

УДК 577.152.192.3

ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИЙ ПОИАНИЛИН, СИНТЕЗИРОВАННЫЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЛАККАЗЫ В ВОДНОЙ ДИСПЕРСИИ ДОДЕЦИЛБЕНЗЕНСУЛЬФОНАТА НАТРИЯ

А.В. Стрельцов¹, О.В. Морозова¹, Н.А. Архарова², В.В. Клечковская²,
И.Н. Староверова³, Г.П. Шумакович¹, А.И. Ярополов¹

¹ Институт биохимии им. А.Н. Баха РАН (e-mail: strel-smol@yandex.ru); ² Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН; ³ Московская государственная академия ветеринарной медицины и биотехнологии им. К.И. Скрябина.

В работе проведено изучение физико-химических свойств электропроводящего полианилина, синтезированного в растворе мицелл додецилбензенсульфоната натрия с использованием лакказы в качестве биокатализатора реакции окислительной полимеризации анилина. Синтезированный полимер был охарактеризован методами FT-IR спектроскопии, циклической вольтамперметрии, термогравиметрического анализа, просвечивающей электронной микроскопии и электронной дифракции. Также были изучены антистатические свойства полученного полианилина.

Ключевые слова: лакказа, полианилин, мицеллы, просвечивающая электронная микроскопия, Фурье-ИК-спектроскопия, термогравиметрия.

На протяжении последних лет электропроводящие полимеры привлекают все большее внимание, что связано с их уникальными электрическими и оптическими свойствами и широкими возможностями применения. Одним из наиболее многообещающих материалов в этой области является электропроводящий полианилин (ПАНИ). Этот полимер интенсивно и всесторонне изучается в силу перспективности его использования в области микроэлектроники, для создания гибких дисплеев, светоизлучающих устройств, антистатических и антикоррозионных покрытий, а также для защиты от электромагнитного излучения [1–3]. Традиционно ПАНИ получают химическими и электрохимическими методами в сильноокислой среде путем окислительной полимеризации анилина [4]. Однако эти методы обладают рядом недостатков: необходимость использования сильных кислот и больших количеств химического окислителя (как правило, персульфата аммония), дополнительные стадии очистки в процессе синтеза и экологическая вредность производства (бензидин как побочный продукт), а также плохая растворимость получаемого полимера в традиционных органических растворителях. Кроме того, химический синтез ПАНИ является экзотермическим процессом, в результате которого без дополнительного охлаждения может образовываться неэлектропроводящий разветвленный полимер. Альтернативой классическим методам могут стать методы фер-

ментативной матричной полимеризации анилина, так как они позволяют проводить процесс в «мягких» условиях, что делает его экологически чистым, а также получать с высоким выходом полимер, не загрязненный продуктами разложения окислителя. Одним из таких методов является предложенный нами метод окислительной свободно радикальной полимеризации анилина на мицеллах додецилбензенсульфоната натрия (ДБСNa) с использованием в качестве биокатализатора высокопотенциальной лакказы (бензидиол: кислород оксидоредуктазы, ЕС 1.10.3.2) из базидиальных грибов *Trametes hirsuta* [5].

Использование для синтеза ДБСNa обусловлено возможностью выполнения этим веществом сразу нескольких функций в реакционной системе. Во-первых, формируя мицеллы, молекулы ДБСNa обеспечивают наличие необходимой для формирования линейного полимера матрицы, во-вторых, наличие в структуре молекул ДБСNa сульфогрупп позволяет им одновременно выполнять функцию допанта, обеспечивающего электропроводимость полианилина в слабкокислой среде.

Выбор лакказы на роль биокатализатора реакции полимеризации анилина также связан с наличием у нее очевидных преимуществ по сравнению с другими ферментами, используемыми при синтезе ПАНИ. Использование лакказ позволяет избежать проблем с введением в реакционную смесь дополнительных ком-

понентов (таких, как пероксид водорода для реакций с участием пероксидаз), так как единственный окислитель (молекулярный кислород) поступает в реакционную смесь из воздуха. Кроме того, лакказы более устойчивы при кислых значениях рН раствора, а единственным побочным продуктом реакции с их участием является вода.

Таким образом, данный метод экологически безопасен, позволяет кинетически контролировать процесс синтеза полимера и получать конечный продукт с новыми свойствами: решает проблему плохой растворимости полимера в органических растворителях за счет допирования его гидрофобными молекулами поверхностно-активных веществ. В настоящей работе были изучены физико-химические свойства электропроводящего полианилина, синтезированного с помощью метода, описанного в работе [5].

