

**Министерство науки и высшего образования
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
ТВЕРСКОЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ**

На правах рукописи

КРЫЛОВ

Анатолий Анатольевич

**ВЛИЯНИЕ ПРОЦЕССОВ ОКИСЛЕНИЯ-ВОССТАНОВЛЕНИЯ
НА СТРУКТУРУ И ГЕОМЕТРИЮ ПЛЁНОК ПОИАНИЛИНА,
ПОЛИТОЛУИДИНА И ПОЛИНАФТИЛАМИНА**

Специальность: 1.4.4. Физическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание учёной степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук,
доцент Алексеев В.Г.

Тверь 2023

Содержание

Введение	3
Глава 1. Полианилин и его структурные аналоги	9
1.1. Полианилин. Синтез, структура, свойства	9
1.2. Химические актуаторы на основе полианилина	22
1.3. Структурные аналоги полианилина	30
Глава 2. Экспериментальная часть	33
2.1. Реактивы	33
2.2. Синтез плёнок полианилина	33
2.3. Синтез плёнок структурных аналогов полианилина	36
2.4. Исследование методом ИК спектроскопии	37
2.5. Исследование методом УФ спектроскопии	37
2.6. Исследование методом сканирующей электронной микроскопии	37
2.7. Измерение рН	38
2.8. Исследование воздействия озона на плёнку полианилина	38
2.9. Квантовохимические расчёты	39
Глава 3. Результаты и их обсуждение	43
3.1. Исследование плёнок полианилина методами спектрального и термического анализа	43
3.2. Надмолекулярная структура плёнок полимеров	46
3.3. Электромеханические характеристики полимерных актуаторов	48
3.4. Влияние кислотности раствора на электромеханические характеристики полимерных актуаторов	56
3.5. Влияние химической природы допирующей кислоты на электромеханические свойства актуаторов	67
3.6. Полимерные химические сенсоры для анализа растворов	80
3.7. Полианилиновый сенсор для определения озона в воздухе	82
Выводы	84
Список литературы	85
Список работ, опубликованных автором по теме диссертации	100

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования

Полупроводниковые полимеры (ППП) известны уже более 60 лет, однако их широкое применение началось только в последние 40 лет. В это время началась активная разработка методов синтеза ППП, исследование их свойств и возможностей применения в различных областях науки и техники. За счёт своей структуры ППП могут находиться в разных степенях окисленности и давать закономерный отклик на внешнее воздействие, заключающийся в изменении цвета, электропроводности, проницаемости для жидкостей. За эти свойства ППП называют «умными материалами» (smart materials), а в 2000 году за их открытие и исследование была присуждена Нобелевская премия по химии [1-3].

Особое место среди ППП занимает полианилин (ПАНИ). Он обладает уникальным сочетанием таких свойств, как окислительно-восстановительная и электрохимическая активность, электронная и ионная проводимость, устойчивость в агрессивных химических средах, низкая себестоимость и высокая термическая стабильность. Благодаря таким характеристикам ПАНИ имеет широкий спектр применений [4-5]. На его основе создают электрические аккумуляторы, газовые сенсоры, антикоррозионные и антистатические покрытия, электрохромные материалы, временные матрицы для закрепления плёнок на имплантатах, устройства памяти [6-10]. Дальнейшее изучение полимера позволило открыть достаточно интересный эффект, заключающийся в том, что под действием электрического тока нанесённая на подложку плёнка ПАНИ способна изменять свои геометрические размеры, что позволяет ей искривляться и служить миниатюрным электромеханическим устройством (актуатором) [11-13].

Степень разработанности темы исследования

В опубликованных работах для получения плёнок ПАНИ с актуаторными свойствами использовалось введение в его структуру благородных металлов, таких как золото или платина, либо нанесение полимера на углеродные нанотрубки, а сама методика требовала наличие инертной среды [14]. Получившиеся устройства требовали наличия в конструкции двух электродов и были небольшого размера, из-за проблем с масштабированием. Отдельному контролю подвергался надмолекулярный слой полимера, обязательным требованием было наличие волокнистой морфологии с минимальным содержанием аморфной части. При этом исследование обнаруженного актуаторного эффекта проводилось лишь в газовой среде, а сведений об электромеханических свойствах плёнок ПАНИ в растворах, а также исследований схожих свойств у структурных аналогов ПАНИ очень мало, что и определяет актуальность проведённого исследования [15-20].

Цели и задачи исследования

Целью данной работы является исследование влияния процессов окисления-восстановления и условий их проведения на морфологию и геометрию синтезированных на подложках плёнок ПАНИ и его структурных аналогов, выявление молекулярных механизмов окислительно-восстановительного механического эффекта.

В связи с этим были поставлены следующие задачи:

1. Создание электрохимических актуаторов на основе плёнок ПАНИ, поли-*орто*-толуидина (ПОТ), поли- α -нафтиламина (ПНА).
2. Исследование влияния кислотности раствора, химической природы допирующей кислоты и окислительно-восстановительного потенциала на величину окислительно-восстановительного механического эффекта для ПАНИ, ПОТ и ПНА актуаторов.
3. Выявление молекулярных механизмов окислительно-восстановительного

механического эффекта и влияния внешних условий на проявление эффекта.

4. Создание химических сенсоров на основе ПАНИ, ПОТ и ПНА для анализа растворов и газовых смесей.

Объект и предмет исследования

Объекты исследования: плёнки ПАНИ, ПОТ и ПНА, электрохимически синтезированные на платиновых подложках.

Предмет исследования: молекулярные механизмы проявления окислительно-восстановительного механического эффекта (обратимого изменения геометрических размеров в процессе окисления-восстановления) плёнок ПАНИ и его структурных аналогов и влияния условий на величину эффекта.

Научная новизна

С использованием комплекса экспериментальных методов и квантовохимических расчётов методом функционала электронной плотности впервые выявлены молекулярные основы окислительно-восстановительного механического эффекта в плёнках ПАНИ и его структурных аналогов, а также молекулярные основы влияния условий среды на проявление эффекта. Показано, что:

- окислительно-восстановительный механический эффект обусловлен изменением валентных углов в макромолекулах исследованных полимеров;
- величина эффекта зависит от химической природы кислоты-допанта, использованной в процессе плёнки полимера;
- взаимодействие анионов кислоты-допанта с макромолекулами ПАНИ и его структурных аналогов зависит от способности анионов образовывать прочные водородные связи.

Обоснована методика квантовохимического расчёта моделей олигомеров ПАНИ и его структурных аналогов методом DFT,

обеспечивающая корректное воспроизведение валентных углов, длин связей и двугранных углов между плоскостями ароматических циклов.

Теоретическая и практическая значимость работы

Полученные в работе результаты существенно дополняют имеющиеся данные по свойствам ПАНИ и его структурных аналогов, влиянию условий синтеза на свойства плёнок исследованных полимеров и возможности их практического применения. Выявленные закономерности использованы для разработки действующих моделей электрохимических актуаторов, химических сенсоров для определения окислительно-восстановительного потенциала многокомпонентных растворов, газового сенсора с откликом на озон.

Методология и методы исследования

При выполнении работы использован комплекс взаимодополняющих экспериментальных и теоретических методов: циклическая вольтамперометрия, инфракрасная спектроскопия, спектроскопия ультрафиолетовой и видимой области сканирующая электронная микроскопия, квантовохимические расчёты методом функционала электронной плотности (DFT).

Положения, выносимые на защиту

1. Изменение размеров синтезированных на платиновых подложках плёнок ПАНИ, ПОТ и ПНА обусловлено, прежде всего, значительной разницей значений валентных углов связей углерод–азот–углерод восстановленной и окисленной форм полимеров в протонированном состоянии.
2. Допирование плёнок ПАНИ, ПОТ и ПНА карбоновыми кислотами обеспечивает более сильное проявление окислительно-восстановительного механического эффекта по сравнению с неорганическими кислотами.
3. Карбоксилатные анионы-допанты более прочно связаны с макромолекулами ПАНИ, ПОТ и ПНА за счёт водородных связей. Это

приводит к менее плотной упаковке и большей подвижности макромолекул полимеров в плёнках, допированных карбоновыми кислотами по сравнению с неорганическими.

4. Механический эффект для плёнок ПАНИ, ПОТ и ПНА, синтезированных на подложках, линейно зависит от приложенного потенциала во всём диапазоне перехода из восстановленного состояния в окисленное и обратно, что позволяет использовать его для создания электрохимических полимерных актуаторов.
5. Окислительно-восстановительный механический эффект в плёнках ПАНИ, ПОТ и ПНА проявляется как в жидкой, так и в газовой среде, что может быть использовано для создания химических сенсоров с откликом на вещества, обладающие окислительно-восстановительной активностью.

Публикации

Основное содержание работы опубликовано в 9 статьях в журналах, входящих в перечень ВАК, из них 2 работы в изданиях, индексируемых в базах данных WoS и Scopus. Получен один патент.

Личный вклад автора

Автор участвовал в постановке цели и задач диссертации, выборе направлений и методов исследования. Результаты, представленные в диссертационной работе, получены либо лично автором, либо при его непосредственном участии. Автором были выполнены все представленные в работе эксперименты по синтезу плёнок исследуемых полупроводниковых полимеров, проведены их исследования с помощью различных экспериментальных физико-химических методов и методов компьютерного моделирования. Автор внёс основной вклад в анализ и обобщение результатов экспериментов, формулирование выводов и публикацию результатов.

Степень достоверности и апробация результатов

Достоверность полученных результатов подтверждается сопоставлением данных, полученных в работе независимо с помощью нескольких современных экспериментальных и теоретических методов исследования.

Основные результаты диссертационной работы были представлены на: Международном молодёжном научном форуме «Ломоносов» (Москва, 2016, 2017, 2019), Международном симпозиуме «Перспективные материалы и технологии» (Минск, 2017), VII Всероссийской научной конференции (с международным участием) «Физикохимия полимеров и процессов их переработки» (Иваново, 2019), VI Всероссийской конференции с международным участием «Техническая химия. От теории к практике» (Пермь, 2019), Всероссийская научно-техническая конференция молодых учёных в рамках Каргинских чтений (Тверь, 2020, 2021), V Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных (Донецк, 2021), XXXIII Международном симпозиуме «Современная химическая физика» (Туапсе, 2021).

Часть результатов, представленных в работе, получена в ходе выполнения проекта «Разработка прибора для манипулирования микрообъектами» в рамках программы УМНИК Фонда содействия инновациям в 2014-2016 гг.

Структура и объём работы.

Диссертация состоит из введения, трёх глав, выводов, списка литературы, включающего 131 наименование. Работа содержит 103 страницы основного текста, включая 70 рисунков и 4 таблицы.

ГЛАВА 1. ПОИАНИЛИН И ЕГО СТРУКТУРНЫЕ АНАЛОГИ

1.1. Полианилин. Синтез, структура, свойства

Полианилин (ПАНИ) – является одним из представителей полимеров, обладающих электропроводностью, или электропроводных полимеров, датой открытия которых считается 1977 г. В процессе исследования физико-химических свойств полианилина, полиацетилена, политиофена, полипиррола, полипарафениленвинилена было обнаружено, что они обладают полупроводниковыми свойствами. Приведенные полимеры, подобно неорганическим полупроводникам, способны давать закономерный отклик на внешнее воздействие, за счет возможности находиться в различных степенях окисления. Данный отклик может проявляться в виде изменения электропроводности, проницаемости для газов и жидкостей, плотности, цвета, магнитных свойств, гидрофильность-гидрофобности [3, 5]. Используемые в настоящее время электропроводные полимеры сопряженной структуры представлены, прежде всего, полианилином, политиофеном, полипирролом и их производными. Эти полимеры имеют широкие возможности применения для создания защиты от электромагнитных помех, аккумуляторных батарей, фотоэлектрических элементов, газоразделительных мембран, химических сенсоров, антикоррозийных защитных покрытий, защитных покрытий для поглощения микроволнового излучения, электропроводных полимерных композиционных материалов, фототермической терапии в медицине и т. д. Полианилин (ПАНИ) привлекает внимание исследователей вследствие простоты синтеза, низкой стоимости, химической устойчивости. ПАНИ находит всё большее применение для создания разнообразных устройств в области нанотехнологий. К недостаткам ПАНИ относятся плохая растворимость и неспособность к биоразложению. Существуют различные подходы к улучшению технологичности ПАНИ, прежде всего, химическая модификация и легирование. Химически модифицированный ПАНИ в ряде

случаев показывает не только улучшенную способность к обработке, но и повышенную проводимость и антикоррозионные свойства по сравнению с чистым ПАНИ. Новым методом улучшения свойств ПАНИ является создание композитов с органическими и неорганическими нанонаполнителями. Такие подходы приводят к созданию материалов, в которых ПАНИ и нано наполнитель синергетически дополняют друг друга. ПАНИ является вторым наиболее широко используемым электропроводящим полимером после полипиррола. В синтезе ПАНИ используются химические и электрохимические методы, при этом электрохимический синтез часто предпочтительнее, так как создает полимерные плёнки высокой чистоты. Однако химический метод имеет более высокую производительность, чем электрохимический. ПАНИ и его производные обладают уникальной способностью к допированию протонными кислотами. помимо обычного окислительно-восстановительного допирования.

Общим свойством структуры полупроводниковых полимеров является полисопряжение π -связей. В случае с ПАНИ его цепь состоит из чередующихся фенильных колец и азотсодержащих групп, причём, высокопроводящие образцы имеют строго регулярную структуру (рис. 1.1).

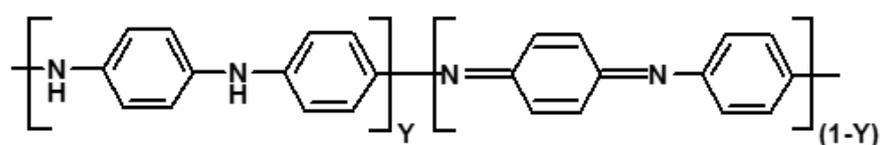


Рис. 1.1. Структурная формула ПАНИ

Полианилин химически стоек к воздействию сильных кислот и щелочей. Полимерные цепи способны выдерживать без разрушения длительное пребывание в растворах 5 М серной кислоты или 9 М щёлочи. Под действием протонных кислот происходит допирование хинондииминных фрагментов макромолекул полианилина. Получившиеся хинондииминные катионы

переходят в резонансные им фенилендиаминные катион-радикалы, образование которых более выгодно с энергетической точки зрения [3, 21-25].

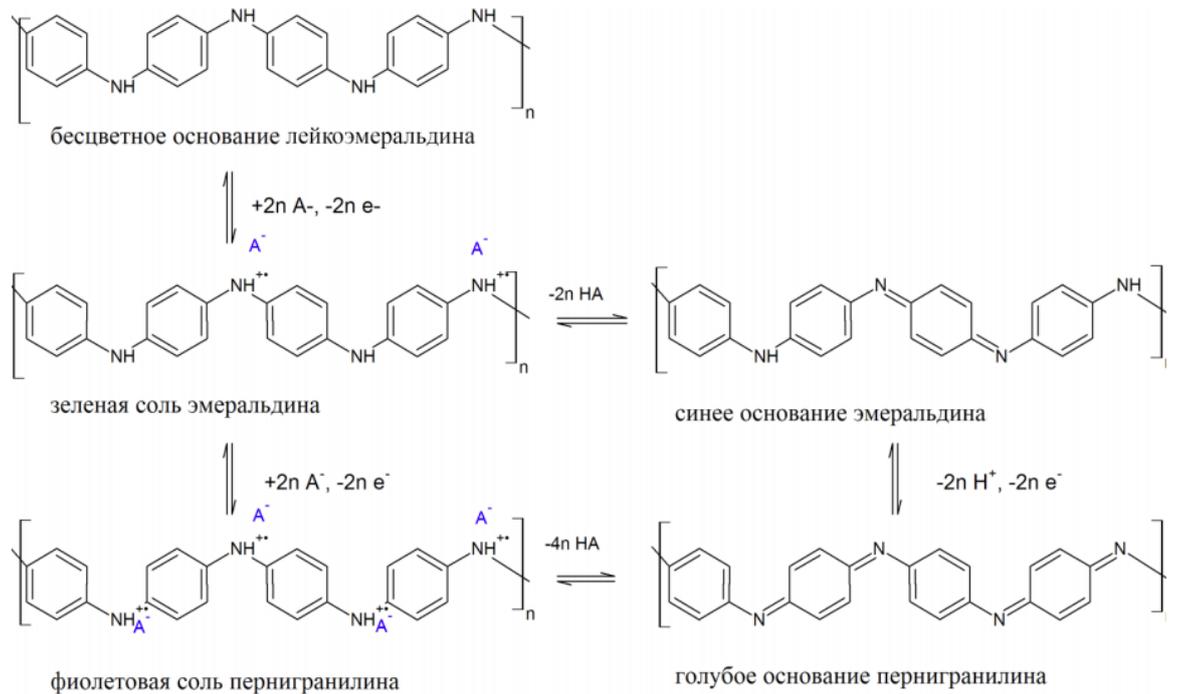


Рис. 1.2. Формы полианилина и их взаимные превращения [25;26]

При взаимодействии полианилина с щелочами происходит его депротонирование, что приводит к значительному уменьшению проводимости [4]. Полианилин устойчив к воздействию электромагнитного и ионизирующего излучения. Интенсивное поглощение полимером излучения в видимой, ближней УФ и ИК области свидетельствует о его нелинейных оптических свойствах. Поглощённая энергия переходит в тепловую, происходит нагрев полимера. Как и подавляющее большинство гетерополиариленов ПАНИ обладает химической и термической стойкостью, а также высокой стабильностью. Полимерные цепи остаются стабильными при нагреве до 300 °С в токе кислорода воздуха. Необратимая деструкция, при которой происходит потеря части массы (преимущественно атомы водорода) и сшивка, с образованием феназиновых циклов, происходит при более высоких температурах. При повышении температуры в инертной атмосфере свыше 600 °С ПАНИ подвергается карбонизации с высоким выходом

углеродного продукта, содержание азота в котором достигает 15 % массы. Но несмотря на высокую химическую стойкость под действием концентрированных растворов таких окислителей, как перманганат, дихромат и персульфат происходит окисление и деструкция макромолекул ПАНИ до хинонов [21, 27-29].

Способность ПАНИ обратимо окисляться и восстанавливаться относит его к редокс-активным полимером, диапазон обратимого редокос процесса составляет от 200 до 900 мВ. Редокс-процесс может происходить как под действием электрического тока, так и под действием химических окислителей или восстановителей. На циклической вольтамперограмме полимера можно увидеть наличие трёх стабильных состояний окисления (рис. 1.3).

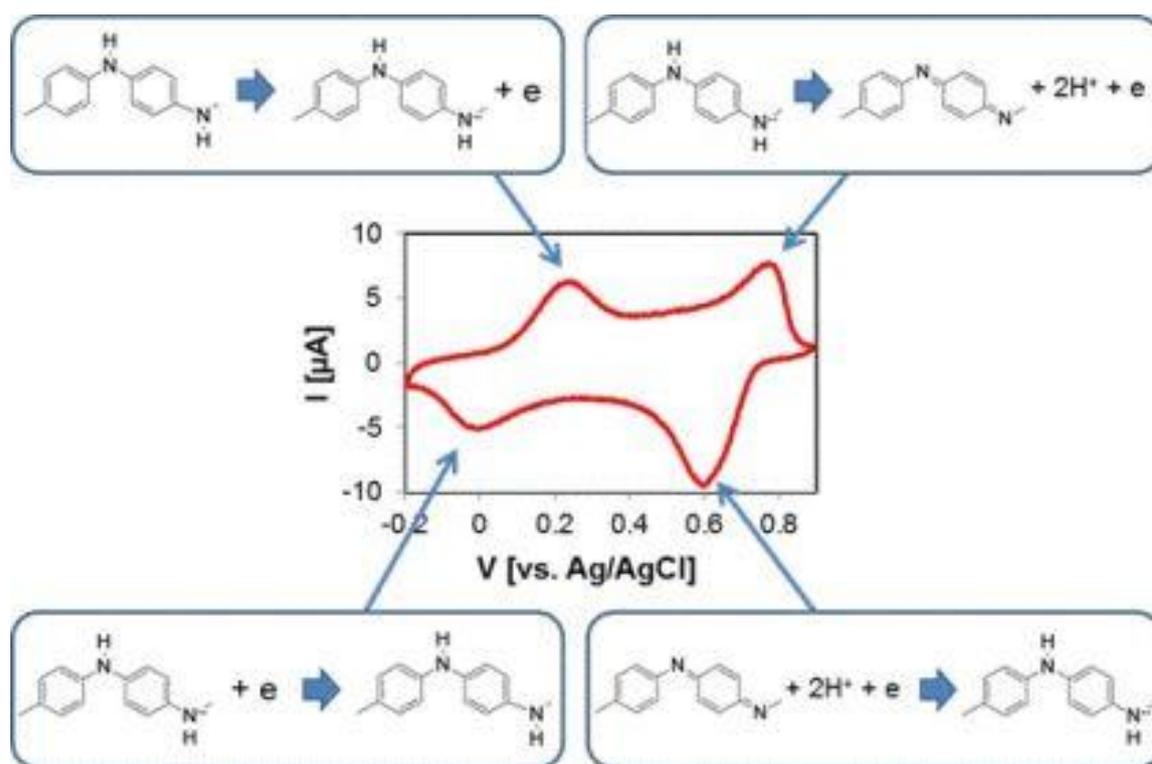


Рис. 1.3. Типичная кривая циклической вольтамперометрии образца ПАНИ [30]

В диапазоне потенциала от +200 до +800 мВ существует наиболее стабильная окисленная форма ПАНИ – эмеральдин. Также существует ещё два состояния: пернигранилин (выше 800 мВ) и лейкоэмеральдин (от -200 до +200 мВ) [31-33].

Химический и электрохимический синтез

Методы получения ПАНИ можно разделить на 3 группы, которые отличаются способом окисления анилина: химический, электрохимический и ферментативный. Основой электрохимического синтеза служит окисление анилина под действием приложенного постоянного потенциала (потенциостатический метод [34]) или циклической развертки потенциалов (потенциодинамический метод [35]) в кислой среде. Контролировать толщину получаемого на поверхности электрода слоя ПАНИ возможно путем регулирования величины заряда, протекающего через систему [34]. Получаемые в результате синтеза воспроизводимые электроды на основе ПАНИ не содержат непрореагировавшего окислителя и побочных продуктов, а также готовы к применению [34]. Химический же синтез не требует специального оборудования и способен легко масштабироваться. Химический способ получения ПАНИ основан на полимеризации анилина под действием окислителей. При химической окислительной полимеризации ПАНИ синтезируют в водном растворе соляной кислоты (HCl) или серной кислоты (H₂SO₄). В качестве окислителей используют персульфат аммония ((NH₄)₂S₂O₈), перекись водорода (H₂O₂), ванадат натрия (NaVO₃), сульфат церия (Ce(SO₄)₂), дихромат калия (K₂Cr₂O₇), йодат калия (KIO₃), а в качестве окислителя можно использовать ферроцианид калия (K₃Fe(CN)₆). При этом существенное влияние на структуру и свойства получаемого продукта полимеризации оказывают: pH реакционной среды и природа допирующей кислоты, природа окислителя, соотношение мономер:окислитель. Согласно методике [36], рекомендованной ИЮПАК, ПАНИ получают действием персульфата аммония в среде 1М соляной кислоты в 25% мольном избытке окислителя при комнатной температуре. Выход продукта составляет не менее 90%, а электропроводность около 5 См/см. В работе [37] показано, что соотношение мономер:окислитель существенным образом влияет на выход реакции и электропроводность продукта полимеризации. В частности, использование менее чем 15 %-го избытка персульфата аммония сохраняет

электропроводность на уровне 5 См/см, но снижает выход продукта окислительной полимеризации. Увеличение же избытка окислителя вызывает снижение электропроводности и выхода реакции, что объясняется переокислением и дальнейшей деградацией за счет гидролиза ПАНИ [37,38]. При выборе окислителя отдельное внимание стоит уделить его окислительно-восстановительному потенциалу. Применение персульфата аммония (2В) позволяет получать продукт с более высокими выходом, электропроводностью и характеристической вязкостью по сравнению с другими окислителями [38]. Использование окислителей с меньшими значениями ОВП, например, йодата калия (1,09 В) или хлорида железа (III) (0,77 В) снижает выход реакции и повышает количество олигомера ПАНИ. Существенное влияние на механизм реакции, структуру и свойства конечного продукта оказывает значение рН среды. По рекомендованной ИЮПАК методике [36] полимеризацию проводят в сильноокислой среде (1 М HCl), что обусловлено значительным влиянием рН на механизм реакции, структуру и свойства конечного продукта. Применение более концентрированной соляной кислоты приводит к ускорению процесса гидролиза полимерных цепей, а увеличения рН более 2,5 приводит к образованию большого количества олигомеров с низкой электропроводностью, за счет увеличения числа побочных процессов на стадии роста полимерной цепи [38, 39]. В работах [38,40] показано, что на свойства продукта влияет природа допирующей кислоты, применение соляной кислоты позволяет получить продукт с лучшими характеристиками вязкости и электропроводности, нежели применение серной кислоты. Из механизма полимеризации видно, что процесс сопровождается повышением кислотности среды, схема 1.1.

Для исключения влияния изменения рН реакционной среды, в том числе и для целенаправленного синтеза олигомеров ПАНИ, в ряде работ [41] предложено проводить реакцию в буферных растворах.

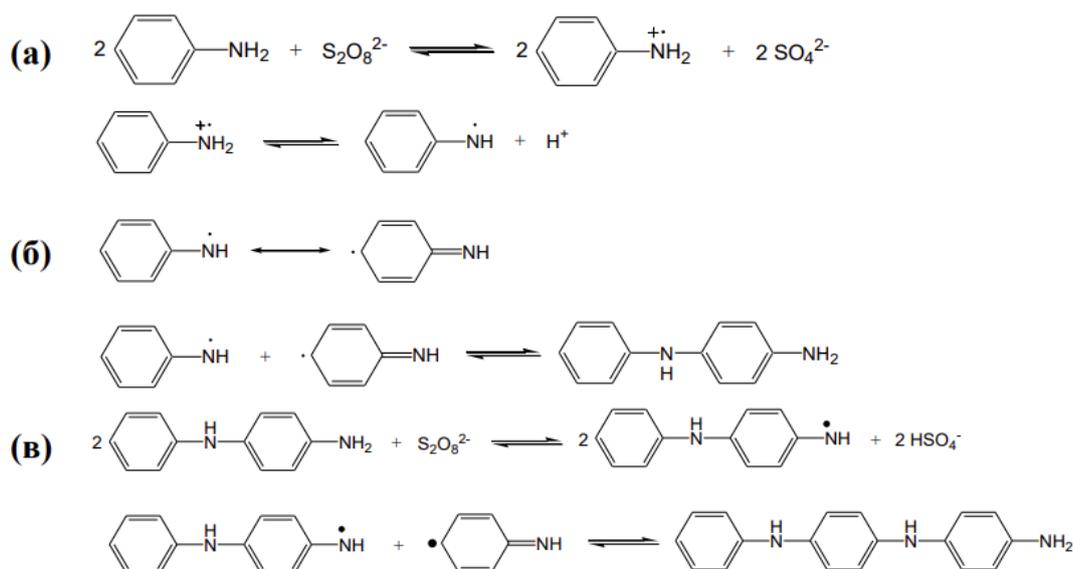


Схема 1.1. Механизм окислительной полимеризации анилина

Механизм полимеризации анилина

В работах [17,24,39] исследуется механизм получения полианилина методом химической полимеризации. Данная реакция протекает по цепному механизму с реактивацией цепи [42]. Несмотря на то, что в 1М соляной кислоте анилин присутствует в основном в протонированной форме, считается, что на первой стадии полимеризации непротонированная молекула анилина взаимодействует с окислителем [24]. После этого происходит рекомбинация радикалов анилина с образованием димера анилина (N-фенил-п-фенилендиамин), что приводит к высвобождению протонов, что является причиной увеличения кислотности среды в процессе полимеризации [24]. На данной стадии возможно образование побочного продукта полимеризации (бензидина) за счет рекомбинации двух радикалов, находящихся в паразположении по отношению к амино-группе. Лимитирующей стадией полимеризации является получение димера анилина [39], из-за наличия индукционного периода реакции. Для повышения скорости полимеризации и исключения медленной стадии рекомендуется введение небольшого количества N-фенил-п-фенилендиамин в реакционную смесь. Олигомеры и димеры анилина обладают меньшими окислительно-восстановительным

потнциалами, нежели анилин, поэтому рост цепи на последующих стадиях происходит в основном за счёт их окисления, пока весь окислитель не израсходуется. [17]. Часть же звеньев внутри растущей цепи полианилина способна реагировать с окислителем, с образованием полимера, близкого по строению к пернигранилину [39]. В конце полимеризации непрореагировавший мономер восстанавливает окисленные фрагменты до эмеральдина [17].

Ферментативный способ синтеза полианилина

Может осуществляться матричным и безматричным способом. В безматричном способе в качестве биокатализатора окислительной полимеризации используется пероксидаза из корней хрена в растворе толуолсульфоновой кислоты при рН 2,2 или пероксидаза из бобов сои в смеси диоксан/вода при рН от 3–5 с использованием в качестве допанта толуосульфоновой кислоты. Для ферментативного синтеза глюкозооксидазу. В насыщенный воздухом реакционный раствор, содержащий анилин, добавляли субстрат глюкозооксидазы – глюкозу, в результате ферментативного окисления которой происходило образование пероксида водорода, который и является окислителем в реакции полимеризации анилина, и глюконовой кислоты, выступающей в роли слабого допанта. В случае использования матричной технологии в качестве биокатализатора можно использовать кислотостабильные пероксидазы и хлоропероксидазы. В качестве матрицы применяли полистиролсульфонат, поли(2-акриламидо-2-метил-1-пропансульфоновая)кислота, поливинилсульфоновая кислота, ДНК, поливиниловый спирт или мицеллы поверхностно активных веществ (додецилдифенилоксиддисульфонат натрия) [43].

В зависимости от метода и условий синтеза возможно получить полимер с молекулярной массой до 40000 г/моль при стандартных условиях и до 150000 г/моль из солевых растворов при температуре -35 °С. При необходимости,

можно получать плёнки полианилина с различной надмолекулярной структурой (глобулы, фибриллы, нанотрубки). Непроводящая эмеральдиновая форма и лейкоэмеральдин, в основном, аморфны. Степень кристалличности электропроводящей эмеральдиновой формы может достигать 60%. Что же касается электропроводных свойств, то они сильно зависят от конфигурации и степени допированности полимера. Максимальная электропроводность наблюдается у эмеральдиновой формы полианилина и достигает 10^3 См/см. Восстановленная форма полимера (лейкоэмеральдин) не обладает электропроводностью, при повышении окисленности выше оптимального уровня электропроводность падает [37, 44-47].

ИК-спектроскопия полианилина

На колебательные спектры полианилина влияет огромное количество факторов, начиная от вида (порошок, плёнка, волокно, мембрана и т.д.) и заканчивая условиями синтеза. Молекулярную структуру образцов ПАНИ различной морфологии, полученных в различных условиях, удобно изучать с помощью инфракрасной Фурье-спектроскопии. Основные формы продуктов окисления, как правило, лучше подходят для сравнения молекулярной структуры, чем их протонированные аналоги, поскольку спектральные характеристики противоионов отсутствуют [48, 49].

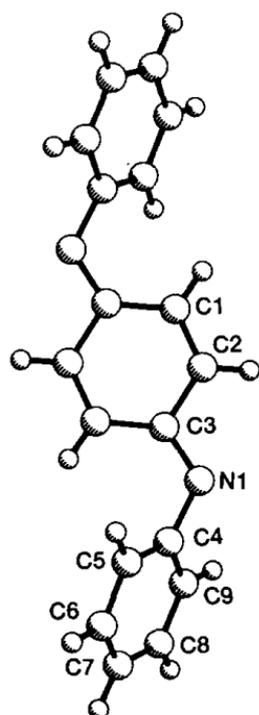
В ИК -спектрах ПАНИ, допированного хлористоводородной кислотой, наблюдаются характерные полосы поглощения валентных колебаний N–H во вторичном амине ($3010\text{--}3000\text{ см}^{-1}$), валентные колебания C=C в хиноновых циклах (1560 см^{-1}), валентные колебания C=C в бензольных циклах (1494 см^{-1}), колебаниям связи Cбензол-N=Cхинон (1378 см^{-1}), колебания связи Cбензол-N-Cбензол (1299 см^{-1}), плоскостные деформационные колебания C-H (1069 см^{-1}) и внеплоскостные деформационные колебания C-H (823 см^{-1}) в бензольных циклах [50].

Пик при 1374 см^{-1} , типичный для стандартного основания ПАНИ и приписываемый растяжению C–N в окрестности хинонового кольца,

становится меньше в продуктах, приготовленных в менее кислых условиях, например, в растворах уксусной кислоты. Пик, расположенный при 1040 см^{-1} , предполагает наличие сульфатных групп, присоединённых к ароматическим кольцам, но сульфатные группы также были предложены в качестве альтернативы. Описанные выше пики наблюдались в спектрах наноструктурированных ПАНИ [51-54].

Молекулярная структура полианилина. Экспериментальные и расчётные данные

Экспериментально молекулярная структура полианилина была исследована методом дифракции рентгеновских лучей на монокристалле N^1, N^4 -дифенилциклогекса-2,5-диен-1,4-диимина с R-фактором 0,083. Структура молекулы и длины связей представлены на рис. 1.4.



Связь	Длина связи, Å
C ₁ -C ₂	1,33
C ₅ -C ₆	1,39
C ₈ -C ₉	1,38
C ₂ -C ₃	1,46
C ₄ -C ₅	1,37
C ₆ -C ₇	1,37
C ₇ -C ₈	1,37
C ₄ -C ₉	1,37
N ₁ -C ₃	1,32
N ₁ -C ₄	1,42

Рис. 1.4. Структура молекулы N^1, N^4 -дифенилциклогекса-2,5-диен-1,4-диимина

Для внутренних колец среднее значение валентного угла N-C-C под действием Ванд-Дер-Вальсовых сил составляет $124,2^\circ$, по сравнению с N-C-C

углом, с другой стороны, который составляет 117° . Для центрального кольца угол С-С-С на стороне наибольшей деформации составляет $119,5^\circ$ (С2-С1-С3) по сравнению с $121,8^\circ$ на стороне пониженной деформации (С3-С2-С1).

