

УДК 678.01:537.311

**М. Н. Загорный<sup>1</sup>, А. Г. Жигоцкий<sup>2</sup>, Г. В. Лашкарев<sup>1</sup>,  
В. И. Лазоренко<sup>1</sup>, А. В. Рагуля<sup>1</sup>**<sup>1</sup> Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины  
03142 Киев, ул. Кржижановского, 3, Украина, ГСП<sup>2</sup> Институт коллоидной химии и химии воды им. А. В. Думанского НАН Украины  
03142 Киев, пр. Вернадского, 42, Украина, ГСП

## СИНТЕЗ ТЕКСТУРИРОВАННОГО ПОЛИАНИЛИНА В ПРИСУТСТВИИ ОРГАНИЧЕСКИХ И НЕОРГАНИЧЕСКИХ ДОПАНТОВ РАЗЛИЧНОГО ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА

**Ключові слова:** нановолокно, поліанілін, допант, допування, де-допування, темплатний, безтем-платний, електропровідність, текстура.

*Одержано текстурований електропровідний поліанілін, допований різноманітними допантами (неорганічні та органічні сульфокислоти), вивчено особливості їх електрофізичних властивостей. Для одержання нановолокон поліаніліну (ПАН) було застосовано безтемплатний метод хімічної полімеризації аніліну в двофазній системі. Встановлено, що текстурований ПАН утворює достатньо стабільні у часі колоїдні дисперсії у воді, до того ж стабільність у часі дисперсій текстурованого ПАН, допованого органічними допантами, вище порівняно з нетекстурованим ПАН. Питома електропровідність таблеток, сформованих із текстурованого ПАН, змінювалася у межах 1–15 См·см<sup>-1</sup>, залежно від хімічного складу доптанту.*

### Введение

Интенсивное развитие исследований наноструктурных текстурированных материалов началось после того, как в 1990-х годах в катодном конденсате при электродуговом разряде между графитовыми электродами были обнаружены полые углеродные структуры цилиндрической формы (нанотрубки, нанопроволоки, нановолокна), длина которых на порядки превышала их диаметр. В настоящее время такие нанотрубки и материалы на их основе стали коммерческим продуктом [1]. Так, например, нановолокна и нанопроволоки (диаметр 1—100 нм) благодаря своим свойствам уже находят практическое применение, в частности, в качестве активных компонентов наноэлектронных и фотонных устройств [2, 3].

Для получения текстурированных полимеров с ламелярной структурой (полианилина (ПАН), полипиррола, политиофена, их производных и т. п.) созданы десятки методов синтеза, которые можно разделить на два класса: темплатный (на шаблоне) и безтемплатный (без шаблона). В первом случае для получения текстурированных материалов в качестве шаблонов используют, например, нанопористые трековые поликарбонатные мембраны типа Nuclerone или нанопористые мембраны на основе  $Al_2O_3$  [3]. Темплатным методом [4] получены трубки на основе допированного ПАН и  $TiO_2$ .

© М. Н. ЗАГОРНЫЙ, А. Г. ЖИГОЦКИЙ,  
Г. В. ЛАШКАРЕВ, В. И. ЛАЗОРЕНКО,  
А. В. РАГУЛЯ, 2008

Такие структуры диаметром  $\sim 200$  нм обладают повышенными фотокаталитическими свойствами. При безтемплатном способе используют определенные вещества (ПАВ, жидкие кристаллы, специфические допанты и т. п.), способствующие формированию полимера, элементы структуры которого меньше 100 нм [4, 5]. Альтернативным методом получения текстурированных поверхностей является техника жидкостного выдавливания, используемая для получения нанопроволок полимеров из дисперсий. Так, электропроводящие полимерные нанопроволоки поли-(3,4-этилендиокситиофена), допированного поли-(4-стиролсульфатом) [6], были получены микрошаблонированием в капиллярах на стекле и силиции. Кроме того, получены нанопроволоки поли-(3-(2-метокси-5-октифенил) тиофена) субмикронных размеров посредством использования техники мягкой литографии. Это дает возможность получения электропроводящих полимерных нанопроволок из водных растворов или органических растворителей.

