

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

B. Massoumi^{*}, 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

Key Words

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

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.

(*) To whom correspondence should be addressed.

E-mail: b_massoumi@pnu.ac.ir

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

بخشعلی معصومی^{*}، شیلا نجفیان^۱، مهناز سرایی^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

MJHE علوم و تکنولوژی پلیمر،

سال بیست و دوم، شماره ۶،
صفحه ۴۴۷-۴۵۵، ۱۳۸۸

ISSN: 1016-3255

چکیده

هموپلیمر و کوپلیمرهایی از ۲- آنیلینوواتانول (N- اتانول آنیلین) با آنیلین به روش الکتروشیمیایی (ولت سنجی چرخه ای) در سلول سه الکترودی حاوی $M/0$ از مونومرها در محلول آبی سولفوریک اسید $M/1$ با اعمال پتانسیل از $7/-0.9$ - تهیه و پس از آن، فعالیت شیمیایی هموپلیمر و کوپلیمرها از راه ولت سنجی چرخه ای تأیید شد. در روش شیمیایی هموپلیمر و کوپلیمرهایی از ۲- آنیلینوواتانول با آنیلین در فاز آبی، با غلظت $M/0.1$ مونومرها، سولفوریک اسید $M/0.1$ و آمونیوم پرسولفات $M/0.1$ 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 چهار نقطه ای و نیز انحلال پذیری نمونه ها مورد بررسی قرار گرفت.

واژه های کلیدی

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

مقدمه

مختلف از مونومرها تهیه شده‌اند. اندازه گیری رسانایی الکتریکی و ثبت طیف‌های زیرقرمز کوپلیمرها برای تأیید ساختار و بررسی خواص آنها و در نهایت انحلال پذیری کوپلیمرها در حلال‌های آلى بررسی شده است.

تجربی

مواد

آنیلین، آمونیوم پرسولفات، ۲-آنیلینواتانول، سولفوریک اسید، متانول، کلروفرم و تولوئن از شرکت‌های Merck یا Fluka خریداری شدند. برای خالص‌سازی و جداسازی بازدارنده‌های پلیمرشدن، آنیلین و ۲-آنیلینواتانول دو مرتبه در خلاء تقطیر و در یخچال نگه داری شدند [۲۱].

دستگاه‌ها

برای رسم ولتاوموگرام‌های چرخه‌ای از دستگاه Autolab مدل ۴۹۰۰۶ به عنوان منبع اعمال پتانسیل یا جریان استفاده شد که متصل به دستگاه رایانه PC مجهز به نرم افزار GPES است. برای انجام ولت‌سنجدی چرخه‌ای از سامانه استاندارد سه الکتروودی استفاده شد که الکتروود کار آن از نوع GC، الکتروود کمکی آن از میله پلاتین و الکتروود شاهد آن Ag/AgCl بودند. طیف‌های FTIR با دستگاه Tensio27 ثبت شدند. برای اندازه گیری رسانایی پلیمرها و کوپلیمرهای سنتز شده به روش سطح مشترک، از روش چهار نقطه‌ای با کمک سلول ساخته شده توسط شرکت آذر الکتروود و منبع ولتاژ و جریان ساخت شرکت ریزپردازان استفاده شد.

روش‌ها

سنتز هموپلیمرها و کوپلیمرها به روش الکتروشیمیایی (ولت‌سنجدی چرخه‌ای)

سنتز پلی آنیلین و پلی (۲-آنیلینواتانول): در ۲۰ mL محلول آبی سولفوریک اسید M ۱ (به عنوان دوپه کننده)، M ۰/۱ از آنیلین و ۲-آنیلینواتانول دو بار تقطیر شده، در سلول سه الکتروودی (الکتروود به عنوان الکتروود کار، الکتروود نقره به عنوان الکتروود شاهد، الکتروود پلاتین به عنوان الکتروود کمکی)، به روش ولت‌سنجدی چرخه‌ای، در ولتاژ ۷ V-۱/۱-۰/۱ و با سرعت پویش ۰/۲۵ 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

