

Влияние pH на окислительную полимеризацию анилина, морфологию и свойства продуктов

И.Ю.Сапурина, Я.Стейскал

Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук

199004 Санкт-Петербург, Большой просп., 31, факс (812)328–6869

Институт макромолекулярной химии Академии наук Чешской республики

16206 Прага, пл. Гейровского, 2, Чешская республика, факс +420(296)80–9410

Рассмотрены синтез и свойства наиболее популярного и широко используемого на практике электропроводящего полимера — полианилина. Представлены механизм молекулярного синтеза и механизм самосборки макромолекул, происходящей на протяжении полимеризации, которые согласуются с большим массивом экспериментальных данных. Продемонстрировано влияние кислотности реакционной среды на характер окислительной полимеризации анилина и формирование различных типов надмолекулярных структур: наноглобул, нановолокон, нанотруб и микросфер.

Библиография — 250 ссылок.

Оглавление

I. Введение	1218
II. Строение и свойства полианилина	1219
III. Получение полианилина	1220
IV. Окисление анилина при различной кислотности среды	1222
V. Молекулярный механизм окисления анилина при разных pH среды	1226
VI. Надмолекулярные структуры полианилина	1230
VII. Механизм самоорганизации полианилина в процессе синтеза	1231
VIII. Рост частиц различной морфологии	1233
IX. Заключение	1235

I. Введение

Полианилин (ПАНИ) — один из представителей класса электропроводящих полимеров, история которых началась в 1977 г. с синтеза электропроводящего полиацетилена. Благодаря наличию протяженной системы сопряженных связей они обладают свойствами, типичными для полупроводников.¹ В 2000 г. за открытие и исследование электропроводящих полимеров А.Хигеру, А.Мак-Диармиду и Х.Сиракаве

была присуждена Нобелевская премия по химии. Полианилин представляет большой научный и практический интерес, поскольку обладает уникальным комплексом свойств: окислительно-восстановительной активностью, широким диапазоном изменения электронной проводимости, наличием ионной проводимости.² Благодаря высокой термической и химической стабильности и низкой себестоимости ПАНИ первым среди электропроводящих полимеров стал использоваться на практике. Он применяется в энергосберегающих устройствах, используется для экранирования от электромагнитного излучения и как ингибитор коррозии черных и цветных металлов, служит активным компонентом химических сенсоров, проходит испытания в медицине и в качестве каталитически активного материала.^{1–5} В течение последнего десятилетия интерес к ПАНИ неуклонно растет, а диапазон его практического применения расширяется. Это видно по нарастающему количеству научных публикаций (рис. 1) и объему регистрируемых патентов с ключевым словом «polyaniline».

История ПАНИ в России имеет глубокие корни. В 1840 г. немецкий химик Фришше, работавший в России, подробно описал получение порошкообразного темно-зеленого про-

И.Ю.Сапурина. Кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории анизотропных и структурированных полимерных систем ИВХ РАН. Телефон (812)323–0670, e-mail: sapurina@hq.mcas.ru

Я.Стейскал. Кандидат химических наук, заведующий лабораторией электропроводящих полимеров ИМХ АН ЧР. Телефон: +420(296)80–9351, e-mail: stejskal@imc.cas.cz
Область научных интересов авторов: синтез, свойства и применение электропроводящих полимеров, композиционные материалы на их основе.

Дата поступления 29 января 2010 г.

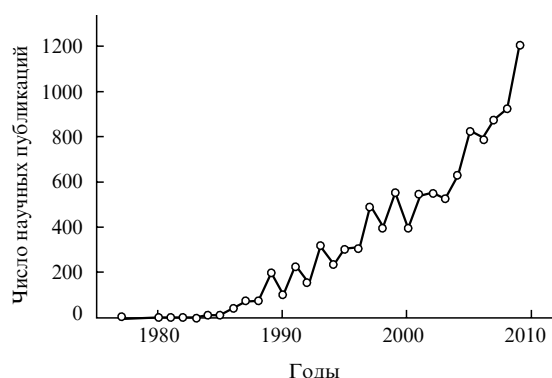


Рис. 1. Динамика роста количества научных публикаций по теме «polyaniline» по сведениям базы данных SCOPUS.

дукта окисления анилина.[†] Судя по всему, это полианилин, который, таким образом, является первым синтетическим полимером, полученным человеком. По сведениям интернет-базы данных Web of Science, за последние 15 лет российскими исследователями опубликовано более 450 научных работ о полианилине. Публикации посвящены синтезу ПАНИ,^{6–15} фундаментальным исследованиям строения^{16–18} и механизма транспорта заряда в полимере,^{19,20} разработке разнообразных композиционных материалов,^{21–24} материалов для катализа,^{25,26} сенсоров,^{27–29} а также протонпроводящих и газоразделительных мембран.^{30–33}

На протяжении последних 10 лет авторы данного обзора также изучают молекулярные реакции окисления анилина,^{34–39} процессы самоорганизации полимерных цепей в ходе синтеза полимера,^{38,40–45} исследуют взаимодействие ПАНИ с темплатами различных типов,^{46–52} получают наноструктурные композиционные материалы на его основе.^{53–68}

II. Строение и свойства полианилина

Исследование строения макромолекул электропроводящего полианилина показало, что структура его цепей в высокой

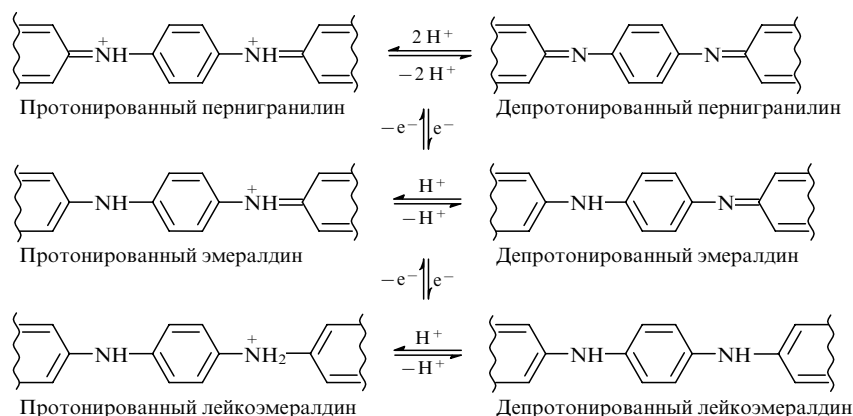
степени регулярна. Мономерные звенья анилина связаны по типу «голова–хвост»; таким образом, ПАНИ состоит из регулярно чередующихся бензольных колец и азотсодержащих групп. Более того, практически все мономерные звенья имеют *para*-структуру.⁶⁹ Такая организация макромолекул позволяет создать протяженную систему сопряжения и обеспечить высокий уровень электропроводности; в отдельных случаях даже проявляются металлические свойства.⁴

Полианилин может находиться в различных состояниях окисления,⁷⁰ т.е. содержать различное число окисленных атомов азота в основной цепи (схема 1).⁷¹ Выделяют три основных состояния окисления полимера: восстановленная форма — лейкоэмералдин, в котором атомы азота не окислены; средняя степень окисления — эмералдин, в котором окислен каждый второй атом азота; и высшая степень окисления — пернигранилин, в котором окислены все атомы азота. Каждое состояние окисления ПАНИ может существовать в двух формах — протонированной и депротонированной.⁷² Окисленные атомы азота протонируются легче, чем неокисленные,^{4,73} поскольку протонирование приводит к стабилизации их катион-радикального состояния — так называемого положительного полярона.⁷⁰ Полярон служит носителем заряда, и ПАНИ в окисленной протонированной форме приобретает электронную проводимость дырочного типа. Обычно электропроводность протонированной эмералдиновой формы полимера составляет $1–10 \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ и может на 10 порядков превышать электропроводность лейкоэмералдина и депротонированного эмералдина.⁴

Под термином «полианилин» обычно подразумевают протонированную эмералдиновую форму полимера, которая может быть получена непосредственно в ходе синтеза. Однако часто словом «полианилин» называют не только полимер регулярной структуры, а самые разные продукты окисления анилина. Свойства этих материалов могут очень сильно различаться. Так, одни образцы демонстрируют электропроводность в десятки и даже сотни Сименс на обратный сантиметр, тогда как удельная электропроводность других не превышает $10^{-10} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ (см.^{74,75}). Поглощение высокопроводящих образцов перекрывает всю видимую и ближнюю ИК-область спектра,⁷⁶ в то же время для низкопроводящих материалов поглощение ограничено диапазоном до 500 нм. Молекулярная масса (ММ) продуктов может изменяться от сотен до сотен тысяч, что оказывает влияние на механические свойства материала.⁷⁷

Продукты окисления анилина можно получить в виде различных надмолекулярных структур, их морфология чрезвычайно разнообразна. Полимерные цепи могут форми-

Схема 1



[†] Работа была опубликована на немецком языке в Научном бюллетене Санкт-Петербургской Императорской академии наук (J.Fritzche. Ueber das Anilin, ein neues Zersetzungsproduct des Indigo. *Bulletin Scientifique publié par L'Academie Impériale des Sciences de Saint-Petersbourg. Tome VII (№ 12), № 156 (1840)*). В настоящее время эта работа хранится в фондах Санкт-Петербургской Публичной библиотеки.

ровать одномерные структуры — палочки, нановолокна и нанотрубки,^{78–80} плоские двумерные частицы — так называемые «микроматы»,⁸¹ ленты, «доски»,^{82–86} трехмерные объекты — типичную для полимера глобулярную структуру, микрошары, наночастицы и полые микросферы.^{87–89} Наблюдаются также более сложные иерархические образования в виде цветов, ежей, веток, кораллов.^{82,89–91} В связи с развитием нанотехнологии¹ организованные надмолекулярные структуры органических полупроводников интенсивно исследуются с целью создания материалов для молекулярной электроники и солнечных элементов, конструирования сенсорных устройств, применения в области катализа и полимерной нанолитографии.⁹² Объекты, структурированные на наноуровне, как правило, обладают уникальными поверхностными свойствами, высокой подвижностью носителей заряда.⁷⁶ В связи с этим чрезвычайно важным является развитие методов целенаправленного получения материалов с заданными свойствами и конкретной надмолекулярной структурой.

III. Получение полианилина

Все разнообразие продуктов окисления анилина с различными свойствами и надмолекулярной структурой формируется непосредственно в ходе одностадийного синтеза. Сборка полимерных цепей идет под действием окислителя, добавляемого в подкисленный раствор анилина. При правильном подборе соотношения молярных концентраций [окислитель]:[мономер] ([Ox]:[An]) получают полимер в протонированной эмералдиновой форме, наиболее часто применяемой на практике.^{4,93} Для синтеза используют неорганические, органические и полимерные кислоты, которые протонируют ПАНИ (этот процесс называют также допированием).^{7,9,13,94,95} Однако механизм полимеризации и формирования надмолекулярных структур до настоящего времени не ясен. Все перечисленные выше типы надмолекулярных структур не синтезированы целенаправленно, а получены случайно в ходе развития методов синтеза полимера.

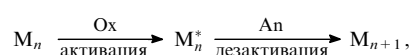
Полианилин с различными свойствами и надмолекулярной структурой можно получить, варьируя условия синтеза.^{96,97} Плавное изменение свойств полимера и его морфологии с превращением надмолекулярной структуры одного типа в структуру другого типа описано в ряде публикаций.^{78,88,98–104} Однако механизм этих превращений и влияющие на него факторы непонятны. В одних работах такие превращения связывают с изменением соотношения концентраций [мономер]:[кислота] либо их абсолютных значений,⁹¹ в других в качестве главного фактора выделяют природу аниона кислоты.¹⁰⁵ Ряд исследователей объясняет изменения продуктов окисления вариацией концентрации окислителя⁹⁰ и температурным фактором.¹⁰⁶ Так, известный и авторитетный исследователь полианилина М.Вань, в группе которой впервые получены нанотрубки ПАНИ, анализируя факторы, влияющие на формирование надмолекулярных структур, заключает: «Ситуация определяется природой допанта и условиями реакции, включая концентрации допанта, окислителя и мономера, их молярные соотношения, а также температурный режим и условия перемешивания».^{82,88} Такое разнообразие параметров синтеза, влияющих на свойства конечного продукта, ставит в тупик экспериментаторов и объясняет, почему стала так популярна фраза Мак-Диармиды: «Существует столько видов полианилина, сколько научных коллективов, которые его изучают».¹⁰⁷ В этой ситуации исследование механизма синтеза ПАНИ является актуальной проблемой.

1. Современные представления о механизме полимеризации анилина

Анилин образует макромолекулы в ходе окислительной полимеризации. Формально эту реакцию можно представить как ковалентное связывание молекул мономера за счет отщепления двух атомов водорода. Этот вид полимеризации характерен для различных классов соединений: ароматических аминов, фенолов, тиофенолов, ароматических углеводов и гетероциклов.¹⁰⁸ Полимеризация может проводиться электрохимическими или химическими методами с использованием различных окислителей. При полимеризации анилина чаще всего используют сильные окислители, окислительный потенциал которых по стандартной водородной шкале превышает 1.0 В (персульфаты, бихроматы, соли четырехвалентного церия и др.). Это связано с тем, что для начала роста полимерных цепей в кислой среде необходимо преодолеть энергетический барьер, соответствующий окислительному потенциалу 1.1 В.⁴ После начала роста цепей окислительный потенциал продуктов полимеризации снижается до 0.8–0.7 В. В определенных условиях электропроводящий ПАНИ можно получить, используя и более слабые окислители, например соли серебра и трехвалентного железа, оксид ванадия(V) и т.п. Синтез ПАНИ начинается в гомогенных условиях, однако уже на начальной стадии полимеризация становится гетерофазным процессом. На стадии роста реакция также гетерофазна,¹⁰⁹ поскольку ПАНИ не растворяется ни в воде, ни в органических растворителях. Такой тип полимеризации называют осадительным, поскольку полимер образуется в виде осадка.

а. Цепной характер полимеризации

Полимеризация анилина относится к классу цепных реакций,¹¹⁰ т.е. мономерные звенья последовательно «нанизываются» на полимерную цепь, несущую активную концевую группу. Ен Вэй выделяет¹¹¹ полимеризацию анилина в особый вид реактивируемых цепных процессов. Рост цепи сопряжен с повторяющимися актами активации–деактивации полимерной структуры:



М — мономерное звено, М* — активная форма, Ап — анилин.

Полимерная цепь (М_п), находящаяся в неактивном состоянии, активируется окислителем (до М_п^{*}), но при взаимодействии с молекулой анилина присоединяет мономерное звено и вновь обратимо дезактивируется (М_{п+1}).

б. Активный центр полимеризации

Вопрос о природе концевой активной группы, ответственной за полимеризацию анилина, продолжительное время являлся дискуссионным.¹¹² Ряд исследователей полагали, что это нитрениевый катион,^{113–115} другие авторы считали, что активный центр имеет катион-радикальную структуру.^{116,117} Исследование окисления анилина в присутствии «ловушек» структур обоих типов показало, что полимеризация ингибируется алкилзамещенными фенолами (2,6-ди-*т*-бутил-4-метилфенолом) и электронообогатненными алкенами (2,3-диметоксибута-1,3-диеном), являющимися ловушками катион-радикалов. В тоже время ПАНИ беспрепятственно образуется в присутствии электронообогатненых аренов (1,3- и 1,4-диметоксибензола), хорошо известных в качестве

«ловушек» нитрениевых катионов. Это доказывает, что интермедиатом окисления анилина является катион-радикальный центр.³

Активная концевая группа цепи генерируется окислителем. На начальной стадии окисляется мономер, однако с появлением олигомеров преимущественно окисляются концевые аминогруппы олигомера (полимера), поскольку они имеют более низкий окислительный потенциал.¹¹⁸ Показано, что в ходе полимеризации растущая полимерная цепь осциллирует между высшим и средним состояниями окисления — пернигранилиновой и эмералдиновой формами.¹¹⁶ Таким образом, полимерная цепь выполняет функцию медиатора — посредника окисления мономера.^{116, 119, 120} Активный центр, образовавшийся на конце цепи, атакует молекулу мономера. Атака направляется на один из атомов водорода ароматического цикла и приводит к его замещению на полимерный фрагмент. Реакция относится к типу электрофильного замещения, поскольку активный центр является электрофильным агентом. Цепочка удлиняется за счет присоединения новых мономерных звеньев.^{121, 122}

в. Структура полимерной цепи

Удивительно, что в кислых средах окисление приводит к образованию высокомолекулярных и строго регулярных полимерных цепей. Мономерные звенья анилина связываются по типу «голова—хвост» и имеют исключительно *para*-структуру.^{69, 121, 122} Формирование столь регулярных цепей не свойственно ближайшим аналогам анилина (фенолам, тиофенолам), также полимеризующимся при окислении по типу электрофильного замещения.¹¹⁸ Фенолы и тиофенолы образуют сравнительно низкомолекулярные продукты, а их полимерные цепи представлены статистическим набором мономерных звеньев различной структуры.¹⁰⁸ В качестве «инородных» звеньев в полианилине обнаруживается только небольшое количество (< 2%) феназиновых циклов. Их появление объясняют процессами межмолекулярной сшивки, происходящими в постполимеризационный период.^{80, 123}

г. Кинетические особенности полимеризации

Исследование полимеризации анилина в кислых средах показало, что окисление идет немонокотонно.^{119, 124} Оно начинается медленным процессом (индукционным периодом), в течение которого формируются олигомеры анилина; структура последних мало изучена. Вслед за индукционным периодом идет бурная экзотермическая стадия роста полимерных цепей. Для описания двустадийного процесса предложена следующая кинетическая зависимость:¹⁰⁹

$$-\frac{d[\text{An}]}{dt} = k_1[\text{An}][\text{Ox}] + k_2\sigma[\text{An}]P,$$

где $[\text{An}]$ — молярная концентрация анилина, $[\text{Ox}]$ — молярная концентрация окислителя, k_1 — константа скорости начальной стадии (индукционного периода) полимеризации, k_2 — константа скорости роста полимерных цепей, σ — фактор влияния поверхности, P — площадь поверхности раздела реакционной среды.