Отметим, что существующие методы формирования текстурированных систем на основе электропроводящих полимеров [4, 6] отличаются значительной сложностью, недостаточно высокой стабильностью свойств для применения в оптике и электронике. Однако вследствие комплекса уникальных электрофизических свойств разработка новых методов синтеза таких материалов является актуальной задачей.

Цель настоящего исследования — синтез текстурированного ПАн, допированного различными органическими и неорганическими кислотами, и исследование его структуры и электрофизических свойств.

## Методика эксперимента

### 1. Синтез текстурированного ПАн

Анилин 0,9 мл (0,01 моль) растворяли в органическом растворителе, который практически не смешивается с водой ( $\text{CCl}_4$  или толуол). Окислитель персульфат аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  растворяли в водном растворе камфорасульфо-

новой кислоты (КСК). Растворы переносили в делительную воронку. После 24 ч с момента начала синтеза водная фаза была гомогенно заполнена темно-зеленым ПАн, в то время как органический слой имел оранжево-красную окраску, вероятно, за счет образования олигомеров, а также других продуктов окисления анилина. После окончания синтеза водный слой ПАн, допированного КСК, был отделен от органического. Очистку водного слоя от примесей неорганических солей, олигомеров и других продуктов окисления анилина проводили посредством обработки деионизированной водой с помощью встряхивателя с последующим осаждением водного слоя посредством центрифугирования и декантации промывных вод. Полученный текстурированный ПАн, допированный КСК, высушивали в вакууме при  $50^\circ\text{C}$ . Аналогично синтез текстурированного ПАн проводили в присутствии допантов: *p*-толуолсульфо-кислота, натриевая соль полистиролсульфо-кислоты,  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Выход продукта составил 25—45 %, в зависимости от химического состава допанта.

### 2. Синтез нетекстурированного ПАн

В трехгорлой колбе (200 мл), снабженной мешалкой и капельной воронкой, растворяли 1,296 г (0,01 моль) гидрохлорида анилина чистого для анализа в 80 мл дистиллированной воды. При охлаждении ( $0^\circ\text{C}$ ) и сильном перемешивании в реакционную смесь в течение 5 мин добавляли раствор  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  в соляной кислоте из капельной воронки. При этом выпадал осадок зеленого цвета допированного ПАн. Синтез проводили 2 ч. Затем осадок отфильтровывали на воронке Бюхнера и переводили в дедопированное (неэлектропроводящее) состояние обработкой полимера избытком 0,1 М  $\text{NH}_4\text{OH}$  2 ч. Полученное основание эмеральдина (ПАн) отфильтровывали на воронке Бюхнера, промывали водой до получения нейтральной среды, сушили на воздухе, затем в вакууме ( $50^\circ\text{C}$ ). Очищенное основание эмеральдина (ПАн) обрабатывали избытком водного раствора КСК в течение 2 ч. Полученный порошок зеленого цвета был отфильтрован, про-

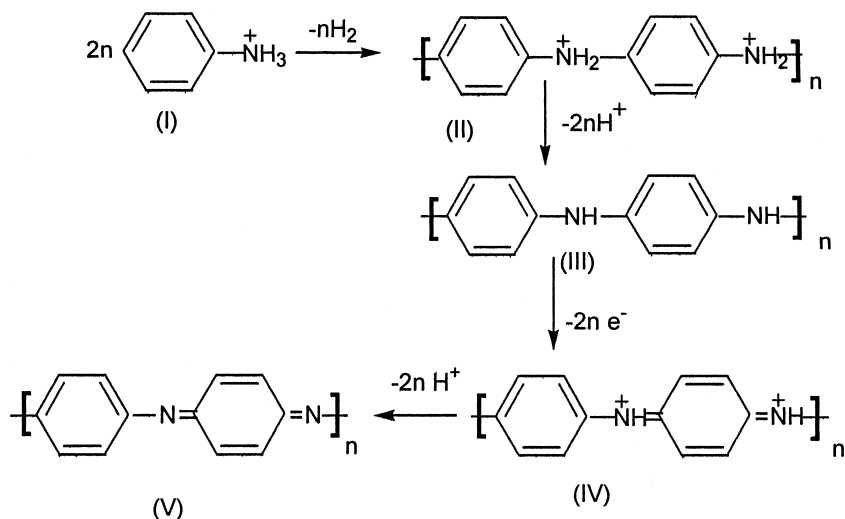


Рис. 1. Цепь превращений нетекстурированного ПАн:

