

*И. В. Аносова**

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ АНИЛИНА НА ПОВЕРХНОСТИ ДИСПЕРСНЫХ НОСИТЕЛЕЙ

В последние годы ведется разработка материалов для конденсаторов и электрохимических элементов на основе композитов, представляющих собой дисперсные носители, модифицированные электропроводящим полимером полианилином (ПАНИ). Среди известных электропроводящих полимеров полианилин отличается относительной дешевизной, поскольку синтезируется из доступного прекурсора – анилина. Кроме того, структура, физико-химические и электронные свойства материалов на основе ПАНИ могут меняться в широких пределах в зависимости от условий их синтеза, морфологии дисперсных носителей и способа их предварительной подготовки.

Для масштабного применения композиционных материалов необходимо выяснить оптимальные параметры процессов, приводящих к созданию определенных типов структур из функциональных и вспомогательных компонентов, а также разработать экономически оправданные технологии производства.

Целью настоящей работы явилось исследование кинетических закономерностей протекания процессов окислительной полимеризации анилина на поверхности дисперсных носителей: углеродных нанотрубок (УНТ), многослойного окисленного графена (МГО), слоистого силиката монтмориллонита (ММТ); установление взаимосвязи между

* Работа представлена в отборочном туре программы У.М.Н.И.К. 2013 г. в рамках Восьмой научной студенческой конференции «Проблемы техногенной безопасности и устойчивого развития» ассоциации «Объединенный университет им. В.И. Вернадского» и выполнена под руководством канд. техн. наук, доцента ФГБОУ ВПО «ГГТУ» Т. П. Дьячковой.

структурой и свойствами полученных нанокомпозитов с условиями синтеза, морфологическими особенностями подложки.

В работе использовались исходные и предварительно функционализированные СООН-группами УНТ «Таунит-М» ($d = 8...15$ нм, $l = 2$ мм; $S_{уд} = 300...320$ м²/г) (произведенный ООО «Нанотехцентр», г. Тамбов). Использованный в работе многослойный окисленный графен имеет чешуйчатую структуру, средняя толщина отдельных структурных единиц составляет около 5 нм. Чешуйки содержат на периферии графеновых слоев кислородсодержащие группы, что улучшает совместимость этого материала со многими полимерами, в том числе с макромолекулами полианилина. Для стабилизации водных дисперсий МГО в ряде экспериментов применялся диспергатор НФ, относящийся к поверхностно-активным веществам анионного типа. Монтмориллонит, использованный в работе, состоит из тонкочешуйчатых агрегатов размерами менее 1 мкм.

Температурные профили окислительной полимеризации анилина во всех случаях указывают на экзотермичность процесса (рис. 1). В отсутствие темплата (дисперсного носителя) реакция характеризуется наличием индукционного периода, в течение которого температура реакционной массы практически не изменяется. В течение этого периода происходит формирование нуклеатных центров роста полимерных цепочек. При наличии в реакционной массе дисперсных носителей продолжительность индукционного периода окислительной полимеризации изменяется: на монтмориллоните она увеличивается примерно в 2 раза (кривая *б* рис. 1, *в*), а на углеродных носителях – УНТ (рис. 1, *а*) и МГО (рис. 1, *б*), – напротив, сокращается вплоть до полного отсутствия. В работе [1] ускоряющее действие наноуглеродного темплата на данную реакцию связывают как с появлением дополнительных поверхностей для адсорбции промежуточных продуктов, так и с более легкой передачей электронов от окисляющейся частицы к восстанавливающейся благодаря электропроводящим свойствам подложки. Но превалирующее влияние, видимо, здесь оказывает второй из названных факторов. Так, монтмориллонит – непроводящий материал, обладающий высокой удельной поверхностью, на которой могут сорбироваться промежуточные продукты реакции, что, однако, не способствует увеличению скорости процесса. По температурному профилю, напротив, можно сделать вывод о замедлении протекающих процессов. Углеродные наноматериалы (УНТ и МГО) катализируют окислительную полимеризацию анилина, главным образом, за счет своих электропроводящих свойств.

