмотрим ИК-спектр исходного мономера ГХА (рис. 6.1 а). В ИК-спектре исходного мономера присутствует широкая полоса поглощения, характерная для валентных колебаний ОН связей в области  $\nu \sim 3433, 3259 \text{ см}^{-1}$ . Колебания в области  $\nu \sim 3100 \div 3200 \text{ см}^{-1}$  относят к валентным колебаниям NH, а область  $1560 \div 1630 \text{ см}^{-1}$  характерна для деформационных колебаний  $\nu_{\text{NH}}$ . Присутствие полос поглощения в области  $\nu \sim 2560 \div 2930 \text{ см}^{-1}$  характерно для СН валентных колебаний, а также деформационных СН на частотах  $\nu \sim 476, 522 \text{ см}^{-1}$  [7]. Имеются две сильные узкие полосы на частотах  $\nu \sim 682, 742 \text{ см}^{-1}$ , отвечающие монозамещённому бензольному кольцу. Полосы поглощения в области частот  $\nu \sim 1494, 1520 \text{ см}^{-1}$  характеризуют валентные С-С колебания бензольного кольца. Полосы поглощения в области частот  $\nu \sim 1192, 1290 \text{ и } 1325 \text{ см}^{-1}$  характерны для валентных колебаний С-N связей. Полосы поглощения в области частот  $\nu \sim 1000 \div 1146 \text{ см}^{-1}$  характерны для внутриплоскостных колебаний СН, а полосы поглощения в области частот  $\nu \sim 800 \div 900 \text{ см}^{-1}$  – внеплоскостные колебания соответственно. Слабые полосы поглощения в области частот  $1740 \div 1800 \text{ см}^{-1}$  характерны для валентных С=О колебаний. Полоса в области частот  $2500 \div 2650 \text{ см}^{-1}$  характеризует ГХА в виде соли с ионной связью.

В процессе полимеризации мономера при  $0^\circ\text{C}$  в течение 2 часов был проведен анализ промежуточного продукта с помощью ИК-спектроскопии, полученного на стадии добавления окислителя к раствору ГХА в кислоте в течение 15 минут. Продукт отфильтровали, промыли и высушили до постоянной массы. Рассмотрим спектр полученного продукта (рис. 3.4 б). Присутствие слабых полос поглощения в области  $\nu \sim 2750 \div 2930 \text{ см}^{-1}$  характерно для СН валентных колебаний, а также деформационных СН на частотах  $\nu \sim 471, 507, 604 \text{ и } 640 \text{ см}^{-1}$ . Присутствие очень слабых полос поглощения в области частот  $\nu \sim 750\text{--}900 \text{ см}^{-1}$  ( $750, 824, \text{ см}^{-1}$ ) отвечает – внеплоскостным колебаниям СН соответственно. Широкие полосы поглощения в области частот  $\nu \sim 960 \div 1162 \text{ см}^{-1}$  характерны для внутриплоскостных колебаний СН. Сильная полоса поглощения в области  $\nu \sim 1304 \text{ см}^{-1}$  и полоса поглощения в области частоты  $\nu \sim 1376 \text{ см}^{-1}$  характерны для валентных колебаний С-N связей. Наблюдается некоторое разупорядочение структуры, сопряжение бензольных

колец с хиноидными. Об этом свидетельствуют сильные полосы поглощения при частотах  $1500$  и  $1586\text{ см}^{-1}$ , отвечающих валентным колебаниям  $\text{C}=\text{C}$  и  $\text{C}=\text{N}$  связей бензольного и хиноидного кольца. Слабая полоса поглощения в области частот  $1750\div 1800\text{ см}^{-1}$  характерна для валентных  $\text{C}=\text{O}$  колебаний. На основе результатов ИК-спектроскопии можно предположить, что продукт находится частично в окисленном состоянии (наличие фрагментов мономера в его цепи).

ИК-спектр ПАН после полимеризации мономера, полученного при мольном соотношении окислитель/мономер  $1:1$ , представлен на рис. 6.2 а. В ИК-спектре полимера присутствуют слабые полосы поглощения в области  $\nu\sim 2560\div 2930\text{ см}^{-1}$ , характерные для  $\text{CH}$  валентных колебаний, а также деформационных  $\text{CH}$  на частотах  $\nu\sim 507, 594\text{ см}^{-1}$ . Отсутствие полос поглощения в области частот  $\nu\sim 682, 742\text{ см}^{-1}$  и присутствие полос поглощения в области частот  $\nu\sim 800\text{--}900\text{ см}^{-1}$  ( $798, 814, 880\text{ см}^{-1}$ ), характеризуют дизамещённое бензольное кольцо – внеплоскостные колебания  $\text{CH}$ .

Полоса поглощения в области частот  $\nu\sim 600\div 700\text{ см}^{-1}$  отвечает колебаниям  $\text{N-Cl}$ -. Широкие полосы поглощения в области частот  $\nu\sim 1000\div 1146\text{ см}^{-1}$  характерны для внутриплоскостных колебаний  $\text{CH}$ . Полоса поглощения в области частот  $\nu\sim 1300\text{ см}^{-1}$  характерна для валентных колебаний  $\text{C-N}$  связей бензольного кольца.

