

**МОСКОВСКАЯ ГОСУДАРСТВЕННАЯ АКАДЕМИЯ ТОНКОЙ
ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ ИМ. М.В. ЛОМОНОСОВА**

На правах рукописи

ГУСЕВА МАРИНА АЛЕКСАНДРОВНА

**ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АНИЛИНА В ПРИСУТСТВИИ
ПОЛИМЕРНЫХ СУЛЬФОКИСЛОТ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА
ОБРАЗУЮЩЕГОСЯ ПОЛИАНИЛИНА**

Специальность: 02.00.06. – высокомолекулярные соединения

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук



МОСКВА, 2006

Работа выполнена в Московской государственной академии тонкой химической технологии им. М.В.Ломоносова на кафедре "Химия и технология высокомолекулярных соединений им. С.С.Медведева"

Научный руководитель:

доктор химических наук,
профессор
ТВЕРСКОЙ В.А.

Официальные оппоненты:

доктор химических наук,
профессор
ШАПИРО Б.И.
доктор химических наук,
МИСИН В.М.

Ведущая организация:

Федеральное Государственное Унитарное предприятие
Государственный Научный Центр Российской Федерации Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова – "НИФХИ им. Л.Я. Карпова"

Защита диссертации состоится "28" декабря 2006 г. в 15 часов на заседании Диссертационного Совета Д.212.120.04. в МИТХТ им. М.В.Ломоносова по адресу: 119571, Москва, проспект Вернадского, д.86, ауд. Т-410.

Отзывы на автореферат направлять по адресу:

119571, Москва, проспект Вернадского, д.86, МИТХТ им. М.В.Ломоносова

С диссертацией можно ознакомиться на сайте академии www.mitht.net в библиотеке по адресу: 119571, Москва, проспект Вернадского, д.86, МИТХТ им. М.В.Ломоносова

Автореферат разослан "28" ноября 2006 г.

Ученый секретарь

Диссертационного совета Д.212.120.04.

доктор химических наук, профессор

 Грицкова И.А.

Актуальность работы: Одним из актуальных направлений развития химии и физики высокомолекулярных соединений последних десятилетий являются исследования в области проводящих полимеров, в которых сочетается комплекс необычных физико-химических свойств, обуславливающих широкие возможности их применения. Среди этих полимеров одним из наиболее перспективных является полианилин. В настоящее время этот полимер занимает лидирующее положение по числу публикаций, связанных как с исследованием его структуры и свойств, так и возможностями практического применения в качестве электропроводящих и противокоррозионных пленочных покрытий, различного типа электрохромных и электролюминесцентных устройств и других электронных приборов. Интерес исследователей к полимеризации анилина, нейтрализованного полимерными кислотами, обусловлен возможностью получения таким способом материалов, сочетающих специфические электрофизические и оптические свойства полианилина с механическими свойствами полимерных материалов.

Цель работы: Изучение полимеризации анилина при его протонировании полиамидами, содержащими сульфокислотные группы, и электронной структуры образующегося полианилина как материала со специфическими физико-механическими свойствами.

Научная новизна:

- изучена полимеризация анилина при его протонировании полиамидами различной структуры, содержащими сульфокислотные группы, и показано влияние структуры полиамида на кинетику полимеризации анилина и электронную структуру образующегося полианилина;

- на основании анализа электронных спектров поглощения в процессе полимеризации анилина сделан вывод о том, что образующийся полианилин имеет лабильную гетероблочную электронную структуру;

- установлено образование интерполимерного комплекса с переносом заряда между π -электронодонорными и π -электроноакцепторными фрагментами макромолекул полианилина и полиамидов;

- показано, что в зависимости от структуры полиамида возможно образование комплексов полиамидов, содержащих сульфокислотные группы, с полианилином двунитевой и гребнеобразной структуры.

Практическая значимость: Пленкообразующие свойства синтезированных полианилинов позволяют их использовать в качестве

перспективных материалов электропроводящих и противокоррозионных пленочных покрытий, различного типа электрохромных, электролюминесцентных, оптоэлектронных устройств и других электронных приборов. Кроме того, они могут быть использованы в качестве высокоселективных диффузионных слоев газоразделительных мембран для выделения кислорода из газовых смесей. Показана возможность использования интерполимерных комплексов полианилин-полиамид, содержащий сульфокислотные группы, как модификаторов кремнеземного сорбента для разделения смесей ДНК-РНК и ДНК-РНК-белок.

Автор защищает:

- возможность использования в синтезе полианилина ароматических полиамидов, содержащих сульфокислотные группы;
- влияние структуры полиамида на кинетику полимеризации анилина;
- влияние структуры полиамида на электронное строение полианилина;
- структуру интерполимерных комплексов полианилина с полиамидами, содержащими сульфокислотные группы;
- образование интерполимерных комплексов с переносом заряда π -электронодонорными и π -электроноакцепторными фрагментами макромолекул полианилина и полиамидов;
- возможность применения интерполимерных комплексов полианилина с полиамидами, содержащими сульфокислотные группы, как модификаторов сорбентов для разделения смесей ДНК-РНК и ДНК-РНК-белок.

Апробация работы: Результаты диссертационной работы докладывались на I научно-технической конференции молодых ученых “Наукоемкие химические технологии” (МИТХТ им. М.В.Ломоносова, г. Москва, 2005) и международных конференциях: “European polymer congress 2005” (МГУ, г. Москва, Россия, 2005); “The 207th Meeting of the Electrochemical Society” (Quebec City, Canada, 2005); Международной научно-технической конференции «Наука и образование - 2006» (МГТУ, г. Мурманск, 2006); “The International Workshop on Electrochemistry of Electroactive Materials” (Repino, Saint-Petersburg region, Russia, 2006); “The International Conference on Synthetic Metals” (Dublin, Ireland, 2006); XI Международной научно-технической конференции «Наукоемкие химические технологии - 2006», (г. Самара, Россия, 2006).

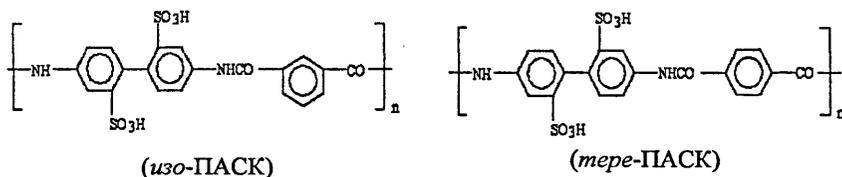
Публикации: По материалам диссертации опубликовано 2 статьи и 7 тезисов.

Объем и структура работы: Диссертация состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, результатов и их обсуждения и выводов. Работа изложена на 125 страницах, включая 45 рисунков и 4 таблицы, список литературы содержит 112 ссылок.

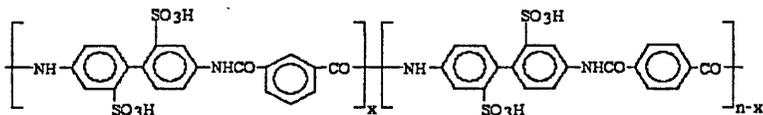
В литературном обзоре рассмотрены методы и механизм получения, химическая структура, электронное строение и электронные спектры полианилина, влияние природы протонирующих веществ на свойства полианилина и получение покрытий из него, а также производные полианилина.

