

УДК 541 (64+127)

*Михайло ЯЦИШИН, Євген КОВАЛЬЧУК*

## **ПОЛІАНІЛІН: ХЕМІЧНИЙ СИНТЕЗ, МЕХАНІЗМ СИНТЕЗУ, СТРУКТУРА ТА ВЛАСТИВОСТІ, ЛЕГУВАННЯ**

*Львівський національний університет імені Івана Франка  
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна,  
e-mail: m\_yatsyshyn@franko.lviv.ua*

*Проведено короткий огляд хемічних синтезів поліаніліну (ПАН), розглянуто механізм окислювальної конденсації аніліну (Ан), структури та властивостей одержаного полімеру, а також легування.*

*Ключові слова: електропровідні полімери, поліанілін, хемічний синтез, структура, властивості, механізм синтезу, легування.*

Електропровідні полімери (ЕПП) – органічні метали набули останніми роками великого наукового та технологічного значення. ЕПП вже використовують і розглядають для багатьох застосувань, зокрема, в джерелах струму [1, 2] іон-селективних електродах [3], датчиках хемо- та біосенсорів [4, 5], мікроприводах (штучних м'язях тощо) [6], каталітичних системах [7], електромагнітному екрануванні [8], антистатичних, антибактеріальних [9, 10] та антикорозійних покриттях [11], електрооптичних і електрохромних пристроях [12], конденсаторах [13] тощо.

Сьогодні зусилля дослідників спрямовані на вдосконалення існуючих і розроблення нових методів синтезу, модифікації кінцевого продукту, дослідження фізико-хемічних властивостей і молекулярної структури з застосуванням сучасних експериментальних і розрахункових квантово-хемічних методів.

Поліанілін – перший з ЕПП, який застосували для промислового використання в джерелах струму [14] і біосенсорах [4].

### **1. Хемічний синтез поліаніліну**

Хемічному синтезу ЕПП і ПАН, зокрема, присвячена значна кількість публікацій, головними з яких є [7, 9, 15 – 18].

ПАН здебільшого одержують двома шляхами – хемічним та електрохемічним. Вибір певного методу залежить від подальшого використання полімеру.

Хемічний синтез ПАН можна поділити на три окремі види: синтез дисперсного ПАН з розміром частинок  $>10^{-7}$  м, другий – із розміром частинок  $10^{-8}$ – $10^{-7}$  м, третій – синтез наночастинок ПАН із розміром  $10^{-9}$ – $10^{-8}$  м).

Найпоширеніший метод синтезу ЕПП – хемічний синтез – так звана окиснювальна конденсація. Окиснення Ан проводять у водних, водно-органічних (вода-

метанол, вода-ацетон, вода-ацетонітрил, гексан-вода, толуен-вода тощо) та органічних розчинах (ацетонітрил, пропіленкарбонат) [15, 19, 20] мінеральних кислот (HCl, HClO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> та ін.) [21], органічних кислот (мурашина, оцтова, гексанова, винна, яблучна, *para*-толуенсульфонова та інші) [22] як при перемішуванні (механічному – мішалками, ультразвуковому – УЗ-генераторами) [23, 24] так і без нього [25]. У випадку синтезу ПАН з використанням ультразвуку роль окиснювача відіграє пероксид водню який генерується ультразвуковим розкладом молекул води [24, 26].

У результаті хемічного окиснення Ан утворюється нерозчинний зазвичай полідисперсний полімер із різною структурою та формою частинок.

З'ясовано, що використовувані окисданти та середовище впливають на фізико-хемічні, електрохемічні властивості та морфологію отриманих плівок ПАН [27, 28]. ПАН синтезований шляхом окиснення Ан K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> чи FeCl<sub>3</sub> виявляє погану розрядну ємність, а при окисненні Fe(ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> чи Cu(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> – дуже високу зарядно/розрядну ємність. Розчинність зразків ПАН отриманих у присутності двох останніх окисдантів у електроліті (1 М LiBF<sub>4</sub>/пропіленкарбонат) є вищою за розчинність зразків одержаних у присутності K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> та FeCl<sub>3</sub>. Краща розчинність зумовлена вищим вмістом олігомерних молекул в ПАН.

Дослідження кінетики окиснення аніліну АмПОДС у водних розчинах HCl, HNO<sub>3</sub> та H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> методом кварцового кристалічного мікробалансу в присутності солей з однойменним йоном показало, що тільки у випадку H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> простежується вплив однойменного йона на збільшення маси осаджуваної плівки [28]. Можливо поясненням цього ефекту може слугувати той факт, що іони SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, вклинюючись у структуру макромолекули, втягують із собою велику кількість молекул води у власній гідратній оболонці. Показано, що морфологія поверхні ПАН залежить від природи використаних окисників (K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, FeCl<sub>3</sub>, Fe(ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> і Cu(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> на стадії синтезу [27].

Автори [29] отримали ПАН плівки на поверхні Pt та Au шляхом окиснення Ан адсорбованим киснем. Кисень збуджує утворення полімерного ланцюга, який надалі виступає автокаталізатором росту полімерної плівки.

Полімеризацію Ан проводять у розчині, емульсії та суспензії. Хемічне окиснення Ан у розчині зазвичай проводять у водному середовищі водорозчинних кислот. Полімеризацію в емульсії проводять у гетерофазних системах вода/олеофаза чи олеофаза/вода. Суспензійну полімеризацію Ан проводять в органічних середовищах чи воді з утворенням нерозчинних колоїдно стабільних дисперсій [9]. Практично в усіх випадках утворений продукт зазвичай полідисперсний і утворює окрему тверду фазу.

Окиснення Ан відбувається з автоприскоренням – фактично автокаталітичний процес [30]. Каталітичною активністю, крім ПАН, володіють також проміжні продукти окиснення, які утворюються в процесі окиснювальної полімеризації певних умовах проведення синтезу, зокрема, *para*-фенілендіамін та його *N*- і *N,N'*-заміщені похідні і бензидин. У процесі полімеризації простежується зниження рН реакційного середовища, що засвідчує утворення протонів водню.

Розмір частинок і їхню форму контролюють, проводячи процес полімеризації в присутності диспергаторів – ПАР [31–35]. Початково утворені частинки мають розміри від декількох до десятків нанометрів. За відсутності стабілізатора утворюються агрегати мікронних розмірів. На розмір утворених частинок впливає при-

наймі три фактори: швидкість перетворення Ан, ефективність стабілізуючої дії емульгатора – ПАР і дифузія мономера в агреговані частинки дисперсії ПАН. В результаті самоприскорення не відбувається утворення нових мікродисперсних частинок, а простежується ріст мікрочастинок протягом всього процесу. Тому кінцевий продукт характеризується порівняно невеликою полідисперсністю. За малих швидкостей процесу, які спостерігають при 0 °С, утворюються частинки сферичної форми. Значні швидкості сприяють утворенню коралоподібних циліндричних частинок з діаметром циліндрів – порядку 200 нм. Синтез ПАН, зокрема, за невисоких концентрацій реагентів і за відсутності перемішування супроводжується утворенням мікро- і макросіток. Відповідно морфологія утворених частин може контролюватись швидкістю утворення початкових частинок ПАН.

