

УДК 541.64:547.551.1

ОСОБЕННОСТИ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ АНИЛИНА В ПРИСУТСТВИИ ДОПОЛНИТЕЛЬНО ВНЕСЕННОГО СУБСТРАТА¹

© 2000 г. А. В. Орлов, С. Г. Киселева, О. Ю. Юрченко, Г. П. Карпачева

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиеva Российской академии наук
117912 Москва, Ленинский пр., 29

Поступила в редакцию 25.04.2000 г.

Принята в печать 09.06.2000 г.

Исследованы особенности окислительной полимеризации анилина в присутствии дополнительно вносимого в реакционную среду субстрата. Показано, что имеют место два кинетически и химически независимых друг от друга процесса – полимеризация в объеме реакционного раствора и на поверхности субстрата. Установлено, что за рост полианилинового покрытия в ходе окислительной полимеризации на поверхности субстрата ответственны три последовательно протекающие процессы – пограничная полимеризация, адсорбционная полимеризация и деструкция. Их влияние определяется концентрацией реагентов, временем проведения реакции и соотношением фаз реакционного раствора и субстрата.

ВВЕДЕНИЕ

Полимеры с системой сопряженных двойных связей привлекают исследователей прежде всего благодаря широкому диапазону их потенциально-го применения от антистатических покрытий и биосенсоров до солнечных батарей и электронных приборов [1, 2]. Обладая высокой стабильностью и рядом превосходных свойств, полианилин занимает особое место среди полисопряженных систем. Так, преодолен рубеж электропроводности в 1000 См/см [3]. Обнаружены уникальные газоразделительные свойства, а именно рекордная селективность по важнейшим газовым парам [4, 5]. Показаны возможности использования полианилина для защиты металлических поверхностей от коррозии [6, 7], сенсоров различного назначения [8] и многих других.

Все это, вместе с простотой получения полианилина, присущей ему высокой стабильностью в условиях эксплуатации, легкостью проведения обратимых процессов допирования–раздопирования выдвигают этот полимер одним из первых в ряду синтетических металлов. Это в свою оче-

редь стимулирует интенсивные исследования по разработке новых методов и технологий, позволяющих получать на основе полианилина пленки и покрытия с учетом его неплавкости и плохой растворимости.

Здесь наметились два пути. Первый – использование различных производных полианилина, имеющих лучшую растворимость [9, 10]. Однако полученные полимеры существенно уступают полианилину по свойствам. Второй путь – получение покрытий из полианилина непосредственно в ходе окислительной полимеризации *in situ* с сохранением ценных характеристик полисопряженного полимера.

В этой области прежде всего привлекают внимание несколько работ. В частности, межфазная полимеризация [11], когда две реакционные фазы (мономер и окислитель) разделены пористой мембраной, на поверхности или в объеме которой протекает окислительная химическая полимеризация анилина. Частным случаем межфазной полимеризации можно считать полимеризацию, протекающую при раздельном, поочередном нанесении растворов мономера и окислителя на поверхность различных субстратов [12].

Другой пример – адсорбционная полимеризация [13–15], заключающаяся в полимеризации

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 97-03-32730 и 00-03-33194).

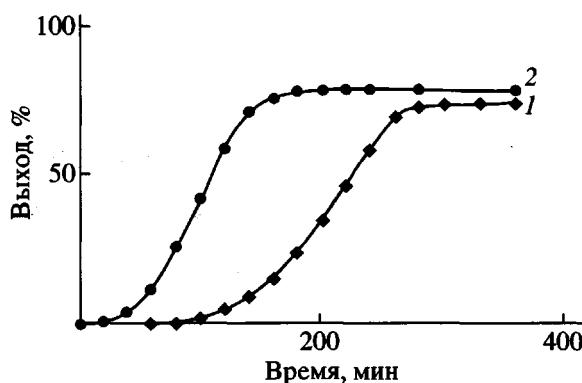


Рис. 1. Зависимость выхода полианилина от времени при полимеризации анилина в чистом растворе (1) и в присутствии дополнительно внесенного субстрата – поросорба (2). Концентрация анилина 0.02 моль/л; $[(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8] = 0.02$; $[\text{HCl}] = 0.1$ моль/л. Соотношение объемов реакционного раствора и субстрата 10 : 1, $T = 0^\circ\text{C}$.

