

Studies on Electroactivity, Conductivity and Solubility of 2-Anilinoethanol Homopolymer and its Aniline Copolymers Using Oxidation and Electrochemical Methods

B. Massoumi^{1*}, Sh. Najafian¹, M. Saraei¹, A.A. Entezami²

1. Payame Noor University, P.O. Box: 5164617985, Tabriz, Iran

2. Department of Organic Chemistry, Faculty of Chemistry, University of Tabriz,
P.O. Box: 51664, Tabriz, Iran

Received 2 September 2009, accepted 16 February 2010

ABSTRACT

Copolymerization of aniline and 2-anilinoethanol was carried out by electrochemical and chemical polymerization. Homo and copolymer thin films were synthesized electrochemically, under cyclic voltammetric conditions in aqueous solutions of sulfuric acid as electrolyte at room temperature. The films were deposited on the surface of working electrode [Glassy Carbon (GC)] versus Ag/AgCl electrode in solution containing 0.1 M mixture of monomers and 1M H₂SO₄ as electrolyte by applying sequential linear potential scan rate of 25 mV/s between -0.1 to 0.9 V. The cyclic voltammograms (CVs) of obtained copolymer illustrate the formation of copolymer. The homo- and copolymers of aniline (ANI) and 2-anilinoethanol (2-ANE) with different feed ratios of monomers were prepared in 1M H₂SO₄ in presence of ammonium persulfate [(NH₄)₂S₂O₈] as an oxidant. FTIR spectroscopy and conductivity measurement using four-probe technique were applied for the characterization of the products. The solubility of copolymers was tested in various organic solvents.

Key Words

2-anilinoethanol,
conducting polymers,
copolymer,
polyaniline,
electropolymerization

(*) To whom correspondence should be addressed.

E-mail: b_massoumi@pnu.ac.ir

بررسی خواص الکتروفعالی، رسانایی و انحلال پذیری هموپلیمر ۲- آنیلینواتانول و کوپلیمرهای (۲- آنیلینواتانول و آنیلین) تهیه شده از راه الکتروشیمیایی و اکسایش شیمیایی

بخشعلی معصومی*^۱، شیلا نجفیان^۱، مهناز سرابی^۱، علی اکبر انتظامی^۲

۱- تبریز، دانشگاه پیام نور، گروه شیمی، صندوق پستی ۵۱۶۴۶۱۷۹۸۵
۲- تبریز، دانشگاه تبریز، دانشکده شیمی، گروه شیمی آلی، صندوق پستی ۵۱۶۶۴

دریافت: ۸۸/۶/۱۱ پذیرش: ۸۸/۱۱/۲۷

چکیده

هموپلیمر و کوپلیمرهایی از ۲-آنیلینواتانول (N- اتانول آنیلین) با آنیلین به روش الکتروشیمیایی (ولت سنجی چرخه‌ای) در سلول سه الکترودی حاوی 0.1 M از مونومرها در محلول آبی سولفوریک اسید 1 M با اعمال پتانسیل از 0.9 V - 0.1 V تهیه و پس از آن، فعالیت شیمیایی هموپلیمر و کوپلیمرها از راه ولت سنجی چرخه‌ای تأیید شد. در روش شیمیایی هموپلیمر و کوپلیمرهایی از ۲-آنیلینواتانول با آنیلین در فاز آبی، با غلظت 0.1 M مونومرها، سولفوریک اسید 1 M و آمونیوم پرسولفات 0.1 M از راه اکسایش شیمیایی تهیه شدند. پس از خالص سازی، ساختار این ترکیبات به کمک طیف سنجی زیرقرمز، رسانایی آنها با اندازه گیری رسانایی الکتریکی چهارنقطه‌ای و نیز انحلال پذیری نمونه‌ها مورد بررسی قرار گرفت.

واژه‌های کلیدی

۲-آنیلینواتانول،
پلیمرهای رسانا،
کوپلیمر،
پلی آنیلین،
پلیمر شدن الکتروشیمیایی

مقدمه

پلی آنیلین یکی از کامل ترین و رایج ترین پلیمرهای رساناست. به دلیل پایداری محیطی، خواص الکتریکی، نوری، حس گر بودن، ضد خوردگی، دیودی و خواص الکتروشیمیایی منحصر به فرد آن در دهه های اخیر مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته است [۴-۱].

پلی آنیلین ذوب نمی شود و در حالت دوپه شده، به سختی در حلال ها حل می شود. بهبود خواص آن نظیر فرایندپذیری با اسیدهای سولفونیک آلی به عنوان دوپه کننده و استخلاف حلقه آروماتیکی یا گروه های عاملی از روش هایی هستند که برای این منظور به کار می روند [۵-۸]. وجود استخلاف هایی روی حلقه پلی آنیلین منجر به کم شدن رسانایی آن می شود [۹]. برای کاهش اثر شاخه جانبی روی حلقه بر خواص الکتریکی پلیمر [۱۰]، پژوهشگران کوپلیمر شدن آنیلین را با آنیلین های استخلاف دار نظیر ارتوتولوییدین [۱۱]، ارتواتوکسی آنیلین [۱۲] و ارتوآمینو بنزوئیک اسید [۱۳] مورد توجه قرار داده اند.

