

К 80-ЛЕТИЮ СО ДНЯ РОЖДЕНИЯ
А.Б. ЗЕЗИНА

УДК 541(64+49):542.954

ИНТЕРПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ПОИАНИЛИНА
И СУЛЬФИРОВАННОГО ПОЛИФЕНИЛЕНОКСИДА

© 2019 г. А. В. Кубарьков^а, П. И. Туркина^а, А. С. Шепелева^а, О. А. Пышкина^{а,*},
Ю. А. Захарова^а, В. Г. Сергеев^а

^а Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова. Химический факультет
119992 Москва, Ленинские горы, Россия

*e-mail: pyshkina@genebee.msu.ru

Поступила в редакцию 04.07.2019 г.

После доработки 23.07.2019 г.

Принята к публикации 09.08.2019 г.

Впервые изучена окислительная полимеризация анилина в присутствии сульфированного поли(2,6-диметил-1,4-фениленоксида), приводящая к образованию интерполиэлектролитных комплексов полианилин–сульфированный поли(2,6-диметил-1,4-фениленоксид), в которых полианилин находится в протонированной форме (в форме соли эмеральдина). Установлено, что комплексы полианилин–сульфированный поли(2,6-диметил-1,4-фениленоксид) в зависимости от их состава обладают либо только протонной проводимостью от 0.015 до 0.1 См/см, либо смешанной электронно-протонной проводимостью (10^{-6} См/см электронная проводимость и 0.015 См/см протонная проводимость), либо только электронной проводимостью (до 10^{-2} См/см).

DOI: 10.1134/S2308113919060081

ВВЕДЕНИЕ

Интерполиэлектролитные комплексы (ИПЭК), образующиеся в результате взаимодействия двух противоположно заряженных полиэлектролитов в водных растворах, к настоящему времени изучены довольно подробно [1–5]. В зависимости от соотношения компонентов и их молекулярной массы образуются водорастворимые нестехиометричные комплексы за счет избыточных заряженных групп на лиофилизирующем полиэлектролите и водонерастворимые стехиометричные ИПЭК. Вторые представляют собой слабо набухающие в воде частицы с большим содержанием ионных связей между противоположно заряженными группами образующих их полиэлектролитов [2].

В зависимости от области применения ИПЭК (мембраны для переработки, нанофильтрации и топливных элементов [6]) им придают требуемые свойства при подборе исходных компонентов, способа получения и соотношения компонентов в составе комплекса.

В отличие от традиционного способа получения ИПЭК смешением двух компонентов в водном растворе альтернативные способы получения ИПЭК, такие как матричная полимеризация мономера одного из компонентов ИПЭК в растворе другого противоположно заряженного ПЭ, характеризуется рядом преимуществ. Например,

матричной полимеризацией можно получить ИПЭК, которые нельзя получить простым смешением исходных компонентов в водном растворе из-за нерастворимости одного из них [7].

Полианилин (ПАНИ), который является представителем класса проводящих (сопряженных) полимеров, можно отнести к полиэлектролитам, поскольку он является поликатионом, который не растворяется ни в воде, ни в большинстве органических и неорганических растворителей. Матричная полимеризация анилина в растворах полисульфофосфорной кислоты позволяет получать стабильные дисперсии комплексов ПАНИ–полисульфофосфорной кислоты в воде, из которых могут быть получены электропроводящие покрытия. ПАНИ – единственный представитель класса проводящих полимеров, обладающих не только электронной, но и ионной проводимостью, а материалы со смешанной проводимостью в настоящее время чрезвычайно востребованы вследствие возможности их применения в ряде электрохимических устройств [8–11]. Однако ионная проводимость ПАНИ невысока (1×10^{-4} См/см) [12], поэтому в настоящей работе в качестве матрицы был выбран частично сульфированный поли(2,6-диметил-1,4-фениленоксид) (СПФО), который вследствие его высокой протонной проводимости, достигающей величины 0.1 См/см [13, 14], считается

одним из наиболее перспективных материалов для протонпроводящих мембран [15–18].

Можно ожидать, что свойства образующихся в результате матричной полимеризации анилина (АНИ) в растворе СПФО интерполиэлектролитных комплексов будут определяться их составом по аналогии с традиционными комплексами двух растворимых противоположно заряженных полиэлектролитов [1–5]. Заметим, что в литературе описано использование СПФО в качестве матрицы для получения полипиррола [19, 20] и поли(3,4-этилендиокситиофена) [11], в то время как для синтеза ПАНИ в качестве матрицы использовали полисульфо кислоты другого химического строения, например, полистиролсульфо кислоту и перфторированные полисульфо кислоты [7, 21]. Таким образом, матричная полимеризация анилина в присутствии СПФО и комплексы ПАНИ–СПФО к настоящему моменту в литературе не описаны.

В настоящей работе изучена полимеризация анилина в присутствии СПФО и исследованы физико-химические свойства комплексов ПАНИ–СПФО.