У результаті хемічного синтезу утворюється ПАН різної молекулярної маси, враховуючи й олігомери [36, 37]. У випадку використання як окисника солей міді утворюються ПАН розгалуженої будови [15]. Розгалуження може відбуватись також і при зміні температури синтезу [38]. Метод екологічного синтезу ПАН в ацетонітрилі запропоновано в [39]. Як окисданти використали каталізатор метил-трис(3-метил-1-піразоліл)боратомідь(II)хлорид у присутності  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Одержаний ПАН характеризується питомою електропровідністю (ПЕП) – 4,5 См/см, що є вищою від зразка ПАН отриманого в аналогічних умовах при каталізі  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (1,2 См/см). Очевидно, що нижча електропровідність (ЕП) у другому випадку може бути зумовлена водою, наявною в каталізаторі.

Видозміни умов синтезу ПАН у водних розчинах  $\text{HCl}$  з постадійим зменшенням у часі величини рН від 4,2 до 1,9 (протягом 50 хв синтезу) через проміжні значення 3,9 і 3,0 призводять до утворення полімеру коричневого кольору з розмірами частинок 1,5–6 мкм, що є новою формою ПАН [40]. Автори цю різновидність ПАН, який відрізняється ступенем окиснення та протонізації, зарахували до класу азенів – полімерних чи олігомерних утворень, що містять *N-N*-ланцюги, в яких кожний атом азоту утворює три ковалентні одинарні зв'язки. Запропонований метод назвали „метод падіння рН”.

Азени – новий тип самоорганізованих нано/мікрочастинок, які безперечно будуть активно досліджувати і знайдуть застосування, наприклад, в електронних чи оптоелектронних пристроях [41].

Залежно від умов синтезу розмір і форма частинок ПАН можуть бути різноманітними: мікро- (до  $10^{-7}$ ) та наночастинки ( $10^{-7}$ – $10^{-9}$  м) сферичної форми, трубки субмікронних розмірів, нанонитки, нанодротики, наносітки та набувати різного забарвлення [42, 43].

ПАН у вигляді порошків, тонких плівок і колоїдних дисперсій отримували у водних розчинах 0–4 М фосфорної кислоти [21]. Найвищого виходу та ЕП досягають при концентрації  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , яка дорівнює 1,0 М. Розмір колоїдних частинок ПАН становив 210–260 нм і практично не залежав від концентрації кислоти в реакційній суміші. Однорідні нанотрубки ПАН діаметром 200 нм отримували в середовищі  $\text{H}_3\text{PO}_4$  при співвідношенні  $\text{An}/\text{H}_3\text{PO}_4 = 2/1$  і температурі 0–5 °С.

Поліанілінові дисперсії різної агрегатної структури отримували окисненням Ан в розчинах  $\text{HCl}$  у присутності натрій додецилбензенсульфонату (*Na*ДДБС) [44], який був ПАР і легуючою речовиною. З'ясовано, що молярне співвідношення *Na*ДДБС/Ан, *Na*ДДБС/ $\text{HCl}$  і Ан/АмПЮДС впливає на структуру частинок ПАН і оптичні властивості цих дисперсій. Такі дисперсії показали чудову стабільність і

особливу характеристику розчинів, хоча їхні ПЕП були тільки десятки мСм/см. Дисперсії ПАН з певними типами структури частинок можуть бути використані для виготовлення сенсорів (чи їхніх елементів) та інших електронних приладів.

Важливим параметром у синтезі ПАН є температура. Показано, що в межах температур  $-20$ – $30$  °С досягаються максимальні значення молекулярної маси ПАН  $\sim 160000$  (при  $-25$  °С) [45].

Хемічні синтези ЕПП зазвичай проводять за низьких температур  $\sim 0$ – $2$  °С. Хоча температурні межі можуть сягати  $-40$ – $60$  °С. Встановлено, що зміна температури синтезу мало впливає на ЕП зразків ПАН одержаних у водних розчинах  $\text{HCl}$  та  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , яка перебуває в межах  $0,2$ – $38$  та  $2$ – $58$  См/см, відповідно [46]. Температура полімеризації впливає як на розмір частинок дисперсії, ступінь кристалічності, ЕП і на молекулярну масу кінцевого продукту [38, 47]. Підвищення температури спричиняє зниження перелічених фізико-хімічних властивостей зразків ПАН. Підвищення концентрації мінеральної кислоти веде до зростання ступеня кристалічності, молекулярної маси, провідності. Під час відпалювання у вакуумі при  $140$ ,  $200$ ,  $260$  і  $320$  °С зразків ПАН легованих ДДБСК протягом  $120$  хв простежується різке зменшення їхнього ПЕП, що при  $15$  хв знижується в двічі. Для температур відпалювання нижчих за  $260$  °С, ПЕП не змінюється зі збільшенням часу відпалювання. При температурі відпалювання  $260$  °С протягом  $120$  хв відбувається помітне зменшення ПЕП. Характерно, що зразки, відпалені при  $320$  °С протягом довшого, ніж  $30$  хв часу, виявляють ізоляційні характеристики [48].

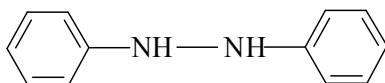
## 2. Структура та фізико-хімічні властивості поліанілінів

Незважаючи на те, що ПАН був синтезований ще в  $1862$  р., його структуру остаточно не визначили до сьогодні. На думку багатьох дослідників і, зокрема, лауреата Нобелівської премії (в  $2000$  р.) за цикл робіт присвячених ЕПП А. МакДіарміда, поліанілін – не індивідуальна речовина, а великий набір частинок різної молекулярної маси, що відрізняються типом з'єднання мономерних ланок (мікроструктурою ланцюгів), ступенем окиснення, протонізації і окиснювальної деградації, густиною сітки, рівнем легування, ступенем кристалічності тощо [36].

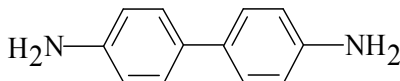
Зазвичай отриманий ПАН характеризується низьким ступенем кристалічності. В цілому надмолекулярна структура зразків ПАН характеризується співіснуванням аморфних і кристалічних ділянок [47, 49]. Вплив умов синтезу на структуру ПАН описано в [50].