کوپلیمر شدن روش ساده ای است که باعث برهم کنش پلی آنیلین با حلال ها می شود. خواص کوپلیمرهای تهیه شده با درصد های مولی مختلف مونومرها متفاوت از خواص هموپلیمرهاست. پلیمر شدن شیمیایی و الکتروشیمیایی آنیلین با ارتوتولوییدین گزارش شده است و رسانایی الکتریکی کوپلیمر در محدوده 0.1 S/cm^{-1} با کنترل نسبت مولی مونومرها حاصل شده است [۱۴، ۱۵]. هم چنین، تهیه کوپلیمر (آنیلین-N-متیل آنیلین) از راه اکسایش مخلوط مونومرهای آنیلین و N-متیل آنیلین در محلول آبی کلریدریک اسید روی الکتروود پلاتین با اعمال پتانسیل 0.8 V گزارش شده است [۱۶، ۱۷]. در کوپلیمر شدن آنیلین به روش الکتروشیمیایی، معمولا اعمال پتانسیل بیش از 0.8 V توصیه نمی شود، چرا که پتانسیل های بیشتر از 0.8 V منجر به آب کافت می شود [۱۸، ۱۹].

محصولات آب کافت در کوپلیمر شدن آنیلین کمتر گزارش شده است. احتمالا آنیلین استخلاف دار مانع از انجام آب کافت می شود.

از بین روش های مورد استفاده برای سنتز الکتروشیمیایی پلیمرهای رسانا، روش ولت سنجی چرخه ای روشی مناسب و سریع برای تهیه محصولات با کیفیت مطلوب است [۲۰]. هم چنین، این روش می تواند در رشد و بهبود خواص الکتروشیمیایی مواد پلیمری رسوب یافته، مؤثر باشد.

در این پژوهش، هدف استفاده از روش ولت سنجی چرخه ای برای کوپلیمر شدن ۲-آنیلینواتانول با آنیلین و سپس بررسی خواص الکتروفعلالی کوپلیمر از روی ولتاموگرام های چرخه ای است. در مرحله بعد، هموپلیمرها و کوپلیمرهایی از ۲-آنیلینواتانول با آنیلین به روش شیمیایی در فاز آبی سولفوریک اسید در نسبت های مولی

مختلف از مونومرها تهیه شده اند. اندازه گیری رسانایی الکتریکی و ثبت طیف های زیرقرمز کوپلیمرها برای تأیید ساختار و بررسی خواص آنها و در نهایت انحلال پذیری کوپلیمرها در حلال های آلی بررسی شده است.

تجربی

مواد

آنیلین، آمونیوم پرسولفات، ۲-آنیلینواتانول، سولفوریک اسید، متانول، کلروفرم و تولوئن از شرکت های Merck یا Fluka خریداری شدند. برای خلص سازی و جداسازی بازدارنده های پلیمر شدن، آنیلین و ۲-آنیلینواتانول دو مرتبه در حلال تقطیر و در یخچال نگه داری شدند [۲۱].

دستگاه ها

برای رسم ولتاموگرام های چرخه ای از دستگاه Autolab مدل ۴/۹۰۰۶ به عنوان منبع اعمال پتانسیل یا جریان استفاده شد که متصل به دستگاه رایانه PC مجهز به نرم افزار GPES است. برای انجام ولت سنجی چرخه ای از سامانه استاندارد سه الکتروود استفاده شد که الکتروود کار آن از نوع GC، الکتروود کمکی آن از میله پلاتین و الکتروود شاهد آن Ag/AgCl بودند. طیف های FTIR با دستگاه Tenso27 ثبت شدند. برای اندازه گیری رسانایی پلیمرها و کوپلیمرهای سنتز شده به روش سطح مشترک، از روش چهار نقطه ای با کمک سلول ساخته شده توسط شرکت آذر الکتروود و منبع ولتاژ و جریان ساخت شرکت ریزپردازان استفاده شد.

روش ها

سنتز هموپلیمرها و کوپلیمرها به روش الکتروشیمیایی (ولت سنجی چرخه ای)

سنتز پلی آنیلین و پلی (۲-آنیلینواتانول): در ۲۰ mL محلول آبی سولفوریک اسید ۱ M (به عنوان دوپه کننده)، ۰/۱ M از آنیلین و ۲-آنیلینواتانول دو بار تقطیر شده، در سلول سه الکتروود (الکتروود GC به عنوان الکتروود کار، الکتروود نقره به عنوان الکتروود شاهد، الکتروود پلاتین به عنوان الکتروود کمکی)، به روش ولت سنجی چرخه ای، در ولتاژ $1/1 \text{ V}$ - $0/1 \text{ V}$ و با سرعت پویش 25 mV/s ، به تعداد ۳۰ چرخه، فیلمی از پلی آنیلین و پلی (۲-آنیلینواتانول) روی الکتروود کار GC، تشکیل شد. پس از سنتز روی الکتروود GC، فیلم پلیمری تشکیل شده همراه الکتروود کار، با آب مقطر شست و شو داده

مقدار یاد شده بیشتر شود، وزن مولکولی پلیمر حاصل کاهش می یابد و برخی خواص فیزیکی و مکانیکی فیلم های پلیمری تهیه شده نامطلوب می شود.

