

На правах рукописи

И. Меньшикова

МЕНЬШИКОВА ИРИНА ПЕТРОВНА

**КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ
ПОЛИАШИЛИНА И ПОЛИАМИДНЫХ МАТРИЦ,
ИХ СТРУКТУРА И СВОЙСТВА**

02.00.06 – высокомолекулярные соединения, химические науки

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва 2009


Работа выполнена в лаборатории полиэлектролитов и биополимеров кафедры высокомолекулярных соединений химического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова.

Научный руководитель:	доктор химических наук Сергеев Владимир Глебович
Официальные оппоненты:	член-корреспондент РАН, доктор химических наук, профессор Музафаров Азиз Мансурович доктор химических наук, профессор Паписов Иван Михайлович
Ведущая организация:	Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук

Защита диссертации состоится 23 декабря 2009 г. в 14 часов на заседании диссертационного совета Д 501.001.60 по химическим наукам при Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова по адресу: 119991, Москва, Ленинские горы, МГУ имени М.В. Ломоносова, д.1, стр. 3, химический факультет, лабораторный корпус «А», кафедра высокомолекулярных соединений, ауд. 501.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке химического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова.

Автореферат разослан «23» ноября 2009 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета, к.х.н.  Долгова А.А.

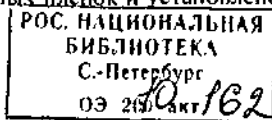
2010А
4042

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Интерес к исследованиям электропроводящих полимеров во многом обусловлен возможностью их применения в различных областях науки и техники. Важнейшим представителем этого класса полимеров является полианилин (ПАНИ), который может быть легко получен путем относительно несложного химического синтеза. Однако существенным недостатком ПАНИ является трудность его переработки из-за неплавкости и нерастворимости в большинстве органических и неорганических растворителей. В последнее время интенсивно развиваются исследования по разработке методов получения композиционных систем, которые позволяют совместить уникальные свойства ПАНИ со свойствами полимерной матрицы, обеспечивающей необходимые механические и прочностные характеристики. В качестве полимерной матрицы обычно используют различные гибкоцепные полимеры – полиэтилен, полипропилен и т.д. Однако низкая адгезия ПАНИ к этим полимерам затрудняет получение устойчивых и однородных полимерных композитов. Использование полимерных матриц, способных к взаимодействию с полианилином, позволит повысить эксплуатационные характеристики композиционного материала. Поэтому особый интерес представляет изучение матричной полимеризации анилина на полимерных поверхностях, способных образовывать водородные связи (например, нейлон-6), а также свойств образующихся материалов.

Цель работы состояла в разработке методики получения электропроводящих композиционных материалов путем матричной полимеризации анилина на поверхности нейлона-6 и исследовании физико-химических свойств композитов, а также в изучении возможности их использования для потенциометрического определения синтетических и природных полианионов в растворе.

Научная новизна. В работе впервые продемонстрировано влияние структуры нейлоновой матрицы на морфологию и реакционные свойства образующихся полианилин-содержащих композиционных материалов. Установлено, что полианилин в композиционном материале образуется в виде частиц сферической формы, размер которых определяется pH среды, а также структурой поверхности нейлоновой матрицы. Впервые показана возможность контроля реакционной способности полианилина путем изменения дисперсности его частиц. Разработаны методы ковалентной иммобилизации олигонуклеотидов на поверхности композиционных пленок и установлено, что



такие мультислойные пленки могут быть использованы для потенциометрического определения комплементарных олигонуклеотидов в растворе.

Практическая значимость работы. Полученные в работе результаты представляют интерес для понимания процессов матричной полимеризации ионизирующихся мономеров на полимерных подложках и могут являться основой при создании полимерных систем для различных технологических применений. Индикаторные электроды на основе композиционного материала полианилин-пайлон-6 могут найти применение в исследовательской лабораторной практике для определения синтетических полианионов в растворе, создания мультислоев, а также при изучении вторичной структуры олигонуклеотидов и процессов их гибридизации.

Личный вклад автора. Автору принадлежит решающая роль на всех этапах исследования - от постановки задачи, планирования и проведения экспериментов до обсуждения и литературного оформления полученных результатов.

Апробация работы. Результаты работы были доложены на международной конференции «Европейский полимерный конгресс 2005» (Москва, 2005), международной конференции аспирантов и студентов «Ломоносов-2007» (Москва, 2007), XIV и XV Всероссийских конференциях «Структура и динамика молекулярных систем» (Яльчик, Россия, 2007, 2008), IV Всероссийской Каргинской конференции «Наука о полимерах 21-му веку» (Москва, 2007), международной конференции "Полимерные материалы Р2008" (Халле, Германия, 2008), 6-ом международном симпозиуме «Молекулярный порядок и подвижность в полимерных системах» (Санкт-Петербург, 2008), VI открытой украинской конференции молодых ученых по высокомолекулярным соединениям „ВМС-2008“ (Киев, Украина, 2008).

Публикации. Основные результаты диссертации изложены в 15 печатных работах, включая 3 статьи в российских журналах, 1 статью в иностранном журнале, 4 статьи в периодическом сборнике и 7 тезисов докладов на российских и международных конференциях.

Объем и структура работы. Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения полученных результатов, выводов и списка литературы (157 наименований). Диссертация изложена на 162 страницах машинописного текста, содержит 41 рисунок и 5 таблиц.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В литературном обзоре рассмотрены особенности получения полианилина и композиционных материалов на его основе, проанализирована зависимость их свойств от условий синтеза и рассмотрены пути их возможного применения.

В экспериментальной части приведены характеристики использованных реагентов, методики получения и изучения свойств композиционных материалов на основе полианилина и пленок найлона-6 (ПАНИ-найлон-6), а также описаны физико-химические методы исследования.

В качестве полимерных матриц использовали пленки найлона-6 толщиной 90 мкм марки ПК-4 (массу каждой пленки определяли предварительно, отклонение масс пленок не превышало 0,002 г, размеры пленки составляли 1,5 см × 0,8 см).

Полимеризацию анилина проводили в течение 30 мин (25°C) при помещении насыщенных анилином пленок найлона-6 в раствор персульфата аммония (ПСА, $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л) в 1 моль/л HCl или в раствор анилина (0,17 моль/л) в 1 моль/л HCl, к которому постепенно добавляли водный раствор ПСА (0,2 моль/л) в 1 моль/л HCl (С(ПСА) : С(анилин) = 1,2 : 1). Часть матриц найлона-6 была модифицирована в результате гидротермической обработки при температуре 100°C в течение 30, 60, 90 и 120 мин.

