

# Высокомолекулярные соединения

## Серия А

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2008, том 50, № 10, с. 1749–1757

### ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

УДК 541.64:547.551

### ИНТЕРПРЕТАЦИЯ ОСОБЕННОСТЕЙ ПОГРАНИЧНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ АНИЛИНА В РАМКАХ МОДЕЛИ ДВОЙНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СЛОЯ

© 2008 г. А. В. Орлов, С. Г. Киселева, Г. П. Карпачева

Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиеva

Российской академии наук  
119991 Москва, Ленинский пр., 29

Поступила в редакцию 14.05.2007 г.  
Принята в печать 05.03.2008 г.

Рассмотрены особенности окислительной полимеризации анилина в гетерофазных условиях на поверхности твердых и жидкых субстратов. Показано, что кинетика и строение продуктов гетерофазного синтеза существенно отличаются по своим характеристикам от тех же характеристик процесса, идущего в объеме реакционного раствора. Установлено, что образование полианилинового слоя на межфазной поверхности может быть вызвано протеканием двух независимых реакций – пограничной и адсорбционной полимеризации, и лишь первая ответственна за образование полимерного покрытия, обладающего упорядоченной структурой. Предложен механизм пограничной полимеризации в рамках модели двойного электрического слоя, который в большей степени соответствует экспериментальным данным.

### ВВЕДЕНИЕ

Композиционные материалы на основе полимеров с системой сопряженных двойных связей вызывают большой интерес [1–8]. Особое внимание привлекают композиты на основе полианилина, синтез которых осуществляется *in situ* в ходе окислительной полимеризации анилина [9–14].

Впервые особенности полимеризации анилина на межфазной поверхности изучены в работах MacDiarmid [15, 16], Gregory [17], Wei [18, 19]. Реакция окислительной полимеризации анилина на поверхности различных субстратов имеет ряд особенностей по сравнению с процессом, протекающим в объеме реакционного раствора. Ранее в наших работах [12, 13] было показано, что рост полианилиновой пленки на межфазной поверхности кинетически и химически отличается от про-

цессов, одновременно идущих в реакционном растворе.

В данной работе рассматриваются кинетические особенности полимеризации анилина на поверхности твердых и жидких субстратов, приводится модель роста полианилиновой пленки в двойном электрическом слое, обсуждается зависимость структуры и свойств полианилина от природы поверхности субстрата.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Анилин (х.ч.) дважды перегоняли при остаточном давлении 1.33 кПа и температуре 323 К. Персульфат аммония (х.ч.) очищали перекристаллизацией по методике [20]. Соляную кислоту (ч.д.а.) использовали без дополнительной очистки. Гексан (х.ч.) очищали фракционной перегонкой при атмосферном давлении. Субстраты (поливинилтриметилсиликан, оксид алюминия, оксид кремния) перед использованием промывали метанолом,

E-mail: avorlov@ips.ac.ru (Орлов Андрей Васильевич).

1 М соляной кислотой, дистиллированной водой и сушили под вакуумом до постоянной массы. Водные растворы готовили с использованием бидистиллированной воды.

Исследования кинетических особенностей полимеризации анилина в объеме реакционного раствора и на межфазной поверхности проводили по методикам [12, 21].

Морфологию пленок изучали методом растровой электронной микроскопии на сканирующем электронном микроскопе JSVU3 фирмы "Jeol" (Япония). Предварительно напыляли электропроводящий слой углерода  $d = 100 \text{ \AA}$  методом термовакуумного распыления графита.

ИК-Фурье спектры регистрировали на спектрометре IFS-113v фирмы "Bruker". Спектры МНПВО снимали с использованием приставки ATR с призмой  $45^\circ$  из KRS-5.

Газопроницаемость композиционных пленок исследовали дифференциальным методом проницаемости с газохроматографическим окончанием при парциальных давлениях газов 1 атм и комнатной температуре [14].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ экспериментальных данных по исследованию окислительной полимеризации анилина в присутствии дополнительно внесенных в реакционную среду твердых субстратов [12] позволяет сделать следующие выводы: в присутствии большинства субстратов значительно увеличивается скорость окислительной полимеризации; в ходе синтеза на поверхности субстратов как пленочных, так и тонкодисперсных, образуется полианилиновое покрытие; структура полимера (конформация цепей, морфология) в значительной мере определяется структурой и химической природой поверхности субстрата; свойства полианилиновых покрытий, полученных *in situ*, существенно отличаются от свойств пленок полианилина, формируемых другими способами.