در دمای کمتر وزن مولکولی افزایش یافته و در نتیجه رسانایی پلی آنیلین افزایش می یابد. محلول آغازگر در مدت ۵ h به ظرف پلیمر شدن افزوده شد. مخلوط واکنش به وسیله هم زن مغناطیسی هم زده شد و پس از افزودن محلول آمونیوم پرسولفات، محلول ۱۰ h زیر گاز آرگون باقی ماند.

پس از این مدت، محتویات ظرف که شامل رسوب سبز متمایل به سیاه بود، به وسیله قیف بوخنر صاف شد. پلیمر حاصل با متانول تا بی رنگ شدن زیر صافی شست و شو داده شد. این عمل برای جداسازی اولیگومرهای تشکیل شده است. سپس، پلیمر با آب مقطر شست و شو داده شد تا متانول باقی مانده زدوده شود. پلیمر حاصل زیر خلاء در خشکانه به مدت یک روز خشک شد. پس از خشک شدن، پودر پلیمر حاصل، ساختار آن به کمک FTIR تأیید و رسانایی آن به کمک دستگاه چهارنقطه ای بررسی شد. هموپلیمر و کوپلیمرهای مربوط در نسبت های مولی ۵۰:۵۰، ۸۰:۲۰ و ۲۰:۸۰ همانند روش یاد شده تهیه شدند.

نتایج و بحث

پلیمر شدن الکتروشیمیایی آنیلین با ۲-آنیلینواتانول در فاز آبی سولفوریک اسید به عنوان الکترولیت

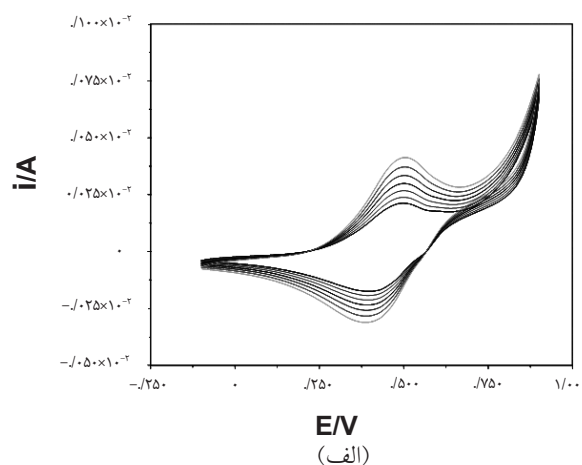
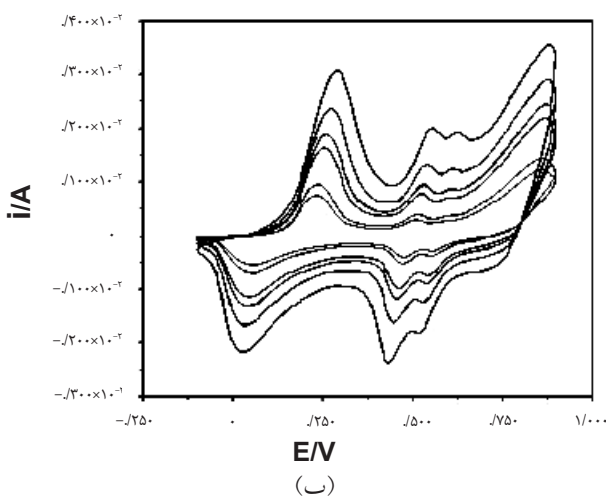
اثر نسبت مولی آنیلین به ۲-آنیلینواتانول، بر رفتار اکسایش کوپلیمرها شکل های ۱ و ۲ ولتاموگرام های چرخه ای هم و کوپلیمر آنیلین با

شد و در محلول آبی دوپه کننده، بدون وجود مونومر، قرار گرفت و در سرعت های پویش مختلف از ۲۵-۳۰۰ mV/s ولتاموگرام های چرخه ای مربوط به منظور بررسی خواص الکتروفعالی پلیمر رسم شد و برای مقایسه با ولتاموگرام های چرخه ای کوپلیمرهای مربوط ذخیره شد. قابل ذکر است، رنگ پلی (۲-آنیلینواتانول) حاصل، سبز تیره متمایل به آبی است.