Для определения присутствия одноцепочечных олигонуклеотидов в растворе, а также процесса их гибридизации использовали олигонуклеотиды фирмы Genemed Synthesis, Inc. (США) следующих последовательностей:

25-звенные олигонуклеотиды:

- 1) 5'-TGTGACAACATGACATCAATACTGA-3' (олигонуклеотид 1);
- 2) Олигонуклеотид последовательности, комплементарной олигонуклеотиду 1:
5'-TCAGTATTGATGTCATGTTGTCACA-3' (олигонуклеотид 2);

20-звенные олигонуклеотиды:

- 3) Олигонуклеотид, модифицированный с 5'-конца тиогруппой:
SH-(CH₂)₆-5'-TGTGACAACCACATCACTGT-3' (олигонуклеотид 3);
- 4) Олигонуклеотид последовательности, комплементарной олигонуклеотиду 3:
5'-ACAGTGATGTGGTTGTCACA-3' (олигонуклеотид 4);
- 5) Олигонуклеотид последовательности, некомплементарной олигонуклеотиду 3: 5'-CATTACGTCATGGTCTCAG-3' (олигонуклеотид 5).

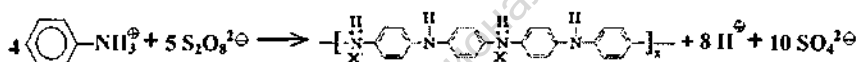
Композиционные материалы исследовали с помощью методов ИК- и УФ-спектроскопии (на спектрофотометрах "ThermoNicolet IR200" (США) и "Specord M40" (Германия)), рентгеноструктурного анализа (на дифрактометре URD-6 (Германия)). Морфологию пайлона-6 и полимерных композитов ПАИи-наилон-6 изучали с помощью просвечивающего электронного микроскопа "LEO912 AB OMEGA" (Zeiss, Германия) и атомно-силового микроскопа "Nanoscope III A" (Digital Instruments, США) в контактном режиме.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

1. Особенности получения и свойства композиционного материала на основе полнаниллина и пайлона-6

1.1. Определение оптимальных условий получения композиционного материала полнаниллин-пайлон-6

Композиционные материалы полнаниллин-пайлон-6 получали полимеризацией анилина под действием персульфата аммония в солянокислой среде при pH 0 на предварительно насыщенных анилином матрицах пайлона-6. Реакцию полимеризации анилина можно представить схемой:



Изучение сред, в которых возможно насыщение анилином нейлоновых матриц (табл. 1), показало, что максимальное количество анилина (12 ммоль/см³) пленки сорбируют из насыщенного водного раствора анилина (0,38 моль/л).

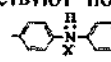
Таблица 1. Абсорбционная способность нейлоновых матриц в различных средах

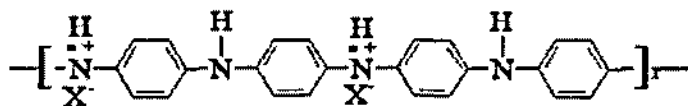
Среда насыщения	Количество анилина, ммоль / см ³	Равновесная степень набухания, %
Анилин	4	4
Водный 0,38 моль/л раствор анилина в 1 моль/л HCl	7	11
Водный 0,38 моль/л раствор анилина	12	19

После установления равновесия набухшие в водном растворе анилина пайлоновые пленки переносили в раствор ПСА в 1 моль/л HCl. Сразу после погружения в раствор окислителя на пленках появлялись участки, окрашенные в изумрудно-зеленый цвет, а через 50 мин пленки приобретали темно-зеленую

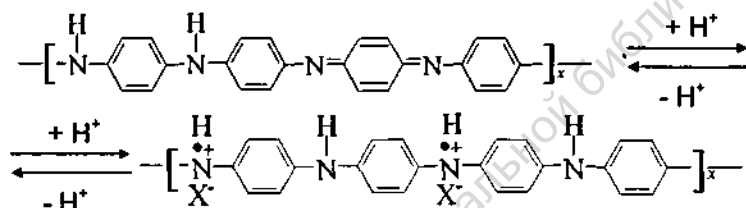
окраску и со временем осадок полианилина образовывался также и в растворе, что указывало на частичную диффузию анилина из нейлоновой матрицы в окружающий раствор. Исследование характера распределения ПАНИ в композиционном материале методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и атомно-силовой микроскопии (АСМ) показало, что на поверхности нейлона-6 образуются островки полианилина толщиной менее 10 нм. Такое расположение ПАНИ в композиционном материале приводит к неравномерным значениям удельного поверхностного сопротивления, которое изменяется от $1 \cdot 10^4$ до $5 \cdot 10^6$ Ом/см². Все попытки получить равномерный слой ПАНИ оказались неудачными вследствие диффузии анилина из матрицы в окружающий раствор.

В настоящей работе нами предложен способ получения композиционных материалов, характеризующихся равномерным слоем ПАНИ на поверхности матрицы, в основу которого положена окислительная полимеризация анилина в среде, содержащей не только окислитель, но и анилин. Композиционный материал получали по описанной выше методике, однако насыщенные анилином пленки нейлона-6 погружали в солянокислый раствор анилина (0,17 моль/л), к которому постепенно добавляли раствор персульфата аммония. В течение 15 мин поверхность нейлоновой матрицы с обеих сторон равномерно окрашивалась в темно-зеленый цвет, что указывало на образование электропроводящей эмеральдиновой формы полианилина на матрицах нейлона-6. Появление в электронных спектрах поглощения интенсивных полос в области 380 - 430 и 780 нм, характерных для соли эмеральдина, подтверждает образование электропроводящей формы ПАНИ. Через 15 мин с момента добавления окислителя наблюдалось понижение удельного поверхностного сопротивления пленок с 10^{13} Ом/см² до $1,5 \cdot 10^3$ Ом/см².

Исследование полученных пленок методом ИК-Фурье спектроскопии показало, что в спектре композита присутствуют полосы поглощения при 1260 см⁻¹, характерные для катион-радикала (), а также в областях $1581 - 1600$ и $1494 - 1500$ см⁻¹, соответствующие хинондииминным и фенилдиаминным фрагментам. Сильное фоновое поглощение в области волновых чисел выше 2000 см⁻¹ является характерным признаком электропроводящей формы ПАНИ - соли эмеральдина, которая представляет собой поликатион-радикал и имеет следующее строение:



Фоновое поглощение характерно только для композиционных материалов, в которых полианилин находится в форме соли эмеральдина. Обработка пленок ПАНи-найлон-6 0,1 моль/л раствором NaOH в течение 60 мин приводит к исчезновению фонового поглощения в ИК-спектрах образцов, что свидетельствует о переходе соли эмеральдина в незлектропроводящую форму – основание эмеральдина. Депротонирование ПАНи сопровождается исчезновением в электронных спектрах поглощения полос при 380 - 430 и 780 нм, характерных для соли эмеральдина, и появлением максимумов поглощения при 330 и 620 нм, характерных для основания эмеральдина. Процессы протонирования-депротонирования полианилина обратимы и могут быть представлены следующей схемой:



Депротонирование ПАНи в составе композитной пленки приводит к появлению в ИК-спектрах образцов хорошо разрешенных полос поглощения, характерных как для полианилина (1589, 1506, 1313, 1164 и 833 cm^{-1}), так и для найлона-6 (1635, 1539 cm^{-1}) (рис. 1, кривая 1). При этом сравнение ИК-спектров таких пленок (кривая 1) с ИК-спектрами депротонированного полианилина (кривая 2), полученного в тех же условиях, но в отсутствие найлоновой матрицы, выявляет их качественное совпадение. В обоих спектрах присутствуют интенсивные полосы поглощения в областях 1580-1590 и 1490-1510 cm^{-1} , соответствующие плоскостным валентным колебаниям связей C=C в хинондииминных и C-C в фенилдииминных фрагментах ПАНи, из отношения интенсивностей которых можно оценить степень окисления полимера. В композиционной пленке это отношение равно 0,75, что близко к тому, которое наблюдается для полианилина в форме эмеральдина. Интенсивные полосы при 1164 и 1313 cm^{-1} можно отнести к валентным и симметричным деформационным колебаниям связей CN в ароматических аминах, которым соответствует структура B-N=Q, где Q - хиноидные, а B - бензольные кольца. Полоса поглощения при 833 cm^{-1} в ИК-спектрах отвечает деформационным колебаниям группы NH в 1,4-замещенном бензольном кольце.

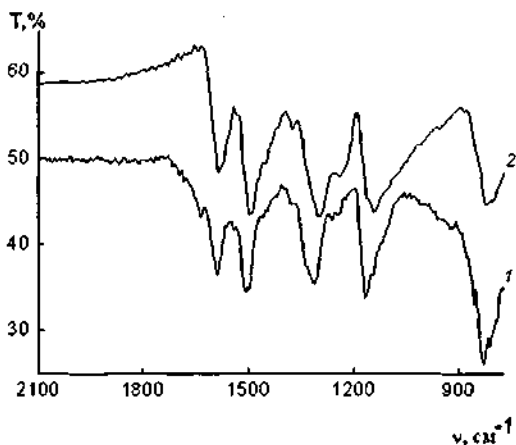


Рис. 1. ИК-спектры композиционной пленки на основе ПАНИ и нейлона-6 (время полимеризации 30 мин) (1) и ПАНИ, полученного в отсутствие нейлоновой матрицы (2).

В ИК-спектре композиционного материала наблюдается сдвиг полос поглощения 1584 , 1496 , 1295 и 1141 см^{-1} , характерных для ПАНИ, в длинноволновую область и полос 1643 и 1544 см^{-1} , характерных для нейлона-6, – в коротковолновую область. Такие спектральные изменения свидетельствуют об образовании водородных связей между ПАНИ и нейлоном-6.

Таким образом, данные УФ- и ИК-спектроскопии показывают, что в композиционном материале ПАНИ образуется в форме соли эмеральдина, содержащей фенилдиаминные и хиноидиминные фрагменты.

1.2. Структура и свойства композиционного материала на основе полианилина и нейлона-6

Структура композитной пленки и характер распределения компонентов в ней были исследованы методами ПЭМ и АСМ (рис. 2). На электронных микрофотографиях скола пленки (рис. 2а) отчетливо видно, что полианилин расположен преимущественно в приповерхностном слое матрицы и образует сплошное покрытие. При этом анализ морфологии поверхности ПАНИ в композите показывает, что слой полианилина состоит из сферических частиц размером от 100 до 500 нм (рис. 2б). Удельное поверхностное сопротивление равномерно по всей поверхности пленки и составляет $1,5$ $\text{кОм}/\text{см}^2$.



Рис. 2. а) ПЭМ – изображение поперечного скола пленки ПАНи-найлон-6, б) АСМ – изображение (с подсветкой под углом) морфологии поверхности ПАНи в композиционном материале. Время полимеризации 30 мин.

Как было показано выше, полианилин в композиционном материале присутствует в форме соли эмеральдина, представляющей собой поликатион-радикал, который может вступать в электростатические взаимодействия с полианионами с образованием интерполиэлектродитных комплексов. Мы показали, что при погружении пленки ПАНи-найлон-6 в 0,01 моль/л водный раствор полистиролсульфоната натрия (ПССNa) происходит адсорбция полианионов на поверхности ПАНи и удельное поверхностное сопротивление пленки увеличивается в несколько раз, с 1 до 7 кОм/см^2 . При использовании 0,01 моль/л водного раствора поли-2-акриламидо-2-метил-1-пропаносульфоната натрия удельное поверхностное сопротивление пленки увеличивается с 1 до 5 кОм/см^2 , а в случае водного раствора полиакрилата натрия – с 1 до 2,5 кОм/см^2 . Таким образом, адсорбция полианионов на поверхность ПАНи в композитной пленке приводит к увеличению его удельного поверхностного сопротивления, обусловленного изменениями в цепи сопряжения ПАНи. Известно, что электропроводность ПАНи относят к смешанной типу, в который вносят вклад и электронно-дырочный механизм транспорта, и ионный. При этом в качестве дырок выступают катион-радикалы, образующиеся при протонировании основания эмеральдина. По-видимому, изменение сопротивления ПАНи при адсорбции на его поверхность полианионов связано с уменьшением подвижности катион-радикалов (дырок), электростатически взаимодействующих с полианионом, что приводит к нарушению цепи сопряжения в ПАНи и увеличению его сопротивления.

Наличие положительного заряда в ПАНи в форме соли эмеральдина может приводить к электростатическому отталкиванию его цепей друг от друга и, как следствие, к увеличению размеров частиц ПАНи, а депротонирование – к исчезновению поверхностного заряда в частицах и уменьшению их размера.

Сравнение АСМ-изображений морфологии поверхности ПАНИ в пленке ПАНИ-наилон-6 до (рис. 3а) и после ее обработки 0,1 моль/л раствором NaOH (рис. 3б) показало, что после депротонирования размеры частиц ПАНИ уменьшаются с 100 - 500 нм до 50 - 200 нм; при этом поверхность становится более однородной и значительно уменьшается количество крупных ассоциатов ПАНИ. Изменение морфологии поверхности ПАНИ сопровождается повышением удельного поверхностного сопротивления пленки с 1,5 кОм/см² до 100 МОм/см², что свидетельствует об образовании непроводящего основания эмеральдина. Протонирование в 0,1 моль/л растворе HCl вызывает обратное увеличение размеров частиц ПАНИ до первоначального значения (рис. 3в) и восстановление значений удельного поверхностного сопротивления пленки до 1,5 кОм/см², соответствующих ПАНИ в форме соли эмеральдина.