Для объяснения этих и ряда других фактов ранее была привлечена модель адсорбционной полимеризации анилина [22, 23]. Суть ее заключается в том, что образующийся в объеме реакционного раствора полианилин или олигомерные интермедиаты на ранних стадиях адсорбируются

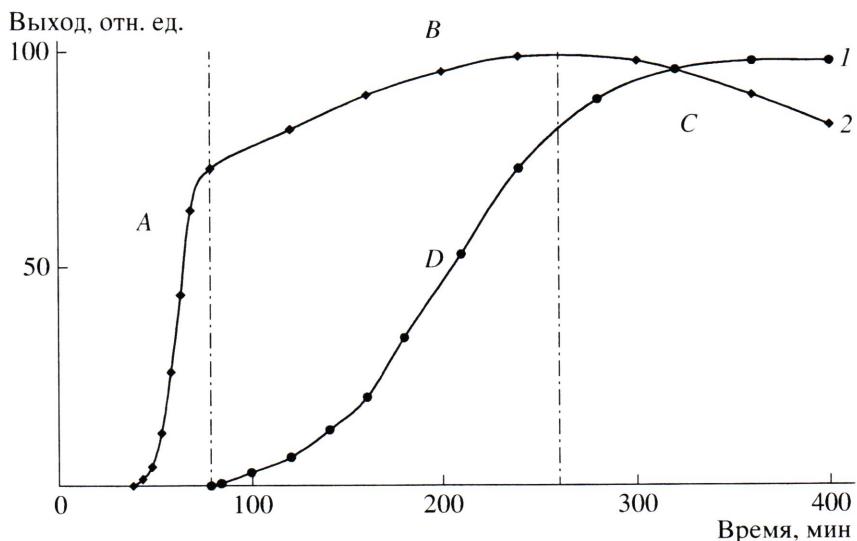
поверхностью субстрата. Процесс осаждения сравнивается с "дождем" [23]. Различные скорость реакции и структуру покрытий, полученных на полярных и неполярных субстратах, объясняли разным сродством полимера и(или) мономера к подложке.

Однако трудно представить, чтобы полярные мономер или полимер (оба являются солями) имели лучшее сродство к неполярной поверхности (ПС, поливинилtrimetilsilan), чем к полярной (стекло), что неоднократно наблюдалось. Кроме того, конформация макромолекул изменяется по мере роста цепи, и если он происходит в объеме реакционного раствора, то каким образом на это может повлиять природа поверхности субстрата?

Детальный анализ кинетики окислительной полимеризации анилина [12] показал, что рост полианилиновой пленки на поверхности неполярного поливинилtrimetilsilana как кинетически, так и химически практически не зависит от одновременно идущей с ним реакции в объеме раствора.

На рис. 1 представлены кинетические кривые, характеризующие выход полианилина, образующегося в объеме (кривая 1) и на поверхности пленки поливинилtrimetilsilana (кривая 2). Если кривая 1 имеет типичную S-образную форму, то на кривой 2 выделяются три участка (A, B, C), причем полимеризация на участке A протекает в отсутствие полимера в объеме реакционного раствора. Относительная скорость полимеризации на этом участке выше, чем в объеме раствора. Следующий участок B на кривой 2 совпадает с появлением полимера в реакционном объеме. Скорость полимеризации на указанном участке ниже, и именно он является следствием адсорбционной полимеризации. Участок C на обеих кривых соответствует началу процесса гидролитической деструкции полимера [12].

Такие различия кинетических кривых особенно заметны при низкой концентрации мономера (0.02 моль/л), тогда как при концентрации 0.2 моль/л, чаще всего используемой в цитируемых выше работах, кривые 1 и 2 практически не различимы. Высокая скорость реакции нивелирует разницу кинетических кривых образования полианилина в объеме раствора и на поверхности