анилина из водных растворов в присутствии различных субстратов, на поверхности которых идет осаждение покрытия полианилина. Сюда же можно отнести получение нанокомпозитов [16] и темплейтную полимеризацию [17, 18], особенностями которых является полимеризация анилина в присутствии структурных нанозаготовок (пор, трубок). Во всех приведенных выше исследованиях речь идет о контакте во время окислительной химической полимеризации реакционной смеси с поверхностью субстратов различной природы.

Цель настоящей работы – изучение особенностей протекания реакции химической окислительной полимеризации анилина на поверхности субстратов различной природы и связанных с этим изменений химической структуры полианилина.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Анилин (х. ч.) дважды перегоняли при остаточном давлении 1.33 кПа и температуре 323 К. Персульфат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (х. ч.) очищали перекристаллизацией по методике [19]. Соляную кислоту (ч. д. а.) использовали без дополнительной очистки. Субстраты (поросорб, ПЭ, поливинилтриметилсилан, ПЭТФ, оксид алюминия) перед использованием промывали метанолом, 1 н. соляной кислотой, дистиллированной водой и сушили под вакуумом до постоянной массы. Водные растворы готовили с использованием бидистиллированной воды.

Полимеризацию анилина проводили, прибавляя охлажденный раствор персульфата аммония к хорошо перемешиваемому раствору анилина в водном растворе соляной кислоты при охлаждении на ледяной бане при температуре реакционной смеси 277–278 К. По окончании реакционную смесь выливали в раствор смеси тиосульфата натрия и гидроокиси натрия для ингибиования дальнейшего окисления, отфильтровывали полianiлин, затем промывали водой и разбавленным раствором соляной кислоты для удаления остатков мономера и низкомолекулярных продуктов, нейтрализовывали водным раствором амиака и промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции. Полученный продукт сушили под вакуумом до постоянной массы.

УФ-спектры образцов пленок с полianiлиновым покрытием снимали на спектрофотометре “Specord UV-VIS”.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Были проведены исследования химической окислительной полимеризации анилина в водных растворах соляной кислоты под действием персульфата аммония, как наиболее изученный и распространенный способ полимеризации, дающий полianiлин высокого качества с хорошим выходом. На рис. 1 в качестве примера представлена типичная зависимость выхода полianiлина от времени при полимеризации анилина в чистом растворе (кривая 1) и в присутствии дополнительного внесенного субстрата (кривая 2). В качестве последнего был выбран инертный дисперсный сополимер стирола с дивинилбензолом (поросорб) с большой удельной поверхностью. Однако из-за высокой гидрофобности межфазная поверхность контакта с реакционным раствором была не так велика.

Кривые 1 и 2 имеют S-образный вид, присущий автокатализитическому характеру окислительной полимеризации анилина. С увеличением концентрации исходных реагентов наблюдается повышение скорости полимеризации и уменьшение индукционного периода реакции. Растет скорость реакции и в присутствии дополнительного внесенного субстрата.

Одним из первых оценку особенностям протекания реакции окислительной полимеризации анилина в присутствии дополнительного внесенного субстрата попытался дать Грегори [20]. Установив, что в присутствии любого субстрата наблюдается увеличение скорости реакции по сравнению с чистым раствором реагентов, он сделал следую-

щие выводы. Если субстрат является инертным по отношению к окислительным процессам, то повышение скорости реакции полимеризации анилина связано с осаждением образующегося в объеме реакционной смеси полианилина на поверхности субстрата и тем самым с увеличением поверхности полианилина, контактирующего с еще непрореагировавшим мономером. А поскольку реакция является автокаталитической, то это повышает ее скорость. В случае субстратов, активных в реакции окисления (например, самого полианилина или Al_2O_3), кроме роста скорости реакции наблюдается сокращение индукционного периода, характерного для окислительной полимеризации анилина.

На рис. 2 представлена зависимость выхода полианилина от времени при различных соотношениях объемов субстрата и реакционного раствора. Заметны различия в скорости реакции – чем больше внесено субстрата, тем быстрее идет окислительная полимеризация анилина и меньше индукционный период. Согласно работе [20], увеличение поверхности субстрата приводит к росту площади контакта осажденного полианилина с реакционным раствором и, следовательно, к повышению скорости автокаталитического окисления анилина. Однако уменьшение индукционного периода в присутствии инертного субстрата, каковым является поросорб, заставляет усомниться в этом.