Концепція поетапного моделювання низькомолекулярних олігомерів, починаючи з димеру і закінчуючи  $16$ -мером, допомогла з'ясувати структуру ПАН. Значну частину цих ізомерів синтезували та ідентифікували фізико-хімічними методами [51]. Цей підхід дав змогу прямо вивчити відносні внески внутрімолекулярної, міжмолекулярної та міждоменної провідності в загальну об'ємну ЕП полімеру. Збільшення кристалічності полімеру призводить до збільшення міжмолекулярної провідності в результаті тіснішого контакту між молекулами, що веде до зростання об'ємної ЕП плівок ПАН, зокрема. Низькомолекулярні поліаніліни характеризуються більшим значенням ступеня кристалічності, ніж високомолекулярні, оскільки вони легше кристалізуються. Олігомери А $n$ , в яких з'являється зонна структура, так звані мезомолекулярні аніліни є особливо цікавими об'єктами дослідження, тому що для них можливе легше виокремлення внутрі- і міжмолекулярних електронних властивостей. Найпростішою ланкою в структурі ПАН є димер – з'єднання двох мономерних ланок. Димери можуть утворюватися шляхом димеризації проміж-

них продуктів окиснення Ан: вільних радикалів чи катіон-радикалів (КР). Структуру димерів визначають за типом приєднання, а саме: “голова до голови”



або “хвіст до хвоста”,



або за типом “голова до хвоста”

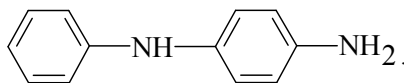


Схема 1. Типи можливих приєднань мономерів аніліну

Димерну ланку поклали в основу механізмів видовження полімерного ланцюга та деградації Пан. Тримерну ланку Ан синтезували і проаналізували квантово-механічно для пояснення адсорбції та інгібування процесів корозії. За даними протонного магнітного резонансу тример Ан має таку структуру:

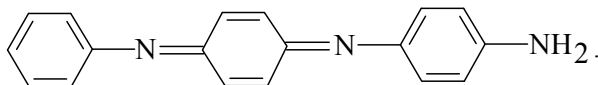
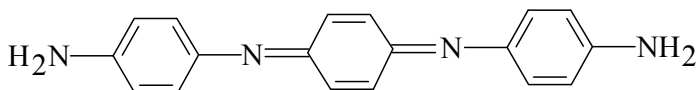


Схема 2. Тример аніліну

Однак дані хемічного аналізу свідчать про можливість існування тримеру в вигляді двох структур



i

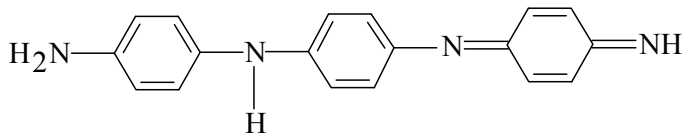


Схема 3. Структури тримерів аніліну

Редокс-переходи, приєднання та відщеплення протонів зручніше моделювати на чотириланковому структурному фрагменті Пан. Тут, як і у випадку тримеру, зв'язування відбувається через мікроструктури “голова до хвоста” (схема 1). Чергування атомів азоту та фенільних кілець становлять повністю відновлену основну форму – лейкоемеральдин. Емеральдинова основа (ЕМО) – це наполовину окиснена форма, а пернігранілін – повністю окиснена форма. Схему окиснення – відновлення чотириланкового фрагмента Пан в основній формі можна зобразити так:

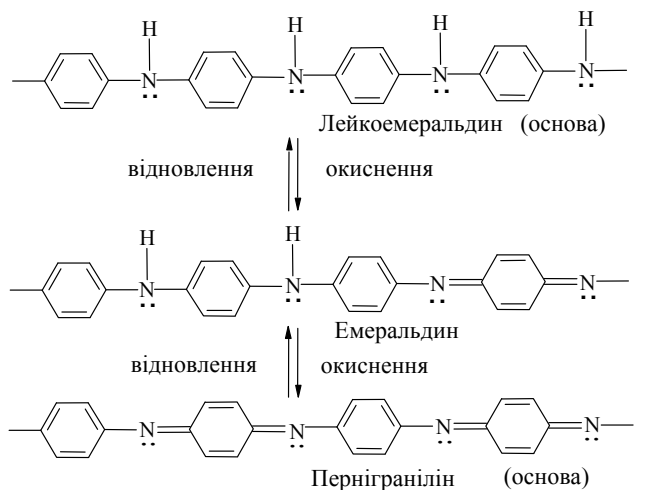


Схема 4. Окиснення – відновлення чотириланкового фрагмента ПАН

В праці [52] описано електрохімічні й оптичні властивості тримеру Ан – N,N-дифеніл-1,4-фенілєндіаміну й тетрамеру – 4-(феніламіно)-феніл-1,4-фенілєндіаміну.

Об'єктами аналізу були також октамери, декамери, гексадеканмери тощо. При видовженні ланцюга простежується збільшення кількості конформаційних ізомерів, а також кількості так званих позиційних ізомерів. Для октамеру ПАН (окиснений стан ЕмО), що відповідає мікроструктурі “голова до хвоста”, можливе існування 15 різних ізомерних форм [36]. У цілому клас полімерів анілінового ряду складається з різних за будовою та ступенем окиснення полімерних молекул, які є похідними основної форми ПАН, яку прийнято зображати так:

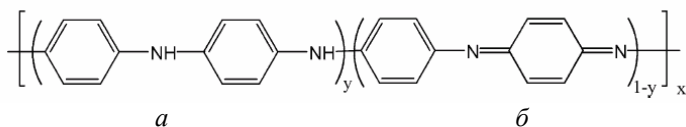


Схема 5. Загальна структура поліаніліну:  
*a* – відновлена форма; *b* – окиснена форма

Як видно зі схеми 5, полімер складається з відновлених (*a*) і окиснених (*b*) повторюваних одиниць. Можливо багато різних типів олігомерів Ан залежно від наявності кінцевої групи (фенільна, аміногрупа), які можуть бути однаковими або різними. Якщо ланцюги достатньо довгі, то ПАН може існувати в трьох різних окиснених станах: при  $(1-y)=0$  маємо форму повністю відновленого полімеру “лейкоемeraldин” (ЛЕ); при  $(1-y)=0,5$  “частково окиснений” полімер “емeraldин” (ЕМ) та при  $(1-y)=1$  – повністю окислений полімер “пернігранілін” (ПнАн).

### 3. Механізм хемічного синтезу поліаніліну

Сьогодні механізм хемічного окиснення Ан з утворенням полімерного продукту в загальних рисах практично визначений [13, 53–56]. Механізм реакції відповідає

поліконденсації, тому що він відбувається поетапно і відбувається виділення твердої полімерної фази.

Перша стадія: окиснення Ан призводить до формування КР шляхом передачі електрона з другого енергетичного рівня атома нітрогену молекули Ан, як показано на схемі 6, незалежно від рН. З кінетичного погляду, ця стадія є лімітуючою і каталізатор може прискорювати її.

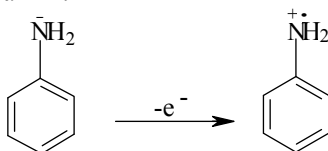


Схема 6. Формування катіон-радикалу аніліну

Цей катіон-радикал має три резонансні форми, які показано на схемі 7.