Как первая, так, предположительно, и вторая стадия имеют первый порядок по мономеру.¹²⁵ Порядок по окислителю для начальной стадии также первый. На стадии роста мономер окисляется уже не исходным окислителем, а окисленной пернигранилиновой формой ПАНИ.¹¹⁹ Полианилин

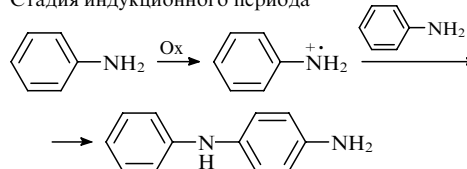
нерастворим, реакция носит гетерофазный характер, поэтому в уравнение вводятся параметр P и фактор σ , характеризующие поверхность раздела фаз, на которой протекает реакция. Константа скорости роста цепей (k_2) на три порядка больше константы начальной стадии полимеризации (k_1). Другими словами, формирование полимерных цепей приводит к грандиозному ускорению окислительной полимеризации.^{14, 109, 126, 127} Ускорение наблюдается и при введении «затравки» ПАНИ в реакционную среду. Такой автокатализ не получил пока объяснения.¹⁰⁹ Скорость полимеризации зависит от присутствия в реакционной среде различных инертных и нерастворимых в ней материалов: оксида алюминия,¹⁰⁹ силикагеля, угля, целлюлозы, синтетических полимеров и т.д.^{39, 44, 56, 61, 62} Эффект тем сильнее, чем больше площадь поверхности материала (P).¹¹ Природа эффекта не ясна, а фактор влияния поверхности (σ) чрезвычайно трудно оценить экспериментально.

Выявлено сильное влияние кислотности среды на скорость полимеризации.^{13, 15, 17, 128–134} Оно различно в разных диапазонах значений pH. В условиях высокой кислотности (при pH < 1) наблюдается прямая пропорциональная зависимость между молярной концентрацией сильной кислоты и величиной k_2 . В то же время повышение кислотности мало сказывается на константе скорости начальной стадии, но при снижении pH индукционный период существенно сокращается.

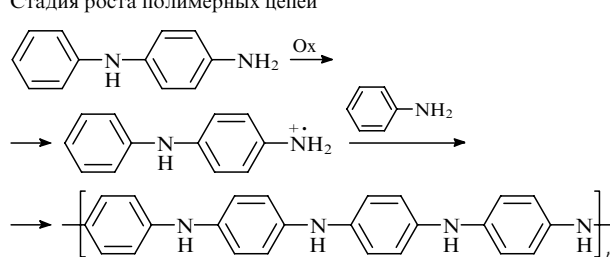
д. Молекулярный механизм

В настоящее время единственным механизмом, предложенным для описания молекулярных процессов окислительной полимеризации анилина, является схема Взя.^{114, 135}

Стадия индукционного периода



Стадия роста полимерных цепей



Считается, что на стадии индукционного периода образуются катион-радикалы анилина,⁶ а затем происходит их рекомбинация по типу электрофильного замещения до димера — *N*-фенилфенилен-1,4-диамин (*n*-семидина).¹¹⁴ Последующая стадия роста представляется как аналогичный процесс электрофильного замещения, протекающий в результате атаки окисленной концевой аминогруппы олигомера (полимера) по *para*-положению мономера. Предполагается, что в реакции участвует наиболее реакционноспособная непротонированная форма мономера.¹³⁶ Стадией, лимитирующей скорость окисления, считается образование катион-радикалов анилина¹¹⁴ либо процесс их димеризации.¹¹⁶ В качестве обоснования предложенного механизма можно рассматривать экспериментальный факт, показываю-

ший, что введение небольших количеств димера анилина (*n*-семидина) резко ускоряет полимеризацию. Объяснение состоит в том, что при его введении устраняется лимитирующая стадия и полимеризация начинается с быстрой стадии роста цепей.

Схема, предлагаемая Вэем, формально не противоречит данным о строении полимерных цепей ПАНИ, поскольку постулируется рост регулярного полимера с *para*-замещенными мономерными звеньями. Однако она не объясняет, почему в ходе роста должна воспроизводиться исключительно *para*-структура мономерных звеньев. В ходе реакции электрофильного замещения протонов бензольного кольца, имеющего электронодонорный заместитель (аминогруппу), атака электрофильного агента должна направляться как в *para*-, так и в *ortho*-положения кольца.¹³⁷ Следовательно, должен формироваться полимер смешанной *ortho*- и *para*-структуры. Именно так идет окислительная полимеризация фенолов, тиофенолов, имеющих электронодонорный заместитель. В то же время высокомолекулярный полианилин не менее чем на 98% состоит из мономерных звеньев *para*-структуры.⁶⁹

Механизм Вэя имеет и другие недостатки.

1. Не учитывается влияние кислотности реакционной среды на полимеризацию; механизм в целом противоречит экспериментальным данным¹⁰⁹ о влиянии кислотности на скорость полимеризации. В предложенной схеме с повышением кислотности скорость полимеризации должна не расти, а уменьшаться, поскольку снижается содержание главного реагента — непротонированной формы анилина.

2. Схема не объясняет изменение окислительного потенциала в процессе полимеризации: его повышение до 1.1 В в ходе индукционного периода, а затем резкое снижение до 0.7–0.8 В на стадии роста цепей.

3. Не получает объяснения большое различие констант скорости первой и второй стадий,¹⁰⁹ поскольку обе реакции — результат идентичного процесса электрофильного замещения и приводят к образованию однотипных структур.

4. Схема не соответствует экспериментальным данным о переходе гомогенной полимеризации в гетерофазный процесс уже во время индукционного периода, поскольку предполагаемые интермедиаты начальной стадии — линейные олигомеры анилина — хорошо растворимы в кислых водных средах. Не объясняется влияние различных типов поверхностей на кинетику полимеризации, а также явление автокатализа.

5. Образование частиц с неспаренными спинами (катион-радикалов анилина), которые в соответствии со схемой Вэя должны накапливаться в течение индукционного периода, на начальной стадии полимеризации не зарегистрировано. Катион-радикальные центры появляются только с началом стадии роста.¹⁰⁸

Как правило, при обсуждении окислительной полимеризации анилина, констатируют, что схема Вэя противоречива, а молекулярный механизм процесса до настоящего времени не ясен.¹³⁶

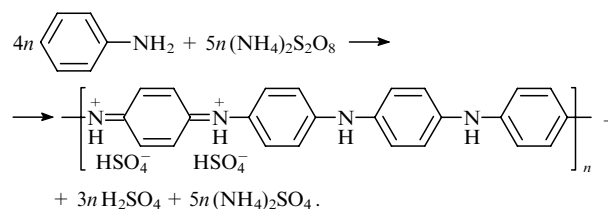
В развитие представлений о синтезе ПАНИ авторами настоящего обзора предложен молекулярный механизм окислительной полимеризации анилина. Он построен на уже известных и приведенных выше экспериментальных данных^{69, 108, 109, 111, 114, 118} и находится в согласии с ними. В дополнение к существующим представлениям в этом механизме учитывается влияние кислотности среды на состояние и реакционную способность интермедиатов полимеризации. Естественно, что, как и на подавляющее большинство других химических реакций, на окисление анилина влияют концент-

рационные факторы и температура. Однако действие этих факторов не так существенно, как двух главных. По-нашему мнению, кислотность реакционной среды и потенциал окислителя являются двумя важнейшими факторами, которые определяют течение процесса. С целью нивелировать действие окислительного потенциала рассматривается полимеризация с применением сильного окислителя (персульфата), способного окислить все промежуточные продукты реакции. В этих условиях pH среды — главный фактор, определяющий механизм окисления анилина и характер продуктов полимеризации.

IV. Окисление анилина при различной кислотности среды

1. Роль pH среды

При окислении анилина связывание мономерных звеньев происходит по механизму электрофильного замещения. Окисленная конечная иминоструктура замещает протон бензольного кольца мономера.^{137–139} В ходе реакции выделяются протоны, и кислотность среды непрерывно повышается.¹⁰⁸ Это характерно для всех процессов окислительной полимеризации, протекающих по механизму электрофильного замещения. Суммарный процесс взаимодействия анилина с окислителем (в данном случае с пероксодисульфатом (персульфатом) аммония) и выделения серной кислоты описывается следующим уравнением:



Как начальное значение pH, так и скорость изменения (дрейфа) pH зависят от многих причин, которые и являются предметом обсуждения. Это начальные концентрации мономера и окислителя, наличие в реакционной среде щелочей, кислот или буферных агентов, интенсивность окислительных процессов, степень превращения мономера в полимер и т.д. Так, при начальных концентрациях анилина 0.4 моль·л^{–1}, а персульфата 0.5 моль·л^{–1} и полной конверсии мономера в полимер pH реакционной среды изменяется от 9 до 1, т.е. реакция, начавшаяся в щелочной среде, может завершиться в условиях кислотной полимеризации.

Фактор pH играет очень важную роль в полимеризации, поскольку анилин и его полимеры представляют собой органические основания. Они содержат азотсодержащие группы различных типов, которые обладают разной основностью и взаимодействуют с кислотами при определенных значениях pH, образуя соли. Наиболее сильным основанием является анилин: его константа протонирования (pK) ~ 4.6.¹⁴⁰ В щелочной и слабокислой средах анилин существует как нейтральная структура, в кислой среде он протонирован, т.е. приобретает положительный заряд.

Помимо мономера в реакции участвуют полимерные (олигомерные) цепи. Они содержат окисленные атомы азота иминогрупп, которые протонируются при pH ~ 2.5.^{4, 141–143} В ходе протонирования иминогрупп ПАНИ переходит в кислую пернигранилиновую форму.¹⁴³ При этом вся полимерная структура покрывается сетью делокализованных положительных зарядов (поляронов) и превращается в поли-

катион (см. первую строку схемы 1).^{144, 145} Такое превращение полностью изменяет механизм окисления анилина.

Другие азотсодержащие фрагменты — неоокисленные дизамещенные аминогруппы и атомы азота феназиновых циклов — могут протонироваться только при очень низких значениях pH, которые обычно не достигаются в условиях синтеза. Чрезвычайно важно принять во внимание, что реакционная способность нейтральных и протонированных молекул существенно различается: она выше у нейтральных молекул и значительно ниже у протонированных,^{146, 147} что не может не сказаться на ходе окисления анилина, полимеризующегося при разных значениях pH.

Таким образом, окислительная полимеризация анилина является сложным процессом, в течение которого условия синтеза непрерывно изменяются. Важно, при каких значениях pH она начинается и какие (протонированные или депротонированные) азотсодержащие группы принимают в ней участие. Однако не менее важно, как быстро происходит дрейф pH и при каких значениях pH полимеризация завершается. Достаточно часто ход реакции охватывает диапазоны значений pH, где доминируют азотсодержащие фрагменты разной степени протонирования. Переход из одного такого диапазона pH в другой может сопровождаться сменой механизма полимеризации. Это приводит к изменению молекулярного строения цепей и, следовательно, свойств продуктов, а также к трансформации надмолекулярной структуры ПАНИ.

2. Методы исследования процесса полимеризации анилина

Одним из наиболее информативных методов изучения механизма химических процессов является анализ параметров реакции на протяжении синтеза. При исследовании полимеризации анилина концентрации продуктов могут отслеживаться с помощью методов газовой хроматографии,¹¹⁹ спектроскопии ЯМР ^1H ,¹⁴⁵ спектроскопии в УФ-, видимой и ближней ИК-областях поглощения.^{71, 148, 149} Разработана методика использования ИК-фурье-спектроскопии для контроля полимеризации анилина *in situ*, в которой капля реакционной смеси осаждалась на поверхности кристалла ZnSe.⁹⁵ Электронный парамагнитный резонанс позволяет детектировать появление стабильных парамагнитных частиц,^{133, 138} а электрохимические методы дают возможность наблюдать за изменением окислительного потенциала продуктов реакции.^{116, 119, 143} Каждый метод несет важную информацию и помогает понять общую картину процесса.

В наших исследованиях на протяжении синтеза проводилось измерение pH реакционной среды и температуры полимеризационной смеси. Окисление анилина — экзотермический процесс, и течение реакции легко отслеживается по изменению температуры. Температурная зависимость позволяет получить информацию об интенсивности окислительных процессов на протяжении конкретного этапа синтеза и дополняет результаты pH-метрии. Для интерпретации полученных результатов в качестве добавочной информации использованы данные анализа *in situ* полимеризации спектральными и потенциометрическими методами,^{35, 36, 45, 71, 115, 116} а также данные¹³⁸ о формировании парамагнитных центров.

Проведены две серии экспериментов, демонстрирующих кинетику окисления анилина в различных диапазонах значений pH. Использовался сильный окислитель (пероксидисульфат аммония), имеющий окислительный потенциал 2.0 В и способный окислить все интермедиаты синтеза ПАНИ. Реак-

ция проходила при нормальных условиях, начиналась одномоментным смешением растворов реагентов и далее шла без перемешивания. В дополнение к кинетическим результатам суммированы данные о свойствах и морфологии продуктов, полученных в ходе экспериментов. Продукты реакции выделяли фильтрованием, сушили на воздухе при комнатной температуре, а затем тестировали методами кондуктометрии, спектроскопии, гель-проникающей хроматографии и электронной микроскопии.

3. Окисление анилина при разных начальных значениях pH

В первой серии экспериментов окислительная полимеризация анилина ($0.2 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$) проходила под действием стехиометрического количества персульфата аммония ($0.25 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$), что обеспечивало полное превращение мономера в полимер. Полимеризация начиналась при разной кислотности среды: 1) в 0.2 М растворе аммиака (pH 10); 2) в воде (pH 6); 3) в 0.4 М уксусной кислоте (pH 4.5), 4) в 0.1 М серной кислоте (pH 2). Данные мониторинга температуры и pH представлены на рис. 2. Как видно, обе зависимости изменяются во времени синхронно. Временные диапазоны снижения pH соответствуют стадиям тепловыделения: более резкий подъем температуры соответствует

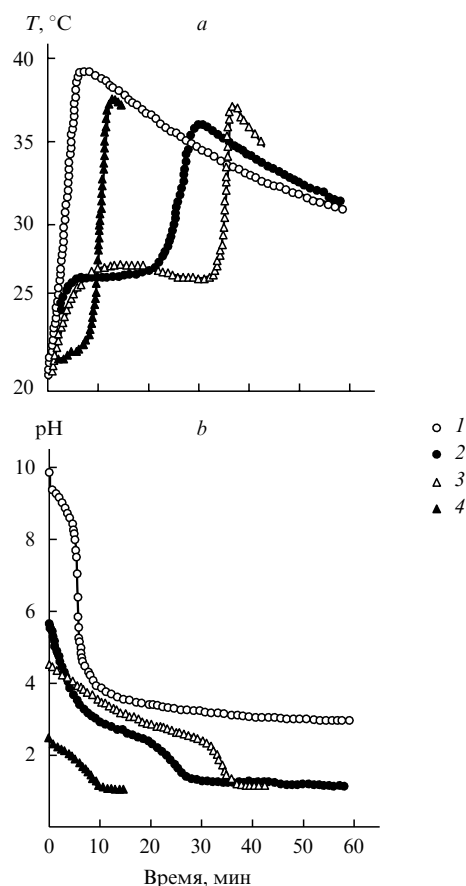


Рис. 2. Изменение температуры (a) и pH среды (b) в ходе полимеризации анилина ($0.2 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$) под действием персульфата аммония ($0.25 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$) при различных начальных значениях pH.⁴¹

1 — $0.2 \text{ M NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 2 — вода, 3 — 0.4 M AcOH , 4 — $0.1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$.

более интенсивному снижению pH. Это свидетельствует о том, что тепловые эффекты связаны с процессами окисления и выделением протонов.

Общие закономерности процесса окисления анилина можно сформулировать следующим образом.

1. Начальная скорость окисления анилина тем выше, чем выше начальное значение pH среды. В серной кислоте (pH 2) она близка к нулю (индукционный период полимеризации).

2. Окислительные процессы, pH-зависимости которых не проходят через pH ~ 2.5, характеризуются одной температурной волной окисления. Это окисление в аммиаке, начавшееся при pH 10 и завершившееся при pH > 3, а также реакция в серной кислоте, идущая в диапазоне pH < 2.2.

3. Процессы окисления, в которых диапазон изменения pH включает значение ~ 2.5, имеют две температурные волны. Это реакции в воде и уксусной кислоте, начавшиеся при pH 6 и 4.5 соответственно и завершившиеся при pH 1.

4. Первая волна окисления лежит в диапазоне pH > 3 и по характеру соответствует монотонному процессу окисления анилина в аммиаке. Диапазон 2.5 < pH < 3 характеризуется резким замедлением окислительных процессов. Однако при достижении pH 2.5 экзотермическая реакция развивается с новой силой, и окислительная полимеризация завершается второй температурной волной. Характер изменения pH во второй волне окисления идентичен полимеризации в серной кислоте.

5. Скорость снижения pH в воде значительно выше, чем в уксусной кислоте, поскольку слабая органическая кислота служит буфером.

4. Окисление анилина при различных соотношениях мономер : окислитель

Во второй серии экспериментов окисление анилина (0.2 моль · л⁻¹) проводилось в 0.4 М уксусной кислоте при разных молярных отношениях [Ox] : [An]. Концентрация персульфата аммония варьировалась от 0.25 до 0.025 моль · л⁻¹. При низких концентрациях окислителя мономер окислялся не полностью. Во всех опытах полимеризация начиналась при pH 4.5 и шла до полного расходования окислителя. На рис. 3 представлены температурные и pH-зависимости этой серии опытов. Видно, что чем выше концентрация окислителя, тем ниже конечное значение pH, что связано с более высокой конверсией мономера в полимер и, соответственно, большим количеством высвобождаемых протонов.