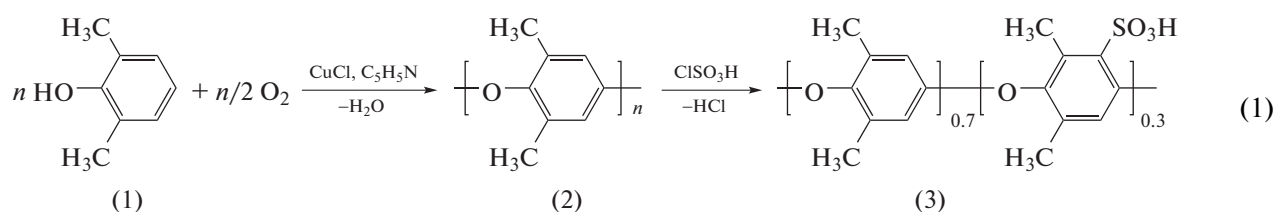
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реагенты и растворители

2,6-диметилфенол (“Sigma-Aldrich”) перекристаллизовывали из *n*-гексана. Пиридин (“Sigma-Aldrich”), сульфат магния (“Реахим”, Россия), хлорсульфовую кислоту (“Fluka”), анилин гидроксид (“Sigma-Aldrich”) и персульфат аммония (“Sigma-Aldrich”) использовали без дополнительной очистки. Хлорид меди (I) (“Химмед”, Россия) перекристаллизовывали из концентрированной соляной кислоты. В качестве растворителей использовали хлористый бензол, метанол, бензол, хлороформ, изопропанол (х.ч., “Химмед”, Россия) и бидистиллированную воду.

Получение сульфированного полифениленоксида

Сульфированный полифениленоксид получали полимеризацией 2,6-диметилфенола с последующим сульфированием полученного поли(2,6-диметил-1,4-фениленоксида) (ПФО).



Полимеризация 2,6-диметилфенола. ПФО (соединение 2 на схеме (1)) синтезировали по методике, основанной на работе [22]. Для получения комплекса меди (I) с пиридином, служащего катализатором полимеризации, хлорид меди (I) (18.6 мг), пиридин (1.51 мл) и безводный сульфат магния (0.75 г) растворяли в 21 мл хлористого бензола при интенсивном перемешивании в течение 1 ч с хлоркальциевой трубкой. Затем к раствору катализатора добавляли раствор 2,6-диметилфенола (0.916 г в 15 мл хлористого бензола). Реакционную смесь перемешивали еще в течение 90 мин, продувая воздухом. Для деактивации катализатора в смесь добавляли 100 мл метанола, содержащего 1 об. % концентрированной соляной кислоты. Осадок ПФО отфильтровывали, растворяли в 30 мл бензола, повторно осаждали в 120 мл подкисленного метанола и сушили при 75°C в течение 24 ч. Выход ПФО составил 0.733 г (80%). Характеристическая вязкость ПФО, измеренная на вискозиметре Уббелюде в хлороформе при 22°C, составила 0.32 дл/г. Средневязкостная молекулярная масса ПФО, рассчитанная с использованием уравнения Марка–Куна–Хаувинка, состави-

ла 2.6×10^4 (параметры $K = 0.0483$ и $a = 0.64 \pm 0.02$ для ПФО в хлороформе взяты из работы [22]).

Сульфирование ПФО. Сульфирование ПФО осуществляли хлорсульфоновой кислотой в хлороформе, как описано в работе [23]. Данные ИК-спектроскопии, а именно появление характеристических полос поглощения сульфогрупп при 1063 см^{-1} (симметричные валентные колебания S=O в сульфогруппах) и 671 см^{-1} (валентные колебания C–S) [22, 24] подтверждают получение СПФО (продукт 3 на схеме (1)).

По данным элементного анализа, СПФО содержит 63.50% С, 6.32% S и 5.69% Н, что соответствует степени сульфирования СПФО 30%, определенной как мольное отношение количества сульфогрупп к общему количеству звеньев.

Ионообменную емкость СПФО (ИОЕ, ммоль/г) определяли методом обратного титрования, как описано в работе [25]. Степень сульфирования СПФО, рассчитанная на основании данных по ионообменной емкости (2.2 ммоль/г) как $\frac{12\text{ИОЕ}}{100 - 8\text{ИОЕ}}$, составила 32%, что находится в

хорошем соответствии со степенью сульфирования, найденной из данных элементного анализа.

Изучение полимеризации АНИ в растворе СПФО

При изучении влияния матрицы на полимеризацию АНИ полимеризацию вели при постоянной концентрации АНИ (2.5 ммоль/л), варьируя мольную концентрацию СПФО в диапазоне 0–12.5 ммоль/л, соответственно концентрация сульфогрупп составляла от 0 до 3.75 ммоль/л. Анилин гидрохлорид (23.4 мг) растворяли в 0.5 мл водного раствора изопропанола (80 об. %). Рассчитанное количество СПФО растворяли в 2 мл, а персульфат аммония (15.5 мг) в 1 мл смешанного растворителя. К раствору СПФО (2 мл) при перемешивании добавляли 0.015 мл раствора АНИ, 0.05 мл концентрированной соляной кислоты и 0.1 мл раствора персульфата аммония. Мольное соотношение окислителя (персульфата аммония) к анилину составляло 1.25.