پلی آنیلین یکی از کامل ترین و رایج ترین پلیمرهای رساناست. به دلیل پایداری محیطی، خواص الکتریکی، نوری، حس گر بودن، ضدخوردگی، دیودی و خواص الکتروشیمیایی منحصر به فرد آن در دهه‌های اخیر مورد توجه پژوهش‌گران قرار گرفته است [۱-۴]. پلی آنیلین ذوب نمی‌شود و در حالت دوپه شده، به سختی در حلال‌ها حل می‌شود. بهبود خواص آن نظیر فرایند پذیری با اسیدهای سولفونیک آلى به عنوان دوپه کننده و استخلاف حلقه آروماتیکی یا گروه‌های عاملی از روش‌هایی هستند که برای این منظور به کار می‌روند [۵-۸]. وجود استخلاف‌هایی روی حلقه پلی آنیلین منجر به کم شدن رسانایی آن می‌شود [۹]. برای کاهش اثر شاخه جانبی روی حلقه بر خواص الکتریکی پلیمر [۱۰]، پژوهش‌گران کوپلیمرشدن آنیلین را با آنیلین‌های استخلاف دار نظری ارتوتولوییدین [۱۱]، ارتواتوکسی آنیلین [۱۲] و ارتوآمینو بنزوئیک اسید [۱۳] مورد توجه قرار داده‌اند.

کوپلیمرشدن روش ساده‌ای است که باعث برهم کنش پلی آنیلین با حلال‌ها می‌شود. خواص کوپلیمرهای تهیه شده با درصدهای مولی مختلف مونومرها متفاوت از خواص هموپلیمرهاست. پلیمرشدن شیمیایی و الکتروشیمیایی آنیلین با ارتوتولوییدین گزارش شده است و رسانایی الکتریکی کوپلیمر در محدوده $0/0\text{ cm}^{-1}$ 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 $7/8\text{ V}$ گزارش شده است [۱۶، ۱۷]. در کوپلیمرشدن آنیلین به روش الکتروشیمیایی، معمولاً اعمال پتانسیل بیش از $7/8\text{ V}$ توصیه نمی‌شود، چرا که پتانسیل‌های بیشتر از $7/8\text{ V}$ منجر به آب کافت می‌شود [۱۸، ۱۹].

محصولات آب کافت در کوپلیمرشدن آنیلین کمتر گزارش شده است. احتمالاً آنیلین استخلاف دار مانع از انجام آب کافت می‌شود. از بین روش‌های مورد استفاده برای سنتز الکتروشیمیایی پلیمرهای رساناً، روش ولت‌سنجدی چرخه‌ای روشنی مناسب و سریع برای تهیه محصولاتی با کیفیت مطلوب است [۲۰]. هم چنین، این روش می‌تواند در رشد و بهبود خواص الکتروشیمیایی مواد پلیمری رسوب یافته، مؤثر باشد.

در این پژوهش، هدف استفاده از روش ولت‌سنجدی چرخه‌ای برای کوپلیمرشدن ۲-آنیلینواتانول با آنیلین و سپس بررسی خواص الکتروفعالی کوپلیمر از روی ولتاوموگرام‌های چرخه‌ای است. در مرحله بعد، هموپلیمرها و کوپلیمرهایی از ۲-آنیلینواتانول با آنیلین به روش شیمیایی در فاز آبی سولفوریک اسید در نسبت‌های مولی

مقدار یاد شده بیشتر شود، وزن مولکولی پلیمر حاصل کاهش می‌یابد و برخی خواص فیزیکی و مکانیکی فیلم‌های پلیمری تهیه شده نامطلوب می‌شود.

