

М.А. Гусева,
*О.Л. Грибкова,
*А.А. Исакова,
*В.Ф. Иванов,
**Ю.А. Федотов,
В.А. Тверской

*Институт физической химии и
электрохимии им А.Н. Фрумкина РАН
** ЗАО НТЦ «Владимир»

МАТРИЧНЫЙ СИНТЕЗ ПОЛИАНИЛИНА В ПРИСУТСТВИИ ПОЛИМЕРНОЙ СУЛЬФОКИСЛОТЫ

УДК 541.64:547.551

Исследовано влияние соотношения концентраций сульфокислотных групп и анилина на полимеризацию последнего при его протонировании полимерной сульфокислотой и электронную структуру образующегося полианилина.

ВВЕДЕНИЕ

Интерес к изучению проводящих полимеров связан с наличием у них комплекса необычных физико-химических свойств, обуславливающих широкие возможности их применения. Полианилин (ПАНИ) является одним из наиболее перспективных полимеров этого класса. В многочисленных работах [1-4] по химическому синтезу ПАНИ показано, что скорость полимеризации анилина, степень полимеризации образующегося ПАНИ и его электронная структура зависят не только от концентрации анилина в растворе, соотношения концентраций анилина и окислителя, но и от pH раствора. В работе [4] сделан вывод, что, регулируя pH реакционного раствора, можно контролировать скорость процесса.

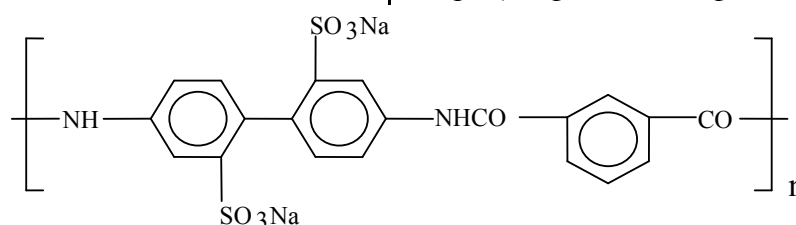
Ранее нами [5, 6] было показано, что полимеризация анилина имеет место не

только при его протонировании низкомолекулярными кислотами и полимерными кислотами с высокой концентрацией сульфокислотных групп и их регулярном распределении вдоль цепи макромолекулы, но и при протонировании анилина ароматическими полиамидами с относительно низким содержанием и неравномерном распределении сульфокислотных групп вдоль цепи макромолекулы. Это – полиамиды, полученные поликонденсацией 4,4'-(2,2'-дисульфонат)дифенилендиамина с изо- или терефталевой кислотами. Жесткость макромолекулярных цепей этих полиамидов и ПАНИ затрудняют изменения их конформации и формирование двунитевой структуры интерполимерного комплекса.

Представляло интерес исследовать влияние соотношения количеств сульфонатных групп такого полиамида в H⁺-форме и анилина на полимеризацию последнего и электронную структуру образующегося ПАНИ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез поли-4,4'-(2,2'-дисульфонат натрия)дифениленизофталамида (СПА):



описан в работе [7]. Полимер переводили из Na⁺- в H⁺-форму, пропуская его водный раствор через ионообменную колонку с катионитом КУ-2. Для об-

ратного перевода части сульфокислотных групп в Na⁺-форму их нейтрализовали расчетным количеством гидроксида натрия.

Анилин перегоняли под вакуумом в атмосфере азота, отбирали фракцию при температуре 84°C (18 мм рт. ст.), использовали свежеперегнанный продукт. В качестве окислителя применяли персульфат аммония.

Полимеризацию проводили при температуре 25°C и постоянной, равной 19.7 мг-экв/л, концентрации сульфокислотных групп в растворе и эквимольном соотношении концентраций анилина и пер-

сульфата аммония. Порядок смешивания компонентов был следующим: к водному раствору СПА последовательно добавляли расчетные количества водных растворов анилина и персульфата аммония. Сразу после смешивания компонентов раствор переносили в оптическую кювету.

Спектры электронного поглощения регистрировали на спектрофотометре «Shimadzu UV 3101 PC» в спектральном диапазоне 300-1400 нм.

Таблица 1. Начальные концентрации реагентов и время индукционного периода при полимеризации анилина. $[H^+] = 19.7$ мг-экв/л.

Серия №	СПА		[Анилин], ммоль/л	$[H^+]/[Анилин]$, г-экв/моль	Индукционный период, мин.
	концентрация, г/л	содержание $-SO_3H$ групп, г-экв. %			
1	6.9	96	9.6	2.05	4
			4.8	4.10	13
			2.4	8.21	20
2	7.3	85.5	19.7	1	20
	12	60.0			22
	20.3	41.3			25
	31.1	25.2			125

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Первая серия опытов проведена при постоянной концентрации СПА в H^+ -форме и изменении соотношения концентраций сульфогрупп в H^+ -форме и анилина от 1 до 8 (табл. 1).