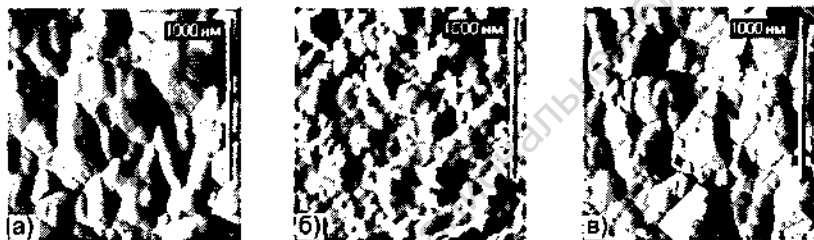


Рис. 3. АСМ-изображения (с подсветкой под углом) поверхности композиционного материала ПАНИ-наилон-6 до (а) и после (б) обработки водным 0,1 моль/л раствором NaOH, а также после репротонирования в 0,1 моль/л растворе HCl (в). Время полимеризации 30 мин.

Таким образом, протонирование основания эмеральдина действительно сопровождается электростатическим отталкиванием макромолекул, что приводит к увеличению размеров частиц полианилина. Процессы протонирования - депротонирования ПАНИ вызывают обратимое изменение удельного поверхностного сопротивления композитной пленки в зависимости от pH среды.

Механические свойства композиционных материалов определяют возможность их практического использования. Образование водородных связей между полианилином и полимерной матрицей может оказывать влияние на механические свойства материала. Кривые напряжение - деформация для композиционного материала имеют практически тот же вид, что и для исходной нейлоновой подложки. При этом относительное удлинение и напряжение при разрыве для композитных пленок практически не отличаются

от значений этих величин для подложки, то есть композит сохраняет характер деформации (ϵ) полимерной матрицы, которая и определяет его механические свойства. Оказалось, что на начальных стадиях деформации ($\epsilon < 20\%$) удельное поверхностное сопротивление материала не зависит от величины деформации, а при более высоких степенях деформации ($\epsilon > 20\%$) происходит монотонное возрастание удельного поверхностного сопротивления с увеличением деформации композиционного материала вплоть до разрыва пленки (рис. 4).

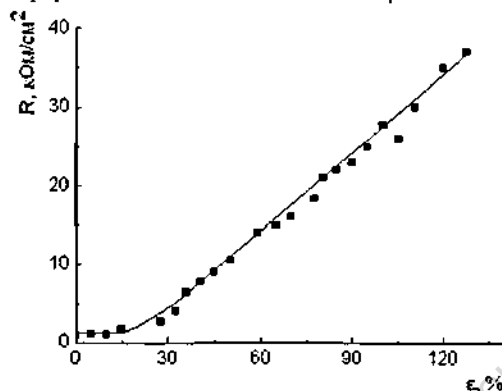


Рис. 4. Зависимость удельного поверхностного сопротивления (R) от величины деформации (ϵ) композиционного материала ПАНи-наилон-6

Исследование морфологии поверхности методом АСМ показало, что при растяжении композиционного материала ПАНи-наилон-6 происходит образование микротрещин в слое ПАНи, сглаживание рельефа поверхности и увеличение расстояния между сферическими частицами ПАНи, что приводит к увеличению удельного поверхностного сопротивления (рис. 4). Следовательно, механические свойства композиционного материала на основе ПАНи и нейлона-6 задаются полимерной матрицей, и слой полианилина не вносит в них существенного вклада. Более того, при деформации композита до 20% не происходит изменения его удельного поверхностного сопротивления.

Таким образом, в нашей работе предложена методика получения композиционных материалов на основе полианилина и нейлоновых матриц, характеризующихся низкими значениями удельного поверхностного сопротивления. Определены условия полимеризации (оптимальная среда насыщения нейлоновых матриц, время полимеризации, введение в полимеризационную среду дополнительного количества анилина), обеспечивающие создание равномерного слоя ПАНи на поверхности нейлоновых матриц. Показано, что механические свойства композиционного материала преимущественно задаются свойствами полимерной матрицы, а не полианилином.

2. Влияние модификации матрицы пайлона-6 на свойства композиционного материала ПАИИ-наилон-6

2.1. Получение композиционных материалов на основе модифицированных матриц пайлона-6 с заранее заданной морфологией поверхности

Использование пайлона-6, в котором одновременно присутствуют две кристаллические формы - α и γ , характеризующиеся различной упаковкой полиамидных цепей, позволяет получать матрицы с различной морфологией поверхности.

Для исследования морфологии матрицы после гидротермической обработки пайлона-6 при 100°C в течение различного времени использовали метод АСМ (рис. 5). Оценка параметра (R_q) среднеквадратичной

шероховатости поверхности по формуле:
$$R_q = \sqrt{\left(\frac{1}{N} \sum_{n=1}^N r_n^2\right)}$$
, где r_n – отклонение профиля сечения от базовой линии, показала, что R_q возрастает с увеличением времени модификации матриц (табл. 2). Таким образом, гидротермическая модификация пайлоновых матриц приводит к образованию более развитой поверхности.

Одновременно с изменением морфологии поверхности при гидротермической модификации пайлона-6 происходит изменение его структуры, сопровождающееся появлением и ростом на малоугловых дифрактограммах образцов рефлекса при 23,8°, соответствующего α -форме пайлона-6, помимо уже существующего рефлекса при 20,1°, характерного для γ -формы. Переход γ -формы в α -форму приводит к возрастанию степени кристалличности (χ_c %) пайлона-6 (табл. 2). Модификация пайлона-6 в течение более длительных промежутков времени не вызывает дальнейших изменений его структуры или морфологии поверхности

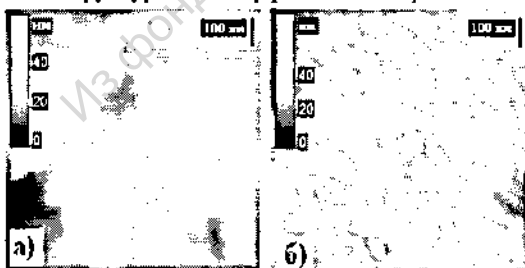


Рис. 5. АСМ-изображения морфологии поверхности пайлона-6 после различного времени модификации, микр: а) 0, б) 30

Время модификации, мин	R_q , нм	χ_c , %
0	10,0	28
30	12,5	34
60	13,4	39
90	14,0	45

Таблица 2. Зависимость R_q и χ_c , % от времени модификации пайлона-6

По-видимому, структура матрицы будет определять и свойства полимерных композиций на ее основе, поскольку процессу полимеризации предшествует насыщение матрицы мономером. Для установления влияния времени модификации найлона-6 на форму ПАНи полученные по предложенной нами методике композиционные материалы ПАНи-найлон-6 были изучены методом ИК-спектроскопии, что позволило нам оценить степень окисления ПАНи по отношению интенсивностей полос поглощения в области 1600 - 1580 и 1510 - 1490 см^{-1} . Оказалось, что отношение интенсивностей максимумов поглощения ПАНи при 1589 см^{-1} к поглощению при 1506 см^{-1} во всех композиционных материалах независимо от времени модификации найлоновых матриц практически не изменяется и составляет 0,7 - 0,8, что свидетельствует об образовании ПАНи в форме эмеральдина. Таким образом, структурные перестройки, которые происходят в найлоне-6 вследствие предварительной гидротермической обработки, не оказывают существенного влияния на степень окисления включенного в композиционный материал полианилина.