Во второй серии экспериментов прослеживаются те же закономерности, что и в первой серии. Окисление при низких отношениях [Ox] : [An] (0.025, 0.5, 0.25) не приводит к дрейфу кислотности ниже точки pH 3. В этой области pH, как и в случае окисления анилина в аммиаке, реакция проходит монотонно, и наблюдается только одна температурная волна. При высоких отношениях [Ox] : [An] (1.25, 1.0, 0.75) конечные значения pH среды < 2.0. В этом случае процесс демонстрирует две температурные волны окисления. Как и в первой серии, в диапазоне 2.5 < pH < 3 реакция идет чрезвычайно медленно. Вторая экзотермическая волна начинается, когда pH реакционной среды достигает значения 2.5.

Из приведенных данных следует, что независимо от того, какой параметр реакции варьируется (pH среды или отношение [Ox] : [An]), процесс имеет одинаковый характер, если реализуется в одной и той же области значений pH. Судя по резкому изменению характера окисления в точке pH 2.5, в областях pH выше и ниже этого значения реализуются разные молекулярные механизмы синтеза.

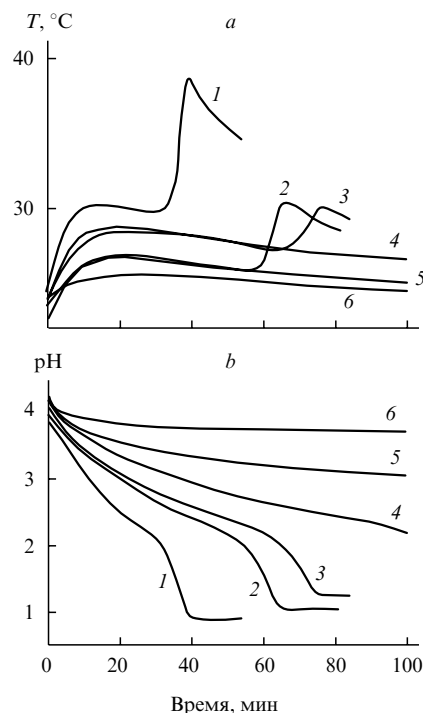


Рис. 3. Изменение температуры (a) и pH среды (b) в ходе полимеризации анилина (0.2 моль · л⁻¹) в 0.4 М уксусной кислоте под действием различных количеств персульфата аммония.⁴⁰ [Ox] : [An] = 1.25 (1), 1.0 (2), 0.75 (3), 0.5 (4), 0.25 (5), 0.1 (6).

5. Свойства и морфология продуктов окисления анилина

В первой серии экспериментов синтез продолжался до 100%-ной конверсии мономера в полимер (табл. 1). При полимеризации в аммиаке (3 < pH ≤ 10) продукты окисле-

Таблица 1. Свойства продуктов окисления анилина (0.2 моль · л⁻¹) персульфатом аммония (0.25 моль · л⁻¹) при различной кислотности среды.

Свойства продукта	Условия синтеза			
	NH ₃ · H ₂ O (0.2 М) (см. ^a)	вода (см. ^b)	AcOH (0.4 М) (см. ^c)	H ₂ SO ₄ (0.1 М) (см. ^d)
Электропроводность, См · см ⁻¹				
протонированная форма	< 10 ⁻¹⁰	0.055	0.036	3.7
депротонированная форма	—	6.0 · 10 ⁻⁸	7.9 · 10 ⁻⁹	1.1 · 10 ⁻⁹
Плотность протонированной формы, г · см ⁻³	—	1.35	1.338	1.402
Молекулярная масса (M _w)	4.090	—	32 200	39 400
Полидисперсность (M _w /M _n)	1.3	—	19.0	13.1
Морфология	Микросферы	Доски, нанотрубки	Нанотрубки	Гранулы

^a pH 9.5 → 3.0, ^b pH 5.7 → 1.1, ^c pH 4.5 → 1.1, ^d pH 2.2 → 1.0.

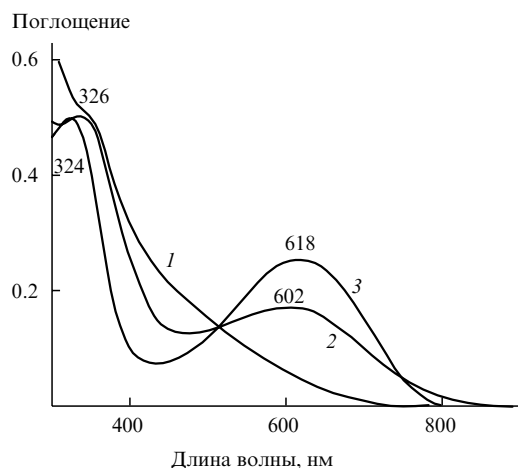


Рис. 4. Электронные спектры поглощения продуктов окисления анилина ($0.2 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$) персульфатом аммония ($0.25 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$), полученных при различной кислотности среды.⁸⁴ 1 — в $0.2 \text{ M NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 2 — в 0.4 M AcOH , 3 — в $0.1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$. Продукты окисления депротонированы и переведены в раствор в *N*-метилпирролидоне. Указаны максимумы поглощения соответствующих полос в нанометрах.

ния представляли собой олигомеры анилина со средневесовой молекулярной массой (M_w) 4000 и полидисперсностью (M_w/M_n) 1.3. Электропроводность материала в полностью допированном состоянии не превышала $10^{-10} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$. В электронном спектре олигомеров (рис. 4) отсутствует полоса переноса заряда полярона, типичная для эмералдиновой формы полимера, обладающей протяженной системой сопряжения. Исследование морфологии продуктов окисления показало, что доминирующей является структура микросфер: олигомеры образуют сферические частицы диаметром от 500 нм до 2 мкм (рис. 5).

Продукты окисления анилина, полученные в присутствии серной кислоты ($1 < \text{pH} < 2.2$), представляют собой полимер с $M_w \approx 40\,000$ и $M_w/M_n = 13.1$. Материал характеризуется стандартной для депротонированного эмералдина полосой поглощения при 618 нм (см. рис. 4) и электропроводностью протонированной эмералдиновой формы $3.7 \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$.

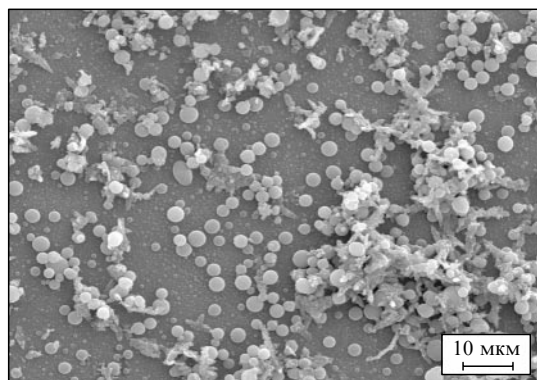


Рис. 5. Продукты окисления анилина ($0.2 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$) персульфатом аммония ($0.25 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$) в 0.2 M водном аммиаке.³⁸ Здесь и далее, если не указано иное, приведены микрофотографии, сделанные методом сканирующей электронной микроскопии.

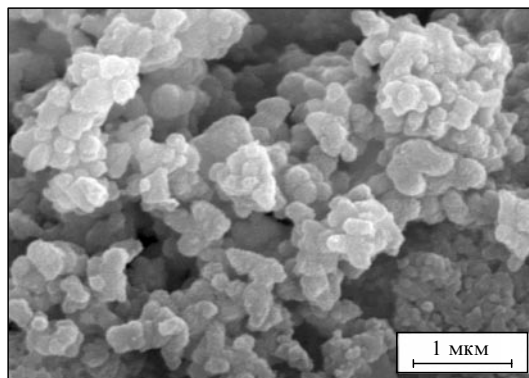


Рис. 6. Глобулярная структура полианилина, полученного при окислении анилина ($0.2 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$) персульфатом аммония ($0.25 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$) в 0.1 M серной кислоте.^{38, 169}

Полимер имеет типичную для ПАНИ глобулярную структуру с размером глобул от 100 до 200 нм (рис. 6)

Продукты окисления в уксусной кислоте и воде имеют промежуточные характеристики между теми, что присущи олигомерам анилина и высокомолекулярному ПАНИ. По сравнению с ПАНИ, полученным в серной кислоте, молекулярная масса продуктов ниже, а полидисперсность выше; электропроводность меньше на два порядка, а полоса переноса заряда полярона менее интенсивна и сдвинута в коротковолновую область. Эти характеристики свидетельствуют, что ПАНИ, полученный в промежуточном диапазоне $1 < \text{pH} < 6$, является смесью олигомеров и полимера.

Во второй серии экспериментов (табл. 2) повторяются закономерности, характерные для первой серии. Если полимеризация завершается при $\text{pH} > 2.5$ ($[\text{Ox}]:[\text{An}] = 0.025, 0.5$,

Таблица 2. Свойства продуктов окисления анилина ($0.2 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$) различными количествами персульфата аммония в 0.4 M уксусной кислоте.

	[Ox]:[An] (pH_{fin}) ^a				
	0.25 (4.0)	0.5 (3.3)	0.75 (2.5)	1.0 (1.2)	1.25 (1.1)
Электропроводность протонированной формы, $\text{См} \cdot \text{см}^{-1}$	$< 10^{-10}$	$2.4 \cdot 10^{-10}$	—	0.036	0.095
Плотность протонированной формы, $\text{г} \cdot \text{см}^{-3}$	—	1.307	—	1.338	1.465
Молекулярная масса (M_w)	3600	< 1000	23 600	17 600	44 600
Полидисперсность (M_w/M_n)	3.8	16.4	11.1	9.4	10.6
Морфология	Аморфная	Двумерные образования	Включения нанотрубок	Нанотрубки	Нанотрубки

^a pH_{fin} — конечное значение pH, начальное значение pH_{in} 4.5.

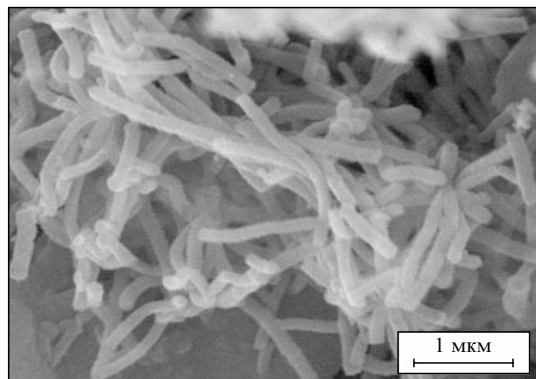


Рис. 7. Одномерная морфология продуктов окисления анилина ($0.2 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$) персульфатом аммония ($0.25 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$) в 0.4 M уксусной кислоте.⁸⁴

0.25), образуются непроводящие олигомеры анилина, в которых отсутствует протяженная система сопряжения. Если же по завершении синтеза $\text{pH} < 2.5$, наряду с олигомерами продукты содержат высокомолекулярный ПАНИ, и уровень сопряжения и, соответственно, электропроводность растут.

Особенностью морфологии ПАНИ, полученного в промежуточном диапазоне $1 < \text{pH} < 4$, где реализуются две температурные волны, является присутствие одномерных структур — нанотрубок и нановолокон. Одномерные структуры начинают появляться в продуктах синтеза при $\text{pH} \sim 2.5$. Появление нановолокон и нанотрубок сопутствует переходу от олигомерных продуктов к полимеру. При дрейфе значений pH в кислую область увеличивается длина трубчатых фрагментов, повышается доля одномерных структур. Для ПАНИ, полученного в уксусной кислоте в диапазоне $1 < \text{pH} < 4.5$, одномерные структуры преобладают (рис. 7). Однако дальнейшее снижение pH ведет к увеличению доли глобулярного осадка. Полианилин, синтезированный в воде, также содержит волокна и трубки с наружным диаметром $150\text{--}200 \text{ нм}$; наряду с трубками осадок ПАНИ состоит из так называемых «досок» (рис. 8) и глобул размером до нескольких сотен нанометров.

Сравнительное исследование олигомеров и электропроводящего высокомолекулярного ПАНИ с помощью элект-

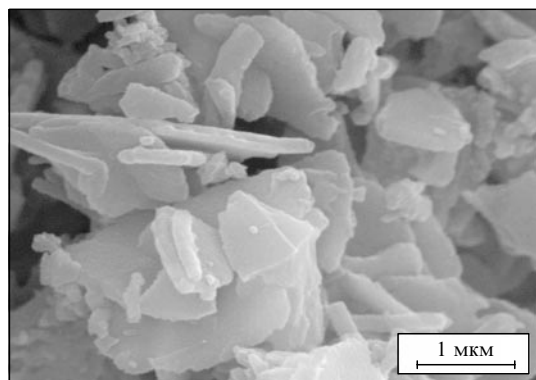


Рис. 8. Двумерные структуры в виде «досок» толщиной $\sim 200 \text{ нм}$, полученные при полимеризации анилина ($0.2 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$) под действием персульфата аммония ($0.25 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$) в воде (данные авторов).

ронной и ИК-спектроскопии, спектроскопии ЯМР и элементного анализа показывает, что в отличие от полимера низкомолекулярные продукты имеют нерегулярную структуру.^{36, 37, 41, 84} Наиболее вероятно, что это связано с образованием разнородных мономерных звеньев и с вторичными процессами окисления и гидролиза, идущими параллельно удлинению цепи. Морфология продуктов синтеза, как и молекулярная структура и свойства, тоже принципиально разная. Однако прямая корреляция между электропроводностью, молекулярной массой и типом надмолекулярной структуры отсутствует. В зависимости от условий синтеза олигомеры могут представлять собой микросферы, одномерные либо двумерные образования, а высокомолекулярный ПАНИ может иметь одномерную структуру нановолокон и нанотрубок либо трехмерную структуру глобул.

Приведенные результаты показывают, что pH является чрезвычайно важным фактором, и вызывает глубокие изменения в течении полимеризации, морфологии и свойствах продуктов окисления анилина. Однако не всегда действие pH очевидно. Достаточно часто оно маскируется другими параметрами синтеза. Изменение общих концентраций реагентов, их соотношения, наличие добавок может выполнять двойную функцию. Они оказывают стандартное влияние, заключающееся в ускорении или замедлении реакции, и одновременно изменяют pH реакционной среды. Так, анилин является органическим основанием и повышает pH . Рост концентрации мономера эквивалентен подщелачиванию раствора. Добавление мономера к раствору его соли может повысить pH вплоть до 9. Добавки кислот и кислых солей снижают pH . Очень важными параметрами являются соотношение концентраций [мономер]:[кислота], а также природа используемой кислоты. Слабые кислоты обладают буферным эффектом и тормозят изменение pH в процессе синтеза. Концентрации окислителя влияют на pH , регулируя глубину конверсии полимеризации и количество высвобождаемых протонов. Диапазон изменения pH в ходе синтеза в концентрированных растворах гораздо шире, чем в разбавленных.¹⁵⁰ Следует помнить, что фактор pH , замаскированный действием множества разнообразных параметров, может оказывать решающее влияние на окисление анилина.

V. Молекулярный механизм окисления анилина при разных pH среды

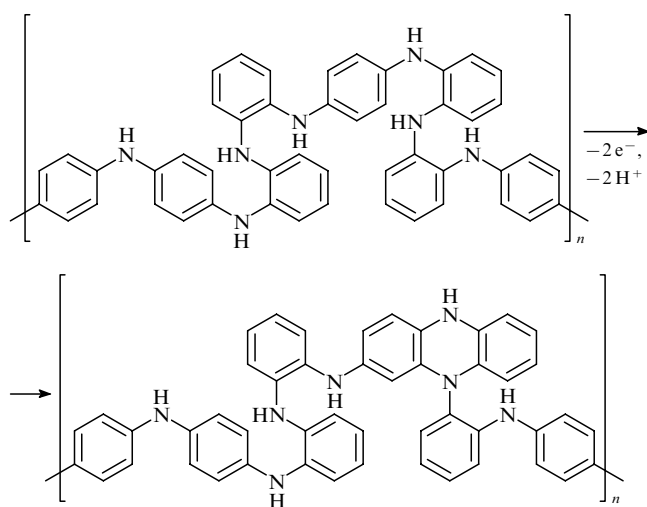
Рассмотренные в предыдущем разделе результаты показывают, что существуют два диапазона значений pH , в которых окисление анилина протекает по-разному. При $\text{pH} > 2.5$ образуются олигомеры, в которых отсутствует полисопряжение, и их электропроводность низка. При $\text{pH} < 2.5$ формируется высокомолекулярный ПАНИ с высокой степенью сопряжения, и электропроводность продуктов много выше. Очевидно, что причина изменения свойств кроется в строении полимерных цепей (разнородной у олигомеров и регулярной у полимера). Таким образом, при определенном значении pH среды происходит «переключение» синтеза со смешанного нерегулярного присоединения мономерных звеньев на путь регулярной полимеризации.

1. Образование олигомеров с разнородной структурой звеньев

Как уже говорилось, в ходе окислительной полимеризации анилина присоединение мономерных звеньев происходит по механизму электрофильного замещения. Окисленная концев-

вая иминогруппа замещает атом водорода бензольного кольца мономера.^{129, 130} Мономерные звенья связываются по типу «голова–хвост». Однако даже при четком воспроизведении такого типа связывания существует высокая вероятность получения цепей с разнородными мономерными звеньями. Замещение возможно с образованием *орто*-, *пара*- и *мета*-изомеров. Такой набор мономерных звеньев образуется при окислительной полимеризации фенолов и тиофенолов — ближайших аналогов ароматических аминов.¹⁰⁸ Содержание различных типов звеньев в полимере разное. Вероятность образования *мета*-структур очень низка, поскольку, как и фенол, анилин имеет в ароматическом ядре электронодонорный заместитель, который создает избыточный отрицательный заряд на *орто*- и *пара*-атомах углерода кольца и направляет атаку электрофильного агента в *орто*- или *пара*-положения.¹³⁷ Таким образом, полианилин должен содержать мономерные звенья *орто*- и *пара*-строения, причем *орто*-звенья должны преобладать, поскольку *орто*-позиции две.¹⁴⁶

По-видимому, в диапазоне значений $\text{pH} > 2.5$ окисление анилина идет именно таким путем, и образуются цепи смешанной нерегулярной структуры. Параллельно удлинению цепи в олигомерной цепочке протекают вторичные реакции.¹¹⁶ Мономерные звенья *орто*-структуры имеют низкий окислительный потенциал и окисляются далее, замыкаясь в феназиновые циклы.^{151, 152} Эти реакции могут быть как внутримолекулярными по типу окисления *о*-фенилендиамин, ¹⁵² так и межмолекулярными с участием мономера. Таким образом, наряду с линейными *орто*- и *пара*-мономерными звеньями олигомеры содержат феназиновые циклы.¹³³



Более сложная разнородная структура цепей олигомеров видна при сравнении их ИК-спектров и спектров КР со спектрами высокомолекулярного ПАНИ. Наличие феназиновых структур в олигомерах анилина подтверждено методами ИК-спектроскопии,¹⁵³ спектроскопии в видимой области,^{154, 155} спектроскопии ЯМР,¹³⁰ а также электрохимическими методами.^{113, 156} В олигомерах разнородной структуры отсутствует протяженная система сопряжения и уровень их электропроводности должен быть низким (это соответствует данным табл. 1 и 2). Этот механизм окисления анилина мы называем «олигомеризацией».

