

УДК 541.64:547.551

МАТРИЧНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АНИЛИНА В ПРИСУТСТВИИ ПОЛИАМИДОВ, СОДЕРЖАЩИХ СУЛЬФОКИСЛОТНЫЕ ГРУППЫ

© 2007 г. М. А. Гусева*, А. А. Исакова**, О. Л. Грибкова**, В. А. Тверской*,
В. Ф. Иванов**, А. В. Ванников**, Ю. А. Федотов***

*Московская государственная академия тонкой химической технологии
им. М.В. Ломоносова

117571 Москва, пр. Вернадского, 86

**Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина
Российской академии наук
119091 Москва, Ленинский пр., 31

***Закрытое акционерное общество научно-технический центр "Владипир"
600016 Владимир, ул. Б. Нижегородская, 77

Поступила в редакцию 25.05.2006 г.

Принята в печать 25.07.2006 г.

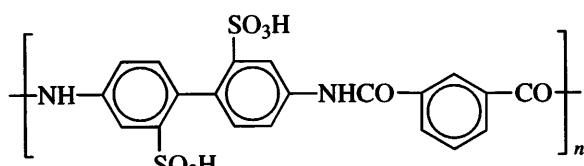
Исследован матричный синтез полианилина в присутствии водорастворимых ароматических полiamидов, содержащих сульфокислотные группы. Показано влияние природы поликислоты и концентраций компонентов реакционной системы на вид и динамику изменения спектров поглощения. В процессе полимеризации анилина S-образный вид кинетических кривых изменения спектров и опыты по "затравочной" полимеризации указывают на автокатализический характер образования полианилина. Сделан вывод, что в зависимости от природы поликислоты образуются полимерные комплексы, в которых макромолекулы полианилина расположены вдоль цепи макромолекулы поликислоты (двунитевая структура) или являются боковыми цепями макромолекулы поликислоты (гребнеобразная структура). В последнем случае макромолекулы полианилина выполняют роль ионных мостиков, сшивающих макромолекулы поликислоты, что подтверждается вискозиметрией растворов в процессе полимеризации.

ВВЕДЕНИЕ

Интерес к матричной полимеризации анилина, нейтрализованного полимерными кислотами, обусловлен в первую очередь возможностью получения таким способом материалов, сочетающих специфические электрофизические и оптические свойства полианилина (**ПАНИ**) с механическими свойствами полимерных материалов. Покрытия из **ПАНИ** обладают анткоррозионными свойствами и стабильны на воздухе [1]. Использованные ранее полимерные сульфокислоты, такие как полистиролсульфокислота, поли(2-акриламидо-2-метил-1-пропан)сульфоновая кислота (**ПАМПСК**) и другие [2–15], отличает регулярность распределения сульфокислотных групп вдоль цепи макромолекулы. Это позволило предположить, что при протонировании анилина указанными поликислотами образующиеся при полимеризации макромолекулы **ПАНИ** располагаются

вдоль цепи макромолекулы поликислоты, формируя двутяжную молекулярную структуру интерполимерного комплекса. При этом макромолекулы поликислоты и **ПАНИ** изменяют свою конформацию, подстраиваясь друг к другу.

Представляло интерес исследовать возможность матричного синтеза **ПАНИ** в присутствии поликислот с нерегулярным распределением сульфокислотных групп вдоль цепи макромолекулы. К числу таких полимеров относятся ароматические ПА [16], содержащие сульфокислотные группы как заместители в аминном фрагменте ПА – поли-*n,n'*-(2,2'-дисульфокислота)дифенилен-изофталамид (*изо*-**ПАСК**):



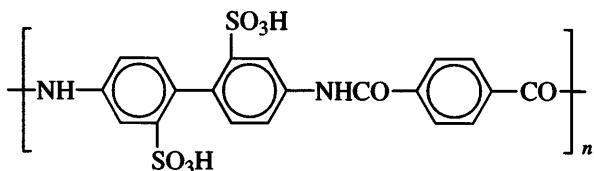
E-mail: tverskoy@mitht.ru (Тверской Владимир Аркадьевич).

Таблица 1. Характеристики ПА

Поликислота	Степень замещения Na^+ на H^+ , г-экв%	$\eta_{\text{уд}}^*$
изо-ПАСК I	84.5	0.53
изо-ПАСК II	78.3	0.53
изо-ПАСК III	86	0.53
изо-ПАСК IV	96	0.53
тере-ПАСК I	89.3	0.59
тере-ПАСК II	87.9	1.26
тере-ПАСК III	80	1.26
тере-ПАСК IV	93	1.26

* Раствор в концентрированной H_2SO_4 , концентрация 0.5 г/дл, 20°C.