Реакционную смесь перемешивали и оставляли на 24 ч. Если в реакционной среде не наблюдали фазового разделения, то продукт реакции выделяли из дисперсии путем испарения растворителя. Если образовывался осадок, то продукт выделяли центрифугированием в течение 10 мин при скорости вращения 14100 об/мин. В обоих случаях продукты промывали дистиллированной водой и сушили в вакууме при 40°C в течение 16 ч при 50 мбар.

Количественную оценку состава комплекса проводили методом элементного анализа, по данным которого нерастворимый комплекс ПАНИ–СПФО, полученный при концентрации анилина 2.5 ммоль/л и концентрации SO_3^- 1.5 ммоль/л (N : S = 1.67), содержит 6.81% S и 4.01% N, что соответствует мольному отношению N : S = 1.36. Незначительный избыток содержания серы свидетельствует о том, что полученный комплекс обогащен СПФО по сравнению с исходной реакционной средой. Однако мы считали, что состав конечного комплекса примерно совпадает с составом исходной полимеризационной смеси. Состав комплексов ПАНИ–СПФО Θ рассчитывали в виде мольного соотношения заряженных групп ПАНИ и СПФО: $\Theta = [\text{N}^+] : [\text{SO}_3^-]$, где $[\text{N}^+]$ – концентрация заряженных иминогрупп ПАНИ, $[\text{SO}_3^-]$ – концентрация сульфогрупп СПФО. Считая, что $[\text{ПАНИ}] = [\text{АНИ}]$, и в молекуле полианилина, находящейся в форме эмеральдина, заряжена положительно примерно половина атомов азота [26], тогда $[\text{N}^+] = 0.5 \times [\text{АНИ}]$. С учетом экспериментально определенной степени сульфирования СПФО (30%), $[\text{SO}_3^-] = 0.3 \times [\text{СПФО}]$.

Получение пленок ПАНИ–СПФО

Для получения пленок полимеризацию проводили при более высокой и фиксированной концентрации СПФО, составляющей 0.1 моль/л, варьируя концентрацию АНИ от 0.0015 до 0.02 моль/л.

Для этого к 9.5 мл 0.11 М раствора СПФО в 80 об. % водном изопропаноле добавляли раствор требуемого количества АНИ в 0.5 мл воды, после чего добавляли раствор рассчитанного количества персульфата аммония в 0.2 мл воды. Состав комплексов Θ , оцененный по составу реакционной смеси, варьировали от 0.025 до 0.33.

Реакционную смесь перемешивали и оставляли на 24 ч. Из полученных дисперсий получали пленки методом полива на поверхность силикатного стекла. Пленки промывали деионизированной водой и сушили в вакууме при 40°C в течение 16 ч при 50 мбар.

Методы исследования

Электронные спектры регистрировали на спектрофотометре “Helios α ” (“Thermo Fisher Scientific”). ИК-спектр пленки СПФО регистрировали на спектрометре “Nicolett IR200” (“Thermo Electron”) с использованием приставки нарушенного полного внутреннего отражения, снабженной кристаллом ZnSe.

Элементный анализ проводили на приборе “Carlo Erba 1106” (Италия).

Протонную проводимость пленок измеряли в продольном направлении методом электрохимической импедансной спектроскопии. Перед экспериментом пленки выдерживали в дистиллированной воде в течение 16 ч. Регистрацию импедансных спектров проводили в двухэлектродной ячейке [27, 28] в дистиллированной воде на приборе SP-300 (“Bio-Logic SAS”, Франция) в диапазоне частот 7 МГц–10 Гц и амплитуде 10 мВ. Результаты обрабатывали аппроксимацией высокочастотной части спектра полуокружностью. Значения протонной проводимости рассчитывали по формуле $\sigma = \frac{L}{Rdb}$, где L – расстояние между электродами (1.25 см), R – диаметр полуокружности, d – толщина пленки, b – ширина пленки [27, 28].

Электронную проводимость определяли стандартным четырехзондовым методом на приборе “Loresta-GP MCP-T610” (“Mitsubishi Chem. Corp.”, Япония). Электронную проводимость пленкообразующих комплексов ПАНИ–СПФО измеряли непосредственно с пленок, а электронную проводимость комплексов, не образующих пленки, – с образцов, пресованных в таблетки при давлении 150 кг см⁻².