В последние годы большое количество исследований в области квантовой механики были посвящены изучению структурных и электронных свойств проводящих олигомеров и полимеров, полученных из тиофена и пиррола. Эти исследования оказались чрезвычайно полезными не только для того, чтобы рационализировать экспериментальные наблюдения, но и для разработать комплексный подход к созданию проводящих материалов с использованием данных, полученные в результате таких расчётов. Напротив, количество исследований, посвящённых изучению свойств полианилина за счёт применения сложных квантово-механические методы относительно редки. В последние десятилетия некоторые теоретические исследования были посвящены изучению олигоанилина и/или полианилина с использованием *ab initio* и/или теорией функционала плотности (DFT). В раннем исследовании учёные использовали методы HF и BLYP в сочетании с базисным набором 6-31G. Также было исследовано влияние межмолекулярных связей с сульфокислотой на молекулярную и электронную структуру простые модели ПАНИ. Расчёты на B3LYP/6-311++G(2d,2p) уровень показал, что водородная связь между амином и сульфокислотных групп увеличивает способность фенил-азот-фенильного остова к переносу электронной плотности. DFT расчёты методом B3LYP с базовым набором def-SV(P) продемонстрировал ширину запрещённой зоны HOMO LUMO в 1,8 eV. [55-60].

Применение полианилина

Среди различных проводящих полисопряжённых полимеров ПАНИ является наиболее перспективным. Простота синтеза, низкая стоимость получения и высокая устойчивость позволили ему найти применение для защиты металлических поверхностей от коррозии [61], в аккумуляторных батареях высокой ёмкости [62], сенсорах различного назначения [63-65],

электрохромных устройствах [66], конденсаторах высокой ёмкости и солнечных панелях [67, 68].

Использование полианилина в электронике

На основе полианилина были разработаны батареи с ёмкостью до 150 Ач/кг, где в качестве анода и катоды были использованы лейкоэмеральдиновая и пернигранилиновая его формы [69]. Ещё одним аспектом использования полимера в электронике является электрохимический конденсатор, который представляет собой гибрид конденсатора и батареи: он способен накапливать энергию не только за счёт формирования двойного электрического слоя на интерфейсе электрод/ электролит (как конденсатор), но и в результате электрохимической реакции (как батарея). За счёт этих процессов электрохимический конденсатор обладает более высокой ёмкостью и, в тоже время, превосходит мощностью батарею. Для улучшения характеристик получаемых компонентов стали получать наноструктурированные композиты ПАНИ с углеродными материалами [1].

Применение полианилина в устройствах памяти

Исследования показали, что полианилин, нанесённый на нановолокно может быть использован для создания энергонезависимых устройств цифровой памяти, допированных различными драгоценными металлами, например, золотом. Наночастицы золота выращиваются внутри дедопированных полианилиновых нановолокон с использованием окислительно-восстановительной реакции. Между двумя электродами помещается пластиковая композитная плёнка, а внешнее смещение используется для программирования состояний 0-1. Считается, что механизм переключения вызван взаимодействием между полианилиновыми нановолокнами и золотыми наночастицами, где заряд переносится на золотые наночастицы от полианилиновых нановолокон из-за индуцированного электрического поля. Переключение между состояниями 0-1 оказалось

быстрым, со временем менее 25 нс. Срок хранения этих простых устройств составляет порядка нескольких дней после программирования [70].

Применение полианилина и его производных для создания сенсоров и различных мембран

Известно, что полианилин в зависимости от степени протонирования и глубины окисления цепи способен к существенному изменению некоторых физических характеристик. На этих зависимостях имеется принципиальная возможность создавать ряд сенсорных систем на его основе. Сенсоры на основе полианилина и его производных активны по отношению к веществам, обладающим заметной кислотностью или основностью, а также к веществам с выраженной окислительно-восстановительной активностью [71-74]. Нановолокна ПАНИ использовались для идентификации аммиака, гидразина, соляной кислоты, метанола и хлороформа, что приводило к набуханию, легированию, восстановлению и структурным изменениям нановолокон ПАНИ.

Применение полианилина в композиционных материалах и защиты металлов от коррозии

Из-за большого количества атомов азота в цепи полианилин обеспечивает высокую адгезию, что позволило использовать его в качестве аппрета при изготовлении композиционных материалов, армированных углеродным волокном. Также проводимость и окислительно-восстановительные свойства важны для применения в защите от коррозии металлов. Например, плёнки на основе полианилина, нанесённые электрохимически на нержавеющую или мягкую сталь обеспечивают пассивацию и защиту от коррозии [75].

1.2. Химические актуаторы на основе полианилина

Актуаторы – устройства, которые преобразуют внешние воздействия, такие как электрическая энергия, магнитное поле, температура, влажность, разница рН и свет, в механическую энергию [76-79].

Были проведены обширные исследования приводов микро и нано размеров, используемых в роботах, датчиках, микросхемах памяти и биомедицинских приложениях [80].

Существуют устройства на основе органических полимеров, неорганических металлов и оксидов металлов, неорганических слоистых материалов и углеродных наноматериалов.

Актуаторы из полупроводниковых полимеров, таких как полианилин, полиэтилендиокситиофен и полипиррол, привлекли значительное внимание из-за их малого веса, высокой механической прочности, низкого рабочего напряжения, потенциального применения в передовой робототехнике, искусственных мышцах, микроприводах, устройствах доставки медицинских препаратов. В качестве инициатора может быть как химическое, так и электрическое воздействие. В процессе допирования-дедопирования происходит «движение» полимера за счёт изменения его объёма. За последние 30 лет были изготовлены актуаторы различных конфигураций на основе волокон или мембран из полупроводниковых полимеров, с жидким и твёрдым электролитом, которые способны совершать изгиб-восстановление либо линейное растяжение [81-83].

Одним из наиболее многообещающих применений ПАНИ является использование в качестве рабочего материала исполнительного устройства, где он способен преобразовывать электрические импульсы в механическое движение.

ПАНИ актуаторы были разработаны в качестве альтернативы традиционным приводам, таким как пьезоэлектрические и сплавы с памятью формы, благодаря их уникальным свойствам, включая быстрое время отклика,

большой рабочий объем, а также мягкость и гибкость. Кроме того, полианилин является относительно дешевым и легко синтезируемым материалом, что делает его доступным для широкого спектра применений.

Существует несколько типов полианилиновых актуаторов:

1. Электрострикционные актуаторы. Эти актуаторы изменяют свою форму в ответ на электрическое поле из-за поляризации полимерных цепей.

2. Электротермические актуаторы: эти актуаторы изменяют свою форму в ответ на приложенный электрический сигнал, который генерирует тепло, заставляя полимер сжиматься или расширяться.

3. Актуаторы из ионно-полимерного металлического композита (ИПМК): Эти актуаторы состоят из полианилинового слоя, зажато между двумя металлическими электродами. Они меняют свою форму в ответ на приложенный электрический сигнал из-за миграции ионов внутри полимера.

4. Актуаторы из диэлектрического эластомера. Эти актуаторы состоят из слоя полианилина, зажато между двумя электродами, аналогично приводам ИПМК. Они меняют свою форму в ответ на приложенное электрическое поле из-за деформации полимерного слоя.

Помимо этого разделения все полианилиновые актуаторы дополнительно можно разделить на две большие группы: допированные и недопированные. Актуаторы из допированного ПАНИ имеют повышенную проводимость из-за введения допирующих ионов, в то время как актуаторы из недопированного ПАНИ зависят от собственной проводимости материала. Электропроводностью и механическими свойствами привода можно управлять, регулируя уровень допирования и тип допирующей добавки.

Электрострикционные полианилиновые (ПАНИ) актуаторы представляют собой тип электроактивных полимеров, которые могут генерировать большие механические деформации и смещения в ответ на электрическую стимуляцию. Они изготовлены из ПАНИ, проводящего полимера, диэлектрическая проницаемость которого изменяется под действием приложенного электрического поля. Это изменение

диэлектрической проницаемости вызывает деформацию материала, приводящую к возникновению механической деформации.

Электрострикционные ПАНИ актуаторы в последние годы привлекли значительное внимание благодаря своим высоким механическим характеристикам, низкой стоимости и простоте изготовления. Их можно использовать в самых разных областях, включая микроэлектромеханические системы (МЭМС), искусственные мышцы, робототехника и медицинские устройства. Одним из ключевых свойств ПАНИ актуаторов являются их большие коэффициенты электромеханической связи, которые могут достигать значений до 0,4. Кроме того, ПАНИ актуаторы имеют малое время отклика, обычно в диапазоне миллисекунд, что делает их пригодными для использования в высокоскоростных устройствах. Наконец, приводы ПАНИ имеют низкое энергопотребление, что является критическим фактором в устройствах с ограниченным электропитанием.

В статье [84] изготовление электрострикционных полианилиновых актуаторов осуществлялся путем химического окисления и полимеризации анилина в кислом растворе с образованием проводящего полимера. Полученный полианилин затем смешивают с наполнителем, таким как многостенные углеродные нанотрубки, для улучшения его механических и электрических свойств.

В статье [85] авторы использовали метод электрохимической окислительной полимеризации для создания ПАНИ актуаторов. Полученный материал показал хорошую электроактивность и был исследован с использованием различных методов, включая инфракрасную спектроскопию с преобразованием Фурье, рентгеновскую дифракцию (XRD) и импедансную спектроскопию.

В микроэлектромеханических системах ПАНИ актуаторы используются для механического управления движением и для разработки активных компонентов. В области интеллектуальных материалов ПАНИ актуаторы используются для разработки интеллектуальных структур, таких как сплавы с

памятью формы и пьезоэлектрические материалы. Наконец, в области биомедицины ПАНИ актуаторы используются для доставки лекарств, микрофлюидных устройств и микронасосов.

Было проведено несколько исследований электрострикционных характеристик актуаторов на основе ПАНИ. Одно из таких исследований, опубликованное в журнале «Journal of Applied Polymer Science» [86] в 2010 году, показало, что ПАНИ актуаторы с высокими электрострикционными характеристиками можно получить за счет оптимизации условий синтеза и состава материала. Другое исследование, опубликованное в журнале «Advanced Materials Research» [87] в 2014 году, продемонстрировало потенциал электрострикционных ПАНИ актуаторов для использования в системах с микроприводом.

В статье [88] изучены электромеханические свойства полианилиновых нановолокон, полученных с помощью электроформирования, что позволяет контролировать пористость, диаметр и длины нановолокон. Полученный актуатор был исследован с помощью Фурье-ИК-спектрометра и сканирующей электронной микроскопии. Через золотые электроды на полимерные нановолокна подавалось напряжение 0,5 В с частотой от 50 до 1000 мГц в жидкой и газовой среде.

Приводы из ионно-полимерного металлического композита (ИПМК) на основе полианилина (ПАНИ) представляют собой тип интеллектуального материала, которому уделяется все больше внимания в связи с их потенциальным использованием в различных приложениях, включая микроэлектромеханические системы (МЭМС), робототехнику и биомедицинские устройства.

Приводы ИПМК на основе ПАНИ состоят из полимерной электролитной мембраны, обычно изготавливаемой из нафциона, которая зажата между двумя металлическими электродами. Когда к электродам прикладывается разность потенциалов, катионы перемещаются в полимерную матрицу, вызывая ее набухание и деформацию. Эту деформацию можно

использовать для создания движения и управления положением устройства. Одним из преимуществ актуаторов ИПМК на основе ПАНИ является их высокая гибкость, что позволяет легко интегрировать их в различные устройства и конструкции. Кроме того, они относительно дешевы и могут быть синтезированы из растворов, что делает их подходящими для крупномасштабного производства. Было проведено множество исследований по характеристике и оптимизации актуаторов ИПМК на основе ПАНИ, включая изучение их механических и электрических свойств, их стабильности и влияния различных факторов обработки на их характеристики. Например, в исследовании Zhang et al. [89], авторы исследуют влияние различных металлических электродов на характеристики актуаторов ИПМК на основе ПАНИ, обнаружив, что тип используемого металлического электрода может сильно влиять на деформацию и быстродействие привода. В целом, приводы ИПМК на основе ПАНИ являются привлекательным вариантом для широкого спектра применений благодаря их высокой гибкости, низкой стоимости и способности легко интегрироваться в различные устройства и конструкции.

Актуаторы на основе диэлектрических эластомеров (АДЭ) на основе полианилина представляют собой тип электромеханических преобразователей, которые преобразуют электрическую энергию в механическое движение. Их изготавливают путем включения полианилина в эластомерную матрицу, которая служит диэлектрическим материалом. Электрическая поляризация композита полианилин-эластомер под действием приложенного электрического поля вызывает деформацию полимера, приводящую к механическому отклику. Исследования показали, что АДЭ на основе полианилина демонстрируют значительные деформации при срабатывании и производят большие искривления, что делает их подходящими для различных устройств в таких областях, как робототехника, биомеханика и гибкая электроника. В статье [90] авторы продемонстрировали высокую эффективность АДЭ на основе полианилина с максимальным напряжением срабатывания до 300% и большим усилием срабатывания. В

статье [91] авторы исследуют влияние уровня допирования полианилина на характеристики срабатывания АДЭ. Авторы обнаружили, что оптимальный уровень допирования улучшает электрические и механические свойства АДЭ на основе полианилина.

Существуют различные методы синтеза полианилина: химическая окислительная полимеризацию, химическая окислительная сополимеризацию, электрохимическая полимеризацию и электрохимическая сополимеризация. Каждый из этих методов приводит к различной морфологии и свойствам полианилина, и выбор метода синтеза будет зависеть от желаемого свойств и устройства применения.

Другим важным аспектом, который следует учитывать, является использование допирующих агентов, которые могут сильно влиять на свойства полианилиновых актуаторов. Обычно используемые допирующие агенты включают серную кислоту, додецилбензолсульфоновую кислоту и толуолсульфоновую кислоту. Каждый из этих допирующих агентов приводит к различным уровням проводимости и механических свойств полианилинового привода. Также важно отметить, что стабильность и долговечность полианилиновых актуаторов являются ключевым фактором при их разработке и использовании. Такие факторы, как воздействие тепла, света и влаги, могут отрицательно влиять на свойства полианилина, ограничивая его применение в некоторых средах. Чтобы преодолеть эти ограничения, исследователи разрабатывают новые и инновационные подходы к повышению стабильности и долговечности полианилиновых приводов, например, путем включения защитных покрытий или использования новых методов синтеза. Одной из областей, вызывающих современный интерес, является разработка гибридных приводов, в которых полианилин сочетается с другими материалами, такими как графен или углеродные нанотрубки, для улучшения механических и электрических свойств материала. Эти гибридные актуаторы продемонстрировали большие перспективы в ряде устройств,

включая робототехнику, преобразование и хранение энергии, а также биомедицинские устройства.

Стоит отметить, что изучение полианилиновых актуаторов является очень междисциплинарной областью, которая предполагает сотрудничество между исследователями из различных областей, таких как материаловедение, химия, электротехника и машиностроение. Этот междисциплинарный подход необходим для полной реализации потенциала полианилина в качестве исполнительного материала, поскольку он требует всестороннего понимания свойств материала, методов синтеза и потенциальных применений.

В последние годы наблюдается растущий интерес к разработке устойчивых и экологически чистых актуаторов, и полианилин был определен как многообещающий материал в этом отношении.

Устройство химического актуатора

В работе [92] предлагается использование полианилиновой мембраны из смеси 1-метил-2-пирролидона, гептаметиленимина и порошка полианилина, прошедшую 25 минутный цикл в гомогенизаторе и опущенной в водяную баню на 24 часа. Затем происходила вакуумная сушка полученной мембраны и разрезанной в размер 40мм×2мм (длина×ширина). Под действием паров таких органических веществ, как тетрагидрофуран, диэтиловый эфир, этилацетат, метанол, этанол и додецилбензолсульфокислоты 70% с изопропиловым спиртом происходило сгибание полимера, а при проветривании воздухом – разгибание. Наилучший результат (сгибание более 90 градусов) достигается при использовании тетрагидрофурана, а само сгибание происходит плавно в течение 10 секунд.

Устройство актуаторов с жидким электролитом

Актуаторы состоят из подложки из благородного металла или кварцевого стекла; жидкого электролита, в качестве которого можно использования неорганические (соляную кислоту) или органические кислоты

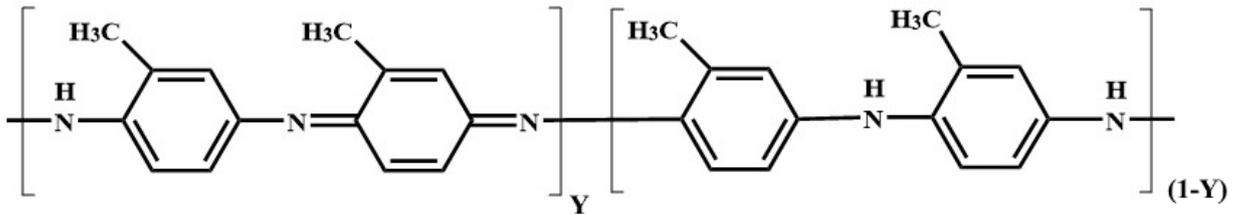
(метансульфоновая кислота) с рН ниже 1 и полианилина в виде мембраны или волокна. Полупроводниковый полимер, полученный химическим путём в виде эмеральдинового основания, наносится на подложку из платиновой фольги или кварцевого стекла путём химического осаждения из раствора N-метил-2-пиролидона и сушки в вакуумном шкафу в течение 12-24 часов при температуре 50-80 °С [93, 94]. Полученный актуатор вставлялся в электрохимическую ячейку с хлорсеребряным электродом и опускался в жидкий электролит. При подаче напряжения до 3-х вольт происходило либо сгибание, либо утолщение, в зависимости от конструкции в течение 1,5-3 секунд.

Устройство актуаторов с твёрдым электролитом

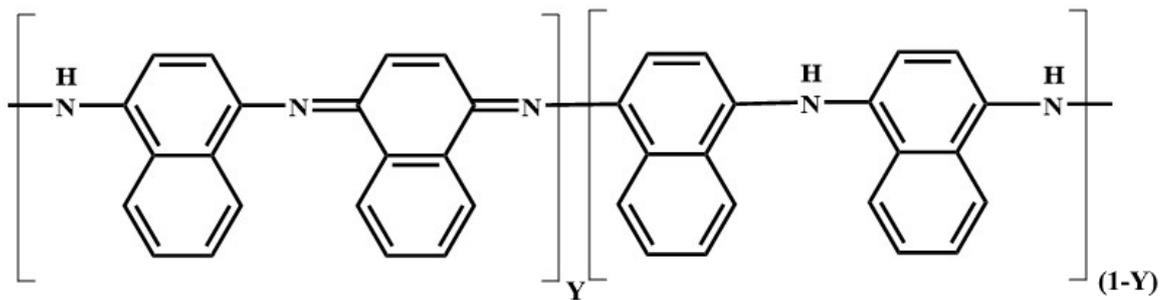
Среди подобных актуаторов более подробно изучены ионно-полимерно-металлические композиты (ИПМК) в силу большей деформации при низком приложенном напряжении. Типичный ИПМК состоит из ионообменной мембраны и металлических электродов, образованных путём химического осаждения полупроводникового полимера с высокой электрической проводимостью (200 и более См/см) на металлическую подложку из благородного металла, чаще всего платины. Сама же ионообменная мембрана, которая выступает в роли твердого полиэлектролита, может состоять из смеси: поливинилового спирта, натриевой соли поливинилсульфоновой кислоты, поли(анилинсульфокислоты) и натриевой соли поли(анетолсульфокислоты); полиэтиленоксида с наполнителем из трифталата, хлорида, хлората лития с п-толуолсульфоната натрия; нафионовой плёнки с пропиткой в м-крезоле. Полученный актуатор подключался к потенциостату, с помощью которого подавалось напряжение до 3-х вольт. Отклонение составляло до 10 мм при длине актуатора 40 мм, а время отклика составляло от 5 до 10 с [95, 96]. Рассмотренные актуаторы способны под действием химического или электрического воздействия совершать «движения», но сложность и длительное время изготовления затрудняет их повсеместное использование.

1.3. Структурные аналоги полианилина

Наряду с ПАНИ были синтезированы и исследованы его структурные аналоги. В данной работе в качестве структурных аналогов ПАНИ были рассмотрены поли-*o*-толуидин (ПОТ) и поли- α -нафтиламин (ПНА).



Структурная формула поли-*o*-толуидина



Структурная формула поли- α -нафтиламина

ПАНИ относится к труднорастворимым соединениям, но при введении заместителей в ароматическое ядро мономера картина меняется. Природа заместителя способствует улучшению растворимости в органической или неорганической среде [97-99]. Замечено, что введение в ароматическое кольцо заместителей, активирующих *орто*- и *пара*-положения, улучшает растворимость полимера в полярных растворителях: ДФМА, ДМСО, *N*-метилпирролидоне, метаноле, этаноле, ацетоне и хлороформе.

Поли-*o*-толуидин, как и ПАНИ, обладает окислительно-восстановительной активностью. Процесс переноса электронов происходит под действием окислителей, восстановителей либо электрического тока.

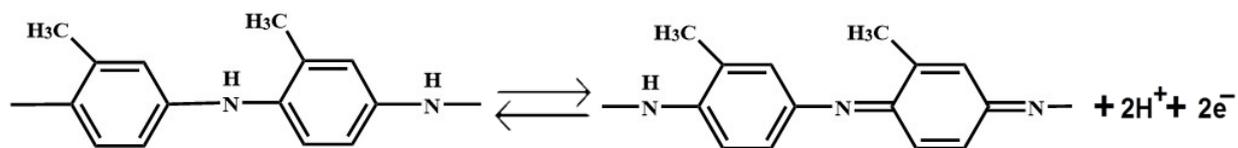


Рис. 1.6. Схема окислительно-восстановительных превращений поли-*o*-толуидина

Синтез поли-*o*-толуидина можно осуществить как химическим, так и электрохимическим путём. Для химической полимеризации толуидина необходимо использовать сильный окислитель, чей потенциал более 1,4 В, в растворе протонной кислоты. В качестве окислителя можно использовать персульфат аммония, дихромат калия, соли четырёхвалентного церия, аураты, хлорид железа (III) в безводной среде и т.д. Так как окисление толуидинов является экзотермическим процессом, то необходимо контролировать скорость добавления окислителя, дабы избежать нежелательного повышения температуры. Полученный тёмно-зелёный мелкодисперсный порошок полимера не растворим в воде, водных растворах кислот и щелочей, а также плохо растворим в большинстве органических растворителей, таких как метанол, этанол, бензол, ацетон, ДМФА, ДМСО [99]. Поэтому для удаления олигомеров и других органических продуктов, осадок промывается водой, а затем ацетоном до бесцветных жидкостей на выходе. Далее полученный полимер сушится. Для электрохимического синтеза ПОТ требуется раствор толуидина в водном растворе сильной протонной кислоты, трёхэлектродная ячейка и потенциостат.

Допированные формы производных ПАНИ с электронодонорными заместителями (поли-*o*-толуидин, поли-*o*-этиланилин) имеют электропроводность выше, чем их недопированные формы, но ниже, чем ПАНИ. Авторы работ [100-102] объясняют снижение проводимости тем, что введение метильной группы в бензольное кольцо увеличивает торсионный угол между сопряжёнными кольцами и тем самым уменьшает стерическое

напряжение при увеличивающемся расстоянии между звеньями в полимере. Максимальная электропроводность поли-*o*-толуидина составляет 0.26 См/см.

Данных по поли- α -нафтиламину в литературе довольно мало. Полимер представляет собой тёмный мелкодисперсный порошок, нерастворимый в воде, неполярных неорганических растворителях и плохо растворимый в полярных органических растворителях [103, 104]. ПНА может быть синтезирован химическим и электрохимическим путём. Для химического получения используются слабые окислители, чей потенциал не превышает 550 мВ, для предотвращения окисления α -нафтиламина до нафтохинона в разбавленных минеральных кислотах. Для активации полимеризации необходимо добавление небольшого количества полианилина (0,0001 г.) Далее полученный раствор оставляют на несколько часов, центрифугируют и промывают 1 М соляной кислотой и водой. Затем ПНА промывают ацетонитрилом и высушивают в вакууме при 40 °С. Методика электрохимического синтеза ПНА схожа с химической, с той лишь разницей, что потенциал создаётся с помощью потенциостата методом ЦВА. Для активации электрода для получения плёнки необходимо нанести на него слой полианилина. Диапазон потенциала от -200 до 550 мВ при скорости развёртки 30 мВ/с. Наибольшей электропроводностью, которая составляет 0,056 – 0,086 См/см, обладает допированная версия поли- α -нафтиламина.

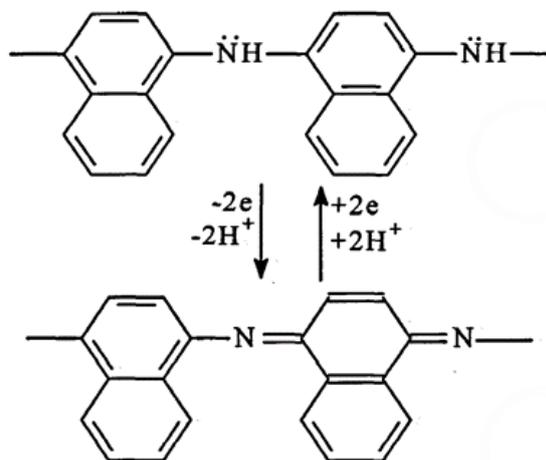


Рис. 1.7. Схема окислительно-восстановительных превращений поли- α -нафтиламина

ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Реактивы

В ходе работы были использованы следующие реактивы:

анилин солянокислый ЧДА ГОСТ 5822–78;
анилин ЧДА ГОСТ 5819-78;
1-нафтиламин гидрохлорид Ч ТУ 6-09-07-661-76;
о-толуидин ИМП не менее 97,5%;
хлористоводородная кислота хч ГОСТ 3118-77;
серная кислота хч ГОСТ 4204-77;
ортофосфорная кислота хч ГОСТ 6552-80;
уксусная кислота ледяная хч ГОСТ 61-75;
моноклоруксусная кислота ч ТУ 6-09-13-674-78;
трихлоруксусная кислота хч СТП ТУ КОМП 2-736-15;
бромистоводородная кислота ЧДА ГОСТ 2062-77;
дихлоруксусная кислота ИМП 99%;
муравьиная кислота ЧДА ГОСТ 5848-73;
лимонная кислота 1-водная ХЧ ГОСТ 3652-69;
азотная кислота осч ГОСТ 11125-84.

Очистка анилина солянокислого осуществлялась перекристаллизацией из водного раствора, 1-нафтиламина перекристаллизацией из спиртового раствора, о-толуидина путём перегонки.

2.2. Синтез плёнок полианилина

Синтез плёнок полианилина проведён в водном растворе, содержащем 0,2 М анилина гидрохлорида и 1 М хлористоводородной кислоты методом циклической вольтамперометрии с использованием потенциостата-гальваностата Elins P-8 с рабочим платиновым электродом, угольным вспомогательным электродом и насыщенным хлорсеребряным электродом сравнения ЭСр-10103/3,5. Скорость развёртки потенциала составляла 50,6

мВ/с, диапазон потенциала – от –200 до 1200 мВ. Рабочий электрод был выполнен в виде платиновой фольги размером 1×40 мм и толщиной 0,05 мм. Для предотвращения синтеза полианилина с двух сторон электрода, его одна сторона была покрыта диэлектрическим лаком. Для получения более плотных слоёв полимера, спустя 10 циклов электрод извлекали из раствора, промывали 1 М соляной кислотой и сушили на воздухе в течении 10 минут. Данную процедуру повторяли 3-5 раз. В результате получали плёнку ПАНИ, нанесённую на платиновую подложку (рис. 2.1), которую можно рассматривать как электрохимический актуатор.



Рис. 2.1. Устройство актуатора: 1 – сигнальный кабель, 2 – платиновая подложка, 3 – слой полимера, 4 – изоляционный лак

Окисление и восстановление ПАНИ в ходе ЦВА-эксперимента приводит к изменению размера плёнки ПАНИ, что, в свою очередь, вызывает изгиб актуатора, так как размер платиновой фольги не меняется. Наблюдение изменения геометрии актуатора в ходе электрохимического окисления-восстановления ПАНИ проводили с помощью видеоокуляра TourCam UCMOS08000KPB 8 MP, подключённого к микроскопу. Для измерения величины отклонения были использованы внутренние ресурсы программы видеоокуляра, откалиброванные по калибровочному слайду-линейке.

Схема установки для синтеза и изучения плёнок ПАНИ изображена на рис. 2.2. Диаграмма ЦВА при синтезе ПАНИ представлена на рис. 2.3.

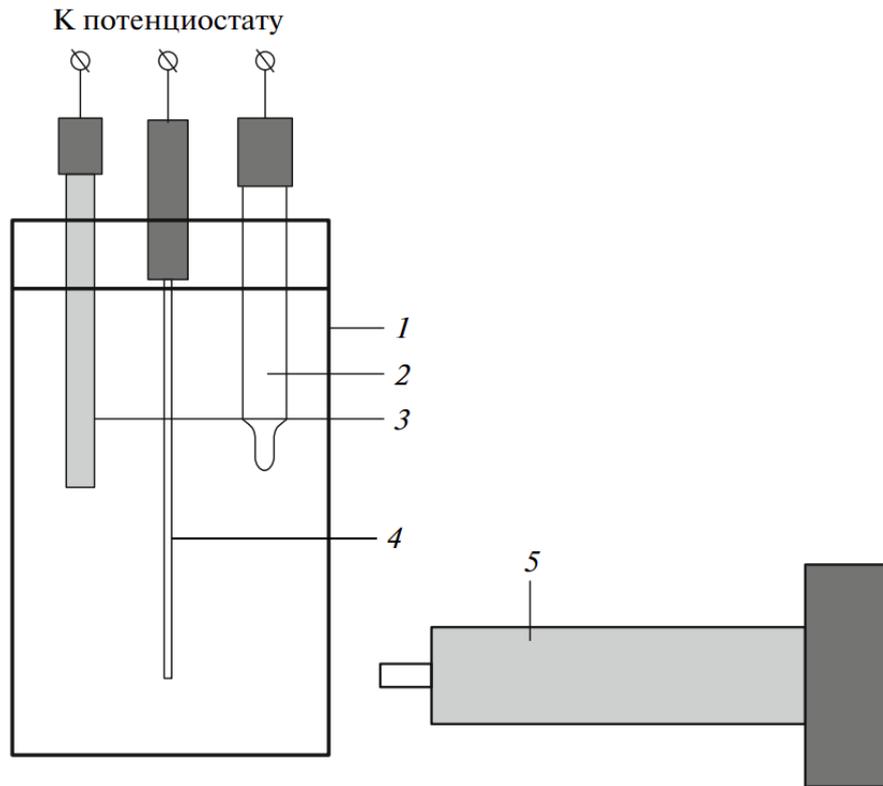


Рис. 2.2. Схема установки для измерения отклонений актуатора. 1 – стеклянная кювета с солянокислым раствором анилина, 2 – электрод сравнения, 3 – графитовый вспомогательный электрод, 4 – платиновая подложка, 5 – микроскоп с веб-камерой.

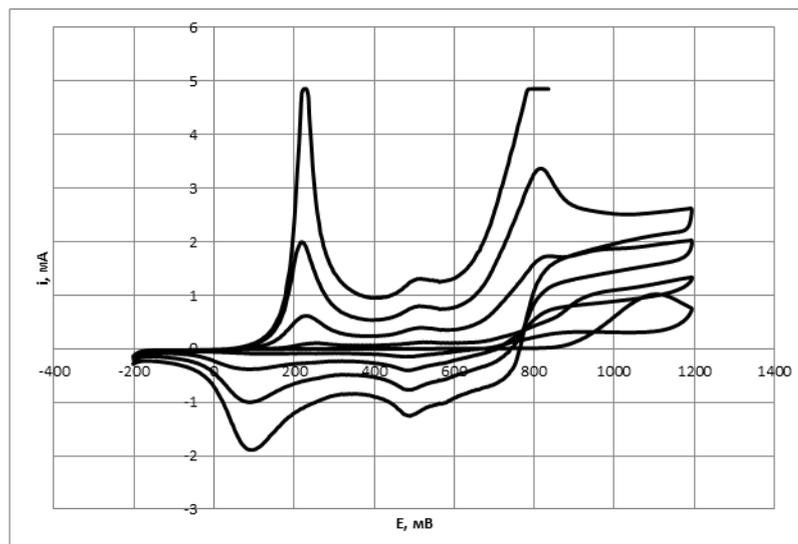


Рис. 2.3. Диаграмма ЦВА синтеза полианилина

2.3. Синтез плёнок структурных аналогов полианилина

Плёнки поли-*o*-толуидина и поли- α -нафтиламина также синтезировали методом ЦВА с использованием установки, схема которой представлена на рис. 2.2. При этом условия синтеза были индивидуальны для каждого полимера.

Поли-*o*-толуидин получали из 0,2 М раствора *o*-толуидина гидрохлорида в 1 М водном растворе H_2SO_4 при скорости развёртки потенциала 85 мВ/с в диапазоне от -200 до 1000 мВ. Диаграмма ЦВА синтеза поли-*o*-толуидина представлена на рис. 2.4.

Для синтеза поли- α -нафтиламина необходима предварительная активация поверхности рабочего электрода. В качестве инициатора синтеза можно использовать тонкую плёнку ПАНИ. Чтобы избежать окисления до нафтохинона границы развёртки потенциала составляют от -200 до 600 мВ. Оптимальные условия синтеза: этанольный раствор, содержащий 0,5 М α -нафтиламина и 2 М H_2SO_4 , температура 35 °С. Использование этанола в качестве растворителя и нагревание необходимы для повышения растворимости α -нафтиламина. Диаграмма ЦВА приведена на рис. 2.5.