Экспериментальная часть

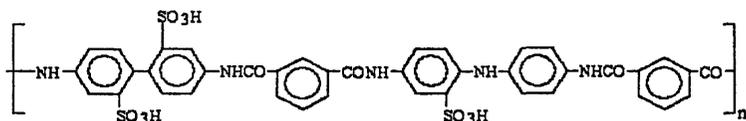
Использованные вещества и материалы. В работе использовались следующие полиамиды, содержащие сульфокислотные группы: поли-4,4'-(2,2'-дисульфокислота)дифениленизофталамид (*изо*-ПАСК) и поли-4,4'-(2,2'-дисульфокислота)дифенилентерефталамид (*тере*-ПАСК):



Поли-4,4'-(2,2'-дисульфокислота)дифениленизофталамид-со-4,4'-(2,2'-дисульфокислота)дифенилентерефталамид (СПАСК):



Поли-4,4'-(2,2'-дисульфокислота)дифениленизофталамид-со-4,4'-(2-сульфокислота)дифенилениминизофталамид (СПАМСК):



Вышеперечисленные водорастворимые полиамиды из Na⁺-формы переводили в H⁺-форму, пропуская водные растворы через ионообменную

колонку с катионитом КУ-2. Концентрацию функциональных групп поликислоты после обменной реакции определяли титрованием водным раствором NaOH. В табл. 1 приведены характеристики этих полимерных сульфокислот. Поли-2-акриламидо-2-метил-1-пропансульфокислота (ПАМПСК), "Aldrich", $M_w = 2 \times 10^6$, 15%-ный водный раствор, перед применением разбавляли до требуемой концентрации. Бензолсульфокислоту марки "ч" применяли без дополнительной очистки. Использовали водные растворы кислоты с требуемой концентрацией функциональных групп, которую определяли титрованием водным раствором NaOH. Анилин марки "хч" перегоняли под вакуумом в атмосфере азота, отбирали фракцию при температуре 82-84°C (20 мм рт. ст.), использовали свежеперегнанный продукт. В качестве окислителя применяли персульфат аммония (ПСА) без дополнительной очистки. Изопропиловый спирт марки "осч", 1,4-диоксан марки "чда", ацетон марки "хч" и другие вспомогательные вещества использовали без дополнительной очистки.

Таблица 1. Характеристика полиамидов.

Поликислота	Степень замещения Na ⁺ на H ⁺ , г-экв %	$\eta_{уд}^{(*)}$
<i>изо</i> -ПАСК-I	84,5	0,53
<i>изо</i> -ПАСК-II	78,3	0,53
<i>изо</i> -ПАСК-III	86	0,53
<i>изо</i> -ПАСК-IV	96	0,53
<i>изо</i> -ПАСК-V	25	0,44
<i>изо</i> -ПАСК-VI	41	0,44
<i>изо</i> -ПАСК-VII	60	0,44
<i>изо</i> -ПАСК-VIII	85,5	0,44
<i>тере</i> -ПАСК-I	89,3	0,59
<i>тере</i> -ПАСК-II	87,9	1,26
<i>тере</i> -ПАСК-III	80	1,26
<i>тере</i> -ПАСК-IV	93	1,26
СПАСК	88	0,44
СПАМСК	95	0,32

* 20°C, раствор в концентрированной H₂SO₄, концентрация 0,5 г/дл.

Методика синтеза. Химическую окислительную полимеризацию анилина в присутствии полимерных сульфокислот осуществляли при комнатной температуре. Порядок смешивания компонентов был следующим: к водному раствору поликислоты в H^+ -форме последовательно добавляли заданное количество водного раствора анилина, а затем ПСА. Длительность синтеза зависела от окрашивания реакционной массы в цвета, соответствующие различным степеням окисления полианилина (ПАНИ). Реакцию считали законченной при окрашивании раствора в темно-зеленый цвет.

В опытах по “затравочной” полимеризации к реакционному раствору ПАНИ, полученного ранее, добавляли заданное количество водных растворов поликислоты, анилина и ПСА. В опытах по дробному добавлению анилина на начальной стадии смешивали заданное количество поликислоты, анилина и ПСА, а на последующих стадиях добавляли одновременно в стехиометрическом соотношении порции анилина и ПСА. В опытах по исследованию влияния времени и порядка смешивания компонентов на индукционный период процесса водные растворы поликислоты и анилина смешивали заранее за определенные промежутки времени до добавления ПСА.

Кинетику изменения относительной вязкости растворов в процессе полимеризации изучали в вискозиметре Уббелоде. В опытах по изучению полимеризации анилина гравиметрическим методом реакцию обрывали добавлением избытка водного раствора аммиака. Для очистки реакционного раствора от продуктов распада окислителя и низкомолекулярных примесей проводили диализ. Изменение pH в процессе полимеризации регистрировали pH-метром марки pH-150M (Беларусь). Для проведения элементного анализа конечный продукт промывали водой (в случае образования гетерофазы), либо осаждали различными органическими растворителями, такими как изопропиловый спирт, 1,4-диоксан, ацетон, и сушили в вакуумном шкафу при комнатной температуре. Для проведения измерений рельефа поверхности использовали атомно-силовой микроскоп Nanoscope-III (США, Digital Instruments Inc.).

Спектральные измерения. Электронные спектры поглощения регистрировали на спектрофотометре Shimadzu UV 3101 PC в спектральном диапазоне 300-1400 нм при непрерывном сканировании спектра.

Получение полианилинсодержащих сорбентов. Получение сорбентов, содержащих ПАНИ, синтезированных в присутствии *изо*-ПАСК и *тере*-ПАСК, изучение их эффективности и сорбционных свойств проводили в

Обсуждение результатов

Полимеризация анилина в присутствии гомополимеров, содержащих сульфокислотные группы

Использованные ранее полимерные сульфокислоты, такие как полистиролсульфокислота, ПАМПСК и другие, отличает регулярность распределения сульфокислотных групп вдоль цепи макромолекулы. Это позволило предположить, что образующиеся при полимеризации макромолекулы ПАНИ располагаются вдоль цепи макромолекулы поликислоты, формируя двунитевую структуру интерполимерного комплекса. Представляло интерес исследовать возможность матричного синтеза ПАНИ в присутствии поликислот с нерегулярным распределением сульфокислотных групп вдоль цепи макромолекулы. К их числу относятся ароматические полиамиды, содержащие сульфокислотные группы как заместители в аминном фрагменте. В этом разделе рассмотрена полимеризация анилина в присутствии *изо*- и *тере*-ПАСК. Эти водорастворимые полиамиды различаются структурой кислотного фрагмента: в первом случае – это остаток изофталевой, а во втором – терефталевой кислоты. Макромолекула *изо*-ПАСК в воде находится в конформации вытянутого клубка, и данная конформация меняется с изменением ионной силы раствора. Напротив, конформация жесткой цепи макромолекулы *тере*-ПАСК не меняется при изменении ионной силы раствора. Исследования проводили при концентрациях ниже 10 ммоль/л.

