УДК 544.653

ВЫЯВЛЕНИЕ СТАДИЙ СИНТЕЗА ПОЛИАНИЛИНА МЕТОДОМ ГЛАВНЫХ КОМПОНЕНТ

Г. Г. АМИНЕВА, А. В. СИДЕЛЬНИКОВ, Р. С. СЯКАЕВ
Уфимский университет науки и технологий
Уфа, Россия

Введение. Проводящие полимеры, в частности полианилин (ПАНИ), находят широкое применение в создании новых материалов для сенсорики, энергетики и катализа [3]. Электрохимический синтез позволяет получать ПАНИ с заданными свойствами, контролируя толщину и морфологию плёнки непосредственно в процессе [3]. Однако при использовании иммобилизованной фазы, когда мономер находится в пористой структуре электрода, процесс лимитируется локальной доступностью реагента, что приводит к размытию классических аналитических сигналов. В этих условиях возникает необходимость в хемометрических методах извлечения значимой информации из многомерных данных [1, 2]. Метод главных компонент (PCA) – эффективный инструмент снижения размерности, позволяющий выявлять скрытые корреляции в массивах вольтамперометрических сигналов [1].

Цель работы – выявление скрытых стадий электрохимического синтеза ПАНИ из иммобилизованной фазы с использованием PCA для оценки влияния внешних факторов на кинетику процесса.

В работе исследована кинетика электрополимеризации анилина из иммобилизованной фазы на угольно-пастовом электроде методами PCA и темпорального анализа. Показано, что при ограниченной диффузии мономера классические вольтамперограммы не содержат выраженных пиков, однако PCA позволяет выделить скрытые компоненты, коррелирующие с кинетикой. Первые три главные компоненты описывают 94,2 % дисперсии. Установлена температурная зависимость (E_a = 32,4 кДж/моль), эффект добавки NaF, выявлены критические потенциалы стадий нуклеации и роста. Показан стохастический характер процесса. Подход применим для автоматизированного контроля синтеза проводящих полимеров.

Методы исследования. Электрополимеризацию проводили на угольно-пастовом электроде с иммобилизованным анилином в потенциодинамическом режиме (0...1,3 В, 20 мВ/с, трёхэлектродная ячейка, фоновый электролит 0,5 М H_2SO_4). Зарегистрирован временной ряд из 400 последовательных вольтамперограмм (ВАГ). Изучено влияние температуры (10 °С...40 °С) и добавки NaF (0,1 М) на кинетику. Для обработки данных применён PCA: каждая ВАГ рассматривалась как вектор признаков. Оценена доля объяснённой дисперсии, построены проекции в пространстве главных компонент, проведён

анализ нагрузок для выявления потенциалов, наиболее чувствительных к изменению состава системы.

Результаты и обсуждение. Первые три главные компоненты описывают 94,2 % общей дисперсии. PC1 (68,5 %) отражает общий рост тока, связанный с накоплением полимерной фазы; PC2 (18,7 %) и PC3 (7,0 %) содержат информацию о тонких изменениях формы ВАГ, связанных с морфологией полимера и кинетикой переноса заряда.

Температура оказывает значительное влияние на скорость эволюции системы: при повышении с 10 °C до 40 °C скорость изменения PC1 возрастает в 2,5 раза, что соответствует энергии активации 32,4 кДж/моль – характерно для поверхностно-контролируемых реакций [3]. Добавка NaF уменьшает разброс данных в пространстве главных компонент и повышает воспроизводимость за счёт экранирования заряда в двойном электрическом слое и снижения ёмкостных токов [2].

Анализ нагрузок выявил критические потенциалы (0,45...0,55 В и 0,85...0,95 В), соответствующие стадиям нуклеации и роста полимерной цепи. Процесс носит стохастический характер, что проявляется в флуктуациях в области 1,0...1,2 В, связанных с переключением между активным и пассивным состоянием поверхности электрода [3].

Выводы. PCA позволяет эффективно анализировать вольтамперометрические данные при синтезе ПАНИ в условиях ограниченной диффузии мономера, выделяя скрытые стадии и оценивая влияние внешних факторов. Процесс протекает в кинетическом режиме (E_a = 32,4 кДж/моль); добавка NaF улучшает качество данных. Разработанный подход применим для систем автоматизированного контроля качества синтеза проводящих полимеров и оптимизации их свойств.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Jolliffe, I. T.** Principal Component Analysis / I. T. Jolliffe. – 2 th ed. – Springer, 2002.

2. Nonspecific sensor arrays («electronic tongue») for chemical analysis of liquids / Yu. Vlasov, A. Legin, A. Rudnitskaya [et al.] // Pure and Applied Chemistry. – 2005. – № 77 (11). – P. 1965–1983.

3. **Ivanov, V. F.** Redox heterogeneity in polyaniline films / V. F. Ivanov, O. L. Gribkova, S. V. Novikov // Synthetic Metals. – 2005. – № 152 (1–3). – P. 153–156.