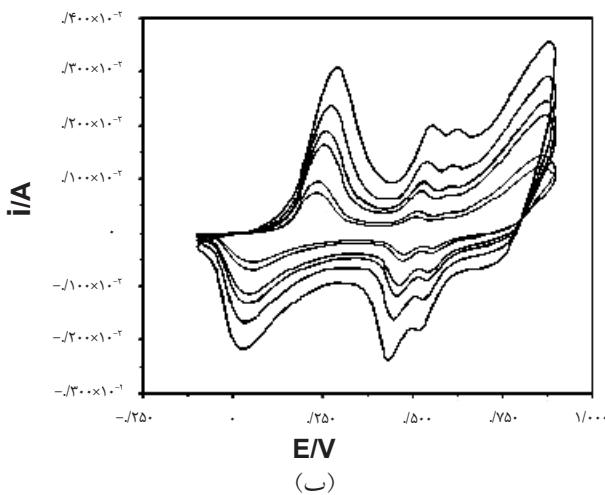
در دمای کمتر وزن مولکولی افزایش یافته و در نتیجه رسانایی پلی آنیلین افزایش می‌یابد. محلول آغازگر در مدت ۵ h به ظرف پلیمرشدن افزوده شد. مخلوط واکنش به وسیله هم زن مغناطیسی هم زده شد و پس از افزودن محلول آمونیوم پرسولفات، محلول ۱۰ h زیر گاز آرگون باقی ماند.

پس از این مدت، محتویات ظرف که شامل رسوب سبز متمایل به سیاه بود، به وسیله قیف بوخرن 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 چهار نقطه‌ای بررسی شد. هموپلیمر و کوپلیمرهای مربوط در نسبت‌های مولی ۵۰:۵۰، ۴۰:۶۰ و ۲۰:۸۰ همانند روش یاد شده تهیه شدند.

نتایج و بحث

پلیمرشدن الکتروشیمیایی آنیلین با ۲-آنیلینواتانول در فاز آبی سولفوریک اسید به عنوان الکتروولیت

اثر نسبت مولی آنیلین به ۲-آنیلینواتانول، بر رفتار اکسایش کوپلیمرها شکل‌های ۱ و ۲ ولتاژ‌گرام‌های چرخه‌ای همو و کوپلیمر آنیلین با



(ب)

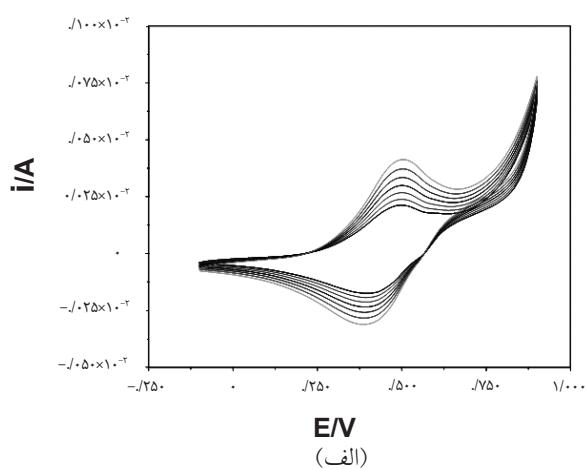
شکل ۱- ولتاژ‌گرام چرخه‌ای: (الف) هموپلیمر ۲-آنیلینواتانول و (ب) هموپلیمر آنیلین در مجاورت دوپه کننده سولفوریک اسید M ۱، با سرعت پویش ۰.۲۵ mV/s.

شد و در محلول آبی دوپه کننده، بدون وجود مونومر، قرار گرفت و در سرعت‌های پویش مختلف از ۰.۲۵-۰.۳۰۰ mV/s ولتاژ‌گرام‌های چرخه‌ای مربوط به منظور بررسی خواص الکتروفعالی پلیمر رسم شد و برای مقایسه با ولتاژ‌گرام‌های چرخه‌ای کوپلیمرهای مربوط ذخیره شد. قابل ذکر است، رنگ پلی(۲-آنیلینواتانول) حاصل، سبز تیره متمایل به آبی است.