Уменьшение индукционного периода может быть объяснено внесением вместе с субстратом примесей, катализирующих реакцию окисления анилина. Чем больше вносится субстрата, тем больше примесей, выше скорость реакции и меньше индукционный период. Однако оценить катализические количества примесей неизвестной природы на поверхности любого субстрата довольно сложно. Эту точку зрения подтверждают данные по полимеризации анилина с использованием Al_2O_3 , который, возможно, принимает участие в окислении анилина. В его присутствии и скорость реакции выше, и индукционный период меньше, чем в случае инертного поросорба. Возможно и другое объяснение: окись алюминия – не такое гидрофобное соединение, как поросорб или другие органические субстраты, которые мы исследовали (ПЭ, поливинилtrimетилсилан, ПЭТФ), а межфазная поверхность у него больше, и она оказывает решающее значение.

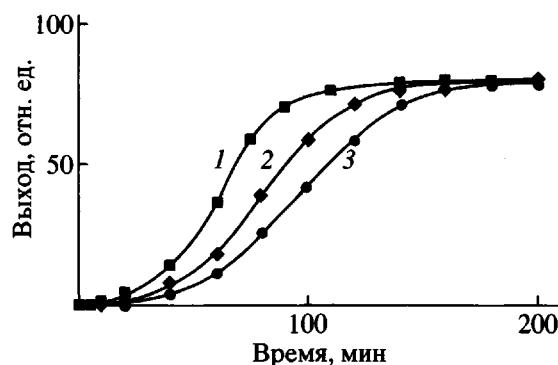


Рис. 2. Зависимость выхода полианилина от времени при полимеризации анилина в присутствии поросорба при объемных соотношениях реакционного раствора и субстрата 1 : 1 (1), 2 : 1 (2) и 10 : 1 (3). Условия реакции те же, что и на рис. 1.

Решить эту проблему становится возможным, если создать такие условия, когда полимеризация анилина на поверхности субстрата не будет оказывать воздействия на ход процесса в объеме реакционного раствора. Иными словами, когда количество субстрата максимально уменьшено по сравнению с объемом реакционного раствора. При этом контролировать рост полианилина на субстрате гравиметрически практически невозможно. Однако исследование УФ-спектров пленок субстрата позволяет оценить и рост полианилинового покрытия на ней, и некоторые изменения его структуры в процессе этого роста.

Образцы пленок различных субстратов помещали в реакционный объем в момент смешения растворов мономера и окислителя. Показано, что они практически не влияют на ход окислительной полимеризации в объеме раствора, так как их поверхность гораздо меньше площади реакционного сосуда. Через определенные промежутки времени выделяли полимер из реакционного раствора и пленку субстрата с образовавшимся полианилиновым покрытием, и обрабатывали, как описано в экспериментальной части. Определяли выход полианилина, полученного из объема реакционного раствора (в дальнейшем – в ходе объемной полимеризации) гравиметрически, а рост полианилина на поверхности субстрата оценивали по увеличению оптической плотности электронных спектров поглощения в области 500–750 нм.

Для сравнительного анализа зависимости выхода полианилина от времени в процессах объемной полимеризации и полимеризации на поверхности субстрата были выбраны относительные единицы, где за 100 отн. ед. принимали макси-