I — соль анилина; II — солевая форма; III — основание ПАн; IV — ПАн в сопряженном состоянии; V — незаряженная цепь сопряженного ПАн

мыт раствором КСК, водой до нейтральной среды, ацетоном, высушен на воздухе и в вакууме при слабом нагревании ( $50\text{ }^\circ\text{C}$ ). Аналогично проводили обработку ПАн кислотами  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , п-ТСК и др. Выход продукта составил  $77\text{--}93\%$ , в зависимости от химического состава допанта.

Удельную электропроводность ( $\sigma$ ) табличных образцов текстурированного и нетекстурированного ПАн, спрессованных при давлении  $250\text{ МПа}$  (диаметр  $10\text{ мм}$  и толщина  $3\text{ мм}$ ), определяли стандартным четырехточечным методом, используя вольтметр В7-21, при температуре  $15\text{ }^\circ\text{C}$ . Омический характер контактов с электропроводящим полимером обеспечивался электрохимическим нанесением Аурума на острия зондов.

ИК-спектроскопические исследования нановолокон, порошков ПАн проводили на спектрометре Specord M80 в области волновых чисел  $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ . Для измерений исследуемые образцы тщательно смешивали с порошком  $\text{KBr}$  в соотношении  $1:300\text{ мг}$ , полученную смесь прессовали при  $250\text{ МПа}$  в прозрачные прямоугольные пластинки размером  $5 \times 26\text{ мм}^2$ .

Запись электронных спектров проводили на приборе Specord UV-vis в кварцевых кюветках толщиной  $10\text{ мм}$ .

Для определения размера текстурированного ПАн использовали сканирующий электронный микроскоп 6300FV JEOL (Япония).

### Обсуждение результатов

В процессе синтеза ПАн возможно протекание реакций кислотно-основного допирования/дедопирования по стадиям в зависимости от природы окислителя, pH среды и других факторов в молекулах синтезированного полимера могут находиться любые из приведенных ниже звеньев. Соль анилина (I) в результате окислительной поликонденсации образует ПАн в солевой форме (II). Соответствующее ему свободное основание ПАн (III) можно получить обработкой полимера щелочью. Окисление основания ПАн (III) в кислой среде ведет к образованию сопряженного полимера (IV), а депротонирование последнего ведет к образованию незаряженной цепи сопряжения (V). При этом если ПАн в неионизированной форме обладает низкой электропроводностью —

Таблица 1. Свойства дисперсий и электропроводность текстурированного и нетекстурированного допированного полианилина

Допант	Текстурированный ПАн		Нетекстурированный ПАн
	Устойчивость дисперсий, ч	$\sigma$ , См·см <sup>-1</sup>	$\sigma$ , См·см <sup>-1</sup>
HCl	24	1	0,49
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	48	5	0,9
КСК	78	8	0,79
п-ТСК	100	10	2
НСПС	200	15	7

10<sup>-8</sup> См·см<sup>-1</sup>, то в допированной форме ПАн не стабилен в водных средах [7]. С учетом этого предложен метод получения текстурированного ПАн в присутствии органических и неорганических допантов в целях улучшения их стабильности в водных средах, а также электропроводности.