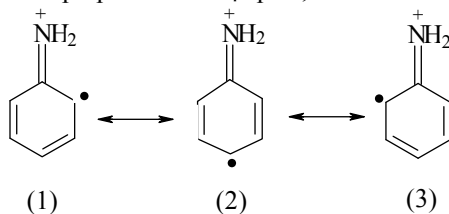
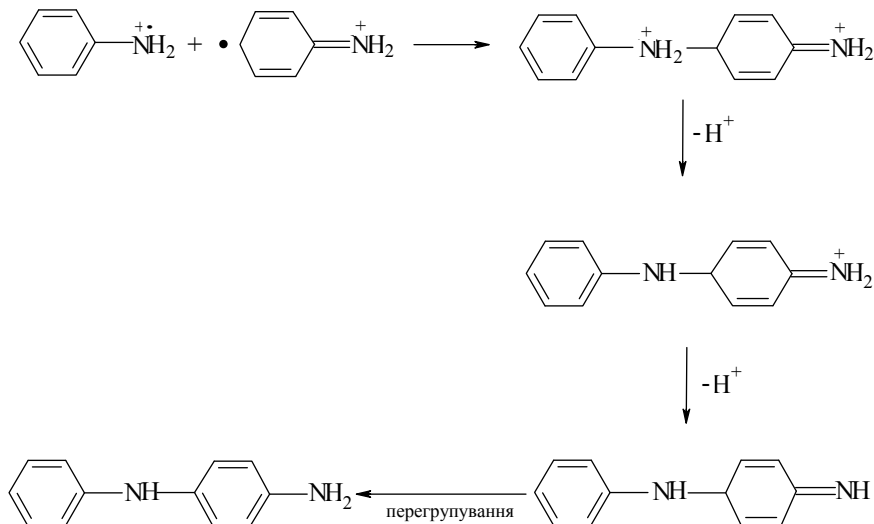


Схема 7. Резонансні форми катіон-радикалу аніліну

Серед цих резонансних форм форма (2) найбільш реакційноздатна, оскільки, з одного боку, важливим є фактор індуктивного впливу замісника, а з іншого – відсутність просторових перешкод.



*para*-амінодифеніламін

Схема 8. Формування димеру *para*-амінодифеніламіну (ПАДФА)

Друга стадія: взаємодія в найменш кислому середовищі (водному чи органічному) між КР і резонансною формою (2), так звана “голова – хвіст” реакція, результатом якої є формування димеру (схема 8). Утворений димер окиснюється, формуючи новий КР, як показано на схемі 9.

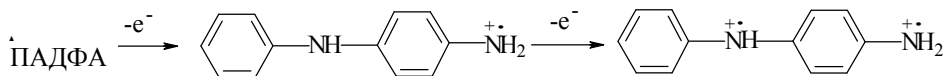


Схема 9. Формування катіон-радикала димеру

У випадку більш кислого середовища можливі інші типи приєднання [57].

Сформований КР (схема 8) реагує з КР мономера чи з катіон-радикалом димеру, утворюючи, відповідно, тример чи тетраметр (див. схему 4) згідно з механізмом, запропонованим вище, і так аж до утворення полімеру (схема 10):

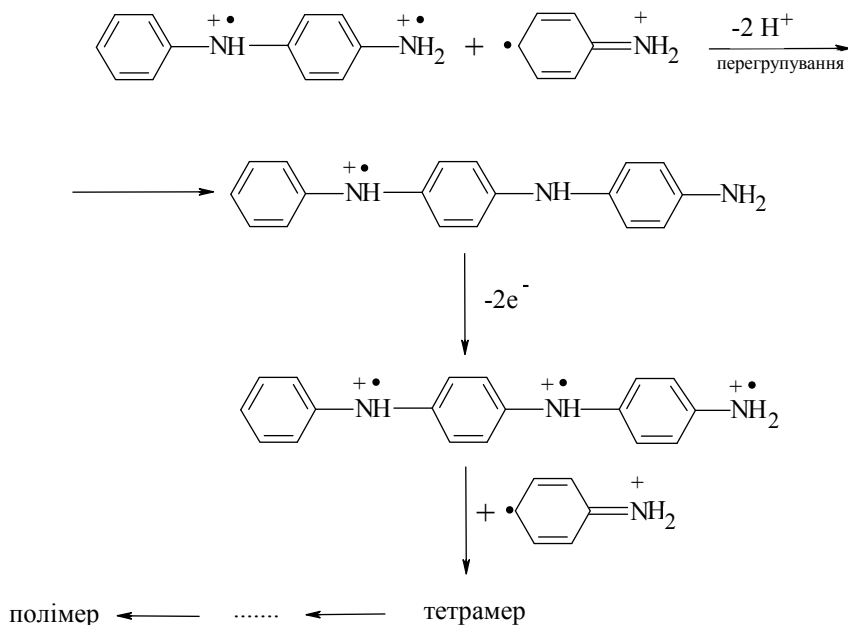


Схема 10. Шлях синтезу поліаніліну

У результаті реакції утворюється сіль полімеральдину (напівокисненої форми ПАН) зеленого кольору.

Сьогодні стало фактом формування довгого полімерного ланцюга з середньою молярною масою, що може перевищувати  $10^4$  г·моль<sup>-1</sup>.

#### 4. Легування поліаніліну

Щоб володіти електропровідністю, ПАН повинен бути легованим. Термін “легування” використали за аналогією з напівпровідниками [56]. Легування може бути: первинним – легований полімер отримують у процесі хемічного синтезу в



середовищі різних мінеральних та органічних кислот; вторинним – легування проводять після виділення полімеру з реакційної суміші.

Легування можна провести газоподібним компонентом, розчиною речовиною, самолегуванням, радіаційним індукуванням, іонообмінно та електрохімічно [17] і полягає у включенні в полімер електродонорних молекул (окиснення) чи електроноакцепторних молекул (відновлення). Відповідно, одержаний полімер належить до *p*- чи *n*-типу.

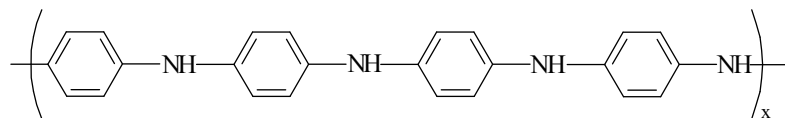
ПАН є характерним полімерним провідником – органічним металом, оскільки механізм його провідності спричинений окисненням поліемeraldиноївої основи (ПЕО). Для одержаного хімічним методом ПАН використовують два способи легування: окиснювальне та кислотне, які належать до так званого вторинного легування [58]. Його проводять після відновлення емеральдиноївої солі ПАН, яка утворюється при хімічному окисненні Ан у кислотних розчинах. [59, 60].

#### 4.1. Окиснювальне легування

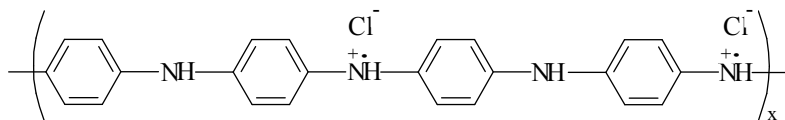
Окиснювальне легування – це обробка полілейкоемeraldиноївої основи (ПЛЕО) сильним окисником. ПЛЕО одержують відновленням солі поліемeraldину, що утворюється в результаті хімічного синтезу в середовищі мінеральної кислоти, розчинами фенілгідазину чи гідазину протягом 5–6 хв [61].

Таке легування проводять хлором чи менш токсичними йодними агентами в розчині  $\text{CCl}_4$  чи  $(\text{NO})^+$ ,  $(\text{PF}_6)^-$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{SnCl}_4$  в інших органічних розчинниках, або ж киснем чи  $\text{H}_2\text{O}_2$  у водних розчинах кислот.