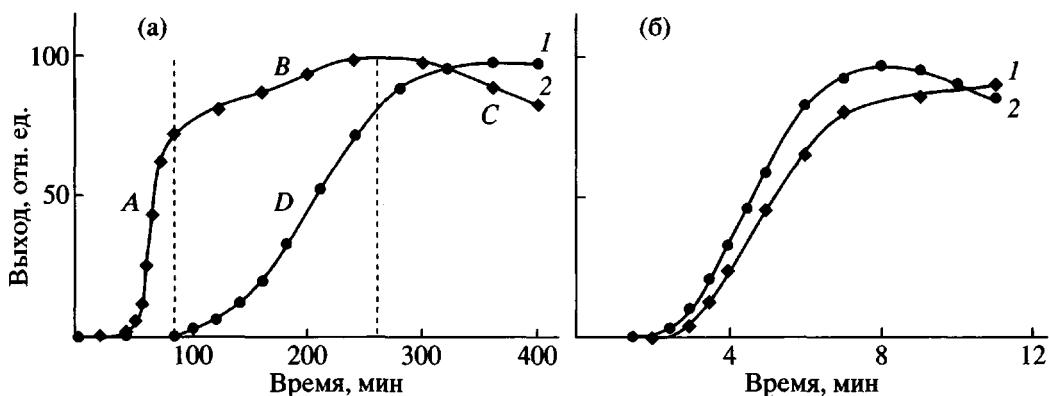


Рис. 3. Зависимость выхода полианилина в объемной полимеризации (1) и при полимеризации на поверхности субстрата (2) от времени. Субстрат – пленка поливинилtrimетилсилана. а – условия реакции те же, что и на рис. 1; б – $[\text{анилин}] = 0.2$, $[(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8] = 0.2$, $[\text{HCl}] = 1$ моль/л, $T = 0^\circ\text{C}$.

мальный выход полианилина в конкретных условиях проведения полимеризации как в объеме реакционного раствора, так и на поверхности субстрата. На рис. 3а в качестве примера представлены зависимости выхода полианилина в объемной полимеризации (кривая 1) и на поверхности субстрата (кривая 2). Обращает на себя внимание сложный характер кривой зависимости выхода полианилина, образующегося на поверхности субстрата от времени. На кривых четко выделяются три участка с различным ходом процесса – А, В и С. Показано, что кинетические различия протекания объемной полимеризации и реакции на поверхности субстрата наиболее резко проявляются при низких концентрациях мономера (0.02–0.10 моль/л).

Участок А характеризуется наличием небольшого индукционного периода. Дальнейшее нарастание слоя полианилина на субстрате, как видно из рис. 3а, протекает с постоянной скоростью. Этот участок отличается от аналогичного участка D объемной полимеризации более высокой относительной скоростью и меньшим индукционным периодом. На участке В продолжается с постоянной скоростью рост покрытия полианилина на субстрате. Однако по сравнению с участком А скорость уменьшается. Видимо, на данном этапе рост толщины полианилинового слоя вызывают уже другие процессы.

Участок В кривой полимеризации в присутствии субстрата полностью совпадает по времени с началом и завершением полимеризации анилина в объеме реакционного раствора (кривая 2). Можно предположить, что именно участок В кри-

вой полимеризации анилина на поверхности субстрата характеризует адсорбционную полимеризацию, о которой шла речь выше [15, 20].

На участке А реакция протекает с высокой скоростью при полном отсутствии полианилина, образующегося в объеме реакционного раствора, который мог бы адсорбироваться на поверхности субстрата. При этом выход полианилина превышает 70%. На долю полианилина, образующегося в реакционном объеме и адсорбированного на пленке полианилина, сформировавшейся на поверхности субстрата на участке А, приходится менее 30%.

Здесь не идет речь о растворимых промежуточных продуктах реакции (мономерных и олигомерных активных интермедиатах), которые принимают участие в изучаемом процессе. Вопрос о месте их первоначального образования – на поверхности субстрата или в объеме реакционного раствора – пока остается открытым. Хотя, по крайней мере две причины свидетельствуют в пользу участия субстрата. Это концентрационный и ориентационный эффекты поверхности субстрата, даже если не учитывать его катализическую активность.

Таким образом, основная масса высокомолекулярного полианилина образуется на поверхности субстрата – по границе раздела фаз, за то время, пока полимеризация в объеме реакционного раствора еще не началась. Эту реакцию мы называем пограничной полимеризацией анилина в отличие от рассмотренной выше адсорбционной полимеризации.

Как уже отмечено выше, наиболее четко разнятся кинетические кривые объемной и пограничной полимеризации в области низких концентраций реагентов. В этом случае наблюдается большая разница в величинах индукционных периодов и относительных скоростях образования полианилина.

При увеличении концентрации анилина до 0.2 моль/л, отличия между кинетическими кривыми объемной и пограничной полимеризации становятся не столь существенными, как это видно на рис. 3б. При такой концентрации практически невозможно разделить два процесса – пограничную и адсорбционную полимеризацию. Кривая выхода полианилина на поверхности субстрата приобретает S-образный вид, характерный для объемной полимеризации. По-видимому, это указывает на существенный вклад в данных условиях адсорбционной полимеризации.