Для определения набухания пленки, высушенные в вакууме и взвешенные, выдерживали в дистиллированной воде в течение 16 ч. Избыток

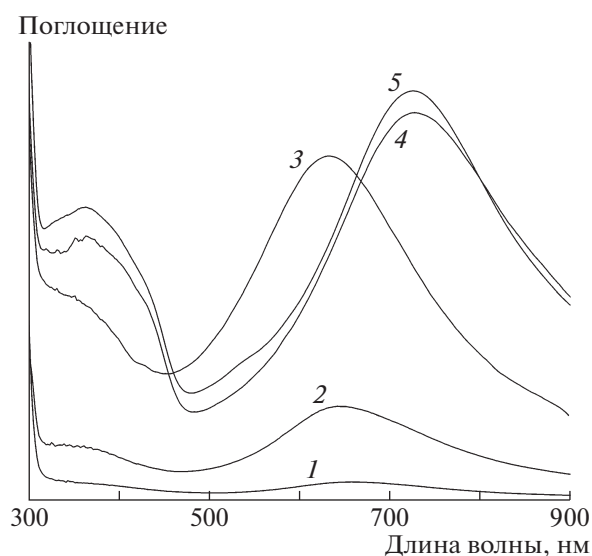


Рис. 1. Электронные спектры полимеризационной смеси, содержащей АНИ, СПФО и окислитель, зарегистрированные через 20 (1), 35 (2), 50 (3), 55 мин (4) и 24 ч (5) после добавления окислителя. $\Theta = 0.83$.

растворителя с поверхности пленки удаляли фильтровальной бумагой и быстро взвешивали. Степень набухания φ рассчитывали в виде относительного изменения массы пленок при набухании [29]: $\varphi = \frac{m - m_0}{m_0} \times 100\%$, где m_0 – масса высушенной пленки, m – масса набухшей пленки.

Все эксперименты и измерения проводили при комнатной температуре, если это не оговорено особо.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

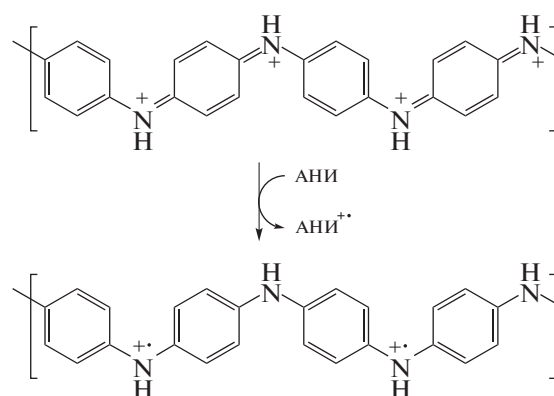
Влияние СПФО на полимеризацию анилина

Полимеризацию АНИ в растворе СПФО осуществляли в смешанном растворителе изопропанол–вода, поскольку в воде СПФО не растворяется. Для определения влияния СПФО на процесс полимеризации в реакционную среду вводили разное количество СПФО, при этом концентрация АНИ была постоянна и составляла 2.5 ммоль/л.

При недостатке анилина, т.е. при $\Theta = [N^+] : [SO_3^-] \leq 0.83$ полимеризация приводит к образованию устойчивых темно-зеленых дисперсий ПАНИ–СПФО. На рис. 1 представлены электронные спектры полимеризационной смеси, зарегистрированные в различные интервалы времени.

Поскольку исходные растворы СПФО и АНИ, а также их смесь в отсутствие окислителя являются прозрачными и бесцветными, то и исходный спектр полимеризационной смеси, зарегистри-

рованный сразу после добавления персульфата аммония (не показан), не содержит полос поглощения в видимой области спектра. Через 20 минут после введения персульфата аммония в спектре появляются полосы поглощения при 360 и 635 нм, относящиеся к экситонам в хиноидных структурах ПАНИ и $\pi-\pi^*$ электронным переходам в бензольных кольцах, соответственно [30, 31], что свидетельствует о начале полимеризации АНИ. Возрастание интенсивности полос поглощения при 360 и 635 нм в ходе полимеризации указывает на увеличение количества образующегося продукта по мере полимеризации. На финальной стадии полимеризации полоса при 635 нм претерпевает красный сдвиг до 728 нм, а также появляется полоса поглощения при 420 нм. Полоса при 420 нм соответствует поглощению катион-радикалов (поляронов) в цепях допированного полианилина. Аналогичные изменения в спектрах поглощения происходят при полимеризации анилина в присутствии других полисульфофокислот [32]. Такие изменения спектров связаны с восстановлением хинондииминных фрагментов в цепях ПАНИ оставшимся мономером анилина и характерны при образовании протонированной соли эмеральдина:



Полианилин не растворяется и не диспергируется в водно-спиртовой смеси, поэтому образование устойчивых окрашенных за счет ПАНИ продуктов полимеризации, наблюдаемое в недостатке мономера при $\Theta \leq 0.83$, связано с образованием нестехиометричных интерполиэлектролитных комплексов ПАНИ–СПФО (рис. 2). Растворимость таким комплексам придает лиофилизирующий компонент, находящийся в избытке [2]. В данном случае в качестве лиофилизирующего компонента может выступать только СПФО, поскольку ПАНИ растворимостью не обладает. Более того, ранее было показано, что в отличие от “традиционных” интерполиэлектролитных комплексов, обладающих растворимостью при определенных составах смеси [2], комплексы ПАНИ с противоположно заряженными полиэлектролитами (полисульфофокислотами) образуют стабильные дисперсии, что определяется особыми свой-