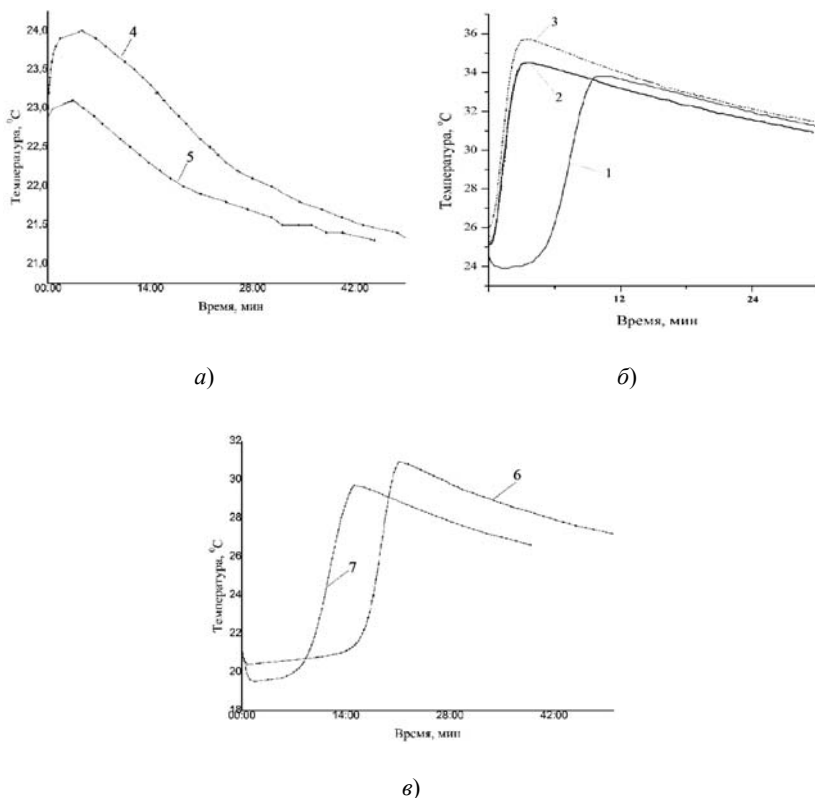


Рис. 1. Температурные профили реакции окислительной полимеризации анилина:

a – без УНТ (1), в присутствии исходных (2) и предварительно окисленных УНТ «Таунит-М» со степенью функционализации COOH -группами, равной 0,18 ммоль/г (3); *б* – на поверхности МГО в исходной (4) и стабилизированной диспергатором НФ (5) водной суспензии с содержанием МГО 2,5 г/л; *в* – на поверхности МТГ (6); без ММТ (7)

Наличие карбоксильных групп на поверхности УНТ не влияет на скорость реакции, но способствует дополнительному протеканию процессов, сопровождающихся незначительным выделением теплоты, о чем свидетельствуют более высокие значения температур в точках экстремумов на кривых рис. 1, *a*. Вероятно, экзотермическими являются процессы взаимодействия олигомерных зародышей полианилиновых цепочек с карбоксильными группами.