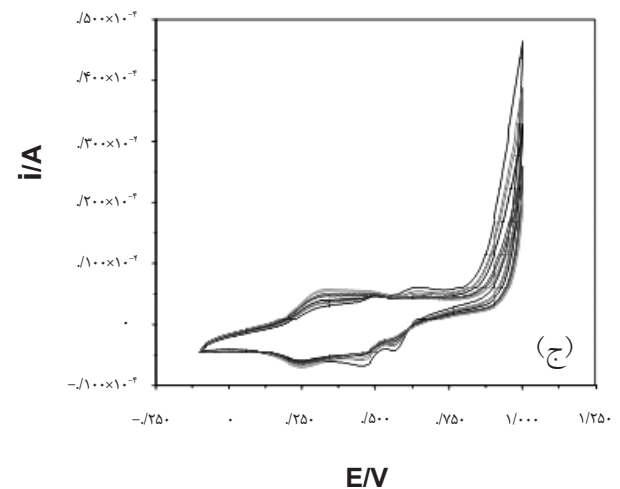
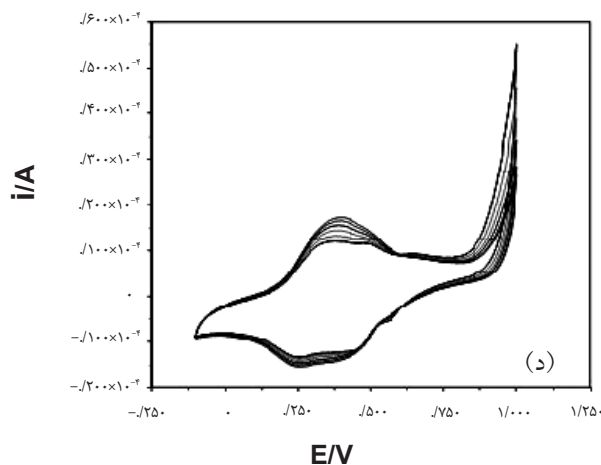
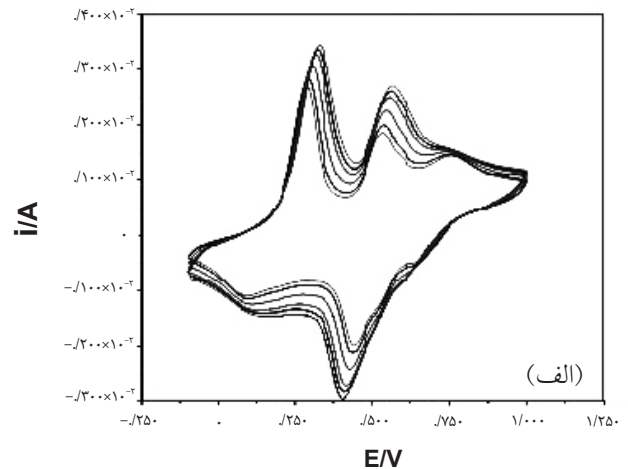
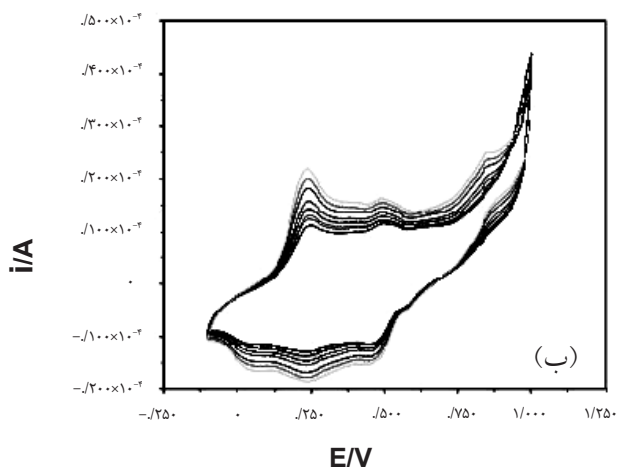
۰/۱ M از مونومرهای ۲-آنیلینواتانول و آنیلین، به نسبت های ۹۰:۱۰، ۸۵:۱۵، ۶۵:۳۵ و ۵۰:۵۰ در ۲۰ mL سولفوریک اسید ۱ M به عنوان دوپه کننده حل شد. کوپلیمرهای مربوط در نسبت های یاد شده در شرایط پیش گفته برای تهیه هموپلیمرها آماده شدند. پس از سنتز کوپلیمرها روی الکتروود GC، فیلم کوپلیمر تشکیل شده همراه الکتروود کار، با آب مقطر شست و شو داده شد، در محلول آبی دوپه کننده، بدون وجود مونومر، قرار گرفت و به منظور بررسی خواص الکتروفعالی کوپلیمر در سرعت های پویش مختلف از ۲۵-۳۰۰ mV/s ولتاموگرام های چرخه ای مربوط رسم شد.