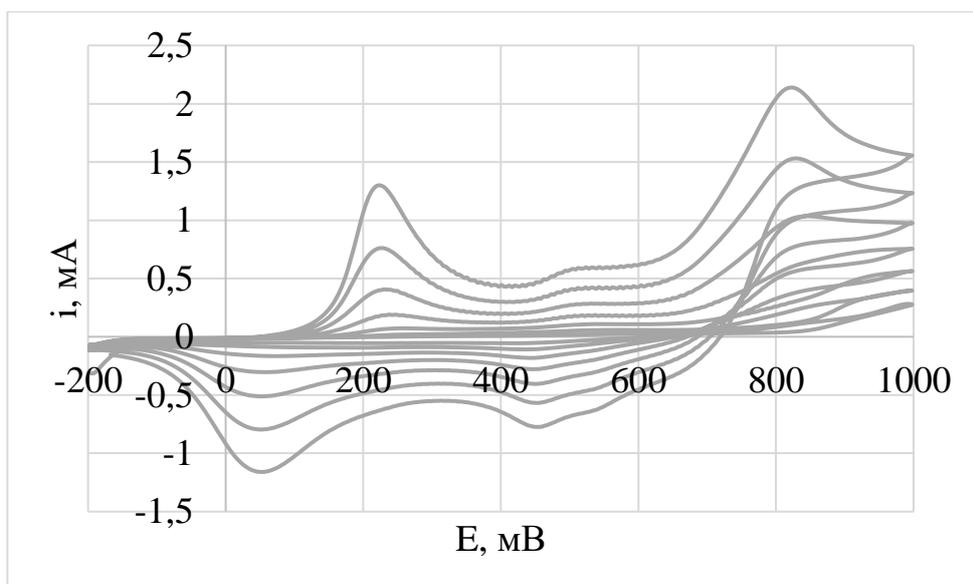


Рис. 2.4. Диаграмма ЦВА синтеза поли-*o*-толуидина

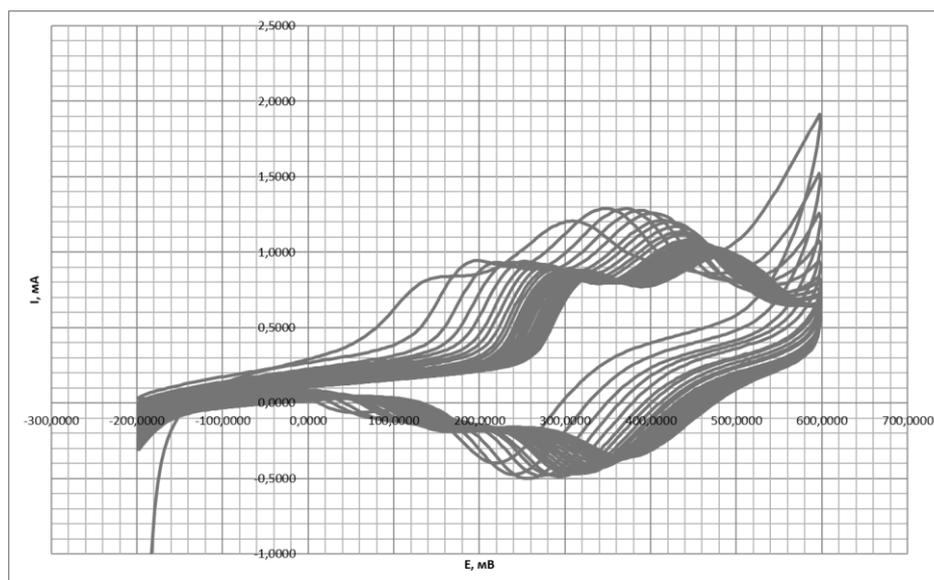


Рис. 2.5. Диаграмма ЦВА синтеза поли- α -нафтиламина

2.4. Исследование методом ИК спектроскопии

ИК спектры были записаны на Фурье-ИК-спектрофотометре Bruker Equinox 55 в диапазоне $4000-400\text{ см}^{-1}$ для образцов в виде таблеток с KBr. Пробоподготовка заключалась в отделении пленки полимера с платиновой подложки, растирании её в агатовой ступке и смешении с спектрально чистым KBr.

2.5. Исследование методом УФ спектроскопии

Плѐнки ПАНИ отделяли от подложки и растворяли в N-метил-2-пирролидоне. Полученный раствор помещали в кварцевую кювету и записывали спектры в диапазоне от 300 до 800 нм на приборе Thermo Scientific Evolution Array.

2.6. Исследование методом сканирующей электронной микроскопии

Исследования методом СЭМ проведены на электронном микроскопе JEOL JSM-6610LV в режимах вторичных и отраженных электронов с ускоряющим напряжением 15-20 кэВ. Пробоподготовка заключалась в

создании проводящего слоя платины на поверхности образцов методом магнетронного напыления.

2.7. Измерение pH

Для измерения pH растворов использовали иономер И-160МП в комплекте с комбинированным электродом ЭСК-10601/7. Измерительную систему калибровали по буферным растворам 0,05 моль/л $\text{KH}_3(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ (pH = 1,65 при 25 °С) и 0,01 моль/л $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (pH = 9,18 при 25 °С).

2.8. Исследование воздействия озона на плёнку полианилина

Исследование действия озона на ПАНИ актуатор проводили с использованием установки, схема которой представлена на рис. 2.6. Озон генерировали путём пропуска высокого напряжения сквозь поток воздуха.

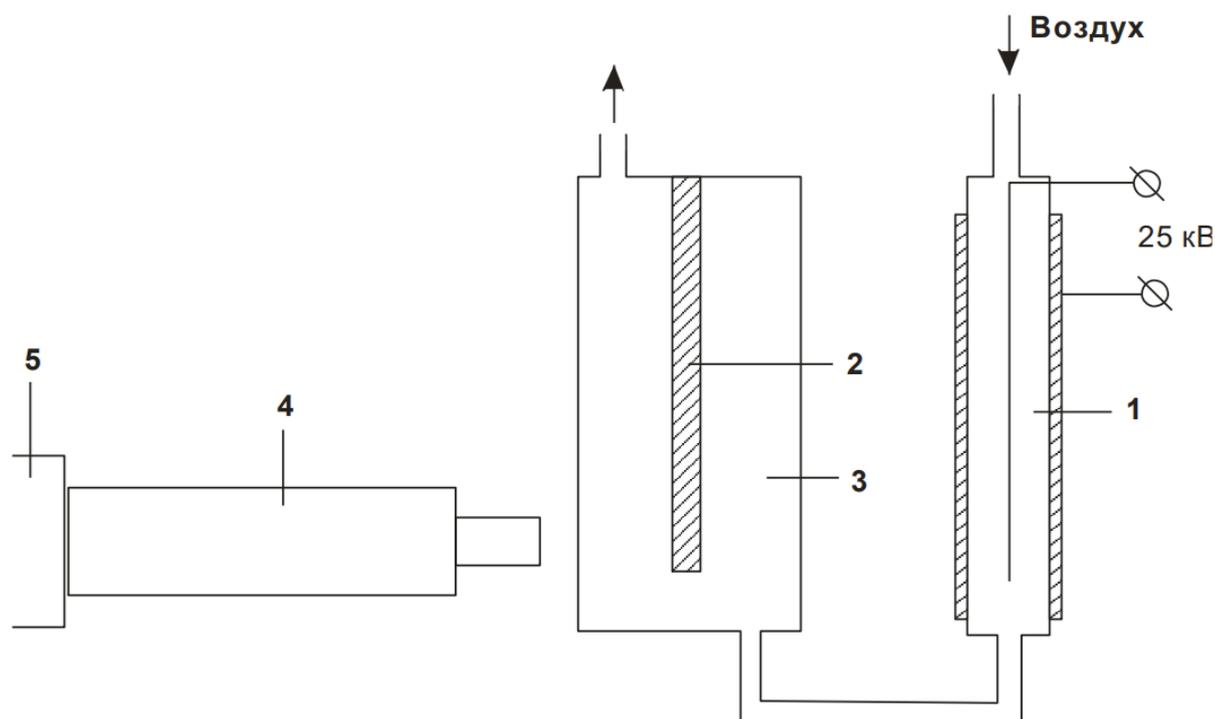
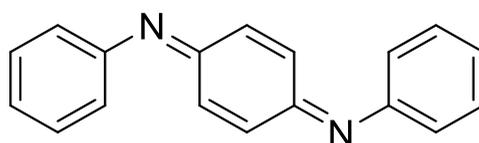


Рис. 2.6. Схема установки для изучения влияния озона на ПАНИ актуатор.

1 – полая стеклянная трубка, покрытая алюминиевым скотчем и с медным электродом внутри; 2 – ЭХА; 3 – оптическая кювета; 4 – микроскоп; 5 – видеоокуляр.

2.9. Квантовохимические расчёты*

Для создания компьютерных моделей олигомерных фрагментов ПАНИ, ПОТ и ПНА использовали программу Maestro [105]. Квантовохимические расчёты выполнены в программе Jaguar [106] методом DFT с использованием функционала B97-D3(VJ) и базиса 6-31G**+++. Расчёты были проведены для олигомерных фрагментов ПАНИ, ПОТ и ПНА, содержащих четыре аминные либо иминные группы. Выбор метода расчёта был сделан на основе моделирования структуры молекулы N¹,N⁴-дифенилциклогекса-2,5-диен-1,4-диимина (ДФДИ).



Молекулу ДФДИ можно рассматривать как структурный фрагмент макромолекулы пернигранилина (ПАНИ в максимально окисленном состоянии). Экспериментальные данные о структуре молекулы ДФДИ приведены в работе [107]. По данным РСА фенильные радикалы в молекуле ДФДИ копланарны и образуют с плоскостью циклогексадиендиимина угол в 53.2°. Следует отметить, что торсионные углы в макромолекулах полупроводниковых полимеров существенно влияют на электропроводность, поэтому правильный расчёт их значений важен при моделировании структуры [108-110]. Так как современные расчётные методы хорошо воспроизводят длины связей и валентные углы, при моделировании молекулы ДФДИ обращали внимание, прежде всего, на значения торсионных углов. Результаты расчёта методом молекулярной механики с использованием силового поля OPLS4 [111], полуэмпирическим методом PM7 [112], методами Хартри–Фока и функционала электронной плотности приведены в табл. 2.1. В моделях,

* Материалы раздела 2.9. опубликованы в статье: Крылов А.А., Алексеев В.Г., Феофанова М.А. Компьютерное моделирование структуры молекулы дифенилциклогексадиендиимина // Вестник Тверского гос. университета. Серия: Химия. 2022. № 4. С. 56–61.

рассчитанных методами молекулярной механики, полуэмпирическим методом и методом Хартри–Фока плоскости фенильных радикалов перпендикулярны плоскости циклогексадиендиимина (рис. 2.7), что не согласуется с экспериментальными данными.

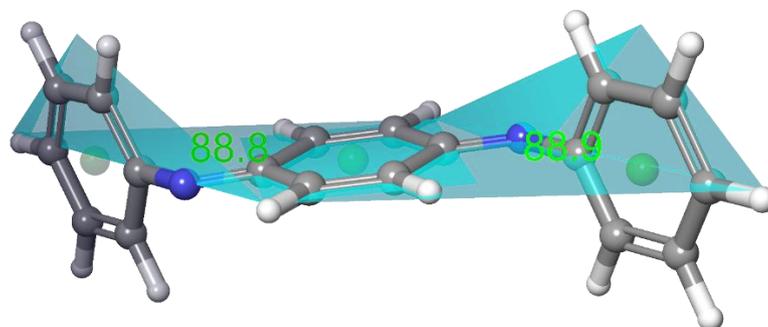


Рис. 2.7. Изображение модели молекулыДФДИ, рассчитанной методом Хартри–Фока с использованием базиса 6-31G**++. Зелёные шары – центры циклов

Расчёты методом DFT были проведены с использованием различных функционалов, при выборе которых руководствовались рекомендациями работы [113]. Результаты моделирования методом DFT существенно зависят от выбранного функционала. В одних случаях (функционалы ω B97X-D3, ω B97M-V, ω PBE-D3, M11, M06-HF-D3) плоскости фенильных радикалов перпендикулярны плоскости циклогексадиендиимина. В других случаях (функционалы BLYP-D3, M05-2X-D3, M06-D3, M06-2X-D3, PW6B95-D3, TPSSh) значения торсионных углов, близкие к экспериментальным, однако фенильные радикалы не копланарны, что не соответствует экспериментальным данным (рис. 2.8).

Таблица 2.1. Торсионные углы и длины связей в моделях молекулыДФДИ, рассчитанных различными методами

Метод расчёта	Торсионные углы, град	Длина связи, Å									
		C ₁ -C ₂	C ₂ -C ₃	C ₃ -N ₁	N ₁ -C ₄	C ₄ -C ₅	C ₅ -C ₆	C ₆ -C ₇	C ₇ -C ₈	C ₈ -C ₉	C ₉ -C ₄
Эксперимент	53,2	1,33	1,46	1,32	1,42	1,37	1,39	1,37	1,37	1,38	1,37
OPLS4	89,8 ; 90,0	1,36	1,45	1,28	1,40	1,40	1,39	1,39	1,39	1,39	1,40
PM7	89,8 ; 90,0	1,34	1,48	1,29	1,41	1,40	1,39	1,39	1,39	1,39	1,40
HF	88,8 ; 88,9	1,33	1,48	1,26	1,41	1,39	1,39	1,39	1,39	1,39	1,39
ωB97X-D3	61,7 ; 61,7	1,34	1,47	1,28	1,41	1,40	1,39	1,39	1,39	1,39	1,40
ωB97M-V	62,4 ; 62,7	1,34	1,47	1,28	1,41	1,39	1,39	1,39	1,39	1,39	1,39
ωPBE-D3	89,2 ; 89,3	1,34	1,47	1,29	1,41	1,40	1,39	1,40	1,40	1,39	1,40
M11	89,0 ; 89,4	1,34	1,48	1,28	1,41	1,40	1,39	1,39	1,39	1,39	1,40
M06-HF-D3	89,0 ; 89,5	1,34	1,48	1,28	1,42	1,40	1,39	1,39	1,39	1,39	1,40
BLYP-D3	52,0 ; 52,6	1,37	1,47	1,32	1,40	1,42	1,40	1,41	1,41	1,40	1,42
M05-2X-D3	58,4 ; 58,4	1,34	1,47	1,29	1,40	1,40	1,39	1,39	1,39	1,39	1,40
M06-D3	52,5 ; 52,9	1,35	1,46	1,29	1,39	1,40	1,39	1,39	1,39	1,39	1,40
M06-2X-D3	57,8 ; 58,2	1,34	1,47	1,29	1,40	1,40	1,39	1,39	1,40	1,39	1,40
PW6B95-D3	53,9 ; 54,3	1,34	1,46	1,29	1,39	1,40	1,39	1,39	1,39	1,39	1,40
TPSSh	50,6 ; 51,0	1,36	1,46	1,31	1,40	1,41	1,40	1,40	1,40	1,39	1,41
PBE-D3(BJ)	51,5 ; 51,8	1,36	1,46	1,32	1,39	1,42	1,40	1,40	1,41	1,40	1,42
B97-D3(BJ)	52,6 ; 52,7	1,36	1,46	1,32	1,39	1,42	1,40	1,40	1,41	1,40	1,42
B3LYP-D3	52,0 ; 52,6	1,35	1,46	1,30	1,40	1,41	1,40	1,40	1,40	1,39	1,41
PBE0-D3	53,9 ; 55,0	1,35	1,46	1,30	1,39	1,41	1,39	1,39	1,40	1,39	1,40
TPSS	51,1 ; 51,2	1,36	1,46	1,32	1,40	1,42	1,40	1,40	1,41	1,40	1,42

С учётом полученных результатов для расчётов моделей олигомеров был выбран функционал B97-D3(BJ).

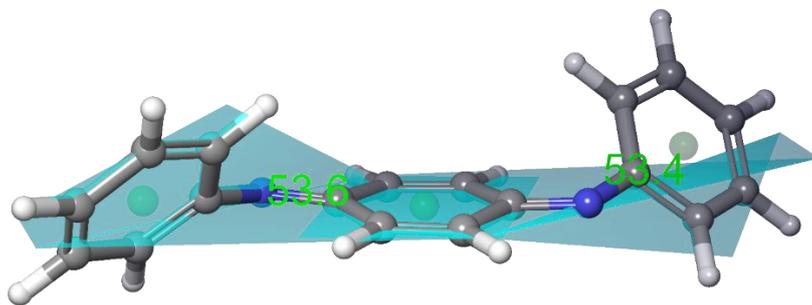


Рис. 2.8. Изображение модели молекулы ДФДИ, рассчитанной методом DFT / M06-2X-D3 / 6-31G**++. Зелёные шары – центры циклов

Структура, близкая к экспериментальной, была получена при моделировании с использованием функционалов PBE-D3(BJ), B97-D3(BJ), B3LYP-D3, PBE0-D3, TPSS (рис. 2.9).

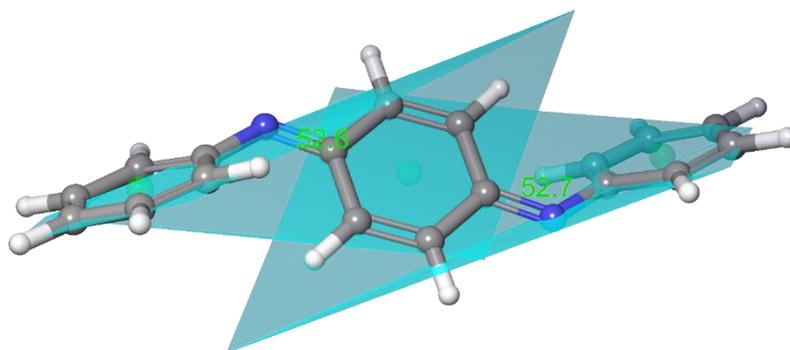


Рис. 2.9. Изображение модели молекулы ДФДИ, рассчитанной методом DFT / B97-D3(BJ) / 6-31G**++. Зелёные шары – центры циклов

ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Исследование плёнок полианилина методами спектрального и термического анализа

Тонкие плёнки ПАНИ, ПОТ и ПНА на подложках из платиновой фольги были получены в результате окисления соответствующих мономеров методом ЦВА. Толщина плёнок составляла: ПАНИ 10 мкм.

Химическая структура плёнок ПАНИ была подтверждена методом ИК спектроскопии. На рис. 3.1. и 2.2. приведены ИК спектры восстановленной (лейкоэмеральдин) и окисленной (пернигранилин) форм ПАНИ.

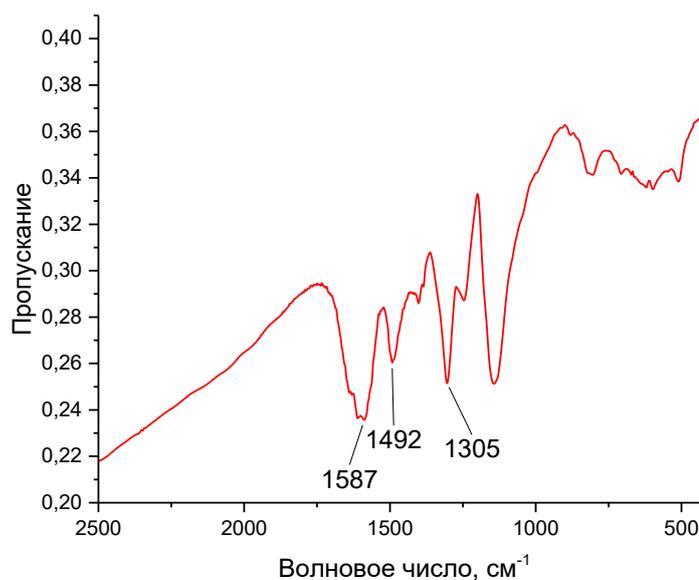


Рис. 3.1. ИК-спектр ПАНИ в окисленном состоянии (пернигранилин)

В обоих случаях полимер допирован хлористоводородной кислотой. Наблюдаются характерные для ПАНИ полосы валентных колебаний связей С=С хинондииминных фрагментов (1571-1587 см⁻¹) и фенилендиаминных фрагментах (1492-1494 см⁻¹), деформационных колебаний связи С-N (1305 см⁻¹). Полученные результаты вполне соответствуют литературным данным [49–52].

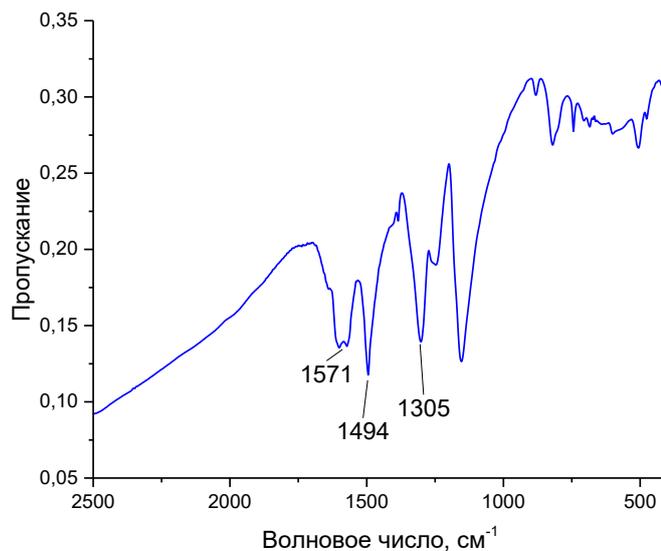


Рис. 3.2. ИК-спектр ПАНИ в восстановленном состоянии (лейкоэмеральдин)

Образование макромолекул ПАНИ подтверждено также методом УФ/вид спектроскопии. При растворении полученных электрохимическим окислением анилина плёнок в N-метил-2-пирролидоне образуется раствор синего цвета, в котором проявляются характерные для ПАНИ полосы поглощения при 335 нм и 640 нм (рис. 3.3).

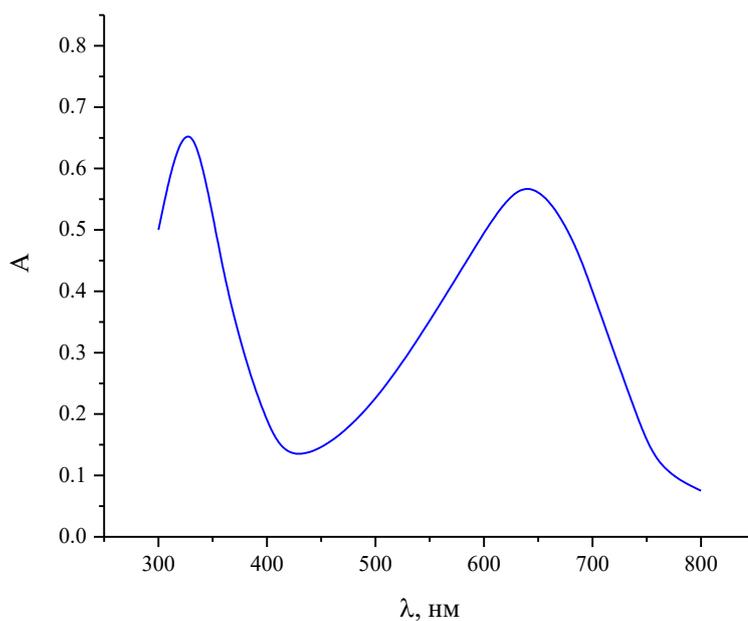
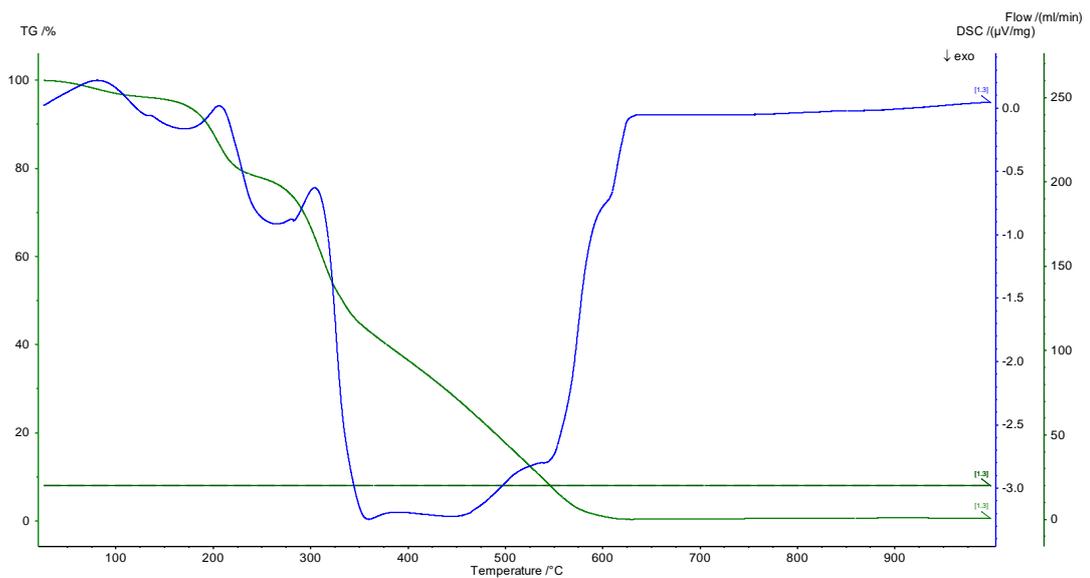
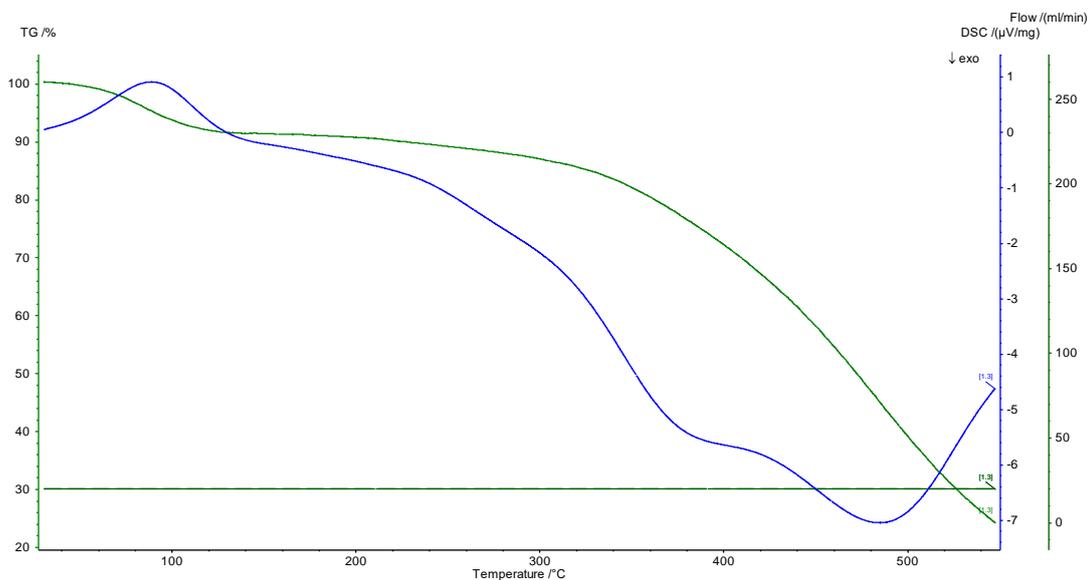


Рис. 3.3. УФ/вид спектр раствора ПАНИ в N-метил-2-пирролидоне

Термическое разложение ПАНИ в токе воздуха начинается при 200 °С, происходит в три стадии и заканчивается при 600 °С. Результаты синхронного термического анализа образца плёнки ПАНИ, допированного хлористоводородной кислотой, представлены на рис. 3.4 А. Результаты анализа хорошо согласуются с литературными данными [114]. В токе аргона ПАНИ устойчив до 350 С (рис. 3.4. Б).



А

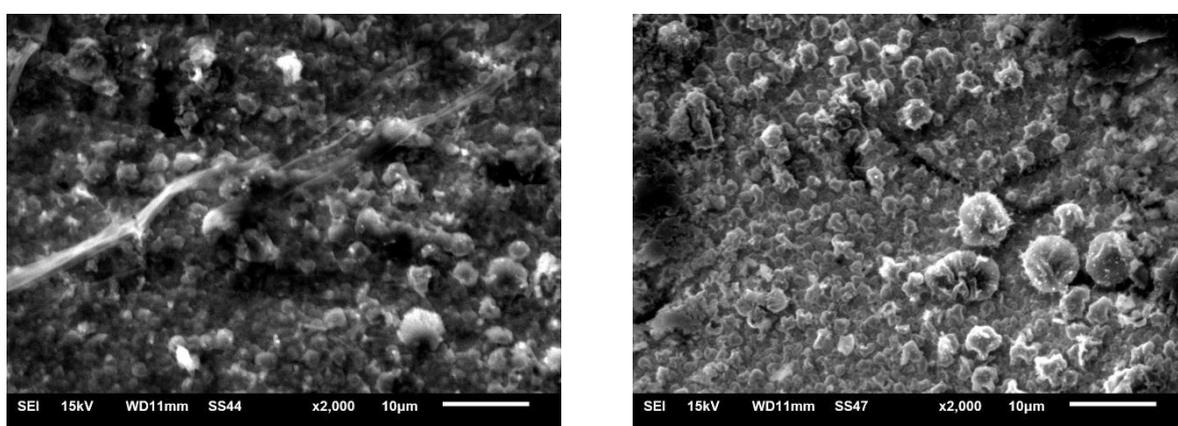


Б

Рис. 3.4. Кривые ТГ (зелёная) и ДСК (синяя) для образца плёнки ПАНИ. Эксперимент проведён в токе воздуха (А) и аргона (Б)

3.2. Надмолекулярная структура плёнок полимеров*

Исследование структуры поверхности полученных полимерных плёнок проведено методом сканирующей электронной микроскопии. На поверхности ПАНИ и ПОТ в полностью восстановленном состоянии наблюдаются сферические зёрна диаметром около двух микрон (рис. 3.5 А, 3.6 А). В окисленном состоянии (рис. 3.5 Б, 3.6 Б) зёрна более крупные, а сама поверхность более рельефная. Полученные результаты хорошо согласуются со снимками поверхности ПАНИ, полученного химическим путём (рис. 3.7).



А

Б

Рис. 3.5. Поверхность плёнки полианилина. А – при потенциале -200 мВ, Б – при потенциале 800 мВ. Масштабная метка 10 мкм.

Химическая структура ПНА существенно отличается от структуры ПАНИ и ПОТ. Как следствие, структура поверхности плёнок ПНА выглядит совершенно иначе. На поверхности плёнки восстановленного ПНА видны дендроны и крупные поры (рис. 3.8 А). В процессе окисления расстояния между порами значительно сужаются (рис. 3.8 Б). Таким образом,

* Материалы раздела 3.2 опубликованы в статье: Крылов А.А., Иванова А.И., Алексеев В.Г., Феофанова М.А., Баранова Н.В. Изменение структуры поверхности плёнок полупроводниковых полимеров в процессе обратимого окисления-восстановления // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. 2021. Вып. 13. С. 228–234.

проведённые исследования показали, что в процессе обратимого окисления-восстановления плёнок ПАНИ, ПОТ, ПНА не происходит принципиальных изменений структуры поверхности. Однако для всех полимеров наблюдаемые элементы надмолекулярной структуры в окисленном состоянии имеют несколько больший размер, чем в восстановленном.

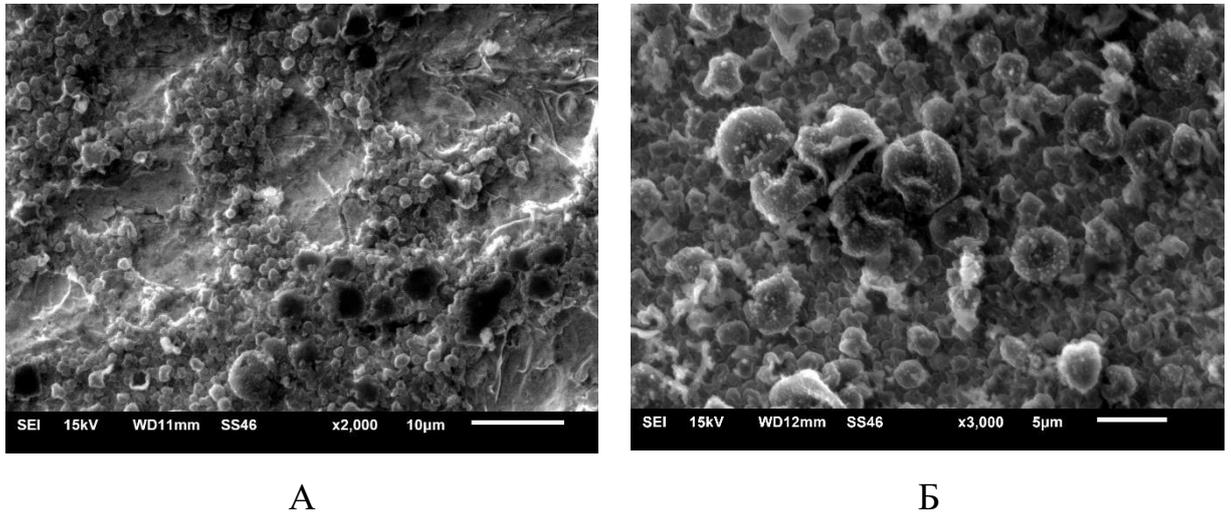


Рис. 3.6. Поверхность плёнки поли-*o*-толуидина. А – при потенциале -200 мВ, масштабная метка 10 мкм. Б – при потенциале 800 мВ, масштабная метка 5 мкм.

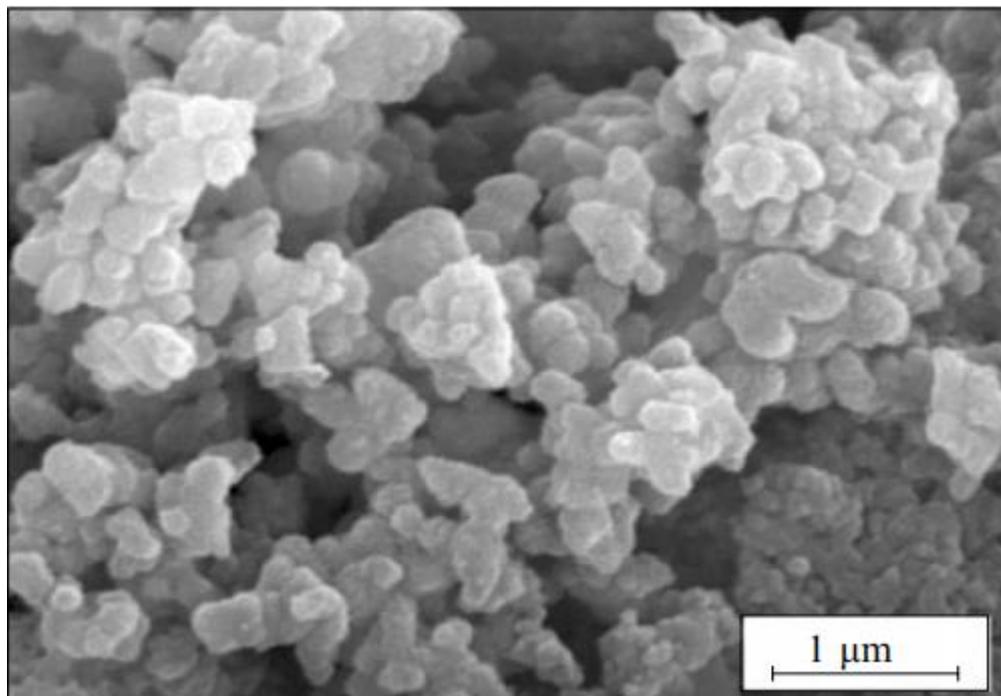


Рис. 3.7. Структура полианилина, полученного окислением анилина ($0,2$ моль/л) персульфатом аммония в $0,1$ моль/л серной кислоте [115].