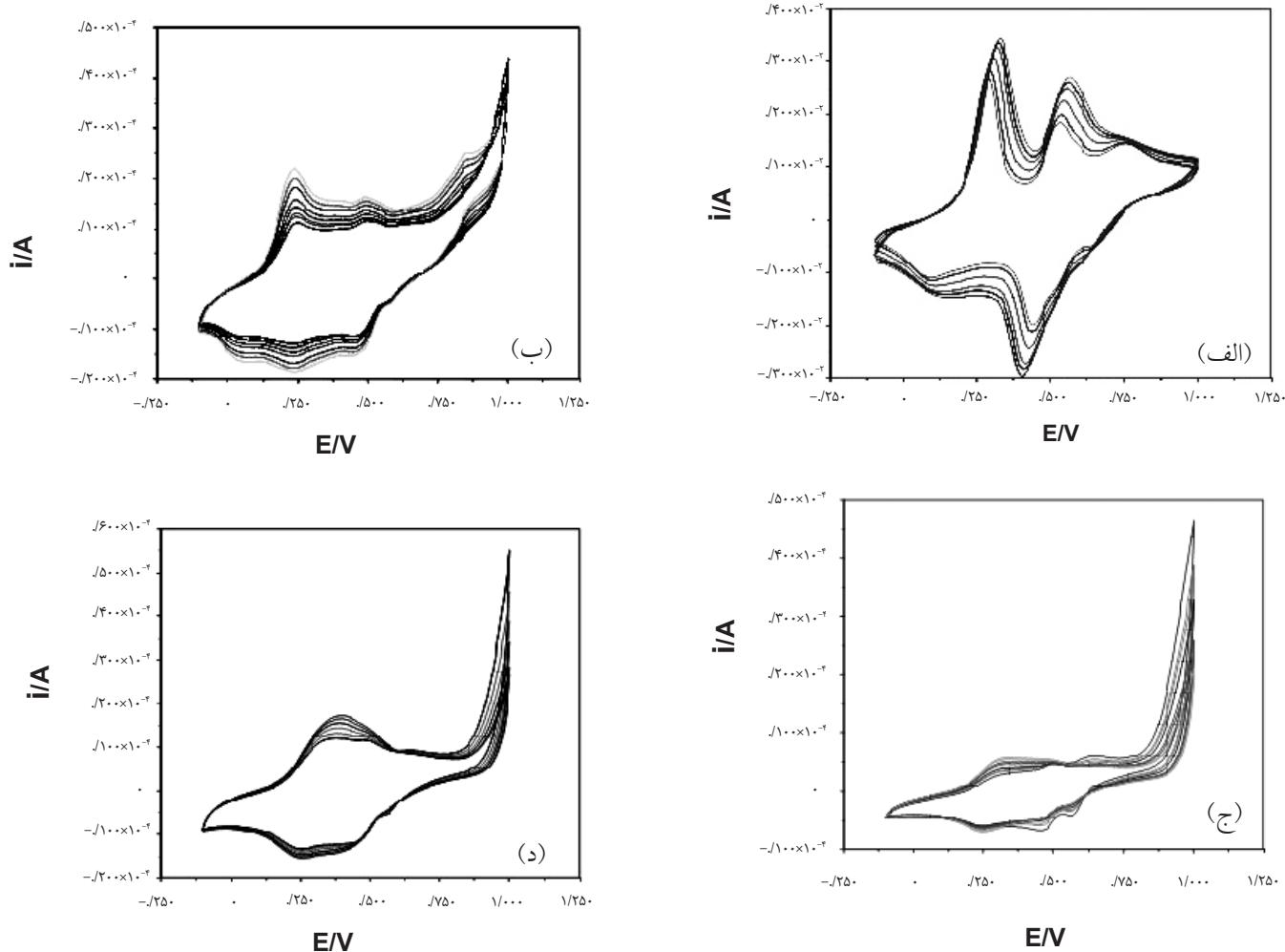
M ۰/۱ از مونومرهای ۲-آنیلینواتانول و آنیلین، به نسبت‌های ۹۰:۱۰، ۸۵:۱۵ و ۸۵:۳۵ و ۵۰:۵۰ در ۲۰ mL سولفوریک اسید ۱ M به عنوان دوپه کننده حل شد. کوپلیمرهای مربوط در نسبت‌های یادشده در شرایط پیش گفته برای تهیه هموپلیمرها آماده شدند. پس از سنتز کوپلیمرها روی الکترود GC، فیلم کوپلیمر تشکیل شده همراه الکترود 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 سرعت‌های پویش مختلف از ۰.۲۵-۰.۳۰۰ mV/s ولتاژ‌گرام‌های چرخه‌ای مربوط رسم شد.