سنتز شیمیایی کوپلیمرهای ۲-آنیلینواتانول و آنیلین به روش معمولی سنتز کوپلیمرهای ۲-آنیلینواتانول و آنیلین در محلول آبی سولفوریک اسید ۱ M

سنتز پلی آنیلین: برای تهیه پلی آنیلین به روش شیمیایی معمولی، ۲۲/۸۲ g (۰/۱ mol) از آمونیوم پرسولفات، به عنوان اکسیدکننده و آغازگر واکنش پلیمر شدن، در ۱۰۰ mL محلول آبی سولفوریک اسید ۱ M حل شد. در ظرف دیگری ۰/۱ mol از آنیلین (۹/۳۱۳ g) دوبار تقطیر شده در ۱۰۰ mL محلول آبی سولفوریک اسید ۱ M حل شد. محلول آغازگر قطره قطره به محلول حاوی مونومر افزوده شد و دمای واکنش بین ۵ °C- تا ۳ °C- تثبیت شد. اگر دما از



شکل ۱- ولتاموگرام چرخه ای: (الف) هموپلیمر ۲-آنیلینواتانول و (ب) هموپلیمر آنیلین در مجاورت دوپه کننده سولفوریک اسید ۱M، با سرعت پویش ۲۵ mV/s.



شکل ۲- ولتاموگرام های چرخه ای کوپلیمرهای ۲- آنیلینواتانول و آنیلین در سولفوریک اسید ۱ M، با سرعت پویش ۲۵ mV/s در نسبت های: (الف) ۹۰:۱۰، (ب) ۸۵:۱۵، (ج) ۳۵:۶۵ و (د) ۵۰:۵۰.

جدول ۱- پتانسیل های اکسایش و کاهش مربوط به هموپلیمرها و کوپلیمرهای ۲- آنیلینواتانول با آنیلین در نسبت های مولی مختلف تهیه شده به روش ولت سنجی چرخه ای.

پتانسیل پیک آنودی (mV)	پتانسیل پیک کاتدی (mV)	آنیلین: ۲- آنیلینواتانول
۳۲۳	۱۶۲	۱۰:۹۰
۵۶۷	۴۰۶	
۷۵۰	۷۰۰	
۲۳۲	۶۶	۱۵:۸۵
۴۹۷	۲۴۰	
۷۳۹	۶۵۲	
۳۳۶	۲۴۲	۳۵:۶۵
۶۹۰	۶۰۰	
۳۸۸	۲۷۹	۵۰:۵۰
۲۸۷	۲۲	۰:۱۰۰
۵۴۹	۴۳۴	
۷۵۰	۵۳۰	

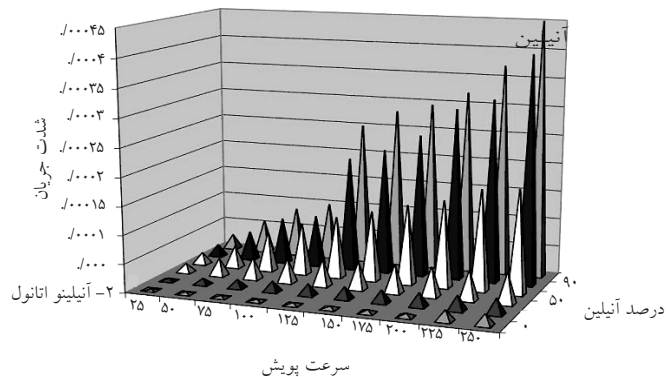
۲- آنیلینواتانول را نشان می دهند. این فیلم های پلیمری در نسبت های مولی مختلف مونومرها در محلول آبی سولفوریک اسید ۱ M تهیه شده اند. ظاهراً ولتاموگرام های چرخه ای ثبت شده برای کوپلیمرها (شکل ۲) شبیه به ولتاموگرام های چرخه ای هموپلیمرها (شکل ۱) هستند، اما تجزیه دقیق تر آشکار می کند که پتانسیل های آندی و کاتدی آنها جابه جا شده که دلالت بر تشکیل کوپلیمر دارد.

پتانسیل های آندی و کاتدی همو و کوپلیمرها در جدول ۱ آمده است. بررسی ولتاموگرام های چرخه ای هموپلیمرها با کوپلیمرها، سنتز کوپلیمرها در نسبت های مولی مختلف را تأیید می کند. مشخص است، با افزایش درصد مونومر ۲- آنیلینواتانول، شکل ولتاموگرام های چرخه ای شبیه هموپلیمر آن می شود.

با توجه به ولتاموگرام های چرخه ای، هموپلیمر آنیلین رساناتر و الکتروفعلال تر از هموپلیمر ۲- آنیلینواتانول است، بدین ترتیب

جدول ۲- رسانایی الکتریکی همو و کوپلیمرهای آنیلین با ۲- آنیلینواتانول اندازه گیری شده به روش چهارنقطه ای.