На рис. 1 показана динамика изменения спектров электронного поглощения растворов во время полимеризации анилина при низкой степени нейтрализации анилином сульфокислотных групп. Вид

электронных спектров мало зависит от концентрации анилина. При разных соотношениях концентраций сульфогрупп в H^+ -форме и анилина наблюдаются широкие полосы поглощения, охватывающие видимую и ближнюю ИК-область спектра с характерными для ПАНИ [8, 9] максимумами в областях длин волн 430-450 нм и 600-800 нм. Максимум в области 430-450 нм связывают с образованием катион-радикалов.

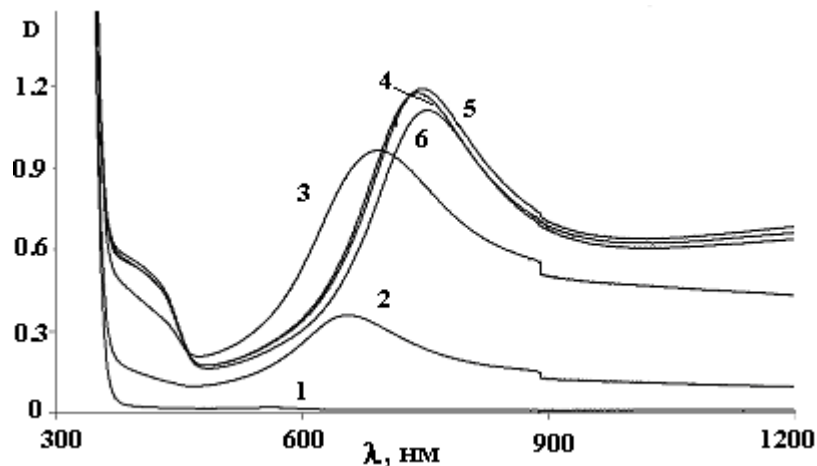


Рис. 1. Электронные спектры поглощения растворов при полимеризации анилина. $[H^+]/[Анилин] = 8.21$ г-экв/моль. Время полимеризации: 0 (1), 20 (2), 25 (3), 30 (4), 35 (5) и 50 мин. (6).

В процессе полимеризации не наблюдается сдвига максимума этой полосы. Напротив, в процессе полимеризации наблюдается батохромный сдвиг максимума широкой полосы в области 600-800 нм от 600-650 нм, относящегося к хинониминным фрагментам, к 750-800 нм, относящегося к локализованным поляронам. Из анализа электронных спектров [8] следует, что при таком методе полимеризации анилина образуется ПАНИ в полуокисленном состоянии.

Одинаковая длительность индукционных периодов на кинетических кривых изменения оптической плотности для полос 450, 650 и 750 нм (рис. 2) предполагает, что при полимеризации анилина одновременно образуются все вышеперечисленные электронные структуры ПАНИ, а на поздних стадиях полимеризации происходит превращение части хинониминных звеньев в катион-радикальную форму в виде локализованных поляронов.

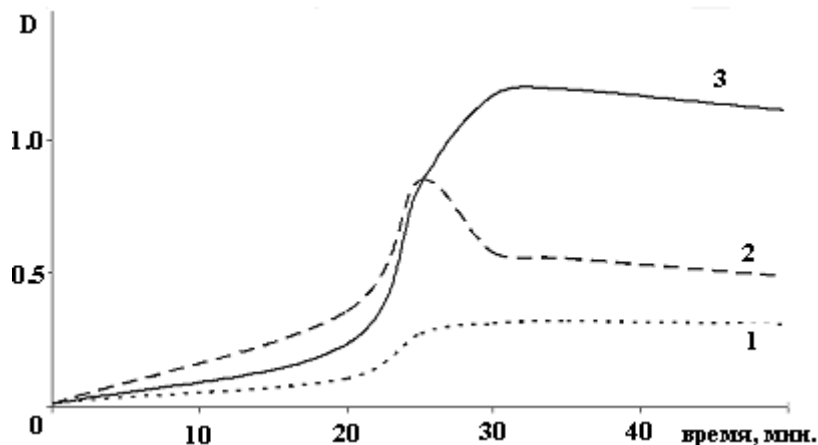


Рис. 2. Кинетика изменения оптической плотности полос 450 (1), 650 (2) и 750 нм (3) при полимеризации анилина. $[H^+]/[Анилин] = 8.21$ г-экв/моль.

Во второй серии опытов анилин протонировали полимером, часть сульфокислотных групп в котором была переведена из H^+ - в Na^+ -форму. В отличие от первой серии опытов, где начальную концентрацию анилина изменяли, эти опыты проведены при постоянной концентрации анилина и соотношении концентраций анилина и протонов, равном 1 моль/г-экв (табл. 1). Принципиально, что в этой серии опытов при изменении доли сульфокислотных групп, нейтрализованных анилином, рН раствора оставалось постоянным, тогда как в первой серии опытов рН раствора снижалось при уменьшении доли сульфокислотных групп, нейтрализованных анилином.