Во всех случаях текстурированный ПАн в присутствии органических и неорганических допантов образует достаточно стабильные во времени дисперсии в воде (табл.1). Стабильность во времени дисперсий текстурированного ПАн, допированного органическими допантами (КСК, п-ТСК), выше, возможно, за счет того, что органические сульфокислоты имеют поверхностно-активные свойства, способствующие стабилизации дисперсии. Из результатов, приведенных в табл. 1 видно, что самым устойчивым в воде является ПАн, текстурированный в присутствии полимерного допанта НСПС, который обладает более высокими поверхностно-активными свойствами. Значения удельной теплопроводности  $\sigma$  таблеток, образованных из текстурированного и нетекстурированного ПАн, представлены в табл. 1, в зависимости от химического состава допанта. Из табл. 1 видно, что  $\sigma$  таблеток нетекстурированного ПАн в присутствии допантов имеет высокое значение по сравнению с ПАн [7]. Это можно объяснить быстрым перемещением поляронов вдоль полимерных цепей в присутствии допантов [8, 9]. Электропроводность синтезированного текстурированного допированного ПАн повышается вследствие высокой ориентации полимерных цепей и повышения вероятности перехода поляронов на соседние цепи поли-

мера [10]. Стабильность в воде текстурированного ПАн, допированного неорганическими и органическими кислотами, в отличие от обычных порошков нетекстурированного ПАн, которые легко дедопируются водой, подтверждается данными электронной спектроскопии. Так, в электронном спектре водных дисперсий текстурированного ПАн (рис.2) полосы в области 620—650 нм (отсутствие поляронов в полимерной цепи), которые характерны для недопированной нетекстурированной формы, не обнаружены. Вместо этого в спектре имеются полосы, характерные для текстурированной формы полимера в области 420, 750 нм. Установлено, что такие дисперсии текстурированного ПАн не теряют окраску (темно-зеленый цвет) даже в воде в отличие от нетекстурированного ПАн, который дедопируется водой. Результаты, представленные в табл. 2 показывают, что ИК-спектр нетекстурированного допированного соляной кислотой ПАн представлен полосами поглощения, характерными для колебаний следующих типов связей:  $\nu \sim 1565$  см<sup>-1</sup> (C=N),  $\nu \sim 1489$  см<sup>-1</sup> (C=C),  $\nu \sim 1300$  и  $1248$  см<sup>-1</sup> (C-N, C-N<sup>+</sup>), область  $\sim 1141$ — $800$  см<sup>-1</sup> (C-H внутри- и внеплоскостные),  $\nu \sim 701$  см<sup>-1</sup> (N-Cl). В ИК-спектре текстурированного допированного ПАн наблюдается смещение всех полос ИК-поглощения ПАн, особенно для колебаний типов связей  $\nu \sim 1590$  см<sup>-1</sup> (C=N),  $\nu \sim 1500$  см<sup>-1</sup> (C=C) на 25 и 11 см<sup>-1</sup> в длинноволновую область, по сравнению с нетекстурированным допированным ПАн. Полосы поглощения для колебаний  $\nu \sim 701$  см<sup>-1</sup>,  $705$  см<sup>-1</sup> (N-Cl) и  $1248$  см<sup>-1</sup>,  $1256$  см<sup>-1</sup> (C-N<sup>+</sup>) показывают, что ПАн допирован соляной кислотой как в нетекстуриро-