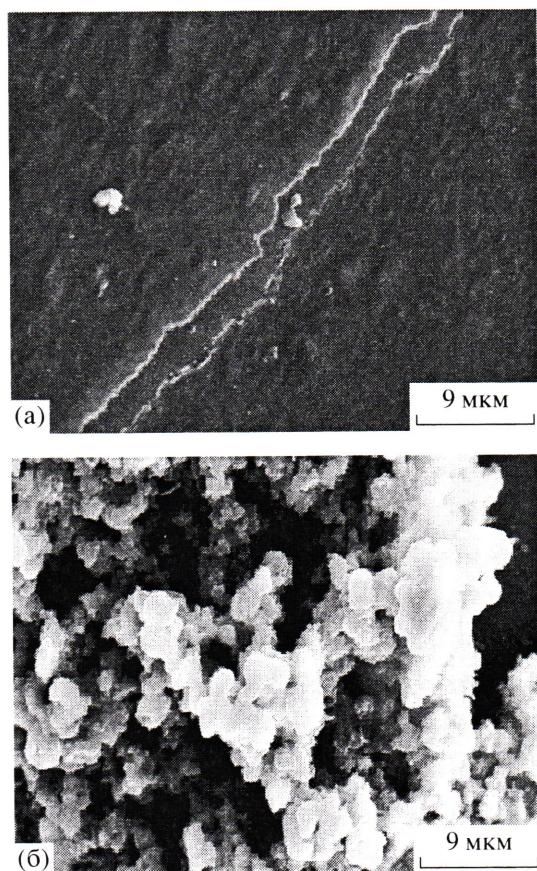
**Рис. 1.** Зависимость выхода полианилина от времени при полимеризации в объеме реакционного раствора (1) и на поверхности пленки поливинилтриметилсилана (2) [12]. [Анилин] = [персульфат аммония] = 0.02 моль/л, [HCl] = 0.1 моль/л,  $T = 0^\circ\text{C}$ . Пояснения в тексте.

субстрата, особенно если межфазная поверхность мала.

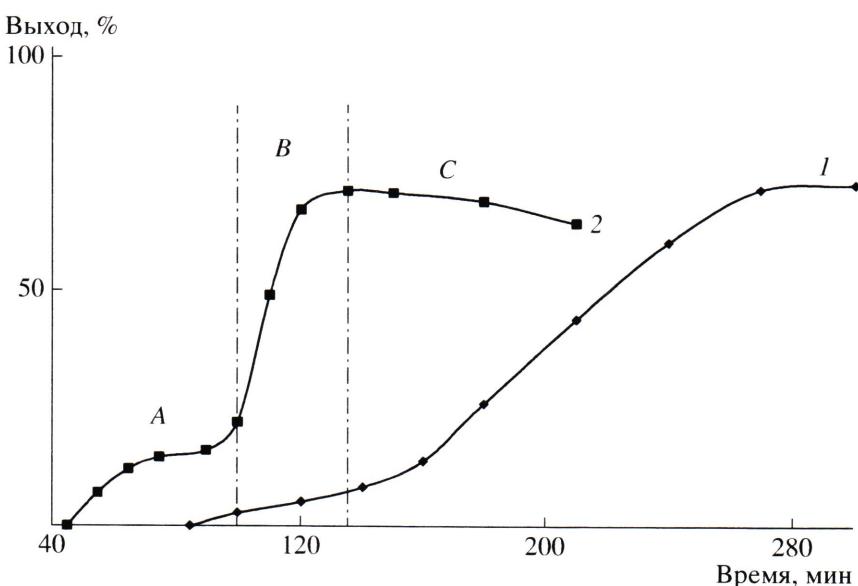
Когда полимеризация в объеме протекает еще с высокой скоростью, рост полианилинового покрытия на поливинилтриметилсилане уже завершается (участок *C*). Это позволяет предположить, что полианилиновое покрытие на поверхности поливинилтриметилсилана не является результатом адсорбции олигомерных или полимерных продуктов из раствора, а есть следствие прямой реакции полимеризации на межфазной поверхности. Реакция полимеризации непосредственно на межфазной поверхности была названа пограничной полимеризацией анилина [12, 14].

Полученное в результате пограничной полимеризации полианилиновое покрытие на поливинилтриметилсилане представляет собой плотную, однородную, адгезионно прочную тонкую пленку (до 1.0–1.5 мкм), повторяющую своей структурой поверхность подложки (рис. 2а), которая отличается от рыхлых структур полианилина из объема раствора (рис. 2б). Можно только заметить незначительные включения налипшего из раствора полимера.

По данным ИК-Фурье спектроскопии полианилин, образующийся на поверхности поливинилтриметилсилана, характеризуется значительно



**Рис. 2.** Электронно-микроскопическое изображение поверхности полианилинового покрытия на пленке поливинилтриметилсилана (а) и полимера, образующегося в объеме раствора (б).