В электронных спектрах поглощения (рис. 1) видны широкие полосы поглощения с максимумами в областях длины волн 430-450, 600-650 и 750-800 нм, характерные для ПАНИ, которые связывают с образованием соответственно катион-радикалов, хинониминов и локализованных поляронов. Наряду с этим наблюдается интенсивное поглощение в ближней ИК-области (800–1400 нм), что указывает на высокую степень делокализации носителей зарядов. В электронных спектрах ПАНИ, синтезированного в присутствии *изо*-ПАСК (рис. 1а), имеются две широкие полосы в областях 360-450 и 550-850 нм, в то время как в спектрах ПАНИ, синтезированного в присутствии *тере*-ПАСК (рис. 1б), отсутствует выраженный максимум поглощения в области 360-450 нм, а максимум в области 550-850 нм трансформируется в плечо широкой полосы поглощения, захватывающей ближнюю ИК-область. В процессе синтеза ПАНИ в присутствии *изо*-ПАСК не происходит сдвига максимума полосы в области 360-450 нм, для

максимума же полосы в области 550- 850 нм наблюдается батохромный сдвиг. При полимеризации анилина в присутствии *тере*-ПАСК имеет место гипсохромный сдвиг максимума этой полосы поглощения. Ранее было показано, что макромолекула ПАНИ имеет мультиблочную структуру с чередованием блоков с донорными и акцепторными свойствами. Сдвиги максимумов полос поглощения свидетельствуют об изменении протяженности цепи сопряжения в этих блоках в процессе полимеризации.

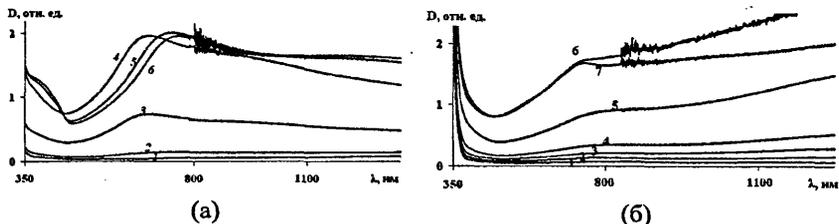


Рис. 1 Изменение электронных спектров поглощения растворов ПАНИ при полимеризации анилина в присутствии *изо*-ПАСК-I (а) и *тере*-ПАСК-I (б). Время полимеризации: а) 0 (1), 30 (2), 60 (3), 90 (4), 120 (5), 180 мин. (6), б) 0 (1), 90 (2), 120 (3), 150 (4), 210 (5), 270 (6), 300 мин. (7). $[H^+]/[Анилин] = 1$ г-экв/моль. $[Анилин] = 5.8$ (а), 8.2 ммоль/л (б).

На рис. 2 представлены кинетические кривые изменения оптического поглощения реакционных растворов на длине волн 450, 650 и 750 нм. Наши исследования кинетики полимеризации анилина гравиметрическим методом показали, что кинетика изменения оптического поглощения реакционных растворов отражает кинетику образования ПАНИ. Видно, что для всех полимеров характерно одновременное увеличение оптических плотностей всех трех полос. Иными словами, при полимеризации анилина одновременно формируются различного типа электронные структуры: катион-радикалы (450 нм), хинониминные фрагменты (650 нм) и локализованные поляроны (750 нм).

Большая продолжительность индукционного периода связана с достаточной жесткостью цепи ПАНИ и трудностью конформационных переходов в макромолекулах данных поликислот, приводящих в соответствие пространственное расположение сульфокислотных групп в них и звеньев ПАНИ, а также неравномерным расположением сульфокислотных групп вдоль цепи макромолекулы полиамида, неполным переводом их из Na^+ - в H^+ -форму и жесткостью цепей их макромолекул. Все это приводит не только к увеличению продолжительности индукционного периода, но и к уменьшению длины макромолекулы и изменению электронного строения ПАНИ. Из сравнения кинетических кривых при полимеризации в

присутствии *тере*-ПАСК-I и II (рис. 2б, 2в), удельная вязкость которых различается в 2 раза (см. табл. 1), также следует, что продолжительность индукционного периода возрастает с увеличением длины цепи макромолекулы *тере*-ПАСК. S-образный вид кинетических кривых и увеличение индукционного периода с уменьшением концентрации реагентов предполагают автокаталитический характер процесса образования ПАНИ

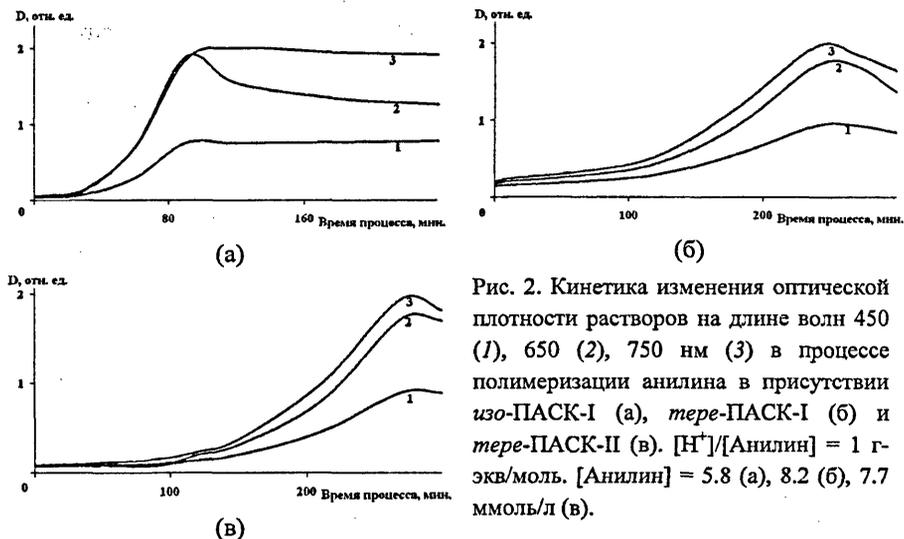


Рис. 2. Кинетика изменения оптической плотности растворов на длине волн 450 (1), 650 (2), 750 нм (3) в процессе полимеризации анилина в присутствии *изо*-ПАСК-I (а), *тере*-ПАСК-I (б) и *тере*-ПАСК-II (в). $[H^+]/[Анилин] = 1$ г-экв/моль. $[Анилин] = 5.8$ (а), 8.2 (б), 7.7 ммоль/л (в).

Начальные участки кинетических кривых во всем изученном диапазоне концентраций анилина (от 2.2 до 15.8 ммоль/л) хорошо описываются уравнением автокаталитической реакции первого порядка по анилину, а вычисленная константа скорости этой реакции оказалась равной ~ 4 л/моль·мин.

Подтверждением автокаталитического характера данного процесса являются опыты по полимеризации анилина в присутствии “затравки”, в качестве которой использовали ПАНИ, предварительно синтезированный в тех же условиях, и опыты, в которых раствор полиамида, нейтрализованного анилином, выдерживали на воздухе перед добавлением ПСА. Добавление ПАНИ в качестве “затравки” приводит к существенному изменению вида электронного спектра поглощения: появлению полосы поглощения с максимумом в области ~ 450 нм (рис. 3) и исчезновению индукционного периода (рис. 4).