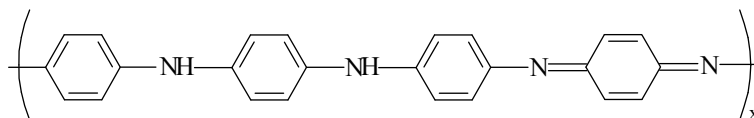
Окиснювальне легування за участю  $\text{Cl}_2$  відбувається за такою схемою:



полілейкоемeraldинова основа  
окиснювальне легування  $\downarrow -2e^-, +2\text{Cl}^+$



поліемeraldинова сіль (*p*-типу)  
кислотне легування  $\uparrow +2\text{HCl}$



поліемeraldинова основа

Схема 11. Механізми окиснювального легування ПАН

Хлор виступає окисником і відновником, коли  $\text{H}_2\text{O}_2$  лише окиснює ПАН, який легується аніоном кислоти з кислого розчину.

Хоча хемічне окиснювальне легування – прямий і ефективний процес, контролювати його на  $\delta$ -рівні дуже важко. Цю проблему вирішує електрохімічне легування, оскільки рівень легування можна визначати прикладеною напругою між провідним полімером і електродом [62].

#### 4.2 Кислотне легування

Кислотне легування – досить рідкий випадок легування, коли змінюється кількість електронів, зв'язаних з полімерною основою.

Кислотне легування полягає в обробці ЕО сильною кислотою ( $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), що призводить до протонування амінного атома азоту з метою одержання полімеральдинової солі. Цей механізм можна проілюструвати такою схемою:

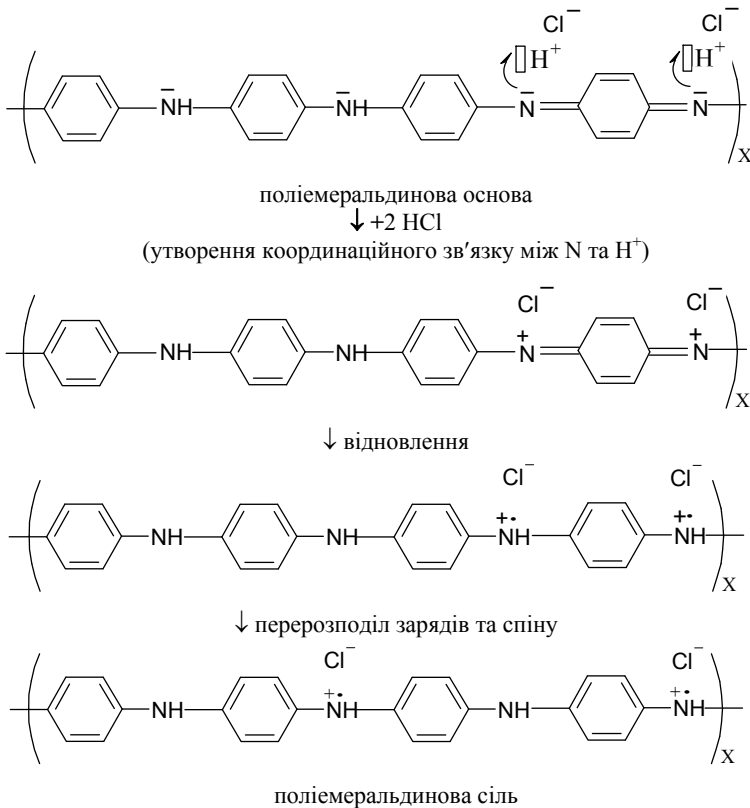


Схема 12. Механізм кислотного легування

Розгляд резонансних структур підтверджує, що заряд і спін можуть бути значно делокалізовані, що пояснює високу ЕП емеральдинової солі ПАН ( $\sim 15 \text{ См/см}$ ). [57].

До недоліків гідрохлориду поліемеральдинової солі належить: її мала розчинність у найбільш поширених розчинниках і висока залежність ЕП від вологості та температури. Для покращення розчинності ПАН і його термостійкості (до 200 °С) розвинули три різні підходи [54].

Перший полягає у використанні органічних речовин для легування, у розчині АН на стадії синтезу, наприклад, поліакрилова кислота (ПАК) чи інші полімерні кислоти, а також акрилова кислота (АК) чи так звані об'ємні кислоти, особливо сульфокислоти такі як ДДБСК чи КСК. Досліджено, що ДБСК і КСК впливають як легуючі агенти на термічні властивості ПАН. Показано, що ДДБСК, зокрема, підвищує гнучкість і кристалічність утвореного ПАН/ДДБСК композиту [63]. Легування проводять також такими органічними кислотами: наприклад, 2,5-диметил-, 4-гідрокси-бензенсульфовими, 4,6-дигідрокси-*m*-бензендисульфоговою [64], 4(4-гідрокси-фенілазо)-, 4(4-гідрокси-2-метилфенілазо)- та 4-(4-гідрокси-біфеніл-3-ілазо)- бензенсульфовими кислотами [65], сульфаміновою кислотою [66].

Недавно опублікували працю, де автори провели легування ПАН поліелектролітами, а саме полі(4-стиролсульфоговою) (ПССК), ПАК, полі(метилвініловим естером малеїнової кислоти) (ПМВЕМК) в процесі окиснювальної конденсації АН АмПОДС у водному розчині при 3 °С [67]. Після 16-ти годин синтезу продуктами реакції були ПАН-ПССК, ПАН-ПАК та ПАН-ПМВЕМК нанотрубки з високою співрозмірністю. Утворення таких композитів підтверджено ІЧ-ФП- та ЕПР-спектроскопією. Нанотрубки стали результатом самоорганізації ПАН у процесі синтезу в розчинах поліелектролітів.

Використовують також неорганічні солі, наприклад, солі літію [68]. В [69] легування порошку ПАН ЕО, набряклого в ТГФ, проводили різними концентраціями (0,25%, 0,5%, 1,0%, 1,25%, 2,5%, 10%, 25%) телуругового порошку в концентрованій  $H_2SO_4$  протягом 24 год. Для порівняння ПАН ЕО окремо легували  $H_2SO_4$  за аналогічних умов. ПЕП при постійному струмі ( $\Omega^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ ) зразка нелегованого ПАН –  $5.632\cdot 10^{-11}$ , легованих зразків ПАН/Те (0.25%) –  $2.970\cdot 10^{-6}$ , ПАН/Те (25%) –  $6.635\cdot 10^{-5}$  і ПАН/ $H_2SO_4$  (конц.) –  $0.796\cdot 10^{-6}$ . Показано, що збільшення ЕП зумовлене утворенням поляронів і біполяронів. Легування ПАН Те спричиняє його включення в молекулярну структуру полімерного ланцюга.

Другий підхід покращення розчинності ПАН полягає у заміщенні атома гідрогену *орто*-положення анілінового кільця функціональними групами, такими як  $CH_3$ ,  $C_2H_5$ ,  $OCH_3$ ,  $OC_2H_5$ . Полімери, отримані з заміщених анілінів (орто-анізидину та етоксиданіліну) – розчинні у воді, однак їхня ЕП дуже низька (від  $10^{-1}$  до  $10^{-3}$  С·см<sup>-1</sup>).