и поли-*n,n'*-(2,2'-дисульфокислота)дифенилентерефталамид (*тере*-ПАСК):



Приведенные водорастворимые ПА отличаются структурой кислотного фрагмента: в первом случае – это остаток изофталевой, а во втором – терефталевой кислоты.

Ранее [16] было показано, что 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. Параметр α в уравнении Марка–Куна–Хаувинка для водно-солевых растворов (0.4 М) полимеров равен 0.92 для раствора изо-ПАСК и 1.3 для раствора *тере*-ПАСК. Для жесткого стержня он составляет 1.75.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Синтез указанных ПА в Na^+ -форме описан в работе [16]. Их переводили в H^+ -форму, пропуская водные растворы через ионообменную колонку с катионитом КУ-2. В табл. 1 приведены характеристики этих полимерных сульфокислот. ПАМПСК ("Aldrich", $M_w = 2 \times 10^6$, 15%-ный водный раствор), перед применением разбавляли до требуемой концентрации.

Анилин перегоняли под вакуумом в атмосфере азота, отбирали фракцию при температуре 84°C (18 мм рт. ст.), использовали свежеперегнанный продукт. В качестве окислителя применяли персульфат аммония (ПСА).

Полимеризацию анилина в присутствии поликислот осуществляли при комнатной температуре. За исключением специальных опытов полимеризацию вели при соотношении H^+ : анилин = 1 г-экв/моль. Во всех опытах соотношение анилин : ПСА составляло 1 : 1 моль/моль. Порядок смешивания компонентов был следующим: к водному раствору изо- или *тере*-ПАСК в H^+ -форме последовательно добавляли заданное количество водного раствора анилина, а затем ПСА. Для проведения элементного анализа конечный продукт промывали водой в случае образования гетерофазы либо осаждали различными органическими растворителями, такими как изопропанол, 1,4-диоксан, ацетон и сушили в вакууме при комнатной температуре. Спектры электронного поглощения регистрировали на спектрофотометре "Shimadzu UV 3101 PC" в спектральном диапазоне 300–1400 нм при непрерывном сканировании спектра, для чего реакционный раствор сразу после смешивания компонентов переносили в оптическую кювету.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В предварительных опытах было установлено, что электронные спектры поглощения растворов ПАНИ, синтезированных в присутствии рассматриваемых полимерных сульфокислот, при постоянном соотношении реагентов мало зависят от их концентраций.

В спектрах (рис. 1) видны широкие полосы поглощения с максимумами в областях длины волн 430–450, 600–650 и 750–800 нм, характерные для ПАНИ [17], 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