Полосы при 1643 и 1544 см^{-1} , отвечающие валентным колебаниям СО- и деформационным колебаниям NH- групп в исходном найлоне-6, в композиционном материале претерпевают сдвиг в коротковолновую область. При этом величина сдвига полос возрастает с увеличением времени модификации найлоновых матриц, что свидетельствует о возрастании прочности водородных связей между слоем полианилина и найлоновой матрицей. Следовательно, образование более развитой поверхности найлоновой матрицы приводит к усилению ее взаимодействия с полианилином.

Морфология поверхности композиционных материалов на основе модифицированных найлоновых матриц была изучена методом атомно-силовой микроскопии (рис. 6). Видно, что при полимеризации анилина в присутствии немодифицированной пленки найлона-6 на поверхности образуются крупные сферические частицы, размер которых составляет от 100 до 500 нм (рис. 6а). Гидротермическая обработка исходной пленки в течение 30 мин приводит к уменьшению средних размеров частиц полианилина до 100 - 250 нм, хотя еще встречаются отдельные достаточно крупные ассоциаты размером 400 - 500 нм (рис. 6б). Увеличение времени обработки найлона-6 до 60 мин приводит к дальнейшему уменьшению размера частиц полианилина до 150 - 200 нм. Кроме того, уменьшаются также количество и размер крупных ассоциатов полианилина, средний размер которых уже не превышает 350 нм (рис. 6в). Композиционный материал на основе найлона-6, модифицированного в

течение 90 мин, характеризуется наличием сферических частиц полианилина, средний размер которых составляет 80-100 нм, и небольшого числа крупных ассоциатов полианилина размером около 200 нм (рис. 6г).

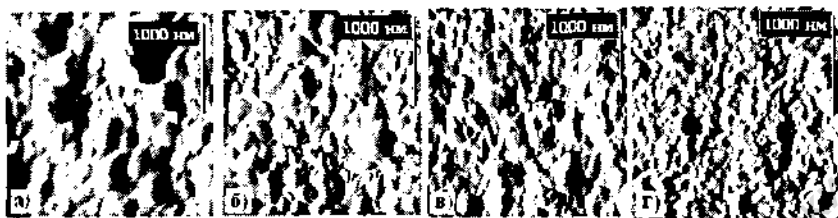


Рис. 6. АСМ-изображения (с подсветкой под углом) поверхности композиционного материала ПАНИ-наилон-6 - на основе исходного найлона-6 (а), и найлона-6 после гидротермической обработки при 100°C, в течение 30 мин (б), 60 мин (в) и 90 мин (г).

Оценка площади поверхности путем численного вычисления двойного интеграла по проекции поверхности АСМ-изображения на плоскость X-Y показала, что увеличение времени модификации нейлоновых матриц приводит к увеличению площади поверхности полианилина в композиционном материале в 1,2 – 2 раза в зависимости от времени модификации.

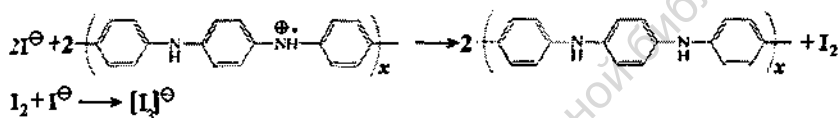
Таким образом, увеличение времени гидротермической обработки исходной матрицы приводит практически к пятикратному уменьшению средних размеров частиц ПАНИ, т.е. при полимеризации анилина в более структурированных матрицах образуется более высокодисперсный полианилин, с более развитой площадью поверхности.

Удельное поверхностное сопротивление композитов на основе модифицированных нейлоновых матриц не зависит от размеров частиц ПАНИ и составляет 1,0 – 1,5 кОм/см². Следовательно, величина удельного поверхностного сопротивления полианилина в композитных пленках определяется только его степенью окисления и не зависит от величины его частиц.

2.2. Определение реакционной способности ПАНИ в композиционных материалах на основе модифицированных матриц найлона-6

Наличие в составе полианилина хинондииминных фрагментов, характеризующихся окислительно-восстановительным потенциалом по водородному электроду 0,8 - 0,9 В, позволяет предположить возможность его вступления в окислительно-восстановительные реакции. Для определения реакционной способности полианилина, входящего в состав композиционных

пленок, проведены спектроскопические исследования взаимодействия полученных пленок с водными растворами KI. При погружении композиционных материалов на основе немодифицированных нейлоновых матриц и матриц нейлона-6, модифицированных в течение различного времени (30 - 90 мин), в 0,01 моль/л водный раствор KI во всех случаях мы наблюдали появление максимумов поглощения при 288 и 360 нм, указывающих на образование триодид-ионов в растворе. Появление триодид-ионов в растворе обусловлено протеканием окислительно-восстановительной реакции между полианилином и иодид-ионами, в результате которой получается молекулярный йод, взаимодействующий с избытком иодид-ионов с образованием триодид-ионов по схеме:



Время появления полос поглощения и скорость роста их интенсивности были различны в зависимости от типа композиционного материала. На рис. 7 представлено изменение концентрации $[I_3]^{-}$ - ионов, определенной спектрофотометрически, от времени выдерживания в 0,01 моль/л растворе KI пленок ПАНи-нейлон-6 на основе нейлоновых матриц, модифицированных в течение различного времени (0 - 90 мин). Как видно из рис. 7 (кривая 1), пленка ПАНи-нейлон-6 на основе немодифицированного нейлона-6 практически не проявляет заметной реакционной способности в отношении иодид-ионов в течение первых 30 мин реакции. Появление триодид-ионов в растворе наблюдается только через ~ 2 часа, их концентрация далее не меняется и составляет ~ 0,11 ммоль/л. Замедленное образование триодид-ионов в растворе и их невысокая концентрация свидетельствуют о достаточно низкой реакционной способности полианилина в составе композиционного материала на основе немодифицированного нейлона-6. Композитные пленки, полученные на основе модифицированного нейлона-6, проявляют более высокую реакционную способность и вызывают образование триодид-ионов в растворе в течение первых 10 - 20 мин (рис. 7, кривые 2 - 4). Реакционная способность ПАНи в составе композитных пленок возрастает с увеличением времени модификации нейлоновых матриц, что, по-видимому, обусловлено не только увеличением суммарной площади поверхности частиц полианилина, связанной с уменьшением их размера, но также и со структурными перестройками этой поверхности.