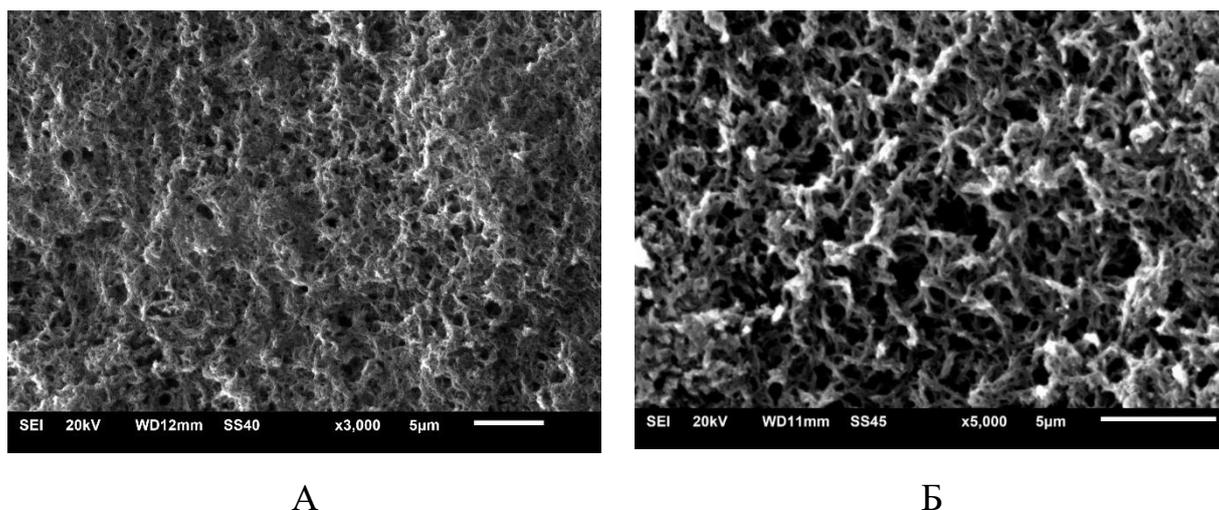


Рис. 3.8. Поверхность плёнки поли- α -нафтиламина. А – при потенциале -200 мВ. Б – при потенциале 600 мВ. Масштабная метка 5 мкм.

3.3. Электромеханические характеристики полимерных актуаторов*

В ходе проведения экспериментов по электрохимическому синтезу ПАНИ, ПОТ и ПНА методом ЦВА было отмечено, что наблюдается периодическое изменение геометрии (искривление) платиновых подложек с нарастающим слоем полимера. Таким образом, окислительно-восстановительный механический эффект, ранее отмеченный в научной литературе для ПАНИ, был подтверждён для ПОТ и ПНА. Представляло интерес исследовать возможность использования синтезированных на платиновых подложках плёнок ПАНИ, ПОТ и ПНА в качестве электрохимических актуаторов. Исследование электромеханических характеристик проводили с использованием установки, описанной в п. 2.2. Актуаторы использовали в качестве рабочих электродов в трёхэлектродной ячейке. Актуатор на основе ПАНИ помещали в 1 М раствор HCl . С

* Материалы раздела 3.3 опубликованы в статье: Рясенский С.С., Крылов А.А. Электрохимический актуатор // Вестник Тверского гос. университета. Серия: Химия. 2013. № 15. С. 9–13. Также получен патент на полезную модель № 153530 U1 Российская Федерация, МПК В81В 3/00. Электрохимический актуатор : № 2014153082/28 : заявл. 26.12.2014 : опубл. 27.07.2015 / С. С. Рясенский, М. А. Феофанова, А. А. Крылов.

использованием потенциостата на рабочий электрод (актуатор) подавали потенциал в диапазоне от -200 до 800 мВ с шагом в 50 мВ, что обеспечивало полное прохождение циклов окисления-восстановления. При этом регистрировали влияние потенциала на величину отклонения незакреплённого конца актуатора от первоначального положения, взятого при потенциале -200 мВ (рис. 3.9). Электромеханические свойства актуаторов на основе ПОТ и ПНА были исследованы в 1 М растворе H_2SO_4 . Были получены зависимости, которые представлены на рис. 3.10. В качестве экспериментальных точек на графиках представлены усреднённые значения из пяти измерений. ПОТ актуатор практически аналогичен по свойствам ПАНИ актуатору. Наблюдается несколько меньший наклон зависимости отклонения от потенциала. ПНА актуатор даёт втрое меньшее значение отклонения. Время отклика на приложенное напряжение составляло $0,5$ с.

Важно отметить, что во всех случаях наблюдается линейная зависимость отклонения актуатора от величины потенциала, что подтверждает возможность создания работоспособных электромеханических устройств на основе плёнок ПАНИ, ПОТ и ПНА.

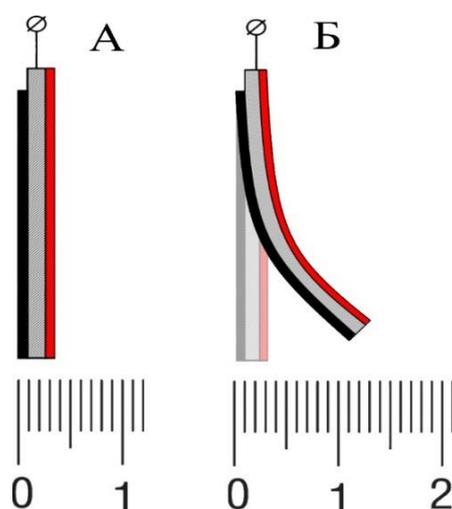


Рис. 3.9. Изменение геометрии актуатора при окислении. А – начальное положение в восстановленном состоянии полимера при потенциале -200 мВ; Б – изменение геометрии в результате окисления полимера. Серый – платиновая фольга, красный – слой электроизоляционного лака, черный – плёнка полимера.

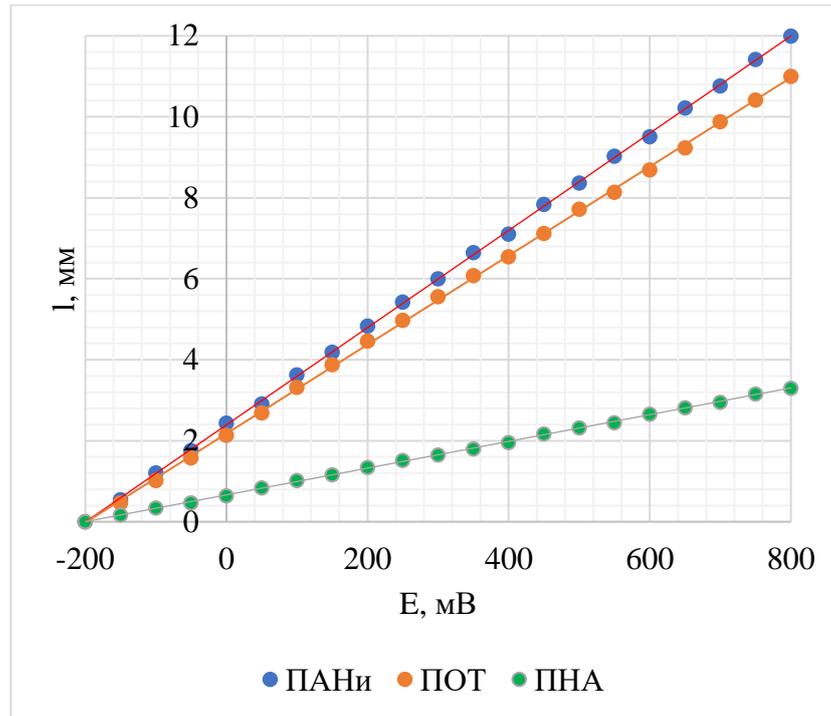


Рис. 3.10. Зависимость отклонения актуаторов на основе ПАНИ, ПОТ и ПНА от потенциала в 1 М HCl (ПАНИ), 1М H₂SO₄ (ПОТ и ПНА)

Эксперименты показали, что извлечённые из раствора и хранившиеся на воздухе при комнатной температуре актуаторы полностью сохраняют свои свойства.

Компьютерное моделирование протонированных олигомеров ПАНИ, ПОТ и ПНА в восстановленном и окисленном состоянии методом DFT / B97-D3(BJ) / 6-31G**++ в вакууме показало, что переход из восстановленного состояния в окисленное сопровождается изменением длин связей и валентных углов. Также происходит существенное изменение двугранных углов между углеродными циклами. Результаты расчёта приведены в табл. 3.1. В качестве параметра «размер цикла» взято расстояние между крайними атомами углерода вдоль оси связей углерод–азот. Для ПАНИ и ПОТ двугранные углы практически одинаковы. Для ПНА угол в окисленном состоянии заметно меньше. Изображения моделей с указанием двугранных углов представлены на рис. 3.11 – 3.13. Фрагменты моделей с указанием длин и углов связей представлены на рис. 3.14 – 3.16. Видно, что при переходе из восстановленной

формы в окисленную для всех исследованных полимеров происходит увеличение угла между связями азот–углерод на 9 – 11°. Также происходит деформация циклов с увеличением их длины вдоль оси связей азот–углерод на 0,1 Å и укорочение связей азот–углерод на 0,1 Å. Эти эффекты обусловлены увеличением кратности связей азот–углерод. Расчёты показали, что при переходе в окисленную форму длина полимерной цепи увеличивается на 4 % для ПАНИ и ПОТ и на 3 % для ПНА. В качестве параметра «длина мономерного звена» было взято расстояния между крайними атомами углерода в структурном фрагменте, включающем два цикла, связанные аминной или иминной группой. Увеличение и уменьшение длин связей взаимно компенсируют друг друга. Таким образом наблюдаемое увеличение длины мономерного звена обусловлено, прежде всего, увеличением валентного угла углерод–азот–углерод.

Таблица 3.1. Расстояния и углы в моделях протонированных олигомеров. Расчёт методом DFT / B97-D3(BJ) / 6-31G**++

Модель	Размер циклов, Å	Длина связи С–N, Å	Угол С–N–С, град	Двугранный угол, град
ПАНИ восстановленный	2,76 ; 2,76	1,51 ; 1,51	123,9	83,4
ПАНИ окисленный	2,82 ; 2,85	1,41 ; 1,36	135,0	32,1
ПОТ восстановленный	2,75 ; 2,75	1,51 ; 1,51	122,0	82,0
ПОТ окисленный	2,81 ; 2,83	1,41 ; 1,36	132,2	39,7
ПНА восстановленный	2,77 ; 2,77	1,51 ; 1,51	124,0	82,8
ПНА окисленный	2,82 ; 2,87	1,42 ; 1,37	133,2	61,4

Результаты DFT расчёта вполне согласуются с экспериментальными данными о том, что плёнки ПАНИ, ПОТ и ПНА увеличиваются в размерах при переходе из восстановленного состояния в окисленное (ЦВА эксперименты),

а также с наблюдаемым увеличением размеров элементов надмолекулярной структуры (СЭМ исследование). Поскольку различия в валентных углах для ПАНИ, ПОТ и ПНА несущественны, большое различие в поведении ПАНИ и ПНА актуаторов обусловлено, очевидно, стерическими препятствиями для изменения конформации ПНА ввиду наличия крупного бокового заместителя.

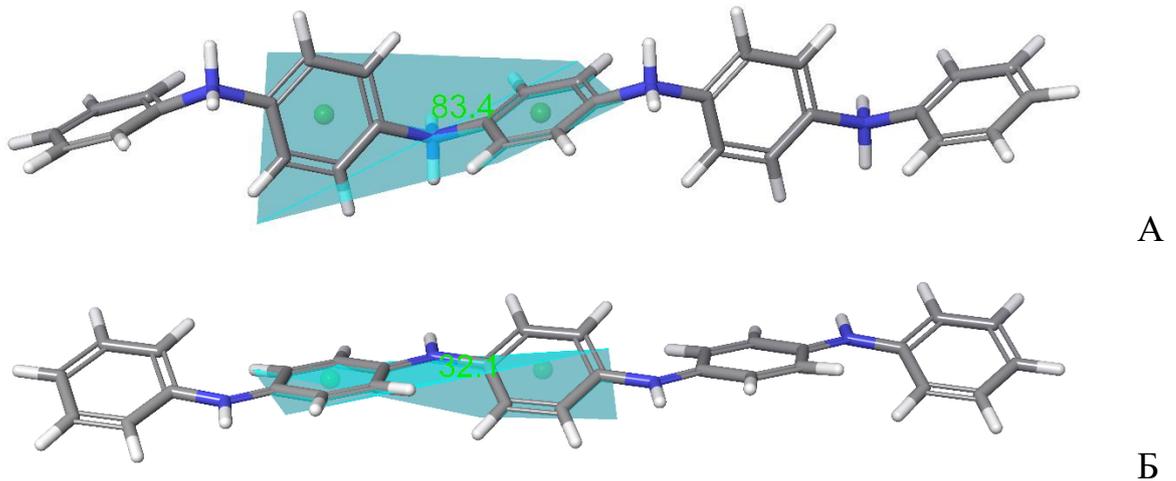


Рис. 3.11. Изображения моделей протонированного олигомера ПАНИ. А – восстановленная форма, Б – окисленная форма. Зелёным цветом указаны двугранные углы

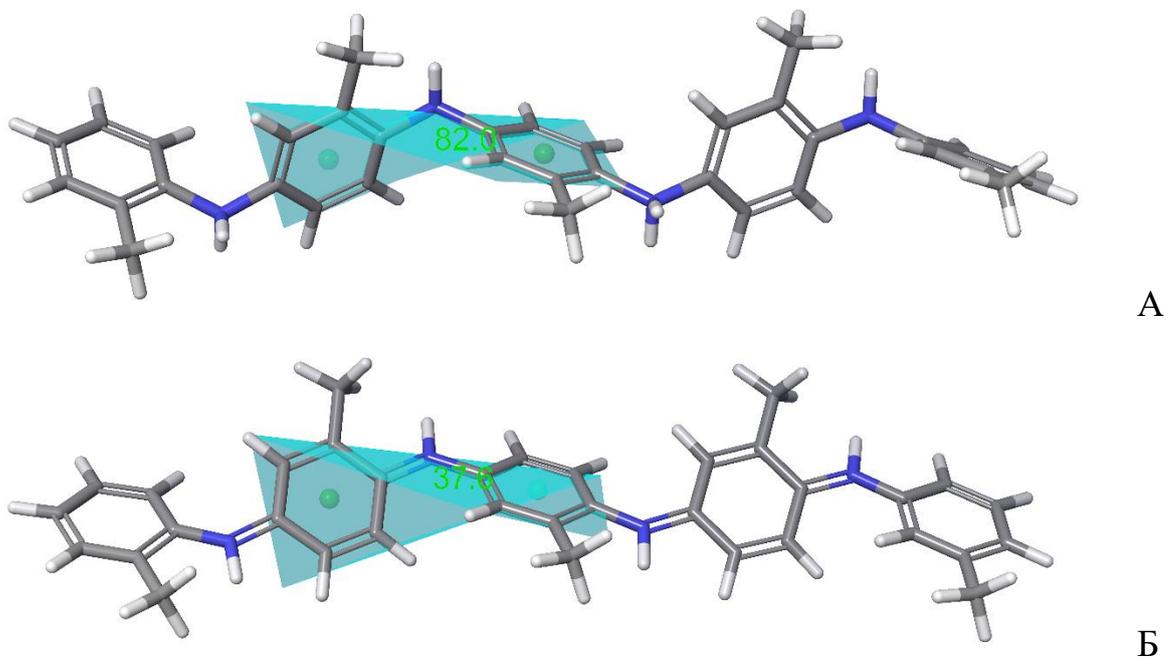


Рис. 3.12. Изображения моделей протонированного олигомера ПОТ. А – восстановленная форма, Б – окисленная форма

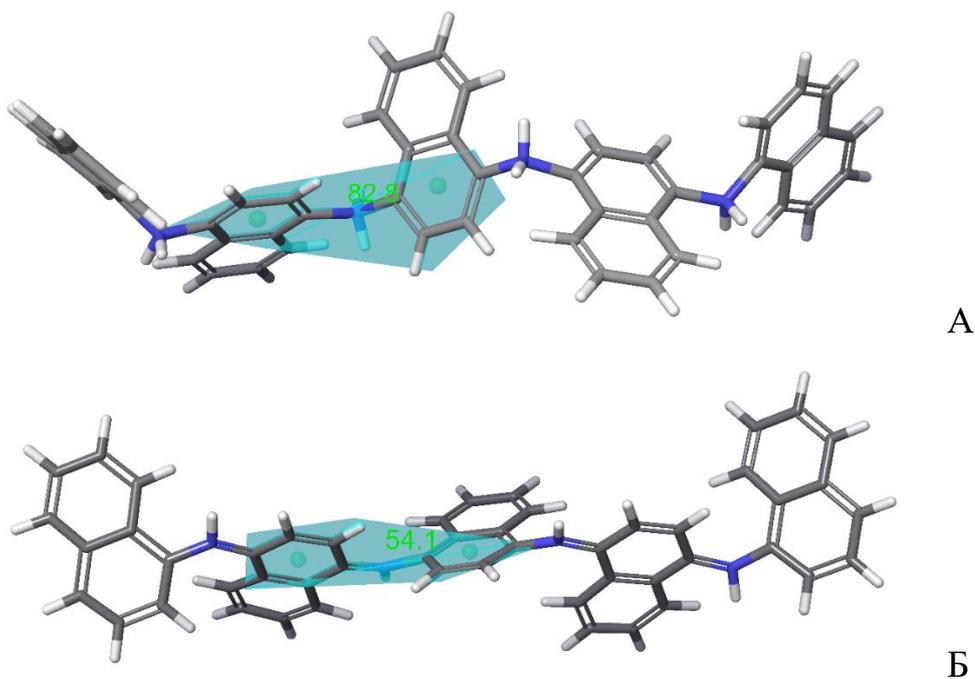


Рис. 3.13. Изображения моделей протонированного олигомера ПНА. А – восстановленная форма, Б – окисленная форма.

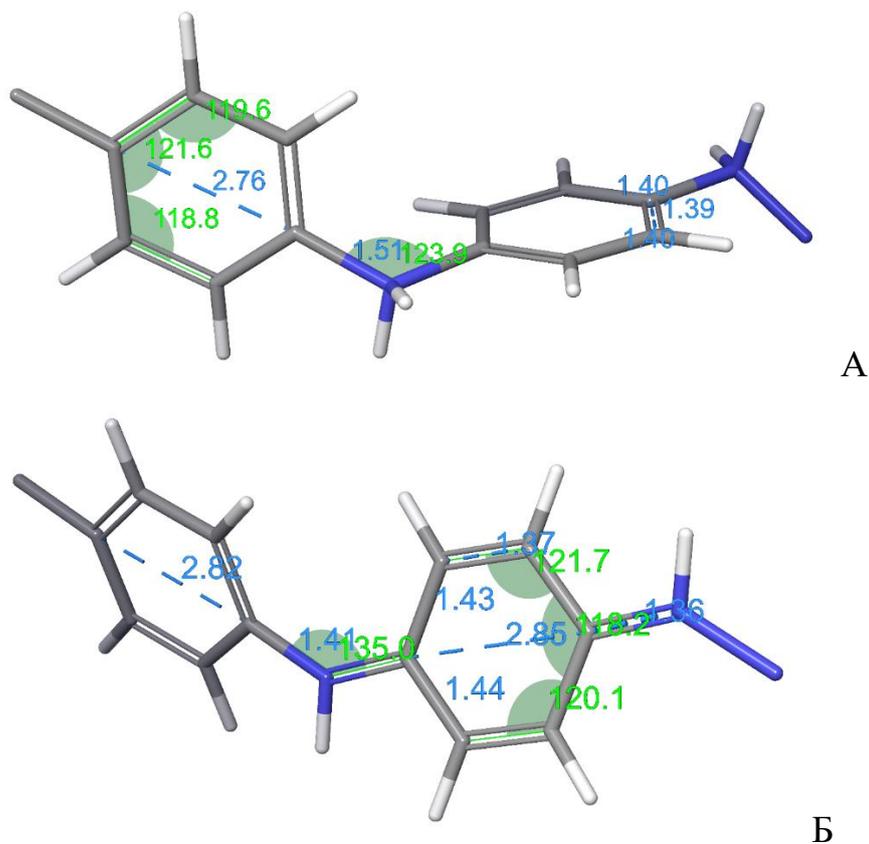
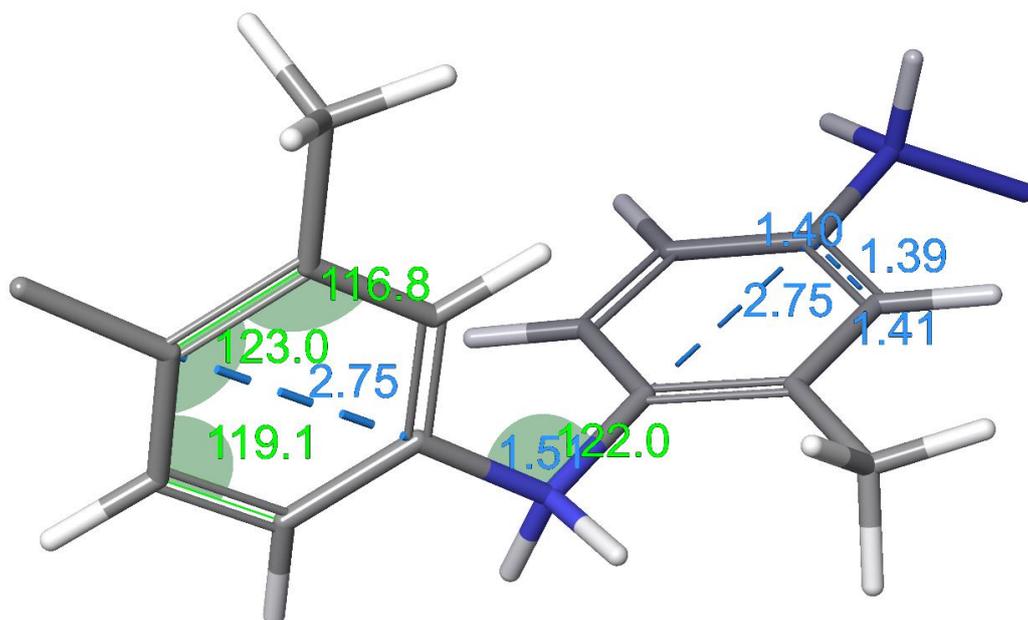
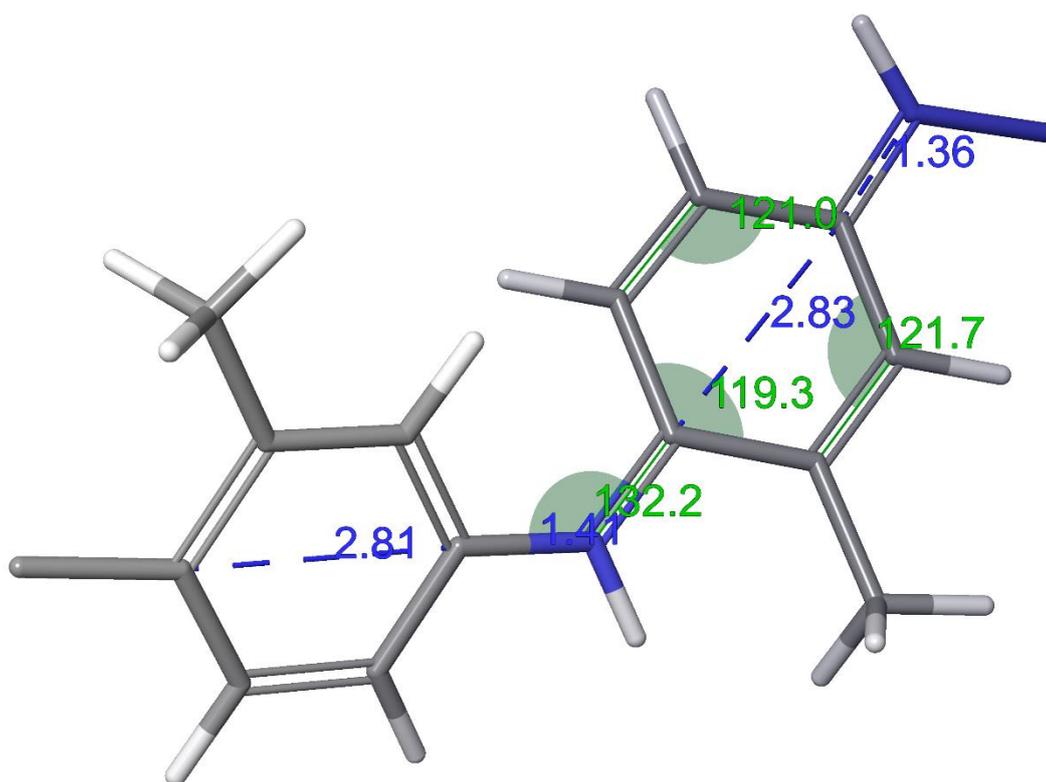


Рис. 3.14. Изображения фрагментов моделей протонированного олигомера ПАНИ. А – восстановленная форма, Б – окисленная форма. Синим цветом указаны длины связей, зелёным - углы



А



Б

Рис. 3.15 Изображения фрагментов моделей протонированного олигомера ПОТ. А - восстановленная форма, Б – окисленная форма. Синим цветом указаны длины связей, зелёным - углы

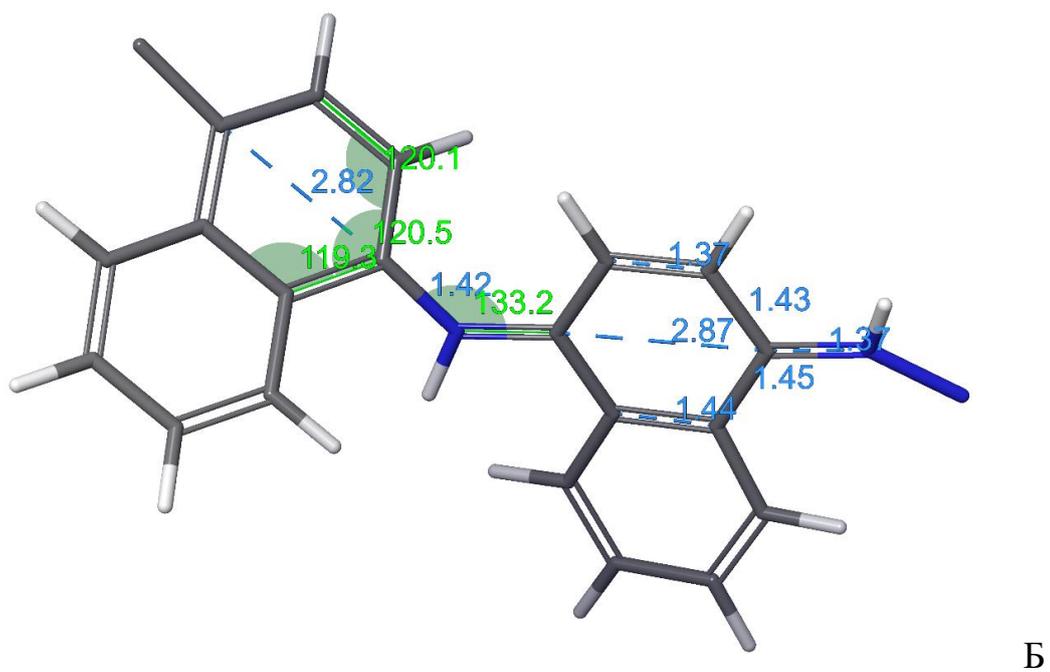
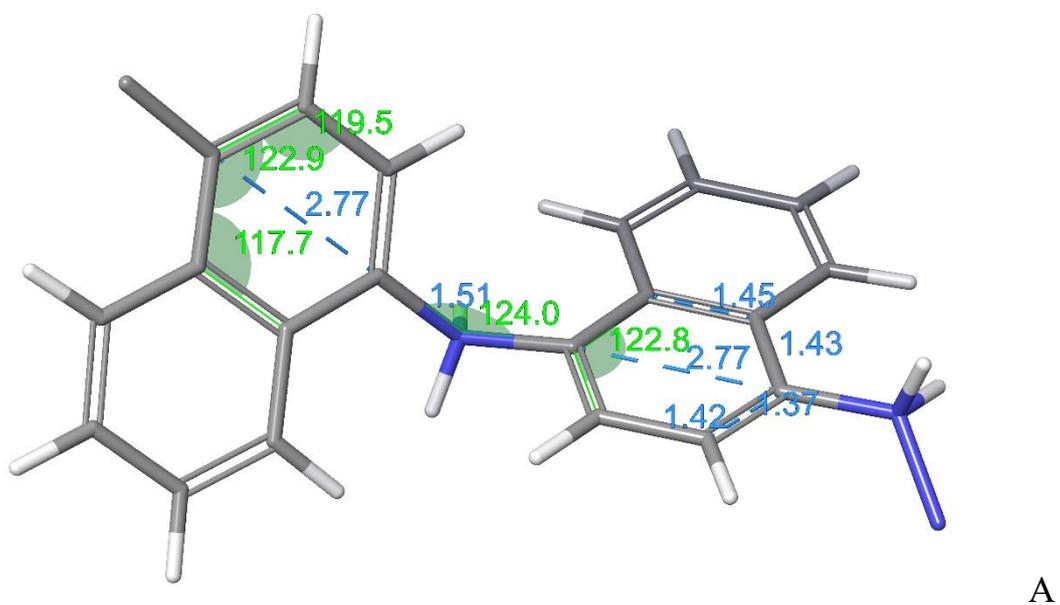


Рис. 3.16. Изображения фрагментов моделей протонированного олигомера ПНА. А - восстановленная форма, Б – окисленная форма. Синим цветом указаны длины связей, зелёным - углы

3.4. Влияние кислотности раствора на электромеханические характеристики полимерных актуаторов*

ПАНИ и его структурные аналоги представляют собой органические основания. Их свойства, в том числе и электропроводность значительно зависят от степени протонирования. Депротонирование приводит к потере полимером электропроводности. Значения десятичных логарифмов констант кислотной диссоциации протонированного ПАНИ составляют 2,5 для окисленной формы [115] и 5,5 для восстановленной формы эмеральдина [116]. Поскольку речь идёт о полиэлектролите, можно говорить только о некоторых приблизительных средних значениях.

Представляло интерес провести исследование влияния рН раствора на электромеханические характеристики ПАНИ, ПОТ и ПНА актуаторов. Для проведения исследования использовали растворы хлористоводородной кислоты различной концентрации. Эксперименты проводили по методике, аналогичной описанной в п. 2.3.

Результаты для ПАНИ актуатора приведены на рис. 3.17. Видно, что с увеличением рН от 0,5 до 3,5 происходит резкое уменьшение наклона зависимости отклонения актуатора от потенциала, хотя линейность зависимости сохраняется. При рН выше 3,5 актуатор теряет отклик на потенциал. Аналогичный эффект наблюдается для ПОТ и ПНА актуаторов (рис. 3.18, 3.19).

Также в ходе исследования был обнаружен эффект гистерезиса, заключающийся в отставании отклика актуатора при восстановлении. Как видно из зависимостей, представленных на рис. 3.20 – 3.23, эффект гистерезиса уменьшается с уменьшением значения рН.

* Материалы раздела 3.4 опубликованы в статье: Рясенский С.С., Крылов А.А., Феофанова М.А., Баранова Н.В. Влияние рН на актуаторные свойства полианилиновой плёнки // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. 2015. Т. 57. №. 4. С. 295–300.

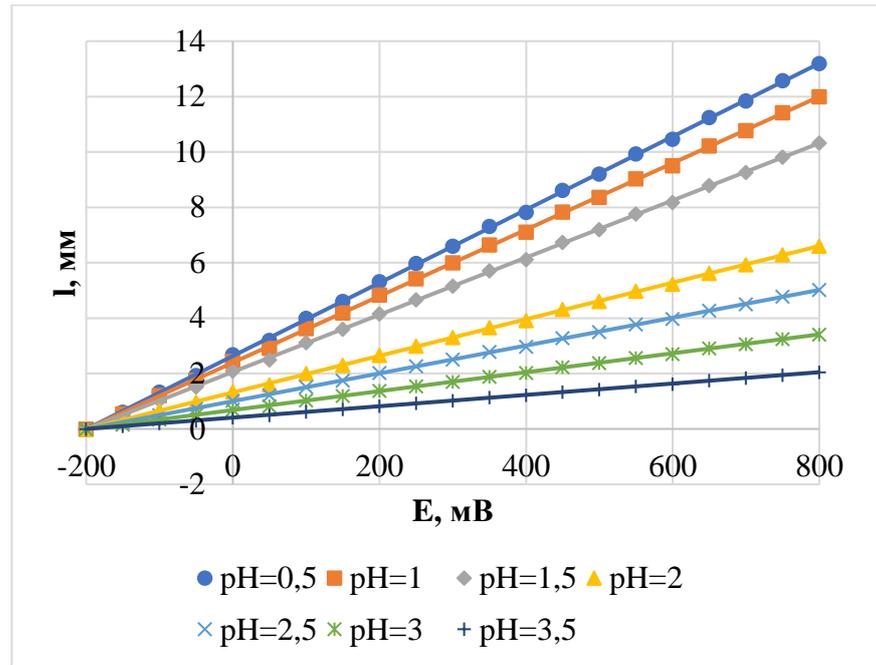


Рис. 3.17. Зависимость отклонения ПАНИ актуатора от потенциала при различных значениях рН раствора хлористоводородной кислоты.

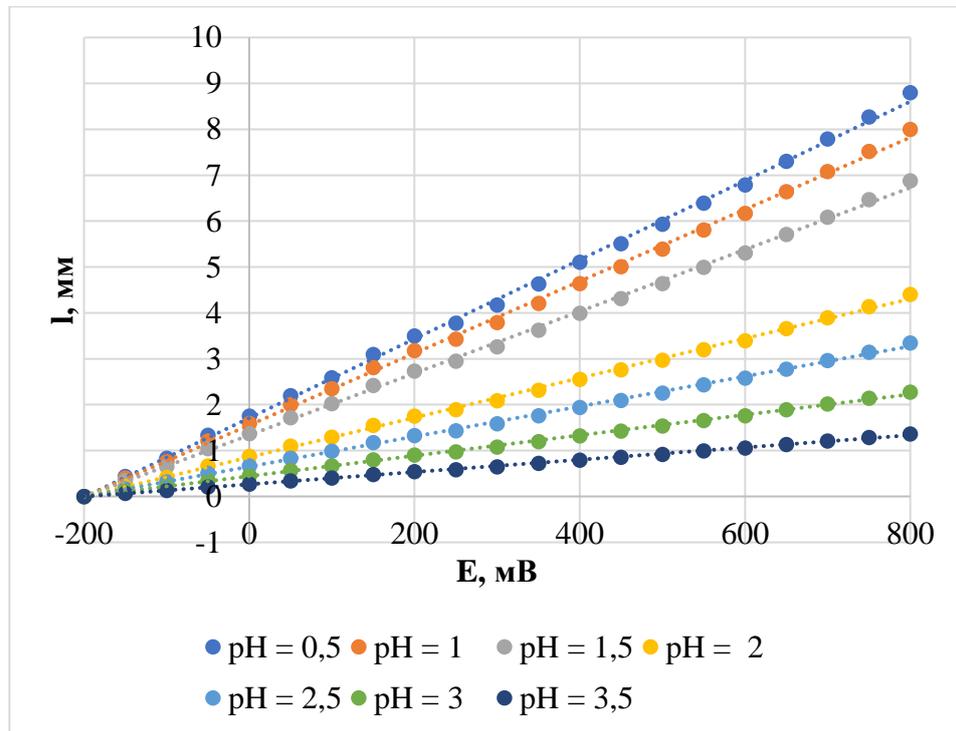


Рис. 3.18. Зависимость отклонения ПОТ актуатора от потенциала при различных значениях рН раствора хлористоводородной кислоты.