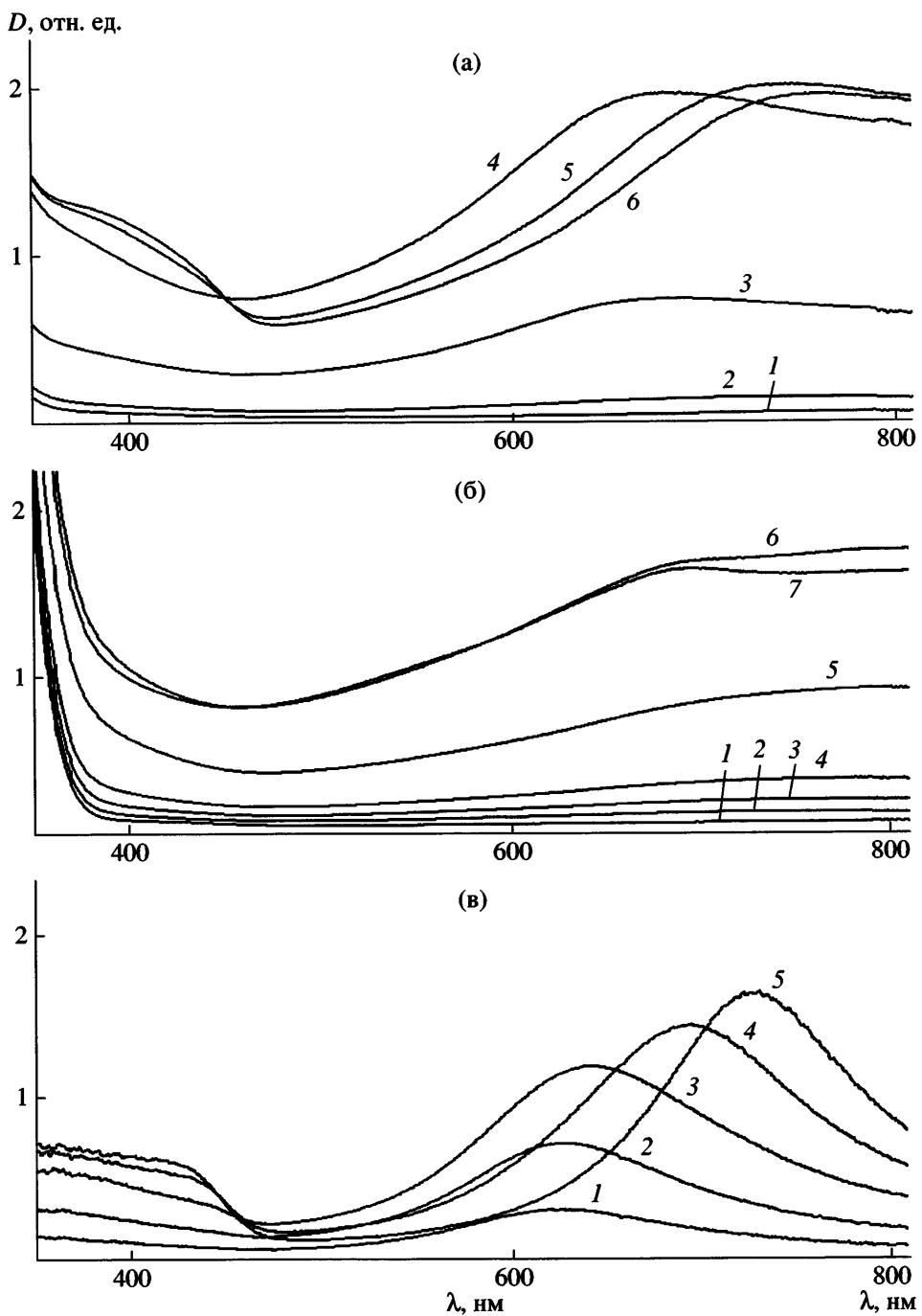


Рис. 1. Изменение электронных спектров поглощения растворов ПАНИ, синтезированных в присутствии изо-ПАСК I (а), тере-ПАСК I (б) и ПАМПСК (в), в процессе полимеризации. Время полимеризации а – 0 (1), 30 (2), 60 (3), 90 (4), 120 (5), 180 мин (6); б – 0 (1), 90 (2), 120 (3), 150 (4), 210 (5), 270 (6), 300 мин (7) и в – 1 (1), 5 (2), 5.6 (3), 5.8 (4), 6.5 мин (5). [Анилин] = 5.8 (а), 8.2 (б) и 4.0 моль/л (в).

(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. По-разному изменяются спектры и в процессе синтеза. При полимериза-

ции анилина 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 макси-

мума полосы поглощения в области 550–850 нм. Спектры ПАНИ, синтезируемого в присутствии *изо*-ПАСК (рис. 1а), мало отличаются от аналогичных спектров ПАНИ (рис. 1в), синтезируемого в присутствии ПАМПСК, гибкоцепного полимера с регулярным распределением сульфокислотных групп вдоль цепи макромолекулы.

В работах [13, 18] 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.

На рис. 2 представлены кинетические кривые изменения оптического поглощения реакционных растворов на длине волн 450, 650 и 750 нм. 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). Также видно, что продолжительность индукционных периодов на этих кинетических кривых изменяется в ряду *тере*-ПАСК > *изо*-ПАСК > > ПАМПСК. S-образный вид кинетических кривых и увеличение индукционного периода с уменьшением концентрации реагентов (рис. 3) предполагают автокатализический характер процесса образования ПАНИ. Ранее вывод об автокатализическом характере процесса образования ПАНИ был сделан в работе [13] на основании изучения кинетики изменения оптических плотностей полос, относящихся к поглощению аминной и хинониминной форм ПАНИ, и работе [19] по кинетике уменьшения оптического поглощения анилина при его полимеризации в присутствии кремнезема, оксида алюминия и катионообменной смолы. Если в указанных работах время индукционного периода не превышало нескольких десятков секунд, то при полимеризации анилина в присутствии *изо*- и *тере*-ПАСК его продолжительность увеличивается до нескольких десятков минут и даже часов в зависимости от природы полимерной сульфокислоты, концентрации реагентов и соотношения анилин/поликислота.