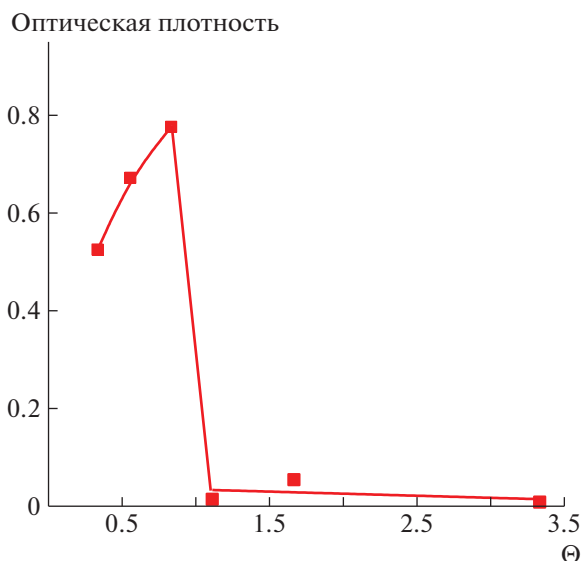


Рис. 2. Зависимость оптической плотности дисперсий или надосадочных жидкостей, полученных после полимеризации АНИ в присутствии СПФО, от Θ . $\lambda = 750$ нм, [АНИ] = 2.5 ммоль/л, [персульфат аммония] = 3.12 ммоль/л, [HCl] = 0.2 моль/л.

ствами полианилина, который даже в составе интерполиэлектродитных комплексов представляет собой коллоидные частицы [33].

Увеличение $\Theta \geq 1.1$ приводит к формированию нестабильных темно-зеленых дисперсий, через несколько часов после введения окислителя претерпевающих фазовое разделение на осадок темно-зеленого цвета и бесцветную прозрачную надосадочную жидкость, которая по данным электронной спектроскопии не содержит ПАНИ.

Действительно, как видно на рис. 2, до $\Theta = 0.83$ включительно оптическая плотность дисперсий комплексов ПАНИ–СПФО находится в интервале от 0.5 до приблизительно 0.8 о.е. При увеличении $\Theta > 0.83$ оптическая плотность надосадочной жидкости близка к нулю, что указывает на образование водонерастворимых комплексов ПАНИ–СПФО.

Несмотря на то, что до $\Theta = 0.83$ включительно комплексы ПАНИ–СПФО формируют стабильные водные дисперсии, в интервале $0.33 < \Theta < 0.83$ пленки из них получить не удастся. Пленкообразующими свойствами обладают только комплексы, содержащие значительный недостаток ПАНИ ($\Theta \leq 0.33$). Заметим, что пленки, полученные из растворов комплексов с $\Theta \leq 0.33$, отличались равномерностью окраски и достаточной механической прочностью, а также гибкостью, позволяющими изучить их физико-химические свойства.

Предполагаемое строение комплекса ПАНИ–СПФО приведено ниже.

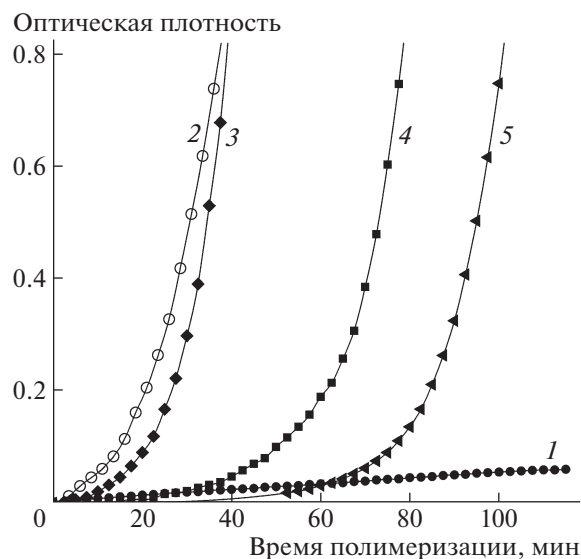
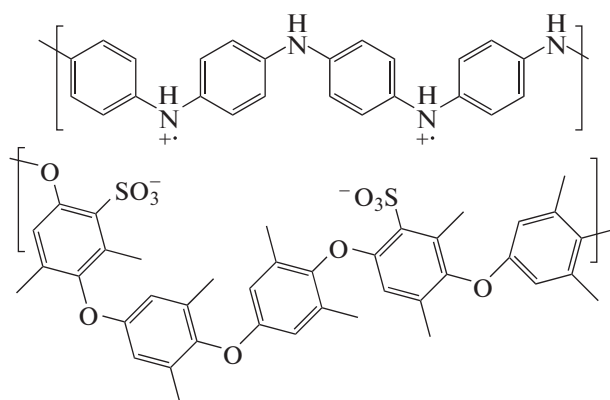


Рис. 3. Зависимость оптической плотности полимеризационных смесей в отсутствие (1) и в присутствии СПФО (2–5). $\Theta = 1.1$ (2), 0.83 (3), 0.48 (4) и 0.33 (5); $\lambda = 650$ нм; [АНИ] = 2.5 ммоль/л; [персульфат аммония] = 3.12 ммоль/л; [HCl] = 0.2 моль/л.



Поскольку на начальных стадиях полимеризации реакционная среда сохраняет фазовую однородность даже при $\Theta = 1.1$, влияние состава Θ на особенности протекания полимеризации АНИ изучали методом спектрофотометрии (рис. 3).