2. Особенности олигомеризации анилина в зависимости от pH среды

При $\text{pH} > 5$ все азотсодержащие группы (NH_2 -группа мономера, окисленные концевые иминогруппы и внутренние NH -группы), принимающие участие в окислительной полимеризации, депротонированы. Нейтральные азотсодержащие структуры имеют низкий окислительный потенциал (~ 0.4 В), их окисление должно идти с высокой скоростью. Как видно из рис. 2, такая ситуация соответствует окислению в аммиаке и начальной стадии окисления в воде. При понижении pH в серии экспериментов скорость начальной стадии окисления снижается. Начальный этап окисления в уксусной кислоте ($\text{pH} \sim 4$) идет уже значительно медленнее. Это связано с первой ступенью протонирования азотсодержащих структур, принимающих участие в полимеризации.

При $\text{pH} < 4.6$ основная масса мономера протонирована,¹⁴⁰ однако окисленные иминогруппы полимерных цепей в этих условиях остаются депротонированными. Это приводит к дисбалансу процессов окисления с участием цепи и мономера. В соответствии с общими принципами окислительно-восстановительных процессов органических соединений, стадии переноса электрона происходят независимо от стадий массопереноса, включающих процессы перестройки громоздкой органической молекулы, т.е. перенос электрона идет преимущественно между структурно подобными фрагментами. В конкретном случае окисления анилина депротонированные цепи находятся в состоянии окислительно-восстановительного взаимодействия с депротонированным мономером, а обмен электронов между протонированной формой мономера и депротонированной цепью запрещен.^{157, 158}

Из данных, приведенных на рис. 2 и 3, видно, что в диапазоне $2.5 < \text{pH} < 4$, где мономер в основном протонирован, а полимерная цепь еще не протонирована, скорость окисления снижается. Реакция идет медленно, она протекает за счет подпитки нейтральным мономером через стадию его депротонирования.¹⁵⁸ Резкое замедление окислительных процессов в диапазоне $2.5 < \text{pH} < 4$ наблюдается на всех кинетических зависимостях и вызвано дефицитом основного реагента — нейтрального анилина. При полимеризации в уксусной кислоте стадия медленного окисления наиболее растянута во времени, поскольку уксусная кислота является буфером и препятствует дальнейшему снижению pH и переходу к новой стадии окисления.

Как влияет изменение pH на продукты олигомеризации? Олигомеры, полученные при $\text{pH} > 4$, включают несколько десятков мономерных единиц (см. табл. 1, 2). Сравнительно невысокая степень полимеризации объясняется близкими величинами констант скорости первого и последующих присоединений мономера, а также возможностью формирования концевых феназиновых структур. Ароматические феназиновые циклы имеют высокий окислительный потенциал, их образование на конце цепочки тормозит ее дальнейший рост. По мере замедления окисления в связи со снижением pH и нарастанием дефицита нейтральных молекул анилина размеры и состав олигомеров изменяются. Скорость присоединения мономера, т.е. удлинения цепочки, уменьшается, а скорость внутримолекулярной циклизации — растет.^{159, 160} Это должно приводить к формированию корот-

ких и в основном циклизированных молекул. Действительно, данные табл. 2 показывают, что уже при $\text{pH} \sim 3$ цепочки становятся короче (ММ до 1000). В электронных спектрах продуктов обнаруживается широкая полоса поглощения в области 500 нм, соответствующая $\pi-\pi^*$ -переходу в замещенных феназинах,¹⁶¹ а в ИК-спектрах присутствует набор полос при 1208, 1108 и 1144 см^{-1} , который также характерен для циклических феназиновых структур.⁸⁴

3. Синтез полимерных цепей регулярного строения

Рост полимерных цепей с регулярной структурой становится возможным в результате следующей ступени протонирования. Как показывают спектральные исследования, когда pH реакционной среды становится < 2.5 , протонируются имино-группы полимерных (олигомерных) цепей.¹⁴¹ При взаимодействии с кислотой катион-радикальное состояние окисленных атомов азота стабилизируется, на что указывает появление устойчивого сигнала ЭПР.¹³⁸ На атомах азота появляется положительный заряд, что приводит к существенным изменениям в реакционной системе. Для всех кинетических зависимостей точка pH 2.5 отвечает началу новой экзотермической стадии окисления (см. рис. 2 и 3). Скорость окисления возрастает на несколько порядков, и вместо олигомеров растут высокомолекулярные цепи с регулярной полисопряженной структурой.

а. Образование нуклеатов роста полимерных цепей

Однако и в тех условиях, когда начальное значение pH реакционной среды < 2.5 (т.е. оба типа реакционных групп протонированы), рост регулярных цепей не начинается с взаимодействия двух мономерных единиц. Стадия роста всегда предваряется индукционным периодом, в течение которого идет медленное образование олигомеров анилина.

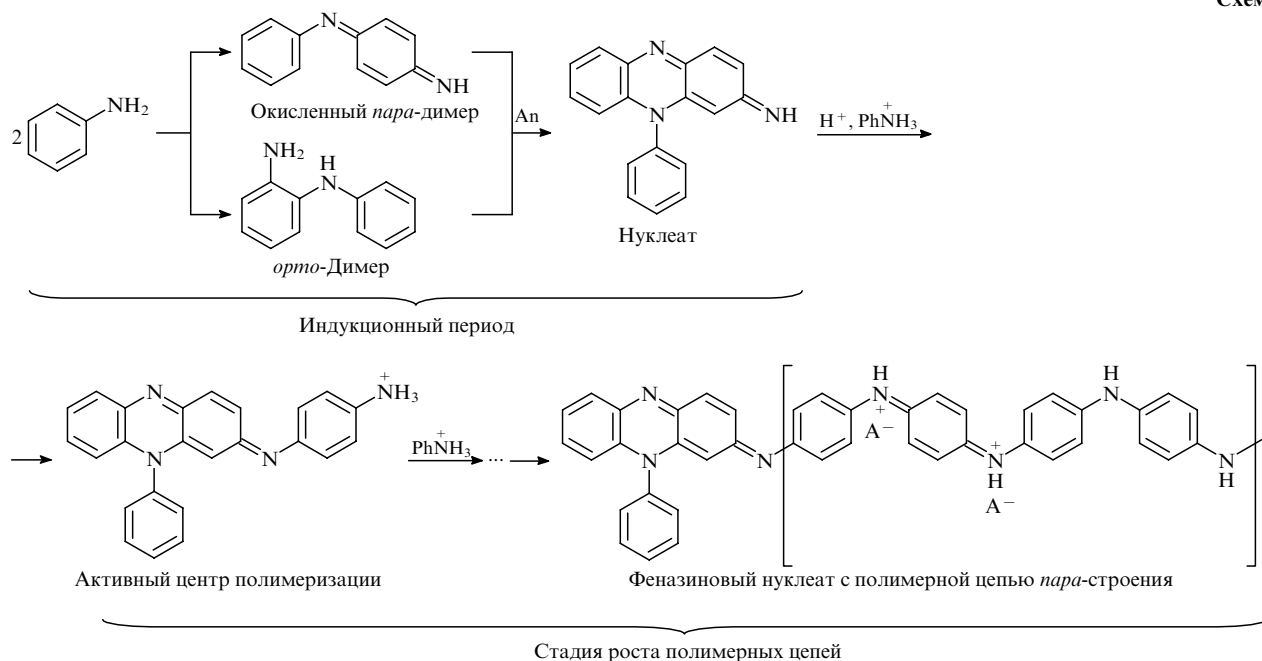
Наличие индукционного периода трудно объяснить, в соответствии со схемой Взя, формированием и накоплением катион-радикалов анилина с их последующей медленной

рекомбинацией до димера — n -семидина. Отсутствие сигнала ЭПР говорит о том, что стабильные парамагнитные центры на этой стадии не образуются. С другой стороны, в работе⁸⁴ показано, что ИК-спектры продуктов начальной стадии идентичны спектрам олигомеров, полученным при высоких значениях pH , и в них присутствует набор полос, характерный для феназинов. Электронные спектры начальных олигомеров также идентичны спектрам феназиновых производных.^{154, 162} В течение индукционного периода окислительный потенциал продуктов возрастает от 0.6 до 1.05 В,^{163–167} и циклические вольтамперограммы также демонстрируют пики, характерные для феназиновых фрагментов.¹¹³ В работе¹⁵⁷ показано, что начальные олигомеры, как и феназиновые производные, имеют низкую электропроводность, а метод масс-спектрометрии¹⁶⁰ свидетельствует о том, что это низкомолекулярные соединения, соответствующие ди- и тримерам анилина.

Все эти факты в совокупности означают, что на начальной стадии окисления анилина происходит образование и накопление олигомеров феназинового типа. Можно полагать, что при любых, даже низких, значениях pH процесс идет по механизму «олигомеризации» (схема 2). В условиях высокой кислотности реакция протекает очень медленно с участием следовых количеств нейтрального непротонированного мономера. Вследствие большей вероятности *орто*-присоединения и высокой скорости циклизации *орто*-димеров образуются в основном циклические структуры феназинового типа. В результате формирования ароматического цикла окислительный потенциал продуктов повышается до 1.05 В, и дальнейший рост по механизму «олигомеризации» затормаживается.^{119, 165}

По-видимому, при $\text{pH} < 2.5$ на начальной медленной стадии полимеризации (в индукционном периоде) происходит накопление одноступенчатых тримеров, представленных на схеме 2. Такие тримеры с развитой системой сопряжения являются нуклеатами будущих полимерных цепей и играют очень важную роль как в синтезе полимерных цепей, так и в процессе формирования надмолекулярных структур.

Схема 2



б. Стадия роста цепей

Рост цепи начинается с присоединения мономерного звена к феназиновому нуклеату. Это лимитирующая стадия всего процесса, ее энергетический барьер соответствует потенциалу 1.05 В.^{156, 166} С началом протонирования иминогрупп ($\text{pH} < 2.5$) снимается запрет на окислительно-восстановительное взаимодействие между мономером и иминогруппой нуклеата. Если в течение индукционного периода идет окисление нейтральной непротонированной формы мономера,¹³⁶ содержание которой очень мало, то теперь становится возможным окисление доминирующей протонированной формы мономера. Оба реагента переходят в протонированное состояние и могут беспрепятственно участвовать в переносе электрона.

Как и при олигомеризации, окисление протекает по механизму электрофильного замещения. Однако сложность первого акта присоединения заключается в том, что взаимодействие должно проходить между двумя электронодефицитными молекулами: феназиновым нуклеатом с окисленной и протонированной иминогруппой и протонированной положительно заряженной молекулой мономера. Скорее всего, в акте присоединения первого мономерного звена очень велика роль феназинового нуклеата как крупной молекулы с развитой системой сопряжения. Ароматическая феназиновая структура способна снизить энергетический барьер взаимодействия двух одноименно заряженных частиц. Нуклеат имеет непротонированный ароматический цикл. В момент присоединения мономера избыточный положительный заряд нуклеата может делокализоваться по циклической ароматической структуре. Сказанное выше объясняет, почему даже в кислых средах при $\text{pH} < 2.5$ рост цепи всегда предваряется индукционным периодом. Реакция роста не может начаться с небольших молекул с неразвитой системой сопряжения, например при взаимодействии окисленной и неокисленной форм протонированных мономеров. Для начала роста необходима крупная сопряженная молекула — феназиновый нуклеат.

Присоединение мономерных звеньев удлиняет систему сопряжения и облегчает дальнейший рост цепи. Поэтому после начала роста окислительный потенциал продуктов снижается до 0.7–0.8 В.^{116, 168} Однако единая система сопряжения может реализоваться только в том случае, если мономерное звено присоединяется в *para*-положение. Формирование звеньев другой структуры приводит к нарушению сопряжения и невозможности делокализации заряда. Таким образом, протонирование иминогрупп полимерной цепи изменяет механизм окислительной полимеризации. Если в случае депротонированной цепи реакции *орто*- и *para*-замещения энергетически эквивалентны, то для протонированной цепи наиболее энергетически выгодной формой становится *para*-структура. Только в этом случае в линейной цепи может осуществляться π -сопряжение и делокализация зарядов иминогрупп; при этом снижается окислительный потенциал.^{38, 40, 165} По указанной причине в кислой среде практически единственным типом наращивания мономерных звеньев является *para*-замещение. Образуется полимер строго регулярной структуры с высоким уровнем сопряжения. Электропроводность ПАНИ достигает десятков Сименс на обратный сантиметр. Размер цепей также возрастает с десятка до сотен мономерных единиц, поскольку при $\text{pH} < 2.5$ реакция роста становится энергетически более выгодной, чем формирование новых центров нуклеации.

Завершая раздел о молекулярных процессах синтеза ПАНИ, следует отметить, что наиболее значимые изменения параметров синтеза, а также свойств продуктов окислительной полимеризации происходят под влиянием величины pH . В соответствии с константами протонирования азотсодержащих групп, принимающих участие в полимеризации, процесс окисления можно разбить на три диапазона (рис. 9):

1) $\text{pH} > 4$: все типы азотсодержащих групп депротонированы, и окисление идет по аналогии с синтезом типичных полимеров-диэлектриков (например, полифенолов¹⁰⁸) с формированием нерегулярных цепей молекулярной массы до 10 000;

2) $2.5 < \text{pH} < 4$: мономер протонирован, а иминогруппы цепей — нет; наблюдается дисбаланс окислительно-восстановительных процессов, что ведет к медленному образованию ди- и тримеров циклической структуры;

3) $\text{pH} < 2.5$: иминогруппы цепей, как и мономер, протонируются, восстанавливается баланс электронного обмена между цепью и мономером, но накладывается запрет на любые другие типы роста цепи, кроме *para*-замещения; это приводит к росту регулярных сопряженных цепей с высокой молекулярной массой.

Таким образом, регулярная структура ПАНИ, являющаяся основой уникальных свойств полимера, образуется при $\text{pH} < 2.5$ благодаря протонированию иминогрупп полимерной цепи.

Представление об окислении на стадии роста протонированной формы мономера позволяет объяснить экспериментально наблюдаемые явления сокращения индукционного периода и увеличение константы скорости роста цепей при понижении pH .¹⁰⁹ Это связано с ускорением протонирования иминогруппы нуклеата и повышением концентрации реакционноспособной протонированной формы мономера. Низкая скорость окисления анилина на начальной стадии в кислых средах вызвана необходимостью окисления нейтральных молекул, концентрация которых при $\text{pH} < 2.5$ очень низка.

Введение представлений о циклическом интермедиате феназиновой структуры объясняет немонотонный характер изменения окислительного потенциала в ходе реакции: повышение потенциала в течение индукционного периода вследствие формирования ароматического цикла с высоким окислительным потенциалом и последующее снижение потенциала в ходе роста линейной полисопряженной цепи.

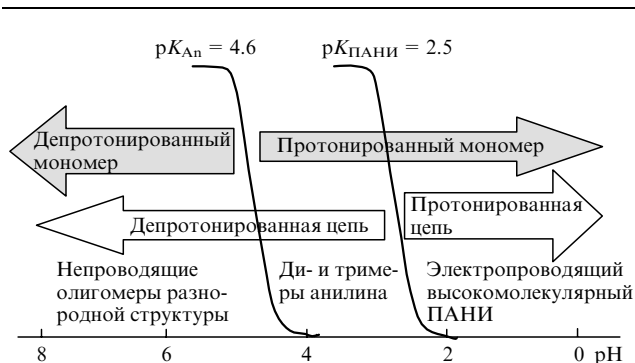


Рис. 9. Зависимость процесса окисления анилина от констант протонирования мономера ($\text{p}K_{\text{Ан}}$) и иминогрупп цепи ($\text{p}K_{\text{ПАНИ}}$).

В разделах VI–VIII будет показано, что описанный молекулярный механизм позволяет объяснить и другие особенности окислительной полимеризации анилина:

- 1) переход гомогенной реакции в гетерофазную, наблюдаемый на стадии индукционного периода;
- 2) феномен влияния различных типов поверхностей на кинетику полимеризации;
- 3) влияние *n*-семидина и изомеров фенилендиамин на кинетику полимеризации анилина;
- 4) явление автокатализа.

Наконец, молекулярный механизм явился ключом к пониманию процессов самоорганизации ПАНИ в ходе синтеза и формирования всех известных типов надмолекулярных структур.