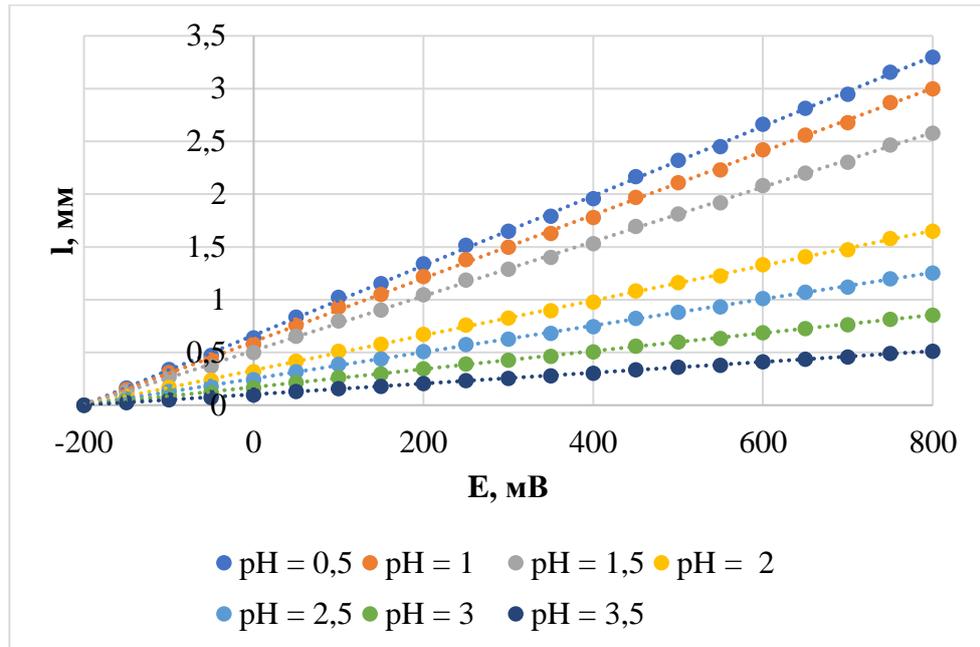


Рис. 3.19. Зависимость отклонения ПНА актуатора от потенциала при различных значениях рН раствора хлористоводородной кислоты.

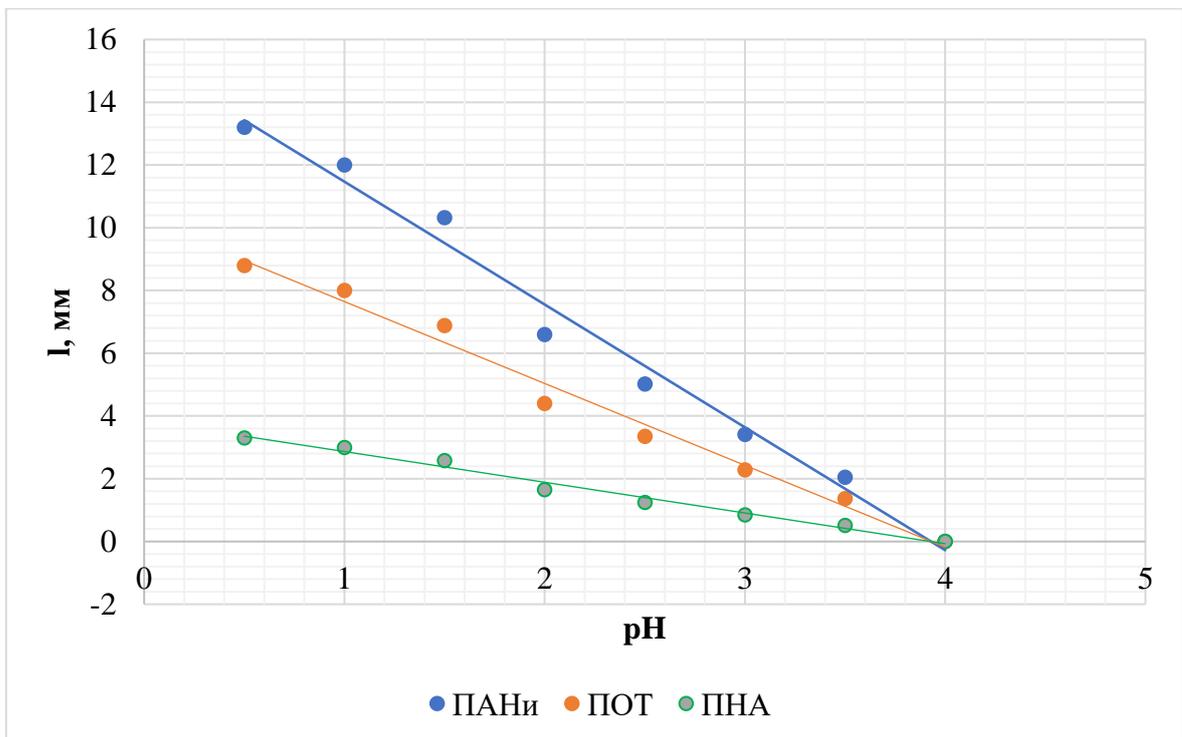


Рис. 3.20. Зависимость максимального отклонения ПАНИ, ПОТ и ПНА актуатора от рН раствора

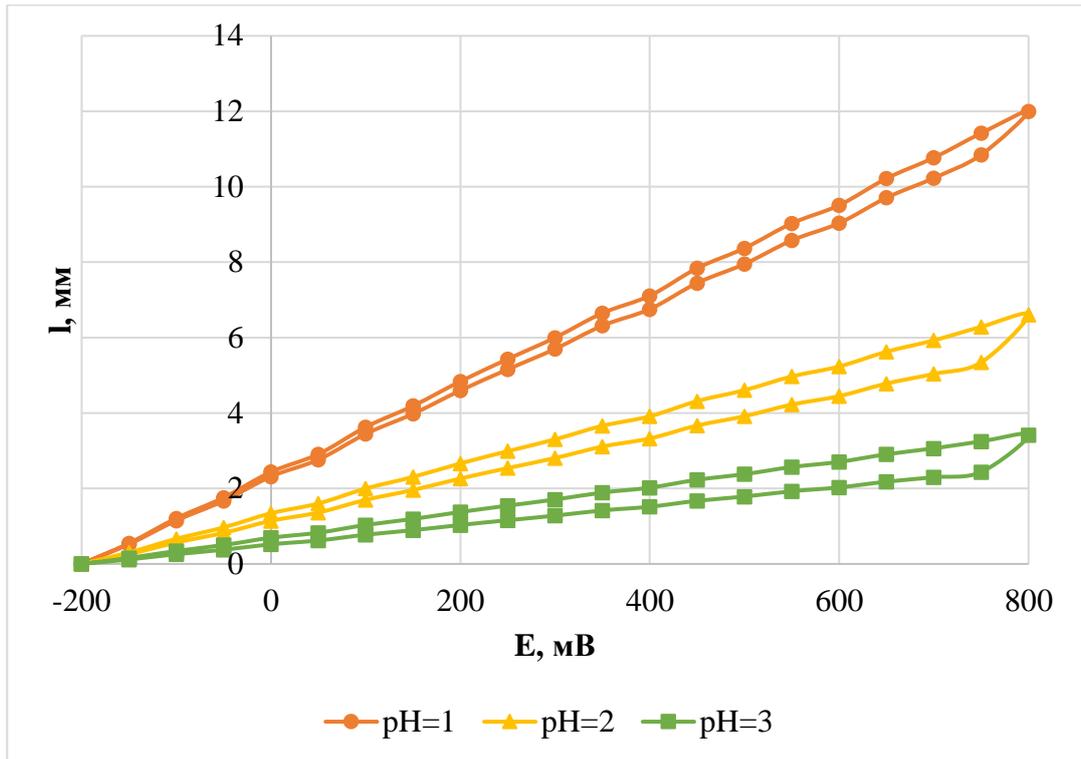


Рис. 3.21. Эффект гистерезиса для ПАНИ актуатора при различных значениях pH

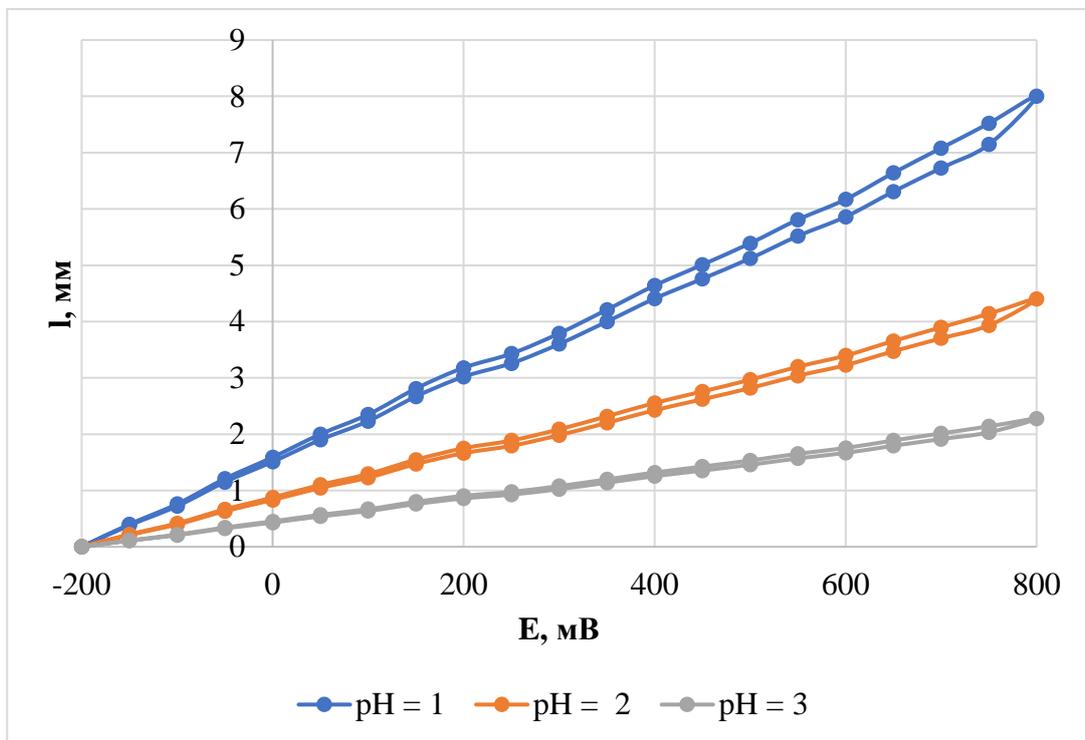


Рис. 3.22. Эффект гистерезиса для ПОТ актуатора при различных значениях pH

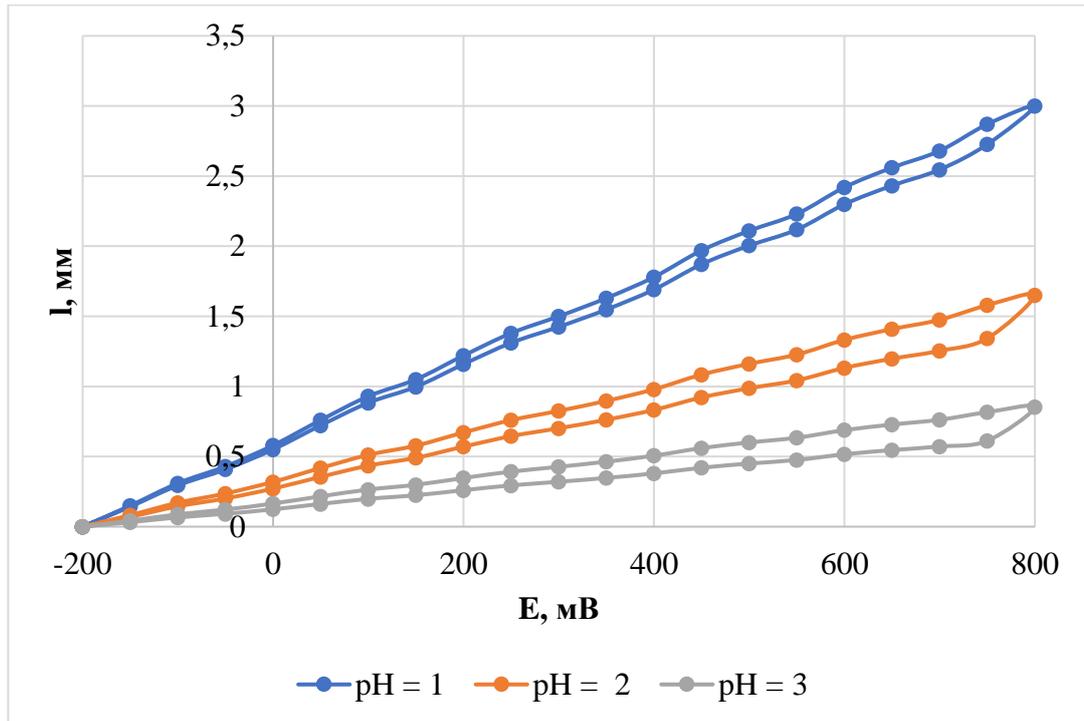


Рис. 3.23. Эффект гистерезиса для ПНА актуатора при различных значениях pH

Вероятно, наблюдаемые эффекты связаны со степенью протонирования полимера. При значении pH более 3,5 отклик сенсора становится нулевым. Это согласуется с представлениями о обратимых ионных взаимодействиях ПАНИ и его структурных аналогов с кислотами. В процессе протонирования–депротонирования протоны то поглощаются, то выталкиваются полимерной матрицей до образования устойчивого равновесия. В случае уменьшения степени протонирования путём снижения концентрации кислоты или депротонирования за счёт связывания кислоты щёлочью происходит снижение электропроводности ППП до 10 порядков, превращая полупроводниковый полимер в диэлектрик. Кроме того, необходимо учитывать, что процесс восстановления окисленной формы полимера идёт с поглощением протонов, недостаток которых препятствует восстановлению [117]. Именно этим, скорее всего, объясняется эффект гистерезиса и его ослабление с уменьшением pH.

Компьютерное моделирование структуры нейтральных (депротонированных) олигомеров ПАНИ, ПОТ и ПНА показало, что во всех случаях разница в значении валентного угла азот–углерод–азот практически исчезает (табл. 3.2). Длина полимерной цепи для восстановленной и окисленной форм становится практически одинаковой. Это вполне согласуется с наблюдаемым эффектом уменьшения отклика актуатора с увеличением рН. Также разница в двугранных углах для окисленной и восстановленной форм намного меньше, чем для протонированных структур - для восстановленной формы он уменьшается, а для окисленной увеличивается. (табл. 3.2). Изображения полученных моделей с указанием двугранных углов представлены на рис. 3.24 – 3.26, фрагменты моделей с указанием длин и углов связей – на рис. 3.27 – 3.29.

В целом по результатам экспериментальных исследований и компьютерного моделирования можно сделать вывод, что уменьшение электромеханического эффекта ПАНИ, ПОТ и ПНА актуаторов с увеличением рН обусловлено депротонированием макромолекул полимеров.

Таблица 3.2. Расстояния и углы в моделях депротонированных олигомеров.

Расчёт методом DFT / B97-D3(BJ) / 6-31G**++

Модель	Размер циклов, Å	Длина связи С–N, Å	Угол С–N–С, град	Двугранный угол, град
ПАНИ восстановленный	2,85 ; 2,85	1,40	126,3	51,8
ПАНИ окисленный	2,86 ; 2,89	1,38 ; 1,32	123,4	47,7
ПОТ восстановленный	2,84 ; 2,84	1,40	125,7	52,6
ПОТ окисленный	2,85 ; 2,88	1,38 ; 1,33	124,0	48,3
ПНА восстановленный	2,85 ; 2,86	1,41	123,6	66,3
ПНА окисленный	2,87 ; 2,92	1,39 ; 1,31	122,9	66,9

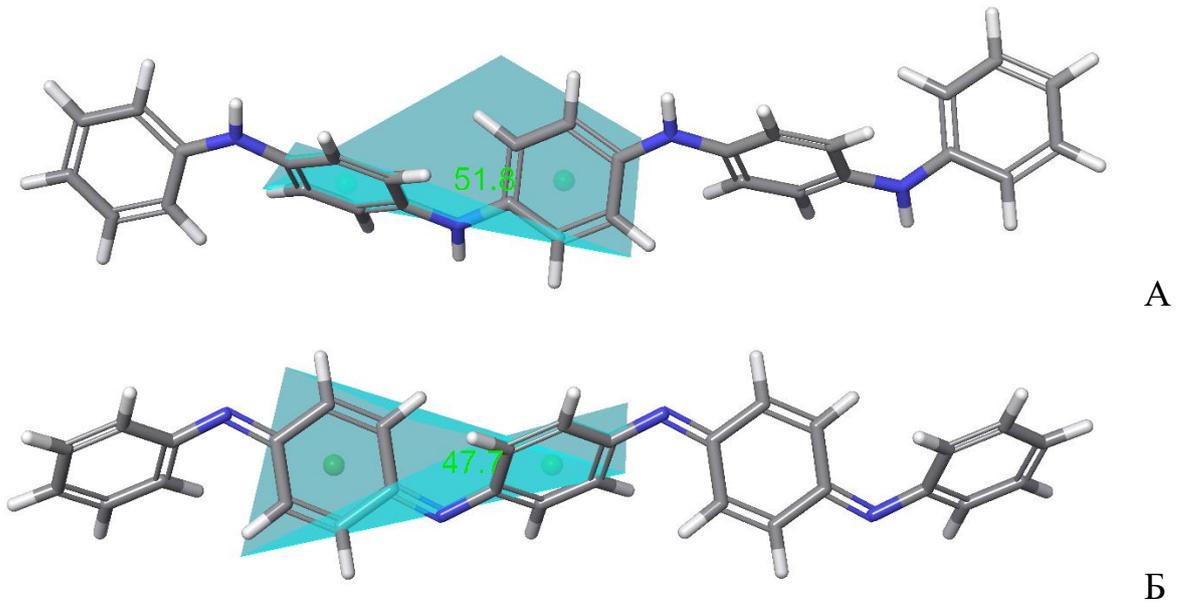


Рис. 3.24. Изображения моделей депротонированного олигомера ПАНИ. А - восстановленная форма, Б – окисленная форма. Зелёным цветом указаны двугранные углы

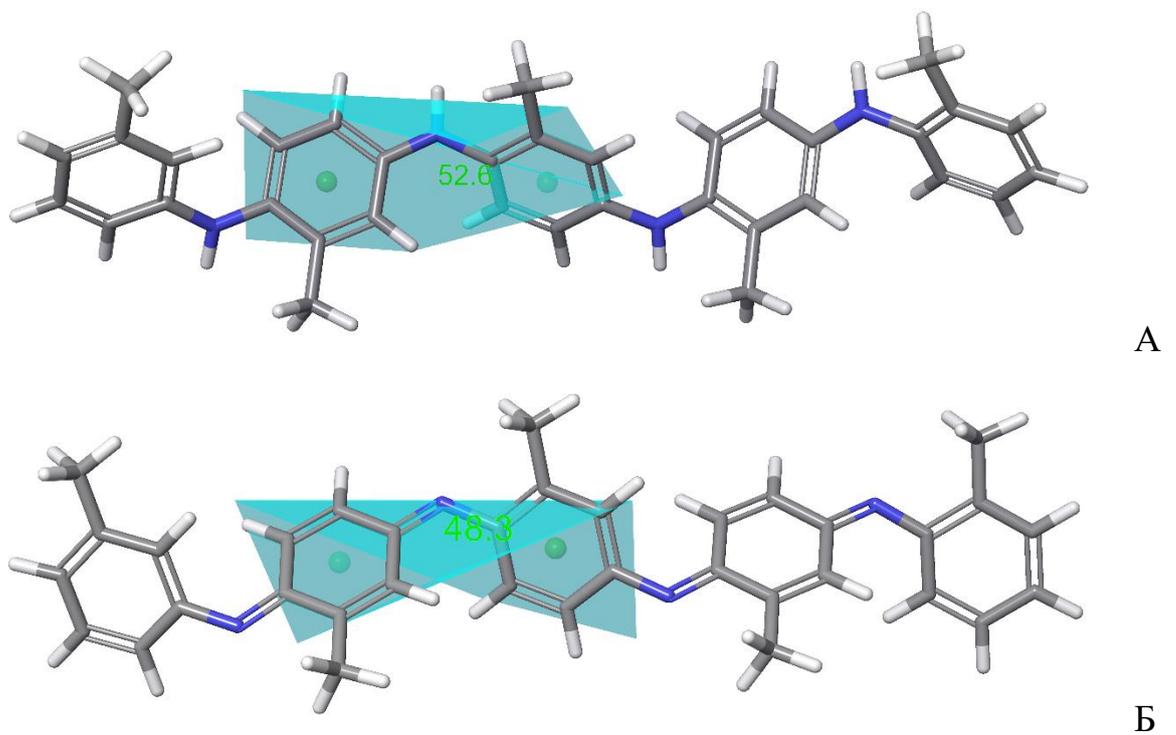
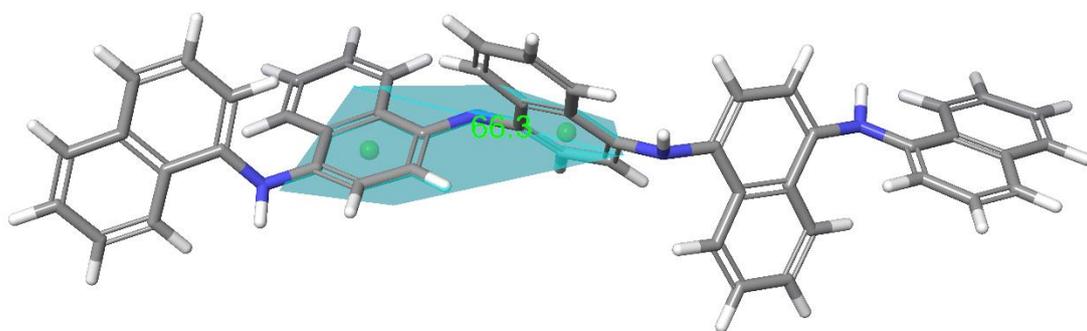
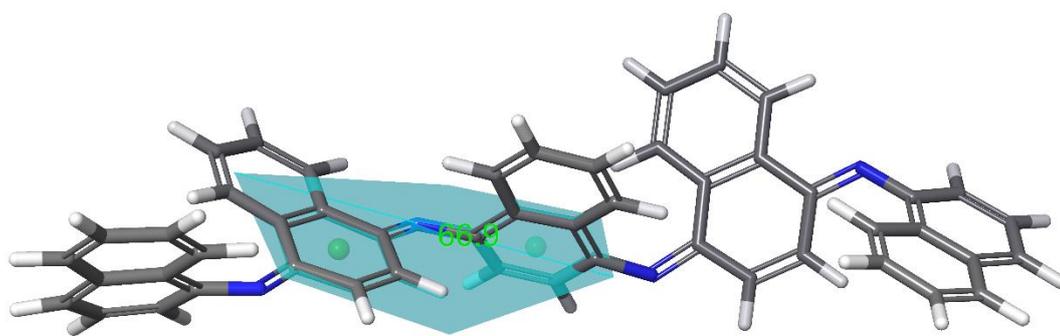


Рис. 3.25. Изображения моделей депротонированного олигомера ПОТ. А - восстановленная форма, Б – окисленная форма



А



Б

Рис. 3.26. Изображения моделей депротонированного олигомера ПНА.
А – восстановленная форма, Б – окисленная форма.

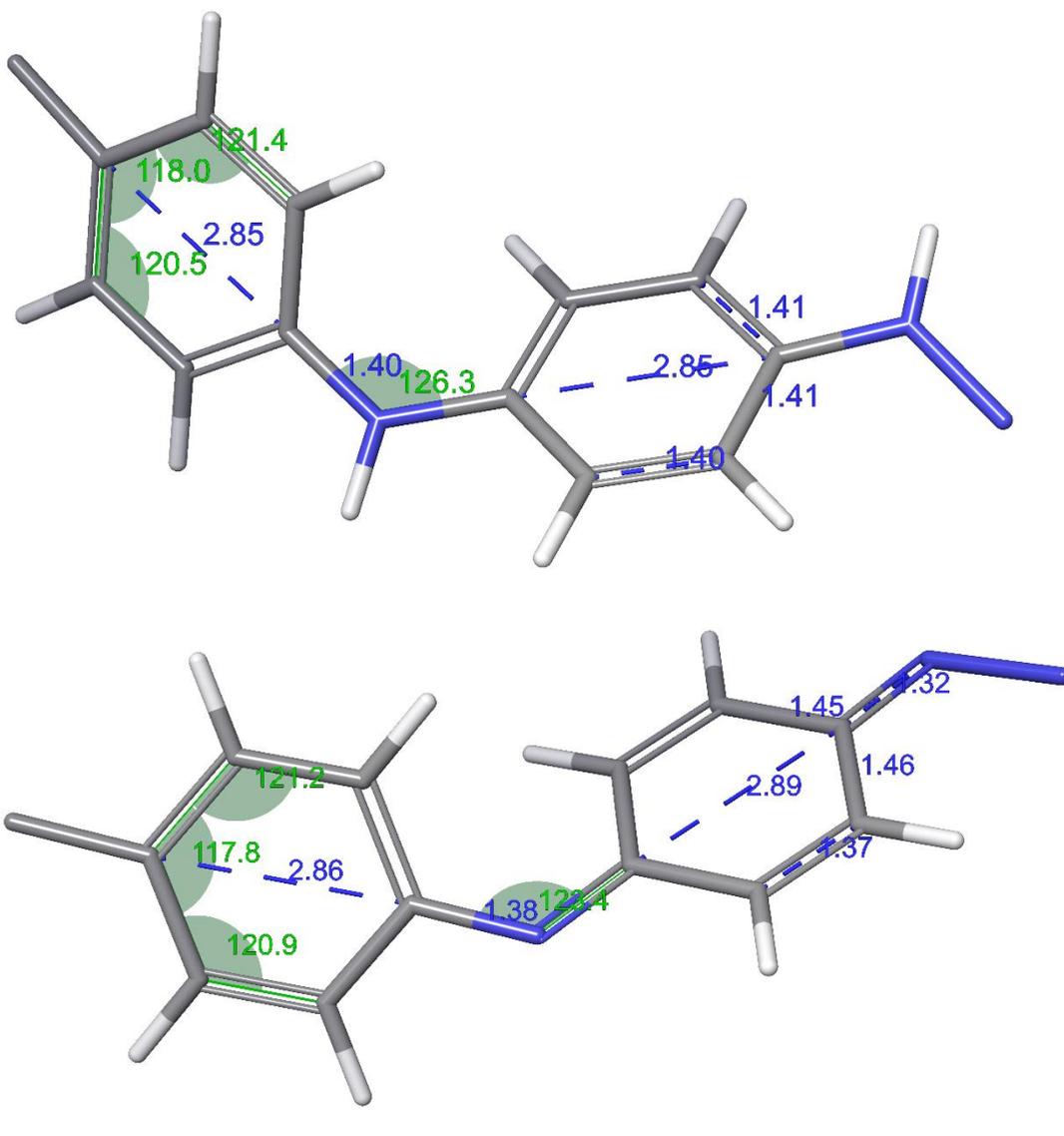
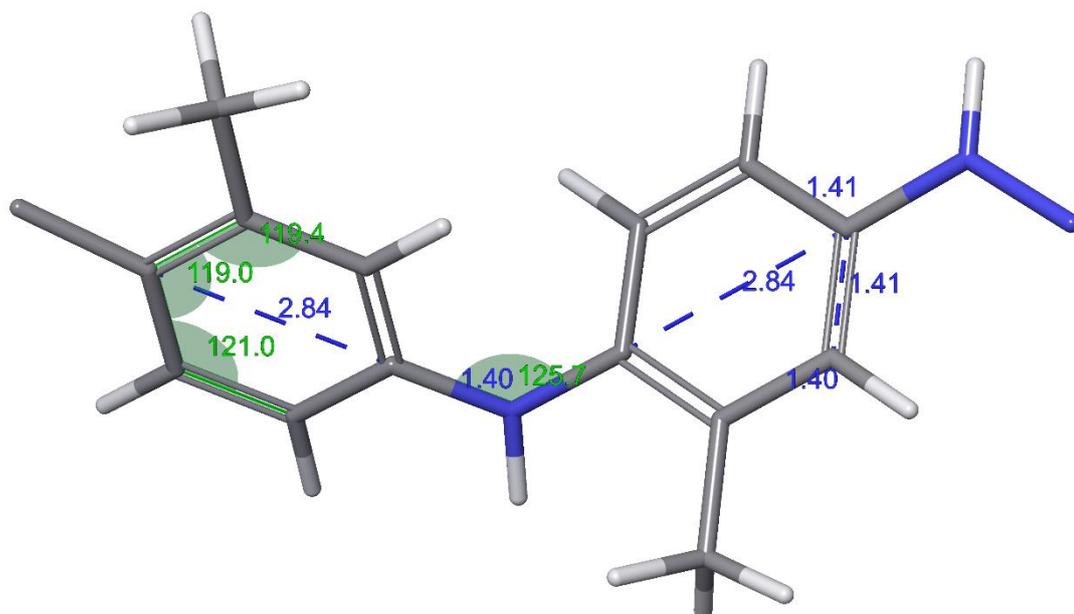
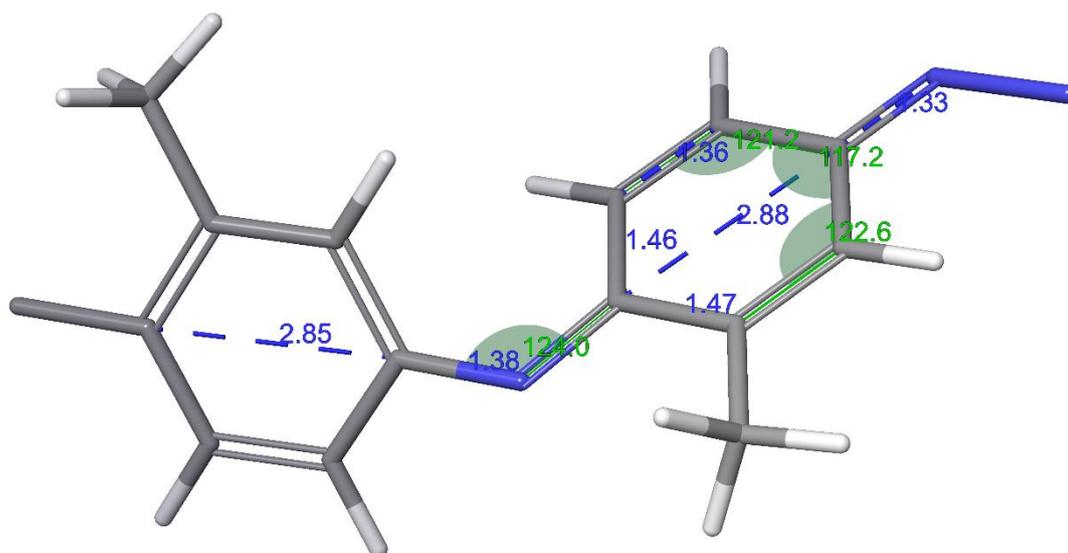


Рис. 3.27. Изображения фрагментов моделей депротонированного олигомера ПАНИ. А – восстановленная форма, Б – окисленная форма. Синим цветом указаны длины связей, зелёным - углы

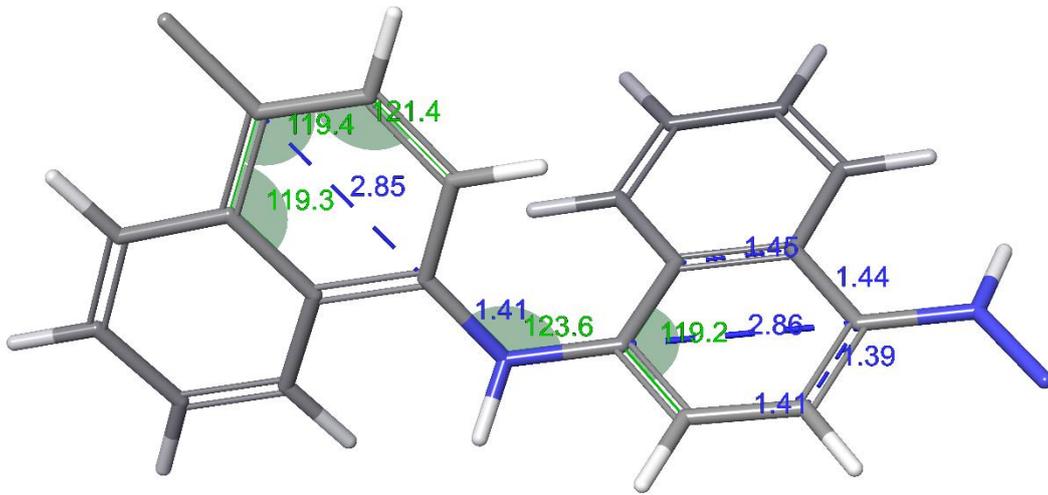


А

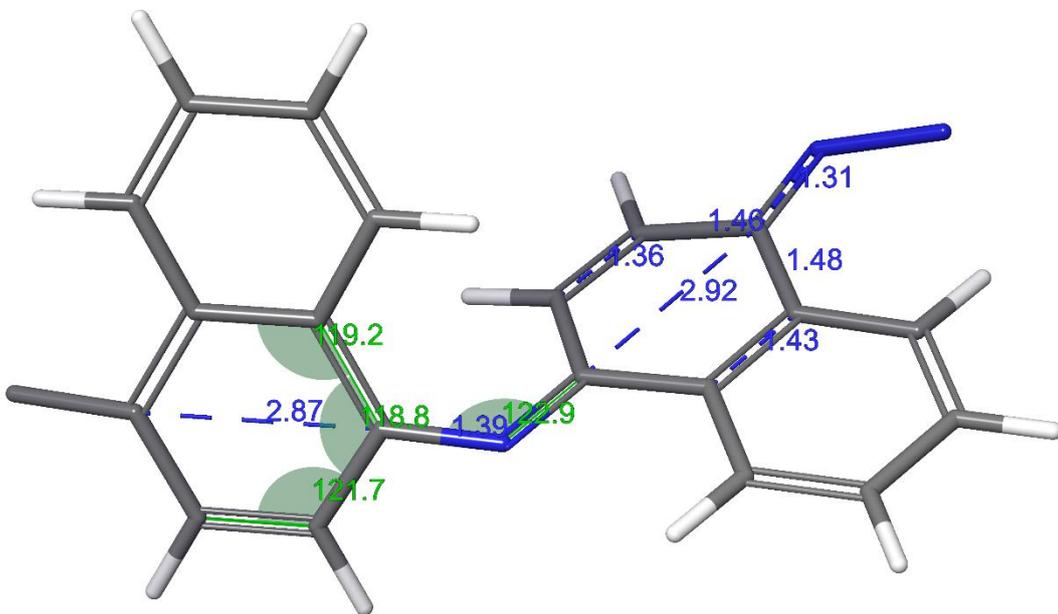


Б

Рис. 3.28. Изображения фрагментов моделей депротонированного олигомера ПОТ. А - восстановленная форма, Б – окисленная форма. Синим цветом указаны длины связей, зелёным - углы



А



Б

Рис. 3.29. Изображения фрагментов моделей депротонированного олигомера ПНА. А - восстановленная форма, Б – окисленная форма. Синим цветом указаны длины связей, зелёным - углы

3.5. Влияние химической природы допирующей кислоты на электромеханические свойства актуаторов*

Известно, что свойства ПАНИ в протонированной форме зависят от химической природы допирующей кислоты. Обнаружено влияние на электропроводность [118, 119], спектральные характеристики и морфологию [120–125], окислительно-восстановительные свойства [126, 127]. Вследствие этого представляло интерес изучить влияние химической природы допирующей кислоты на электромеханические свойства актуаторов. Первоначально было сделано предположение, что на свойства актуатора может оказывать влияние радиус аниона-допанта. Поэтому в качестве допантов использовали неорганические и карбоновые кислоты с различным радиусом аниона: хлористоводородную, бромистоводородную, азотную, серную, муравьиную, монохлоруксусную, дихлоруксусную, трихлоруксусную. При этом карбоновые кислоты существенно различались по силе. Эксперименты проводили при $\text{pH} = 2$ на установке, описанной в п. 3.2. Изменение допанта обеспечивалось тем, что синтез плёнки полимера и дальнейшие эксперименты проводили в среде соответствующей кислоты.