На кинетических кривых образования полианилина на субстрате для различных концентраций мономера (рис. 3, кривые 2) наблюдается третий участок С, характеризующийся постепенным понижением содержания полианилина, доходящим до 20%. При этом в объемной полимеризации понижения выхода полианилина не наблюдается. Можно предположить, что пограничная полимеризация на участках А и С не зависит от протекания объемной полимеризации, тогда как участок В, представляющий адсорбционную полимеризацию, является ее прямым следствием.

Уменьшение содержания полианилина на поверхности субстрата может быть связано с постепенной деструкцией полимера в конце реакции окислительной полимеризации. Этот факт известен для полимеризации анилина в объеме реакционного раствора [20].

В процессе роста макромолекул полианилина происходят изменения его химической структуры (степени окисления), непосредственно связанные с механизмом реакции окисления [21, 22]. Схематично это можно представить, как образование на первой стадии после некоторого индукционного периода мономерных катион-радикалов, рекомбинация которых приводит к олигомерным продуктам. Находясь в окисленной форме, эти продукты легко окисляют анилин, так как их окислительный потенциал меньше, чем у мономера [23]. При этом олигомерные продукты сами восстанавливаются, что делает реакцию автока-

талитической. Ту же роль играет и образующийся высокомолекулярный полианилин, оставаясь почти до конца реакции в окисленной форме. И только в конце реакции по исчерпании окислителя структура полианилина приобретает эмеральдиновую форму чередующихся окисленных (хинодииминных) и восстановленных (фенилендиаминовых) звеньев.

Наблюдения за изменениями электронных спектров поглощения в процессе окислительной полимеризации анилина на субстрате показали, что в начале пограничной полимеризации образующийся полианилин, как и должно быть, имеет более окисленную форму, о чем свидетельствует положение максимума в спектре поглощения в области 560 нм [16]. Сдвиг этой полосы связан с изменением степени окисления полианилина и зависит также от длины сопряжения и взаимодействия образующегося полимера с подложкой [14, 15].

На самой ранней стадии образования полианилина в процессе пограничной полимеризации указанная полоса имеет максимум в области 550 нм, который сдвигается к 560 нм, как только процесс выходит на стационарный режим. Положение этого максимума не изменяется вплоть до начала реакции адсорбционной полимеризации, соответствующей началу объемной полимеризации. В районе перегиба кривой зависимости выхода полианилина от времени между участками А и В спектр поглощения полианилина резко сдвигается в длинноволновую область до 630 нм и не изменяется вплоть до начала следующего участка кинетической кривой – участка С, на котором эта полоса сдвигается на 10 нм в коротковолновую область. Попытаемся проанализировать процессы изменения химической структуры полианилина, соответствующие описанным изменениям в электронных спектрах поглощения.

Полимер, в спектре которого максимум полосы поглощения находится в области 560 нм, является окисленной формой эмеральдинового основания и содержит преимущественно хинодииминные фрагменты. Однако, как уже упоминалось выше, на самой ранней стадии пограничной полимеризации эта полоса сдвигается на 10 нм в более коротковолновую область. Как известно, процесс окислительной полимеризации анилина является ступенчатым, и ММ полианилина растет постепенно в ходе полимеризации. Эта разница между ММ продуктов реакции на самом раннем этапе, а соответственно и степенью сопряжения в них, приводит к коротковолновому сдвигу полосы.

Отсюда напрашивается важный вывод, также подтверждающий отличие пограничной полимеризации от адсорбционной. На поверхности субстрата в начале окислительной полимеризации образуются низкомолекулярные заготовки – промежуточные интермедиаты, которые, полимеризуясь, приводят к высокомолекулярному полианилину, т.е. никакой речи об адсорбции уже готового полианилина на поверхности субстрата быть не может. Полимеризация протекает непосредственно на поверхности субстрата – по границе раздела фаз.

Окисленное состояние растущего полианилина на поверхности субстрата сохраняется вплоть до окончания реакции пограничной полимеризации (участок А). Это подтверждает тезис о том, что образовавшийся полимер играет роль катализатора реакции окисления до тех пор, пока в реакционной среде присутствуют непрореагировавшие мономер и окислитель. В реакции объемной полимеризации полианилин практически до конца реакции находится в окисленном состоянии. Так как, пограничная и объемная полимеризации проходят одновременно и в реакционной среде одного состава, химическая структура полианилина обоих процессов должна быть одинакова. Однако в действительности имеют место существенные различия в структуре полианилина, образующегося при пограничной и объемной полимеризации.