Анализ кинетики изменения электронных спектров поглощения в процессе полимеризации показал, что и в этой серии опытов происходило одновременное образование различных электронных структур ПАНИ. Индукционный период, как и в первой серии опытов, монотонно, но мало увеличивался (от 20 до 25 мин.) при протонировании анилина полимерами, со-

держащими 85, 60 и 45 г-экв. % сульфонатных групп в H^+ -форме и резко возрастал до 125 мин. при протонировании анилина полимером, содержащим лишь 25 г-экв. % сульфонатных групп в H^+ -форме (табл. 1).

Напротив, в первой серии опытов продолжительность индукционного периода монотонно возрастала с уменьшением степени нейтрализации сульфокислотных групп анилином (таблица), что связано со снижением скорости иницирования и полимеризации при уменьшении концентрации анилина и персульфата аммония в растворе. Такие различные зависимости величин индукционного периода в двух сериях опытов не объясняет различия концентраций анилина в этих опытах: в первой серии концентрация анилина даже ниже. Вероятной причиной таких различий является полимерная природа сульфокислоты. В соответствии с принятым механизмом полимеризации анилина [10] на первой стадии этого процесса происходит окисление протонированных молекул анилина с образованием катион-

радикалов, участвующих в дальнейших стадиях окисления. По этой причине снижение рН приводит к росту скорости полимеризации анилина, как отмечалось выше. В работе [9] сделано предположение, что более высокая скорость полимеризации анилина при его протонировании гибкоцепными полимерными кислотами по сравнению с процессом, где анилин протонирован низкомолекулярными кислотами, связана с высокой локальной концентрацией протонированного анилина, являющегося противоионом, вблизи макромолекулы, много превышающей его концентрацию в растворе.

В первой серии опытов изменение соотношения количеств сульфокислотных групп и анилина достигалось уменьшением концентрации анилина при постоянной концентрации сульфокислотных групп. Во второй серии опытов часть сульфокислотных групп была переведена в Na^+ -

форму и постоянство соотношения сульфогрупп в H^+ -форме и анилина обеспечивали пропорциональным увеличением концентрации полимера (табл. 1). Следствием этого является снижение локальной концентрации анилина вблизи макромолекулы поликислоты и, учитывая автокаталитический механизм полимеризации анилина [9], столь резкое увеличение продолжительности индукционного периода.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, настоящее исследование показало, что основные отличия процессов полимеризации анилина при его протонировании низкомолекулярными и полимерными сульфокислотами связаны с тем, что в последнем случае вблизи макромолекулы поликислоты создается повышенная локальная концентрация анилина, что, в свою очередь, приводит к увеличению скорости полимеризации.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Cao Y., Andreatta A., Heeger A.J., Smith P. //Polymer. – 1989. – V.30, №.12. – P.2305-2311.
2. Morales G.M., Llusa M., Miras M.C., Barbero C. //Polymer. – 1997. – V.38. – P.5247-5250.
3. Gospodinova N., Mokreva P., Terlemezyan L. //Polymer. – 1994. – V.35, № 14. – P.31002-3106.
4. Ya. L. Kogan, G. I. Davidova, E. I. Knerelman, G. V. Gedrovch, L. S. Fokyeva, L. V. Emelina, V. I. Savchenko. //Synthetic Met. – 1991. – № 41-43. – P. 887-890.
5. R. Zh. Brinetskaya, V. F. Ivanov, K. V. Tcheberiko, V. A. Tverskoy, A. V. Vannikov, Yu. A. Fedotov. //Spectroelectrochemistry of conducting polymers: International conference, Moscow, Russia, october 19-23 2002. M., 2002. – P. 117-118.
6. О. Л. Грибкова, В. Ф. Иванов, А. А. Исакова, А. А. Некрасов, А. В. Ванников, Р. Ж. Бринецкая, В. А. Тверской. //Полимеры-2004: докл. 3 Всероссийская Каргинская конференция, Москва, Россия, 27 января – 1 февраля 2004 г. М.: МГУ, 2004. Т. 1. – С. 62.
7. Ю. Э. Кирш, Ю. А. Федотов, Н. Н. Иудина, Е. Е. Каталевский. //Высокомолек. соед. – 1990. – Т. 32, № 6. – с. 403-404.
8. Nekrasov, V. F. Ivanov, A. V. Vannikov, J. Electroanalyt. //Chem. – 2000. – V. 482. – P. 11-17.
9. В. Ф. Иванов, О. Л. Грибкова, К. В. Чеберяко, А. А. Некрасов, В. А. Тверской, А. В. Ванников. //Электрохимия. – 2004. – Т. 40, № 3. – С. 339-345.
10. E. M. Genies, A. Boyle, M. Lapkowski, C. Tsintavis. //Synth. Met. – 1990. – V. 36. – P. 139-142.