**Рис. 3.** Зависимость выхода полианилина от времени при проведении реакции в однофазной (1) и в двухфазной системе (2). Объемное соотношение вода : гексан равно пяти. [Анилин] = [персульфат аммония] = 0.02 моль/л, [HCl] = 0.1 моль/л,  $T = 0^\circ\text{C}$ . Пояснения в тексте.

меньшим содержанием дефектных групп по сравнению с образцами, полученными в объеме реакционного раствора. Полимер имеет поляронную структуру, характерную для допированного состояния. Интересно отметить, что по данным работы [24] такое состояние полианилина наблюдается в 3–4 М растворах кислот, тогда как в данном случае концентрация HCl не превышала 0.1 моль/л.

Неожиданной оказалась и высокая смачиваемость полианилинового покрытия большинством растворителей, в том числе и водой, как в допированном состоянии, так и в отсутствие допанта. Пленки же полианилина, полученные отливанием из раствора, гидрофильтны в допированном состоянии и гидрофобны, когда они допанта не содержат.

Газоразделительные свойства композиционной пленки на основе полианилина и подложки поливинилtrimетилсилана [14] принципиально отличны от свойств пленок полианилина, полученных из растворов в N-метилпирролидоне [25–27]. Наибольшая селективность к большинству газовых пар была достигнута для композиционных пленок после удаления допанта (дедопирования). Передопирование, приводящее к уникальным показателям селективности разделения  $\text{O}_2/\text{N}_2$  для пленок полианилина, отлитых из рас-

твора, в данном случае, наоборот, снижало ее почти до значений, характерных для исходных образцов. Следует отметить, что пленка, полученная полимеризацией на стекле, почти всегда отслаивалась в циклах допирование–дедопирования, тогда как пленка на поливинилtrimетилсиланеочно держалась в тех же условиях.

Таким образом, из приведенных выше экспериментальных данных очевидно, что полимеризация анилина на межфазной поверхности субстрат–раствор протекает с большей скоростью по сравнению с полимеризацией в объеме реакционного раствора, а образующийся на поверхности полимер имеет более упорядоченную структуру.

Представлялось интересным выяснить, будут ли выполняться закономерности, наблюдаемые для полимеризации анилина на границе раздела фаз твердый субстрат/жидкость, в случае полимеризации на границе двух несмешивающихся жидкостей. Для этой цели были проведены исследования окислительной полимеризации анилина в двухфазной системе вода–гексан.

На кинетической кривой полимеризации рис. 3 (кривая 1), как и в предыдущем случае, прослеживаются три участка (A, B, C). Здесь находит отражение уже суммарный процесс – и в объеме раствора и на межфазной поверхности. Выход поли-

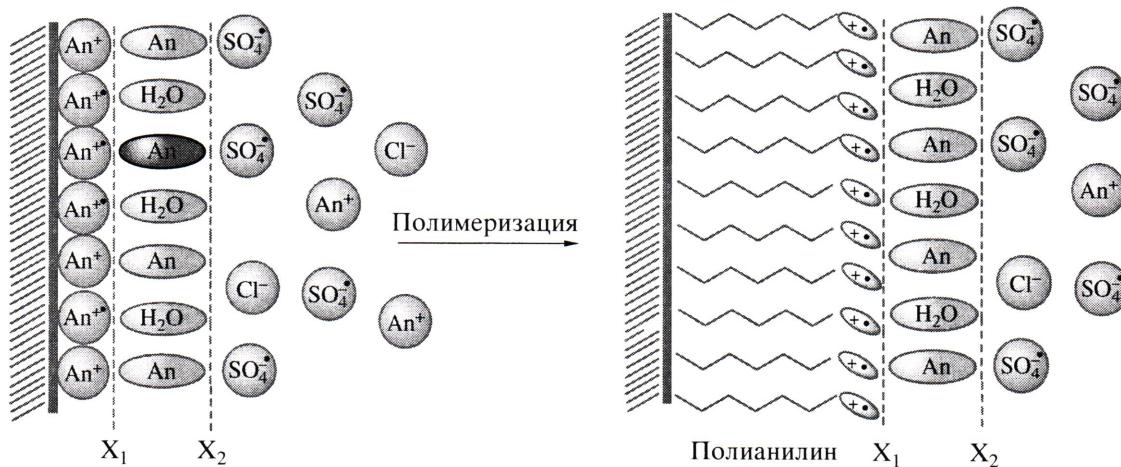


Рис. 4. Схематическое представление двойного электрического слоя на поверхности субстрата.