Участок В кинетической кривой, соответствующий адсорбционной полимеризации, начинается со сдвига максимума поглощения в электронных спектрах полианилина с 560 нм до 630 нм. Это указывает на то, что на данном участке мы уже имеем дело со стандартной формой эмеральдина, когда хинодиимины и фениленаминные звенья поровну. Однако в реакционной среде еще содержится основная масса непрореагировавших мономера и окислителя. Получается, что полианилин, образовавшийся в результате пограничной полимеризации, с появлением полианилина, формирующегося вследствие объемной полимеризации, как бы исключается из общей реакции. На его поверхности идет лишь адсорбция полианилина, образующегося при объемной полимеризации, а сам он в реакции катализа окислительной полимеризации уже не участвует. Таким образом, процесс пограничной полимеризации не только кинетически, но и химически не зависит от хода окислительной объемной полимеризации анилина.

Следующий переход максимума обсуждаемой полосы поглощения наблюдается на участке С

кинетической кривой, который соответствует уменьшению содержания полианилина на поверхности субстрата. Поскольку механический смыв полианилина маловероятен, речь может идти о деструктивных процессах. Известно, что на заключительных этапах окислительной полимеризации анилина образовавшаяся эмеральдиновая структура может подвергаться процессам дальнейшего окисления с обогащением полимерных цепей хинодиимиными фрагментами. А они в свою очередь являются самыми неустойчивыми структурами по отношению к гидролизу и окислению.

Действительно, в электронных спектрах поглощения полианилина, образующегося при пограничной полимеризации, в начале участка С кинетической кривой наблюдается сдвиг максимума полосы поглощения с 630 нм до 620 нм. При повышении концентрации реагентов до 0.05 и 0.10 моль/л сдвиг увеличивается до 610 и 600 нм соответственно. Это отвечает большему обогащению эмеральдиновой структуры хинодиимиными фрагментами. При этом уменьшение толщины полианилинового покрытия достигает 15–20%, и оно выше при пониженных концентрациях реагентов, когда скорость реакции мала.

Как уже отмечено выше, полианилин, образующийся при пограничной полимеризации, практически не участвует в процессе объемной полимеризации. Однако активные химические реагенты, присутствующие в растворе и контактирующие с его поверхностью, не могут не влиять на его структуру. Когда заканчивается рост полианилина, образующегося в процессе пограничной полимеризации (участки А и В кинетической кривой), в реакционном растворе еще содержится достаточное количество реагентов и, в частности, окислителя. Неясны причины остановки роста полианилина вследствие пограничной полимеризации. В указанных условиях образовавшийся полимер может взаимодействовать с окислителем с дальнейшей окислительной деструкцией цепи. Чем выше концентрация окислителя в реакционном растворе, тем больше степень окисления полианилина, образующегося при пограничной полимеризации. Это объясняет больший сдвиг полосы поглощения эмеральдиновой структуры в коротковолновую область (620–610–600 нм) с увеличением концентрации реагентов. Однако деструктивные процессы могут быть связаны и с гидролизом хинодииминых групп. А для этого большее значе-

ние может иметь время контакта с реакционной средой. В результате деструктивные процессы в большей степени протекают при проведении реакции при пониженных концентрациях реагентов, когда, несмотря на уменьшение агрессивности среды, возрастает время контакта, и это оказывается решающим фактором.

Следует отметить, что в это же время в объеме реакционного раствора не только отсутствуют деструктивные процессы, но и идет завершающий этап полимеризации, сопровождающийся увеличением выхода полианилина и образованием его эмеральдиновой формы. Завершающий этап окислительной пограничной полимеризации отличается от объемной и не зависит от общего хода процесса в объеме реакционной среды.