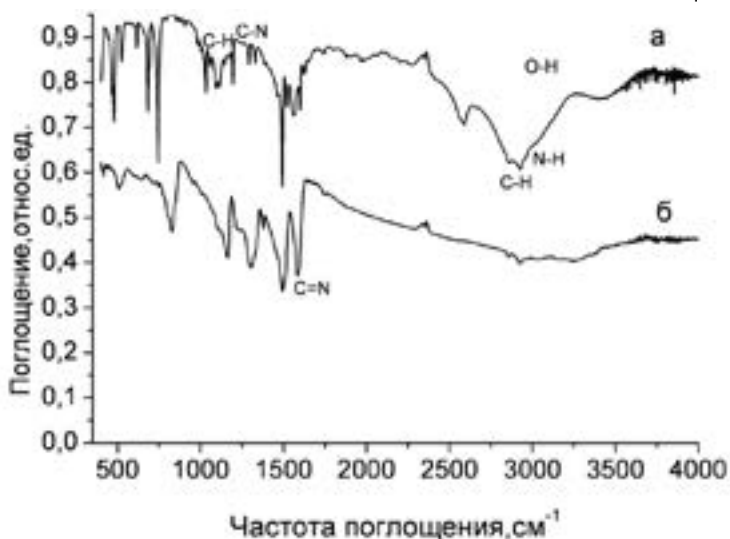


Рис. 6.1. ИК-спектры поглощения: а - мономер ГХА; б - промежуточный продукт (частично окисленное состояние)

Появление сильной полосы поглощения в области частот  $\nu\sim 1240\div 1250\text{ см}^{-1}$  характерно для  $\text{C-N}^{+}$  (перераспределение зарядов

в цепи полимера) и говорит о наличии поляронов [7], сильная полоса поглощения в области  $\nu \sim 1571 \text{ см}^{-1}$  обусловлена колебанием хиноидного кольца и говорит о том, что происходит  $\nu$ -сопряжение бензольных колец, при этом нарушается упорядоченность структуры полимера. Кроме того, происходит уширение полосы поглощения в области частот  $1480 \div 1490 \text{ см}^{-1}$ , характерной для валентных колебаний  $\text{C}=\text{C}$  бензольного кольца.

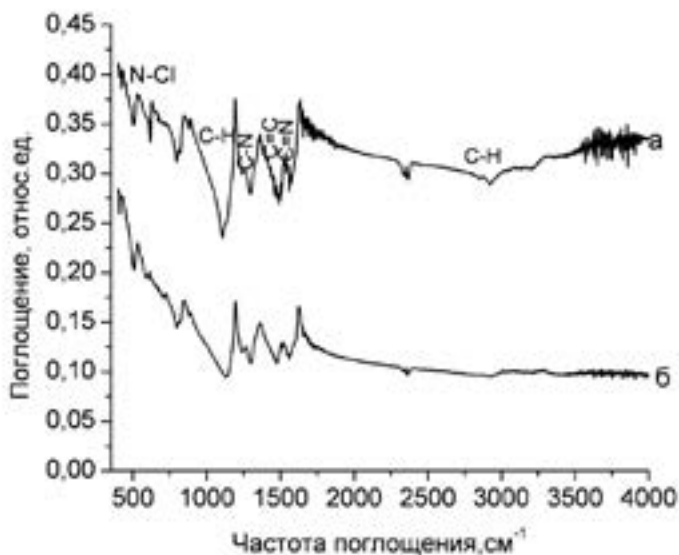


Рис. 6.2. ИК-спектры поглощения полианилинов : а - ПАН (1:1); б - ПАН(1,25:1)

ИК-спектр ПАН, полученного при мольном соотношении окислитель мономер 1,25:1, представлен на рис. 6.2 б. ИК-спектр представлен такими же полосами поглощения, но более слабыми. В ИК-спектре полимера присутствуют очень слабые полосы поглощения в области  $\nu \sim 2560 \div 2930 \text{ см}^{-1}$ , характерные для  $\text{C-H}$  валентных колебаний, а также деформационных  $\text{C-H}$  на частотах  $\nu \sim 507, 594 \text{ см}^{-1}$ . Присутствие очень слабых полос поглощения в области частот  $\nu \sim 800 \div 900 \text{ см}^{-1}$  ( $706, 798, 814, 880 \text{ см}^{-1}$ ) характеризует дизамещённое бензольное кольцо - внеплоскостные колебания  $\text{C-H}$  соответственно. Появление слабой полосы поглощения в области частот  $\nu \sim 1240 \div 1250 \text{ см}^{-1}$  характерно для  $\text{C-N}^+$ . Слабая полоса поглощения в области  $\nu \sim 1561 \text{ см}^{-1}$  обусловлена колебанием хиноидного кольца. Кроме того, происходит ослабление полосы поглощения в области частот  $1470 \div 1480 \text{ см}^{-1}$ , характерной для валентных колебаний  $\text{C}=\text{C}$  бензольного кольца. Слабая полоса поглощения в области  $\nu \sim 1306 \text{ см}^{-1}$  характерна для валентных

колебаний С-N связей бензольного кольца. Таким образом, наблюдается некоторый частотный сдвиг, особенно для С=С, по сравнению с ПАН (рис. 6.4 а). Такой сдвиг может быть связан с увеличением длины сопряжения С=N с бензольным кольцом, образуется связь типа -HN=C с хиноидным кольцом, которое находится в сопряжении с бензольным (образование парамагнитных центров -N+H=). Это происходит за счет повышения вероятности перехода поляронов на соседние цепи полимера [3]. Внизу предложены возможные модели структур ПАН на основе результатов ИК и элементного анализа (рис. 6.3, 6.4).