Методы исследования

В зависимости от метода и цели исследования в работе использовали либо исходную дисперсию комплексов ПАНИ/ДБСNa, полученную в результате синтеза, либо частично очищенный комплекс полимера, полученный осаждением из продуктов ферментативного синтеза при прибавлении избытка этанола (комплекс промывали 50%-м этанолом и высушивали при 37°C в течение 72 ч).

FT-IR-спектроскопию проводили по стандартной методике с использованием таблеток KBr на спектрофотометре "Nicolet Magna-750" (США).

Просвечивающую электронную микроскопию проводили на электронном микроскопе "Tecnai G-2", при этом образец полученной водной дисперсии комплекса ПАНИ/ДБСNa помещался на сетку прибора. Дифракцию электронов на образцах комплексов ПАНИ/ДБСNa изучали с помощью специальной камеры "ESR-102" (Украина).

Электрохимические эксперименты выполняли при комнатной температуре в стеклянной ячейке по трехэлектродной схеме с использованием вольтамперометрического анализатора "CV-50W" ("BAS", США). В качестве рабочего электрода использовали стеклоуглеродный электрод ("BAS", США), в качестве электрода сравнения – хлорсеребряный электрод ("BAS", США), а вспомогательным электродом служила платиновая проволока диаметром 1 мм. Перед измерением электрохимической активности синтезированного комплекса ПАНИ/ДБСNa из образца были удалены непрореагировавший мономер и образовавшиеся олигомеры с целью предотвращения их элект-

рохимической полимеризации. Полианилин осаждали этанолом, промывали и высушивали, как описано выше, после чего он перерастворялся в диметилсульфоксиде, наносился на электрод и снова высушивался до получения пленки.

Для термогравиметрического анализа (ТГА) синтезированного полианилина использовали термогравиметрический анализатор "Netzsch TG 209 F1" (Германия). Анализ проводили в атмосфере аргона при скорости изменения температуры 20°C/мин. Предварительно все образцы высушивали при температуре 100°C в течение 2 ч.

Для изучения антистатических свойств синтезированного полианилина образцы хлопковой ткани одинакового размера были обработаны полученной в результате синтеза дисперсией ПАНИ/ДБСNa, а также раствором ДБСNa (контроль) в той же концентрации, что использовалась для синтеза. Обработанная ткань заряжалась положительно или отрицательно путем контакта ее с электродом под напряжением «+» или «-» 18 кВ. Плотность электростатических зарядов на поверхности образцов ткани и скорость стекания этих зарядов рассчитывали с учетом величины сопротивления (R) образцов.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1, а, б представлены FT-IR-спектры различных образцов ПАНИ/ДБСNa: а – осажденный этанолом комплекс полимера; б – высушенная в тех же условиях исходная дисперсия комплексов ПАНИ/ДБСNa. Спектры обоих образцов были близки к спектру полианилина, синтезированного химическим путем и допированного сульфокамфорной кислотой (рис. 1, в). Все спектры имели характерные для ПАНИ полосы поглощения в областях 1581–1600 см⁻¹ и 1494–1500 см⁻¹, отвечающие поглощению хиноид дииминных и бензеноид диаминных групп в повторяющемся звене полимера [6].

FT-IR-спектры образцов ферментативно синтезированного ПАНИ свидетельствуют о наличии в составе полимера незначительного количества орто-замещенных структурных единиц полианилина по сравнению с пара-замещенными. Данный вывод был сделан на основании данных о колебательных спектрах орто- и пара-замещенных ароматических колец в областях 750–700 см⁻¹ и 850–800 см⁻¹ соответственно [7]. Таким образом, за счет ориентации мономера на мицеллах ДБСNa при достаточно высоких значениях рН рабочего раствора получается полимер неразветвленного строения.