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

ستز پلی آنیلین: برای تهیه پلی آنیلین به روش شیمیایی معمولی، ۰.۱ mol ۰/۱ g ۲۲/۸۲ g آمونیوم پرسولفات، به عنوان اکسیدکننده و آغازگر واکنش پلیمرشدن، در ۱۰۰ mL محلول آبی سولفوریک اسید ۰/۱ mol ۹/۳۱۳ g از آنیلین ۱ M حل شد. در ظرف دیگری اسید ۱ M 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 ۳-۵ °C تا ۰ °C تثیت شد. اگر دما از



(الف)



شکل ۲- ولتاومگرام های چرخه ای کوپلیمر های ۲- آنیلینواتانول و آنیلین در سولفوریک اسید M، با سرعت پویش ۲۵ mV/s در نسبت های: (الف) ۰:۵۰، (ب) ۱۵:۸۵، (ج) ۳۵:۶۵ و (د) ۴۰:۹۰.

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

پتانسیل پیک آندی (mV)	پتانسیل پیک کاتدی (mV)	آنیلین: ۲- آنیلینواتانول
۲۲۳	۱۶۲	
۵۶۷	۴۰۶	۱۰:۹۰
۷۵۰	۷۰۰	
۲۳۲	۶۶	
۴۹۷	۲۴۰	۱۵:۸۵
۷۳۹	۶۵۲	
۳۳۶	۲۴۲	۳۵:۶۵
۶۹۰	۶۰۰	
۳۸۸	۲۷۹	۵۰:۵۰
۲۸۷	۲۲	
۵۴۹	۴۳۴	۰:۱۰۰
۷۵۰	۵۳۰	

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

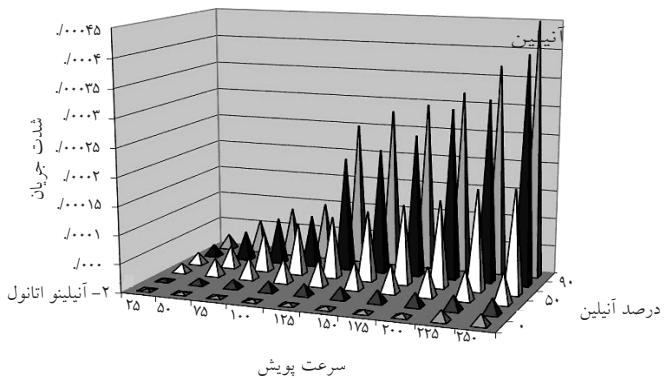
پتانسیل های آندی و کاتدی همو و کوپلیمرها در جدول ۱ آمده است. بررسی ولتاومگرام های چرخه ای هموپلیمرها با کوپلیمرها، سنتز کوپلیمرها در نسبت های مولی مختلف را تأیید می کند. مشخص است، با افزایش درصد مونومر ۲- آنیلینواتانول، شکل ولتاومگرام های چرخه ای شبیه هموپلیمر آن می شود.

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

جدول ۲- رسانایی الکتریکی همو و کوپلیمرهای آنیلین با ۲- آنیلینوتانول اندازه گیری شده به روش چهار نقطه ای.

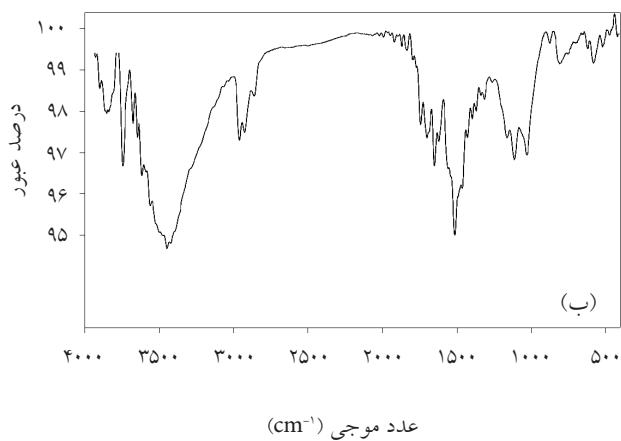
رسانایی الکتریکی (cm/S)	نسبت مولی آنیلین به ۲- آنیلینوتانول
۰/۱۵۳	۱۰۰:۰
۰/۰۸۴	۸۰:۲۰
۰/۰۷۴	۵۰:۵۰
۰/۰۴۵	۲۰:۸۰
۹×۱۰ ^{-۳}	۰:۱۰۰