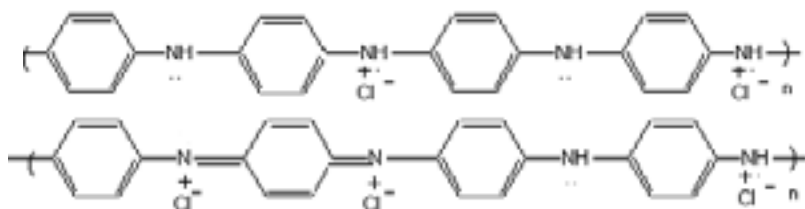


Рис. 6.3. Фрагменты цепей полианилинов: ПАН (1:1) - вверху; ПАН (1,25:1) - внизу

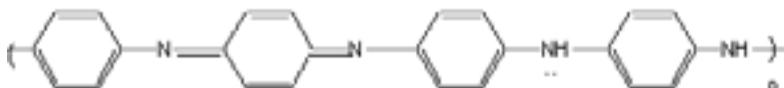


Рис.6.4. Фрагмент цепи промежуточного продукта, находящегося в частично окисленном состоянии

Проанализировав ИК-спектры исходного мономера ГХА и синтезированных полианилинов, можно сделать вывод, что полученные продукты содержат фрагменты ГХА и соединения, находящегося в частично окисленном состоянии, и их можно в совокупности идентифицировать как эмеральдиновая соль гидрохлорида анилина. Мольное соотношение окислитель/мономер в значительной степени определяет структуру полимера. Наиболее разупорядоченная структура характерна для ПАН (1,25:1).

Таким образом, на основе результатов ИК-спектроскопии предложены молекулярные структуры ПАН в зависимости от степени допирования. Показано, что в процессе прикапывания окислителя образуется частично окисленная форма, а затем полимер в допированном состоянии. Мольное соотношение окислитель/мономер 1,25:1 и температура синтеза 0°C являются оптимальными для формирования полианилина и композитов на его основе .

## Поверхностная структура полианилина

Исследования показали, что изотермы, полученные на образцах полианилинов (рис. 6.5), относятся к IV типу классификации изотерм и типу H3 классификации петель гистерезиса, что характеризует их как мезопористые системы с преимущественно щелевыми порами. Щелевая пористость образуется при упаковке пластинчатых частиц. Независимо от условий получения исследованных полимеров (среда полимеризации) происходит образование подобных пластинчатых элементов структуры.

Влияние условий синтеза прослеживается на кривых дифференциальных распределений объёмов и поверхностей пор по размерам (рис. 6.6), рассчитанных из изотерм сорбции азота на образцах полимеров, и общих характеристиках пористости синтезированных образцов, что связано с образованием различного количества аморфных прослоек.

Установлено, что образец ПАН (1,25:1) является самым пористым со средним диаметром пор  $10 \div 14$  нм, что согласуется с результатами сканирующей микроскопии. С увеличением степени окисления полимера характеристики пористой структуры полимера уменьшаются.

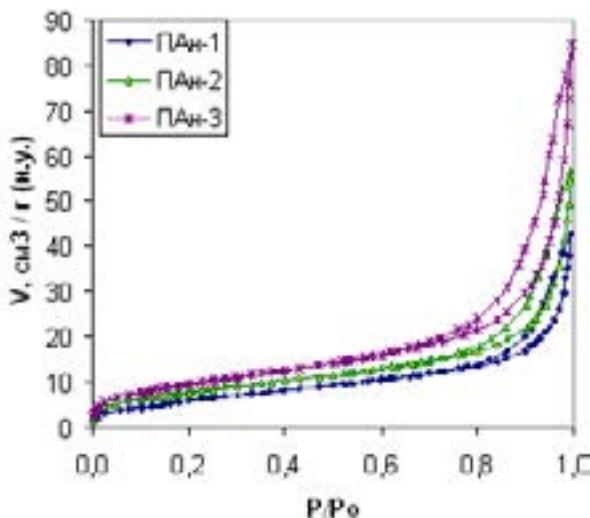


Рис. 6.5. Изотермы адсорбции-десорбции азота при  $-195^{\circ}\text{C}$  на образцах полианилинов, полученных при мольном соотношении окислитель/мономер 1:1 в различных средах: 1 (вода), 2 (1н HCl), 3 (1н  $\text{H}_2\text{SO}_4$ )



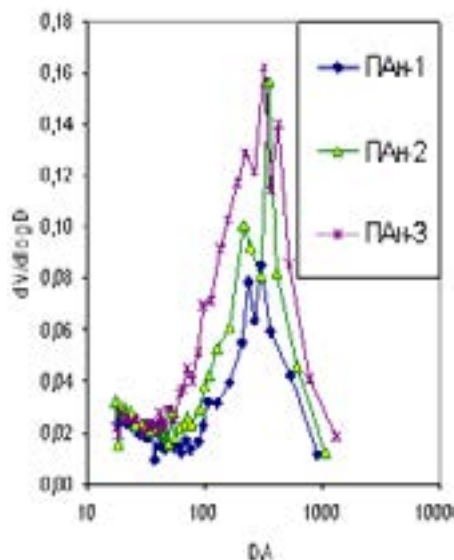


Рис. 6.6. Дифференциальные распределения объемов пор по размерам на образцах полианилинов, полученных при мольном соотношении окислитель/мономер 1:1 в различных средах: 1 (вода), 2 (1н HCl), 3 (1н H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)

Таким образом, исследование поверхностной структуры полимеров показало, что образующиеся ПАн являются мезопористыми и пластинчатыми щелевыми порами. Полученные данные коррелируют с результатами электронной микроскопии. Самым пористым является образец ПАн, полученный при мольном соотношении окислитель/мономер 1,25:1.