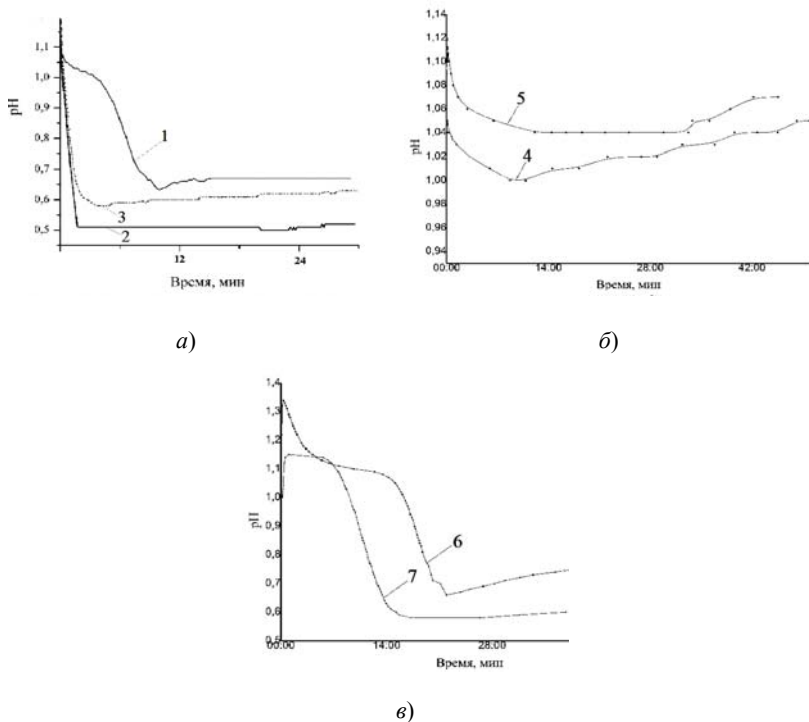


Рис. 2. Изменение рН в ходе окислительной полимеризации анилина:
a – без УНТ (1), в присутствии исходных (2) и предварительно окисленных УНТ «Таунит-М» со степенью функционализации COOH-группами, равной 0.18 ммоль/г (3); *б* – на поверхности МГО в исходной (4) и стабилизированной диспергатором НФ (5) водной суспензии с содержанием МГО 2,5 г/л;
в – на поверхности МТТ (6); без ММТ (7)

При использовании предварительно стабилизированной диспергатором НФ суспензии графена значение температуры в точке экстремума снижается.

Процесс окислительной полимеризации сопровождается снижением рН среды (рис. 2), что находится в соответствии со схемой протекания реакции [2]. В присутствии УНТ значение рН в точке минимума рН снижается, а скорость достижения его, напротив, увеличивается (рис. 2, *a*), что соответствует температурным профилям реакции. Если на поверхности УНТ имеются COOH-группы, то рН среды в ходе окислительной полимеризации снижается не столь значительно, как в присутствии исходных углеродных нанотрубок.

Изменение рН в ходе модифицирования МГО полианилином проходит через минимум, после достижения которого рН начинает возрастать (рис. 2, б), что может быть связано с сорбцией ионов, обуславливающих кислотность среды на поверхности композита ПАНИ/МГО. Наличие стабилизатора суспензии (диспергатора НФ) несколько повышает рН и стабилизирует его значение в течение некоторого времени после достижения минимального значения (кривая 5, рис. 2, б).

В присутствии ММТ на кривых рис. 2, в на начальном участке наблюдается заметное снижение рН, после которого ход зависимости приобретает вид, типичный для окислительной полимеризации анилина в отсутствие темплата, с той лишь разницей, что скорость процесса несколько снижается. На конечном участке кривой 5 (рис. 2, в) наблюдается некоторое увеличение рН, что также, возможно, связано с сорбцией ионов водорода на поверхности сформировавшегося композита.

Выявленные закономерности свидетельствуют о выраженном влиянии природы дисперсного носителя на закономерности окислительной полимеризации анилина и о сложном механизме протекающих процессов. Для объяснения полученных результатов необходимо проведение дополнительных исследований и изучение свойств полученных композиционных материалов на основе МГО и ММТ. Также в задачи дальнейшей работы входит оптимизация условий окислительной полимеризации анилина на поверхности различных дисперсных носителей с целью получения материалов с заданными контролируемыми свойствами не только в лабораторных условиях, но и на производстве.

Список литературы

1. *Konyushenko, E. N.* Multi-wall carbon nanotubes coated with polyaniline / E. N. Konyushenko, J. Stejskal, M. A. Trchova // *Polymer*. – 2006. – V. 47. – P. 5715 – 5723.
2. *Stejskal, J.* Polyaniline nanostructures and the role of aniline oligomers in their formation / J. Stejskal, I. Sapurina, M. Trchová // *Progress in Polymer Science*. – 2010. – V. 35. – P. 1420 – 1481.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 12-03-97555р_центр_а).

*Кафедра «Техника и технологии производства нанопродуктов»
ФГБОУ ВПО «ТГТУ»*