В электронных спектрах поглощения раствора, выдержанного продолжительное время на воздухе полиамида, после нейтрализации

анилином перед добавлением ПСА, эти изменения не такие значительные, а индукционный период сокращается при увеличении времени выдерживания раствора на воздухе. Из этих опытов следует, что электронная структура образующегося ПАНИ очень чувствительна к изменениям условий полимеризации и степени очистки реагентов.

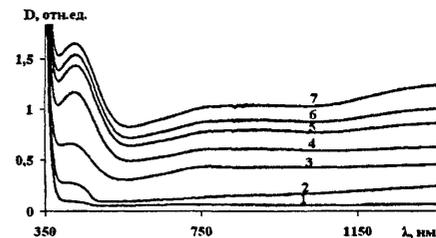


Рис. 3. Изменение электронных спектров поглощения растворов ПАНИ при “затравочной” полимеризации анилина в присутствии *тере*-ПАСК-I. Время полимеризации: 0 (1), 10 (2), 15 (3), 45 (4), 90 (5), 120 (6) и 150 мин. (7). $[H^+]/[Анилин] = 1$ г-экв/моль. $[Анилин] = 8.2$ ммоль/л.

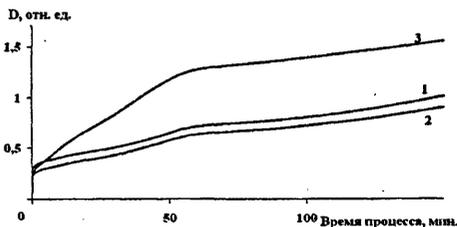


Рис. 4. Кинетика изменения оптической плотности раствора на длине волн 450 (1), 650 (2) и 750 нм (3) при “затравочной” полимеризации анилина в присутствии *тере*-ПАСК-I. $[H^+]/[Анилин] = 1$ г-экв/моль. $[Анилин] = 8.2$ ммоль/л.

Полимеризация анилина, протонированного *изо*- и *тере*-ПАСК - жесткоцепными сульфокислотами, предполагает низкую степень полимеризации и большую вероятность расположения макромолекулы ПАНИ не вдоль цепи макромолекулы поликислоты с образованием двинитовой структуры интерполимерного комплекса, а в виде боковых цепей с разделением зарядов сульфокислотных групп, фиксированных на макромолекуле, и протонированных макромолекул ПАНИ, с образованием гребнеобразной структуры интерполимерного комплекса.

Это предположение подтверждают опыты по дробному добавлению анилина к растворам *изо*- и *тере*-ПАСК. При дробном добавлении анилина моделируется ситуация “затравочной” полимеризации, где “затравка” является составной частью макромолекулярного комплекса, в котором происходит полимеризация анилина. Кинетические кривые показывают, что после добавления каждой новой порции оптическое поглощение катион-радикалов (450 нм) сначала уменьшается и лишь затем следует его увеличение, в то время как вид кинетической кривой изменения оптического

поглощения поляронов (750 нм) не отличается от аналогичной кривой в других опытах (рис. 5).

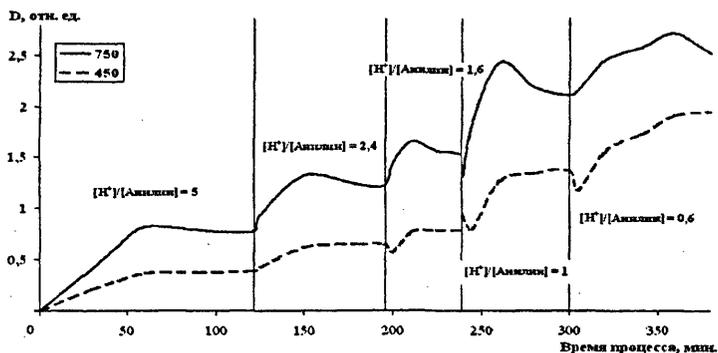


Рис. 5. Кинетика изменения оптической плотности полос 450 и 750 нм при дробном добавлении анилина к раствору *изо*-ПАСК-I ($[H^+] = 6.4$ мг-экв/л).

В отличие от опытов в присутствии *тере*-ПАСК в опытах в присутствии *изо*-ПАСК в спектрах можно наблюдать небольшой батохромный сдвиг максимумов в области 430-450 и 730-750 нм. Такой характер изменения спектров отличается от изменений в соответствующих спектрах при полимеризации анилина без “затравки”, что указывает на образование ПАНИ иной химической и электронной структуры, как это отмечалось выше при обсуждении опытов по “затравочной” полимеризации анилина.

Следует отметить, что полимеризация анилина возобновляется и при добавлении количеств анилина, превышающих стехиометрические по отношению к сульфокислотным группам (спектр 5, рис. 6). Это подтверждает образование гребнеобразной структуры интерполимерного комплекса.

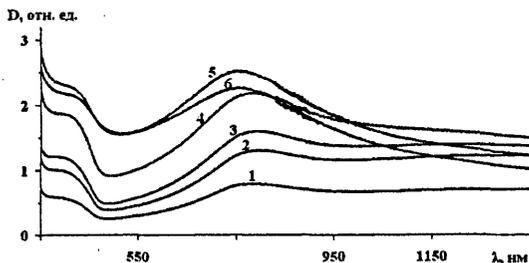


Рис. 6. Электронные спектры поглощения при дробном добавлении анилина к раствору *изо*-ПАСК-I ($[H^+] = 6.4$ мг-экв/л). $[H^+]/[Анилин]$ на стадиях составляет 5.0 (1), 2.4 (2), 1.6 (3), 1.0 (4), 0.6 (5) г-экв/моль.

При протонировании анилина *тере*-ПАСК, учитывая жесткость обеих цепей, такая структура является единственно возможной. Вискозиметрия растворов в процессе полимеризации подтверждает данное предположение.

На рис. 7 показана кинетика изменения относительной вязкости растворов в процессе полимеризации. Для концентрированных растворов *тере*-ПАСК вид приведенных зависимостей (графики 1 и 2) типичен для процессов гелеобразования, и время гелеобразования увеличивается при разбавлении растворов. Для разбавленного раствора с концентрацией анилина менее 5 ммоль/л (график 3) за время наблюдения гелеобразование не происходит. После прекращения полимеризации вязкость раствора не изменяется. При полимеризации анилина в присутствии *изо*-ПАСК той же концентрации гелеобразование не наблюдается (график 4, рис. 7), что связано с гибкостью макромолекулы *изо*-ПАСК и возможностью ее расположения вдоль цепи макромолекулы ПАНИ. Последней стадии полимеризации соответствует повышение, а затем снижение относительной вязкости растворов, появление батохромного сдвига в электронных спектрах поглощения, изменение окраски реакционной среды от синей к темно-зеленой и гелеобразование в присутствии концентрированных растворов *тере*-ПАСК.