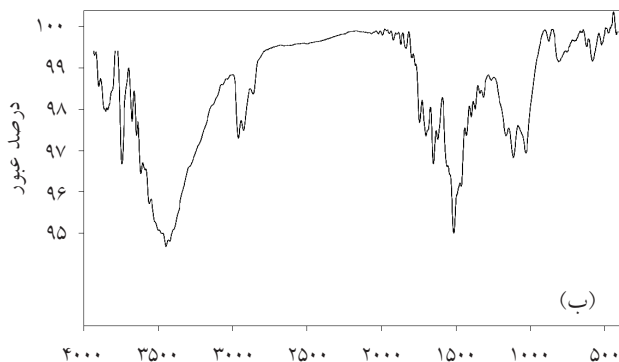
رسانایی الکتریکی (cm/S)	نسبت مولی آنیلین به ۲- آنیلینواتانول
۰/۱۵۳	۱۰۰:۰
۰/۰۸۴	۸۰:۲۰
۰/۰۷۴	۵۰:۵۰
۰/۰۴۵	۲۰:۸۰
9×10^{-3}	۰:۱۰۰



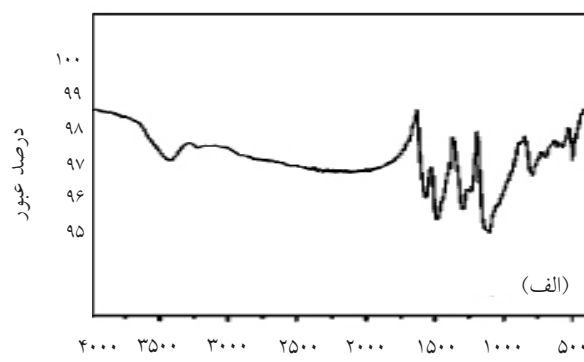
شکل ۳- نمودار سه بعدی کوپلیمرهای آنیلین و ۲- آنیلینواتانول بر حسب شدت جریان- درصد آنیلین- سرعت پوشش در سولفوریک اسید ۱ M.

شکل ۳ نشان داده شده است. با توجه به این نمودار، شدت جریان پیک های آندی در کوپلیمرها در سرعت های پوشش مختلف به تدریج با افزایش نسبت مولی آنیلین در مجاورت الکترولیت سولفوریک اسید افزایش می یابد.

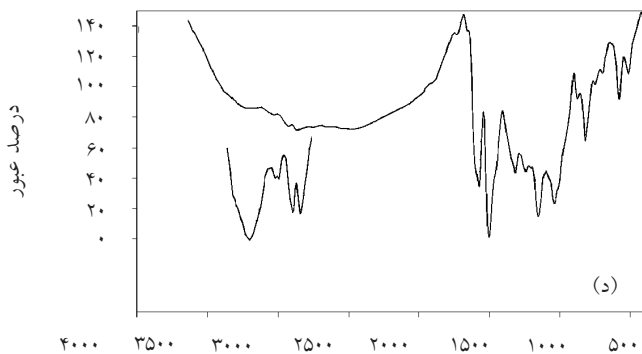
کوپلیمرهایی با خواص حدواسط حاصل می شود که با داشتن رسانایی مطلوب، انعطاف پذیری بیشتری از پلی آنیلین دارند. برای بررسی اثر افزایش غلظت مونومر آنیلین بر رسانایی و الکتروفعالی کوپلیمرها، نمودار سه بعدی آنها رسم شده که در



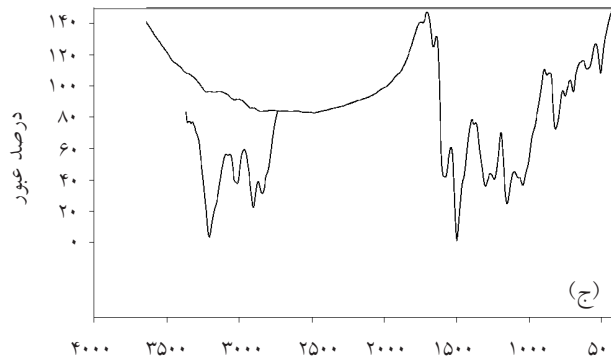
عدد موجی (cm⁻¹) (ب)



عدد موجی (cm⁻¹) (الف)



عدد موجی (cm⁻¹) (د)



عدد موجی (cm⁻¹) (ج)

شکل ۴- طیف های FTIR ثبت شده مربوط به: (الف) هموپلیمر آنیلین، (ب) هموپلیمر ۲- آنیلینواتانول و کوپلیمر آنیلین-۲- آنیلینواتانول در نسبت های (ج) ۵۰:۵۰ (د) ۸۰:۲۰ در مجاورت دوپه کننده سولفوریک اسید به روش شیمیایی.

جدول ۳- انحلال پذیری پلی آنیلین، ۲-آنیلینواتانول و کوپلیمر آنیلین-۲-آنیلینواتانول در نسبت های مولی مختلف مونومرها در حلال های آلی مختلف.