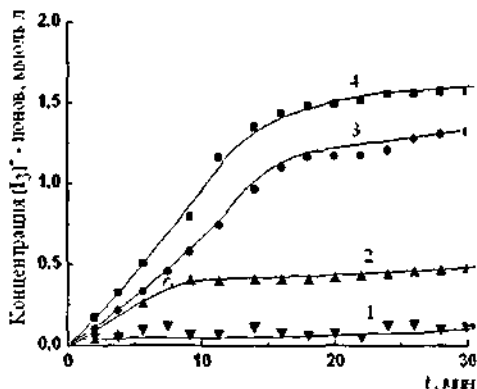


Рис. 7. Зависимость концентрации $[I_2]$ от времени выдерживания (t) пленок ПАНи-наило-6 в 0,01 моль/л растворе KI, на основе немодифицированного найлона-6 (1) и найлона-6 после гидротермической обработки при 100°C в течение 30 (2), 60 (3) и 90 (4) мин

Реакционную способность по отношению к иодид-ионам проявляли только композиты, содержащие ПАНи в форме соли эмеральдина, в то время как полианилин в форме основания эмеральдина не проявлял заметной реакционной способности. Следовательно, именно ПАНи в форме соли эмеральдина, представляющий собой поликатион-радикал, проявляет повышенную реакционную способность и может вступать в окислительно-восстановительные реакции с иодид-ионами.

Аналогичное увеличение реакционной способности полианилина в композиционных материалах при увеличении времени модификации нейлоновых матриц было характерно и для окислительно-восстановительной реакции между полианилином и 1,4-гидрохиноном.

Таким образом, изменение структуры найлона-6 в результате его гидротермической обработки оказывает существенное влияние на размер сферических частиц полианилина в композиционных материалах и на их химическую активность.

3. Применение композиционного материала полианилин-наило-6 для определения синтетических и природных полианилинов

3.1. Потенциометрическое определение природных и синтетических полианилинов в растворе с помощью индикаторного электрода на основе композитной пленки ПАНи-наило-6

Выше нами показано, что ПАНи в составе композиционного материала способен вступать в окислительно-восстановительные реакции и взаимодействовать с кислотами, основаниями и полианилинами. Эти взаимодействия не изменяют структуру ПАНи, не приводят к полной потере электропроводности и являются обратимыми. Полученные результаты

позволили нам использовать этот материал в качестве индикаторного электрода для качественного определения полианионов в растворе методом потенциометрии.

Для потенциометрического исследования предложена электрохимическая ячейка, состоящая из пленки ПАНИ-найлон-6, используемой в качестве индикаторного электрода, и хлорсеребряного электрода сравнения, который через солевой мостик погружен в исследуемый раствор. На основании этой схемы проведены качественные эксперименты по исследованию влияния природы полианиона на значение равновесного потенциала ячейки. На рис. 8 представлены зависимости изменения потенциала (E) ячейки при введении в исследуемый раствор (50 ммоль/л калий-фосфатный (1х фосфатный) буфер pH 7, 0,5 моль/л NaCl) 10^{-6} моль/л ПССНа или 25-звенных олигонуклеотидов (5'-TGTGACAACATGACATCAATACTGA-3').

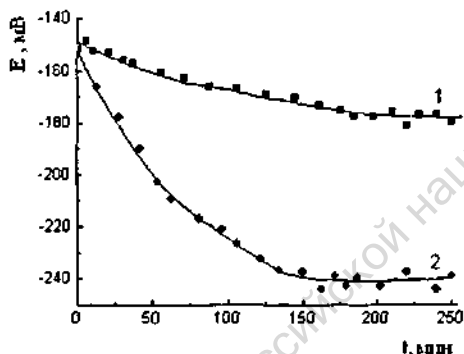


Рис. 8. Изменение потенциала (E) индикаторного электрода во времени (t) при введении в исследуемый раствор (1х фосфатный буфер pH 7, 0,5 моль/л NaCl) 1 – ПССНа (10^{-6} моль/л) 2 – 25-звенных олигонуклеотидов 1, 10^{-6} моль/л)

Из рис. 8 следует, что при добавлении 10^{-6} моль/л полианионов потенциал индикаторного электрода устанавливается через 160 мин (рис. 8, кривая 1). При этом, как видно из рис. 8, абсолютное изменение потенциала индикаторного электрода при введении 25-звенных олигонуклеотидов больше, чем изменение при добавлении ПССНа. Такое изменение потенциала невозможно объяснить только электростатическими взаимодействиями противоположно заряженных полиионов друг с другом. Полученный результат имеет важное значение и свидетельствует о том, что во взаимодействии ПАНИ с олигонуклеотидами проявляются и другие специфические взаимодействия (например, донорно-акцепторные, стеклинг-взаимодействия), которые возникают при адсорбции олигонуклеотидов и вносят существенный вклад в изменение потенциала индикаторного электрода.

3.2. Детектирование процесса гибридизации олигонуклеотидов с помощью индикаторного электрода ПАИи-найлон-6

Образование дуплексов из комплементарных олигонуклеотидов ведет к изменению геометрии и жесткости их цепей, что может приводить к нарушению специфических взаимодействий между олигонуклеотидами и полианилином и изменению равновесного потенциала электрода. Влияние процесса гибридизации на потенциал индикаторного электрода изучали следующим образом: в ячейку (1 × фосфатный буфер pH 7, 0,5 моль/л NaCl), содержащую 25-звенные олигонуклеотиды 2 (5'-ТСАGТАТGATGTСАTGTГTСАСА - 3', 10⁻⁶ моль/л), помещали рабочий электрод, выдержанный в течение 2 часов в растворе олигонуклеотидов 1 (последовательности 5'-TGTGАСААСАТGАСАТСААТАСТGА-3' комплементарной олигонуклеотидам 2), и регистрировали потенциал индикаторного электрода. Изменения потенциала индикаторного электрода, помещенного в буферный раствор и раствор комплементарных олигонуклеотидов, приведены на рис. 9.