Учитывая достаточную жесткость цепи ПАНИ, разумно предположить, что такая продолжительность индукционного периода связана с трудностью конформационных переходов в макромолекулах данных поликислот, приводящих в соответствие пространственное расположение сульфокислотных групп в них и звеньев ПАНИ. Этому также препятствует неравномерное расположение сульфокислотных групп вдоль цепи макромолекулы (как видно из их структурных формул), неполный перевод их из Na^+ -в H^+ -форму и жесткость цепей их макромолекул. Понятно, что все перечисленные факторы будут приводить не только к увеличению продолжительности индукционного периода, но и к уменьшению длины макромолекулы и изменению электронного строения ПАНИ. Но, если, как отмечалось выше, макромолекула *изо*-ПАСК может изменять конформацию, то макромолекула *тере*-ПАСК не меняет конформацию при изменении природы растворителя. Это согласуется с тем, что продолжительность индукционного периода наименьшая в случае протонирования анилина ПАМПСК, самая большая при протонировании анилина *тере*-ПАСК и промежуточная в случае протонирования анилина *изо*-ПАСК, как видно из рис. 2. Из сравнения кинетических кривых при полимеризации в присутствии *тере*-ПАСК I и *тере*-ПАСК II (рис. 2б, 2в), удельная вязкость которых различается в 2 раза, также следует, что продолжительность индукционного периода возрастает с увеличением длины цепи макромолекулы *тере*-ПАСК. Приведенные на рис. 3 кинетические кривые во всем изученном диапазоне концентраций анилина (от 2.2 до 15.8 ммоль/л) хорошо описываются уравнением автокатализической реакции первого порядка по анилину [20], а вычисленная константа скорости этой реакции оказалась равной ~4 л/моль мин.

Подтверждением автокатализического характера данного процесса являются опыты по полимеризации анилина в присутствии “затравки”, в качестве которой использовали ПАНИ, предварительно синтезированный в тех же условиях. На рис. 4 видно, что введение “затравки” приводит к существенному сокращению индукционного периода.

Полимеризация анилина, протонированного жесткоцепными сульфокислотами *изо*- и *тере*-ПАСК, хотя и с продолжительным индукцион-