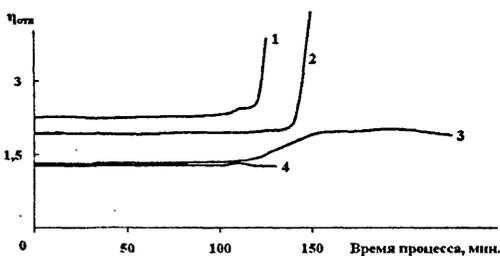


Рис. 7. Кинетика изменения относительной вязкости растворов в процессе полимеризации анилина в присутствии *тере*-ПАСК-III (1-3) и *изо*-ПАСК-III (4). $[H^+]/[Анилин] = 1$ г-экв/моль. $[Анилин] = 11.8$ (1); 9.6 (2); 4.4 (3); 13.3 ммоль/л (4).

Вероятно, аналогичная структура с макромолекулами ПАНИ в виде боковых цепей образуется и при полимеризации анилина, когда его начальное количество превышает эквивалентное по отношению к сульфокислотным группам. Во всяком случае, на это указывают результаты элементного анализа выделенных полимеров. В табл. 2 приведены теоретические и экспериментально найденные составы полимеров, синтезированных при различных соотношениях анилина и поликислот. Из сравнения опытов с одной и той же сульфокислотой, но при разном количестве анилина видно соответствие между изменением теоретических и экспериментальных величин отношений содержания азота и серы в продуктах реакции.

Представляло интерес исследовать влияние соотношения количеств сульфогрупп этих полиамидов в H^+ -форме и анилина на полимеризацию последнего и электронную структуру образующегося ПАНИ. Была проведена

серия опытов при постоянной концентрации в растворе *изо*-ПАСК в H^+ -форме и изменении соотношения концентраций сульфогрупп в H^+ -форме и анилина от 1 до 8, а также серия опытов, где анилин протонировали поликислотой, часть сульфокислотных групп в которой переведена из H^+ - в Na^+ -форму (Табл. 3)

Таблица 2. Элементный анализ комплексов поликислот с ПАНИ

Поликислота		[Анилин]/[H^+], моль/г-экв	Элементный состав, масс % (найдено/вычислено)					Осадитель
структура	[H^+], моль- звено %		C	H	N	S	N/S	
<i>изо</i> - ПАСК-IV	96	1	<u>58</u>	<u>3.6</u>	<u>8.4</u>	<u>9.8</u>	<u>0.86</u>	Ацетон
			45	4.8	8.6	9.6	0.9	
<i>изо</i> - ПАСК-IV	96	2	<u>62</u>	<u>4.2</u>	<u>9.9</u>	<u>7.7</u>	<u>1.28</u>	1,4- Диоксан
			46	5.7	6.5	5.7	1.14	
<i>тере</i> - ПАСК-IV	93	1	<u>58</u>	<u>3.6</u>	<u>8.3</u>	<u>9.8</u>	<u>0.84</u>	Ацетон
			46	4.3	8.4	9.5	0.88	
<i>тере</i> - ПАСК-IV	93	0,5	<u>54</u>	<u>3.1</u>	<u>7.3</u>	<u>11.3</u>	<u>0.64</u>	то же
			46	4.6	7.9	10	0.76	

Таблица 3. Начальные концентрации реагентов. [H^+] = 19,7 мг-экв/л.

Серия №	<i>изо</i> -ПАСК,		[Анилин], ммоль/л	[H^+]/[Анилин], г-экв/моль		
	концентрация, г/л	содержание - SO ₃ H групп в полимере, г-экв. %				
1	6,9	96	9,6	2		
			4,8	4		
			2,4	8		
2	7,3	85,5	19,7	1		
					12	60,0
					20,3	41,3
					31,1	25,2

Как видно на рис. 8, где показана динамика изменения спектров электронного поглощения растворов при полимеризации анилина, последняя имеет место даже при очень низкой степени нейтрализации анилином сульфокислотных групп. При этом вид электронных спектров мало зависит

от концентрации анилина. Во всех случаях можно видеть широкие полосы поглощения, охватывающие видимую и ближнюю ИК-область спектра, с характерными для ПАНИ максимумами в областях длин волн 430-450 нм и 600-800 нм.

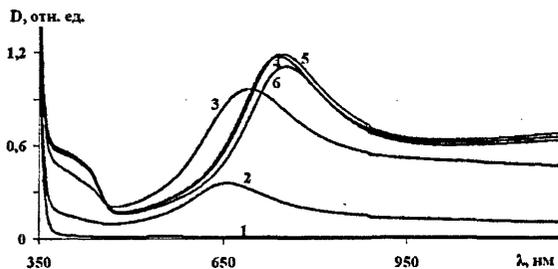


Рис. 8. Электронные спектры поглощения раствора при полимеризации анилина в присутствии изо-ПАСК-IV. Время полимеризации: 0 (1), 20 (2), 25 (3), 30 (4), 35 (5) и 50 мин. (6). $[H^+]/[Анилин] = 8$ г-экв/моль.

Как было показано ранее, в процессе полимеризации наблюдается bathochromный сдвиг максимума широкой полосы в области 600-800 нм от 600-650 нм, относящегося к хинониминным фрагментам, к 750-800 нм, относящегося к локализованным поляронам. Из анализа электронных спектров следует, что в данном случае образуется ПАНИ в полуокисленном состоянии.

Одинаковая длительность индукционных периодов на кинетических кривых изменения оптической плотности полос 450, 650 и 750 нм, как и при стехиометрическом соотношении количеств сульфокислотных групп и анилина, предполагает, что при полимеризации одновременно образуются все вышеперечисленные электронные структуры ПАНИ.

Безуспешные попытки разрушить интерполимерный комплекс при добавлении в его раствор гидроксида натрия указывают на то, что макромолекулы ПАНИ прочно связаны в виде противоионов с сульфокислотными группами полиамида. Вероятно, это связано с образованием комплекса с переносом заряда (КПЗ) между электроноакцепторными дисульфозамещенными дифениленовыми фрагментами ароматического полиамида и фрагментами макромолекулы ПАНИ, имеющими электронодонорный характер. На образование КПЗ указывает появление широкой полосы поглощения в ближней ИК-области спектров всех синтезированных ПАНИ. Такая полоса отсутствует при протонировании анилина ПАМПСК (рис. 9).

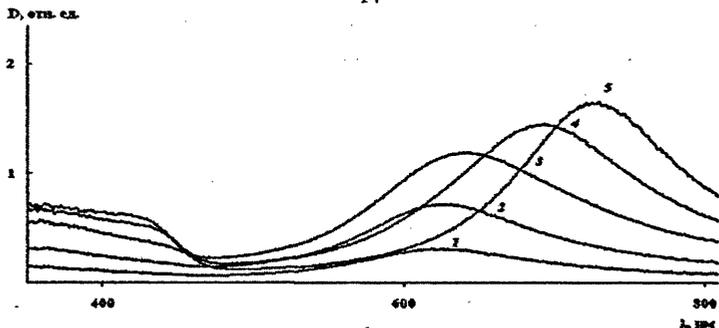


Рис.9. Изменение электронных спектров поглощения растворов ПАНИ при полимеризации анилина в присутствии ПАМПСК. Время полимеризации: 1 (1), 5 (2), 5.6 (3), 5.8 (4), 6.5 мин. (5). $[H^+]/[Анилин] = 1$ г-экв/моль. $[Анилин] = 4.0$ ммоль/л.