VI. Надмолекулярные структуры полианилина

1. Типы надмолекулярных структур

Бурный рост интереса к надмолекулярным структурам ПАНИ начался в 2004 г. с синтеза полимера в виде нанотрубок и нановолокон.^{78, 79} Это одномерные частицы ПАНИ диаметром от десятков до сотен нанометров и длиной до десятков микрометров. Диаметр внутренней полости трубок может составлять от единиц до сотни нанометров (рис. 10). Известная ранее глобулярная структура ПАНИ не привлекала особого внимания исследователей, хотя были получены образцы с глобулами строго сферической формы и узким распределением частиц по размерам (см. рис. 6). Такая морфология свидетельствует о наличии самоорганизации в ходе синтеза (вместо тривиальной агломерации нерастворимого полимера). О процессах специфической сорбции, идущих на протяжении синтеза ПАНИ, говорит также образование тонких однородных пленок полимера на поверхностях, соприкасающихся с полимеризационной средой.^{165–173} Это явление объясняют сорбцией на них олигомеров анилина и дальнейшим гетерофазным ростом полимерных цепей уже на поверхности. Предварительно было показано, что как мономер, так и окислитель в условиях синтеза растворимы и не сорбируются на твердой фазе.¹⁷⁴ Ожидалось, что сорбция

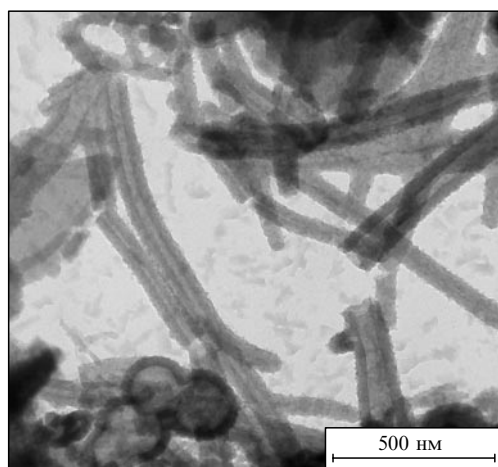


Рис. 10. Нанотрубки и нановолокна полианилина в присутствии наносфер.³⁸ Микрофотография сделана методом трансмиссионной электронной микроскопии.

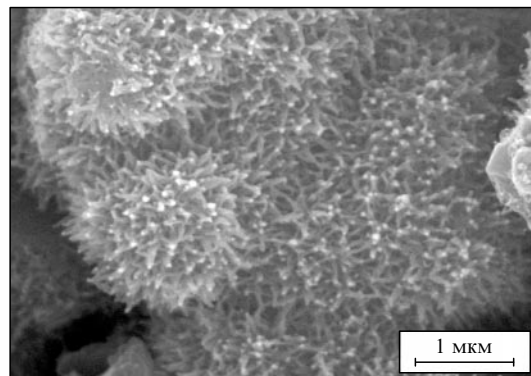


Рис. 11. Иерархическая наноструктура полианилина.¹⁸⁷

носит ионный характер, поскольку протонированные азотсодержащие олигомеры несут положительный заряд. Однако образование пленок ПАНИ наблюдалось не только на отрицательно заряженных, но практически на любых типах поверхностей.^{175–177} Адгезия пленок к различным типам подложек на удивление высока.^{174, 178} Оставалось неясным, какова структура сорбируемых олигомеров.

За последнее время получено множество типов надмолекулярных структур ПАНИ. Их синтезу и потенциальным возможностям применения посвящены обзоры^{88, 179–185}. Основными видами морфологии являются одномерная, двумерная плоская и трехмерная сферическая. Их сочетание и более сложная организация приводит к огромному разнообразию структур. Различные иерархические образования состоят из волокон, исходящих из единого центра или оси.¹⁸⁶ Одномерные структуры могут быть уложены в пачки¹⁰⁵ или создают образования типа сеток и дендримеров (рис. 11).¹⁸⁷ Волокна ПАНИ могут образовывать также двумерные структуры, называемые «микроматами».⁸¹ Это частицы ромбовидной формы, «сплетенные» в виде циновки из нескольких слоев волокон, исходящих из вершин ромба и пересекающихся под прямым углом (рис. 12). Среди трехмерных структур следует выделить микрошары и полые микросферы (см. рис. 5, 10).^{188–191} Их наружный диаметр лежит в диапазоне от половины до нескольких микрометров, а толщина стенок сфер от нано- до субмикронных размеров. Получены и наносферы диаметром в десятки и сотни нано-

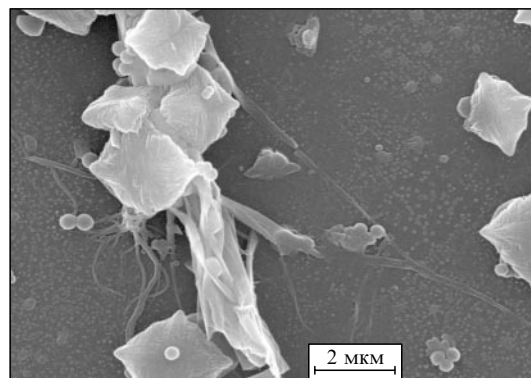


Рис. 12. Двумерные структуры полианилина — «наноматы» — в присутствии наносфер.¹⁶⁹

метров (см. рис. 12). Сферы могут служить центрами роста волокон, либо, наоборот, волокна могут прорасти внутри сфер. В определенных условиях синтеза тот или иной тип структур может быть доминирующим и представлять собой морфологию, в виде которой существует практически весь полимер.

2. Исследование механизма организации полианилина в процессе синтеза

Все надмолекулярные структуры были открыты случайно при совершенствовании методов получения ПАНИ. В настоящее время известны пути получения основных типов полимерных структур, но механизм их формирования неясен. Все надмолекулярные структуры образуются в ходе синтеза, и условия синтеза оказывают решающее влияние на этот процесс. Несмотря на то что морфология очень чувствительна к условиям полимеризации, она воспроизводится при точном повторении экспериментальных условий. Во многих публикациях описан плавный переход от одного типа структуры к другому при изменении параметров синтеза.^{38, 88, 169} Установлено, что размерные характеристики структур различных типов (толщина пленок, размеры коллоидных частиц, радиус глобул, радиальные размеры волокон и трубок) увеличиваются при понижении температуры, повышении начальной концентрации мономера, а также с увеличением конверсии мономера.^{192–194} Более того, размеры различных надмолекулярных структур, полученных в ходе одного синтеза, совпадают.¹⁹⁵ Так, радиус коллоидных частиц и толщина пленок, полученных в одном реакционном сосуде, равны. Это указывает на общность всех типов надмолекулярных структур и единый механизм их образования.

Первые работы, посвященные механизму синтеза нанотрубок, объясняли их образование формированием в полимеризационной среде некоего структурированного темплата — заготовки, на которой сорбируется, а затем растет ПАНИ.^{196–198} Авторы полагали, что в качестве такого темплата могут выступать соли или мицеллы, образованные анилином и органической кислотой, используемой в качестве допанта.^{199, 200} Высказано предположение, что анилин может формировать одномерные мицеллы и с персульфатом аммония,^{143, 155} и это, в свою очередь, служит причиной синтеза одномерных структур. Однако показано, что ПАНИ формирует волокна и нанотрубки при использовании множества других окислителей (а не только персульфата аммония),¹³¹ с которыми трудно представить формирование мицелл. Что касается роста ПАНИ на темплате, действительно, в условиях формирования тонких однородных пленок полимеризация анилина на поверхности темплата приводит к воспроизведению его структуры. Так, полимеризация анилина в присутствии жидких кристаллов,¹⁶⁷ наноразмерных неорганических частиц,^{201, 202} полимерных сеток²⁰³ либо агрегатов солей, образованных анилином и допантом, может приводить к росту анилина на поверхности заготовки и повторению ее сетчатой или одномерной структуры.²⁰⁴ Однако наличие мицелл мономера с допантом и тем более мицелл одномерной структуры, размеры которых соответствовали бы внутренней полости нанотрубки, не было обнаружено экспериментально.

Исследования последних лет убедительно показали, что ПАНИ образует организованные надмолекулярные структуры не только в присутствии структурированного темплата. Большинство исследователей признает, что способность к самоорганизации цепей присуща самому

ПАНИ.^{131, 143, 155, 181, 205–208} Одномерные структуры ПАНИ формируются под действием различных окислителей в разбавленных водных растворах, содержащих только мономер либо мономер, слабо подкисленный неорганической кислотой, где ни агрегаты солей, ни мицеллы не образуются.

В настоящее время известно множество методов синтеза одномерных структур ПАНИ с использованием различных экспериментальных приемов (многие методы уже получили свое специфическое название). Это полимеризация на границе раздела несмешиваемых растворителей,^{180, 202, 209} один из которых содержит мономер, а другой — окислитель²⁰⁷ (полимеризация на границе раздела фаз); синтез в водных средах, разбавленных водорастворимыми органическими соединениями, например низшими спиртами,²¹⁰ либо в очень разбавленных водных средах (метод разбавления); полимеризация в воде^{131, 210} в присутствии слабых органических кислот (метод мягкого темплата),¹⁹⁷ а также при низких концентрациях сильных неорганических кислот;^{186, 211} электрохимическая полимеризация с потенциодинамическим режимом²¹² (метод циклирования потенциала), использование вместо персульфатов окислителей с низким потенциалом (≤ 1 В)^{79, 213–215} и др. Авторы разных методов объясняют образование одномерных структур с различных позиций. Несмотря на то что количество методов, приводящих к получению организованных частиц, непрерывно растет, механизм самоорганизации полимерных цепей в процессе синтеза до настоящего времени не был объяснен.

Мы полагаем, что механизм образования надмолекулярных структур ПАНИ имеет единую природу независимо от того, формируются ли тонкие пленки ПАНИ, его стабильные коллоиды или частицы осадка одно-, двух- или трехмерной структуры. Механизм должен быть логическим продолжением молекулярных реакций синтеза и объяснять формирование частиц той или иной морфологии в различных экспериментальных условиях. Ниже мы рассматриваем механизм самоорганизации макромолекул ПАНИ в процессе синтеза, который с единых позиций объясняет образование всех типов надмолекулярных структур полимера. Базисом механизма формирования надмолекулярных структур служит молекулярный механизм окислительной полимеризации анилина, описанный в разделе V.

VII. Механизм самоорганизации полианилина в процессе синтеза

1. Сорбция и ассоциация феназиновых нуклеатов в течение индукционного периода

Полимеризация анилина, за редкими исключениями, начинается в гомогенных условиях, поскольку в кислых водных средах и мономер, и окислитель образуют истинные растворы. Однако, как показано экспериментально, уже на ранней стадии реакция становится гетерофазной.^{109, 165} В течение индукционного периода идет накопление феназиновых олигомеров — нуклеатов будущих полимерных цепей. В условиях, при которых обычно проводится полимеризация ($\text{pH} \geq 0$), феназиновый цикл не взаимодействует с кислотой и не протонируется.²¹⁶ Хорошо известно, что непротонированные феназиновые структуры гидрофобны и плохо растворимы. Они способны прочно сорбироваться на поверхностях различных типов или агрегироваться за счет π – π -электронного взаимодействия.^{38, 152}

Зарождение основных типов морфологии (пленок, коллоидных частиц, частиц осадка^{139, 156, 217–220}) можно пред-

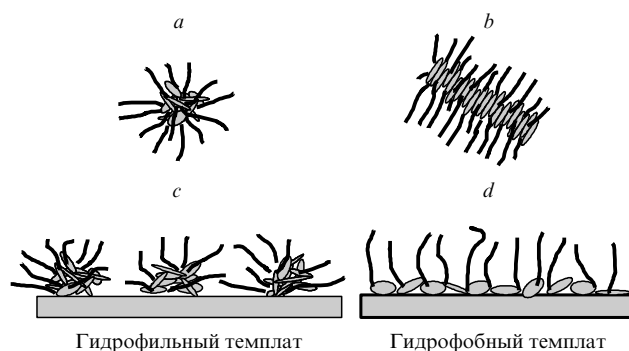


Рис. 13. Образование частиц осадка полианилина в виде глобул (a) и одномерных структур (b), рост цепей ПАНИ на гидрофильной (c) и гидрофобной (d) подложках.

ставить следующим образом (рис. 13). Уже на стадии индукционного периода феназиновые нуклеаты создают заготовки будущих надмолекулярных структур. Сорбция нуклеатов на подложку или частицы стабилизатора служит основой образования пленок ПАНИ или частиц коллоидов. В результате ассоциации феназиновых олигомеров между собой формируются заготовки частиц осадка ПАНИ. Сорбция и ассоциация могут происходить как хаотически, так и регулярно. Хаотические процессы приводят к образованию нерегулярных заготовок, из которых затем формируются глобулы ПАНИ. Однако наиболее энергетически выгодными являются процессы регулярной сборки феназиновых циклов. Феназины — плоские ароматические структуры, относящиеся к классу дискотиков. Они способны укладываться плоскостью на плоскость с образованием либо одномерных «колонн», либо двумерных плоских заготовок. Межмолекулярное связывание в колонны осуществляется за счет π – π электронного взаимодействия ароматических циклов.^{38, 169}

Образование организованных заготовок характерно не для всех олигомеров вообще, а только для циклических ди- и тримеров, получающихся при $\text{pH} < 4$. Регулярной самоорганизации благоприятствуют однотипное строение феназиновых нуклеатов и отсутствие объемных заместителей. Заготовки из регулярно организованных нуклеатов служат основой получения одномерных волокон и трубок, а также двумерных структур ПАНИ. Процессы формирования *in situ* пленок ПАНИ на носителях различной природы, частиц коллоидов, а также собственно наночастиц ПАНИ разной морфологии, в том числе волокон и нанотрубок, подробно излагаются в работах^{38, 169}.

2. Самоорганизация в процессе роста полимерной цепи

На стадии роста феназиновые нуклеаты «прорастают» высокомолекулярными цепями. В отличие от феназинового цикла растущие цепи протонированы и по этой причине гидрофильны. Гидрофильные полимерные цепи растут из центров нуклеации в объем водной фазы, поэтому наиболее вероятно, что частицы ПАНИ устроены по радиальному принципу. В глобулах цепи уложены по радиусу, а в одномерных структурах перпендикулярно оси частицы (см. рис. 13).^{38, 169} Плоские двумерные структуры (доски, ленты), а также пленки могут быть организованы по типу полимерных щеток.²²¹ В процессе роста цепи связываются между собой водородными связями, что дополнительно стабилизирует

надмолекулярную структуру.^{38, 169} Надмолекулярные образования ПАНИ очень стабильны,²²² они не разрушаются в ходе карбонизации полимера²²³ и растворяются, по-видимому, только в *N*-метилпирролидоне. Мы полагаем, что высокая энергия связывания начальных феназиновых фрагментов и межцепное взаимодействие являются причиной плохой перерабатываемости ПАНИ.

Электропроводящий полианилин в виде организованных частиц, состоящих из цепей с высоким уровнем сопряжения, может быть получен только в интервале $0 \leq \text{pH} < 2.5$, поскольку при этом реализуются необходимые условия синтеза электропроводящего материала: рост цепей регулярной *пара*-структуры, обеспечивающей внутрицепную подвижность электрона, и самоорганизация цепей в частицы, необходимая для межцепной проводимости.

Ключевую роль в процессах самоорганизации играет сборка феназиновых нуклеатов. Однако в сильноокислых средах (в H_2SO_4 , ≥ 2 моль $\cdot \text{л}^{-1}$) атомы азота феназиновых циклов протонируются, что имеет негативные последствия: повышается растворимость феназиновых нуклеатов и, как результат, снижается уровень самоорганизации полимера. При высокой концентрации сильных кислот синтез ПАНИ вообще становится проблематичным: снижаются выход, проводимость полимера и степень его организации.²²⁴

3. Гетерофазный характер роста полимерной цепи

Рост ПАНИ, как, по-видимому, и других электропроводящих полимеров, отличается от привычного нам роста высокомолекулярных диэлектриков. Полимер моделирует фрактальный рост биологических объектов. Он растет не в виде отдельных макромолекул, а в виде частиц нано- и субмикронных размеров. Это становится возможным благодаря наличию у ПАНИ электронной^{4, 225} и ионной^{226–228} проводимости. Редокс-активный полимер служит медиатором окисления анилина.^{109, 229, 230} Частица ПАНИ окисляется под действием окислителя, и затем сама окисляет и присоединяет мономер. Положительный полярон, возникающий при окислении, легко делокализуется по полимерной частице и стабилизируется подвижным анионом кислоты. Окисление мономера может происходить уже не в той точке пространства, где имело место взаимодействие цепи с окислителем. Частица ПАНИ участвует в окислительно-восстановительном взаимодействии как единое целое.^{38, 224, 228, 231, 232} Это многократно повышает вероятность процесса и является одним из факторов, приводящих к ускорению полимеризации, т.е. автокатализу.

4. Взаимосвязь строения и свойств

Гетерофазный механизм роста ПАНИ, включающий процессы организации *in situ* полимерных цепей, обеспечивает синтез организованных частиц. В свою очередь, высокая степень организации является причиной высокой подвижности электронов в пределах одной частицы. Если рассматривать полимер, состоящий из глобул с радиально уложенными полимерными цепями, то степень организации цепей, а следовательно, и электропроводность выше в центральной части частицы и убывает к периферии вследствие нарастания количества дефектов организации. Наиболее затруднен перенос электрона между частицами ПАНИ. Он и определяет электропроводность материала в целом. Полимер такой структуры должен состоять из высокопроводящих областей, окруженных зонами низкой проводимости.

Именно такая картина и наблюдается при исследовании электродинамических и магнитных характеристик ПАНИ. Гетерофазный механизм роста полимера в виде индивидуальных организованных частиц находится в полном соответствии с «островковой» моделью, предложенной для описания свойств материала.^{144, 233} Модель представляет ПАНИ в виде проводящих «островков», рассеянных в непроводящей матрице. По-видимому, «островками» служат центральные части глобул, выросших из феназиновых агломератов. Экспериментально установлено, что при обработке полимера рядом органических растворителей, способных сольватировать цепи, а также в кислых водных средах проводимость ПАНИ увеличивается.²³⁴ Это связано с тем, что частицы ПАНИ набухают, в результате улучшается контакт на границах раздела. В кислых водных растворах существенный вклад в электропроводность могут вносить также процессы транспорта протонов.²²⁸

VIII. Рост частиц различной морфологии

Формирование частиц различной надмолекулярной структуры задается условиями синтеза. В этом разделе кратко рассмотрены общие принципы влияния условий полимеризации на морфологию ПАНИ и проанализированы конкретные случаи формирования надмолекулярных структур, описанных в разделах IV и VI.