### Электрофоретическое осаждение частиц полианилина

С целью установления связи между степенью допирования порошка полианилина и его фотоактивностью проводили электрофоретическое осаждение частиц полимера из его суспензии на поверхности металлических электродов с формированием покрытий. При этом проводили исследование кинетики осаждения частиц полимера во времени при заданных напряжениях электрического поля. Поскольку данные полимеры являются полярными, то в качестве жидкой фазы использовали спирт (изопропанол). Влияние напряжения электрического поля на поведение систем ПАн в зависимости от их степени допирования показано на рис. 6.7. Зависимости  $I=f(U)$  для образцов полимеров являются практически линейными. Зависимость  $I=f(U)$  для образца полианилина, допированного на 44 % свидетельствует, что при

начальном напряжении 10 В образец уже пропускает ток 0,5 мА, при котором начинается процесс осаждения частиц полимера на катоде Ni - (масса покрытия ~ 0,1 мг). При дальнейшем увеличении напряжения свыше 100 В наблюдается резкое увеличение тока. Максимальное значение тока составляет 13,6 мА при напряжении поля 200 В.

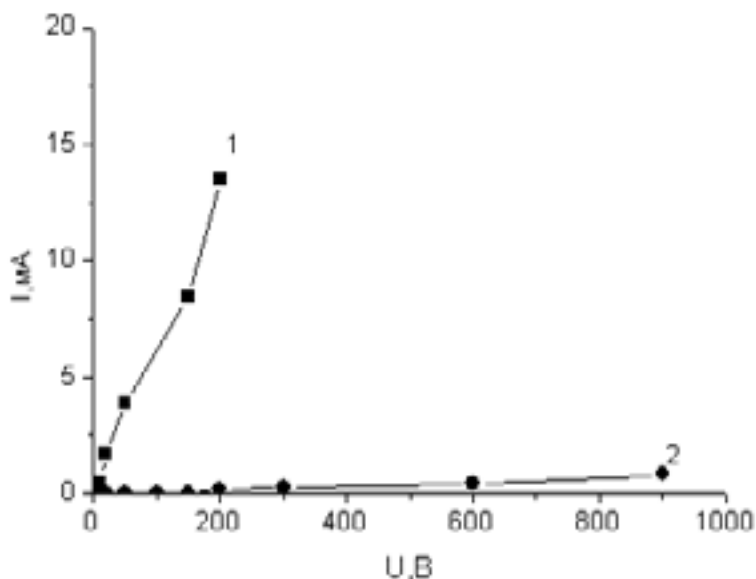


Рис. 6.7. Зависимость тока от напряжения электрического поля для образцов полианилинов при расстоянии между электродами 10 мм и длительности электрофореза 60 секунд : 1 - ПАн·HCl (44%); 2 - ПАн·NH<sub>4</sub>OH (4%)

Масса покрытия составляет ~ 2 мг при напряжении поля 200 В. Данные результаты показывают, что при напряжении поля 200 В следует ожидать максимального осаждения частиц ПАн (44%) во времени. Для полимера со степенью допирования 4 % с ростом напряжения поля от 10 В до 900 В ток практически не проходит через образец, а только незначительно увеличивается до 0,3÷0,4 мА при напряжении поля свыше 600 В.

Поскольку электрохимическая система на основе ПАн (44%) в течение 60 секунд пропускает большие токи, то для неё была изучена кинетика процессов осаждения на металлическом электроде. Представлены кинетические зависимости изменения тока процесса во времени  $t$  (сек) от напряжения  $U$  электрического поля на рис. 6.8. При напряжении 150 В величина тока 50

стабилизируется уже через 1,5 минуты. При напряжении 200 В величина тока увеличивается, достигая максимального значения. Это говорит о том, что с ростом напряжения поля до 200 В скорость движения частиц полимера к катоду увеличивается, способствуя процессу их осаждения.

Кинетические зависимости изменения массы осаждения частиц ПАН (44%) во времени от напряжения электрического поля (рис. 6.9) носят типичный характер с формированием покрытий. Вместе с тем они отличаются массой

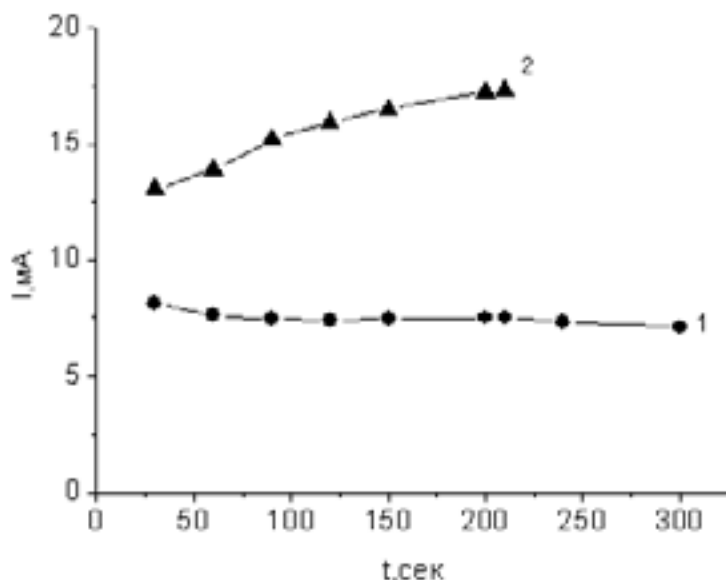


Рис. 6.8. Зависимость тока  $I$  электрохимического осаждения частиц ПАН (44%) на поверхности никеля от времени при заданном напряжении и межэлектродном расстоянии 10 мм: 1 – 150 В; 2 – 200 В

покрытий во времени. С увеличением напряжения поля до 200 В и длительности процесса осаждения ток растет, способствуя движению и накоплению частиц полимера на катode с формированием сплошных покрытий. Особенно интенсивный прирост массы ПАН на поверхности электрода наблюдается после 1 минуты электрофореза по сравнению с напряжением 150 В.