Как видно на рис. 3 (кривая 1), в отсутствие матрицы в течение 2 ч после добавления окислителя поглощение в видимой области спектра отсутствует. Введение матрицы СПФО в полимеризационную среду ускоряет образование ПАНИ, причем при $\Theta = 1.1$, т.е. при практически стехиометричном соотношении заряженных групп ПАНИ и СПФО, период индукции уменьшается до нескольких минут (рис. 2 кривая 2). Аналогичный матричный эффект наблюдали при полимеризации АНИ в присутствии полисульфоуксусной кислоты [21].

Представленные кривые свидетельствуют о том, что полимеризация характеризуется наличием индукционного периода, после которого резко

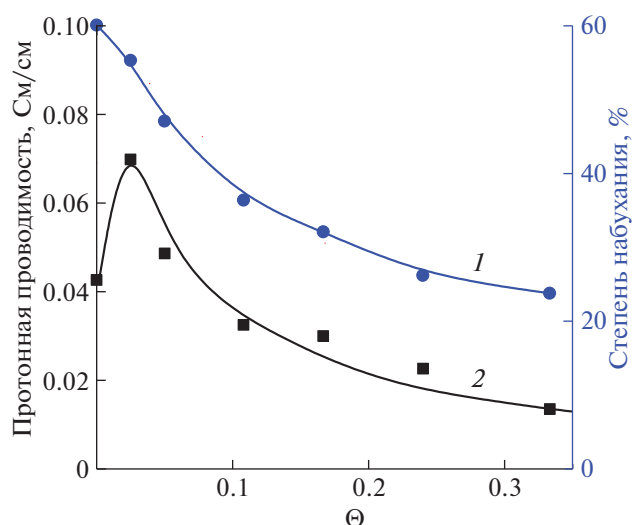


Рис. 4. Зависимость степени набухания (1) и протонной проводимости (2) пленок ПАНИ–СПФО от $\Theta = [N^+] : [SO_3^-]$.

возрастает оптическая плотность. Индукционный период полимеризации анилина связан с медленной стадией образования и накопления димера анилина [26].

Однако уменьшение Θ , а именно уменьшение отношения концентрации АНИ к концентрации СПФО, приводит к увеличению периода индукции (рис. 3, кривые 3–5). Из литературных данных известно, что при полимеризации АНИ в водном растворе в отсутствие матрицы величина индукционного периода очень сильно зависит от его концентрации в растворе [34], при этом чем ниже концентрация АНИ в растворе, тем больше период индукции. Можно предполагать, что в присутствии матрицы величина индукционного периода полимеризации АНИ зависит не только от общей концентрации АНИ в растворе, но и от его локальной концентрации в клубках матрицы. Так, уменьшение отношения концентрации АНИ к концентрации СПФО приводит к локальному обеднению клубков матрицы молекулами мономера, что в свою очередь способствует возрастанию периода индукции полимеризации АНИ.

Таким образом, окислительная полимеризация анилина в смешанном растворителе изопропанол–вода в присутствии СПФО протекает по матричному механизму и сопровождается существенным уменьшением индукционного периода полимеризации анилина.

Полианилин в составе комплексов находится в протонированной форме эмеральдина. При этом, несмотря на не совсем традиционный способ получения таких комплексов, фазовое состояние полученных интерполиэлектролитных комплексов ПАНИ–СПФО определяется составом исходной реакционной смеси: в недостатке ПАНИ

вплоть до $\Theta = 0.83$ комплексы представляют собой устойчивые дисперсии, а при снижении содержания СПФО комплексы являются нерастворимыми.

Свойства комплексов ПАНИ–СПФО, диспергируемых в водно-спиртовой среде ($\Theta \leq 0.33$)

Одна из важнейших характеристик пленок – водопоглощение, поскольку слишком большое набухание может приводить к ухудшению эксплуатационных свойств пленок, таких как изменение геометрических размеров и снижение селективности транспорта ионов [15]. Известно, что степень сульфирования существенно влияет на водопоглощение СПФО [15, 25]. Действительно, водопоглощение пленок СПФО, полученных в данной работе, составляло 60.1% (рис. 4), в то время как водопоглощение несulfированного ПФО составляло 0.2%.

Так как оба компонента, образующие комплекс, обладают протонной проводимостью, на рис. 4 представлена зависимость протонной проводимости пленок ПАНИ–СПФО от их состава Θ . Протонная проводимость пленки, полученной из исходного СПФО, составила 0.042 См/см, что находится в соответствии с данными для СПФО с близкой степенью сульфирования [35]. Из рис. 4 следует, что введение ничтожного количества ПАНИ в состав композитной пленки ($\Theta = 0.025$) вызывает заметное (почти в 2 раза) увеличение протонной проводимости. Возрастание протонной проводимости комплекса протонпроводящей матрицы и электропроводящего полимера по сравнению с проводимостью самой матрицы встречается редко, однако его наблюдали ранее для комплекса ПАНИ с полисульфокатионом [7]. По-видимому, в таких комплексах ПАНИ, который сам по себе тоже является протонным проводником, выступает в роли “мостиков” между соседними ионными каналами, образованными клубками СПФО, и облегчает транспорт протонов. Однако при повышении Θ происходит уменьшение протонной проводимости пленок комплексов практически симпатно с уменьшением степени набухания (рис. 4) за счет исключения все большего количества сульфогрупп СПФО из цепочки ионного транспорта из-за образования солевых связей с ПАНИ [7].