Во второй серии опытов анилин протонировали полимером, часть сульфокислотных групп в котором переведена из H^+ - в Na^+ -форму. Анализ кинетики изменения электронных спектров поглощения в процессе полимеризации показал, что и в этой серии опытов происходило одновременное образование различных электронных структур ПАНИ. Индукционный период, как и в первой серии опытов (рис. 10), монотонно, но мало увеличивался (от 20 до 25 мин.) при протонировании анилина полимерами, содержащими 85, 60 и 41 г-экв. % сульфонатных групп в H^+ -форме и резко возрастал до 118-125 мин. при протонировании анилина полимером, содержащим лишь 25 г-экв. % сульфонатных групп в H^+ -форме (рис. 11).

В отличие от второй серии опытов, в первой серии продолжительность индукционного периода монотонно возрастала с уменьшением степени нейтрализации сульфокислотных групп анилином. Причиной различных зависимостей изменения индукционных периодов в двух сериях, вероятно, является полимерная природа кислоты. Из литературных данных следует, что высокая скорость полимеризации анилина, при его протонировании гибкоцепными поликислотами, связана с образованием высокой локальной концентрации протонированного анилина вблизи макромолекул полианиона. В первой серии опытов изменение соотношения количеств сульфокислотных групп и анилина достигалось уменьшением концентрации анилина при постоянной концентрации сульфокислотных групп. Во второй серии часть сульфокислотных групп переводили в Na^+ -форму, при этом соотношение поликислота/анилин поддерживалось постоянным путем увеличения

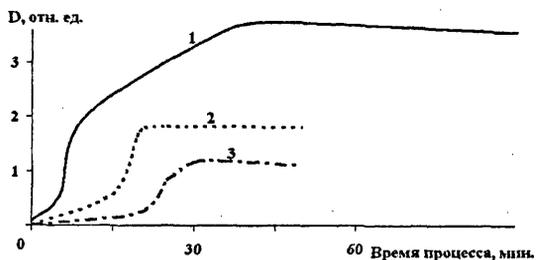


Рис. 10. Кинетика изменения оптической плотности полосы 750 нм при полимеризации анилина в присутствии *изо*-ПАСК-IV. $[H^+]/[Анилин] = 2$ (1), 4 (2), 8 г-экв/моль (3).

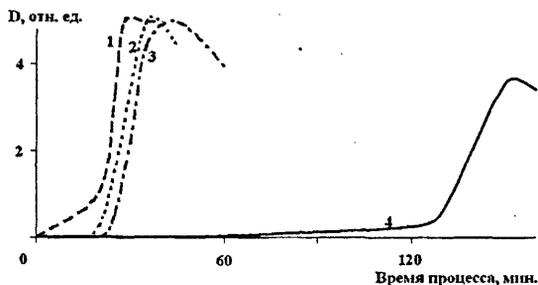


Рис. 11. Кинетика изменения оптической плотности полосы 750 нм при полимеризации анилина в присутствии *изо*-ПАСК, содержащем 85,5 (1), 41 (2), 60 (3) и 25 г-экв % (4) сульфогрупп в H^+ -форме.

концентрации поликислоты. В результате, наблюдается снижение локальной концентрации анилина вблизи макромолекул поликислоты и увеличение продолжительности индукционного периода (рис. 11).

Влияние полимерного эффекта подтверждают опыты с бензолсульфокислотой. В изученном диапазоне концентраций реагентов полимеризация практически не наблюдается, а образование ПАНИ происходит только при высоких концентрациях, превышающих концентрацию анилина и поликислоты в аналогичных опытах.

Протонирование анилина сополиамидами, содержащими сульфокислотные группы

Представляло интерес сравнить процесс полимеризации и электронные спектры поглощения ПАНИ при протонировании анилина сополиамидом, полученным сополиконденсацией 4,4'-(2,2'-дисульфонат натрия)дифенилендиамин с хлорангидридами *изо*- и терефталевой кислот, взятыми в эквимольарном количестве, и переведенным в H^+ -форму. Найдено, что электронные спектры раствора в процессе полимеризации анилина, при его протонировании СПАСК (рис. 12), представляют собой, с некоторыми отличиями, суперпозицию аналогичных спектров при протонировании *изо*-ПАСК (рис. 1а) и *тере*-ПАСК (рис. 16). Можно видеть плечо в области 400-450 нм, относящееся к образованию катион-радикалов, и широкую полосу в

области 600-800 нм, максимум которой в процессе полимеризации сдвигается в длинноволновую область на 50 нм, с 720 до 770 нм. Сдвиг этой полосы в ИК-области указывает на образование в основном структур с локализованными поларонами и незначительным содержанием в ПАНИ хинониминной структуры. Обращает внимание, что в спектрах на рис. 12 при глубоких степенях полимеризации этот максимум четко выражен, тогда как в спектрах полимеризации анилина в присутствии гомополимеров этот максимум сглажен интенсивной полосой поглощения в ИК-области спектра.

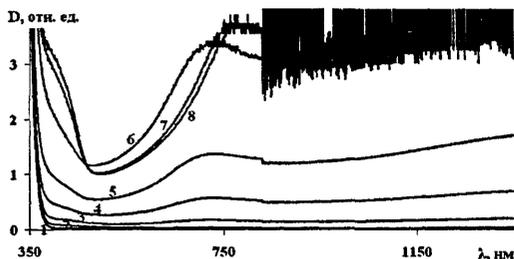


Рис. 12. Электронные спектры поглощения раствора при протонировании анилина СПАСК. $[\text{Анилин}] = 20$ ммоль/л. $[\text{H}^+]/[\text{Анилин}] = 1$ г-экв/моль. Время полимеризации: 0 (1), 35 (2), 45 (3), 50 (4), 58 (5), 62 (6) 67 (7) и 85 мин. (8).

Двухступенчатый вид представленных кинетических кривых (рис. 13), указывает на одновременную полимеризацию анилина по двум механизмам. При рассмотрении полимеризации анилина, протонированного *изо*-ПАСК, было сделано предположение о том, что образуется дунитевая структура интерполимерного комплекса, тогда как при протонировании *тере*-ПАСК образуется гребнеобразная структура. Вероятно, при протонировании СПАСК одновременно образуются эти две структуры. Резкое изменение оптической плотности через 62 мин. после начала полимеризации связано с уменьшением концентрации хинониминных фрагментов и образованием поляронных структур и интерполимерных КПЗ с участием π -электроноакцепторных фрагментов макромолекулы СПАСК.