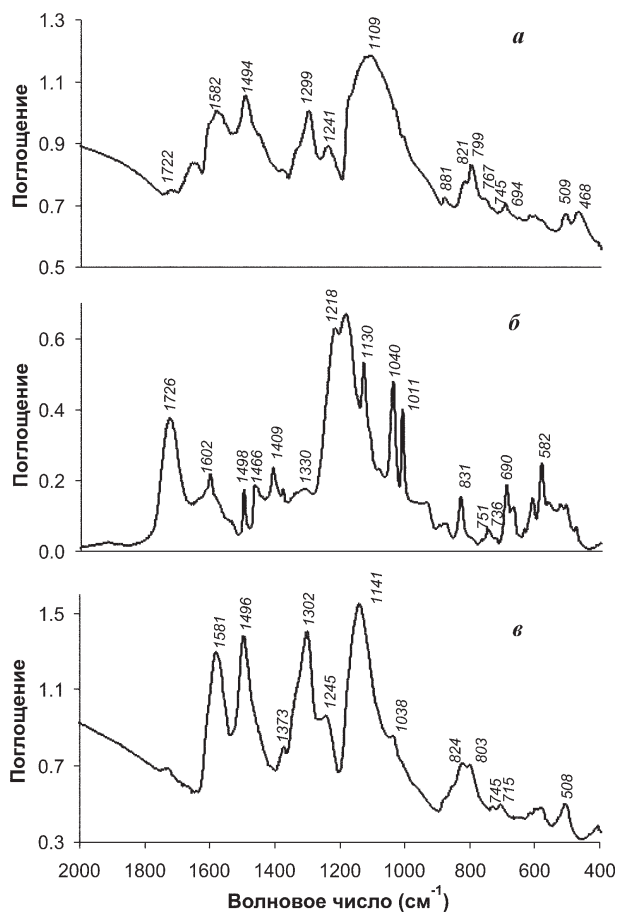


Рис. 1. FT-IR-спектры: *a* – ПАНИ, очищенного этанолом; *б* – исходных комплексов ПАНИ/ДБСNa; *в* – химически синтезированного ПАНИ

Наличие на FT-IR-спектрах обоих образцов пиков в области 1123–1130 см⁻¹, соответствующих колебаниям связи S=O в молекуле соли додецилбензенсуль-

фоновой кислоты, а также пика в области 1300 см⁻¹, характерного для C–N_{аром}-связи, свидетельствует о присутствии в обоих образцах формы ПАНИ, допированной додецилбензенсульфонатом натрия. Это указывает на прочность взаимодействия ДБСNa с цепью полианилина, так как даже многократная обработка этанолом не может перевести полимер в полностью дедопированное состояние [8].

Морфология и структура синтезированного ПАНИ была изучена методом просвечивающей электронной микроскопии. Из рис. 2, *a* видно, что комплекс ПАНИ/ДБСNa формирует необычную для полианилина фибриллярную сетчатую структуру, при этом диаметр отдельных волокон составляет порядка 0,5–3,0 мкм. Эти волокна имеют кристаллическую структуру, о чем свидетельствует упорядоченная картина электронной дифракции (рис. 2, *б*), на которой отчетливо прослеживается чередование колец с промежуточными расстояниями (*d*): 4,37; 3,10; 2,64; 2,10; 1,78; 1,26; 1,07; 0,82; 0,79 Å. Кроме того, картина электронной дифракции содержит и несколько диффузных колец, для которых *d* ≈ 2,0; 1,1 Å. Эти кольца свидетельствуют о наличии в образце ПАНИ незначительной доли аморфного полимера.

Для подтверждения электроактивной природы синтезированного полимера были проведены электрохимические эксперименты. На рис. 3 представлены циклические вольтамперограммы полученных пленок ПАНИ, записанные при двух различных значениях pH (2,0 и 3,5). На обеих кривых наблюдается только по одной квазиобратимой редокс-паре с потенциалами средней точки 345 и 235 мВ для значений pH 2,0 и 3,5 соответственно. Увеличение pH рабочего ра-