Полученные результаты оказались достаточно неожиданными. Для всех карбоновых кислот наблюдается большее отклонение актуатора, чем для неорганических кислот. При этом значения отклонения (рис. 3.30 – 3.32) и гистерезис (рис. 3.33, 3.34) для всех неорганических кислот одинаковы и для всех карбоновых кислот одинаковы. Таким образом, сила кислоты и размер

* Материалы раздела 3.5 опубликованы в статьях:

Крылов А.А., Рясенский С.С. Электрохимический отклик полианилинового актуатора, допированного различными неорганическими анионами // Вестник Тверского гос. университета. Серия: Химия. 2017. № 4. С. 130–134.

Крылов А.А., Рясенский С.С., Феофанова М.А., Баранова Н.В. Электрохимический отклик полианилинового актуатора, допированного различными органическими анионами // Вестник Тверского гос. университета. Серия: Химия. 2018. № 4. С. 208–212.

Крылов А.А., Алексеев В.Г. Влияние допирующих анионов и pH среды на электромеханические свойства плёнок поли-о-толуидина и поли- α -нафтиламина // Вестник Тверского гос. университета. Серия: Химия. 2020. № 2. С. 24–31.

аниона не влияют на электромеханический эффект актуатора. Эффекты одинаково проявляются для актуаторов на основе ПАНИ, ПОТ и ПНА, при этом величина отклонения уменьшается в ряду ПАНИ, ПОТ, ПНА.

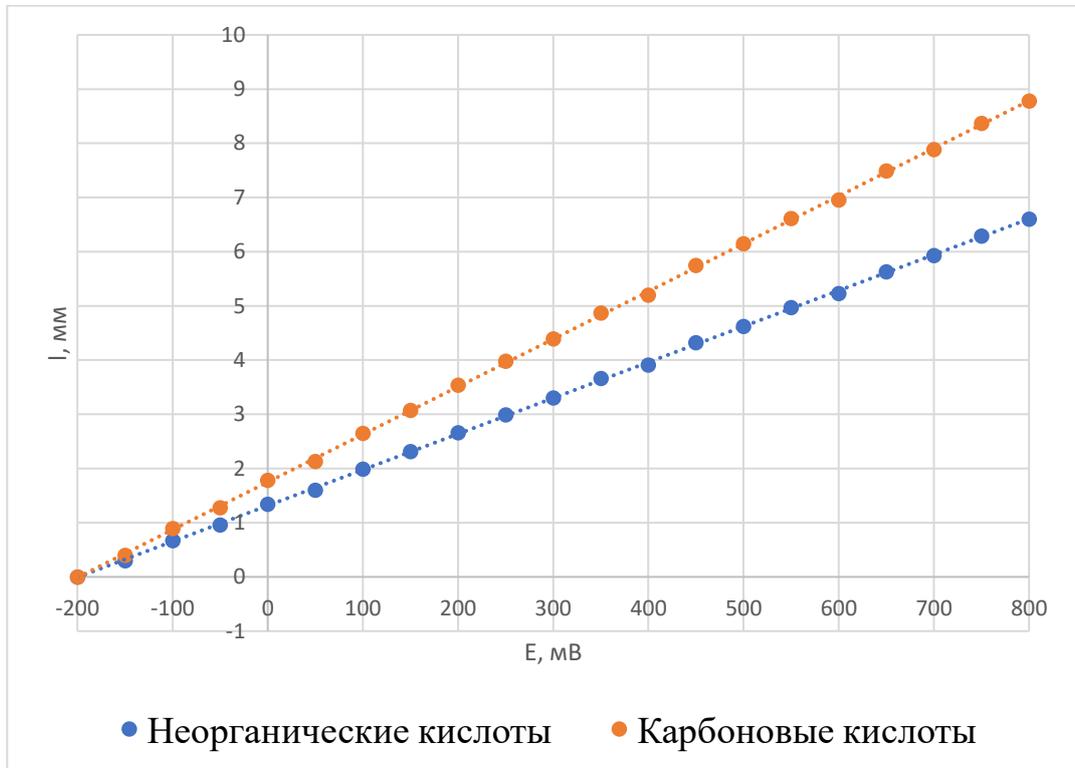


Рис. 3.30. Зависимость отклонения ПАНИ актуатора от потенциала в среде допантов различной химической природы при $pH = 2$.

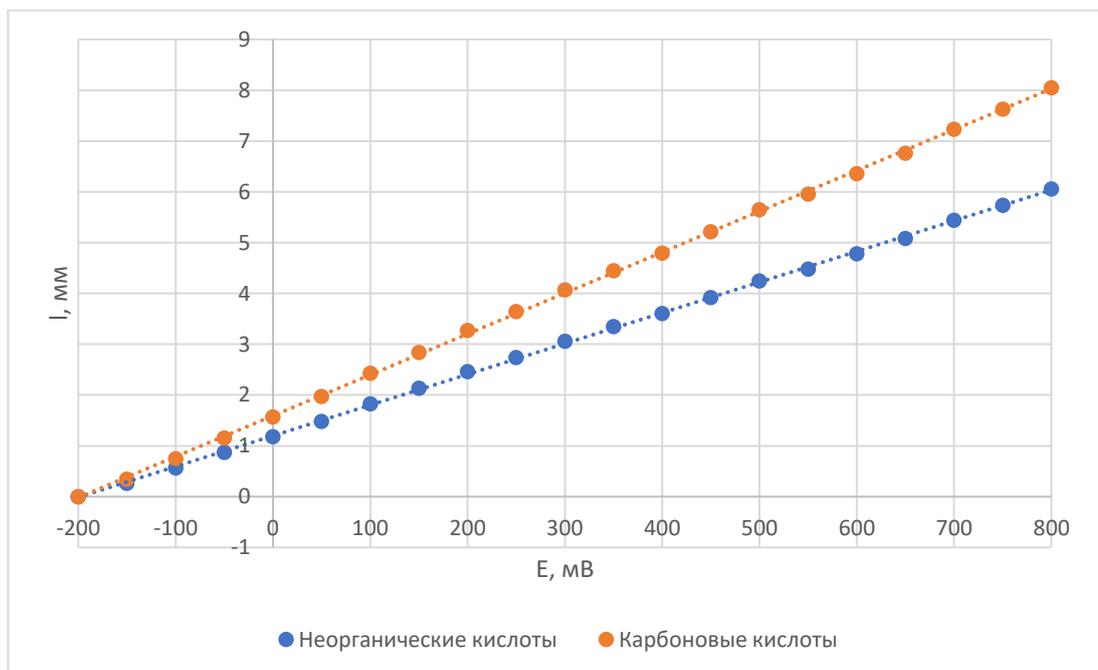


Рис. 3.31. Зависимость отклонения ПОТ актуатора от потенциала в среде допантов различной химической природы при $pH = 2$.

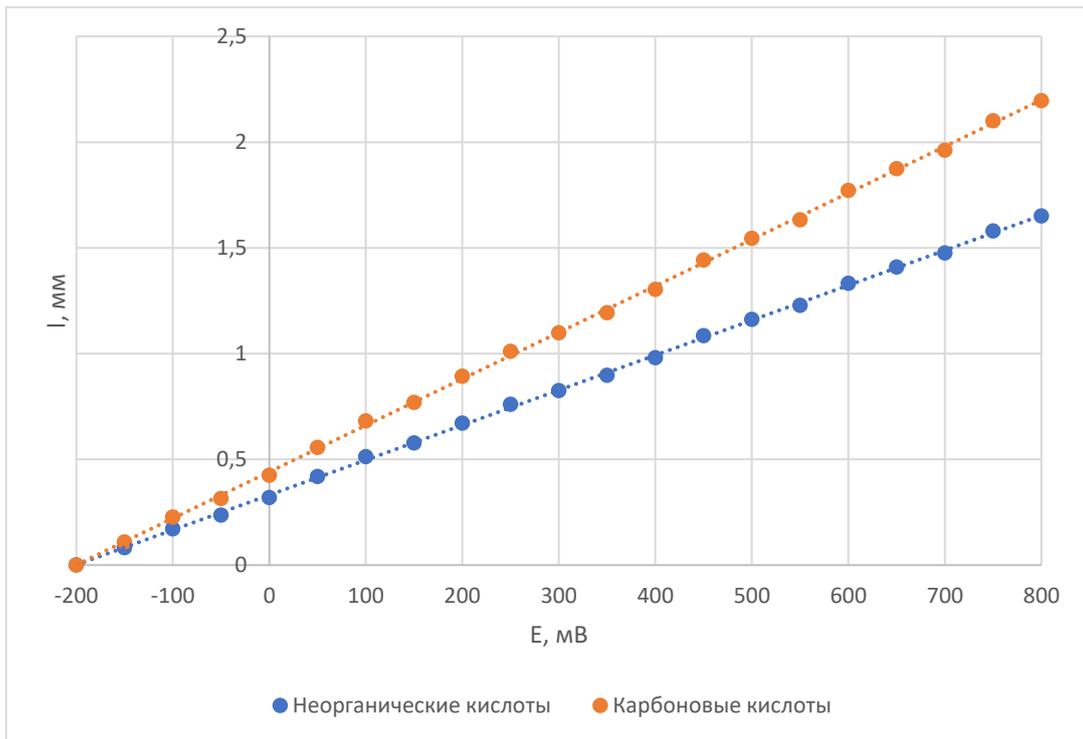


Рис. 3.32. Зависимость отклонения ПНА актуатора от потенциала в среде допантов различной химической природы при $\text{pH} = 2$.

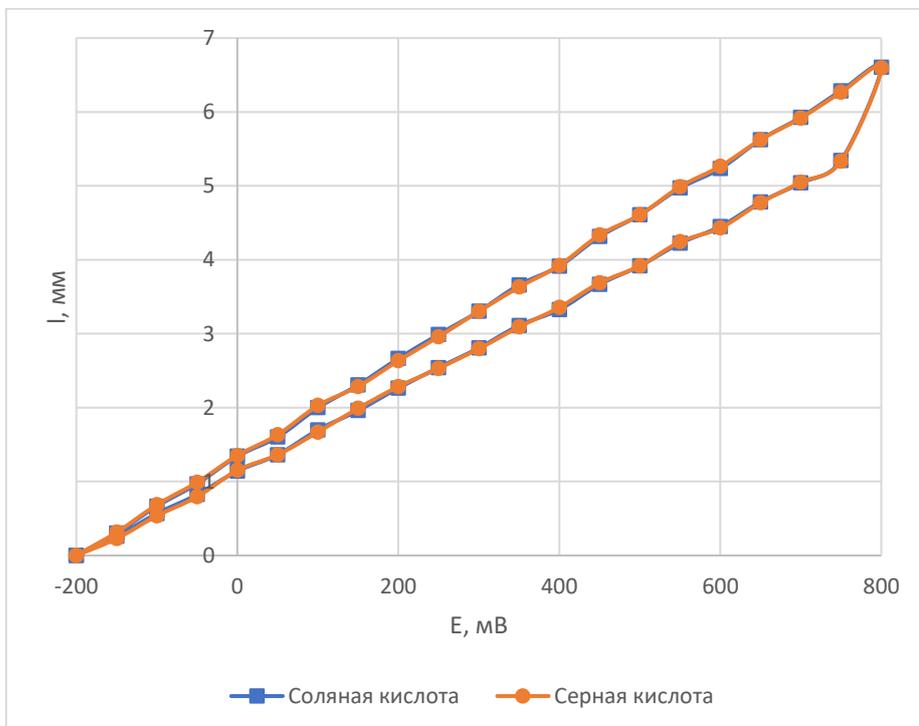


Рис. 3.33. Гистерезис электромеханического эффекта для плёнок ПАНИ, допированных хлористоводородной и серной кислотой.

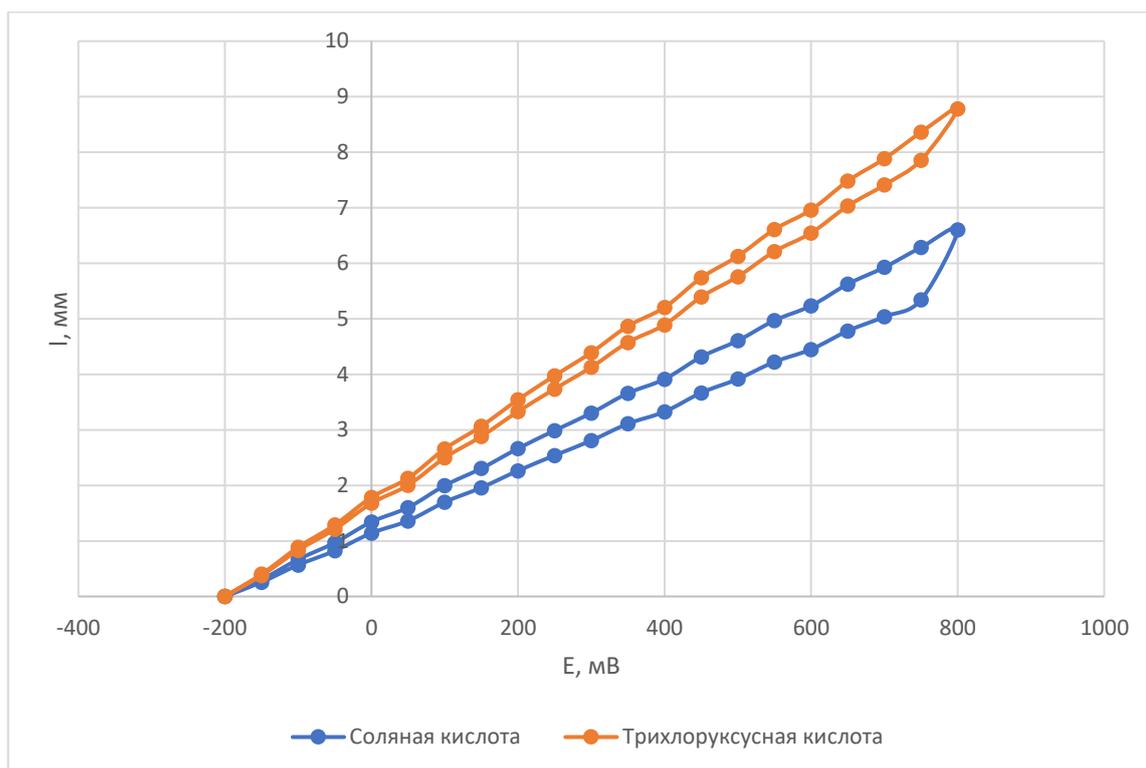


Рис. 3.34. Гистерезис электромеханического эффекта для плёнок ПАНИ, допированных хлористоводородной и трихлоруксусной кислотой.

Возможное объяснение природы наблюдаемых эффектов даёт компьютерное моделирование систем, состоящих из протонированного олигомера ПАНИ и анионов кислоты-допанта. Модели восстановленной и окисленной форм ПАНИ в полностью протонированном состоянии были рассчитаны методом DFT / B97-D3(BJ) / 6-31G**++. Для серной кислоты, учитывая значение $pK_2 = 1,92$, в модель вводили анионы гидросульфата HSO_4^- . Изображения моделей с оптимизированной геометрией представлены на рис. 3.35 – 3.50. В результаты расчёта получены значения энергии: 1) протонированных олигомеров ПАНИ в окисленном и восстановленном состоянии, 2) не связанных с олигомером анионов-допантов, 3) систем из протонированного олигомера и четырёх анионов-допантов. В качестве основного параметра, характеризующего энергию связи аниона-допанта и протонированного олигомера, была взята разница (ΔE) энергии системы из протонированного олигомера и четырёх допантов (E_{sys}) и суммы энергий не

взаимодействующих между собой компонентов системы: протонированного олигомера (E_{olig}) и четырёх анионов-допантов ($E_{4\text{dop}}$). Результаты расчёта приведены в табл. 3.3. Для неорганических допантов значение $\Delta E/4$ (в расчёте на одну амино- или иминогруппу) находится в пределах 700 – 720 кДж/моль для восстановленной формы и 680 – 700 кДж/моль для окисленной формы. Это соответствует энергии электростатического взаимодействия ионов [128]. Для карбоксилатных анионов значение $\Delta E/4$ составляет 750 – 830 кДж/моль для восстановленной формы и 710 – 810 кДж/моль для окисленной формы, то есть на 70 – 80 кДж/моль больше, чем для неорганических анионов. Это соответствует энергии прочной водородной связи [129]. Таким образом, на основании расчёта можно утверждать, что карбоксилатные анионы-допанты связаны с макромолекулами ПАНИ и его структурных аналогов не только электростатически, но и прочной водородной связью. Как видно из изображений моделей водородные связи присутствуют и в системах, содержащих анионы NO_3^- и HSO_4^- . Однако энергетические расчёты показывают, что эти связи слабые. Результаты расчёта вполне согласуются с экспериментальными данными о том, что карбоновые кислоты обеспечивают большую степень допирования ПАНИ по сравнению с хлористоводородной кислотой [130]. Как следствие степень кристалличности ПАНИ, допированного органическими кислотами меньше [123, 131], макромолекулы полимера имеют больше возможностей для изменения конформации, что в условиях наших экспериментов проявляется как большее значение отклонения для актуаторов, допированных карбоновыми кислотами.

Таблица 3.3. Энергия олигомеров ПАНИ, допированных различными кислотами

Модель	E_{sys} , а.е.	E_{olig} , а.е.	E_{4dop} , а.е.	$\Delta E/4$, кДж/моль
ПАНИ восстановленный – HCl	- 3209,31351	- 1370,07994	- 1838,15864	705,42
ПАНИ восстановленный – HBr	- 11659,82815	- 1370,07994	- 10288,68386	698,48
ПАНИ восстановленный – HNO ₃	- 2486,92970	- 1370,07994	- 1115,75268	719,96
ПАНИ восстановленный – H ₂ SO ₄	- 4161,35411	- 1370,07994	- 2790,21084	697,81
ПАНИ восстановленный – HC(O)OH	- 2124,18773	- 1370,07994	- 752,83908	832,58
ПАНИ восстановленный – CH ₂ ClC(O)OH	- 4115,96945	- 1370,07994	- 2744,66138	805,96
ПАНИ восстановленный – CHCl ₂ C(O)OH	- 5951,51347	- 1370,07994	- 4580,25043	776,41
ПАНИ восстановленный – Cl ₃ C(O)OH	- 7787,00906	- 1370,07994	- 6415,78822	748,72
ПАНИ окисленный – HCl	- 3206,92612	- 1367,70270	- 1838,15864	698,76
ПАНИ окисленный – HBr	- 11657,43944	- 1367,70270	- 10288,68386	690,94
ПАНИ окисленный – HNO ₃	- 2484,49374	- 1367,70270	- 1115,75268	681,42
ПАНИ окисленный – H ₂ SO ₄	- 4158,97075	- 1367,70270	- 2790,21084	693,79
ПАНИ окисленный – HC(O)OH	- 2121,77863	- 1367,70270	- 752,83908	811,68
ПАНИ окисленный – CH ₂ ClC(O)OH	- 4113,53073	- 1367,70270	- 2744,66138	765,61
ПАНИ окисленный – CHCl ₂ C(O)OH	- 5949,07079	- 1367,70270	- 4580,25043	733,46
ПАНИ окисленный – CCl ₃ C(O)OH	- 7784,57897	- 1367,70270	- 6415,78822	714,14

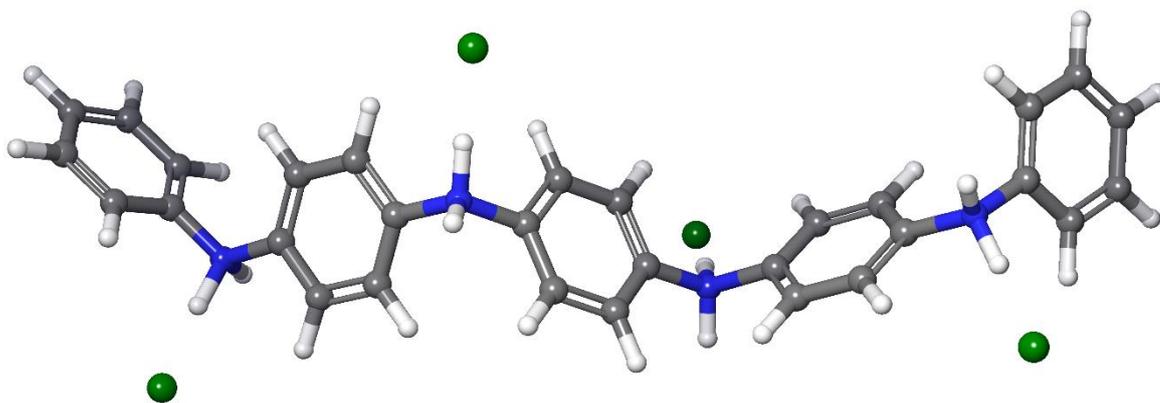


Рис. 3.35. Изображение модели восстановленного ПАНИ, допированного HCl

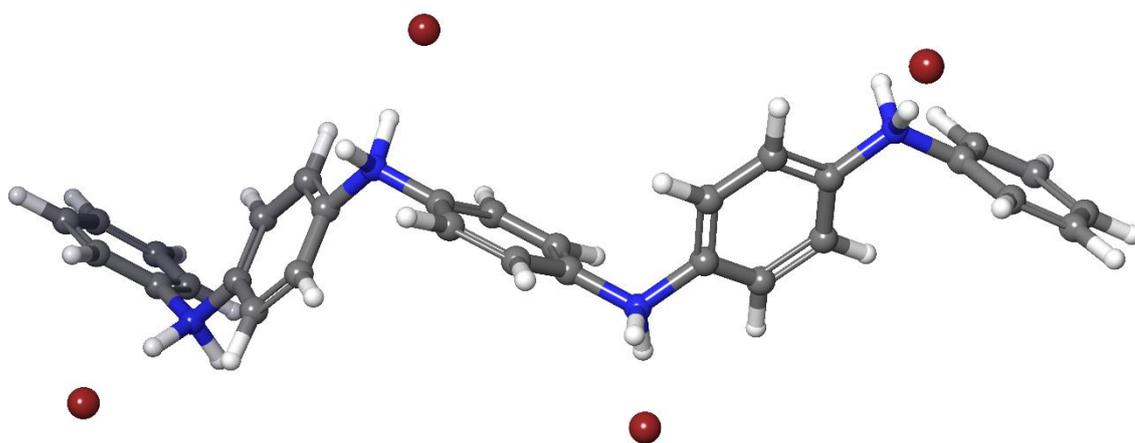


Рис. 3.36. Изображение модели восстановленного ПАНИ, допированного HBr

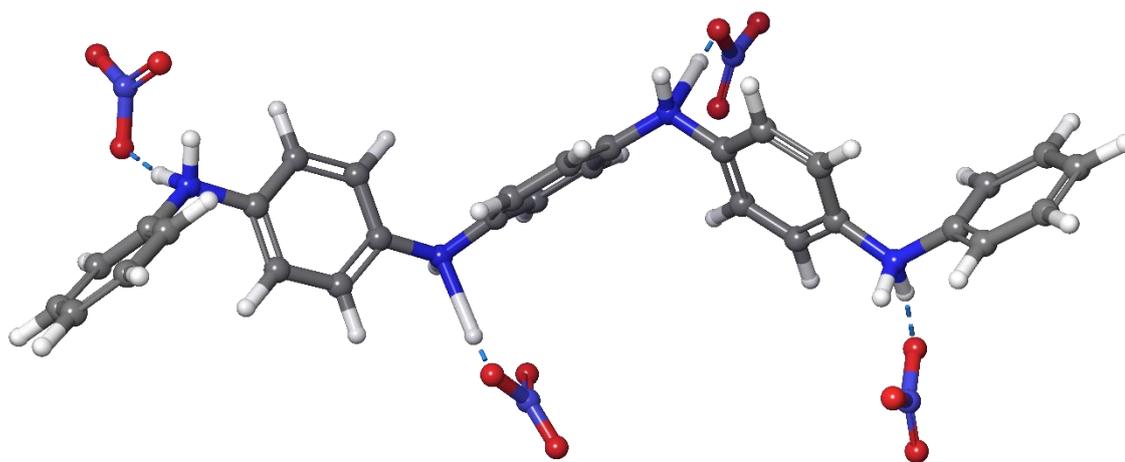


Рис. 3.37. Изображение модели восстановленного ПАНИ, допированного HNO_3 . Голубым пунктиром обозначены водородные связи

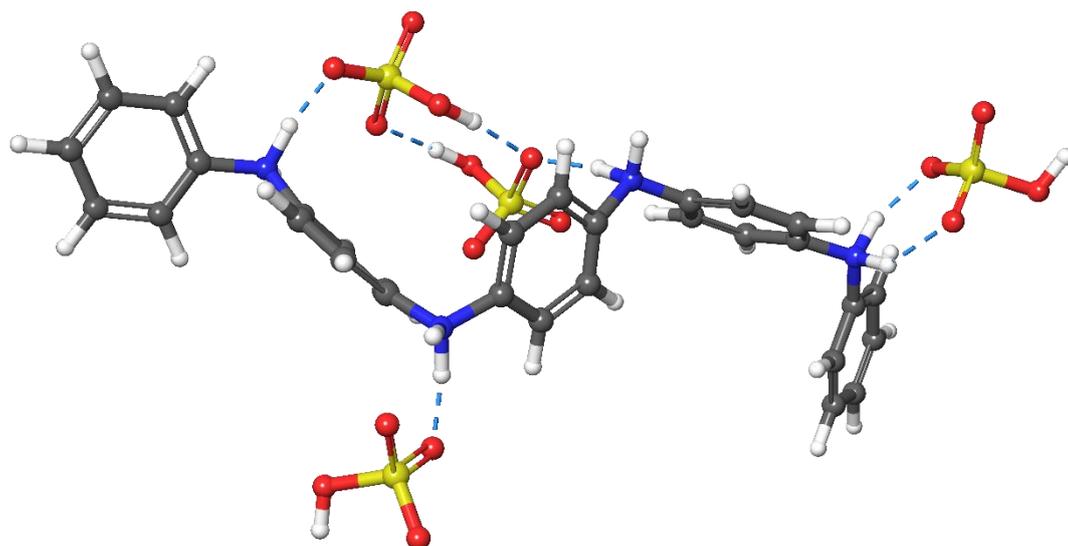


Рис. 3.38. Изображение модели восстановленного ПАНИ, допированного H_2SO_4 . Голубым пунктиром обозначены водородные связи

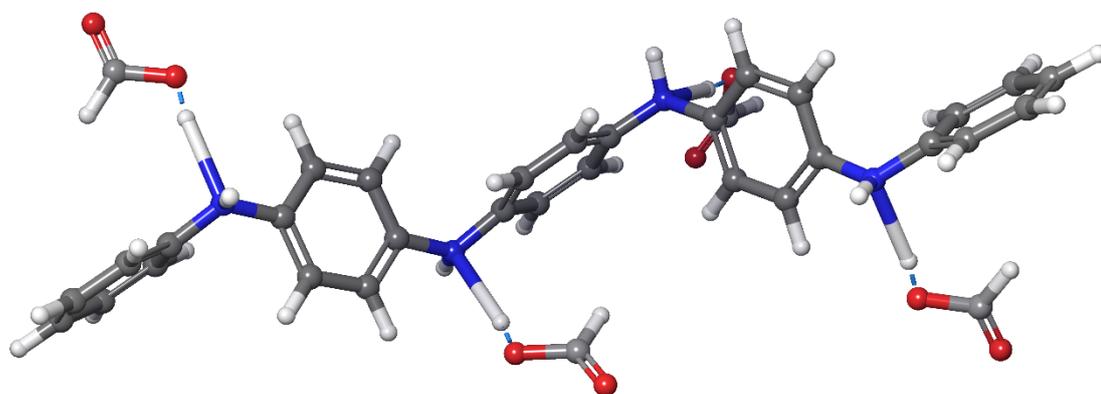


Рис. 3.39. Изображение модели восстановленного ПАНИ, допированного HC(O)OH . Голубым пунктиром обозначены водородные связи

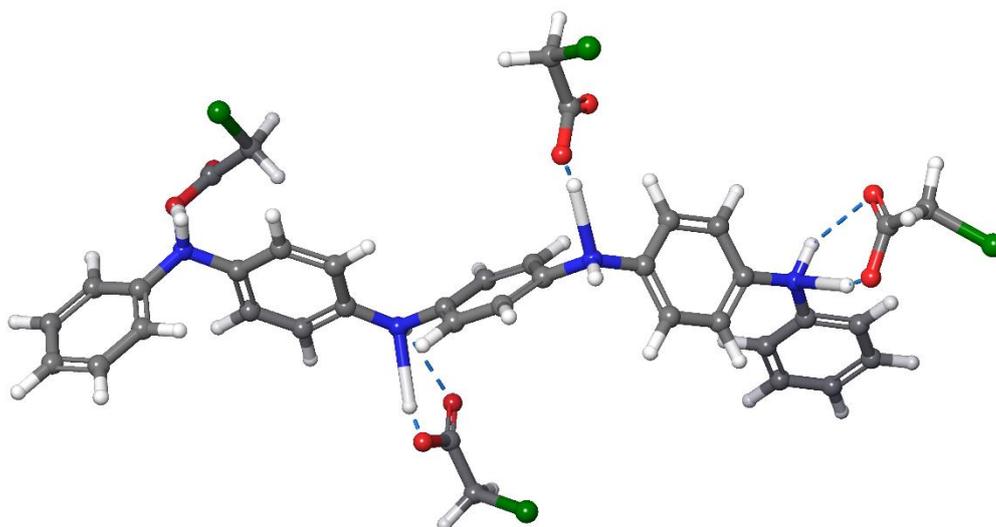


Рис. 3.40. Изображение модели восстановленного ПАНИ, допированного $\text{CH}_2\text{ClC}(\text{O})\text{OH}$. Голубым пунктиром обозначены водородные связи

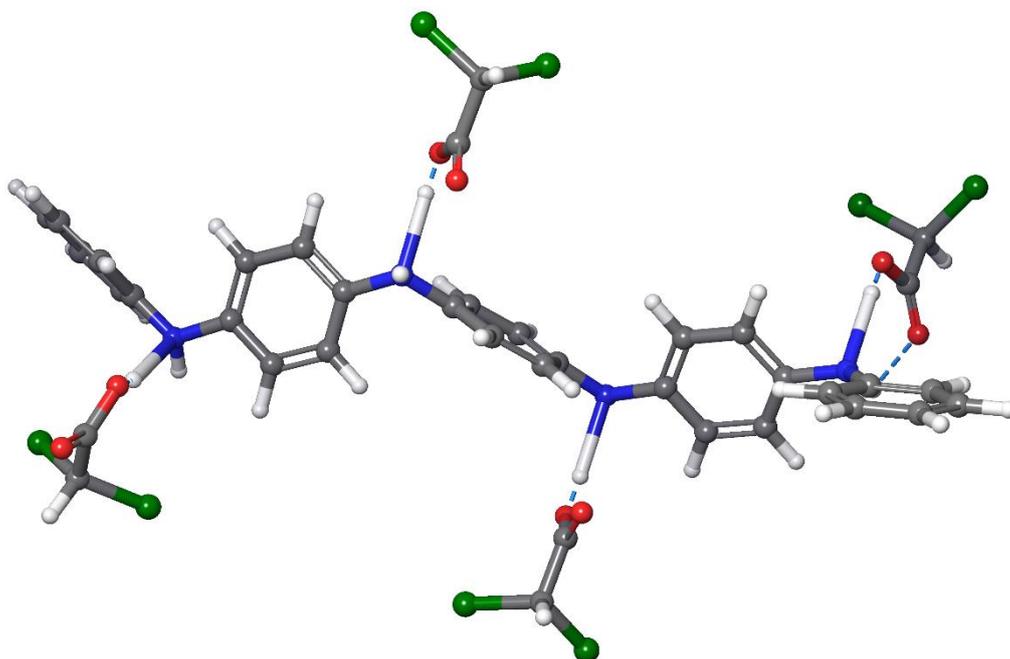


Рис. 3.41. Изображение модели восстановленного ПАНИ, допированного $\text{CHCl}_2\text{C}(\text{O})\text{OH}$. Голубым пунктиром обозначены водородные связи

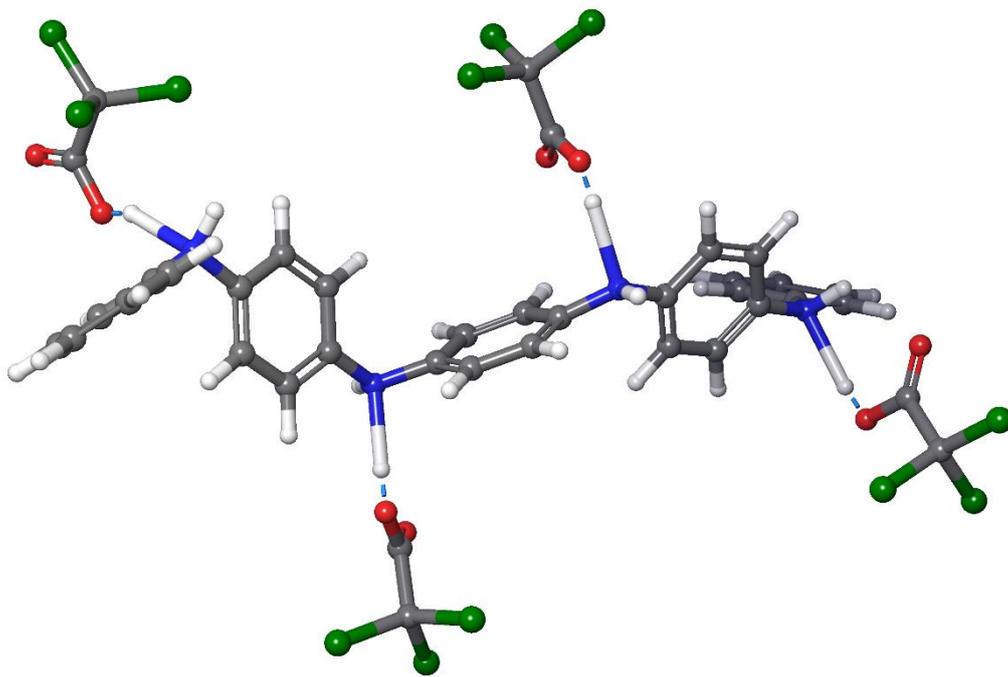


Рис. 3.42. Изображение модели восстановленного ПАНИ, допированного $\text{CCl}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}$. Голубым пунктиром обозначены водородные связи