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

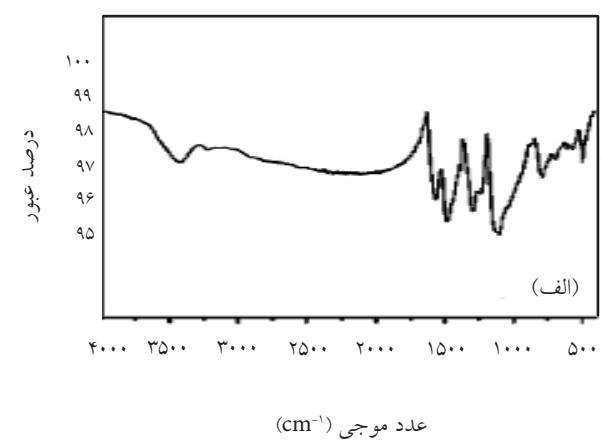


شکل ۳- نمودار سه بعدی کوپلیمرهای آنیلین و ۲- آنیلینوتانول بر حسب شدت جریان- درصد آنیلین- سرعت پویش در سولفوریک اسید ۱ M.

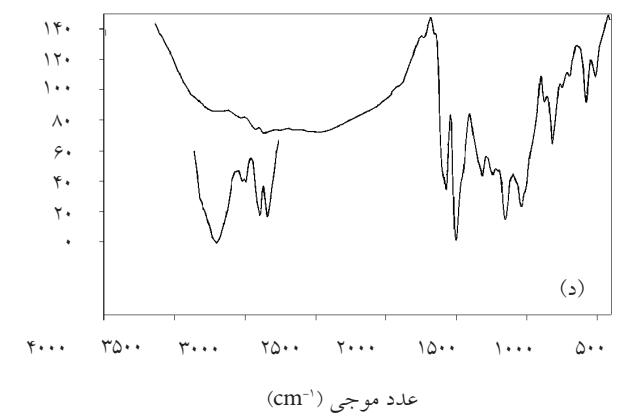
کوپلیمرهایی با خواص حدوداً مطلوب حاصل می شود که با داشتن رسانایی مطلوب، انعطاف پذیری بیشتری از پلی آنیلین دارند. برای بررسی اثر افزایش غلظت مونومر آنیلین بر رسانایی و الکتروفعالی کوپلیمرها، نمودار سه بعدی آنها رسم شده که در



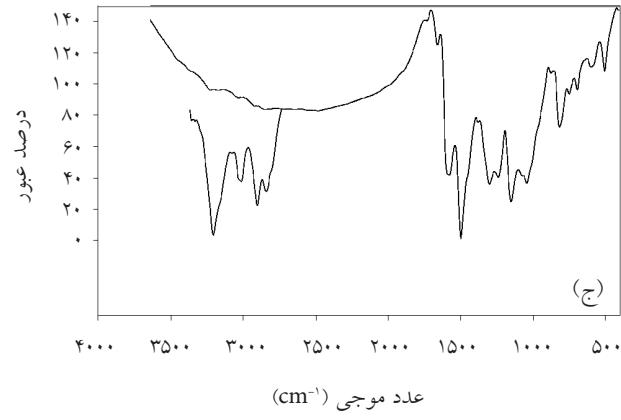
(ب)



(الف)



(د)



(ج)

شکل ۴- طیف های FTIR ثبت شده مربوط به: (الف) همopolیمر آنیلین، (ب) همopolیمر ۲- آنیلینوتانول و کوپلیمر آنیلین- ۲- آنیلینوتانول در نسبت های (ج) ۲۰:۸۰ (د) ۵۰:۵۰ (e) ۰:۱۰۰ 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 حلای های آبی مختلف.