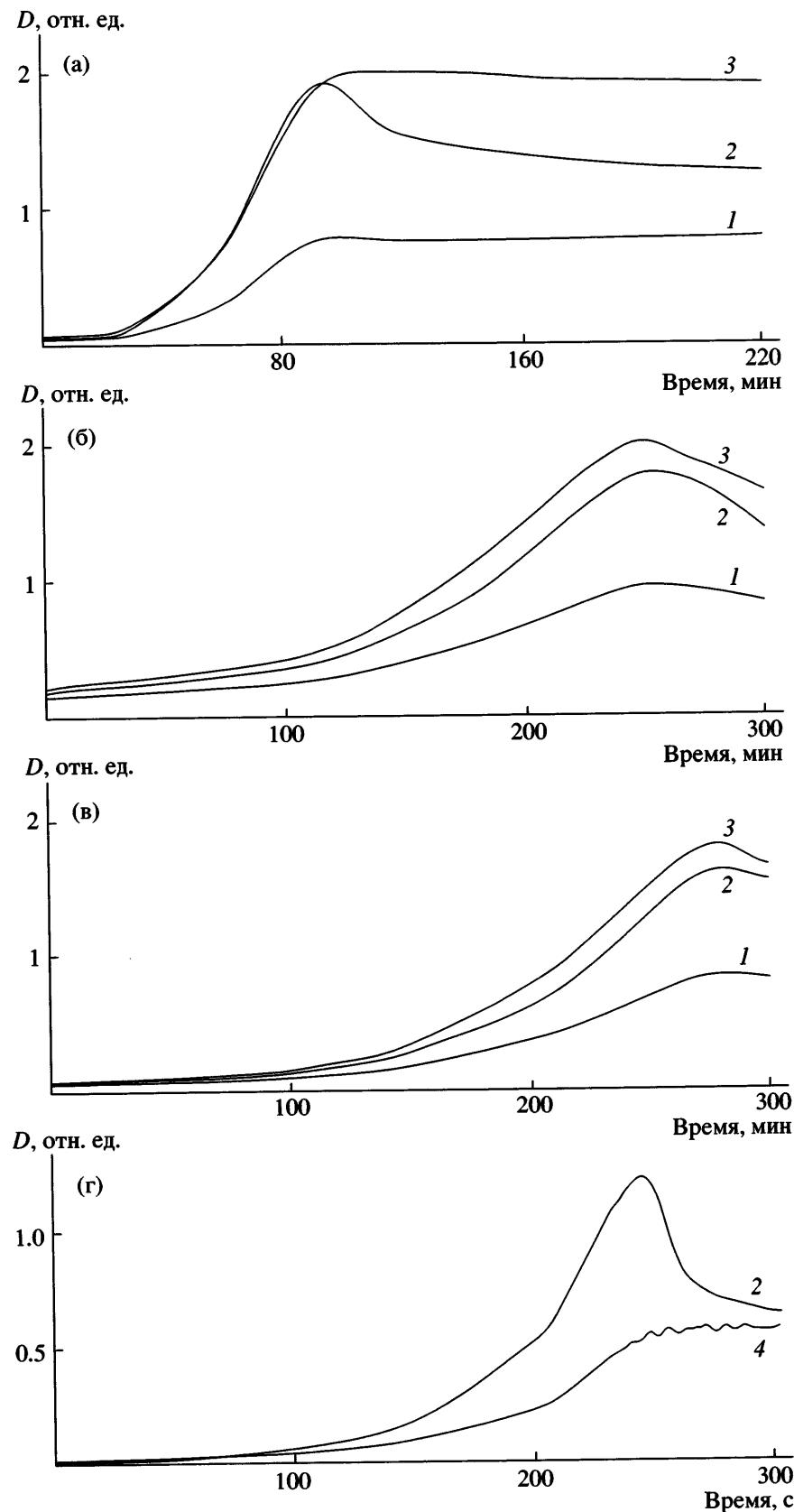


Рис. 2. Кинетика изменения оптической плотности растворов на длине волн 450 (1), 650 (2), 750 (3) и 320 нм (4) в процессе полимеризации анилина в присутствии изо-ПАСК I (а), тере-ПАСК I (б), тере-ПАСК II (в) и ПАМПСК (г). [Анилин] = 5.8 (а), 8.2 (б), 7.7 (в) и 4.0 моль/л (г).

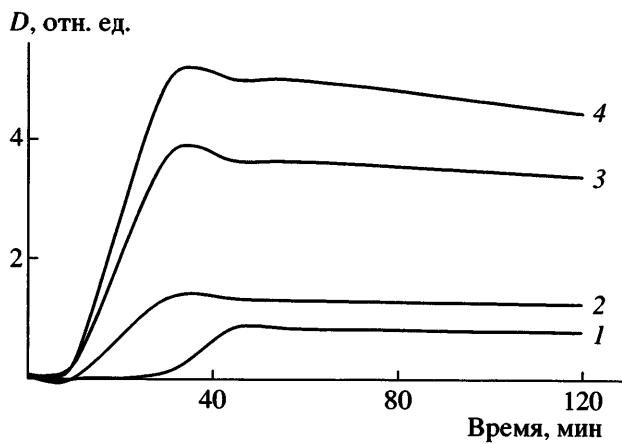


Рис. 3. Кинетика изменения оптической плотности растворов на длине волн 750 нм во время полимеризации анилина в присутствии изо-ПАСК II. [Анилин] = 2.2 (1), 3.4 (2), 10.0 (3) и 15.8 моль/л (4).

ным периодом, предполагает, во-первых, очень низкую степень полимеризации и, во-вторых, расположение макромолекулы ПАНИ не вдоль цепи макромолекулы поликислоты, а в виде боковых цепей с разделением зарядов сульфокислотных групп, фиксированных на макромолекуле, и протонированных макромолекул ПАНИ. Такое предположение подтверждают опыты по дробному добавлению анилина к растворам изо- и тере-ПАСК, в которых выдерживалось стехиометрическое соотношение анилина и окислителя на каждой стадии дробного добавления. По сути, при дробном добавлении анилина моделируется ситуация “затравочной” полимеризации с той лишь разницей, что при дробном добавлении “затравка” является составной частью макромолекулярного комплекса, в котором происходит полимеризация анилина, а при обычной “затравочной” полимеризации растущая цепь и ПАНИ, являющийся “затравкой”, связаны с различными макромолекулами поликислоты.

На рис. 5 приведены электронные спектры поглощения реакционного раствора в конце процесса полимеризации, который возобновлялся при добавлении каждой новой порции анилина. При дробном добавлении анилина на каждой стадии 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) мало отличается от аналогичной кривой в опытах с единовременным добавле-

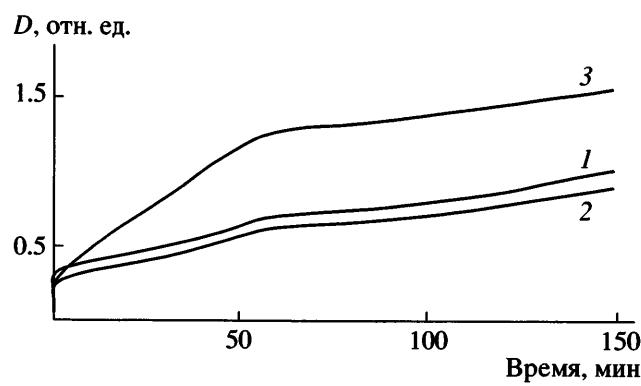


Рис. 4. Кинетика изменения оптической плотности раствора на длине волн 450 (1), 650 (2) и 750 нм (3) при “затравочной” полимеризации анилина в присутствии тере-ПАСК I. [Анилин] = 8.2 ммоль/л.

нием анилина. 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.