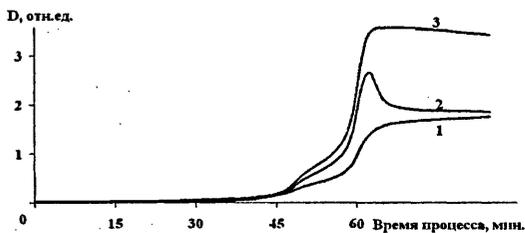


Рис. 13. Кинетика изменения оптической плотности растворов на длине волн 450 (1), 650 (2), 750 нм (3) в процессе полимеризации анилина в присутствии СПАСК. $[\text{H}^+]/[\text{Анилин}] = 1$ г-экв/моль. $[\text{Анилин}] = 20$ ммоль/л.

Из рассмотренного видно, что даже незначительные изменения в структуре полимерной кислоты оказывают значительное влияние на

электронную структуру ПАНИ. Поэтому представляло интерес исследовать полимеризацию анилина, протонированного сополиамидом, полученным сополикондесацией 4,4'-(2,2'-дисульфат натрия)дифенилендиамина и 4,4'-(2-сульфат натрия)дифенилениминдиамина с хлорангидридом изофталевой кислоты и переведенным H^+ -форму, (СПАМСК). На рис. 14 представлена динамика изменения электронных спектров при полимеризации анилина в присутствии этого сополиамида. Видно, что, в отличие от спектров в процессе полимеризации в присутствии *изо*-, *тере*-ПАСК и СПАСК, на всех спектрах четко проявляются три максимума: в области 500-550 нм, 650-700 нм и 850-900 нм, соответствующие катион-радикалам, хинониминам и локализованным поляронам. Аналогично полимеризации анилина в присутствии других ароматических полиамидов имеется широкая полоса поглощения в ИК-области спектра.

Ранее в области 550-850 нм наблюдалась одна широкая полоса. На представленных спектрах (рис. 14) и кинетических кривых (рис. 15), показывающих динамику изменений оптической плотности этих полос во времени, видно, что максимум полосы в области 850-900 нм на определенной стадии полимеризации исчезает.

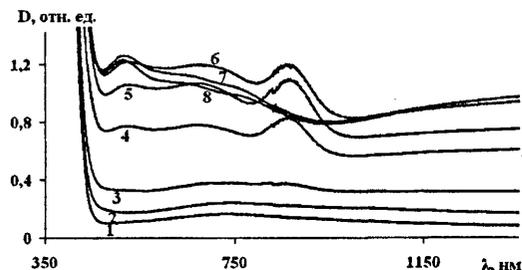


Рис. 14. Электронные спектры поглощения раствора при полимеризации анилина в присутствии СПАМСК. Время полимеризации: 0 (1), 60 (2), 80 (3), 90 (4), 95 (5), 100 (6), 105 (7) и 110 мин. (8). $[H^+]/[Анилин] = 1$ г-экв/моль. $[Анилин] = 6$ ммоль/л.

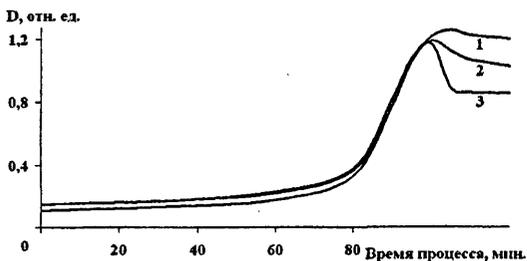


Рис. 15. Кинетика изменения оптической плотности раствора на длине волн 520 (1), 650 (2), 850 нм (3) в процессе полимеризации анилина в присутствии СПАМСК. $[H^+]/[Анилин] = 1$ г-экв/моль. $[Анилин] = 6$ ммоль/л.

Также на электронных спектрах ПАНИ, синтезированного в присутствии СПАМСК, наблюдается батохромный сдвиг всех вышерассмотренных полос по сравнению со спектрами ПАНИ, полученного в присутствии *изо*-, *тере*-ПАСК и СПАСК. Это связано с образованием КПЗ не только с участием π -электронодонорных сульфозамещенных дифенилендиаминовых фрагментов полиамида, но и π -электронодонорных сульфозамещенных дифенилениминдиаминовых фрагментов макромолекулы.

Применение полианилина для модификации сорбентов, применяемых для разделения биологических объектов

ПАНИ, синтезированные при протонировании анилина полиамидами, содержащими сульфокислотные группы, в отличие от ПАНИ, синтезированного при протонировании анилина неорганическими кислотами, являются водорастворимыми полимерами. Полимеризация в рассматриваемых опытах проходит в гомогенных условиях. Лишь при высокой концентрации анилина (выше 15 ммоль/л) наблюдалось выделение гетерофазы ПАНИ. Из полученных водных растворов ПАНИ формируются сплошные пленки, имеющие адгезию к гидрофильным поверхностям (металл, стекло). Свойства этих пленок зависят от природы протонирующих поликислот. Так, при протонировании *изо*- и *тере*-ПАСК формируются хрупкие пленки. Тогда как, при протонировании СПАСК и СПАМСК формируются гибкие пленки. Исследования атомно-силовой микроскопией показали, что рельеф поверхности пленок зависит от природы поликислоты.

Как было рассмотрено выше, макромолекулы ПАНИ представляют собой блочную структуру с чередованием фрагментов π -электронодонорного и π -электроноакцепторного характера. Сочетание электронодонорных и электроноакцепторных свойств с возможностью образования водородных связей делает ПАНИ интересным объектом для создания материалов со специфической сорбцией.

Исследования в области геномной инженерии, диагностики, клонирования, а также обработки и хранения генетической информации нуждаются в чистых концентрированных препаратах нуклеиновых кислот. Это стимулирует разработку новых материалов выделения и очистки нуклеиновых кислот.

Ранее в Институте биоорганической химии им. М.М.Шемякина и Ю.А.Овчиникова РАН была показана эффективность сорбентов на основе макропористого стекла, поверхностно модифицированного ПАНИ, при отделении нуклеиновых кислот от белков и при разделении модельных

смесей белков. Однако разработчики этого метода столкнулись с техническими трудностями по очистке сорбентов и дальнейшего его использования.

Реализация матричного синтеза ПАНИ в присутствии растворимых полимерных кислот позволила получать стабильные растворимые комплексы ПАНИ с поликислотой, которые непосредственно могут быть использованы в качестве полимерных модификаторов твердых неорганических носителей, либо формироваться прямо на поверхности предварительно активированного носителя.

В настоящей работе композиционный сорбент получали модификацией предварительно силанированного макропористого стекла GPB-500-TrisorolTM (Shuller - GmbH, Германия, фракция 100-200 мкм). Аминогруппы на поверхности кремнезема обеспечивают иммобилизацию полисульфокислоты. Спектрофотометрически было показано, что может быть достигнута полная сорбция поликислот на поверхности аминированного кремнезема.

В ходе работы покрытие из ПАНИ наносили на аминированную поверхность кремнезема двумя методами. В первой серии опытов проводили полимеризацию анилина на поверхности сульфированной матрицы (поликислоты), нанесенной непосредственно на кремнезем. Во второй серии была проведена модификация аминированного стекла предварительно полученными водными растворами комплексов ПАНИ-поликислота. Исследования показали, что покрытия устойчивы в различных растворителях: метаноле, деионизированной воде и сантимолярной соляной кислоте. Сорбционные свойства полученных сорбентов оценивали на примере разделения модельных смесей, в качестве которых использовали смеси ДНК-РНК и ДНК-РНК-белок.