анилина от времени на участке *A* довольно быстро запределяется, составляя не более 15–20% от теоретического. Затем скорость реакции опять нарастает (участок *B*) и конечный выход полимера достигает 70% от теоретического. Замедление процесса на участке *A* по времени совпадает с появлением полианилина в объеме раствора (ср. рис. 1 и 3).

Как и в случае с поливинилтриметилсиланом в двухфазной системе вода–гексан участок *A* кинетической кривой соответствует пограничной полимеризации анилина, а участок *B* – полимеризации в объеме реакционного раствора и адсорбционной полимеризации.

Объяснение, почему реакция пограничной полимеризации тормозится с началом образования полианилина в объеме раствора, может быть следующим.

При наличии в реакционной системе межфазной поверхности на ней происходит координация мономера или активных частиц (катион-радикалов). Их концентрация и химическая активность выше, чем в объеме раствора. Как следствие, скорость окисления возрастает, уменьшается индукционный период. На поверхности идет цепной рост полианилина.

Однако со временем начинается реакция окисления мономера и в объеме раствора. Его концентрация постепенно уменьшается. С появлением в системе полианилина она резко падает за счет автокатализа, вследствие чего доступ мономера к межфазной поверхности ограничивается,

и реакция пограничной полимеризации прекращается. Таким образом, именно концентрация мономера, а не олигомеров, определяет скорость пограничной полимеризации.

Для объяснения механизма пограничной полимеризации анилина предлагается модель полимеризации в двойном электрическом слое. На поверхности субстрата (поливинилтриметилсилан, гексан) происходит специфическая ионная адсорбция катионов и катион-радикалов, так как из растворов электролита предпочтительно адсорбируются большие органические ионы. В результате формируется положительно заряженный поверхностный слой. Противоионы ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ) за счет кулоновских сил формируют отрицательно заряженный слой. На границе раздела фаз образуется двойной электрический слой, состоящий из пространственно разделенных зарядов противоположного знака (рис. 4). При этом адсорбированные на поверхности катионы или катион-радикалы анилина закреплены неподвижно, тогда как противоположные им по заряду ионы формируют подвижную, диффузную часть двойного электрического слоя.

Границей диффузной части является внешняя плоскость Гельмгольца  $X_2$ , до которой могут дойти электрические центры ионов, участвующих в тепловом движении. Между плоскостью  $X_2$  и электрическим центром специфически адсорбированных катионов – внутренней плоскостью Гельмгольца ( $X_1$ ), располагается плотный слой с диэлектрической проницаемостью меньшей, чем

в объеме раствора (дипольный слой двойного электрического слоя), образованный ориентированными диполями растворителя и незаряженного мономера. Между этими слоями и раствором может происходить обмен ионов и нейтральных молекул.

Взаимодействие катион-радикалов между собой с их постоянной подпиткой из внешних слоев, где идет окисление катионов и нейтральных молекул оксидными анионами, ведет к росту макромолекул полианилина на межфазной поверхности. Снижение диэлектрической проницаемости среды в двойном электрическом слое и разрушение сольватных оболочек ионов уменьшают энергию активации реакции.

Растущие макромолекулы жестко закреплены и ориентированы на поверхности субстрата в двойном электрическом слое, что способствует образованию полимерных структур с вынужденной стержнеобразной конформацией в противоположность статистическому клубку, формирующемуся в объеме реакционного раствора.

Трудно сказать, идет ли образование “полимерных щеток” или слоистых структур по примеру интеркаляционной полимеризации, но в любом случае это приводит к значительному росту электропроводности, изменению морфологии и ряда других параметров (угол смачивания, селективность газоразделения и т.д.). Важно отметить, что критерием отнесения реакции к пограничной или адсорбционной полимеризации служит не ММ адсорбируемых частиц (низкомолекулярные или полимерные), а место первоначального акта цепного роста – в растворе или на поверхности. К адсорбционной полимеризации следует также отнести адсорбцию низкомолекулярных фрагментов, образующихся в растворе, и их дальнейшее взаимодействие на поверхности.