Таким образом, при окислительной химической полимеризации анилина в присутствии дополнительно внесенного в реакционную среду субстрата протекают независимо друг от друга два процесса – полимеризация в объеме реакционной среды и полимеризация на границе раздела фаз по поверхности субстрата. Причем последняя протекает с гораздо меньшим индукционным периодом и с более высокой скоростью по сравнению с объемной полимеризацией. Наибольшие различия между пограничной и объемной полимеризацией наблюдаются в случае проведения реакции при низких концентрациях мономера и с увеличением доли вносимого субстрата. Сам рост полианилинового покрытия на поверхности субстрата состоит из последовательно протекающих процессов – пограничной полимеризации, адсорбционной полимеризации, тесно связанной с реакцией в объеме реакционной среды, и деструкционными процессами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Conjugated polymeric materials: Opportunities in electronics, optoelectronics and molecular electronics / Ed. by Bredas J.L., Chance R.R. Dordrecht, Netherlands: Kluwer Acad. Press, 1990.
- Musfeld J.L., Reynolds J.R., Tanner D.V., Ruiz J.P., Wang J., Pomerantz M.* // *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* 1994. V. 32. № 6. P. 2395.
- Monkman A.P., Adams P.N., Laughlin P.J., Holland E.R.* // *Synth. Met.* 1995. V. 69. № 1–3. P. 183.
- Anderson M.R., Matters B.R., Reis H., Kaner R.B.* // *Science*. 1991. V. 252. P. 1412.
- Kuwabata S., Martin C.R.* // *J. Membrane Sci.* 1994. V. 91. № 1. P. 1.
- Lu W.-K., Elsenbaumer R.L., Wessling B.* // *Synth. Met.* 1995. V. 71. № 1–3. P. 2163.
- Talo A., Passiniemi P., Forsen O., Ylasaari S.* // *Synth. Met.* 1997. V. 85. № 1–3. P. 1333.
- Karyakin A.A., Maltsev I.A., Lukachova L.V.* // *J. Electroanal. Chem.* 1996. V. 402. № 1/2. P. 217.
- Wei Y., Focke W.W., Wnek G.E., Ray A., McDiarmid A.G.* // *J. Phys. Chem.* 1989. V. 93. № 1. P. 495.
- Comisso N., Daolio S., Mengoli G., Salmaso R., Zecchin S., Zotti G.* // *J. Electroanal. Chem.* 1988. V. 225. № 1. P. 97.
- Liang W., Martin C.R.* // *Chem. Mater.* 1991. V. 3. P. 390.
- Forveile J.L., Olmedo L.* // *Synth. Met.* 1994. V. 65. № 1. P. 5.
- Gregory R.V., Kimbrell W.C., Kuhn H.H.* // *Synth. Met.* 1989. V. 28. № 1–3. P. 823.
- Manohar S.K., McDiarmid A.G., Epstein A.J.* // *Bull. Am. Phys. Soc.* 1989. V. 34. P. 582.
- Trivedi D.C., Dhawan S.K.* // *Polym. Adv. Technol.* 1993. V. 4. № 1. P. 335.
- Zarbin A.J.G., Paoli M.-A., Alves O.L.* // *Synth. Met.* 1997. V. 84. № 1–3. P. 107.
- Martin C.R.* // *Chem. Mater.* 1996. V. 8. № 9. P. 1739.
- Martin C.R.* // *Acc. Chem. Res.* 1995. V. 28. № 1. P. 61.
- Карякин Ю.В., Ангелов И.И. Чистые химические вещества. М.: Химия, 1974.
- Tzou J., Gregory R.V.* // *Synth. Met.* 1992. V. 47. № 1. P. 267.
- Yue J., Gordon G., Epstein A.J.* // *Polymer*. 1992. V. 33. № 18. P. 4410.
- Wei Y., Tang X., Sun Y.* // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 1989. V. 27. № 7. P. 2385.
- Zotti G., Cattarin S., Comisso N.* // *J. Electroanal. Chem.* 1988. V. 239. № 1. P. 387.

Oxidative Polymerization of Aniline in the Presence of Additional Substrate

A. V. Orlov, S. G. Kiseleva, O. Yu. Yurchenko, and G. P. Karpacheva

*Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences,
Leninskii pr. 29, Moscow, 117912 Russia*

Abstract—Oxidative polymerization of aniline in the presence of an additional substrate was studied. It was shown that the process involves two kinetically and chemically independent processes, polymerization in the volume of reaction solution and polymerization on the substrate surface. It was demonstrated that three successive processes, border-line polymerization, adsorption polymerization, and degradation are responsible for the growth of a polyaniline coating in the course of oxidative polymerization. The contributions of the above processes are determined by the reagent concentrations, reaction time, and the ratio of reaction solution and substrate phases.