Третій підхід ґрунтується на реакції між раніше синтезованою основою поліемеральдину та  $H_2SO_4$  [70]. Це призводить до заміщення атома гідрогену фенільного кільця функціональною групою  $-SO_3H$ , і подальшого протонування аміногруп до формування самолегованого полімеру, формулу елементарної ланки якого показано на схемі 13.

Самолеговані полімери – це нові матеріали, які мають багато властивостей, відрізняються від тих, якими володіє ПАН і деякі специфічні сфери можливого застосування. Детальнішу інформацію можна отримати в праці [71].

Залежно від легуючої кислоти отримані зразки ПАН виявляють різні фізико-хімічні властивості.

З'ясовано, що електропровідність ПАН залежить від рН легування зразків розчинами  $H_2SO_4$  [72]. Питома електропровідність ( $\sigma_{dc}$ ) ПАН ЕО (рН~7) становить  $2,7 \cdot 10^{-11}$  См/см, при рН 4,0  $\sigma_{dc} = 4,2 \cdot 10^{-8}$ , при рН 3,0  $\sigma_{dc} = 1,3 \cdot 10^{-4}$ , при рН 2,0  $\sigma_{dc} = 5,0 \cdot 10^{-3}$  і при рН 0,2 ( $EC-SO_4^{-2}$ )  $\sigma_{dc} = 2,0 \cdot 10^{-2}$ .

ПАН ЕО ( $\sigma = \sim 10^{-9}$  См/см) легували фулереном  $C_{60}$  (3 мол. %) при цьому ЕП підвищувалась до  $6,2 \cdot 10^{-9}$  См/см [73].

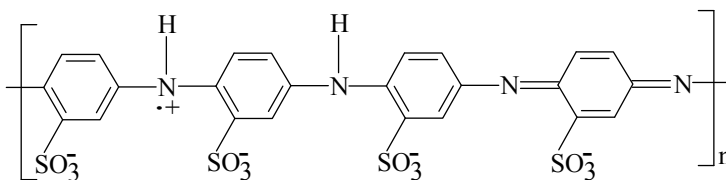


Схема 13. Формула елементарної ланки самолегованого полімеру утвореної внаслідок реакції між поліемеральдиновою основою та сульфатною кислотою.

На електричні властивості ЕПП суттєво впливають різні ізомерні форми ПАН [36], які можуть утворюватись під час синтезу [38]. Електричні властивості суспензій ПАН (протонована емеральдинова форма) описано в [74].

Відомо, що лише  $\sim 10^{-3}$  наявних у полімерній молекулі легованого ПАН носіїв заряду, забезпечують спостережувану дослідниками провідність  $\sim 10^2$  См/см. [36]. Якщо б усі наявні в легованому ПАН носії зарядів брали участь у забезпеченні ЕП, то вона досягала б провідності срібла та міді ( $\sim 10^5$  См/см). Відомо також, що наявність води суттєво впливає на електропровідність ПАН [75].

У результаті хемічного синтезу ПАН утворюється широка гамма продуктів поліанілінового типу, які забезпечують певні фізико-хімічні властивості одержаних зразків. Очевидно, що вони будуть прямо залежати від умов проведення хемічного процесу (середовища, рН, природи легуючого іона, температури, гідродинамічних параметрів реакційного середовища, промивання кінцевого продукту, делегування, легування (переведення його в електропровідний стан) тощо. Найменші відхилення від спланованих умов проведення реакції спричиняють принципову відмінність у фізико-хімічних властивостях одержаного ПАН.

#### ЛІТЕРАТУРА

1. Novak P., Müller K., Santhanam K.S.V., Haas O. Electrochemically active polymers for rechargeable batteries // Chem. Rev. — 1997. — Vol. 97. — P. 207–281.
2. Karami H., Mousavi M.F., Shamsipur M. A novel dry bipolar rechargeable battery based on polyaniline // J. Power Sources. — 2003. — Vol. 124. — P. 303–308.
3. Shishkanova T.V., Sapurina I., Stejskal J., Kral V., Volt R. Ion-selective electrodes: Polyaniline modification and anion recognition // Anal. Chem. Acta. — 2005. — Vol. 553. — P. 160–168.
4. Kim J.H., Cho J.H., Cha G.S. Conductimetric membrane strip immunosensor with polyaniline-bound gold colloids as signal generator // Biosens. Bioelectron. — 2000. — Vol. 14. — P. 907–915.

5. *Tahir Z.M., Alocilja E.C., Grooms D.L.* Polyaniline synthesis and its biosensor application // *Biosens. Bioelectron.* — 2005. — Vol. 20. — P. 1690–1695.
6. *Jager E.W.H., Smela E., Inganäs O.* Microfabricating conjugated polymer actuators // *Science.* — 2000. — Vol. 290. — P. 1540–1545.
7. *Malinauskas A.* Chemical deposition of conducting polymers // *Polymer* — 2001. — Vol. 42, Is. 9. — P. 3957–3972.
8. *Kumar K.K.S., Geetha S., Trivedi D.C.* Freestanding conducting polyaniline film for the control of electromagnetic radiations // *Curr. Appl. Phys.* — 2005. — Vol. 5. — P. 603–608.
9. *Anand J., Palaniappan S., Sathyanarayana D.N.* Conducting polyaniline blends and composites // *Prog. Polym. Sci.* — 1998. — Vol. 23. — P. 993–1018.
10. *Heisey C.L., Wightman J.P., Pittman E.H., Kuhn H.H.* Surface and Adhesion Properties of Polypyrrole-Coated Textiles // *Text. Res. J.* — 1993. — Vol. 63, No. 5. — P. 247–256.
11. *Cecchetto L., Ambat R., Davenport A.J., Delabouglise D., Petit J.-P., Neel O.* Emeraldine base as corrosion protective layer on aluminium alloy AA5182, effect of the surface microstructure // *Corr. Sci.* — 2007. — Vol. 49. — P. 818–829.
12. *Hechavarria L., Hu H., Rincon M.E.* Polyaniline–poly(2-acrylamido-2-methyl-1-propanosulfonic acid) composite thin films: structure and properties // *Thin Solid Films.* — 2003. — Vol. 441. — P. 56–62.
13. *Sivaraman P., Rath S.K., Hande, A.P., Thakur V.R., Patri M., Samui A.B.* All-solid-supercapacitor based on polyaniline and sulfonated polymers // *Synth. Met.* — 2006. — Vol. 156. — P. 1057–1064.
14. *Osama O., Kimura O., Kabata T.* A solid electrolytic paper battery containing electroconductive polymers // *Electron. Commun. Jpn.* — 1992. — Vol. 75. — P. 1123–1129.
15. *Toshima N., Hara S.* Direct synthesis of conducting polymers from simple monomers. *Prog. Polym. Sci.* — 1995. — Vol. 20. — P. 155–183.
16. *Gospodinova N., Terlemezyan L.* Conducting polymers prepared by oxidative polymerization: Polyaniline // *Prog. Polym. Sci.* — 1998. — Vol. 23. — P. 1443–1484.
17. *Cumar D., Sharma R.C.* Advances in conductive polymers // *Eur. Polym. J.* — 1998. — Vol. 34, No. 8. — P. 1053–1060.
18. *Steskal J., Gilbert R.G.* Polyaniline. Preparation of a conducting polymer. IUPAC Technical Report // *Pure Appl. Chem.* — 2002. — Vol. 74, No 5. — P. 857–867.
19. *Xie H.-Q., Ma Y.-M., Feng D.-S.* Preparation of organosoluble conductive polyaniline via precipitation polymerization and study of its conductivity // *Eur. Polym. J.* — 2000. — Vol. 36. — P. 2201–2206.
20. *Soares B.G., Leyva M.E., Barra G.M.O., Khastgir D.* Dielectric behavior of polyaniline synthesized by different techniques // *Eur. Polym. J.* — 2006. — Vol. 42. — P. 676–686.
21. *Blinova N.V., Stejskal Ja., Trchova M., Prokes J.* Polyaniline prepared in solutions of phosphoric acid: Powders, thin films, and colloidal dispersions // *Polymer.* — 2006. — Vol. 47. — P. 42–48.
22. *Palaniappan S.* Chemical and electrochemical polymerization of aniline using tartaric acid // *Euro. Polym. J.* — 2001. — Vol. 37. — P. 975–981.
23. *Atobe M., Chowdhury A.-N., Fuchigami T., Nonaka T.* Preparation of conducting polyaniline colloids under ultrasonication // *Ultrason. Sonochem.* — 2003. — Vol. 10. — P. 77–80.
24. *Azevedo W.M., Oliveira Luna A.J.H., Silva E.F.V.N., Silva R.O.* The effect of ultrasonic waves in conducting polymer solution // *Ultrason. Sonochem.* — 2006. — Vol. 13. — P. 433–437.
25. *Huang J.* Syntheses and applications of conducting polymer polyaniline nanofibers // *Pure Appl. Chem.* — 2006. — Vol. 78, No 1. — P. 15–27.