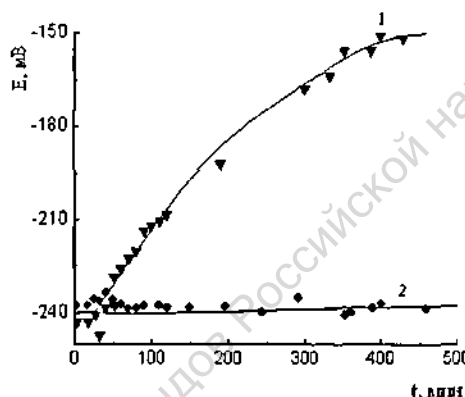


Рис. 9. Изменение во времени (t) потенциала индикаторного электрода ПАИи-найлон-6, с предварительно адсорбированными на его поверхность олигонуклеотидами 1, при помещении: 1 - в ячейку, содержащую олигонуклеотиды 2 (10⁻⁶ моль/л), комплементарные олигонуклеотидам 1; 2 - в ячейку, содержащую только буферный раствор (1 × фосфатный буфер pH 7, 0,5 моль/л NaCl)

Из рис. 9 видно, что в течение 400 мин потенциал индикаторного электрода восстанавливается до своего равновесного значения в буферном растворе, которое наблюдается до взаимодействия с олигонуклеотидами 1 (кривая 1). При этом в контрольном эксперименте: при помещении в ячейку, содержащую буферный раствор (1 × фосфатный буфер pH 7, 0,5 моль/л NaCl), индикаторного электрода, также предварительно выдержанного в растворе олигонуклеотидов 1 (10⁻⁶ моль/л), изменения его потенциала во времени не происходит (рис. 9, кривая 2). Такое изменение потенциала рабочего электрода невозможно объяснить только сорбцией комплементарных олигонуклеотидов 2

с образованием дуплексов на поверхность электрода. По-видимому, происходит разрушение интерполиэлектродлитного комплекса ПАНИ – олигонуклеотид I и десорбция дуплексов с поверхности электрода. Введение флуоресцентной метки (4,6-диамидино-2-фенилиндола, ДАФИ), способной связываться только с двухцепочечными молекулами ДНК, показало, что после восстановления потенциала до исходного значения в исследуемом растворе регистрируется интенсивная флуоресценция молекул ДАФИ, которая указывает на присутствие в растворе дуплексов, образованных комплементарными олигонуклеотидами. Одноцепочечные олигонуклеотиды флуоресценцию не вызывают. Полученный результат имеет принципиальное значение и свидетельствует о том, что восстановление потенциала индикаторного электрода действительно связано с гибридизацией комплементарных олигонуклеотидов, которые удаляются с поверхности индикаторного электрода.

3.3. Ковалентная иммобилизация олигонуклеотидов на поверхности пленки ПАНИ-найлон-6

Известно, что ПАНИ способен присоединять меркаптаны по ненасыщенным связям хиноидного кольца. Используя это свойство ПАНИ, нам удалось ковалентно привязать олигонуклеотиды к поверхности пленки ПАНИ-найлон-6. Для ковалентной иммобилизации олигонуклеотидов, индикаторный электрод ПАНИ-найлон-6, выдержанный в буферном растворе (1×фосфатный буфера pH 7, 0,5 моль/л NaCl) до достижения равновесного потенциала, переносили в раствор, содержащий 10^{-6} моль/л олигонуклеотидов 3 (SH-(CH₂)₆-5'-TGTGACAACCACATCACTGT-3'), модифицированных с 5'-конца тиогруппой. В течение 30 мин происходило уменьшение величины потенциала рабочего электрода на 140 мВ, а через 200 мин значение потенциала электрода становилось постоянным и его изменение составляло 180 мВ. Большее значение величины отклика рабочего электрода при добавлении олигонуклеотидов 3, модифицированных тиогруппой, по сравнению с величиной отклика в растворе олигонуклеотидов 1, не содержащих тиогруппу (95 мВ), по-видимому, обусловлено ковалентным связыванием олигонуклеотидов 3 с поверхностью ПАНИ, которое сопровождается переходом хинондииминных фрагментов ПАНИ в фенилдиаминные, что вызывает уменьшение количества электроактивных центров на поверхности индикаторного электрода.

Для исследования гибридизации олигонуклеотидов пленки ПАНИ-найлон-6, помещали в 10^{-6} моль/л буферные растворы (1× фосфатный буфер pH 7, 0,5 моль/л NaCl) олигонуклеотидов 3, модифицированных тиогруппой, и

выдерживали в течение 30 мин. После этого, для устранения неспецифической адсорбции электроактивных веществ, оставшуюся часть активных центров на поверхности ПАНи блокировали добавлением 10^{-6} моль/л раствора меркаптоэтанола, что вызывало дополнительное уменьшение равновесных значений потенциалов электродов на 60 мВ. Подготовленные таким образом электроды переносили в ячейки, каждая из которых содержала буферные растворы (1 × фосфатный буфер pH 7, 0,5 моль/л NaCl) различных типов олигонуклеотидов: 1) 10^{-6} моль/л раствор олигонуклеотидов 4 (5'-ACAGTGATGTGGTTGTCACA-3'), комплементарных олигонуклеотидам 3, иммобилизованным на поверхности электрода; 2) 10^{-6} моль/л раствор олигонуклеотидов 5 (5'-CATTCACGTCATGGTCTCAG-3'), некомплементарных олигонуклеотидам 3 или 3) раствор смеси двух олигонуклеотидов (комплементарных и некомплементарных олигонуклеотидам 3), концентрация каждого из которых составляла 10^{-6} моль/л. Оценивали абсолютные изменения потенциалов индикаторных электродов (ΔE) в ячейках, содержащих различные типы олигонуклеотидов, по сравнению с равновесными значениями потенциалов данных электродов в буферных растворах (1 × фосфатный буфер pH 7, 0,5 моль/л NaCl).

Полученные результаты показывают, что в ячейке, содержащей олигонуклеотиды 5, некомплементарные олигонуклеотидам 3, иммобилизованным на поверхности электрода, не происходит изменения потенциала электрода, а в ячейке, содержащей олигонуклеотиды 4, комплементарные олигонуклеотидам 3, происходит увеличение значения потенциала электрода на 100 мВ.

Погружение электрода, с иммобилизованными на его поверхности олигонуклеотидами 3, в ячейку, содержащую смесь комплементарных и некомплементарных им олигонуклеотидов, сопровождается увеличением потенциала электрода на 75 мВ. Отметим, что незначительное уменьшение величины отклика электрода в смеси комплементарных и некомплементарных олигонуклеотидов по сравнению с величиной отклика электрода в растворе, содержащем только комплементарные олигонуклеотиды, свидетельствует о высокой селективности электрода к олигонуклеотидам с комплементарной последовательностью.