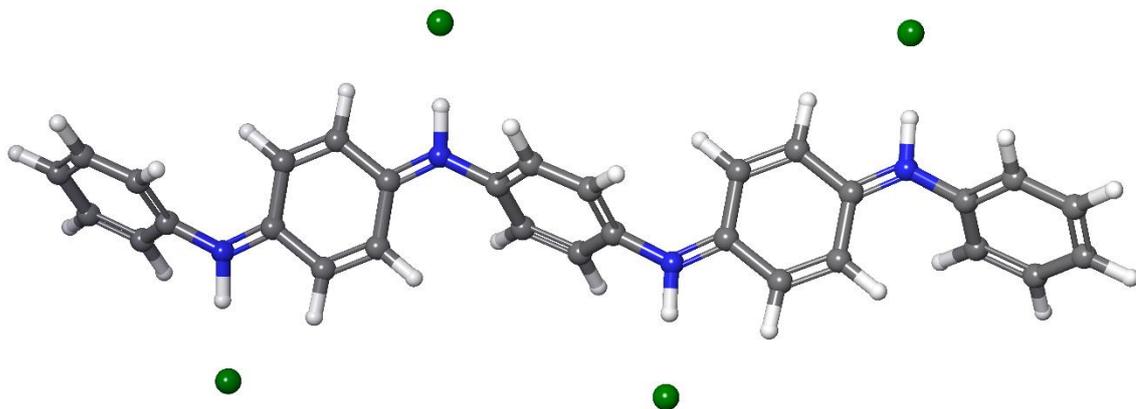


Рис. 3.43. Изображение модели окисленного ПАНИ, допированного HCl

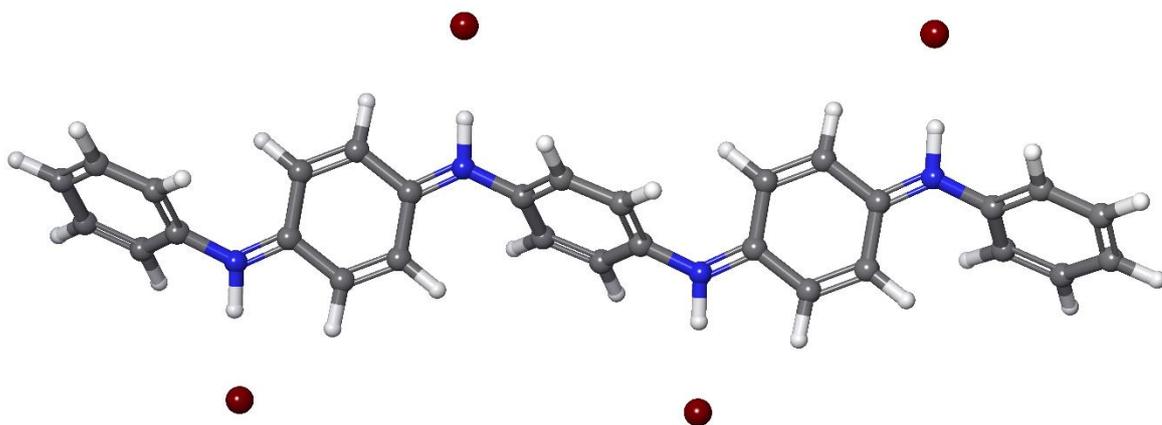


Рис. 3.44. Изображение модели окисленного ПАНИ, допированного HBr

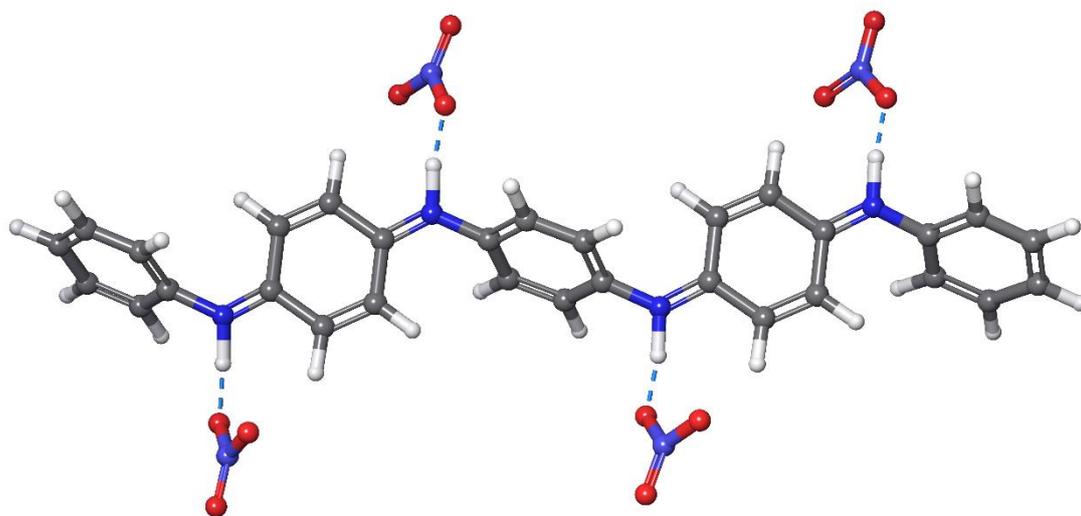


Рис. 3.45. Изображение модели окисленного ПАНИ, допированного HNO_3 . Голубым пунктиром обозначены водородные связи

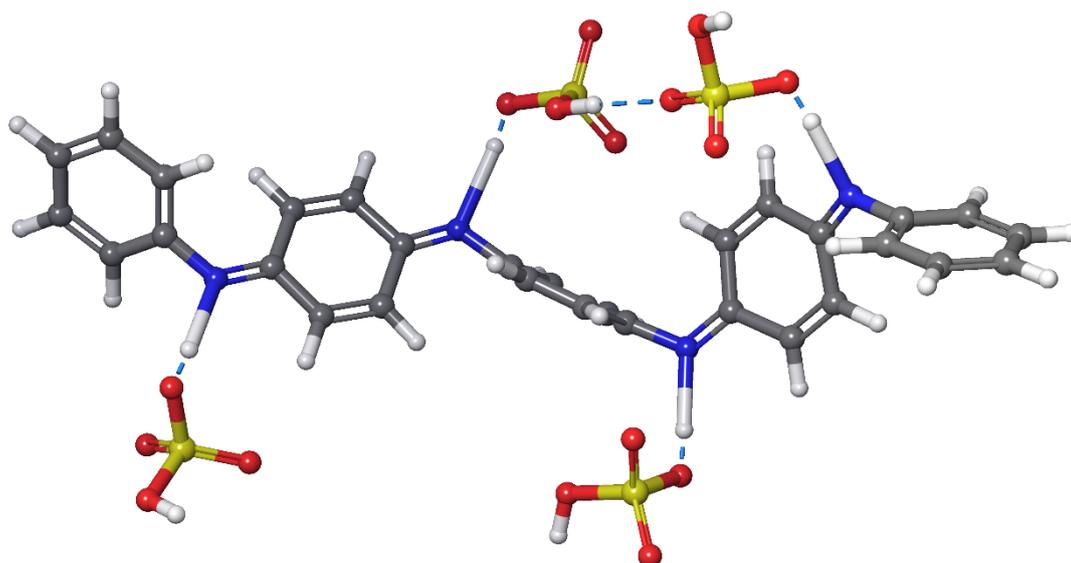


Рис. 3.46. Изображение модели окисленного ПАНИ, допированного H_2SO_4 . Голубым пунктиром обозначены водородные связи

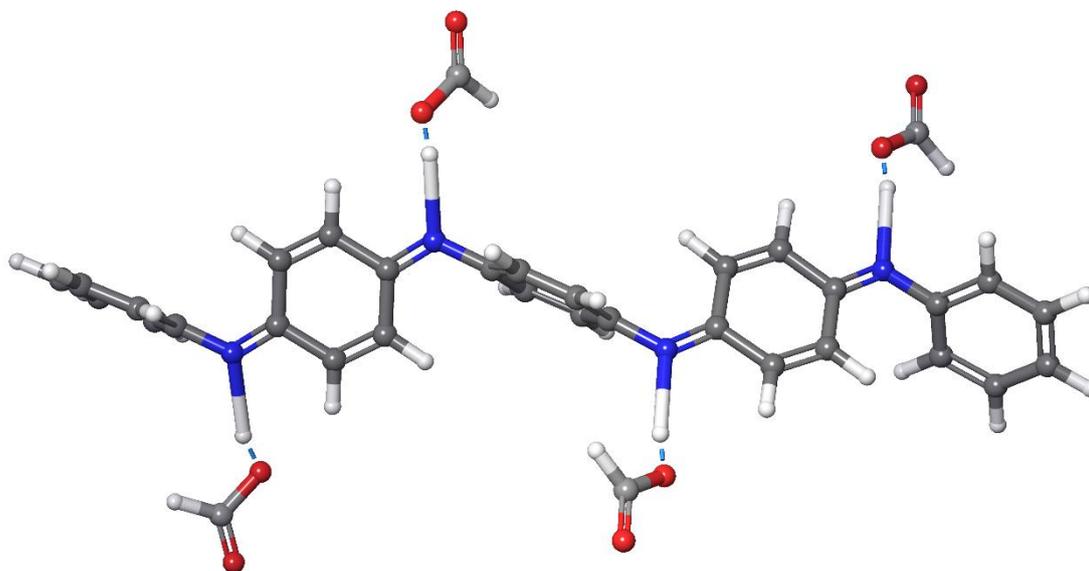


Рис. 3.47. Изображение модели окисленного ПАНИ, допированного HC(O)OH . Голубым пунктиром обозначены водородные связи

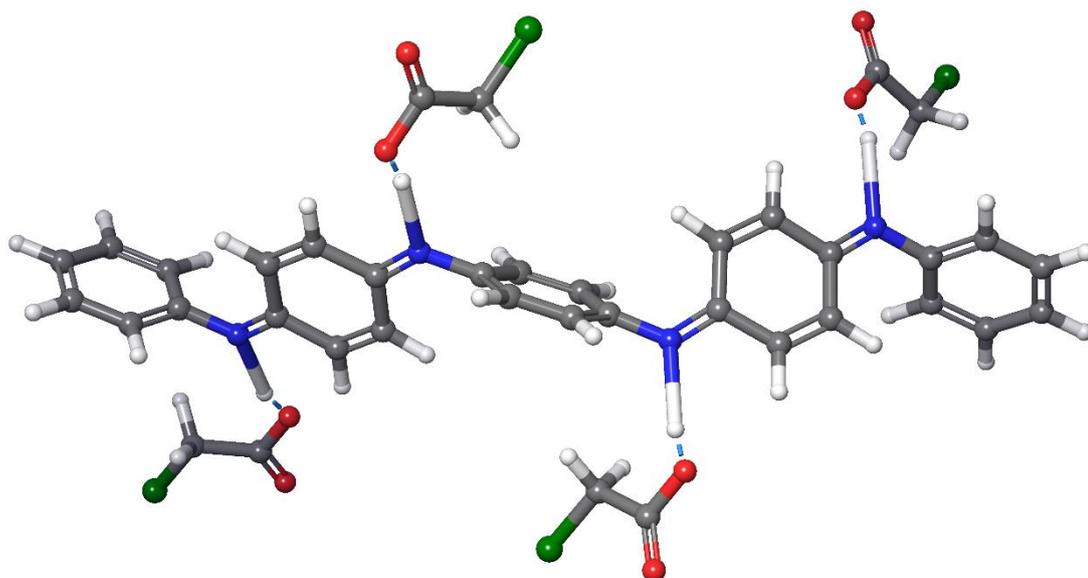


Рис. 3.48. Изображение модели окисленного ПАНИ, допированного $\text{CH}_2\text{ClC}(\text{O})\text{OH}$. Голубым пунктиром обозначены водородные связи

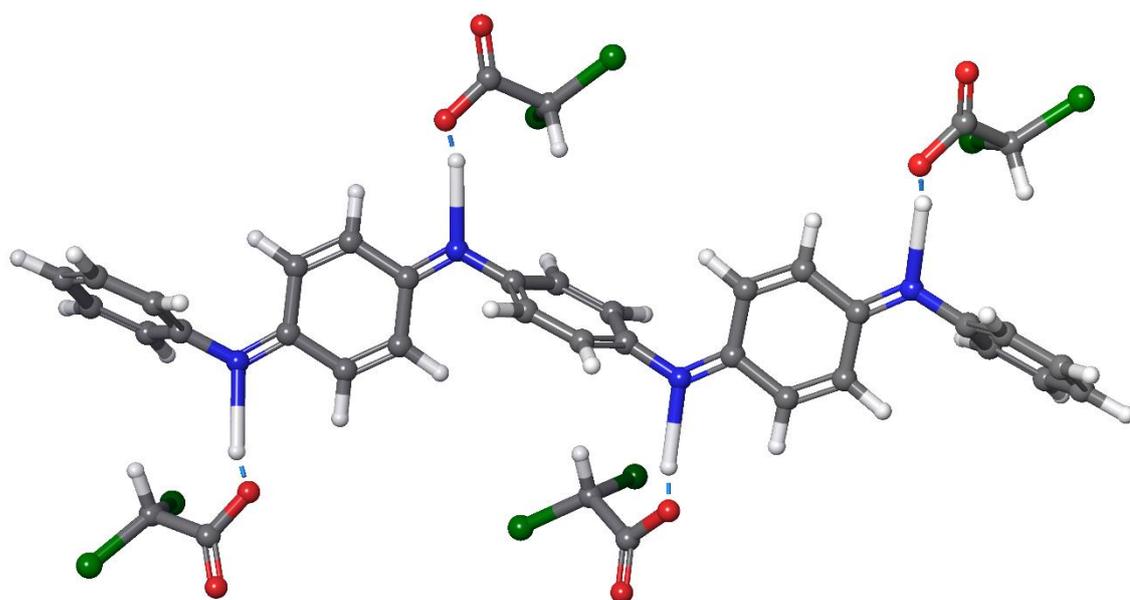


Рис. 3.49. Изображение модели окисленного ПАНИ, допированного $\text{CHCl}_2\text{C}(\text{O})\text{OH}$. Голубым пунктиром обозначены водородные связи

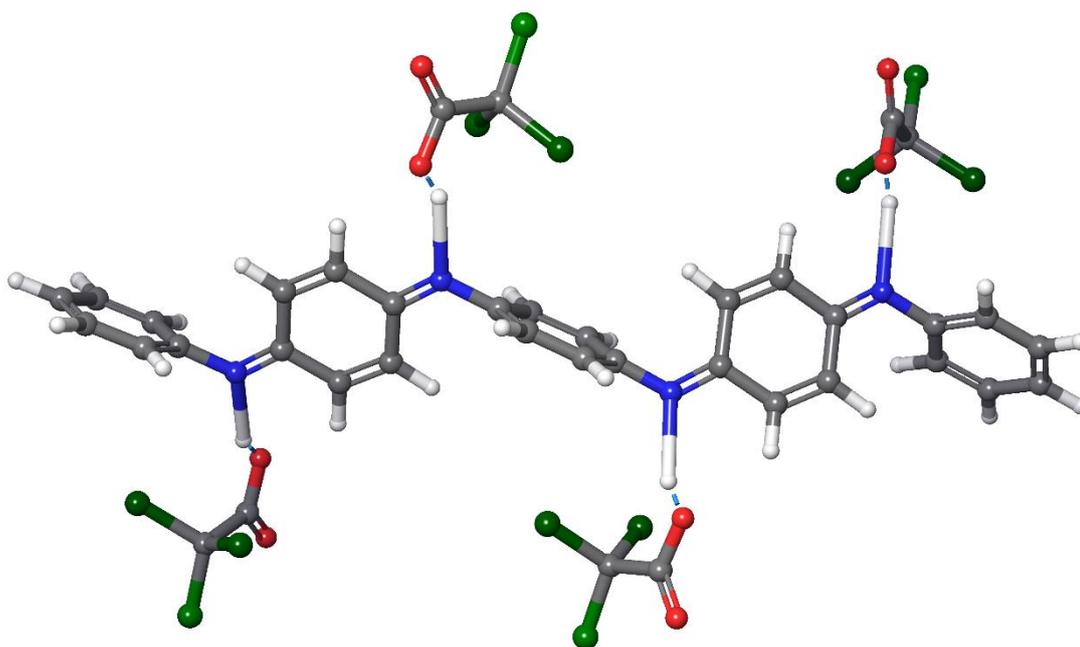


Рис. 3.50. Изображение модели окисленного ПАНИ, допированного $\text{CCl}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}$. Голубым пунктиром обозначены водородные связи

3.6. Полимерные химические сенсоры для анализа растворов

Окисление и восстановление ПАНИ, ПОТ и ПНА может происходить под действием не только электрического тока, но и химических окислителей и восстановителей. При этом для плёнок полимеров, нанесённых на платиновые подложки, также наблюдается окислительно-восстановительный механический эффект. Это позволяет использовать такие плёнки не только в качестве электрохимических актуаторов, но и в качестве химических сенсоров для определения веществ, обладающих окислительными или восстановительными свойствами. Проверка работоспособности ПАНИ сенсора была проведена на модельных солянокислых растворах, содержащих окислительно-восстановительные пары $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$ и $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ с заданными значениями потенциала, вычисленные по уравнению Нернста. Потенциал контролировали при помощи иономера, с подключёнными платиновым и хлорсеребряным электродами.

Результаты приведены на рис. 3.51. Экспериментальные точки представляют собой средние значения из пяти измерений. Видно, что зависимость отклонения ПАНИ сенсора от окислительно-восстановительного потенциала раствора практически линейна, что весьма удобно для практического использования.

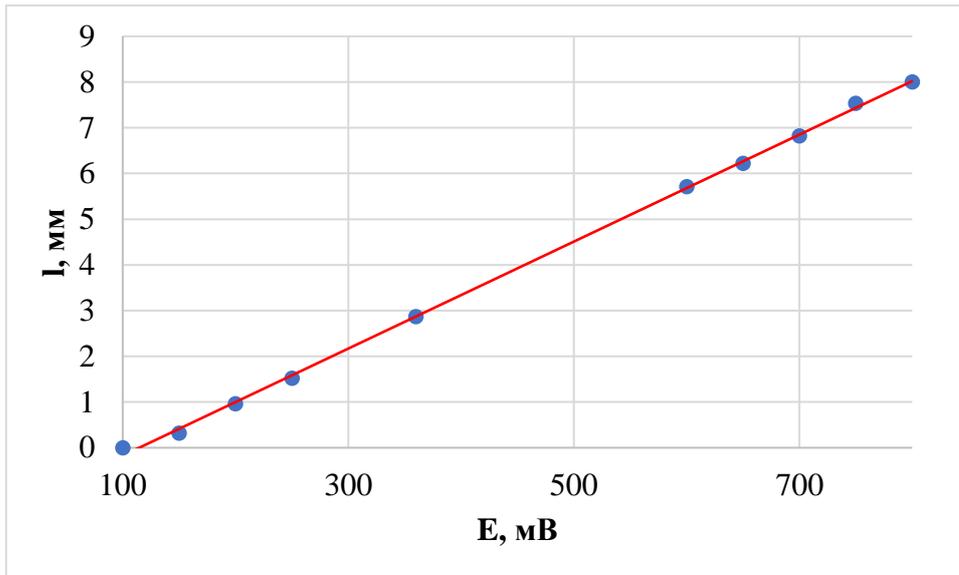


Рис. 3.51. Зависимость отклонения ПАНИ сенсора от окислительно-восстановительного потенциала раствора

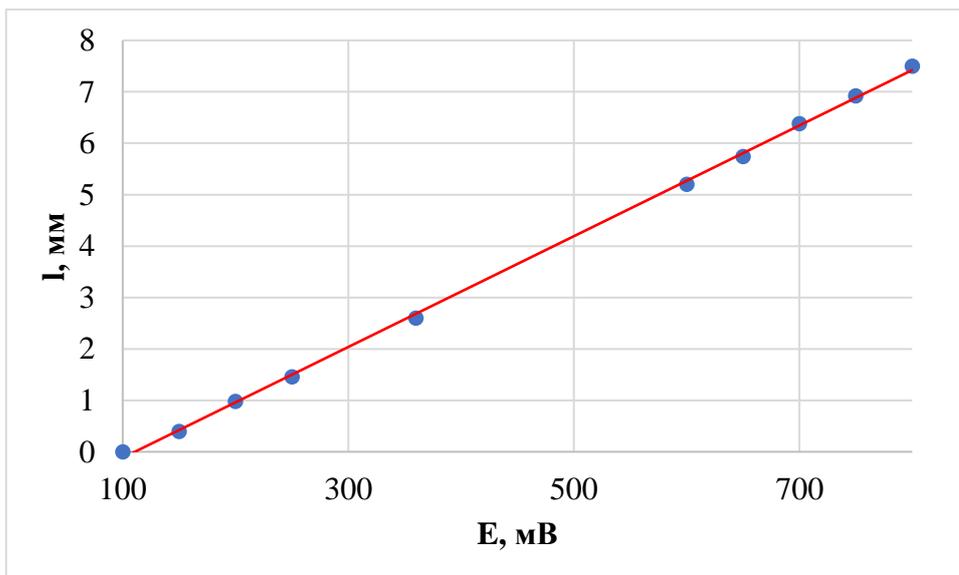


Рис. 3.52. Зависимость отклонения ПОТ сенсора от окислительно-восстановительного потенциала среды.

Для ПОТ и ПНА также наблюдается линейная зависимость отклонения сенсора от ОВ потенциала раствора (рис. 3.52, 3.53). Эксперименты были проведены на модельных растворах, содержащих смеси $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ и $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$ для ПОТ, $\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}^{4+}$ и $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$ для ПНА.

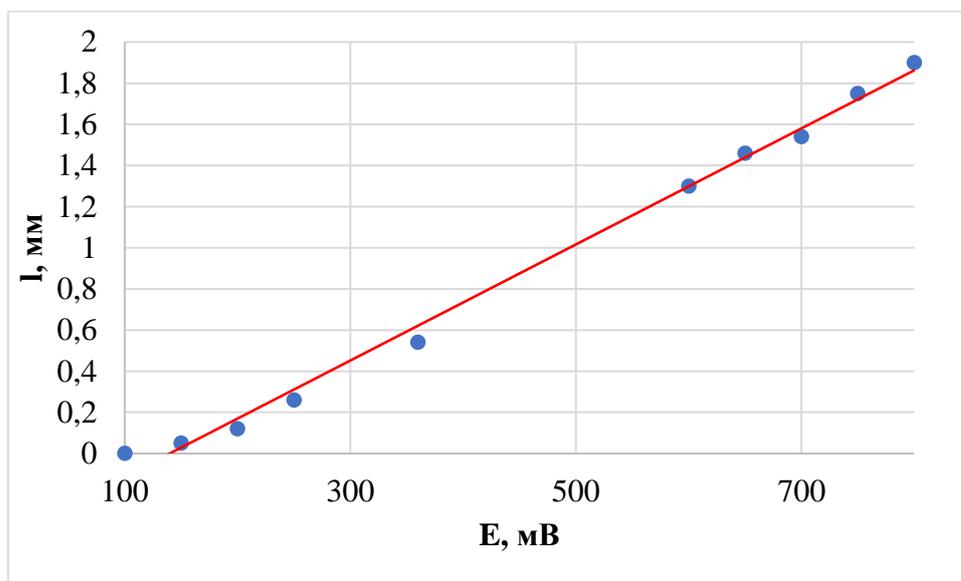


Рис. 3.53. Зависимость отклонения ПНА сенсора от окислительно-восстановительного потенциала среды.

3.7. Полианилиновый сенсор для определения озона в воздухе *

Как показали эксперименты, нанесённая на платиновую подложку тонкая плёнка восстановленной формы ПАНИ может быть окислена также и в сухом состоянии действием газообразного окислителя. При этом также наблюдается механический эффект окисления – незакреплённый конец платиновой фольги с нанесённой плёнкой ПАНИ отклоняется от первоначального положения. Были проведены эксперименты по окислению нанесённой на подложку плёнки ПАНИ озоном с использованием установки, описанной в п. 2.8. Результаты приведены на рис. 3.54. Наблюдается

* Материалы раздела 3.7 опубликованы в статье: Рясенский С.С., Крылов А.А., Петрова А.А. Влияние озона на полианилин // Вестник Тверского гос. университета. Серия: Химия. 2016. № 4. С. 14–18.

практически линейная зависимость отклонения сенсора от концентрации озона в воздухе. Таким образом плёнки ПАНИ, нанесённые на платиновые подложки, можно использовать для создания химических сенсоров для анализа как растворов, так и газовых смесей. Для возврата сенсора в исходное состояние достаточно поместить его в солянокислый водный раствор гидрохлорида анилина и провести несколько циклов ЦВА.

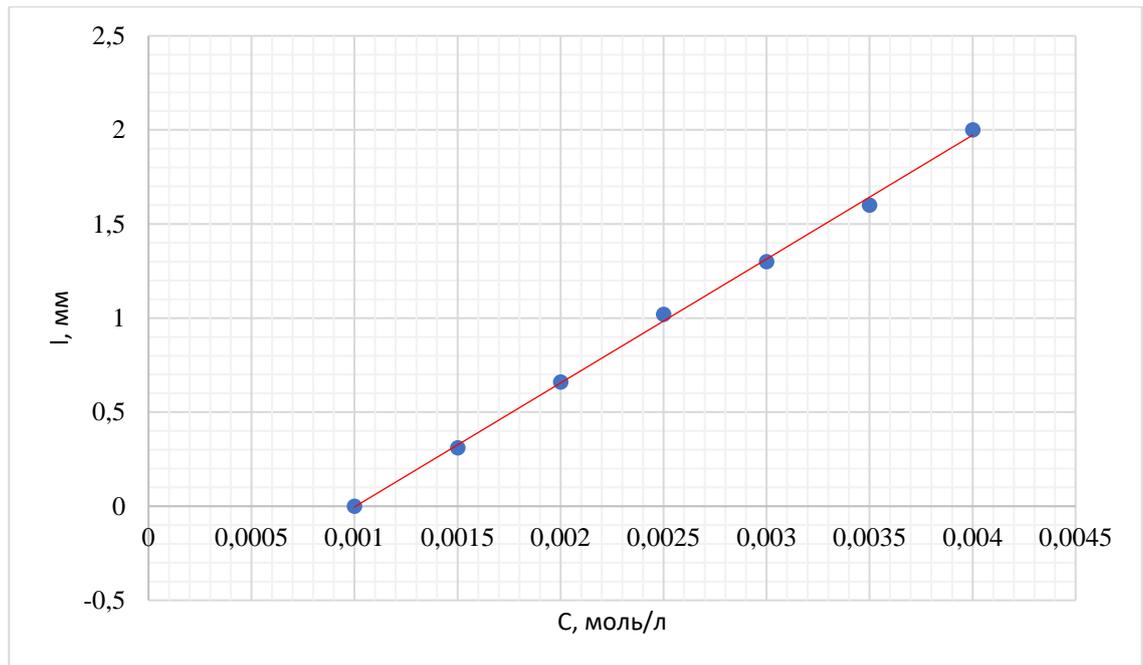


Рис. 3.54. Отклик ПАНИ сенсора на озон

ВЫВОДЫ

1. Методом электроокислительной полимеризации на платиновых подложках синтезированы плёнки полупроводниковых полимеров: полианилина, поли-*орто*-толуидина, поли- α -нафтиламина.
2. Обнаружено, что для всех полученных образцов в процессе циклического электрохимического окисления-восстановления происходит обратимое изменение геометрических размеров. Эффект наиболее выражен для плёнок полианилина. Эффект наблюдается только для полимеров в протонированном состоянии.
3. Показано, что наблюдаемый эффект обусловлен изменением валентных углов связей C–N–C в процессе окисления-восстановления.
4. Обнаружено, что в случае допирования полимеров карбоновыми кислотами эффект изменения размеров плёнки выражен сильнее, чем при допировании неорганическими кислотами.
5. На основе квантовохимических расчётов показано, что усиление эффекта обусловлено более сильным связыванием анионов-допантов с макромолекулами полимеров вследствие образования прочных водородных связей.
6. Созданы действующие модели электрохимических актуаторов и химических сенсоров, принцип работы которых основан на эффекте изменения геометрических размеров плёнок полианилина и его структурных аналогов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Handbook of Conducting Polymers, 2 Volume Set / Edited By John R. Reynolds, Barry C. Thompson, Terje A. Skotheim. 4rd Edition. Boca Raton: CRC Press, 2019. – 1514 p.
2. K, N. Conducting polymers: a comprehensive review on recent advances in synthesis, properties and applications / Namsheer K, Chandra Sekhar Rout // RSC Advances. – 2021. – Vol. 11. – Iss. 10. – P. 5659–5697.
3. Wang, Y. Conductive Polymers and Their Composites / Y. Wang, W. Feng // Springer, 2022 – 347 p.
4. Beygisangchin, M. Preparations, Properties, and Applications of Polyaniline and Polyaniline Thin Films—A Review. / M. Beygisangchin, S. Abdul Rashid, S. Shafie, A.R. Sadrolhosseini, H.N. Lim // Polymers. – 2021. – Vol. 13. – Iss. 12. – P. 2003.
5. Inzelt, G. Conducting polymers: a new era in electrochemistry/ G. Inzelt – New York: Springer Science Business Media. – 2012. – 302 p.
6. Molapo, K.M. Electronics of Conjugated Polymers (I): Polyaniline / K.M. Molapo, P.M. Ndangili, R.F. Ajayi, G. Mbambisa, S.M. Mailu, N. Njomo, E.I. Iwuoha // International Journal of Electrochemical Science – 2012. – Vol. 7. – P. 11859–11875.
7. Меньшикова, И.П. Структура и свойства композиционных материалов на основе полианилина и нейлона–6 / И.П. Меньшикова, О.А. Пышкина, Е.А. Меньшиков, Э.Н. Насыбулин, К.А. Милакин, К. Levon, В.Г. Сергеев // Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 2009. – Т. 51. – № 6. – С. 1008.
8. Al-Haidary, Q. N. Development of polyaniline for sensor applications: A review. / Q. N. Al-Haidary, A. M. Al-Mokaram, F. M. Hussein, A. H. Ismail // Journal of Physics: Conference Series. – 2021. – Vol. 1853. – Iss.1. – P. 012062.
9. Shoaie, N. Electrochemical sensors and biosensors based on the use of polyaniline and its nanocomposites: a review on recent advances. / N. Shoaie, M.

Daneshpour, M. Azimzadeh, S. Mahshid, S.M. Khoshfetrat, F. Jahanpeyma, M. Foruzandeh // *Microchimica Acta*. – 2019. – Vol.186. – Iss. 7. – art. 465.

10. Bhadra, S. Progress in preparation, processing and applications of polyaniline / S. Bhadra, D. Khastgir, N.K. Singha, J.H. Lee // *Progress in Polymer Science*. –2009. – Vol. 34. – Iss. 8. – P. 783–810.

11. Roemer, M. Microactuators based on conducting polymers. / M. Roemer, T. Kurzenknabe, E. Oesterschulze, N. Nicoloso // *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. – 2002. – Vol.373. – Iss. 8. – P.754–757.

12. Steffens, C., Brezolin, A. N., & Steffens, J. Conducting Polymer-Based Cantilever Sensors for Detection Humidity / C. Steffens, A.N. Brezolin, J. Steffens // *Scanning* – 2018. – Article ID 4782685.

13. Rajesh, A. Recent progress in the development of nanostructured conducting polymers/nanocomposites for sensor applications / A. Rajesh, T. Ahuja, D. Kumar // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2009. – Vol. 136. – P. 275 – 286.

14. Lahav, M. Redox Activation of a Polyaniline–Coated Cantilever: An Electro–Driven Microdevice / M. Lahav, C. Durkan, R. Gabai, E. Katz, I. Willner, M.E. Welland // *Zuschriften*. – 2001. – V. 21. – P. 4219 – 4221.

15. Xie, J. Fabrication and characterization of solid state conducting polymer actuators / J. Xie, J.-M. Sansinena, J. Gao, H.-L. Wang // *Smart Structures and Materials 2004: Electroactive Polymer Actuators and Devices (EAPAD)*, edited by Yoseph Bar-Cohen, *Proceedings of SPIE*. – 2004. – Vol. 5385. – P. 406–412.

16. Wang, L. Graphene–based polyaniline nanocomposites: preparation, properties and applications / L. Wang, X. Lu, S. Lei, Y. Song // *J. Mater. Chem. A*. – 2014. – Vol. 2. – Iss. 13. – P. 4491–4509.

17. Stejskal, J. The formation of polyaniline and the nature of its structures / J. Stejskal, P. Kratochvil, A.D. Jenkins // *Polymer*. – 1996. – Vol. 37. –Iss. 2. – P. 367–369.

18. Bazito, F.F.C. On the stabilization of conducting pernigraniline salt by the synthesis and oxidation of polyaniline in hydrophobic ionic liquids / F.F.C.

Bazito, L.T. Silveira, R.M. Torresi, S.I.C. Toressi // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2008. – Vol. 10. – Iss 10. – P. 1457–1462.

19. Kaneko, M. Electrochemomechanical deformation in polyaniline and poly(o-methoxyaniline) / M. Kaneko, K. Kaneto // *Synthetic metals* – 1993. – Vol. 102. –P. 1350–1353.

20. Kaneto, K. Contribution of Conformational Change of Polymer Structure to Electrochemomechanical Deformation Based on Polyaniline / K. Kaneto, M. Kaneko // *Applied Biochemistry and Biotechnology*. – 2001. – Vol. 96. – P.13–23.

21. Lizarraga, L. Quasi-Equilibrium Volume Changes of Polyaniline Films upon Redox Switching. Formal Potential Distribution and Configurational Modeling / L. Lizarraga, E.M. Andrade, M.I. Florit, F.V. Molina // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2005. – Vol.109. – Iss. 40. – P. 18815–18821.

22. Vachon, D. Polyaniline is poly-para-phenyleneamineimine: proof of structure by synthesis / D. Vachon, R.O. Angus, F.L. Lu, M. Nowak, Z.X. Liu, H. Shaffer, F. Wudl, A.J. Heeger // *Synthetic Metals*. – 1987. – Vol. 18. – Iss. 1–3. – P. 297–302.