Изучение эффективности сорбции компонентов смеси ДНК и РНК показало, что ДНК не сорбируется на поверхности сорбента, и все материалы показали схожие сорбционные свойства. Выход ДНК в исключённом объёме объясняется отсутствием взаимодействия анионных центров ДНК с N-содержащими центрами в молекуле ПАНИ, а также наличием водородных связей в молекуле ДНК. РНК удерживается на поверхности благодаря гидрофобным взаимодействиям и сорбции РНК на остаточных сульфогруппах на поверхности сорбента. Таким образом, показано, что полученные композиционные сорбенты, селективны к паре ДНК, РНК.

Результаты сорбции компонентов смеси, содержащей ДНК, РНК и белок показали, что ДНК не сорбируется на поверхности сорбентов и выходит в

исключенном объеме, а содержание белка в элюате изменяется от 5 до 0,001 % в зависимости от структуры модифицирующего слоя (табл. 4).

Таблица 4. Содержание белка в исходной смеси составляло 3 мг/мл (100%).

Сорбент	содержание белка в пробе, %
-NH ₂ - <i>изо</i> ПАСК-ПАНИ (с кислотой)	0,47
-NH ₂ - <i>изо</i> ПАСК-ПАНИ (без кислоты)	2,43
-NH ₂ - <i>тере</i> ПАСК-ПАНИ (без кислоты)	1,44
-NH ₂ - <i>тере</i> ПАСК-ПАНИ (комплекс)	2,40
-NH ₂ - <i>тере</i> ПАСК-ПАНИ 25 % (комплекс)	0,001
-NH ₂ - <i>изо</i> ПАСК-ПАНИ 60 % (комплекс)	0,003
-NH ₂ - <i>изо</i> ПАСК-ПАНИ 86 % (комплекс)	0,002

Из табл. 4 видно, что во всех случаях не менее 95 % белка сорбируется на поверхности сорбента.

Таким образом показано, что сорбенты, полученные на основе комплексов *изо*-ПАСК-ПАНИ, и сорбенты, полученные полимеризацией анилина на поверхности иммобилизованного стекла селективны к парам ДНК-РНК и ДНК-РНК-белок.

Выводы:

1. Показана возможность полимеризации анилина на полимерных сульфокислотах с нерегулярным распределением кислотных групп вдоль цепи макромолекулы.
2. На основании анализа электронных спектров поглощения в видимой и ближней ИК-области спектра в процессе полимеризации анилина установлено, что электронная структура образующегося полианилина зависит от структуры полимерной сульфокислоты.
3. Опытами с дробным добавлением анилина к раствору полимерной сульфокислоты и вискозиметрией растворов в процессе полимеризации анилина доказано образование интерполимерных комплексов полианилина с поликислотой двунитевой и гребнеобразной структуры.
4. Показано, что высокое оптическое поглощение в ближней ИК-области спектра синтезированных полианилинов связано с образованием комплексов с переносом заряда между π -электронодонорными и π -электроноакцепторными фрагментами макромолекул полианилина и ароматических сульфозамещенных полиамидов.

5. Показано, что сорбенты, модифицированные интерполимерными комплексами полианилина с полиамидами, содержащими сульфокислотные группы, селективны к смесям ДНК-РНК и ДНК-РНК-белок.

Материалы диссертации опубликованы в следующих работах:

1. Guseva M.A., Tverskoy V.A., Ivanov V.F., Gribkova O.L., Isakova A.A., Nekrasov A.A. Template synthesis of polyaniline on the various types polyamidosulphonic acids. "European polymer congress 2005", 27 июня - 1 июля 2005 г., МГУ, г. Москва. Программа тезисных докладов, с. 121.
2. Гусева М.А., Тверской В.А., Исакова А.А., Иванов В.Ф. Особенности матричной полимеризации анилина в присутствии полимерных сульфокислот. I научно-техническая конференция молодых ученых "Наукоемкие химические технологии", 13-14 октября 2005 г., МИТХТ им. М.В. Ломоносова, г. Москва. Программа тезисных докладов, т.2, с. 42.
3. Nekrasov A.A., Ivanov V.F., Gribkova O.L., Isakova A.A., Guseva M.A., Tverskoy V.A., Vannikov A.V., Spectroelectrochemical and morphological studies of nano-structured polyaniline films synthesized in the presence of polyamidosulfonic acids of different nature. The 207th Meeting of the Electrochemical Society, 15-20 May, 2005, Quebec City, Canada, Abstract №1712.
4. Гусева М.А., Исакова А.А., Тверской В.А., Иванов В.Ф., Федотов Ю.А. Матричная полимеризация анилина в присутствии полимерных сульфокислот и структура образующегося полианилина. Международная научно-техническая конференция «Наука и образование - 2006», 4-12 апреля 2006 г., МГТУ, г. Мурманск, Программа тезисных докладов, с.407.
5. Nekrasov A.A., Ivanov V.F., Gribkova O.L., Isakova A.A., Guseva M.A., Tverskoy V.A., Vannikov A.V. Electrochemical and chemical synthesis of polyaniline in the presence of polysulfonic acids of various nature and spectroelectrochemical characterization of the prepared films. The International Workshop on Electrochemistry of Electroactive Materials, 24-29 June 2006, Repino, Saint-Petersburg region, Russia, Abstract p.31.
6. O.L. Gribkova, V.F. Ivanov, A.A. Nekrasov, A.A. Isakova, A.V. Vannikov, M.A. Guseva, V.A. Tverskoy, "Interpolymer complexes of polyaniline with different polysulfonic acids for applications in a variety of fields", Abstract of the International Conference on Synthetic Metals, Dublin, Ireland, 1-7 July, 2006, Abstract p.57.
7. Гусева М.А., Иванов В.Ф., Грибкова О.Л., Тверской В.А., Ванников А.В. Матричный синтез полианилина в присутствии полимерных сульфокислот.

XI Международная научно-техническая конференция «Наукоемкие химические технологии - 2006», 16-20 октября 2006 г., г. Самара, Программа тезисных докладов, с.81.

8. Гусева М.А., Исакова А.А., Грибкова О.Л., Тверской В.А., Иванов В.Ф., Ванников А.В., Федотов Ю.А. Матричная полимеризация анилина в присутствии полиамидов, содержащих сульфокислотные группы. Высокомолекулярные соединения, серия А, 2007, т.49, №1, с.5.

9. М.А. Гусева, О.Л. Грибкова, А.А. Исакова, В.Ф. Иванов, Ю.А. Федотов, В.А. Тверской. Матричный синтез полианилина в присутствии полимерной сульфокислоты. Вестник МИТХТ, 2006, т. 1, №5, с. 40.

Принято к исполнению 28/11/2006
Исполнено 28/11/2006

Заказ № 1019
Тираж: 100 экз.

Типография «11-й ФОРМАТ»
ИНН 7726330900
115230, Москва, Варшавское ш., 36
(495) 975-78-56
www.autoreferat.ru