DMSO	DMF	CHCl_3	CH_3CN	تولوئن	THF	CH_3COOH	۲-آنیلینواتانول: آنیلین
++-	++-	---	---	---	---	---	۱۰۰:۰
+++	+++	+--	---	---	---	+-	۸۰:۲۰
+++	+++	++-	---	+--	+--	++-	۵۰:۵۰
+++	+++	++-	---	++-	++-	+++	۲۰:۸۰
+++	+++	++-	+-	++-	++-	+++	۰:۱۰۰

+++ کاملا محلول، ++ محلول، + کم محلول، - کاملا نامحلول

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 حلای های مختلف بررسی شده و در جدول ۳ آمده است. اگر ۰/۰۱ g از پودر پلیمر در ۳ mL حلال حل شده باشد، پلیمر کاملا محلول، اگر کمتر از ۰/۰۱ g و بیشتر از ۰/۰۰۱ g در ۳ mL حلال حل شود، پلیمر محلول و چنانچه کمتر از ۰/۰۰۰۱ g در ۳ mL حلال حل شود، پلیمر نامحلول به شمار می رود. در این کار پژوهشی، کوپلیمری کاملا محلول از آنیلین در حلای های دی متیل سولفوکسید و دی متیل فرمامید تهیه شد.

نتیجه گیری

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

بررسی ولتاوموگرام 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.

پلیمرشدن شیمیایی ۲-آنیلینواتانول با آنیلین

اثر نسبت مولی آنیلین به ۲-آنیلینواتانول بر ساختار زنجیر کوپلیمر 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 بنزوئیدی و پیک جذبی در 1575 cm^{-1} را به ارتعاشات کششی حلقه کینوئیدی 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 1041 ، 577 و 2926 و 2257 cm^{-1} نشان می دهند. پیک های جذبی در 3257 و 2926 cm^{-1} به ترتیب به ارتعاشات کششی H-O-H و C-H آلفاکتیک 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 معکس 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 الکتروکی کوپلیمرها

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

مراجع

1. Gums R.W., *Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers*, Nalwa H.S. (Ed.), John Wiley and Sons, New York, **2**, Chap. 19, 1997.
2. San B. and Talu M., Electrochemical Synthesis and Spectroelectrochemical Characteristics of Pyrrole-2, 2'-Dithiodianiline Copolymers, *J. Electrochem. Soc.*, **150**, 123-128, 2003.
3. Fusalba F. and Belanger D., Electropolymerization of Polypyrrole and Polyaniline-Polypyrrole from Organic Acidic Medium, *J. Phys. Chem. B.*, **103**, 9044-9054, 1999.
4. He Y. and Lu Ji., Synthesis of Polyaniline Nanostructures with Controlled Morphology by a Two-Phase Strategy, *React. Funct. Polym.*, **67**, 476-480, 2007.
5. Kulkarni M.V., Viswanath A.K., Aiyer R.C., and Khanana 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.
6. Kitani A., Satoguchi K., Iwai K., and Ito S., Electrochemical Behaviors of Polyaniline/Polyaniline-sulfonic Acid Composites, *Synth. Met.*, **102**, 1171-1172, 1999.
7. 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.
8. 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.
9. Zaidi N.A., Foreman J.P., Tzamalis G., Monkman S.C., and Monkman A.P., Alkyl Substituent Effects on the Conductivity of Polyaniline, *Adv. Funct. Mater.*, **14**, 479–486, 2004.
10. 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.
11. Kumar D., Synthesis and Characterization of Poly(aniline-*co*-*o*-toluidine) Copolymer, *Synth. Met.*, **114**, 369-372, 2000.
12. 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.
13. 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.
14. Kobayashi T., Yoneyama H., and Tamura H., Polyaniline Film-coated Electrodes as Electrochromic Display Devices, *J. Electroanal. Chem.*, **161**, 419-423, 1984.
15. Borole D.D., Kapadi U.R., Mahulikar P.P., and Hundiwale D.G., Growth Behavior of Poly(*o*-toluidine-*co*-aniline) Deposition by Cyclic Voltammetry, *Des. Monomer. Polym.*, **8**, 107-116, 2005.
16. 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.
17. Rao P.S. and Sathyaranayona 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.
18. 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.
19. Langer J., N-substituted Polyanilines: I. Poly(N-methylaniline) and Related Copolymers, *Synth. Met.*, **35**, 295-300, 1990.
20. 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