Движущей силой адсорбционной полимеризации является осаждение низкомолекулярных интермедиатов из раствора за счет стремления образующегося коллоидного раствора к снижению избытка поверхностной энергии с последующей адсорбицией и агрегацией полимерных заготовок на межфазной поверхности. Она проявляется в начале реакции, когда концентрация тримеров, тетрамеров и других низкомолекулярных интермедиатов достигает пика, а в реакционном рас-

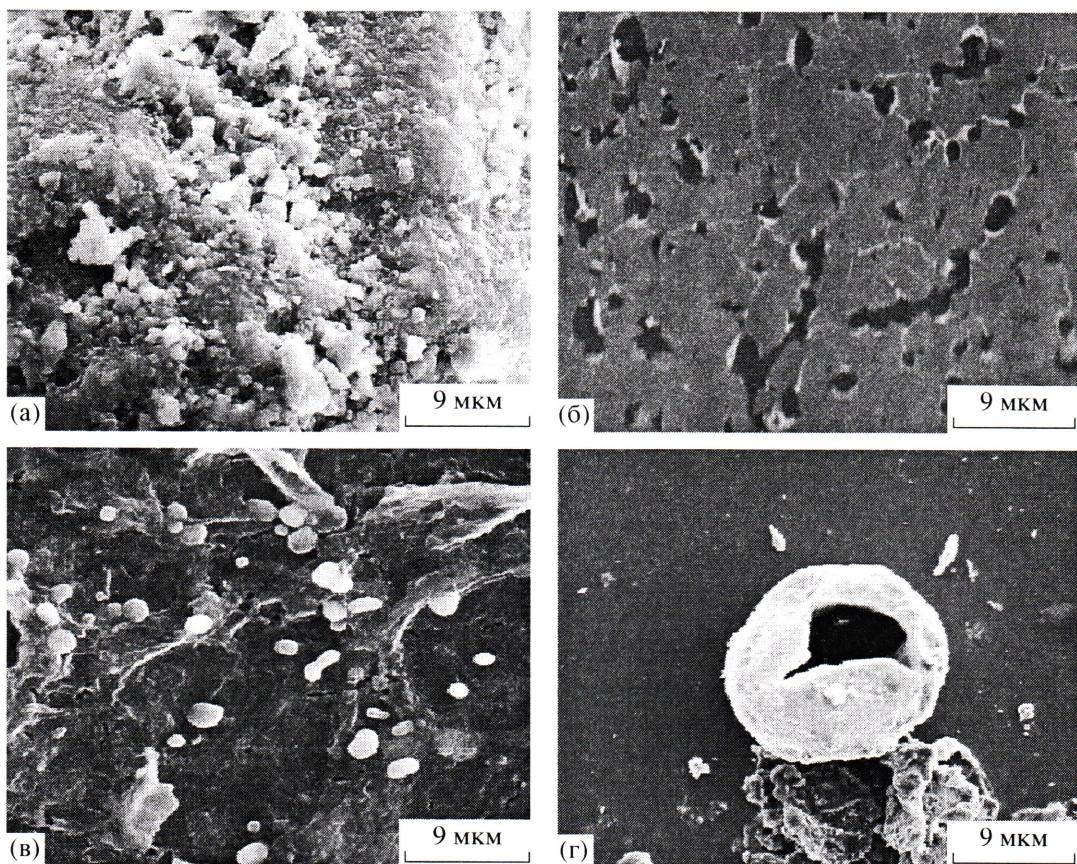
творе создается термодинамически неустойчивая коллоидная система.

Причиной пограничной полимеризации можно считать “пограничный катализ” межфазной поверхностью, если под ним понимать координацию и ориентирование активных мономерных ионов на поверхности, уменьшение энергии активации реакции и регулирование конформации макромолекул за счет специфической структуры двойного электрического слоя. Условием ее протекания является наличие мономера или продуктов его первичного окисления в реакционной среде, и реакция завершается по мере их исчерпания.

Знание структуры двойного электрического слоя на поверхности различных субстратов очень важно, поскольку он определяет концентрацию и распределение компонентов реакционного раствора на границе субстрат–раствор, а это влияет на скорость реакции полимеризации и строение полианилина.

При изменении химической структуры поверхности субстрата (поливинилtrimетилсиликан,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) меняется и структура двойного электрического слоя. Наблюдается либо его инверсия, и тогда активные частицы мономера оказываются во внешнем подвижном диффузном слое, либо не происходит их заметного концентрирования на поверхности субстрата в двойном электрическом слое. В первом случае реакция пограничной полимеризации не приводит к полимерам с упорядоченной стержнеобразной конформацией цепей, а само полианилиновое покрытие имеет плохую адгезию к подложке, а во втором наблюдается адсорбционная полимеризация.