DMSO	DMF	CHCl ₃	CH ₃ CN	تولوئن	THF	CH ₃ COOH	۲-آنیلینواتانول: آنیلین
++-	++-	---	---	---	---	---	۱۰۰:۰
+++	+++	+-	---	---	---	+-	۸۰:۲۰
+++	+++	++-	---	+-	+-	++-	۵۰:۵۰
+++	+++	++-	---	++-	++-	+++	۲۰:۸۰
+++	+++	++-	+-	++-	++-	+++	۰:۱۰۰

+++ کاملاً محلول، ++ محلول، +- کم محلول، --- کاملاً نامحلول

پلیمر شدن شیمیایی ۲-آنیلینواتانول با آنیلین

اثر نسبت مولی آنیلین به ۲-آنیلینواتانول بر ساختار زنجیر کوپلیمر

طیف های FTIR پلی آنیلین، ۲-آنیلینواتانول و کوپلیمر (آنیلین-۲-آنیلینواتانول) سنتز شده در مجاورت سولفوریک اسید در شکل ۴ نشان داده شده است.

Tange و همکاران پیک ظاهر شده در حدود 1497 cm^{-1} را به حلقه بنزویدی و پیک جذبی در 1575 cm^{-1} را به ارتعاشات کششی حلقه کینویدی در پلیمرهای پلی آنیلین نسبت داده اند [۲۲]. طیف های FTIR کوپلیمرها در شکل ۴ (طیف های ج و د) که در نسبت های مولی مختلف آنیلین به ۲-آنیلینواتانول سنتز شده اند، با طیف FTIR پلی آنیلین مقایسه شد.

طیف های کوپلیمرها چهار پیک جدید در نواحی 577 ، 1041 ، 2926 و 3257 cm^{-1} نشان می دهند. پیک های جذبی در 3257 و 2926 cm^{-1} به ترتیب به ارتعاشات کششی O-H و C-H آلیفاتیک نسبت داده می شوند.

پیک های ظاهر شده در 1050 و 610 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات خارج از صفحه پیوندهای C-H حلقه آروماتیک هستند. این ویژگی ها ناشی از شیوه های ارتعاشی C-H است که آرایش مونومرها را منعکس می کند، بدین ترتیب، نتایج حاصل، سنتز کوپلیمر آنیلین و ۲-آنیلینواتانول در مجاورت مونومری شامل آنیلین و ۲-آنیلینواتانول را نشان می دهد.

رسانایی الکتریکی کوپلیمرها

رسانایی الکتریکی کوپلیمرها با نسبت های مولی مختلف مونومرها در جدول ۲ آمده است. مشاهده می شود، رسانایی الکتریکی کوپلیمرها با افزایش درصد مونومر آنیلین در کوپلیمر افزایش می یابد. پلی ۲-آنیلینواتانول به حالت پودر حاصل نمی شود، دارای

خاصیت چسبندگی است. با توجه به جدول ۲ معلوم می شود که پلی ۲-آنیلینواتانول رسانا بوده و مقدار رسانایی آن در حد قابل قبولی است، با افزایش آنیلین در زنجیر کوپلیمر رسانایی آن بیشتر می شود.

بررسی انحلال پذیری همو و کوپلیمرها

انحلال پذیری همو و کوپلیمرهای آنیلین با ۲-آنیلینواتانول در حلال های مختلف بررسی شده و در جدول ۳ آمده است. اگر 0.1 g از پودر پلیمر در 3 mL حلال حل شده باشد، پلیمر کاملاً محلول، اگر کمتر از 0.1 g و بیشتر از 0.001 g در 3 mL حلال حل شود، پلیمر محلول و چنانچه کمتر از 0.001 g در 3 mL حلال حل شود، پلیمر نامحلول به شمار می رود. در این کار پژوهشی، کوپلیمری کاملاً محلول از آنیلین در حلال های دی متیل سولفوکسید و دی متیل فرمامید تهیه شد.

نتیجه گیری

در این پژوهش، کوپلیمرهایی شامل واحدهای ۲-آنیلینواتانول و آنیلین به طور موفقیت آمیز از راه کوپلیمر شدن الکتروشیمیایی و شیمیایی ۲-آنیلینواتانول با آنیلین سنتز شدند.

بررسی ولتاموگرام های چرخه ای به طور آشکار تشکیل فیلم های الکتروفعال کوپلیمر ۲-آنیلینواتانول- آنیلین را نشان می دهد. با توجه به نتایج حاصل معلوم می شود که با افزایش مونومر آنیلین در کوپلیمر الکتروفعالی و رسانایی افزایش می یابد و در عوض با افزایش مونومر ۲-آنیلینواتانول خواص چسبندگی، انحلال پذیری و فرایند پذیری افزایش می یابد.