Исследовали также электронную проводимость пленок, полученных из диспергируемых в водно-спиртовой среде комплексов ПАНИ–СПФО. Оказалось, что пленки только одного состава $\Theta = 0.33$ обладают электропроводностью порядка 10^{-6} См/см, и соответственно пленки только данного состава характеризуются смешанной протонно-электронной проводимостью. Пленки из комплексов, полученных при соста-

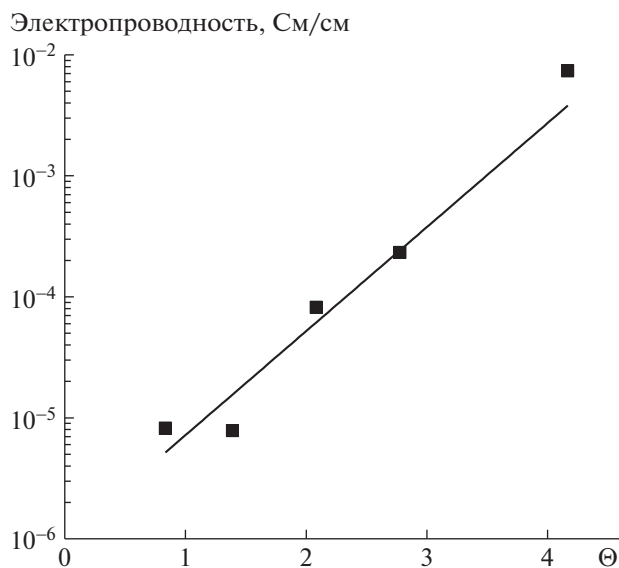


Рис. 5. Зависимость электропроводности комплексов ПАНИ–СПФО от их состава Θ .

вах, меньших $\Theta = 0.33$, не обладают электронной проводимостью.

*Свойства комплексов ПАНИ–СПФО,
не диспергируемых в водно-спиртовой среде
($\Theta > 0.83$)*

У интерполиэлектролитных комплексов, не образующих стабильные дисперсии в водно-спиртовой среде, имеется электропроводность, величина которой определяется их составом (рис. 5).

Как видно на рис. 5, комплексы, полученные при низком содержании анилина, являются практически изоляторами. При повышении Θ до 0.83 у комплексов наблюдается электронная проводимость, которая резко возрастает на 3 порядка приблизительно до 0.01 См/см при повышении Θ от 0.83 до 4.20.

Заметим, что получить пленки с одновременно варьируемой электронной и протонной проводимостью нам не удалось, так как пленкообразующими свойствами (и соответственно ионной проводимостью) характеризуются только комплексы, содержащие значительный избыток матрицы ($\Theta \leq 0.33$), а заметной электронной проводимостью – только комплексы с избытком ПАНИ ($\Theta \geq 0.33$). Пленки со смешанной электронно-ионной проводимостью образуются только при составе $\Theta = 0.33$.

Таким образом, интерполиэлектролитные комплексы ПАНИ–СПФО в зависимости от их состава могут обладать только протонной проводимостью ($\Theta < 0.33$), смешанной электронно-ионной проводимостью ($\Theta = 0.33$) или только электронной проводимостью ($\Theta > 0.33$), величина

на которой определяется содержанием ПАНИ в составе пленки.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При исследовании влияния СПФО на процесс полимеризации анилина показано, что фазовое состояние продукта полимеризации определяется заряд-зарядовым соотношением компонентов в исходной реакционной смеси. При $\Theta = [N^+] : [SO_3^-] \leq 0.83$ образуются устойчивые дисперсии нестехиометричных интерполиэлектролитных комплексов ПАНИ–СПФО, стабилизированные избыточным отрицательным зарядом СПФО, при $\Theta \geq 0.83$ продуктом реакции являются не диспергирующиеся в воде и в органических растворителях комплексы. Во всех случаях ПАНИ в составе комплексов находится в форме эмеральдина. Интерполиэлектролитные комплексы ПАНИ–СПФО в зависимости от их состава могут обладать только протонной проводимостью ($\Theta < 0.33$), смешанной электронно-протонной проводимостью ($\Theta = 0.33$) или только электронной проводимостью ($\Theta > 0.33$).