1. Общие закономерности влияния условий синтеза на морфологию

В соответствии с предлагаемым механизмом самоорганизации, форма полимерных частиц задается структурой агломератов феназиновых нуклеатов. Следовательно, морфология ПАНИ должна определяться процессами организации феназиновых нуклеатов в начальный период полимеризации. Хорошо известно, что сборка разнородных молекул является дефектной, а сборка однотипных молекул может приводить к образованию регулярных структур. Можно предположить, что в условиях дефицита однотипных нуклеатов формируются хаотические агломераты феназинов, ведущие к образованию глобулярных частиц полимера. Наоборот, в условиях накопления однотипных нуклеатов высока вероятность образования регулярных структур ПАНИ, где феназиновые циклы будут уложены плоскостью на плоскость. Такие заготовки дадут начало роста одномерных или плоских двумерных структур.

Условия регулярной сборки реализуются, когда идет накопление однотипных ди- и тримеров анилина феназиновой структуры, а реакции связывания феназинов, например «прорастания» по механизмам «олигомеризации» или полимеризации, подавлены. Такая картина синтеза возникает в различных экспериментальных условиях. Однако она, как правило, характеризуется одной общей особенностью — наличием продолжительного индукционного периода. Как говорилось выше, на стадии индукционного периода образуются феназиновые нуклеаты, а продолжительный индукционный период должен способствовать их накоплению и организации. Ниже приведены типичные примеры условий окислительной полимеризации анилина, отличающиеся наличием продолжительного индукционного периода. Обращаем внимание, что эти условия, как правило, соответствуют одному из известных в литературе методов синтеза одномерных структур.³⁸

1. Полимеризация в кислых водных средах при низких (≤ 0.02 моль $\cdot$ л⁻¹) концентрациях реагентов (окислителя и мономера) — метод разбавления. Кроме того, формированию одномерных структур благоприятствуют молярное отношение окислитель:мономер > 1 и одномоментное смешение реагентов — метод быстрого смешения.^{155, 208} Это способствует более активному продуцированию феназиновых нуклеатов.

2. Использование вместо персульфатов окислителей с низким потенциалом (≤ 1 В)^{79, 187, 213–215} или электрохимический синтез в условиях применения низких потенциалов, в том числе потенциодинамические методы синтеза — метод циклирования потенциала.²¹¹ Использование низких потенциалов окисления обеспечивает образование нуклеатов, но тормозит их «прорастание» в кислой среде.

3. Синтез в условиях низкого начального значения pH и сравнительно высоких концентраций реагентов (порядка десятых моль $\cdot$ л⁻¹). Реакция может проходить в водной среде в присутствии слабых кислот (метод мягкого темплата)^{196, 197, 235–238} либо при низком содержании сильных кислот,^{205, 206} а также при высоких концентрациях реагентов (анилина и персульфата) в отсутствие кислот.¹⁵³ Необходимым условием формирования одномерных структур является пересечение координатой реакции диапазона $4 > \text{pH} > 2.5$, где идет только накопление нуклеатов, а реакции «прорастания» феназинов подавлены.

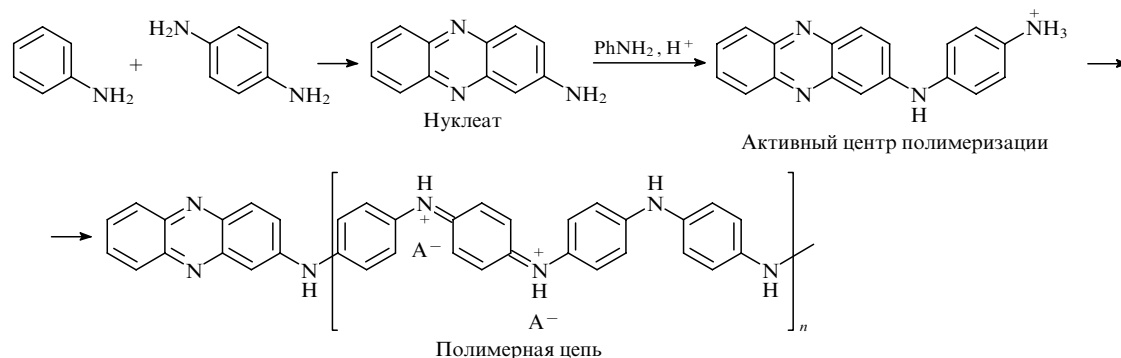
4. Полимеризация в смешанных водно-органических растворителях^{119, 216, 239, 240} и на границе раздела плохо смешиваемых водной и органической фаз — метод полимеризации на границе раздела фаз.^{206, 207, 241, 242} В этих условиях протонирование аминоструктур даже в присутствии сильных кислот подавлено вследствие снижения диэлектрической проницаемости смешанного растворителя по сравнению с диэлектрической проницаемостью воды.¹³⁷ Вследствие этого реакция, как и в предыдущем случае, попадает в диапазон $4 > \text{pH} > 2.5$ с накоплением нуклеатов.

Во всех случаях образованию одномерных структур благоприятствует невысокая ионная сила раствора (при высокой ионной силе феназины «высаливаются» из раствора);^{216, 243, 244} а также снижение температуры полимеризации.^{203, 240, 245} Все приведенные условия получения одномерных структур соответствуют продолжительному синтезу из-за длительного индукционного периода полимеризации. Влияние условий синтеза на морфологию ПАНИ описано в работах^{38, 169}.

Единственным исключением является известный метод получения волокон ПАНИ, основанный на использовании добавок ароматических *пара*-диаминов, моделирующих строение мономерного звена ПАНИ: *n*-семиидина,^{205, 246} *n*-фенилендиамин.^{126, 135, 216, 247} В этом случае образование одномерных структур сопровождается не удлинением, а сокращением индукционного периода. Возможно, механизм процесса следующий. Молекулы ароматических диаминов участвуют в лимитирующей стадии полимеризации — «прорастании» полимерной цепи. Они имеют более низкий, чем анилин, окислительный потенциал и окисляются предпочтительно. При взаимодействии с молекулой анилина уже на стадии димеризации формируется феназиновый нуклеат, способный «прорастать» регулярной сопряженной цепью. Это приводит к значительному сокращению индукционного периода (схема 3).

С другой стороны, образование большого количества однотипных феназиновых структур провоцирует процессы их регулярной сборки. В этом случае ускорение полимеризации

Схема 3



ции сопровождается ростом содержания нановолокон ПАНИ. Показательно, что добавки *орто*-изомеров тех же диаминов не дают эффектов ускорения и изменения морфологии. Добавки *мета*-изомеров, наоборот, вызывают резкое замедление полимеризации вследствие удлинения индукционного периода. Последнее связано с формированием «дефектного» нуклеата, не способного продолжить рост сопряженной цепи.³⁸ После истощения *мета*-диамина в результате переработки его на «дефектные» олигомеры полимеризация анилина возобновляется.

2. Примеры синтеза надмолекулярных структур различных типов

Рассмотрим особенности образования различных типов надмолекулярных структур на примере синтезов, описанных в разделе IV. Напомним, что во всех случаях полимеризация проводилась при высокой начальной концентрации анилина ($0.2 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$) при температуре 25°C , под действием сильного окислителя (персульфата аммония) с окислительным потенциалом 2.01 В. Все перечисленные начальные параметры сохранялись неизменными от эксперимента к эксперименту, изменялось только значение pH среды. Таким образом, можно проследить трансформацию морфологии одного типа в другой под влиянием только одного фактора — кислотности реакционной среды.

а. Микросферы

При окислении в 0.2 М водном аммиаке ПАНИ состоит в основном из сферических частиц микронных размеров (см. рис. 5). Причина образования микросфер — эмульсионный характер полимеризации анилина. При pH 10 анилин не протонирован и поэтому плохо растворим. В полимеризационной среде он находится в виде капель. Под действием персульфата образуются начальные олигомеры анилина, которые частично сульфированы сильным окислителем. Такие молекулы действуют как ПАВ: они стабилизируют капли анилина, приводя к образованию микроэмульсии с достаточно узким распределением частиц по размерам. Окисление идет в основном на поверхности капель, они покрываются слоем олигомеров, однако во внутренней части могут содержать непрореагировавший мономер. Таким образом формируются полые сферы (см. рис. 10).

б. Двумерные структуры

При окислении в уксусной кислоте (начальное значение pH 4.5) мономер в основном протонирован и растворим.

Олигомеризация начинается в гомогенных условиях. При использовании низких концентраций окислителя ($0.02 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$) к окончанию синтеза pH снижается только до 4, и продукты окисления представляют собой бесформенные агломераты микронных размеров (рис. 14). Это олигомеры, содержащие до десятка мономерных звеньев разнородной структуры. При осаждении они агломерируют в виде бесформенной массы. В то же время десятикратное увеличение концентрации окислителя приводит к изменению

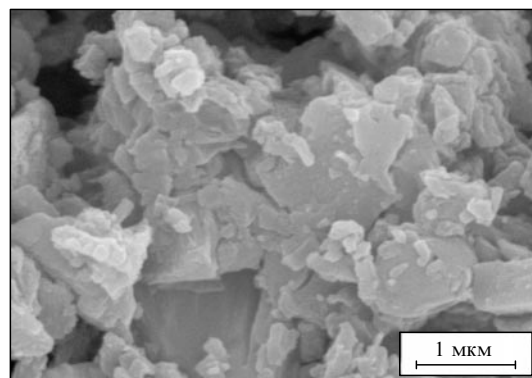


Рис. 14. Аморфные агломераты олигомеров анилина, полученные при окислении анилина ($0.2 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$) в условиях недостатка персульфата аммония ($0.05 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$) (данные авторов). Полная конверсия при pH ~ 3.5 .

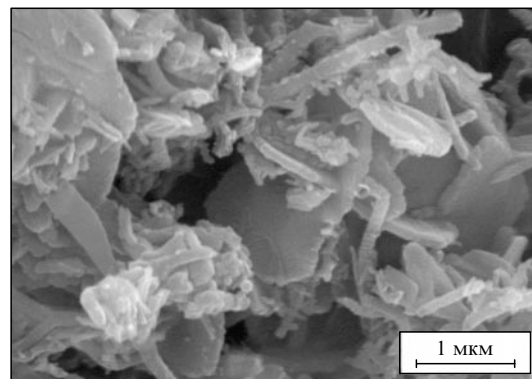


Рис. 15. Продукты окисления анилина ($0.2 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$) персульфатом аммония ($0.25 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$), выделенные на промежуточной стадии полимеризации при pH ~ 3.5 .⁴⁰

морфологии продуктов, синтезированных в том же диапазоне значений pH ($3.5 < \text{pH} < 4.5$). Продукты полимеризации анилина ($0.2 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$) в 0.4 М уксусной кислоте под действием персульфата ($0.25 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$), выделенные на промежуточной стадии синтеза, содержат уже не бесформенные агломераты, а плоские двумерные структуры (рис. 15). Такая морфология объясняется интенсификацией окислительных процессов. Как результат, в олигомерах увеличивается содержание феназиновых циклов, длина олигомеров уменьшается, повышаются степень однородности молекул и склонность к регулярной организации. Короткие олигомеры с высоким содержанием плоских феназиновых циклов образуют двумерные структуры.

в. Одномерные структуры

Нановолокна и нанотрубки формируются в продуктах полимеризации, когда реакция начинается в слабокислой среде, а затем пересекает диапазон $2.5 < \text{pH} < 4$ (см.⁸⁴) (см. рис. 7, 10). Одномерные структуры появляются в полимеризационной среде при $\text{pH} < 3$.¹²⁹ По мере дрейфа pH в кислую область одномерные фрагменты удлиняются, их диаметр также увеличивается, доля одномерных структур в продуктах полимеризации растет. Мы полагаем, что наличие одномерных структур в продуктах полимеризации связано с попаданием реакции в диапазон pH, где процессы роста цепей заторможены и идет накопление однотипных феназиновых нуклеатов. Для роста волокна достаточно образования заготовки из «колонны» феназиновых нуклеатов (см. рис. 13). Для формирования нанотрубки необходим начальный темплат, создающий внутреннее отверстие. Роль начального темплата могут выполнять различные наноразмерные объекты.²⁴⁸ Однако чаще всего функцию темплата выполняют олигомеры ПАНИ, образовавшиеся при $\text{pH} \sim 3$. Вероятнее всего, это иглообразные кристаллические «колонны» феназиновых нуклеатов диаметром в десятки нанометров, формирующиеся в этот период. В работе⁴⁰ показано, что если олигомеры ПАНИ при pH 3 удаляются из полимеризационной среды, то нанотрубки не образуются.

На стадии роста при $\text{pH} < 2.5$ растут стенки трубки и одновременно происходит ее удлинение.^{129, 249} Одномерные структуры растут как органические кристаллы.²⁵⁰ Можно полагать, что на стадии роста удлинение волокон и трубок происходит в результате формирования новых феназиновых нуклеатов непосредственно на их торцах. Это энергетически более выгодно, чем образование новых нуклеационных центров в объеме раствора.³⁸ При полимеризации в уксусной кислоте доля одномерных структур выше, чем в воде. Это согласуется с продолжительностью периода накопления феназиновых нуклеатов: в уксусной кислоте он в два раза длиннее (см. рис. 2).

г. Глобулы

Если полимеризация начинается при $\text{pH} < 2.5$, то при использовании сильного окислителя и высоких концентраций реагентов продуктами полимеризации являются глобулы высокомолекулярного электропроводящего ПАНИ (см. рис. 6). Индукционный период полимеризации в серной кислоте сокращается в десятки раз (по сравнению с уксусной). Быстрое «прорастание» феназиновых нуклеатов полимерными цепями является основной причиной невозможности их организации в плоские или одномерные заготовки, и превалирует хаотическая агломерация. Глобулы имеют

достаточно узкое распределение по размерам. Это связано с тем, что после начала роста окислительный потенциал системы снижается. Подпитка новыми нуклеационными центрами, идущая по высокоэнергетическому пути, затормаживается. Радиальные размеры глобул определяются длиной полимерных цепей ПАНИ.

Приведенные результаты демонстрируют влияние фактора pH на морфологию олигомеров и высокомолекулярного ПАНИ. В одинаковых условиях синтеза при изменении только кислотности реакционной среды можно получить различные типы надмолекулярных структур — от трехмерных глобул и сфер до одномерных волокон и трубок. Тип надмолекулярной структуры определяется размером и строением олигомеров анилина, а также условиями их организации. Последнее коррелирует с наличием и продолжительностью индукционного периода реакции. В щелочной и слабокислой средах в отсутствие индукционного периода образуются олигомеры разнородной структуры из 10–20 звеньев, которые формируют либо сферы, растущие на каплях анилина, либо аморфные агломераты. При pH 2.5–4 на стадии индукционного периода формируются короткие циклические олигомеры. В условиях продолжительного индукционного периода, когда прорастание нуклеатов заторможено, нуклеаты образуют заготовки одно- и двумерной морфологии. С наступлением стадии роста при pH 2.5 это ведет к формированию организованных структур ПАНИ. В то же время короткий индукционный период, характерный для низких значений pH, и быстрое «прорастание» феназиновых нуклеатов полимерными цепями ведут к образованию глобул.

IX. Заключение

Полианилин представляет собой многофункциональный наноструктурированный материал, его часто называют «умным» полимером. Сфера практического применения ПАНИ и композиционных материалов на его основе неуклонно расширяется, включая область бурно развивающихся нанотехнологий. В связи с этим важной проблемой является разработка методов управляемого синтеза полимера. Такой синтез ПАНИ, ведущий к получению материалов с заданными свойствами и надмолекулярной структурой, может стать мощным инструментом при создании новых наноструктурированных материалов и устройств на их основе.

Главным препятствием на пути разработки методов управляемого синтеза служат неразвитые представления о механизмах окислительной полимеризации анилина и самосборке его надмолекулярных структур. Приведенный в обзоре механизм является попыткой с единых позиций объяснить весь накопленный на данный момент экспериментальный материал о синтезе ПАНИ. Это касается как молекулярных процессов синтеза и формирования цепей разной молекулярной структуры, так и сопутствующей росту цепей самоорганизации полимера в различные типы надмолекулярных структур. Показаны причины формирования непроводящих олигомеров разнородной структуры в средах с низкой кислотностью и роста регулярных *пара*-замещенных полимерных цепей с высокой электропроводностью в условиях высокой кислотности. На основе молекулярного синтеза предложен механизм самосборки полимерных цепей в одно-, двух- и трехмерные структуры. Кислотность реакционной среды рассматривается как наиболее важный параметр синтеза, оказывающий решающее

влияние как на молекулярную, так и на надмолекулярную структуру полимера.

Обзор подготовлен при финансовой поддержке Программы Президиума РАН (П27), Министерства образования и науки РФ (проект 16.740.11.0211), Министерства школ, молодежи и спорта Чешской республики (Чешско-Российский грант ME 847).