Интересно, что полимеризация анилина возобновляется и при добавлении количеств анилина, превышающих стехиометрические по отношению к сульфокислотным группам (рис. 5). Это прямое подтверждение образования гребнеобразной структуры, где макромолекулы ПАНИ являются боковыми цепями, связанными с макромолекулой поликислоты ионными связями. При протонировании анилина тере-ПАСК, учитывая жесткость обеих цепей, такая структура является единственной возможной, следовательно, велика вероятность образования межмолекулярных ионных сшивок при протонировании анилина сульфокислотными группами, принадлежащими к различным макромолекулам тере-ПАСК. Действительно, вискозиметрия растворов в процессе полимеризации подтверждает данное предположение.

На рис. 6 показана кинетика изменения относительной вязкости растворов в процессе полимеризации. Для концентрированных растворов

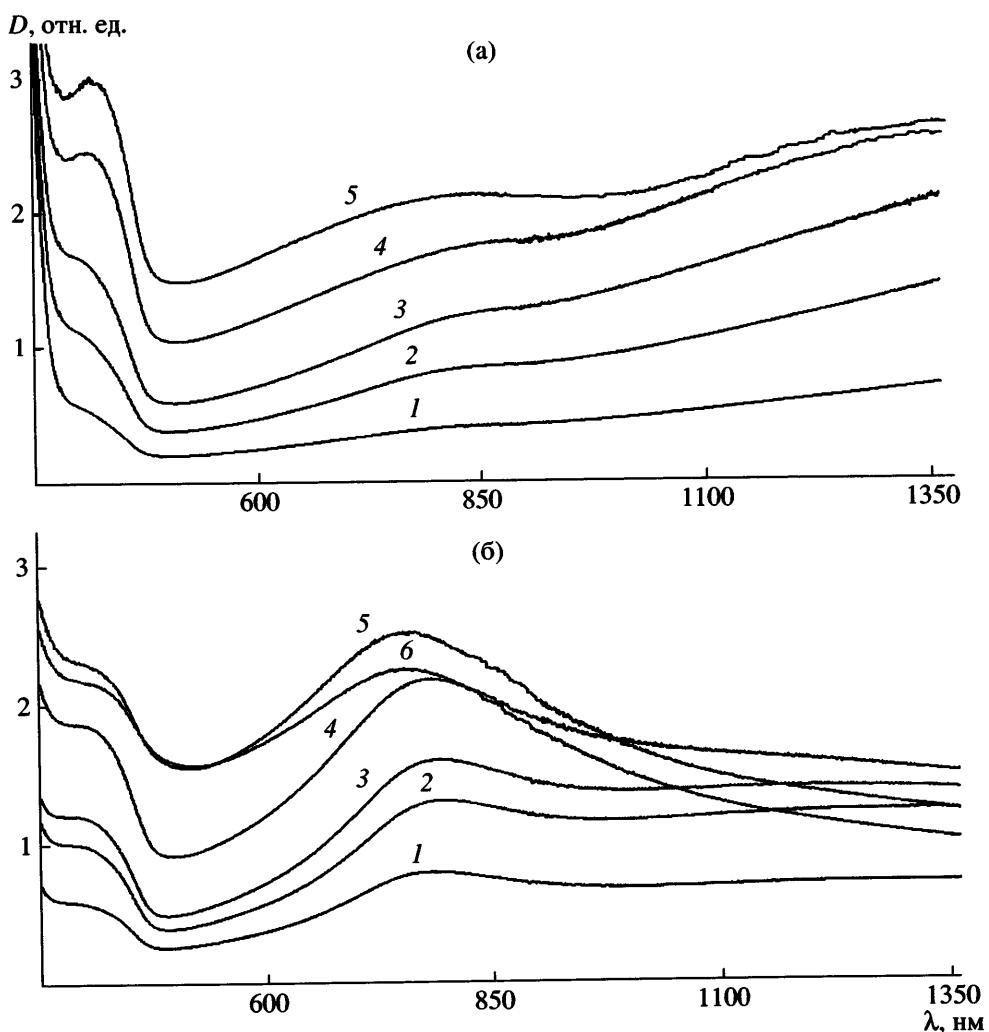


Рис. 5. Электронные спектры поглощения при дробном добавлении анилина к раствору *тере*-ПАСК I ($[H^+] = 9.5$ мг-экв/л) (а) и *изо*-ПАСК I ($[H^+] = 6.4$ мг-экв/л) (б). Соотношение H^+ : анилин на разных стадиях составляет 5.0 (1), 2.4 (2), 1.6 (3), 1.0 (4), 0.6 (5) и 0.5 г-экв/моль (б).