Работа выполнена в рамках проекта “Современные проблемы химии и физикохимии высокомолекулярных соединений” (Госбюджет, номер АААА-А16-116031050014-6).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kabanov V.A., Zezin A.B. // Pure Appl. Chem. 1984. V. 56. P. 343.
2. Kabanov V.A. // Uspekhi Khimii. 2005. V. 74. № 1. P. 5.
3. Izumrudov V.A., Mussabayeva B.Kh., Murzagulova K.B. // Russ. Chem. Rev. 2018. V. 87. № 2. P. 192.
4. Kudaibergenov S.E., Nuraje N. // Polymers. 2018. V. 10. № 10. P. 1146.
5. Philipp B., Dautzenberg H., Linow K.J., Koetz J., Dawydoff W. // Prog. Polym. Sci. 1989. V. 14. P. 91.
6. Zhao Q., An Q., Ji Y., Qian J. // J. Membr. Sci. V. 379. № 1–2. P. 19.
7. Boeva Z., Sergeev V. // RSC Adv. 2014. V. 4. № 100. P. 56677.
8. Leo A., Liu S., da Costa J.C.D. // Int. J. Greenh. Gas Con. 2009. V. 3. № 4. P. 357.
9. McFarlane S.L., Day B.A., McEleney K., Freund M.S., Lewis N.S. // Energy Environ. Sci. 2011. V. 4. № 5. P. 1700.
10. Javier A.E., Patel S.N., Hallinan D.T., Srinivasan V., Balsara N.P. // Angew. Chem. Int. Ed. 2011. V. 50. № 42. P. 9848.
11. Liu J., Davis N.R., Liu D.S., Hammond P.T. // J. Mater. Chem. 2012. V. 22. № 31. P. 15534.
12. Pinto N.J., Shah P.D., Kahol P.K., MacCormic B.J. // Phys. Rev. B. 1996. V. 53. № 16. P. 10690.
13. Argun A.A., Ashcraft J.N., Hammond P.T. // Adv. Mater. 2008. V. 20. № 8. P. 1539.

14. *Wu D., Fu R., Xu T., Wu L., Yang W.* // J. Membr. Sci. 2008. V. 310. № 1–2. P. 522.
15. *Yang S., Gong C., Guan R., Zou H., Dai H.* // Polym. Adv. Technol. 2006. V. 17. № 5. P. 360.
16. *Xu T., Wu D., Wu L.* // Prog. Polym. Sci. 2008. V. 33. № 9. P. 894.
17. *Yun S.-H., Woo J.-J., Seo S.-J., Wu L., Wu D., Xu T., Moon S.-H.* // J. Membr. Sci. 2011. V. 367. № 1–2. P. 296.
18. *Petreatu I., Ebrasu D., Sisu C., Varlam M.* // J. Therm. Anal. Calorim. 2012. V. 110. № 1. P. 335.
19. *Lee W.-J., Jung H.-R., Kim C., Lee M.S., Kim J.-H., Yang K.S.* // Synth. Met. 2004. V. 143. № 1. P. 59.
20. *Andreeva D.V., Pientka Z., Brozová L., Bleha M., Polotskaya G.A., Elyashevich G.K.* // Thin Solid Films. 2002. V. 406. № 1. P. 54.
21. *Boyeva Zh.A., Pyshkina O.A., Lezov A.A., Polushina G.E., Lezov A.V., Sergeyev V.G.* // Polymer Science C. 2010. V. 52. № 1. P. 35.
22. *Huang R.Y.M., Kim J.J.* // J. Appl. Polym. Sci. 1984. V. 29. № 12. P. 4017.
23. *Kubarkov A.V., Drozhzhin O.A., Karpushkin E.A., Stevenson K.J., Antipov E.V., Sergeyev V.G.* // Colloid Polym. Sci. 2019. V. 297. № 3. P. 475.
24. *Guan R., Gong C., Lu D., Zou H., Lu W.* // J. Appl. Polym. Sci. 2005. V. 98. № 3. P. 1244.
25. *Jung B., Kim B., Yang J.M.* // J. Membr. Sci. 2004. V. 245. № 1–2. P. 61–69.
26. *Stejskal J., Kratochvíl P., Jenkins A.D.* // Polymer. 1996. V. 37. № 2. P. 367.
27. *Li C., Liu J., Guan R., Zhang P., Zhang Q.* // J. Membr. Sci. 2007. V. 287. № 2. P. 180.
28. *Mikhailenko S.D., Guiver M.D., Kaliaguine S.* // Solid State Ionics. 2008. V. 179. № 17–18. P. 619.
29. *Yang S., Gong C., Guan R., Zou H., Dai H.* // Polym. Adv. Technol. 2006. V. 17. № 5. P. 360.
30. *Ghosh P., Chakrabarti A., Siddhanta S.K.* // Eur. Polym. J. 1999. V. 35. № 5. P. 803.
31. *Min Y., Xia Y., MacDiarmid A.G., Epstein A.J.* // Synth. Met. 1995. V. 69. № 1–3. P. 159.
32. *Chakraborty M., Mukherjee D.C., Mandal B.M.* // Langmuir. 2000. V. 16. № 6. P. 2482.
33. *Wessling B.* // Synth. Met. 2005. V. 152. № 1–3. P. 5.
34. *Tzou K., Gregory R.V.* // Synth. Met. 1992. V. 47. P. 267.
35. *Bouzek K., Moravcová S., Samec Z., Schauer J.* // J. Electrochem. Soc. 2003. V. 150. № 6. P. E329.