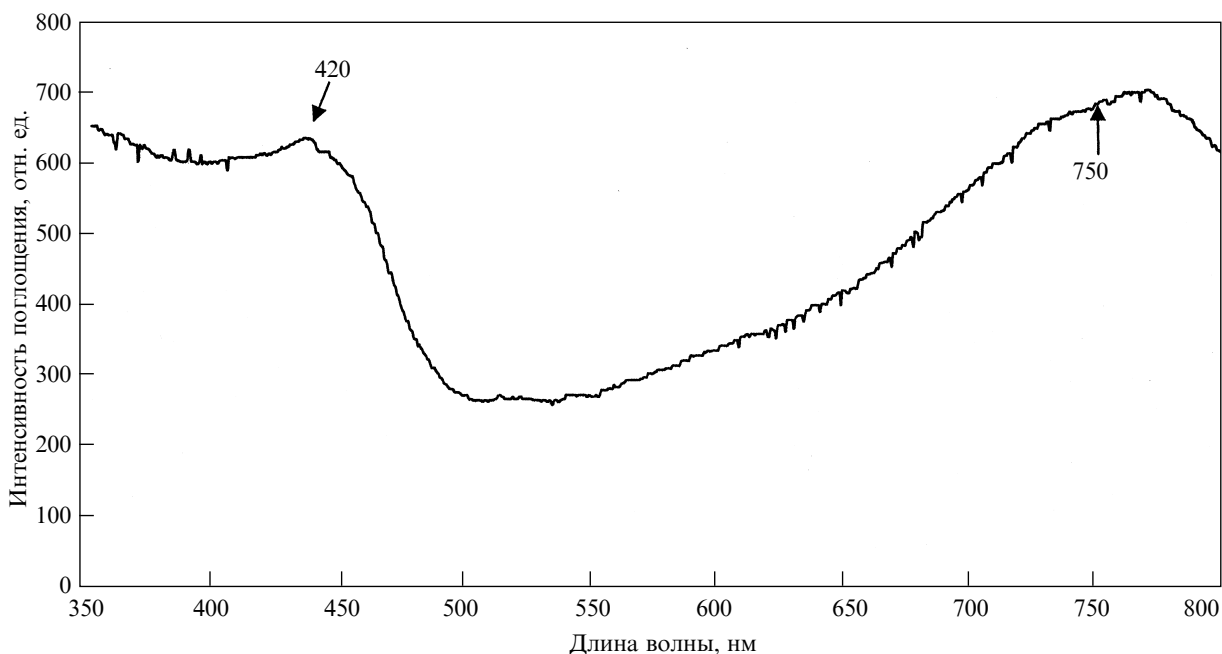


Рис. 2. Электронный спектр поглощения дисперсий текстурированного ПАн, допированного КСК

Таблица 2. Основные полосы поглощений ( $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ ) в ИК-спектрах текстурированного и нетекстурированного ПАн, допированного НСІ

Частота ИК-поглощения		Элементы структуры [11]
Нетекстурированный ПАн	Текстурированный ПАн	
701	705	$\nu$ N-Cl <sup>-</sup>
803	824	$\delta$ C-H
1105	1110	$\nu$ C-H
1141	1160	$\nu$ C-H
1248	1256	$\nu$ C-N <sup>+</sup>
1300	1300	$\nu$ C-N
1489	1500	$\nu$ C=C
1565	1590	$\nu$ C=K

ванном, так и в текстурированном состоянии. Как следует из приведенного на рис. 3 изображения структуры, полученной на сканирующем электронном микроскопе, диаметр волокон текстурированного ПАн, допированного КСК, составил 100 нм.

Таким образом, получен текстурированный ПАн, допированный неорганическими и органическими кислотами. Показана зависимость стабильности в воде и электропроводности тек-

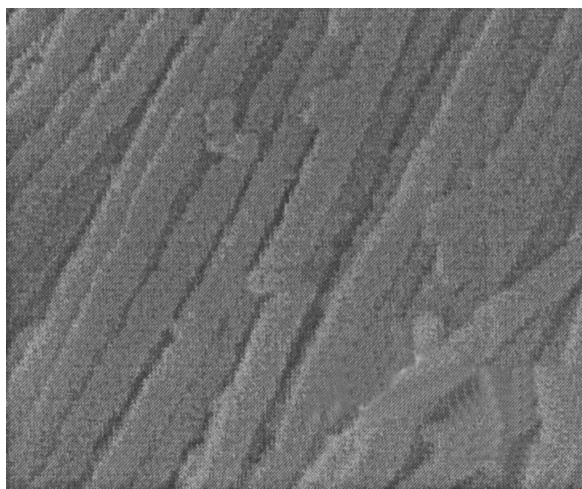


Рис. 3. Электронно-микроскопическое изображение структуры текстурированного ПАн, допированного КСК

стурированного и нетекстурированного ПАн от химического состава допанта Установлено, что использование поверхностно-активного допанта в течение синтеза текстурированного

ПАН улучшает электрофизические свойства полученного ПАН.