Данные результаты показывают, что полученный полимер ПАН со степенью допирования 44% даже в жидкой среде проводит ток и действительно имеет КПЗ, о чём свидетельствует осаждение

частиц полимера на катоде Ni-, а не на аноде.

Показано, что данный метод позволяет формировать сплошные покрытия толщиной  $30 \div 80 \text{ мкм}$  на отрицательном электроде при небольших напряжениях электрического поля и длительности электрофореза (рис. 6.10).

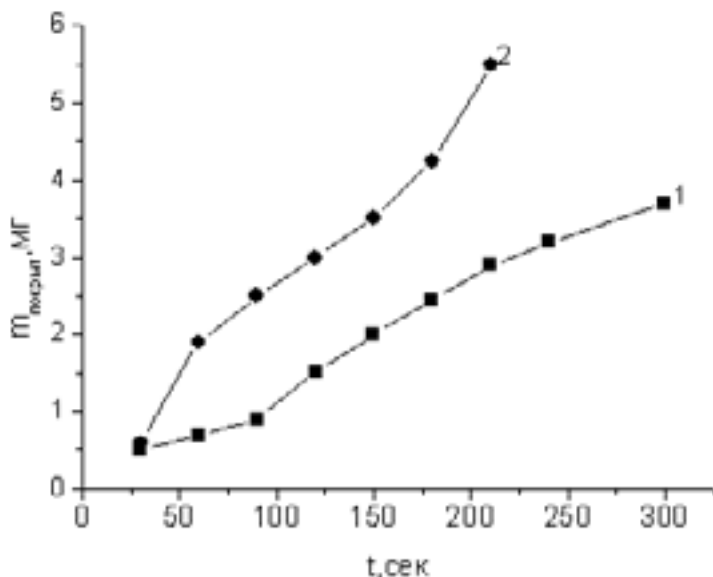


Рис. 6.9. Зависимость массы электрохимического осаждения частиц ПАН (44 %) на поверхности никеля от времени при заданном напряжении поля и межэлектродном расстоянии 10 мм: 1 – 150 В; 2 – 200 В

С увеличением напряжения электрического поля до 200 В для допированного полимера наблюдается прирост массы осадка полимера на электроде и увеличение толщины его покрытия до  $80 \text{ мкм}$ .

Таким образом, на основании проведенных исследований по изучению кинетики электроосаждения частиц полианилина во времени в органической жидкости изопропанол при напряжениях поля  $10 \div 200 \text{ В}$  можно сделать вывод о том, что степень допирования полимера будет определять его фотоактивность, толщину и характер покрытий. Немалая роль в формировании покрытий принадлежит концентрации полимера в жидкой фазе и природе жидкой фазы полимера. Если целью является получение твёрдых покрытий с максимальными толщинами, то целесообразно

увеличивать площадь электродов, концентрацию твердой фазы не менее в 2–3 раза, варьировать расстоянием между электродами, полярностью электродов, температурой процесса и напряжением электрического поля.

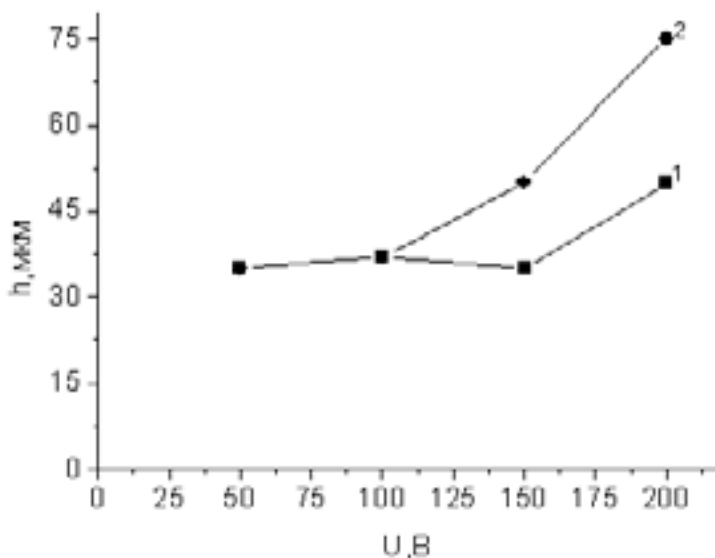


Рис. 6.10. Зависимость толщины покрытия ( $h$ ) частиц ПАН (44%) на поверхности никеля от напряжения поля при межэлектродном расстоянии 10 мм и заданном времени электроосаждения: 1 – 60 с; 2 – 120 с



Рис. 6.11. Покрытие частиц ПАН (44%), полученное на электроде Ni - при напряжении электрического поля 50 В и длительности электрофореза 1 минута

В ходе исследований было показано, что полимеризация эффективна из мономера ГХА при перемешивании мешалкой при мольном соотношении окислитель/мономер 1,25:1 и температуре синтеза 0°C. Исходя из результатов исследования полимеризации (элементный анализ, ИК-спектроскопия) предложены модели возможных молекулярных структур ПАН в зависимости от степени

его окисления. Максимальная степень допирования характерна для образца полимера ПАН (1,25:1) и составляет 44 % .