23. Wudl, F. Poly-p-phenyleneamineimine: synthesis and comparison to polyaniline / F. Wudl, R.O. Angus, F.L. Lu, P.M. Allemand, D. Vachon, M. Nowak, Z.X. Liu, H. Shaffer, A.J. Heeger // *Journal of the American Chemical Society*. – 1987. – Vol. 109. – Iss. 12. – P. 3677–3684.

24. Lux, F. Properties of electronically conductive polyaniline: a comparison between well-known literature data and some recent experimental findings / F. Lux // *Polymer*. – 1994. – Vol. 35. – Iss. 14. – P. 2915–2936.

25. Sapurina, I. Y. Oxidative Polymerization of Aniline: Molecular Synthesis of Polyaniline and the Formation of Supramolecular Structures. / I. Y Sapurina., M. A. Shishov // *New Polymers for Special Applications*. Ed. By Ailton De Souza Gomes. IntechOpen, 2012. – P. 251-312.

26. Salaneck, W.R. A two-dimensional-surface 'state diagram' for polyaniline / W.R. Salaneck, I. Lundstrom, W.S. Huang, A.G. Macdiarmid // *Synthetic Metals*. – 1986. – Vol. 13. – Iss. 4. – P. 291–297.
27. Chandrakanthi, N. Thermal stability of polyaniline / N. Chandrakanthi, M.A. Careem // *Polymer Bulletin*. – 2000. – Vol. 44. – Iss. 1. – P. 101–108.
28. Prokes, J. Polyaniline prepared in the presence of various acids: 2. Thermal stability of conductivity / J. Prokes, J. Stejskal // *Polymer degradation and Stability*. – 2004. – Vol. 86. – Iss. 1. – P. 187–195.
29. Stejskal, J. Polyaniline dispersions. / J. Stejskal, M. Spirkova, A. Riede, M. Helmstedt, P. Mokreva, J. Prokes // *Polymer*. – 1999. – Vol. 40. – P. 2487–2492.
30. Song, E. Conducting Polyaniline Nanowire and Its Applications in Chemiresistive Sensing / E. Song, J.-W. Choi // *Nanomaterials*. – 2013. – Vol. 3. Iss. 3. – P.498–523.
31. Cattarin, S. Electrosynthesis and properties of ring-substituted polyanilines / S. Cattarin, L. Doubova, G. Mengoli, G. Zotti // *Electrochimica acta*. – 1988. – Vol. 33. – Iss. 8. – P. 1077–1084.
32. Genies, E.M. Cyclic voltammetry of polyaniline: interpretation of the middle peak / E.M. Genies, M. Lapkowski, J.F. Penneau // *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*. – 1988. – V. 249. – Iss. 1–2. – P. 97–107.
33. Pruneanu, S. Characterization of polyaniline by cyclic voltammetry and UV–Vis absorption spectroscopy / S. Pruneanu, E. Veress, I. Marian, L. Oniciu // *Journal of Materials Science*. – 1999. – V. 34. – Iss. 11. – P. 2733–2739.
34. O'Connell, P.J. Development of an amperometric l-ascorbic acid (Vitamin C) sensor based on electropolymerised aniline for pharmaceutical and food analysis / P.J. O'Connell, C. Gormally, M. Pravda, G.G. Guilbault // *Anal. Chim. Acta*. – 2001. – V. 431. – Iss. 2. – P. 239–247.
35. Xavier, M.G. Synthesis of nanoparticles and nanofibers of polyaniline by potentiodynamic electrochemical polymerization / M.G. Xavier, E.C. Venancio,

E.C. Pereira, F.L. Leite, E.R. Leite, A.G. MacDiarmid, L.H.C. Mattoss // *J. Nanosci. Nanotechnol.* – 2009. – V. 9. – № 3. – P. 2169–2172.

36. Stejskal, J. Polyaniline. Preparation of a conducting polymer (IUPAC Technical Report) / J. Stejskal, R.G. Gilbert // *Pure Appl. Chem.* – 2002. – V. 74. – № 5. – P. 857–867.

37. Armes, S.P. Optimum reaction conditions for the polymerization of aniline in aqueous solution by ammonium persulphate / S.P. Armes, J.F. Miller // *Synthetic Metals.* – 1988. – Vol. 22. – Iss. 4. – P. 385–393.

38. Cao, Y. Influence of chemical polymerization conditions on the properties of polyaniline / Y. Cao, A. Andreatta, A.J. Heeger, P. Smith // *Polymer.* – 1989. – V. 30. – Iss. 12. – P. 2305–2311.

39. Sapurina, I.Y. The effect of pH on the oxidative polymerization of aniline and the morphology and properties of products / I.Y. Sapurina, J. Stejskal // *Russ. Chem. Rev.* – 2011. – V. 79. – № 12. – P. 1123–1143.

40. Abdiryim, T. Comparative studies of solid-state synthesized polyaniline doped with inorganic acids / T. Abdiryim, Z. Xiao-Gang, R. Jamal // *Mater. Chem. Phys.* – 2005. – V. 90. – № 2–3. – P. 367–372.

41. Venancio, E.C. The azanes: a class of material incorporating nano/micro self-assembled hollow spheres obtained by aqueous oxidative polymerization of aniline / E.C. Venancio, P.-C. Wang, A.G. MacDiarmid // *Synth. Met.* – 2006. – V. 156. – № 5–6. – P. 357–369.

42. Odian G. Principles of polymerization. 4th ed. // John Wiley & Sons, Inc. – 2004. – 812 p.

43. Отрохов, Г.В. Биокаталитический синтез электропроводящих полимеров и перспективы его использования / Г.В. Отрохов, О.В. Морозова, И.С. Васильева, Г.П. Шумакович, Е.А. Зайцева, М.Е. Хлупова, А.И. Ярополов // *Успехи биологической химии* – 2013. – Т. 52. – С. 355–386.

44. Zhuang, L. Simultaneous electrochemical – ESR – conductivity measurements of polyaniline / L. Zhuang, Q. Zhou, J. Lu // *Journal of Electroanalytical Chemistry.* – 2000. – Vol. 493. – P. 135–140.

45. Pron, A. The effect of the oxidation conditions on the chemical polymerization of polyaniline / A. Pron, F. Genoud, C. Menardo, M. Nechtschein // *Synthetic Metals*. – 1988. – V. 24. – Iss. 3. – P. 193–201.
46. Barbero, C. Novel synthetic methods to produce functionalized conducting polymers I. Polyanilines / C. Barbero, H.J. Salavagione, D.F. Acevedo, D.E. Grumelli, F. Garay, G.A. Planes, M.C. Miras // *Electrochimica Acta*. – 2004. – Vol. 49. – Iss. 22–23. – P. 3671–3686.
47. Tan, K.L. The effects of synthesis conditions on the characteristics and chemical structures of polyaniline: A comparative study / K.L. Tan, B.T.G. Tan, S.H. Khor, K.G. Neoh, E.T. Kang // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. – 1991. – Vol. 52. – Iss. 5. – P. 673–680.
48. Dhivya, C. Antimicrobial activities of nanostructured polyanilines doped with aromatic nitro compounds / C. Dhivya, S. Vandarkuzhali, N. Radha. // *Arabian journal of chemistry*. – 2013. – Vol. 12. – P.1–14.
49. Ohira, M. RAMAN and infrared spectra of polyaniline / M. Ohira, T. Sakai, M. Takeuchi, Y. Kobayashi. // *Synthetic metals*. – 1987. – Vol. 18. – P.347–352.
50. Mu, S. Energy density and IR spectra of polyaniline synthesized electrochemically in the solutions of strong acids / S. Mu, J. Kan. // *Synthetic metals*. – 1998. – Vol. 98. – P.51–55.
51. Trchova, M. Polyaniline: The infrared spectroscopy of conducting polymer nanotubes (IUPAC Technical Report) / M. Trchova, J. Stejskal // *Pure and Applied Chemistry*. – 2011. – Vol. 83. No. 10. – P.1803–1817.
52. Tokarsky, J. The IR and RAMAN spectra of polyaniline adsorbed on the glass surface; comparison of experimental, empirical force field, and quantum chemical results / J. Tokarsky, M. Maxiner, P. Peikertova, L. Kulhankova, J.V. Burda. // *European polymer journal*. – 2014. – Vol. 57. – P.47–57.
53. Singu, B.S. Benzoyl peroxide oxidation route to nano form polyaniline salt containing dual dopants for pseudocapacitor / B.S. Singu, P. Srinivasan, S. Pabba. // *Journal of the electrochemical society*. – 2012. – Vol. 159. – P. A6–A13.

54. Tang, J. Infrared spectra of soluble polyaniline / J. Tang, X. Jing, B. Wang, F. Wang. // *Synthetic metals*. – 1988. – Vol. 24. – P.231–238.
55. Mishra, A.K. A Comparative Ab Initio and DFT Study of Polyaniline Leucoemeraldine Base and Its Oligomers / A. K., Mishra, P. Tandon // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2009. – Vol. 113. – Iss. 44. – P. 14629–14639.
56. Canales, M. Modeling of Amorphous Polyaniline Emeraldine Base / M. Canales, C. Alemán // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2010. – Vol. 114. – Iss. 30. – P. 9771–9777.
57. Chen, Y. Polyaniline and CN-functionalized polyaniline as organic cathodes for lithium and sodium ion batteries: a combined molecular dynamics and density functional tight binding study in solid state. / Y. Chen, J. Lüder, M.-F. Ng, M. Sullivan, S. Manzhos // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2018. – Vol. 20. – Iss.1. – P. 232–237.
58. Scotland, K.M. DFT modeling of polyaniline: a computational investigation into the structure and band gap of polyaniline / Kevin M. Scotland, Oliver K.L. Strong, J. Mark Parnis, and Andrew J. Vreugdenhil. // *Can. J. Chem.* – 2022. – Vol. 100. – P. 162–167.
59. Ullah, H. DFT Study of Polyaniline NH₃, CO₂, and CO Gas Sensors: Comparison with Recent Experimental Data. / H. Ullah, A.-H. A. Shah, S. Bilal, K. Ayub, // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2013. – Vol. 117. – Iss. 45. – P. 23701–23711.
60. Oliveira, G.P. Polyaniline-based gas sensors: DFT study on the effect of side groups / G.P. Oliveira, B.H. Barboza, A. Batagin-Neto // *Computational and Theoretical Chemistry*. – 2022. – Vol. 1207. – 113526.
61. Lu, W.K. Corrosion protection of mild steel by coatings containing polyaniline / W.K. Lu, R.L. Elsenbaumer, B. Wessling // *Synthetic Metals*. –1995. – Vol. 71. – Iss. 1–3. – P. 2163–2166.
62. MacDiarmid, A.G. Polyaniline: Electrochemistry and application to rechargeable batteries / A.G. MacDiarmid, L.S. Yang, W.S. Huang, B.D. Humphrey // *Synthetic Metals*. –1987. – V. 18. – P. 393.

63. Ahuja, T. Biomolecular immobilization on conducting polymers for biosensing applications / T. Ahuja, I.A. Mir, D. Kumar, A. Rajesh // *Biomaterials*. – 2007. – Vol. 28. – Iss. 5. – P. 791–805.
64. Bai, H. Gas sensors based on conducting polymers / H. Bai, G. Shi // *Sensors*. – 2007. – Vol. 7. – P. 267–307.
65. Fan, Y. Graphene–polyaniline composite film modified electrode for voltammetric determination of 4–aminophenol / Y. Fan, J. H. Liu, C.P. Yang M. Yu, P. Liu // *Sensors & Actuators: B. Chemical*. – 2011. – Vol. 157. – Iss. 2. – P. 669–674.
66. Shim, G.H. Inkjet–printed electrochromic devices utilizing polyaniline–silica and poly(3,4–ethylenedioxythiophene)–silica colloidal composite particles / G.H. Shim, M.G. Han, J.C. Sharp–Norton, S.E. Creager, S.H. Foulger // *Journal of Materials Chemistry*. – 2008. – Vol. 18. – Iss. 5. – P. 594.
67. Арсентьев, М.Ю. Синтез и физико–химические свойства электродных и электролитных нанокompозитов для суперконденсаторов. / М.Ю. Арсентьев, П.А. Тихонов, М.В. Калинина, И.Н. Цветкова, О.А. Шилова // *Физика и химия стекла*. – 2012. – Т. 38. – № 5. – С. 653 – 664.
68. Dinari, M. Dye–sensitized solar cells based on nanocomposite of polyaniline/graphene quantum dots / M. DInari, M.M. Momeni, M. Goudarzirad // *Journal of Material Science*. – 2016. – Vol. 51. – P.2964–2971.
69. Karami, H. A new design for dry polyaniline rechargeable batteries / H. Karami, M.F. Mousavi, M. Shamsipur // *Journal of Power Sources*. – 2003. – V.117. – Iss.1-2. – P. 255–259.
70. Marsman, A.W. Doped polyaniline polymer fuses: Electrically programmable read–only–memory elements / A.W. Marsman, C.M. Hart, G.H. Gelinck, T.C.T. Geuns, D.M. de Leeuw // *Journal of materials research*. – 2004. – Vol. 19. – Iss. 7. – P. 2057–2060.
71. Mazzara, F. PANI-Based Wearable Electrochemical Sensor for pH Sweat Monitoring / F. Mazzara, B. Patella, C. D’Agostino, M.G. Bruno, S. Carbone, F. Lopresti, R. Inguanta, // *Chemosensors*. – 2021. – Vol. 9. – Iss. 7. – P. 169.

72. Shishkanova, T.V. Ion-selective electrodes: polyaniline modification and anion recognition. / T.V. Shishkanova, I. Sapurina, J. Stejskal, V. Kral', R. Volf // *Analytica Chimica Acta*. – 2005. – Vol. 553. – Iss. 1-2. – P. 160–168.
73. Li, Y. Flexible pH sensor based on a conductive PANI membrane for pH monitoring / Y. Li, Y. Mao, C. Xiao, X. Xu, X. Li // *RSC Advances*. – 2020. – Vol. 10. – Iss.1. – P. 21–28.
74. Nie, Q. Ammonia gas sensors based on In₂O₃/PANI hetero-nanofibers operating at room temperature / Q. Nie, Z. Pang, H. Lu, Y. Cai, Q. Wei // *Beilstein Journal of Nanotechnology*. – 2016. – Vol. 7. – P. 1312–1321.
75. Tian, Z. Recent progress in the preparation of polyaniline nanostructures and their applications in anticorrosive coatings / Z. Tian, H. Yu, L. Wang, M. Saleem, F. Ren, P. Ren, L. Huang // *RSC Advances*. – 2014. – Vol.4. – Iss.54. – P. 28195.
76. Sarikaya, S. Athermal artificial muscles with drastically improved work capacity from pH-Responsive coiled polymer fibers / S. Sarikaya, F. Gardea, J.T. Auletta, J. Kavosi, A. Langrock, D.M. Mackie, M. Naraghi // *Sensors and Actuators B: Chemical*. -2021. -Vol.335.
77. Ahir, S. V. Photomechanical actuation in polymer–nanotube composites / S.V. Ahir, E.M. Terentjev // *Nature Materials*. - 2005. – Vol.4. - Iss.6. - P.491–495.
78. Cheng, H. Graphene Fibers with Predetermined Deformation as Moisture-Triggered Actuators and Robots / H. Cheng, J. Liu, Y. Zhao, C. Hu, Z. Zhang, N. Chen, L. Qu // *Angewandte Chemie International Edition*. -2013. - Vol.52. - Iss.40. – P.10482–10486.
79. Uh, K. An Electrolyte-Free Conducting Polymer Actuator that Displays Electrothermal Bending and Flapping Wing Motions under a Magnetic Field / K. Uh, B. Yoon, C.W. Lee, J.-M. Kim // *ACS Applied Materials & Interfaces*. - 2016. - Vol.8. - Iss.2. - P.1289–1296.
80. Smela, E. Conjugated Polymer Actuators for Biomedical Applications // *Advanced Materials*. -2003. -Vol.15. -Iss.6. -P.481–494.

81. Smela, E. Polyaniline actuators Part 1. PANI(AMPS) in HCl / E. Smela, W. Lu, B.R. Mattes // *Synthetic metals*. – 2005. – Vol. 151. – P.25–42.
82. Smela, E. Polyaniline actuators Part 2. PANI(AMPS) in methanesulfonic acid / E. Smela, B.R. Mattes // *Synthetic metals*. –2005. – Vol. 151. P.43–48.
83. Gao, J. Polyaniline Chemical actuators / H–L. Wang, J–M. Sansinena, J. Gao // *Chemistry of materials* – 2003. – Vol. 15. – P. 2411–2418
84. Garcia-Gallegos, J.C. The effect of carbon nanofillers on the performance of electromechanical polyaniline-based composite actuators / J.C. Garcia-Gallegos, I. Martin-Gullon, J.A. Conesa, Y.I. Vega-Cantu, F.J. Rodriguez // *Nanotechnology*. -2016 -Vol. 27.
85. Deshpande, S. Actuation behavioral studies on Polyaniline-Cellophane based electroactive paper / S. Deshpande, J. Kim, C. Song, Q. Li // *Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering*. - 2005. -Vol. 5759. -P. 431-438
86. Kim, S. Preparation and Self-Assembly of Polyaniline Nanorods and Their Application as Electroactive Actuators / S. Kim, K.W. Oh, J. Choi // *Journal of Applied Polymer Science*. -2010. -Vol.116. -P.2601-2609.
87. Jaah, D. Contribution of Electrostriction in Polyurethane/Polyaniline Blends / D. Jaah, C. Putson, N. Muensit // *Advanced Materials Research*. -2014. -Vol.1025-1026. -P.697-702.
88. Mehraeen, S. Investigation of electrochemical actuation by polyaniline nanofibers / S. Mehraeen, S.A. Gursel, M. Papila, F.C. Cebeci // *Smart Materials and Structures*. -2017. -Vol.26. -Iss.9.
89. Wang, H. S. High-Performance Electroactive Polymer Actuators Based on Ultrathick Ionic Polymer–Metal Composites with Nanodispersed Metal Electrodes / H.S. Wang, J. Cho, D.S. Song, J.H. Jang, J.Y. Jho, J.H. Park // *ACS Applied Materials & Interfaces*. -2017. -Vol.9. -Iss.26. -P.21998–22005.

90. Molberg, M. High Breakdown Field Dielectric Elastomer Actuators Using Encapsulated Polyaniline as High Dielectric Constant Filler / M. Molberg, D. Crespy, P. Rupper, F. Nuesch, J.-A. Manson, C. Lowe, D. Opris // *Advanced Functional Materials*. -2010. -Vol.20. -P.3280 - 3291.
91. Duan, L. A Dielectric Elastomer Actuator That Can Self-Heal Integrally / L. Duan, J.-C. Lai, C.-H. Li, J.-L. Zuo // *ACS Applied Materials & Interfaces*. - 2020. -Vol.12. -Iss.39. -P.44137–44146.
92. Golmohammadi, M. Polyaniline-modified Montmorillonite Nanocomposite as an Actuator. / M. Golmohammadi, M. Kokabi, A. A. Entezami // *e-Polymers*. – 2007. – Vol. 7. – Iss.1. – No 12.
93. Gendron, D. Conducting Polymer Based Ionic Polymer Metal Composite Actuators / D. Gendron // In: *Ionic Polymer Metal Composites for Sensors and Actuators*. Engineering Materials. Springer, Cham., 2019. – P. 35–52.
94. Yan, H. All–solid actuator consisting of polyaniline film and solid polymer electrolyte / H. Yan, K. Tomizawa, H. Ohno, N. Toshima. // *Macromolecular materials and engineering*. – 2003. – Vol. 288. – P.578–584.
95. Luqman, M. A Convenient and Simple Ionic Polymer-Metal Composite (IPMC) Actuator Based on a Platinum-Coated Sulfonated Poly(ether ether ketone)– Polyaniline Composite Membrane / M. Luqman, H.M. Shaikh, A. Anis, S.M. Al-Zahrani, M.A. Alam // *Polymers*. – 2022. – Vol.14. – Iss.4. – P.668.
96. Khan, A. Soft actuator based on Kraton with GO/Ag/Pani composite electrodes for robotic applications / A. Khan, R.K. Jain, P. Banerjee, A.M. Inamuddin Asiri // *Mater. Res. Express*. – 2017. – Vol.4. – Iss. 11. – P. 115701.
97. D'Aprano, G. Steric and electronic effects in methyl and methoxy substituted polyanilines / M. Leclerc, G. Zotti // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. – 1993. – V. 351. – №. 1–2. – P. 145–158.
98. D'Aprano, G. Synthesis and characterization of polyaniline derivatives: poly (2–alkoxyanilines) and poly (2, 5–dialkoxyanilines) / M. Leclerc, G. Zotti, G. Schiavon // *Chemistry of materials*. – 1995. – V. 7. – №. 1. – P. 33–42.

99. Kulkarni, M.V. Comparative studies of chemically synthesized polyaniline and poly(o-toluidine) doped with p-toluene sulphonic acid / M. V. Kulkarni, A. K. Viswanath // *European Polymer Journal*. – 2004. – Vol. 40. – Iss.2. – P. 379–384.

100. Zhang, J. Preparation, Characterization and Corrosion Evaluation of Poly(o-toluidine), Poly(m-Toluidine), and Poly(p-Toluidine) Blended with Waterborne Polyurethane / J. Zhang, Y. Li, S Zhang // *JOM*. – 2018. – Vol.70. – P. 2660–2666.

101. Hu, C. Fabrication of Poly(o/m-Toluidine)–SiC/Zinc Bilayer Coatings and Evaluation of Their Corrosion Resistances / C. Hu, Y. Li, J. Zhang, W. Huang // *Coatings*. – 2018. – Vol. 8. – Iss. 5. – P. 180.

102. Andriianova, A. N. Effect of structural factors on the physicochemical properties of functionalized polyanilines / A. N. Andriianova, Y. N. Biglova, A. G. Mustafin // *RSC Advances*. – 2020. – Vol. 10. – Iss.13. – P. 7468–7491.

103. Jadoun, S. A short review on the synthesis, characterization, and application studies of poly(1-naphthylamine): a seldom explored polyaniline derivative. / S. Jadoun, A. Verma, S.M. Ashraf, U. Riaz // *Colloid and Polymer Science*. – 2017. – Vol. 295. – (9), 1443–1453.

104. Riaz, U. Effect of Dopant on the Nanostructured Morphology of Poly (1-naphthylamine) Synthesized by Template Free Method / U. Riaz, S. Ahmad, S.M. Ashraf // *Nanoscale Research Letters*. – 2007. – Vol. 3. – Iss. 1. – P. 45–48.

105. MS Maestro Schrödinger URL:
<https://www.schrodinger.com/products/ms-maestro>

106. MS Jaguar Schrödinger URL:
<https://www.schrodinger.com/products/ms-jaguar>

107. Baughman, R. H. The structure of a novel polymeric metal: Acceptor-doped polyaniline. / R.H. Baughman, J.F. Wolf, H. Eckhardt, L.W. Shacklette // *Synthetic Metals*. – 1988. – Vol. 25. – Iss. 2. –P.121–137.

108. Ginder, J.M. Role of ring torsion angle in polyaniline: Electronic structure and defect states. // *Physical Review B*. – 1990. – Vol. 41. – Iss. 15. – P.10674–10685.

109. Masters, J. G. Thermochromism in the insulating forms of polyaniline: Role of ring-torsional conformation. / J.G. Masters, J.M. Ginder, A.G. MacDiarmid, A.J. Epstein // *The Journal of Chemical Physics*. – 1992. – Vol.96. – Iss. 6. – P.4768–4778.

110. Gao, Y.–L. Reduction of ring–torsion angles and band gap of polyaniline under high pressure // *Synthetic Metals*. – 2009. – Vol. 159. – Iss. 14. – P. 1450–1453.

111. Lu, C. OPLS4: Improving Force Field Accuracy on Challenging Regimes of Chemical Space. / C. Lu, C. Wu, D. Ghoreishi, W. Chen, L. Wang, W. Damn, E.D. Harder // *Journal of Chemical Theory and Computation*. – 2021. – Vol.17. – Iss. 7. – P.4291–4300.

112. Stewart, J. J. P. Optimization of parameters for semiempirical methods VI: more modifications to the NDDO approximations and re–optimization of parameters. // *Journal of Molecular Modeling*. – 2012. – Vol.19. – Iss. 1. –P.1–32.

113. Goerigk, L. A look at the density functional theory zoo with the advanced GMTKN55 database for general main group thermochemistry, kinetics and noncovalent interactions. / L. Goerigk, A. Hansen, C. Bauer, S. Ehrlich, A. Najibi, S. Grimme // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2017. – Vol.19. Iss. 48. – P.32184–32215.

114. Alves, W. F. Thermo–analyses of polyaniline and its derivatives. / W.F. Alves, E.C. Venancio, F.L. Leite, D.H.F. Kanda, L.F. Malmonge, J.A. Malmonge, L.H.C. Mattoso // *Thermochimica Acta*. – 2010. – Vol.502. – Iss.1–2. – P.43–46.

115. Сапурина, И. Ю. Влияние рН на окислительную полимеризацию анилина, морфологию и свойства продуктов / И. Ю. Сапурина, Я. Стейскал // *Успехи химии*. – 2010. – Т. 79. – № 12. – С. 1218–1239.

116. Wan, H. Controlling the pKa for Protonic Doping of Polyaniline by Non–covalent Complexation. / H. Wan, S.C. Yang // *MRS Proceedings*, 965. MRS

Online Proceedings Library (OPL). Symposium S – Organic Electronics – Materials, Devices and Applications. – 2006. – Vol.965.0965–S12–23.

117. Asturias, G.E. The oxidation state of “emeraldine” base / G.E. Asturias, A.G. VacDiarmid, R.P. McCall, A.J. Epstein // *Synthetic Metals*. – 1989. – Vol. 29. – Iss. 1. – P. 157–162.

118. Çolak, N. Doping of chemically synthesized polyaniline / N. Çolak, B. B. Sokmen // *Designed Monomers and Polymers*. – 2000. – Vol.3. – Iss.2. – P.181–189.

119. Jayakannan, M. Structural effects of dopants and polymerization methodologies on the solid–state ordering and morphology of polyaniline. // *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*. – 2005. – Vol.43. – Iss.11. – P.1321–1331.

120. Ingle, R.V. Polyaniline Doped with Protonic Acids: Optical and Morphological Studies / R.V. Ingle, Sh. F. Shaikh, P. K. Bhujbal, H. M. Pathan, V. A. Tabhane // *ES Mater. Manuf.* – 2020. – Vol. 8. – P. 54–59.

121. Huang, J. Polyaniline doped with different sulfonic acids by in situ doping polymerization. // *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. – 1999. – Vol.37. – Iss. 9. – P.1277–1284.

122. Zhu, C. Dopant dimension influence on polyaniline film structure / C. Zhu, C. Wang, L. Yang, C. Bai, F. Wang // *Appl. Phys. A*. – 1999. – Vol.68. – P.435–438.

123. Sinha, S. Effect of dopant type on the properties of polyaniline // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2009. – Vol.112. – Iss.5. – P.3135–3140.

124. Yang, L. Effect of Dopants on Microstructure and Properties of Polyaniline and Polypyrrole. *Advanced Materials Research*. – 2011. – Vol.328–330. –P.1576–1579.

125. Faisal, A.H. Effects of Dopant Ions on the Properties of Polyaniline Conducting Polymer. / A.H. Faisal, I.H. Khalil, K.A. Fadhil, M.M. Qasim // *Oriental Journal of Chemistry*. – 2018. – Vol.34. – Iss.5. – P.2525–2533.

126. Hatchett, D.W. Acid Doping of Polyaniline: Spectroscopic and Electrochemical Studies. / D.W. Hatchett, M. Josowicz, J. Janata // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 1999. – Vol. 103. – Iss.50. – P.10992–10998.
127. Kuo, C.-W. Polyaniline Doped with Various Inorganic Acids and Polymeric Acids as Platinum Catalyst Support for Methanol Electro-oxidation / C.-W. Kuo, P.-L. Kuo, K.-S. Ho, T.-H. Hsieh, S.-J. Chen, T.-Y. Huang // *Journal of the Chinese Chemical Society*. – 2012. – Vol. 59. – Iss.10. – P.1294–1302.
128. Дей, К. Теоретическая неорганическая химия. – 3-е изд. / К. Дей, Д. Селбин // М.: Химия, 1976. – 568 с.
129. Grabowski S.J. Understanding Hydrogen Bonds: Theoretical and Experimental Views // *Royal Society of Chemistry*. 2020. – 472 p.
130. Gomes, E.C. Chemical Polymerization of Aniline in Hydrochloric Acid (HCl) and Formic Acid (HCOOH) Media. Differences Between the Two Synthesized Polyanilines / E. C. Gomes, M. A. S. Oliveira // *American Journal of Polymer Science*. – 2012. – Vol.2. – Iss.2. – P.5–13.
131. Melad, O. Studies on the Effect of Doping Agent on the Structure of Polyaniline / O. Melad, M. Jarur // *Chemistry and Chemical Technology*. – 2016. – Vol.10. – Iss.1. – P. 41-44.

**СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ АВТОРОМ
ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ**

**Статьи в журналах, индексируемых в Web of Science / Scopus и/или
входящих в список ВАК**

1. Рясенский С.С., Крылов А.А. Электрохимический актуатор // Вестник Тверского гос. университета. Серия: Химия. 2013. № 15. С. 9–13.
2. Рясенский С.С., Крылов А.А., Андреева Г.И. Потенциометрический сенсор на ион меди // Вестник Тверского гос. университета. Серия: Химия. 2013. № 15. С. 14–17.
3. Рясенский С.С., Крылов А.А., Феофанова М.А., Баранова Н.В. Влияние рН на актуаторные свойства полианилиновой плёнки // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. 2015. Т. 57. №. 4. С. 295–300.
4. Рясенский С.С., Крылов А.А., Петрова А.А. Влияние озона на полианилин // Вестник Тверского гос. университета. Серия: Химия. 2016. № 4. С. 14–18.
5. Крылов А.А., Рясенский С.С. Электрохимический отклик полианилинового актуатора, допированного различными неорганическими анионами // Вестник Тверского гос. университета. Серия: Химия. 2017. № 4. С. 130–134.
6. Крылов А.А., Рясенский С.С., Феофанова М.А., Баранова Н.В. Электрохимический отклик полианилинового актуатора, допированного различными органическими анионами // Вестник Тверского гос. университета. Серия: Химия. 2018. № 4. С. 208–212.
7. Крылов А.А., Алексеев В.Г. Влияние допирующих анионов и рН среды на электромеханические свойства плёнок поли-о-толуидина и поли- α -нафтиламина // Вестник Тверского гос. университета. Серия: Химия. 2020. № 2. С. 24–31.

8. Крылов А.А., Иванова А.И., Алексеев В.Г., Феофанова М.А., Баранова Н.В. Изменение структуры поверхности плёнок полупроводниковых полимеров в процессе обратимого окисления-восстановления // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. 2021. Вып. 13. С. 228–234.
9. Крылов А.А., Алексеев В.Г., Феофанова М.А. Компьютерное моделирование структуры молекулы дифенилциклогексадиендиимина // Вестник Тверского гос. университета. Серия: Химия. 2022. № 4. С. 56–61.

Патент

1. Патент на полезную модель № 153530 U1 Российская Федерация, МПК В81В 3/00. Электрохимический актуатор № 2014153082/28 : заявл. 26.12.2014 : опубл. 27.07.2015 / С. С. Рясенский, М. А. Феофанова, А. А. Крылов.

Статьи в других научных журналах и материалы конференций

1. Крылов А.А. Полианилиновый сенсор на озон с непосредственным отсчётом // Материалы Международного молодёжного научного форума «Ломоносов-2016». Секция «Инновации в химии: достижения и перспективы». Подсекция «Аналитическая химия» / Отв. ред. И.А. Алешковский, А.В. Андриянов, Е.А. Антипов. [Электронный ресурс] — М.: МАКС Пресс, 2016. — 1 электрон. опт. диск (DVD-ROM); 12 см.
2. Крылов А.А. Влияние допирующих анионов на электромеханические свойства полианилина // VIII научная конференция молодых ученых «Инновации в химии: достижения и перспективы – 2017», Москва, 10–14 апреля 2017 г. Сб. материалов. – СМ.: Издательство «Перо», 2017. – С. 748.

3. Крылов А.А. Влияние допирующих анионов на электромеханические свойства полианилина // Международный симпозиум «Перспективные материалы и технологии», Беларусь, Витебск, 22–26 мая 2017 г. Сб. материалов. – Витебск: УО «ВГТУ», 2017. Часть 2. – С. 262-263.
4. Крылов А.А. Компьютерное моделирование структуры и кислотно-основных свойств полианилина в разных степенях окисленности // XXVI Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов – 2019», секция «Химия», Москва, 8–12 апреля 2019 г. Сб. материалов. – М.: Издательство «Перо», 2019. – С. 804.
5. Крылов А.А., Рясенский С.С., Алексеев В.Г. Компьютерное моделирование структуры и кислотно-основных свойств различных форм полианилина // VII Всероссийская научная конференция (с международным участием) и IV Всероссийская школа молодых учёных «Физикохимия полимеров и процессов их переработки», Иваново, 16–20 сентября 2019 г. Сб. материалов конференции. – Иваново: Ивановский издательский дом, 2019. – С.120–121.
6. Крылов А.А. Компьютерное моделирование структуры и кислотно-основных свойств полианилина в разных формах // VI Всероссийская конференция с международным участием «Техническая химия. От теории к практике». Пермь, 21–23 мая 2019 г. Сб. тезисов. – Пермь: Институт технической химии УрО РАН – Филиал ПФИЦ УрО РАН, 2019. – С. 42.
7. Крылов А.А. Изучение влияния рН среды на геометрию плёнки поли- α -нафтиламина // Всероссийская научно-техническая конференция молодых учёных в рамках Каргинских чтений, Тверь, 26–27 марта 2020 г. Сб. тезисов. – Тверь: Тверской гос. университет, 2020. – С. 66.
8. Крылов А.А. Потенциометрический сенсор с непосредственным отсчётом на основе поли-1-нафтиламина // Всероссийская научно-техническая конференция молодых учёных в рамках Каргинских чтений, Тверь, 1–2 апреля 2021 г. Сб. тезисов. – Тверь: Тверской гос. университет, 2021. – С. 86.

9. Феофанова М.А., Радин А.С., Крылов А.А. Сенсор для измерения концентрации сероводорода в воде на основе плёнки полианилина, модифицированной фосфорновольфрамовой кислотой Кегина // V Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых, Донецк, 18–20 мая 2021 г. Сб. тезисов. – Донецк: Донецкий национальный университет, 2021. – С. 45.
10. Крылов А.А., Алексеев В.Г., Феофанова М.А. DFT расчёт торсионного угла в молекуле дифенила: выбор функционала и базиса // XXXIII Международный симпозиум «Современная химическая физика», Туапсе, 24 сентября – 4 октября 2021 г. Сб. тезисов. – М.: Изд-во «Доблесть», 2021. – С. 254.