Литература

1. T.A.Skotheim, J.R.Reynolds. *Handbook of Conducting Polymers. Conjugated Polymers: Theory, Synthesis, Properties and Characterization*. CRC Press, Boca Raton, FL, 2007
2. J.Prokeš, S.Nešpůrek, J.Stejskal. *Vesmír*, **80**, 35 (2001)
3. N.Gospodinova, L.Terlemezyan. *Prog. Polym. Sci.*, **23**, 1443 (1998)
4. D.C.Trivedi. In *Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers. Vol. 2*. (Ed. H.S.Nalwa). Wiley, Chichester, 1997. P. 505
5. J.Stejskal. In *Dendrimers, Assemblies, Nanocomposites. (Microspheres, Microcapsules and Liposomes Series). Vol. 5. Chs 6, 7*. (Eds R.Arshady, A.Guyot). Citus Books, London, 2002. P. 195
6. А.А.Некрасов, В.Ф.Иванов, О.Л.Грибкова, А.В.Ванников. *Электрохимия*, **40**, 284 (2004)
7. А.А.Некрасов, О.Л.Грибкова, Т.В.Еремينا, А.А.Исакова, В.Ф.Иванов, В.А.Тверской, А.В.Ванников. *Electrochim. Acta*, **53**, 3789 (2008)
8. М.А.Гусева, А.А.Исакова, О.Л.Грибкова, В.А.Тверской, В.Ф.Иванов, А.В.Ванников, Ю.А.Федотов. *Высокомолекулярное соединение. Сер. А*, **49**, 9 (2007)
9. В.Н.Андреев. *Электрохимия*, **36**, 379 (2000)
10. О.Л.Грибкова, А.А.Некрасов, А.А.Исакова, В.Ф.Иванов, А.В.Ванников. *Электрохимия*, **42**, 1208 (2006)
11. В.Ф.Иванов, О.Л.Грибкова, К.В.Чеберяко, А.А.Некрасов, В.А.Тверской, А.В.Ванников. *Электрохимия*, **40**, 339 (2004)
12. А.В.Сарамышев, В.М.Лобачов, Д.В.Селиванов, Е.В.Шевал, А.К.Воробьев, О.Н.Катасова, В.У.Поляков, А.А.Макаров, И.Ю.Сахаров. *Biomacromolecules*, **8**, 2549 (2007)
13. Г.П.Карпачева, А.В.Орлов, С.Г.Киселева, С.З.Озкан, О.Ю.Юрченко, Г.Н.Бондаренко. *Электрохимия*, **40**, 346 (2004)
14. Е.В.Овсянникова, М.Ю.Грошева, Н.М.Алпатова. *Электрохимия*, **40**, 1265 (2004)
15. Л.В.Лукачова, Е.А.Шкерин, Е.А.Пуганова, Е.Е.Карякина, С.Г.Киселева, А.В.Орлов, Г.П.Карпачева, А.А.Карякин. *J. Electroanal. Chem.*, **544**, 59 (2003)
16. В.И.Криничный, С.Д.Чемерисов, Я.С.Лебедев. *Высокомолекулярное соединение. Сер. А*, **40**, 1324 (1998)
17. А.А.Некрасов, В.Ф.Иванов, А.В.Ванников. *Electrochim. Acta*, **46**, 4051 (2001)
18. В.Ф.Иванов, О.Л.Грибкова, С.В.Новиков, А.А.Некрасов, А.А.Исакова, А.В.Ванников, Г.В.Мешков, И.В.Яминский. *Synth. Met.*, **152**, 153 (2005)
19. В.И.Криничный. *Успехи химии*, **65**, 564 (1996) [*Russ. Chem. Rev.*, **65**, 521 (1996)]
20. А.Н.Алешин. *Физика тв. тела*, **49**, 1921 (2007)
21. А.В.Окотруб, И.П.Асанов, П.С.Галкин, Л.Г.Булушева, Г.Н.Чехова, А.Г.Куреня, Ю.В.Шубин. *Высокомолекулярное соединение. Сер. Б*, **52**, 351 (2010)
22. Ю.А.Зубцова, Н.В.Каманина. *Письма в ЖТФ*, **32**, 57 (2006)
23. В.Г.Сергеев, Н.А.Локшин, В.Б.Голубев, А.Б.Зезин, К.Левон, В.А.Кабанов. *Докл. АН*, **390**, 66 (2003)
24. И.Ю.Пинус, А.Б.Ярославцев, Е.Н.Насибулин, В.Г.Сергеев, В.А.Кабанов. *Журн. неорг. химии*, **51**, 1035 (2006)
25. Н.В.Андреев. *Электрохимия*, **42**, 193 (2006)
26. Б.И.Подловченко, В.Н.Андреев. *Успехи химии*, **71**, 950 (2002) [*Russ. Chem. Rev.*, **71**, 837 (2002)]
27. В.Е.Боченков, Г.Б.Сергеев. *Успехи химии*, **76**, 1084 (2007) [*Russ. Chem. Rev.*, **76**, 1013 (2007)]
28. Б.И.Подловченко, Ю.М.Максимов, Т.Д.Гладищева, Е.А.Колядко. *Электрохимия*, **36**, 825 (2000)
29. А.А.Карякин, М.Вуки, Л.В.Лукачова, Е.Е.Карякина, А.В.Орлов, Г.П.Карпачева, J.Wang. *Anal. Chem.*, **71**, 2534 (1999)
30. А.В.Орлов, С.Г.Киселева, Г.П.Карпачева, В.В.Тепляков, Д.А.Сырцова, Л.Е.Старанникова, Т.Л.Лебедева. *J. Appl. Polym. Sci.*, **89**, 1379 (2003)
31. N.P.Berezina, A.A.Kubaisy, S.V.Timofeev, L.V.Karpenko. *J. Solid State Electrochem.*, **11**, 378 (2007)
32. G.A.Tishchenko, J.Dybal, J.Stejskal, V.Kudela, M.Bleha, E.Y.Rosova, G.K.Elyashevich. *J. Membr. Sci.*, **196**, 279 (2002)
33. G.K.Elyashevich, E.Y.Rosova, I.S.Kuryndin. *Desalination*, **144**, 21 (2002)
34. I.Sapulina, A.Riede, J.Stejskal. *Synth. Met.*, **123**, 503 (2001)
35. G.Cirić-Marjanović, M.Trchová, E.N.Konyushenko, P.Holler, J.Stejskal. *J. Phys. Chem. B*, **112**, 6976 (2008)
36. G.Cirić-Marjanović, M.Trchová, J.Stejskal. *J. Raman Spectrosc.*, **39**, 1375 (2008)
37. J.Kříž, L.Starovoytova, M.Trchová, E.N.Konyushenko, J.Stejskal. *J. Phys. Chem. B*, **113**, 6666 (2009)
38. I.Sapulina, J.Stejskal. *Polym. Int.*, **57**, 1295 (2008)
39. S.Fedorova, J.Stejskal. *Langmuir*, **18**, 5630 (2002)
40. E.N.Konyushenko, M.Trchová, J.Stejskal, I.Sapulina. *Chem. Pap.*, **64**, 56 (2010)
41. J.Stejskal, I.Sapulina, M.Trchová, E.N.Konyushenko. *Macromolecules*, **41**, 3530 (2008)
42. E.N.Konyushenko, J.Stejskal, I.Šeděnková, M.Trchová, I.Sapulina, M.Cieslar, J.Prokeš. *Polym. Int.*, **55**, 31 (2006)
43. M.Trchová, I.Sapulina, J.Prokeš, J.Stejskal. *Synth. Met.*, **135–136**, 305 (2003)
44. J.Stejskal, I.Sapulina. *J. Colloid Interface Sci.*, **274**, 489 (2004)
45. M.Trchová, I.Šeděnková, J.Stejskal. *Synth. Met.*, **154**, 1 (2005)
46. H.Valentova, J.Stejskal. *Synth. Met.*, **160**, 832 (2010)
47. J.Stejskal, I.Sapulina, M.Trchová, J.Prokeš, I.Křivka, E.Tobolková. *Macromolecules*, **31**, 2218 (1998)
48. J.Stejskal. In *Dendrimers, Assemblies, Nanocomposites. (Microspheres, Microcapsules and Liposomes Series). Vol. 5. Ch. 7*. (Eds R.Arshady, A.Guyot). Citus Books, London, 2002. P. 245
49. J.Stejskal, T.Sulimenko, J.Prokeš, I.Sapulina. *Colloid Polym. Sci.*, **278**, 654 (2000)
50. I.Sapulina, J.Stejskal, Z.Tuzar. *Colloids Surf., A*, **180**, 193 (2001)
51. J.Stejskal, O.Quadrat, I.Sapulina, J.Zemek, A.Drelinkiewicz, M.Hasik, I.Křivka, J.Prokeš. *Eur. Polym. J.*, **38**, 631 (2002)
52. И.Ю.Сапурина, М.Е.Компан, В.В.Мальшкин, В.В.Розанов, Я.Стейскал. *Электрохимия*, **45**, 744 (2009)
53. I.Sapulina, M.Mokeev, V.Lavrentev, V.Zgonnik, M.Trchová, D.Hlavatá, J.Stejskal. *Eur. Polym. J.*, **36**, 2321 (2000)
54. M.Trchová, I.Sapulina, D.Hlavatá, J.Prokeš, J.Stejskal. *Synth. Met.*, **121**, 1117 (2001)
55. N.E.Kazantseva, J.Vilčáková, V.Křesálek, P.Sáha, I.Sapulina, J.Stejskal. *J. Magn. Magn. Mater.*, **269**, 30 (2004)
56. I.Sapulina, N.E.Kazantseva, J.Prokeš, P.Sáha, J.Stejskal. *J. Appl. Polym. Sci.*, **95**, 807 (2005)
57. I.Sapulina, J.Stejskal, M.Špírková, J.Kotek, J.Prokeš. *Synth. Met.*, **151**, 93 (2005)
58. N.E.Kazantseva, Yu.I.Bespyatykh, I.Sapulina, J.Stejskal, J.Vilčáková, P.Sáha. *J. Magn. Magn. Mater.*, **301**, 155 (2006)
59. I.Yu.Sapulina, J.Stejskal, M.Trchová, D.Hlavatá, Yu.F.Biryulin. *Fullerenes, Nanotubes, Carbon Nanostruct.*, **14**, 447 (2006)
60. И.Ю.Сапурина, М.Е.Компан, А.Г.Забродский, Я.Стейскал, М.Трхова. *Электрохимия*, **43**, 554 (2007)
61. E.N.Konyushenko, J.Stejskal, M.Trchová, J.Hradil, J.Kovářová, J.Prokeš, M.Cieslar, J.-Y.Hwang, K.-H.Chen, I.Sapulina. *Polymer*, **47**, 5715 (2006)

62. E.N.Konyushenko, N.E.Kazantseva, J.Stejskal, M.Trchová, J.Kovářová, I.Sapurina, M.M.Tomishko, O.V.Demicheva, J.Prokeš. *J. Magn. Magn. Mater.*, **320**, 231 (2008)
63. А.Г.Забродский, М.Е.Компан, В.Г.Малышкин, И.Ю.Сапурина. *Письма в ЖТФ*, **32**, 50 (2006)
64. J.Stejskal, M.Trchová, J.Brodinová, I.Sapurina. *J. Appl. Polym. Sci.*, **103**, 24 (2007)
65. A.Kalendová, I.Sapurina, J.Stejskal, D.Vesely. *Corros. Sci.*, **50**, 3549 (2008)
66. I.Sapurina, J.Stejskal. *Chem. Pap.*, **63**, 579 (2009)
67. A.Kalendová, J.Stejskal, D.Vesely, I.Sapurina. *Prog. Org. Coat.*, **63**, 228 (2008)
68. M.A.Abshinova, N.E.Kazantseva, P.Sáha, I.Yu.Sapurina, J.Stejskal. *Polym. Degrad. Stab.*, **93**, 1826 (2008)
69. T.Hagiwara, T.Demura, K.Iwata. *Synth. Met.*, **18**, 317 (1987)
70. W.W.Focke, G.E.Wnek, Y.Wei. *J. Phys. Chem.*, **91**, 5813 (2009)
71. J.Stejskal, P.Kratochvíl, A.D.Jenkins. *Polymer*, **37**, 367 (1996)
72. J.Stejskal, P.Kratochvíl, A.D.Jenkins. *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **60**, 1774 (1995)
73. W.S.Huang, A.G.MacDiarmid, A.J.Epstein. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1784 (1987)
74. S.-C.Kim, D.Kim, J.Lee, Y.Wang, K.Yang, J.Kumar, F.F.Bruno, L.A.Samuels. *Macromol. Rapid Commun.*, **28**, 1356 (2007)
75. K.Lee, S.Cho, S.H.Park, A.J.Heeger, C.-W.Lee, S.-H.Lee. *Nature (London)*, **441**, 65 (2006)
76. H.Ding, J.Shen, M.Wan, Z.Chen. *Macromol. Chem. Phys.*, **209**, 864 (2008)
77. H.Zengin, H.G.Spencer, G.Zengin, R.V.Gregory. *Synth. Met.*, **157**, 147 (2007)
78. L.Zhang, M.Wan. *J. Phys. Chem. B*, **107**, 6748 (2003)
79. H.Ding, M.Wan, Y.Wei. *Adv. Mater.*, **19**, 465 (2007)
80. G.M.do Nascimento, C.H.Silva, M.L.A.Temperini. *Macromol. Rapid Commun.*, **27**, 255 (2006)
81. C.Zhou, J.Han, G.Song, R.Guo. *Macromolecules*, **40**, 7075 (2007)
82. Y.Zhu, H.He, M.Wan, L.Jiang. *Macromol. Rapid Commun.*, **29**, 1705 (2008)
83. G.Song, J.Han, J.Bo, R.Guo. *J. Mater. Sci.*, **44**, 715 (2009)
84. J.Stejskal, I.Sapurina, M.Trchová, E.N.Konyushenko, P.Holler. *Polymer*, **47**, 8253 (2006)
85. G.Li, H.Peng, Y.Wang, Y.Qin, Z.Cui, Z.Zhang. *Macromol. Rapid Commun.*, **25**, 1611 (2004)
86. Jun.Wang, Jix.Wang, Z.Dia, Z.Wang, F.Zhang. *Synth. Met.*, **159**, 1583 (2009)
87. G.Li, C.Zhang, H.Peng, K.Chen, Z.Zhang. *Macromol. Rapid Commun.*, **29**, 1954 (2008)
88. M.Wan. *Adv. Mater.*, **20**, 2926 (2008)
89. M.-C.Park, Q.Sun, Y.Deng. *Macromol. Rapid Commun.*, **28**, 1237 (2007)
90. C.Zhou, J.Han, R.Guo. *J. Phys. Chem. B*, **112**, 5014 (2008)
91. G.Li, S.Pang, G.Xie, Z.Wang, H.Peng, G.Zhang. *Polymer*, **47**, 1456 (2006)
92. F.J.M.Hoeben, P.Jonkheijm, E.W.Meijer, A.P.H.J.Schening. *Chem. Rev.*, **105**, 1491 (2005)
93. J.Stejskal, I.Sapurina. In *Polyaniline — A Conducting Polymer. Materials Syntheses*. (Eds U.Schubert, N.Hüsing, R.Laine). Springer-Verlag, Wien, 2008. P. 199
94. J.Stejskal, D.Hlavatá, P.Holler, M.Trchová, J.Prokeš, I.Sapurina. *Polym. Int.*, **53**, 294 (2004)
95. I.Šeděnková, M.Trchová, N.V.Blinova, J.Stejskal. *Thin Solid Films*, **515**, 1640 (2006)
96. Jun.Wang, Jix.Wang, Z.Yang, Z.Wang, F.Zhang, S.Wang. *React. Funct. Polym.*, **68**, 1435 (2008)
97. R.-H.Lee, H.-H.Lai, J.-J.Wang, R.-J.Jeng, J.-J.Lin. *Thin Solid Films*, **517**, 500 (2008)
98. Q.Sun, M.-C.Park, Y.Deng. *Mater. Chem. Phys.*, **110**, 276 (2008)
99. H.Xia, D.Cheng, P.Lam, H.S.O.Chan. *Nanotechnology*, **17**, 3957 (2006)
100. H.Xia, J.Narayanan, D.Cheng, C.Xiao, X.Liu, H.S.O.Chan. *J. Phys. Chem. B*, **109**, 12677 (2005)
101. L.Zhang, M.Wan. *Nanotechnology*, **13**, 750 (2002)
102. W.Zhong, Y.Wang, Y.Yan, Y.Sun, J.Deng, W.Yang. *J. Phys. Chem. B*, **111**, 3918 (2007)
103. M.Zhao, X.Wu, C.Cai. *J. Phys. Chem. C*, **113**, 4987 (2009)
104. Q.Sun, Y.Deng. *Mater. Lett.*, **62**, 1831 (2008)
105. J.Wu, Q.Tang, Q.Li, J.Lin. *Polymer*, **49**, 5262 (2008)
106. Y.-G.Han, T.Kusunose, T.Sekino. *Synth. Met.*, **159**, 123 (2009)
107. A.G.MacDiarmid, W.E.Jones Jr., I.D.Norris, J.Gao, A.T.J.Johnson Jr., N.J.Pinto, J.Hone, B.Han, F.K.Ko, H.Okuzaki, M.Liaguno. *Synth. Met.*, **119**, 27 (2001)
108. *Encyclopedia of Polymer Science, Technology*. Wiley, New York, 2006. P. 740
109. K.Tzou, R.V.Gregory. *Synth. Met.*, **47**, 267 (1992)
110. F.L.Klavetter, Y.Cao. *Synth. Met.*, **55**, 2 (1993)
111. Y.Wei. *J. Chem. Educ.*, **78**, 551 (2001)
112. V.Percec, D.H.Hill. In *Cationic Polymerization: Mechanism, Synthesis, and Applications*. (Eds K.Matyjaszewski, C.Pugh). Marcel Dekker, New York, 1996. P. 646
113. X.X.Liu, L.Zhang, Y.-B.Li, L.-J.Bian, Y.-Q.Hio, Z.Su. *Polym. Bull.*, **57**, 825 (2006)
114. Y.Wei, X.Tang, Y.Sun, W.Focke. *J. Polym. Sci., Part A*, **27**, 2385 (1989)
115. E.M.Genies, M.Lapkowski. *J. Electroanal. Chem.*, **236**, 199 (1987)
116. P.M.Beadle, Y.F.Nicolau, E.Banka, P.Rannou, D.Djurado. *Synth. Met.*, **95**, 29 (1998)
117. A.Petr, L.Dunsch. *J. Electroanal. Chem.*, **419**, 55 (1996)
118. Y.Ding, A.B.Padias, H.K.Hall. *J. Polym. Sci., Part A*, **37**, 2569 (1999)
119. Y.Geng, J.Li, Z.Sun, X.Jing, F.Wang. *Synth. Met.*, **96**, 1 (1998)
120. S.K.Manohar, A.G.MacDiarmid, A.J.Epstein. *Synth. Met.*, **41**, 711 (1991)
121. J.Bacon, R.N.Adams. *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 6596 (1968)
122. R.L.Hand, R.F.Nelson. *J. Electrochem. Soc.*, **125**, 1059 (1978)
123. А.А.Матнишан, Т.А.Ачназарян. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **46**, 2004 (2004)
124. Y.Fu, R.L.Elsenbaumer. *Chem. Mater.*, **6**, 671 (1994)
125. Z.-H.Mo, W.Qiu, X.-C.Yang, J.Yan, Z.-D.Gu. *J. Polym. Res.*, **16**, 39 (2009)
126. J.Stejskal, P.Kratochvíl, M.Špírková. *Polymer*, **36**, 4135 (1995)
127. R.Mazeikiene, A.Malinauskas. *Synth. Met.*, **108**, 9 (2000)
128. S.P.Surwade, N.Manohar, S.K.Manohar. *Macromolecules*, **42**, 1792 (2009)
129. C.Laslau, Z.D.Zujovic, L.Zhang, G.A.Bowmaker, J.Travas-Sejdic. *Chem. Mater.*, **21**, 954 (2009)
130. Z.D.Zujovic, L.Zhang, G.A.Bowmaker, P.A.Kilmartin, J.Travas-Sejdic. *Macromolecules*, **41**, 3125 (2008)
131. X.-G.Li, A.Li, M.-R.Huang. *Chem. — Eur. J.*, **14**, 10309 (2008)
132. E.C.Venancio, P.-C.Wang, A.G.MacDiarmid. *Synth. Met.*, **156**, 357 (2006)
133. L.Zhang, Z.D.Zujovic, H.Peng, G.A.Bowmaker, P.A.Kilmartin, J.Travas-Sejdic. *Macromolecules*, **41**, 8877 (2008)
134. N.Gospodinova, L.Terlemezyan, P.Mokreva, K.Kossev. *Polymer*, **34**, 2434 (1993)
135. S.A.Jansen, T.Duong, A.Majo, Y.Wei, L.T.Sein Jr. *Synth. Met.*, **105**, 107 (1999)
136. C.Heichert, H.Hartmann. *Z. Naturforsch., B*, **64**, 747 (2009)
137. D.J.Cram, G.S.Hammond. *Organic Chemistry. Ch. 11*. (2nd Ed.). McGraw-Hill, London, 1964
138. Ya.Kogan, G.Davidova, E.Knerelman, G.Gedrovich, L.Fokeeva, L.Emelina, V.Savchenko. *Synth. Met.*, **41**, 887 (1991)
139. J.N.Murrell, S.F.A.Kettle, J.M.Tedder. In *The Chemical Bond. Ch. 14*. Wiley, New York, 1978. P. 339
140. In *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. (76th Ed.). (Ed. D.R.Lide). CRC Press, Boca Raton, FL, 1995. P. 8
141. M.Can, S.Uzun, N.O.Pekmez. *Synth. Met.*, **159**, 1486 (2009)