Таким образом, на основании проведенных исследований по изучению кинетики электроосаждения частиц полианилина во времени в органической жидкости изопропанол при напряжениях поля 10÷200 В можно сделать вывод о том, что степень допирования полимера будет определять его фотоактивность, толщину и характер покрытий. Немалая роль в формировании покрытий принадлежит концентрации полимера в жидкой фазе и природе жидкой фазы полимера. Если целью является получение твёрдых покрытий с максимальными толщинами, то целесообразно увеличивать площадь электродов, концентрацию твердой фазы не менее в 2–3 раза, варьировать расстоянием между электродами, полярностью электродов, температурой процесса и напряжением электрического поля.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлены параметры «in-situ» полимеризации анилина, влияющие на толщину и морфологию полимерного слоя. Разработаны методы получения порошков и пористых пленок, образованных частицами одномерной структуры (1D) лежащих параллельно плоскости подложки (1D||), либо организованных перпендикулярно плоскости подложки (1D $\perp$ ), а также методы получения сплошных, однородных пленок; сформированных из плотноупакованных частиц сферической формы (3D). Толщина сплошных слоев может контролируемо меняться в диапазоне от 30 $\pm$ 10 нм до 300 $\pm$ 30 нм. Выявлена взаимосвязь между химическими стадиями роста макромолекул и физическими процессами самосборки растущих цепей в сложные надмолекулярные структуры. При использовании in-situ метода полимерный слой формируется одновременно с ростом полимерных цепей в местах контакта подложки и полимеризационной среды. Несомненный научно-практический интерес представляет развитие представлений об управлении процессами формирования полимерного слоя путем целенаправленного выбора параметров «in-situ» полимеризации.

Показано, что кинетическая модель окислительной полимеризации анилина персульфатом аммония, построена на основании предложенного механизма, находится в качественном и количественном согласии с результатами экспериментов исследователей.

## SUMMARY

The influence parameters of aniline polymerization in situ process on polymer layer thickness and morphology was stated. The obtaining methods of powders, porous films formed by (1D||), (1D $\perp$ ), (3D) nanoparticles were developed. The thickness of layer varied from 30 $\pm$ 10 nm to 300 $\pm$ 30 nm. The interconnection between of chemical stages growth macromolecules and physical process of self-assembly growing chains into complex supramolecular structures was revealed. Synthesized polyaniline nanomaterials can be used in sensors, electrochromic displays and ect.

It was shown, that kinetic model of aniline polymerization with ammonium persulphate is in qualitative and quantitative agreement with the results of research experiments.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Progress in preparation, processing and applications of polyaniline/ S. Bhatra, D. Khastgir, N. K. Singha, J. H. Lee // Progress in Polymer Science.— 2009. — Vol.34.— P. 783 — 810.
2. Stejskal J. Polyaniline. Preparation of a conducting polymer / J. Stejskal, R. G. Gilbert // Pure Applied Chemistry. —2002. — Vol.74, №5. — P. 857 — 867.
3. Stejskal J. Polyaniline nanostructures and the role of aniline oligomers in their formation / Stejskal J., Sapurina I., Trchova M. // Progress in Polymer Science.— 2010. — Vol.35, №12. — P. 1420 — 1481.
4. Николаева Е. Здесь ток проводят полимеры / Е. Николаева // The Chemistry Journal. — 2002. — С. 28 — 31.
5. Nandi M. Mesoporous polyaniline having high conductivity at room temperature / M. Nandi, R. Gangopadhyay, A. Bhaumik // Microporous and Mesoporous Materials. — 2008. — Vol.109. — P. 239 — 247.
6. Li Y., Zhao X., Yu P., Zhang Q. Oriented arrays of polyaniline nanorods grown on graphite nanosheets for an electrochemical supercapacitor // Langmuir. — 2013. — V. 29. — № 1. — P. 493–500.
7. Ko Y.G., Do T.G., Oh H.C., Lee H.J., Han H., Kim C.H., Choi U.S. Line-patterning of polyaniline coated MWCNT on stepped substrates using DC electric field // Sci. Rep. — 2014. — V. 4. — P. 1–7.
8. He L., Jia Y., Meng F., Li M., Liu J. Gas sensors for ammonia detection based on polyaniline-coated multi-wall carbon nanotubes // Mater. Sci. Eng. B. — 2009. — V. 163. — № 2. — P. 76–81.
9. Fan Y., Liu J.-H., Yang C.-P., Yu M., Liu P. Graphene–polyaniline composite film modified electrode for voltammetric determination of 4-aminophenol // Sens. Actuators B Chem. — 2011. — V. 157. — № 2. — P. 669–674.
10. Kaempgen M., Roth S. Transparent and flexible carbon nanotube/ polyaniline pH sensors // J. Electroanal. Chem. — 2006. — V. 586. — № 1. — P. 72–76.



11. Shirakawa H., Louis E.J., MacDiarmid A.G., Chiang C.K., Heeger A.J. Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene,  $(CH)_x$  // J. Chem. Soc. Chem. Commun. – 1977. – № 16. – P. 578–580.

12. Masters J.G., Sun Y., MacDiarmid A.G., Epstein A.J. Polyaniline: Allowed oxidation states // Synth. Met. – 1991. – V. 41. – № 1-2. – P. 715–718.

13. Lux F. Properties of electronically conductive polyaniline: a comparison between well-known literature data and some recent experimental findings // Polymer. – 1994. – V. 35. – № 14. – P. 2915–2936.