Для подтверждения ковалентного связывания олигонуклеотидов 3, модифицированных тиогруппой, с поверхностью ПАНи, рабочий электрод, с адсорбированными на поверхности олигонуклеотидами 3, помещали в раствор комплементарных им олигонуклеотидов 4, содержащих флуоресцентную метку

ДАФИ. Отсутствие каких-либо изменений во флуоресцентном спектре раствора с течением времени свидетельствует об отсутствии дуплексов олигонуклеотидов в растворе. Полученный результат принципиально отличается от ситуации с олигонуклеотидами, не имеющими концевых тиогрупп, и свидетельствует о наличии ковалентной связи между ПАНИ и олигонуклеотидами 3, модифицированными тиогруппой.

Таким образом, из совокупности приведенных данных следует, что в буферном растворе олигонуклеотиды, модифицированные тиогруппой, способны взаимодействовать с ПАНИ. Полученные таким образом материалы могут быть использованы в качестве индикаторных электродов для качественного определения комплементарных олигонуклеотидов.

ВЫВОДЫ

1. Разработан метод контролируемой окислительно-восстановительной матричной полимеризации анилина для получения однородных, устойчивых к механическим воздействиям, электропроводящих композиционных материалов на основе нейлона-6.

2. Показано, что в процессе полимеризации образуется эмеральдиновая соль полианилина в виде частиц сферической формы, размер которых определяется структурой матрицы нейлона-6. Впервые установлена связь степени дисперсности частиц полианилина с их химической активностью: уменьшение размера частиц полианилина приводит к возрастанию их реакционной способности.

3. Обнаружено, что повышение pH среды или адсорбция полианинионов на поверхность полианилина вызывает увеличение удельного поверхностного сопротивления композиционного материала, что позволяет направленно контролировать его электрические свойства.

4. Впервые показана возможность использования пленок полианилин-нейлон-6 в качестве индикаторных электродов. Разработан метод ковалентной иммобилизации олигонуклеотидов на поверхности композиционных пленок. Установлено, что такие пленки могут быть использованы для потенциометрического определения комплементарных олигонуклеотидов в растворе.

Основные результаты изложены в следующих публикациях:

1. Меньшикова И.П., Пышкина О.А., Меньшиков Е.А., Насыбулин Э.Н., Милакин К.А., Levon K., Сергеев В.Г. Структура и свойства композиционных материалов на основе полианилина и найлона-6 // Высокомогл. соед. Сер. А. 2009. Т. 51. №6. С. 1008-1015.

2. Меньшикова И.П., Пышкина О.А., Levon K., Сергеев В.Г. Влияние размера частиц полианилина на свойства композиционного материала полианилин-найлон-6 // Коллоид. жур. 2009. Т. 71. №2. С. 243-249.

3. Levon K., Nasybulin E., Menshikova I.P., Sergeyev V., Zezin A. Potentiometric monitoring DNA hybridization with polyaniline/nylon-6 working electrode // Polymer Science. Ser. A. 2009. V.51. №6. P. 1026-1033.

4. Nasybulin E., Menshikova I., Sergeyev V., Levon K. Preparation of Conductive Polyaniline/Nylon-6 composite films by polymerization of aniline in nylon-6 matrix // J. Appl. Polym. Sci. 2009. V. 114. P. 1643-1647.

5. Меньшикова И.П., Пышкина О.А., Сергеев В.Г. Методы влияния на морфологию, электропроводность и реакционную способность полианилина // VI открытая украинская конференция молодых ученых по высокомолекулярным соединениям „ВМС-2008”. Киев, Украина. 2008. Сб. Тезисов докладов. С. 52.

6. Menshikova I.P. Sergeyev V.G. Composite materials based on polyaniline // Book of abstracts of International conference “Polymeric Materials P2008”. Halle (Saale). Germany. 2008. Book of abstracts. P. 138.

7. Menshikova I.P., Pyshkina O.A., Milakin K.A., Sergeyev V.G. A new approach of increasing polyaniline conductivity // 6th International Symposium: Molecular Order and Mobility in Polymer Systems. St.-Petersburg. Russia. 2008. Book of abstracts. P. 16.

8. Милакин К.А., Меньшикова И.П., Сергеев В.Г. Применение композиционного материала на основе полианилина и полимерной матрицы в качестве газосенсора на аммиак // Структура и динамика молекулярных систем XV. Яльчик. Россия. 2008. Сб. Статей. Часть I. С. 78-81.

9. Меньшикова И.П., Милакин К.А., Сергеев В.Г. Влияние природы инициатора на реакционную способность композиционного материала полианилин-найлон-6 // Структура и динамика молекулярных систем XIV. Яльчик. Россия. 2007. Сб. Статей. Ч. I. С. 186-189.

10.Меньшикова И.П., Меньшиков Е.А., Сергеев В.Г. Реакционная способность композиционного материала полианилин-наилон-6 в зависимости от размеров глобул полианилина// Структура и динамика молекулярных систем XIV. Яльчик. Россия. 2007. Сб. Статей. Ч. I. С. 182-185.

11.Меньшиков Е.А., Меньшикова И.П., Большакова А.В., Яминский И.В., Сергеев В.Г. Влияние условий полимеризации на морфологию поверхности композиционного материала полианилин-наилон-6// Структура и динамика молекулярных систем XIV. Яльчик. Россия. 2007. Сб. Статей. Ч. I. С. 190-193.

12.Меньшикова И.П., Сергеев В.Г. Влияние размера глобул полианилина на их реакционную способность // Международная конференция студентов и аспирантов по фундаментальным наукам "Ломоносов-2007". Секция «Химия». Москва. Россия. 2007. Сб. тезисов докладов. С. 121.

13.Меньшикова И.П., Сергеев В.Г. Размерный эффект в композиционном материале полианилин-наилон-6 // IV Всероссийская Каргинская конференция «Наука о полимерах 21-му веку». Москва. Россия. 2007. Сб. тезисов докладов. Т. 3. С. 54.

14.Levon K., Nesterenko (Menshikova) I., Nasibyilin E., Sergeyev V. Peculiarities of aniline polymerization in the presence of nylon matrix // European Polymer Congress. Moscow. Russia. 2005. Book of abstracts. P. 132.

15.Kabanov V.A., Sergeyev V.G., Nesterenko (Menshikova) I.P., Levon K. Polyaniline composite material for detection of DNA-hybridization // European Polymer Congress. Moscow. Russia. 2005. Book of abstracts. P. 160.

Из фондов Российской национальной библиотеки

Из фондов Российской национальной библиотеки

Из фондов Российской национальной библиотеки

Подписано в печать: 18.11.09

Тираж: 120 экз. Заказ № 207

Отпечатано в типографии «Реглет»

119526, г. Москва, пр-т Вернадского, 39

(495) 363-78-90

www.reglet.ru

В - 4042

2010А

4042

Из фондов Российской национальной библиотеки