Например, гидроксид кремния обладает ярко выраженными кислыми свойствами и поэтому в широкой области pH (выше изоэлектрической точки, равной 2.0) его поверхность заряжена отрицательно [28]. Молекулы мономера  $\text{An}^+$  находятся во внешнем диффузном слое. Оксид алюминия амфотерен и в кислой среде заряжается положительно. В этом случае катионы и катион-радикалы мономера будут либо конкурировать с ионами гидроксония, либо находиться во внешней сфере двойного электрического слоя. И в том, и в другом случае растущая макромолекула не закреплена на поверхности субстрата. Это возможное объяснение тому факту, что адгезия полярного полианилина к стеклу хуже, чем к неполярно-



**Рис. 5.** Электронно-микроскопическое изображение поверхности полианилинового покрытия на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (а), пленки (б) и микрокапсул полианилина (в), образующихся в гетерофазных условиях при концентрации мономера 0.02 моль/л, и полианилиновой капсулы (г), сформированной при концентрации мономера 0.2 моль/л.

му субстрату – поливинилтриметилсилану. Обработка поверхности стекла алкилхлорсиланами приводит к изменению структуры двойного электрического слоя, соответствующему повышению скорости реакции на межфазной поверхности и увеличению адгезии полианилинового покрытия [16].

Структура двойного электрического слоя межфазной поверхности влияет на морфологию полианилинового покрытия. Так, на поверхности поливинилтриметилсилана покрытие существует в виде однородной пленки равной толщины (рис. 2а), а на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (рис. 5а) в виде неоднородных наростов глобулярной структуры.

Концепция пограничной полимеризации в рамках модели двойного электрического слоя оказалась особенно плодотворна применительно к гетерофазному процессу, протекающему в среде двух несмешивающихся жидкостей. В данном

случае объяснить повышение скорости реакции и образование пленок полианилина регулярной структуры матричным эффектом уже невозможно. Межфазная поверхность, кроме того, что каталитически инертна, является эквипотенциальной, т.е. энергетически выровненной. Это в свою очередь должно приводить к максимальному ослаблению матричного эффекта, тогда как образование двойного электрического слоя в такой гетерофазной системе вполне реально. Наличие дальнего порядка в двойном электрическом слое обеспечивает ориентацию растущих полианилиновых цепей независимо от агрегатного состояния межфазной поверхности.

В зависимости от концентрации исходных реагентов при полимеризации в этих гетерофазных условиях происходит либо капсулирование жидкости, либо формирование тонких пленок полианилина. При низкой концентрации анилина (0.02 моль/л) на межфазной поверхности образу-

ются тонкая пленка толщиной 0.1 мкм (рис. 5б) и микрокапсулы диаметром 0.5–1.5 мкм (рис. 5в). При повышении концентрации до 0.2 моль/л полианилиновое покрытие удерживает растворитель внутри капсул уже размером до 20–30 мкм (рис. 5г).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Образование полианилинового слоя на межфазной поверхности в ходе реакции окислительной полимеризации вызвано протеканием двух различных процессов – пограничной и адсорбционной полимеризации.

Условием пограничной полимеризации является образование двойного электрического слоя, структура которого определяется природой субстрата (жидкого или твердого) и составом реакционного раствора. В свою очередь, строение двойного электрического слоя оказывает влияние на кинетические особенности пограничной полимеризации, структуру и свойства полианилинового покрытия.

Высокая степень координации и ориентации мономера в плотном слое двойного электрического слоя приводит к получению полимера стереорегулярной структуры в отличие от статистических клубков, образующихся в объеме раствора [21], что опосредованно влияет на морфологию, электропроводность, газопроницаемость и другие характеристики полианилина.

Адсорбционная полимеризация, являющаяся следствием образования термодинамически неустойчивой коллоидной системы, обусловлена присутствием в реакционном растворе низкомолекулярных олигомеров анилина. Она, если и может определять морфологию полимерного покрытия, то никак не конформацию полианилиновых цепей.

Механизм пограничной полимеризации анилина в рамках модели двойного электрического слоя наиболее адекватно описывает процесс формирования полианилинового слоя на поверхности субстратов различной природы.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Malinauskas A.* // *Polymer*. 2001. V. 42. № 9. P. 3957.