14. Zahornyi M. Nanosized powders as reinforcement for photoactive composites / M. Zahornyi // Powder Metallurgy and Metal ceramics.— 2017. — Vol.56, №3-4. — P. 130 — 147.

15. Stejskal J., Kratochvíl P., Jenkins A.D. The formation of polyaniline and the nature of its structures // Polymer. – 1996. – V. 37. – № 2. – P. 367–369.

16. Stejskal J., Gilbert R.G. Polyaniline. Preparation of a conducting polymer (IUPAC Technical Report) // Pure Appl. Chem. – 2002. – V. 74. – № 5. – P. 857–867.

17. Ray A., Richter A.F., MacDiarmid A.G., Epstein A.J. Polyaniline: protonation/deprotonation of amine and imine sites // Synth. Met. – 1989. – V. 29. – № 1. – P. 151–156.

18. Green A.G., Woodhead A.E. CCXLIII.–Aniline-black and allied compounds. Part I // J. Chem. Soc. Trans. – 1910. – V. 97. – P. 2388–2403.

19. Sun Y., MacDiarmid A.G., Epstein A.J. Polyaniline: synthesis and characterization of pernigraniline base // J. Chem. Soc. Chem. Commun. – 1990. – № 7. – P. 529–531.

20. Jeon J.-W., Ma Y., Mike J.F., Shao L., Balbuena P.B., Lutkenhaus J.L. Oxidatively stable polyaniline:polyacid electrodes for electrochemical energy storage // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2013. – V. 15. – № 24. – P. 9654–9662.

21. Bazito F.F.C., Silveira L.T., Torresi R.M., Torresi S.I.C. de. On the stabilization of conducting pernigraniline salt by the synthesis and oxidation of polyaniline in hydrophobic ionic liquids // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2008. – V. 10. – № 10. – P. 1457–1462.

22. de Albuquerque J.E., Mattoso L.H.C., Faria R.M., Masters J.G., MacDiarmid A.G. Study of the interconversion of polyaniline oxidation states by optical absorption spectroscopy // *Synth. Met.* – 2004. – V. 146. – № 1. – P. 1–10.

23. Компан, М.Е. Электропроводящий полианилин-молекулярный магнетик с возможностью химического управления магнитными свойствами/ М.Е.Компан [и др.] // *Физика твердого тела.* – 2012. – 54. — С. 2275– 2281.

24. Krinichnyia, V.I. Electron paramagnetic resonance study of spin centers related to charge transport in metallic polyaniline/ V.I. Krinichnyia, A.L. Konkinb, A.P. Monkmanс // *Synthetic Metals.* – 2012. – 162. – P. 1147 – 1155.

25. Progress in preparation, processing and applications of polyaniline/ S. Bhatra, D. Khastgir, N. K. Singha, J. H. Lee // *Progress in Polymer Science.*— 2009. —34.— P. 783 — 810.

26. Stejskal J. Polyaniline nanostructures and the role of aniline oligomers in their formation / Stejskal J., Sapurina I., Trchova M. // *Progress in Polymer Science.*— 2010. — Vol.35, №12. — P. 1420 — 1481.

27. Mesoporous structure and photocatalytic activity of doped polyanilines / M. Zagorny, A. Zhygotsky, T. Lobunets, A. Pozniy, A. Ragulya // *J. Chem. Chem. Eng.*— 2013. —7. — P. 1121 — 1126.

28. Синтез текстурированного полианилина в присутствии органических и неорганических допантов различного химического состава/ М.Н. Загорный [и др.] // *Наноструктурное материаловедение.*— 2008. —1. — С. 14 — 19.

29. Волков С. В. Нанохімія наносистеми наноматеріали/ Волков С., Ковальчук Е., Огенко В., Решетняк О. — К.: Наукова думка, 2008. — 422 с.

30. Polyanilines / Trivedi D.C. // *Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers.*, Ed. by Nalwa HS, Wiley, Chichester,. -1997. -V. 2. -P. 505–72.

31. In-situ polymerized polyaniline films/ Stejskal J; Sapurina I; Prokes J et al. // *SYNTHETIC METALS.* -1999. -V. 105. Issue: 3 –P. 195-202.

32. Шишов, М. А. Самоорганизованные слои полианилина для применения в электронике: автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук : 05.27.06 / Шишов Михаил Александрович. – Санкт-Петербург, 2013. – 23 с.

33. Shishov, M.A. Self organization of polyaniline during oxidative polymerization: formation of granular structure / M.A. Shishov, V.A. Moshnikov, I. Yu Sapurina // Chemical Papers. – 2013. – 67. – P. 909 – 918.

34. Ding, Z. Characterization of reaction intermediate aggregates in aniline oxidative polymerization at low proton concentration/ Z. Ding [et al.] // Journal of physical Chemistry . – 2010. – 114. – P. 10337 – 10346.

35. Sapurina, I. The mechanism of the oxidative polymerization of aniline and the formation of supramolecular polyaniline structures / I. Sapurina, J. Stejskal // Polymer International. – 2008. – 57. – P. 295 – 1325.

36. Sapurina, I. Oxidation of aniline with strong and weak oxidants/ I. Sapurina, J. Stejskal // Russian Journal of General Chemistry. – 2012. – 82. – P. 256 – 275.

37. Sapurina, I. Oxidative polymerization of aniline: Molecular Synthesis of polyaniline and the formation of supramolecular structures/ I. Sapurina, M. Shishov // INTECH/Chapter 9 in book “New Polymers for Special Applications”. Edited by Ailton de Souza Gomes. – 2012. – P. 251 – 312.