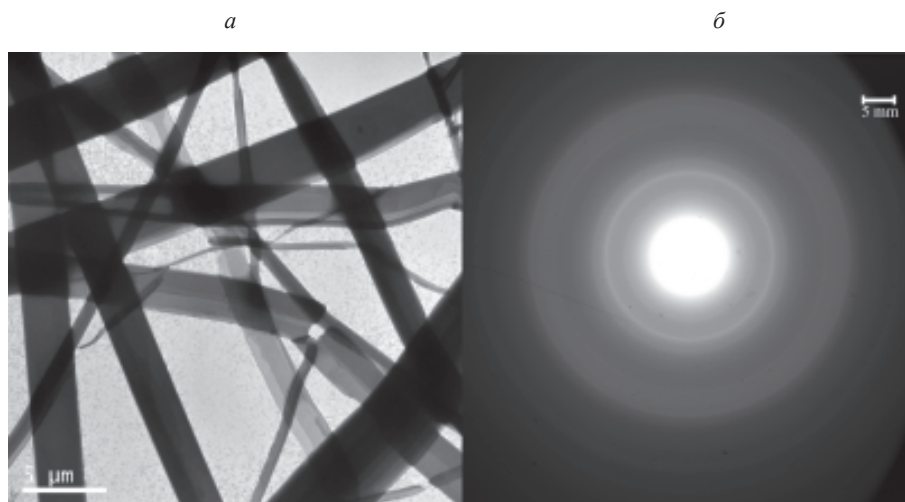


Рис. 2. Морфология и структура комплексов ПАНИ/ДБСNa: *a* – микрофотография комплексов; *б* – картина электронной дифракции

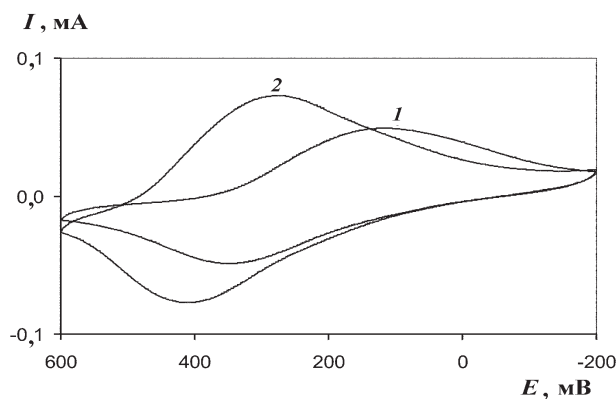


Рис. 3. Циклические вольтамперограммы нанесенных на стеклоуглеродный электрод пленок полианилина, записанные при рН: 1 – 3,5; 2 – 2,0

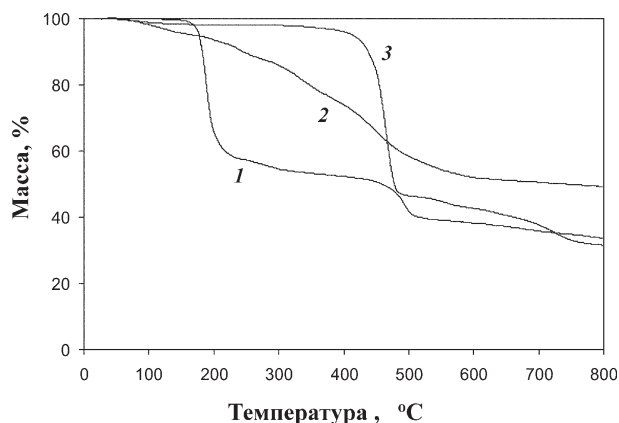


Рис. 4. Термогравиметрические кривые: 1 – исходный комплекс ПАНИ/ДБСNa; 2 – ПАНИ, очищенный этанолом; 3 – чистый ДБСNa

створа ведет к возрастанию разницы между потенциалами катодного и анодного пиков, что согласуется с литературными данными [9, 10]. Таким образом, для ферментативно-синтезированного ПАНИ была продемонстрирована электрохимическая активность и ее зависимость от рН рабочего раствора, а значит, и возможность использования полученного полимера в электронных устройствах.

Для выяснения термической стабильности комплекса ПАНИ/ДБСNa, синтезированного с участием лак-

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 08-04-01450).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Anand J., Palaniappan S., Sathyanarayan D.N. // Prog. Polym. Sci. 1998. **23**. P. 993.
2. Schmitt C., Lebienvu M. // J. Mater. Process. Tech. 2003. **134**. P. 303.
3. Soto-Oviedo M.A., Araujo O.A., Faez R. et al. // Synthetic Met. 2006. **156**. P. 1249.
4. Huang W.S., Humphrey B.D., MacDiarmid A.G. // J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1. 1986. **82**. P. 2385.

казы, был проведен термогравиметрический анализ (ТГА) синтезированных образцов. На рис. 4 представлены термогравиметрические кривые образцов ПАНИ, полученных разными методами, а также образцов ДБСNa. На рис. 4 показано, что для исходного комплекса ПАНИ/ДБСNa наблюдаются два основных этапа потери массы. Первый происходит при температуре 177–211°C и связан в основном с отрывом большей части молекул ДБСNa от цепи полимера (38% потери массы). Второй этап происходит при 470–508°C (15% потери массы) и связан, по-видимому, как с отрывом более прочно связанных молекул ДБСNa, так и с разрушением структуры самого полимера. Постепенное уменьшение массы очищенного этанолом образца ПАНИ на протяжении широкого температурного интервала (100–520°C) свидетельствует о высокой термической стабильности синтезированного полимера.