26. *Sivakumar M., Gedanken A.* A sonochemical method for the synthesis of polyaniline and Au-polyaniline composite using  $H_2O_2$  for enhancing rate and yield // *Synth. Met.* — 2005. — Vol. 148. — P. 301–306.
27. *Nishio K., Fujimoto M., Yoshinaga N., Ando O., Ono H., Murayama T.* Electrochemical characteristics of polyaniline synthesized by various methods // *J. Power Sources.* — 1995. — Vol. 56. — P. 189–192.
28. *Ayad M. M., Rehab A. F.* Study the effect of inorganic salts on the chemically polymerized aniline films using quartz crystal microbalance // *Polym. Adv. Technol.* — 2007. — Vol. 19, Is. 5. — P. 414–418.
29. *Liao C., Gu M.* Electroless deposition of polyaniline film via autocatalytic polymerization of aniline // *Thin Solid Films.* — 2002. — Vol. 408. — P. 37–42.
30. *Stejskal Ja., Kratochvil P., Spirkova M.* Accelerating effect of some cation radicals on the polymerization of aniline // *Polymer.* — 1995. — Vol. 36, No 21. — P. 4135–4140.
31. *Stejskal Ja., Spirkova M., Riede A., Helmstedt M., Mokreva P., Prokes J.* Polyaniline dispersions 8. The control of particle morphology // *Polymer.* — 1999. — Vol. 40. — P. 2487.
32. *Haba Y., Segal E., Narkis M., Titelman G.I., Siegmann A.* Polyaniline-DBSA/polymer blends prepared via aqueous dispersions // *Synth. Met.* — 2000. — Vol. 110. — P. 189–193.
33. *Kim B.-J., Oh S.-G., Han M.-G., Im S.-S.* Synthesis and characterization of polyaniline nanoparticles in SDS micellar solutions // *Synth. Met.* — 2001. — Vol. 122. — P. 297–304.
34. *Morrin A., Wilbeer F., Ngamna O., Moulton S.E., Killard A.J., Wallace G.G., Smyth M.R.* Novel biosensor fabrication methodology based on processable conducting polyaniline nanoparticles // *Electrochem. Commun.* — 2005. — Vol. 7. — P. 317–322.
35. *Li G., Pang Sh., Liu J., Wang Z., Zhang Z.* Synthesis of polyaniline submicrometer-sized tubes with controllable morphology // *J. Nanoparticle Research.* — 2006. — Vol. 8. — P. 1039–1044.
36. *MacDiarmid A.G., Zhou Y., Feng J.* Oligomers and isomers: new horizons in polyanilines // *Synth. Met.* — 1999. — Vol. 100. — P. 131–140.
37. *Kapelle S., Rettig W., Lapouyade R.* Aniline dimmers and trimers as model compounds for polyaniline: steric control of charge separation properties // *Chem. Phys. Lett.* — 2001. — Vol. 348. — P. 416–424.
38. *Beadle P.M., Nicolau Y.F., Banka E., Rannou P., Djurado D.* Controlled polymerization of aniline at sub-zero temperatures // *Synth. Met.* — 1998. — Vol. 95. — P. 29–45.
39. *Dias H.V.R., Rajapakse R.M.G., Krishantha D.M.M., Fianchini M., Wang X., Elsenbaumer R.L.* Eco-friendly synthesis of high-quality polyaniline using a copper(II) scorpionate catalyst // *J. Mater. Chem.* — 2007. — Vol. 17. — P. 1762–1768.
40. *Venancio E.C., Wang P.-Ch., MacDiarmid A.G.* The azanes: A class of material incorporating nano/micro self-assembled hollow spheres obtained by aqueous oxidative polymerization of aniline // *Synth. Met.* — 2006. — Vol. 156. — P. 357–369.
41. *Shirota Y.* Organic materials for electronic and optoelectronic devices // *J. Mater. Chem.* — 2000. — Vol. 10. — P. 1–25.
42. *Stejskal Ja., Sulimenko T., Prokes J., Sapurina I.* Polyaniline dispersions 10. Coloured microparticles of variable density prepared using stabilizer mixtures // *Colloid. Polym. Sci.* — 2000. — P. 654–658.
43. *Sulimenko T., Stejskal J., Krivka I., Proke J.* Conductivity of colloidal polyaniline dispersions // *Eur. Polym. J.* — 2001. — Vol. 37. — P. 219–226.
44. *Xing S., Zhao C., Jing S., Wang Z.* Preparation of polyaniline dispersions with different assembly structure // *J. Mater. Sci.* — 2006. — Vol. 41. — P. 2761–2766.