2. *Dyun S.W., Im S.S.* // *Polymer*. 1998. V. 39. № 2. P. 485.
3. *Cai Z., Martin Ch.R.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1989. V. 111. № 11. P. 4138.
4. *Brumlik Ch.J., Martin Ch.R.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1991. V. 113. № 8. P. 3174.
5. *Delvaux M., Duchet J., Stavaux P.-Y., Legras R., Demoustier-Champagne S.* // *Synth. Met.* 2000. V. 113. № 3. P. 275.
6. *Wu Q., Xue Z., Oi Z.* // *Polymer*. 2000. V. 41. № 6. P. 2029.
7. *Kryszewski M.* // *Synth. Met.* 2000. V. 109. № 1–3. P. 47.
8. *Chan H.S.O., Gan L.M., Zhang L.H., Chew C.H.* // *Mater. Chem. Phys.* 1995. V. 40. № 2. P. 94.
9. *Avlyanov J.K., Yosefowicz J.Y., MacDiarmid A.G.* // *Synth. Met.* 1995. V. 73. № 3. P. 205.
10. *Martin Ch.R.* // *Chem. Mater.* 1996. V. 8. № 8. P. 1739.
11. *Sapurina I., Osadchev A.Yu., Volchek B.Z., Trchova M., Riede A., Stejskal J.* // *Synth. Met.* 2002. № 1. P. 29.
12. *Орлов А.В., Киселева С.Г., Юрченко О.Ю., Карпачева Г.П.* // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 12. С. 2089.
13. *Орлов А.В., Юрченко О.Ю., Киселева С.Г., Разуваева В.С., Карпачева Г.П.* // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 5. С. 890.
14. *Orlov A.V., Kiseleva S.G., Karpacheva G.P., Teplyakov V.V., Syrtsova D.A., Starannikova L.E., Lebedeva T.E.* // *J. Appl. Polym. Sci.* 2003. V. 89. № 5. P. 1379.
15. *MacDiarmid A.G., Epstein A.J.* // *Faraday Discuss. Chem. Soc.* 1989. V. 88. P. 317.
16. *Wang P.-C., Huang Z., MacDiarmid A.G.* // *Synth. Met.* 1999. V. 101. № 1–3. P. 852.
17. *Tzou K., Gregory R.V.* // *Synth. Met.* 1992. V. 47. № 3. P. 267.
18. *Wei Y., Tang X., Sun Y.* // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 1989. V. 27. № 7. P. 2385.
19. *Wei Y., Sun Y., Tang X.* // *J. Phys. Chem.* 1989. V. 93. № 12. P. 4878.
20. *Карякин Ю.В., Ангелов И.И.* Чистые химические вещества. М.: Химия, 1974.
21. *Киселева С.Г.* Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИНХС РАН, 2003.
22. *Manohar S.K., MacDiarmid A.G., Epstein A.J.* // *Synth. Met.* 1991. V. 41–43. P. 711.
23. *Huang Z., Wang P.-C., Feng J., MacDiarmid A.G., Xia Y., Whitesides G.M.* // *Synth. Met.* 1997. V. 85. № 1–3. P. 1375.

24. Chiang J.-C., MacDiarmid A.G. // *Synth. Met.* 1986. V. 13. № 1. P. 193.
25. Anderson M.R., Mattes B.R., Reiss H., Kaner R.B. // *Science*. 1991. V. 252. P. 1412.
26. Mattes B.R., Anderson M.R., Konkin J.A., Reiss H., Kaner R.B. // *Synth. Met.* 1993. V. 55–57. № 1–3. P. 3655.
27. Kuwabata S., Martin C.R. // *J. Membr. Sci.* 1994. V. 91. № 1. P. 1
28. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии (Поверхностные явления и дисперсные системы). М.: Химия, 1982.

## Borderline Polymerization of Aniline: Interpretation in the Context of the Electrical Double Layer Model

A. V. Orlov, S. G. Kiseleva, and G. P. Karpacheva

Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences,

Leninskii pr. 29, Moscow, 119991 Russia

e-mail: avorlov@mail.ru

**Abstract**—The oxidative polymerization of aniline has been studied under heterophase conditions on the surface of solid and liquid substrates. It has been shown that the kinetic features and the structure of the products of heterophase synthesis differ appreciably from the corresponding characteristics of the process occurring in the bulk of the reaction solution. Formation of the polyaniline layer at the interface may be attributed to two independent reactions, namely, borderline and adsorption polymerizations. Only the first process is responsible for formation the ordered polymer coating. In the context of the electrical double layer model, the mechanism of the borderline polymerization best corresponds to the experimental data.