Антистатические свойства синтезированного полианилина были изучены путем оценки скорости стекания электростатических зарядов с образцов хлопковой ткани, обработанных водной дисперсией ПАНИ/ДБСNa. Периоды полужизни положительных ($\tau_{1/2}^+$) и отрицательных ($\tau_{1/2}^-$) зарядов на поверхности ткани, обработанной дисперсией ПАНИ/ДБСNa, составляют 3,8 и 5,8 с соответственно, что существенно меньше времени стекания зарядов с контрольных образцов ткани, обработанных раствором ДБСNa ($\tau_{1/2}^+ = 154$ с, $\tau_{1/2}^- = 114$ с). Следовательно, ферментативно синтезированный комплекс ПАНИ/ДБСNa является эффективным антистатическим агентом.

Таким образом, предложенный метод ферментативного синтеза электропроводящего полианилина позволяет получать экологически чистым способом полимер с физико-химическими характеристиками, не уступающими характеристикам синтезированного химическим путем полианилина. Кроме того, имеется возможность кинетически контролировать процесс полимеризации и получать полианилин с новыми свойствами. Это обуславливает перспективность его применения в различных инновационных технологиях.

5. Стрельцов А.В., Шумакович Г.П., Морозова О.В. и др. // Прикл. биохимия и микробиология. 2008. **44**. С. 264.
6. Cruz-Silva R., Romero-Garcia J., Angulo-Sanchez J.L. et al. / Eur. Polym. J. 2005. **41**. P. 1129.
7. Lim C.H., Yoo Y.J. // Process Biochemistry. 2000. **36**. P. 233.
8. Li X.-G., Huang M.-R., Zeng J.-F. et al. // Colloid. Surface. Physicochem. Eng. Aspect. 2004. **248**. P. 111.
9. Curvetto N.R., Figlas D., Brandolin A. et al. // Biochem. Eng. J. 2006. **29**. P. 191.
10. Hechavarria L., Hu H., Rincon M.E. // Thin Solid Films. 2003. **441**. P. 56.

Поступила в редакцию 03.09.08

CONDUCTING POLYANILINE PREPARED BY LACCASE-CATALYZED METHOD IN WATER DISPERSIONS OF SODIUM DODECYLBENZENESULFONATE MICELLAR SOLUTIONS

A.V. Streltsov, O.V. Morozova, N.A. Arkharova, V.V. Klechkovskaya, I.N. Staroverova, G.P. Shumakovich, A.I. Yaropolov

(A.N. Bakh Institute of Biochemistry, RAS, A.V. Shubnikov Institute of Crystallography, RAS, K.I. Skryabin Moscow State Academy of Veterinary, Medicine and Biotechnology)

In present work physico-chemical properties of conducting polyaniline (PANI) prepared by laccase-catalyzed method in water dispersions of sodium dodecylbenzenesulfonate micellar solutions were studied. The polymer was characterized using FT-IR spectroscopy, cyclic voltammetry, thermogravimetry, transmission electron microscopy and electron diffraction. The antistatic properties of the obtained polianiline were also studied.

Key words: *laccase, polyaniline, micelles, transmission electron microscopy (TEM), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), thermogravimetric analysis (TGA).*

Сведения об авторах: Стрельцов Александр Владимирович – аспирант, исполняющий обязанности мл науч. сотр. Института биохимии им. А.Н. Баха РАН (strel-smol@yandex.ru); Морозова Ольга Владимировна – науч. сотр. Института биохимии им. А.Н.Баха РАН, канд. хим. наук; Архарова Наталья Андреевна – аспирант Института кристаллографии им. А.В.Шубникова РАН; Клеchkовская Вера Всеволодовна – зав. лаб. электрографии Института кристаллографии им. А.В.Шубникова РАН, докт. физ. мат. наук; Староверова Ирина Николаевна – доцент Московской государственной академии ветеринарной медицины и биотехнологии им. К.И.Скрябина, канд. хим. наук; Шумакович Галина Петровна – ст. науч. сотр. Института биохимии им. А.Н.Баха РАН, канд. биол. наук; Ярополов Александр Иванович – руководитель лаборатории химической энзимологии Института биохимии им. А.Н.Баха РАН, докт. хим. наук, профессор.