45. *Adams P.N., Laughlin P.J., Monkman A.P., Kenwright A.M.* Low temperature synthesis of high molecular weight polyaniline // *Polymer* — 1996. — Vol. 37, Is. 15. — P. 3411–3417.
46. *Boara G., Sparpaglione M.* Synthesis of polyaniline with high electrical conductivity // *Synth. Met.* — 1995. — Vol. 72. — P. 135–140.
47. *Stejskal Ja., Riede A., Hlavata D., Prokes J., Helmstedt M., Holler P.* The effect polymerization temperature on molecular weight, crystallinity and electrical conductivity of polyaniline // *Synth. Met.* — 1998. — Vol. 96. — P. 55–61.
48. *Cui B., Qiu H., Fang K., Fang C.* Effect of vacuum annealing on characteristics of the DBSA-doped polyaniline pellets // *Synth. Met.* — 2007. — Vol. 157. — P. 11–16.
49. *Li X., Ju M., Li X.* Chlorine ion sensor based on polyaniline film electrode // *Sens. Actuators B.* — 2004. — Vol. 97. — P. 144–147.
50. *Kang E.T., Neon K.G., Tan K.L.* Polyaniline: A polymer with many interesting intrinsic redox states // *Prog. Polym. Sci.* — 1998. — Vol. 23. — P. 277–324.
51. *Sein Jr. L.T., Wei Y., Jansen S.A.* Trimeric anilines as both donors and acceptors: an experimental and computational study // *Synth. Met.* — 2000. — Vol. 108. — P. 101–106.
52. *Boyer M.I., Quillard S., Cochet M., Louran G., Louarn G., Lefrant S.* RRS characterization of selected oligomers of polyaniline in situ spectroelectrochemical study // *Electrochim. Acta.* — 1999. — Vol. 44. — P. 1981–1987
53. *Genies E.M., Bovel A., Lapkovski M., Tsintaavis C.* Polyaniline: a historical survey // *Synth. Meth.* — 1990. — Vol. 36. — P. 139–182.
54. *Koul S., Chandra R., Dhawan S.K.* Conducting polyaniline composite: a reusable sensor material for aqueous ammonia // *Sens. Actuators B.* — 2001. — Vol. 75. — P. 151–159.
55. *Koval'chuk E.P., Whittingham S., Skolozdra O.M., Zavalij P.Y., Zavalij I.Yu., Reshetnyak O.V., Seledets M.* Co-polymers of aniline and nitroanilines. Part I. Mechanism of aniline oxidation polycondensation // *Mater. Chem. Phys.* — 2001. — Vol. 69. — P. 154–162.
56. *Nicolas-Debarnot D., Poncin-Epaillard F.* Polyaniline as a new sensitive layer for gas sensors // *Anal. Chim. Acta.* — 2003. — Vol. 475. — P. 1–15.
57. *Ковальчук Э.П., Томілов А.П., Остапович Б.Б., Яцишин М.Н.* Электропроводящие полимеры. // В кн. *Электрохимия органических соединений в начале XXI века.* — 2008. М.: „Компания Спутник”. — 2008. — С. 496–537.
58. *MacDiarmid A., Epstein A.* Secondary doping polyaniline // *Synth. Met.* — 1995. — Vol. 69. — P. 85–92.
59. *Kim E., Lee M., Lee M.-H., Rhee S.B.* Liquid crystalline assemblies from self-doped polyanilines // *Synth. Met.* — 1995. — Vol. 69. — P. 101–104.
60. *Wang X.-H., Li J., Wang L.-X., Jing X.-B., Wang F.-S.* Structure and properties of self-doped polyaniline // *Synth. Met.* — 1995. — Vol. 69. — P. 147–148.
61. *Kumar R. M., Mascetti G., Paddeu S., Maccioni E., Nicolini C.* Optical structural and fluorescence microscopic studies on reduced form of polyaniline: The leucoemeraldine base // *Synth. Met.* — 1997. — Vol. 89. — P. 63–69.
62. *Heeger A. J.* Semiconducting and metallic polymers: the fourth generation of polymeric materials // *Synth. Met.* — 2002. — Vol. 125. — P. 23–42.
63. *Tsotcheva D., Tsanov T., Terlemezyan L., Vassilev S.* Structural investigations of polyaniline prepared in the presence of dodecylbenzenesulfonic acid // *J. Therm. Anal. Cal.* — 2001. — Vol. 63. — P. 133–141.
64. *Kahol P.K., Kumar K.K.S., Geetha S., Trivedi D.C.* Effect of dopants on electron localization length in polyaniline // *Synth. Met.* — 2003. — Vol. 139. — P. 191–200.
65. *Jayakannan M., Anilkumar P., Sanju A.* Synthesis and characterization of new azobenzene-sulfonic acids doped conducting polyaniline // *Euro. Polym. J.* — 2006. — Vol. 42. — P. 2631.

66. *Ameen S., Ali V., Zulfequar M., Haq M., Husain M.* Electrical conductivity and dielectric properties of sulfamic acid doped polyaniline // *Curr. Appl. Phys.* — 2007. — Vol. 7. — P. 215–219.
67. *Zhang L., Peng H., Sui J., Kilmartin P.A., Travas-Sejdic J.* Polyaniline nanotubes doped with polymeric acids // *Curr. Appl. Phys.* — 2008. — Vol. 8. — P. 312–315.
68. *Ryu K. S., Moon B. W., Joo J., Chang S. H.* Characterization of highly conducting lithium salt doped polyaniline films prepared from polymer solution // *Polymer.* — 2001. — Vol. 42. — P. 9355–9360.
69. *Kazim S., Ali V., M. Zulfequar M., Haq M.M., Husain M.* Electrical, thermal and spectroscopic studies of Te doped polyaniline // *Current Appl. Phys.* — 2007. — Vol. 7. — P. 68–75.
70. *Koul S., Dhawan S. K., Chandra R.* Compensated sulphonated polyaniline-correlation of processibility and crystalline structure // *Synth. Met.* — 2001. — Vol. 124. — P. 295–299.
71. *Malinauskas A.* Self-doped polyanilines // *J. Power Sources.* — 2004. — Vol. 126. — P. 214–220.
72. *Luthra M., Singh R., Gupta S.K., Mansingh A.* Mechanism of dc conduction in polyaniline doped with sulfuric acid // *Curr. Appl. Phys.* — 2003. — Vol. 3. — P. 219–222.
73. *Lim H.Y., Jeong S.K., Oh E.J., Park Y.W., Ryu K.S., Yo C.H.* Preparation and properties of fullerene doped polyaniline // *Synth. Met.* — 1995. — Vol. 70. — P. 1463–1464.
74. *Quadrat O., Stejskal J., Kratochvil P., Klason C., McQueen D., Kubat J., Sana P.* Electrical properties of polyaniline suspensions // *Synth. Met.* — 1998. — Vol. 97. — P. 37–42.
75. *Passiniemi P.* Simple method for determining water diffusion coefficient in conducting polymers // *Synth. Met.* — 1995. — Vol. 69. — P. 685–686.

## SUMMARY

**Mykhaylo YATSYSHYN, Eugen KOVAL'CHUK**

### **POLYANILINE: CHEMICAL SYNTHESIS, MECHANISM OF REACTIONS, STRUCTURE AND PROPERTIES, DOPING.**

*Ivan Franko National University of Lviv,  
Kyryla & Mefodiya Str., 6, UA-79005 Lviv, Ukraine  
e-mail: m\_yatsyshyn@franko.lviv.ua*

The short review on the chemical synthesis of polyaniline (PAN) is carried out. The mechanism of oxidative condensation of aniline, structure and properties of polymer and also its doping are considered.

Key words: electroconduction polymers, polyaniline, chemical synthesis, mechanism reactions, structure, properties, doping

Надійшла 03.10.2008  
Після доопрацювання 23.10.2008  
Прийнята до друку 21.11.2008