مراجع

- Gumbs R.W., *Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers*, Nalwa H.S. (Ed.), John Wiley and Sons, New York, **2**, Chap. 19, 1997.
- San B. and Talu M., Electrochemical Synthesis and Spectroelectrochemical Characteristics of Pyrrole-2, 2' -Dithiodianiline Copolymers, *J. Electrochem. Soc.*, **150**, 123-128, 2003.
- Fusalba F. and Belanger D., Electropolymerization of Polypyrrole and Polyaniline-Polypyrrole from Organic Acidic Medium, *J. Phys. Chem. B.*, **103**, 9044-9054, 1999.
- He Y. and Lu Ji., Synthesis of Polyaniline Nanostructures with Controlled Morphology by a Two-Phase Strategy, *React. Funct. Polym.*, **67**, 476-480, 2007.
- Kulkarni M.V., Viswanath A.K., Aiyer R.C., and Khanna P.K., Synthesis, Characterization, and Morphology of *p*-Toluene Sulfonic Acid-doped Polyaniline: A Material for Humidity Sensing Application, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **43**, 2161-2169, 2005.
- Kitani A., Satoguchi K., Iwai K., and Ito S., Electrochemical Behaviors of Polyaniline/Polyaniline-sulfonic Acid Composites, *Synth. Met.*, **102**, 1171-1172, 1999.
- Xu Y., Dai L., Chen J., Gal J.Y., and Wu H., Synthesis and Characterization of Aniline and Aniline-o-Sulfonic Acid Copolymers, *Eur. Polym. J.*, **43**, 2072-2079, 2007.
- Fan J., Wan M., and Zhu D., Synthesis and Characterization of Water-Soluble Conducting Copolymer Poly(aniline-co-o-aminobenzenesulfonic acid), *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **36**, 3013-3019, 2000.
- Zaidi N.A., Foreman J.P., Tzamalīs G., Monkman S.C., and Monkman A.P., Alkyl Substituent Effects on the Conductivity of Polyaniline, *Adv. Funct. Mater.*, **14**, 479-486, 2004.
- Mikhael M.G., Anne Buyle Padias H.K., and Hall Jr., N-alkylation and N-acylation of Polyaniline and Its Effect on Solubility and Electrical Conductivity, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **35**, 1673 - 1679, 2000.
- Kumar D., Synthesis and Characterization of Poly(aniline-co-o-toluidine) Copolymer, *Synth. Met.*, **114**, 369-372, 2000.
- Buvaneswari R., Gopalan A., Sudevan T.V., Wang H-lu., and Wen T.C., Deposition, Growth Processes and Characterization of Poly (diphenylamine-co-N-methyl aniline), *Thin Solid Films*, **458**, 77-85, 2004.
- Chen W.C., Wen T.C., and Gopalan A., Role of Anions to Influence Inductive Behavior for Poly (2-amino diphenylamine-co-aniline) - An Electrochemical Impedance Spectroscopic Analysis, *Synth. Met.*, **130**, 61-71, 2002.
- Kobayashi T., Yoneyama H., and Tamura H., Polyaniline Film-coated Electrodes as Electrochromic Display Devices, *J. Electroanal. Chem.*, **161**, 419-423, 1984.
- Borole D.D., Kapadi U.R., Mahulikar P.P., and Hundi-wale D.G., Growth Behavior of Poly(o-toluidine-co-aniline) Deposition by Cyclic Voltammetry, *Des. Monomer. Polym.*, **8**, 107-116, 2005.
- Bagheri A., Nateghi M.R., and Massoumi A., Electrochemical Synthesis of Highly Electroactive Polydiphenylamine/Polybenzidine Copolymer in Aqueous Solutions, *Synth. Met.*, **97**, 85-89, 1998.
- Rao P.S. and Sathyanarayana D.N., Synthesis of Electrically Conducting Copolymers of *o/m*-Toluidines and *o/m*-amino Benzoic Acid in an Organic Peroxide System and their Characterization, *Synth. Met.*, **138**, 519-527, 2003.
- Borkar A.D., Umare S.S., and Gupta M.C., Chemical Synthesis, Characterization and Transport Properties of Copolymer: Poly(aniline-co-m-methylaniline), *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.*, **44**, 201-208, 2002.
- Langer J., N-substituted Polyanilines: I. Poly(N-methylaniline) and Related Copolymers, *Synth. Met.*, **35**, 295-300, 1990.
- Choi H.J. and Kim J.W., Electrorheological Characteristics of Semiconducting Poly(aniline-co-o-ethoxyani-

- line) Suspension, *Polym. J.*, **40**, 2163-2166, 1999.
21. Furniss B.S., Hannaford A.J., Rogers V., Smith P.W.G., and Tatchell A.R., Vogels *Textbook of Practical Organic Chemistry*. 4th ed., 1978
22. Geng Y., Li J., Sun Z., Jing X., and Wang F., Polymerization of Aniline in an Aqueous System Containing Organic Solvents, *Synth. Met.*, **96**, 1-6, 1998