тере-ПАСК вид приведенных зависимостей типичен для процессов гелеобразования, и время гелеобразования увеличивается при разбавлении растворов. Для разбавленного раствора с концентрацией анилина менее 5 ммоль/л за время наблюдения гелеобразование не происходит. В противоположность этому при полимеризации анилина в присутствии *изо*-ПАСК той же концентрации гелеобразование не наблюдается (рис. 6), что связано с гибкостью макромолекулы *изо*-ПАСК и возможностью ее расположения вдоль цепи макромолекулы ПАНИ. Также интересно отметить, что на последней стадии полимеризации наблюдается повышение, а затем снижение относительной вязкости растворов, причем данный момент соответствует появлению батохромного сдвига в

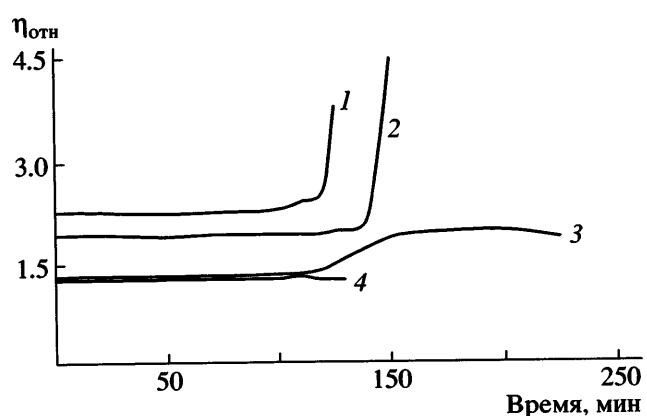


Рис. 6. Кинетика изменения относительной вязкости растворов в процессе полимеризации анилина в присутствии *тере*-ПАСК III (1-3) и *изо*-ПАСК III (4). [Анилин] = 11.8 (1), 9.6 (2), 4.4 (3) и 13.3 моль/л (4).

Таблица 2. Элементный анализ комплексов поликислот с ПАНИ

Поликислота		Анилин : H ⁺ , моль/г-ЭКВ	Элементный состав, % (найдено/вычислено)					Осадитель
структура	[H ⁺], моль. %		C	H	N	S	N/S	
<i>изо</i> -ПАСК IV	96	1	58 45	3.6 4.8	8.4 8.6	9.8 9.6	0.86 0.9	Ацетон
	96	2	62 46	4.2 5.7	9.9 6.5	7.7 5.7	1.28 1.14	1,4-Диоксан
<i>тере</i> -ПАСК IV	93	1	58 46	3.6 4.3	8.3 8.4	9.8 9.5	0.84 0.88	Ацетон
	93	0.5	54 46	3.1 4.6	7.3 7.9	11.3 10	0.64 0.76	»

электронных спектрах поглощения, изменению окраски реакционной среды от синей к темно-зеленой и гелеобразованию в присутствии концентрированных растворов *тере*-ПАСК.

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.

На основании изложенного выше можно предположить образование следующих структур комплексов поликислот с ПАНИ. В случае *тере*-ПАСК возможно образование лишь структуры, в которой макромолекулы ПАНИ являются боковыми цепями макромолекулы поликислоты, в случае *изо*-ПАСК макромолекулы ПАНИ расположены вдоль цепи поликислоты. Когда количество анилина превышает стехиометрическое по отношению к сульфокислотным группам, реализуется смешанная структура, в которой часть звеньев макромолекулы ПАНИ расположена вдоль цепи поликислоты, а часть звеньев образует боковые цепи.

Поскольку при замене полимерных сульфокислот на их низкомолекулярный аналог – бензолсульфокислоту, в изученном диапазоне концентраций реагентов (и при той же температуре) полимеризация анилина практически не наблюдается, следует полагать, что полимерная матрица обеспечивает повышенную локальную концентрацию анилина и ПАНИ.

Таким образом, в настоящей работе показано, что матричная полимеризация анилина происходит на полимерных сульфокислотах с нерегулярным распределением кислотных групп вдоль цепи макромолекулы. Электронная структура интерполимерного комплекса ПАНИ с этими кислотами отличается от таковой ПАНИ, образующегося в присутствии полимерных сульфокислот с более высокой концентрацией кислотных групп с регулярным распределением вдоль цепи макромолекулы. Эти изменения в электронном строении отражают изменения в структуре и способе присоединения цепи ПАНИ к цепям поликислот.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Rannou P. // Prog. Polym. Sci. 2002. V. 27. P. 135.
2. Sun L., Yang S.C. // Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 1994. V. 328. P. 167.
3. Sun L., Yang S.C., Liu L.-M. // Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 1994. V. 328. P. 209.
4. Sun L., Liu L.-M., Clark R., Yang S.C. // Synth. Met. 1997. V. 84. № 1–3. P. 67.
5. Samuelson L., Liu W., Nagarajan R., Kumar J., Bruno F.F., Cholli A.L., Tripathy S. // Synth. Met. 2001. V. 119. № 1–3. P. 271.