## Выводы

1. Синтезированы электропроводящие текстурированные и нетекстурированные материалы на основе ПАН, допированного различными органическими и неорганическими кислотами, посредством химической полимеризации анилина в двухфазной системе.

2. Установлено, что электропроводность образцов текстурированного ПАН составляет 1—15 См·см<sup>-1</sup> в зависимости от химического состава допанта.

3. Такие материалы с указанным уровнем электропроводности можно применять в пластических электронных устройствах (диоды, тонкопленочные транзисторы).

Получен текстурированный электропроводящий ПАН, допированный различными допантами (неорганические и органические сульфокислоты), изучены особенности их электрофизических свойств. Для получения нановолокон ПАН был использован безтемплатный метод химической полимеризации анилина в двухфазной системе. Установлено, что текстурированный ПАН образуют стабильные во времени дисперсии в воде, при этом стабильность во времени дисперсий текстурированного ПАН, допированного органическими допантами, выше по сравнению с нетекстурированным ПАН. Удельная электропроводность таблеток, образованных из текстурированного допированного ПАН, изменялась в интервале 1—15 См·см<sup>-1</sup>, в зависимости от химического состава допанта.

**Ключевые слова :** нановолокно, полианилин, допант, допирование, дедопирование, темплатный, безтемплатный, электропроводность, текстура.

The conducting textured PANI doped by varied dopants (inorganic and organic sulfuric acids) was obtained and electro-physical properties were studied. The method of non-templated aniline chemical polymerization in two-phase system was used for obtaining the textured polyaniline (PANI). In all cases the textured PANI forms

highly stable dispersions in water for a long time. The stability of dispersion of the textured PANI doped with organosulfonic acids are higher than non-textured. The conductivity of the doped textured PANI varies in the range 1–15 S/cm depending on the chemical composition of dopant.

**Key words:** nanofibre, polyaniline, dopant, doping, undoping, templated, nontemplated, conductivity, textured PANI.

1. Ивановский А. Л. Неуглеродные нанотрубки : синтез и моделирование // Успехи химии. — 2002. — 71, № 3. — С. 201—224.
2. Urban J.J., Spanior J., Oyang L. Single-crystalline barium titanate nanowires // Adv. Mater. — 2003. — 15, N 5. — P. 423—426.
3. Tian Y. T., Meng G.W., Sun S.H. Alumina nanowire arrays standing on a porous anodic alumina membrane // Nanotechnology. — 2004. — 15, N 1. — P. 189—192.
4. Shanxin X., Qi W., Hesheng X. Template synthesis of polyaniline/TiO<sub>2</sub> bilayer microtubes // Synth. Met. — 2004. — 146. — P. 37—42.
5. Kang Z., Wang E., Jiang M. Synthesis and characterization of polyoxometalate nanowires based on a novel microemulsion process. // Nanotechnology. — 2004. — 15, N 1. — P. 55—58.
6. Zhang F., Nyberg T., Inganäs O. Conducting polymer nanowires poly(ethylenedioxythiophene)-poly(styrenesulfonate) (PEDOT-PSS) // Nanoletters. — 2002. — 2, N 12. — P. 1373—1376.
7. Petr A., Neudeck A., Dunsch L. On the magnetic susceptibility of polyaniline – an alternative approach // Chem. Phys. Lett. — 2005. — 401. — P. 130—134.
8. Куликов А. В., Богатыренко В. П., Белоногова О. В. Исследование механизма проводимости полианилина методом ЭПР // Изв. РАН. Сер. Хим. — 2002, №12. — С. 2054—2057.
9. Genies E. M., Boyle A., Lapkowski M. Polyaniline a historical survey // Synth. Met. — 1990. — 36, N 2. — P. 139—182.
10. Heeger A. J. Semiconducting and metallic Polymers: The Fourth Generation of Polymeric Materials // J. Phys. Chem. — 2001. — B105, N 36. — P. 8475—8491.
11. Trchova M., Tobolkova E., Stejskal J. FTIR spectroscopic and conductivity study of the thermal degradation of polyaniline // Polymer Degradation and Stability. — 2004. — 86. — P. 179—185.