38. Спивак Ю.М. Атомно-силовая микроскопия наноструктур полианилина/ Ю.М. Спивак [и др.]// Биотехносфера. – 2012. – 1 – С. 7 – 13.

39. Shishov, M.A. Hierarchical supramolecular organization of globular polyaniline/ M.A. Shishov [et al.]// 75 th PPM Conducting polymers, Formations, Structure, properties and applications, Book of abstracts PC, Prague. – 2011. – P. 143.

40. Shishov, M.A. The ordered structure of polyaniline films prepared by in situ polymerization method/ M.A. Shishov [et al.]// 7 th International Symposium Molecular Mobility and order in polymer systems, Book of abstracts PC, St.Peterburg – 2011. – P. 210.

41. Грачева, И.Е. Наноматериалы с иерархической структурой/ И.Е. Грачева, В.А. Мошников// пор: Учебное пособие: Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ» . – 2011. – С.107.

42. Шишов, М.А. Наноструктуры олиго- и полианилина и их свойства / М.А. Шишов, В.А. Мошников, И.Ю. Сапурина // Физика и химия стекла. – 2010. – 37 – С. 147 – 154.

43. Шишов, М.А. Устройство для обнаружения аммиака с использованием дедетектирования магнитных характеристик полианилина/ М.А. Шишов [и др.]// Патент РФ «Полезная модель» №91181. 27.01.2010.

44. Wei Y, (2001) Nonclassical or Reactivation Chain Polymerization: A General Scheme of Polymerization, J Chem. Educ. 78:551-53

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие .....	5
Список принятых сокращений и обозначений .....	6
Глава 1. Полианилин: Структура, формы и их свойства .....	10
Глава 2. Кинетика Окислительной полимеризации и морфология продуктов реакции .....	14
Глава 3. Управляемая самосборка и самоорганизация полимерных слоев на подложке .....	20
Глава 4. Свойства полимера различной морфологии .....	26
Глава 5. Условия полимеризации анилина .....	29
Глава 6. Исследование молекулярной и поверхностной структуры полианилинов .....	44
Заключение .....	55
Список литературы .....	56

## CONTENTS

Foreword .....	5
List of conventional abbreviation of the quantities .....	6
Chapter 1. Polyaniline: Synthesis, forms and properties .....	10
Chapter 2. Kinetics of oxidizing polymerization and morphology of reaction product .....	14
Chapter 3. Self-assembly and self-organization of polymer layers on carrier .....	20
Chapter 4. Polymer properties with different morphology .....	26
Chapter 5. Conditions of aniline polymerization .....	29
Chapter 6. Reserching molecular and surface structures of polyanilines .....	44
Summary .....	55
References .....	56

Наукове видання

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ  
ІНСТИТУТ ПРОБЛЕМ МАТЕРІАЛОЗНАВСТВА ім. І.М. ФРАНЦЕВИЧА

ЗАГОРНИЙ Максим Микитович

СИНТЕЗ, СТРУКТУРА ТА ЕЛЕКТРОПРОВІДНІСТЬ ПОЛІАНІЛІНУ  
Переклад російською мовою



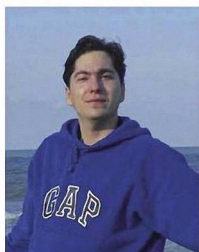
ФОП «Хафізов К.Є.», ЄДРПОУ 3125113651,  
МФО 321842, р/р 26005053133293 в Київське ГРУ  
ПАТ КБ «Приватбанк»  
Платник єдиного податку III група зі ставкою 5%

м.Київ, пр-т Ак.Палладина, 18/30  
068 611-72-11 | 093 944-11-99 | 066 43-779-00

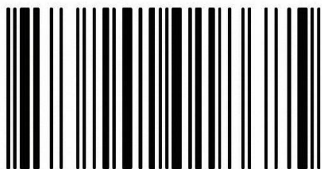
Веб-відділ: [www.imperiya.info](http://www.imperiya.info)  
e-mail: [web@imperiya.info](mailto:web@imperiya.info)

Поліграфія: [www.polio.imperiya.info](http://www.polio.imperiya.info)  
e-mail: [polio@imperiya.info](mailto:polio@imperiya.info)

В монографии рассмотрен один из самых обширных классов наноструктурных полимеров – полианилин, а также методы его получения и многочисленные приложения. Описаны формы, в которых может существовать полианилин в зависимости от состояния окисления и допирования, т.е. содержания окисленных атомов азота и взаимодействия их с кислотами. Рассмотрены свойства форм полимера и обратимые переходы между ними. Наибольшее внимание уделено средней степени окисления ПАН наиболее стабильной эмеральдиновой форме, которая может существовать в допированном электропроводящем и дедопированном непроводящем состоянии. Обоснована возможность контроля морфологии полимера и изменения структуры пленки от монослоя плотноупакованных сферических частиц, до рыхлых слоев, собранных из одномерных частиц с различной формой их организации. На основании опыта работы автора с наноразмерными частицами полимера и в соответствии с современными достижениями науки систематизированы данные о строении материалов на основе полианилина. Обобщены сведения по способам управления морфологией полимера, о потенциальных областях его использования в современной технике, электронике.



М.н.с., 2004 г. Киев, Политехнический  
Институт "КПИ" 2004-2008 г. аспирант  
Института проблем материаловедения им.  
И.Н. Францевича 2011 г. к.х.н. специальность  
"физическая химия" 2011-2013 г. стипендиат  
премии Президента Украины 2017 г. сотрудник  
компании ООО "Нанотехцентр" Украина



978-620-2-01868-5