142. L.W.Shacklette, J.F.Wolf, S.Gould, R.H.Baughman. *J. Chem. Phys.*, **88**, 3955 (1988)
143. X.Zhang, H.S.Kolla, X.Wang, K.Raja, S.K.Manohar. *Adv. Funct. Mater.*, **16**, 1145 (2006)
144. M.E.Jozefowicz, R.Laversanne, H.H.S.Javadi, A.J.Epstein, J.P.Pouget, X.Tang, A.G.MacDiarmid. *Phys. Rev. B*, **39**, 12958 (1989)
145. X.-L.Wei, A.J.Epstein. *Synth. Met.*, **84**, 791 (1997)
146. G.Čirić-Marjanović, M.Trchová, J.Stejskal. *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **71**, 1407 (2006)
147. M.T.Gill, S.E.Chapman, C.L.DeArmitt, F.L.Baines, C.M.Dadswell, J.G.Stamper. *Synth. Met.*, **93**, 227 (1998)
148. T.Sulimenko, J.Stejskal, J.Prokeš. *J. Colloid Interface Sci.*, **236**, 328 (2001)
149. F.G.de Souza, T.G.Anzai, M.V.A.Rodríguez, P.A.Melo Jr., M.Nele, J.C.Pinto. *J. Appl. Polym. Sci.*, **112**, 157 (2009)
150. C.Zhou, J.Han, R.Guo. *Macromolecules*, **41**, 6473 (2008)
151. R.Mazeikiene, A.Malinauskas. *Synth. Met.*, **128**, 121 (2002)
152. X.-G.Li, M.-R.Huang, W.Duan, Y.-L.Yang. *Chem. Rev.*, **102**, 2925 (2002)
153. M.Trchová, E.N.Konyushenko, J.Stejskal, I.Šeděnková, P.Holler, G.Čirić-Marjanović. *J. Phys. Chem. B*, **110**, 9461 (2006)
154. Y.F.Huang, C.W.Lin. *Polymer*, **50**, 775 (2009)
155. N.-R.Chiou, L.J.Lee, A.J.Epstein. *Chem. Mater.*, **19**, 3589 (2007)
156. E.M.Genies, M.Lapkowski, J.F.Penneau. *J. Electroanal. Chem.*, **249**, 97 (1988)
157. S.-Y.Hong, S.-M.Park. *J. Phys. Chem. B*, **111**, 9779 (2007)
158. M.M.Baizer, H.Lund. In *Organic Electrochemistry. Pt. 1*. Marcel Dekker, New York, 1983. P. 52
159. X.Tu, Q.Xie, C.Xiang, Y.Zhang, S.Yao. *J. Phys. Chem. B*, **109**, 4053 (2005)
160. I.Losito, F.Palmisano, P.G.Zambonin. *Anal. Chem.*, **75**, 4988 (2003)
161. Y.Li, B.Wang, W.Feng. *Synth. Met.*, **159**, 1597 (2009)
162. Y.F.Huang, C.W.Lin. *Synth. Met.*, **159**, 1824 (2009)
163. A.Malinauskas, R.Holze. *Ber. Bunsen-Ges., Phys. Chem.*, **101**, 1851 (1997)
164. D.Bejan, A.Duca. *Croat. Chim. Acta*, **71**, 745 (1998)
165. L.Y.O.Yang, C.Z.Chang, S.H.Liu, C.G.Wu, S.L.Yau. *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 8076 (2007)
166. Z.Puskas, G.Inzelt. *Electrochim. Acta*, **50**, 1481 (2005)
167. T.Yamamoto, T.Okuda. *J. Electroanal. Chem.*, **460**, 242 (1999)
168. S.Yunus, A.Attout, P.Bertrand. *Langmuir*, **25**, 1851 (2009)
169. J.Stejskal, I.Sapurina, M.Trchová. *Prog. Polym. Sci.*, **35**, 1420 (2010)
170. A.Riede, J.Stejskal, V.Riede, M.Helmstedt. *Synth. Met.*, **121**, 1365 (2001)
171. J.Stejskal, M.Trchová, S.Fedorova, I.Sapurina, J.Zemek. *Langmuir*, **19**, 3013 (2003)
172. И.Ю.Сапурина, В.И.Фролов, Б.М.Шабельс, Я.Стейскал. *Журн. прикл. химии*, **76**, 863 (2003)
173. J.Stejskal, I.Sapurina. *Chem. Int.*, **27**, 26 (2005)
174. R.V.Gregory, W.C.Kimbrell, H.H.Kuhn. *Synth. Met.*, **28**, C823 (1989)
175. M.Onoda, K.Tada, A.Shinkuma. *Thin Solid Films*, **499**, 61 (2006)
176. S.Shinkai, M.Takeuchi, A.-H.Bae. *Supramol. Chem.*, **17**, 181 (2005)
177. A.G.MacDiarmid. *Synth. Met.*, **84**, 27 (1997)
178. A.Malinauskas. *Polymer*, **42**, 3957 (2001)
179. H.D.Tran, D.Li, R.B.Kaner. *Adv. Mater.*, **21**, 1487 (2009)
180. D.Li, J.Huang, R.B.Kaner. *Acc. Chem. Res.*, **42**, 135 (2009)
181. J.Huang. *Pure Appl. Chem.*, **78**, 15 (2006)
182. S.Bhadra, D.Khastgir, K.Singha, J.K.Lee. *Prog. Polym. Sci.*, **34**, 783 (2009)
183. C.Dhad, M.Das, G.Sumana. *Nanoscale*, **2**, 747 (2010)
184. Y.Wang, H.D.Tran, R.B.Kaner. *J. Phys. Chem. C*, **113**, 10346 (2009)
185. D.Zhang, Y.Wang. *Mater. Sci. Eng. B*, **134**, 9 (2006)
186. C.Zhou, J.Han, R.Guo. *Macromol. Rapid Commun.*, **30**, 182 (2009)
187. N.V.Blinova, J.Stejskal, M.Trchová, I.Sapurina, G.Čirić-Marjanović. *Polymer*, **50**, 50 (2009)
188. L.Zhang, M.Wan, Y.Wei. *Macromol. Rapid Commun.*, **27**, 888 (2006)
189. E.Jin, N.Liu, X.-F.Lu, W.Zhang. *Chem. Lett.*, **36**, 1288 (2007)
190. X.Wang, N.Liu, X.Yan, W.Zhang, Y.Wei. *Chem. Lett.*, **34**, 42 (2005)
191. J.Han, G.Song, R.Guo. *Adv. Mater.*, **18**, 3140 (2006)
192. J.Stejskal. *Chem. Int.*, **24**, 20 (2002)
193. J.Stejskal, I.Sapurina, J.Prokeš, J.Zemek. *Synth. Met.*, **105**, 195 (1999)
194. I.Sapurina, S.Fedorova, J.Stejskal. *Langmuir*, **19**, 7413 (2003)
195. A.Riede, M.Helmstedt, I.Sapurina, J.Stejskal. *J. Colloid Interface Sci.*, **248**, 413 (2002)
196. K.Huang, M.Wan. *Synth. Met.*, **135–136**, 173 (2003)
197. Z.Wei, Z.Zhang, M.Wan. *Langmuir*, **18**, 917 (2002)
198. I.Díez, K.Tauer, B.Schulz. *Colloid Polym. Sci.*, **283**, 125 (2004)
199. J.Yang, Y.Ding, J.Zhang. *Mater. Chem. Phys.*, **112**, 322 (2008)
200. P.Anilkumar, M.Jayakannan. *Macromolecules*, **41**, 7706 (2008)
201. Y.Gao, F.Wang, J.Gong, Z.Su, L.Qu. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **8**, 5972 (2008)
202. Z.Chen, C.D.Pina, E.Falletta, M.L.Faro, M.Pasta, M.Rossi, N.Santo. *J. Catal.*, **259**, 1 (2008)
203. Q.Tang, J.Wu, X.Sun, Q.Li, J.Lin, L.Fan. *Polymer*, **50**, 752 (2009)
204. J.Bhadra, D.Sarkar. *Mater. Lett.*, **63**, 69 (2009)
205. S.P.Surwade, V.Dua, N.Manohar, S.K.Manohar, E.Beck, J.P.Ferraris. *Synth. Met.*, **159**, 445 (2009)
206. H.D.Tran, Y.Wang, J.M.D'Arcy, R.B.Kaner. *ACS Nano*, **2**, 1841 (2008)
207. D.Li, R.B.Kaner. *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 968 (2006)
208. P.-C.Wang, E.C.Venancio, D.M.Carno, A.G.MacDiarmid. *React. Funct. Polym.*, **69**, 217 (2009)
209. Y.He. *Appl. Surf. Sci.*, **252**, 2115 (2006)
210. J.Kan, C.Zhang, G.Jing. *J. Appl. Polym. Sci.*, **99**, 1848 (2006)
211. C.Zhou, J.Han, R.Guo. *Macromolecules*, **42**, 1252 (2009)
212. V.Gupta, M.Miura. *Mater. Lett.*, **60**, 1466 (2006)
213. R.P.Sajanlal, T.S.Sreeprasad, A.S.Nair, T.Pradeep. *Langmuir*, **24**, 4607 (2008)
214. Xia. Li, Xin. Li. *Mater. Lett.*, **61**, 2011 (2007)
215. Z.Zhang, J.Deng, M.Wan. *Mater. Chem. Phys.*, **115**, 275 (2009)
216. T.Komura, M.Ishihara, T.Yamaguchi, K.Takahashi. *J. Electroanal. Chem.*, **493**, 84 (2000)
217. J.Stejskal, I.Sapurina. *Pure Appl. Chem.*, **77**, 815 (2005)
218. J.Stejskal, P.Kratochvíl, M.Helmstedt. *Langmuir*, **12**, 3389 (1996)
219. J.Stejskal, P.Kratochvíl, S.P.Armes, F.Lascelles, A.Riede, M.Helmstedt, J.Prokeš, I.Křivka. *Macromolecules*, **29**, 6814 (1996)
220. T.Kuroda-Sowa, M.Munakata, H.Matsuda, S.Akiyama, M.Maekawa. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2201 (1995)
221. I.Sapurina, A.Yu.Osadchev, B.Z.Volchek, M.Trchová, A.Riede, J.Stejskal. *Synth. Met.*, **129**, 29 (2002)
222. N.V.Blinova, I.Sapurina, J.Klimovič, J.Stejskal. *Polym. Degrad. Stab.*, **88**, 428 (2005)
223. M.Trchová, E.N.Konyushenko, J.Stejskal, J.Kovářová, G.Čirić-Marjanović. *Polym. Degrad. Stab.*, **94**, 929 (2009)
224. N.V.Blinova, J.Stejskal, M.Trchová, J.Prokeš. *Polymer*, **47**, 42 (2006)
225. R.Patil, Y.Harima, K.Yamashita, K.Komaguchi, Y.Itagaki, M.Shiotani. *J. Electroanal. Chem.*, **518**, 13 (2002)
226. L.Wen, N.M.Kocherginsky. *J. Membr. Sci.*, **167**, 135 (2000)
227. F.Treptow, A.Jungbauer, K.Hellgardt. *J. Membr. Sci.*, **270**, 115 (2006).

228. J.Stejskal, O.E.Bogomolova, N.V.Blinova, M.Trchová, I.Šeděnková, J.Prokeš, I.Sapurina. *Polym. Int.*, **58**, 872 (2009).
229. N.Gospodinova, P.Mokreva, L.Terlemezyan. *Polymer*, **34**, 2438 (1993)
230. Y.We, Y.Sun, X.Tang. *J. Phys. Chem.*, **93**, 4878 (1989)
231. I.Das, N.R.Agarwal, S.K.Gupta, S.K.Gupta, R.P.Rastogi. *J. Phys. Chem. A*, **113**, 5296 (2009)
232. N.V.Blinova, J.Stejskal, M.Trchová, G.Ćirić-Marjanović, I.Sapurina. *J. Phys. Chem. B*, **111**, 2440 (2007)
233. S.-T.Yau, J.N.Barisci, G.M.Spinks. *Appl. Phys. Lett.*, **74**, 667 (1999)
234. C.L.Gettinger, A.J.Heeger, D.J.Pine, Y.Cao. *Synth. Met.*, **74**, 81 (1995).
235. M.Wan, J.Huang, Y.Shen. *Synth. Met.*, **101**, 708 (1999)
236. H.Qiu, M.Wan, B.Matthews, L.Dai. *Macromolecules*, **34**, 675 (2001)
237. L.J.Zhang, H.Peng, C.F.Hsu, P.A.Kilmartin, J.Travas-Sejdic. *Nanotechnology*, **18**, 115607 (2007)
238. Z.Zhang, Z.Wei, M.Wan. *Macromolecules*, **35**, 5937 (2002)
239. S.Xing, C.Zhao, C.Jing, Z.Wang. *Polymer*, **47**, 2305 (2006)
240. S.Zhou, T.Wu, J.Kan. *Eur. Polym. J.*, **43**, 395 (2007)
241. J.Li, Q.Jia, J.Zhu, M.Zheng. *Polym. Int.*, **57**, 337 (2008)
242. S.Xing, H.Zheng, G.Zhao. *Synth. Met.*, **158**, 59 (2008)
243. Z.Zhang, J.Deng, L.Yu, M.Wan. *Synth. Met.*, **158**, 712 (2008)
244. A.G.MacDiarmid, A.J.Epstein. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **247**, 565 (1992)
245. Q.Tang, X.Sun, Q.Li, J.Wu, J.Lin, M.Huang. *Mater. Lett.*, **63**, 540 (2009)
246. M.M.Ayad, A.F.Rehab, I.S.El-Hallag, W.A.Amer. *Eur. Polym. J.*, **43**, 2540 (2007)
247. L.Duić, M.Kraljić, S.Grigić. *J. Polym. Sci., Part A*, **42**, 1599 (2004)
248. T.Thanpitcha, A.Sirivat, A.M.Jamieson, R.Rujiravanit. *Synth. Met.*, **158**, 695 (2008)
249. C.Debienne-Chouvy. *Electrochem. Commun.*, **11**, 298 (2009)
250. J.-Y.Kim, M.-H.Kwon, J.-T.Kim, S.Kwon, D.-W.Ihm, Y.-K.Min. *J. Phys. Chem. C*, **111**, 11252 (2007)

EFFECT OF THE pH ON THE OXIDATIVE POLYMERIZATION OF ANILINE AND THE MORPHOLOGY AND PROPERTIES OF THE PRODUCTS

I.Yu.Sapurina, J.Stejskal

Institute of Macromolecular Compounds of the Russian Academy of Sciences

31, Bol'shoi prosp., 199004 St.-Petersburg, Russian Federation, Fax +7(812)328-6869

Institute of Macromolecular Chemistry, Academy of Sciences of the Czech Republic

2, Heyrovsky sq., 16206 Prague, Czech Republic, Fax +420(296)80-9410

The synthesis and properties of the most popular and widely practically used conducting polymer, polyaniline, are considered. The mechanism of molecular synthesis and the mechanism of self-assembly of macromolecules taking place throughout polymerization that are consistent with the large bulk of experimental data are considered. The effect of the acidity of the reaction medium on the character of oxidative polymerization of aniline and on the formation of various types of supramolecular structures, nanoglobules, nanofibres, nanotubes, and microspheres is demonstrated.

Bibliography — 250 references.

Received 29th January 2010