6. Liu W., Cholli A.L., Nagarajan R., Kumar J., Tripathy S., Bruno F.F., Samuelson L. // *J. Am. Chem. Soc.* 1999. V. 121. № 49. P. 11345.
7. Liu W., Kumar J., Tripathy S., Senecal K.J., Samuelson L. // *J. Am. Chem. Soc.* 1999. V. 121. № 1. P. 71.
8. Nagarajan R., Tripathy S., Kumar J., Bruno F.F., Samuelson L. // *Macromolecules.* 2000. V. 33. № 26. P. 9542.
9. Lua X., Yua Y., Chena L., Maoa H., Wanga L., Zhang W., Wei Y. // *Polymer.* 2005. V. 46. № 18. P. 5329.
10. Liu W., Anagnostopoulos A., Bruno F.F., Senecal K., Kumar J., Tripathy S., Samuelson L. // *Synth. Met.* 1999. V. 101. № 1–3. P. 738.
11. Ivanov V.F., Tcheberjako K.V., Gribkova O.L., Nekrasov A.A., Tverskoj V.A., Vannikov A.V. // *Abstrs. Int. Conf. "Spectroelectrochemistry of Conducting Polymers"*, Moscow, 2002. P. 85.
12. Ivanov V.F., Gribkova O.L., Nekrasov A.A., Vannikov A.V., Meshkov G.B., Yaminsky I.V. // *Mater. Sci. Eng. C.* 2003. V. 23. P. 953.
13. Иванов В.Ф., Грибкова О.Л., Чеберяко К.В., Некрасов А.А., Тверской В.А., Ванников А.В. // *Электрохимия.* 2004. Т. 40. № 3. С. 339.
14. Gribkova O.L., Ivanov V.F., Isakova A.A., Nekrasov A.A., Vannikov A.V. // Book Abstrs 55 Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry. Thessaloniki, Greece, 2004. V. II. P. 1033.
15. Caramyshev A.V., Evtushenko E.G., Ivanov V.F., Barceló A.R., Roig M.G., Shnyrov V.L., VanHuyse R.B., Kurochkin I.N., Vorobiev A.Kh., Sakharov I.Y. // *Biomacromolecules.* 2005. V. 6. № 3. P. 1360.
16. Кирил Ю.Э., Федотов Ю.А., Иудина Н.Н., Камалевский Е.Е. // Высокомолек. соед. Б. 1990. Т. 32. № 6. С. 403.
17. Stilwell D.E., Park S.M. // *J. Electrochem. Soc.* 1989. V. 136. № 2. P. 427.
18. Ivanov V.F., Gribkova O.L., Novikov S.V., Nekrasov A.A., Isakova A.A., Vannikov A.V., Meshkov G.B., Yaminsky I.V. // *Synth. Met.* 2005. V. 152. № 3. P. 153.
19. Ягудаева Е.Ю. Дис. ... канд. хим. наук. М.: МИТХТ им. М.В. Ломоносова, 2003.
20. Эмануэль Н.М., Кнорре Д.Г. Курс химической кинетики. М.: Высшая школа, 1969.

Matrix Polymerization of Aniline in the Presence of Polyamides Containing Sulfo Acid Groups

**M. A. Guseva^a, A. A. Isakova^b, O. L. Gribkova^b, V. A. Tverskoi^a,
V. F. Ivanov^b, A. V. Vannikov^b, and Yu. A. Fedotov^c**

^a Lomonosov State Academy of Fine Chemical Technology,
pr. Vernadskogo 86, Moscow, 117571 Russia

^b Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences,
Leninskii pr. 31, Moscow, 119091 Russia

^c ZAO Scientific and Technical Center Vladimir,
ul. B. Nizegorodskaya 77, Vladimir, 600016 Russia

e-mail: tverskoy@mitht.ru

Abstract—The matrix synthesis of polyaniline in the presence of water-soluble aromatic polyamides containing sulfo acid groups has been studied. It was shown that the nature of polyacid and the concentration of reagents affect the shape and dynamics of a change in absorption spectra. The S-shaped profile of kinetic curves for spectra variation and the experiments on the seed polymerization provide evidence for the autocatalytic character of polymerization. It has been concluded that, depending on the nature of polyacid, polymer complexes form in which polyaniline macromolecules are situated along macromolecules of polyacid (the two-stream structure) or occur in side chains of polyacid macromolecules (the comb-shape structure). In the latter case, polyaniline macromolecules serve as ionic bridges crosslinking polyacid macromolecules, as confirmed by the viscometric study of solutions in the course of polymerization.