

УДК 620.3

И. Н. Фадейкина, О. С. Ламакина, Е. Д. Грибова

Термическая устойчивость полианилина, полученного химическим и электрохимическим способами

В работе проведены синтезы полианилина (ПАНИ) химическим и электрохимическим методами. Экспериментально исследована термическая стабильность полученных образцов методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Установлено, что полученный химически полианилин имеет более высокую термическую стабильность.

Ключевые слова: полианилин, проводящие полимеры, допант, мономер, окислительная полимеризация, ДСК, термодеструкция.

Об авторах

Фадейкина Ирина Николаевна – кандидат технических наук, доцент кафедры химии, новых технологий и материалов Государственного университета «Дубна». 141980 Московская обл., г. Дубна, ул. Университетская 19. E-mail: i.fadeikina@yandex.ru.

Ламакина Ольга Сергеевна – студент 4-го курса кафедры химии, новых технологий и материалов Государственного университета «Дубна».

Грибова Елена Дмитриевна – кандидат химических наук, доцент кафедры химии, новых технологий и материалов Государственного университета «Дубна».

Среди проводящих полимеров полианилин (ПАНИ) выделяется широким спектром свойств, позволяющих использовать его в различных прикладных областях: сенсоры, топливные элементы, катализаторы, электрохромные устройства и многое другое. Отличительной чертой полианилина является его довольно высокая термическая стабильность, которая расширяет диапазоны применения полимера. Значительный интерес представляет изучение влияния форм существования полианилина, степени его окисления (протонирования), механизмов синтеза на термическую устойчивость.

Химическая стабильность полианилина зависит от его окислительно-восстановительного состояния. Лейкоэмеральдин неустойчив на воздухе и медленно окисляется. Пернигранилин и его соль устойчивы в атмосфере азота и на воздухе, и даже в токе кислорода, однако полностью теряют свою стабильность во влажной атмосфере или в воде из-за гидролиза. Эмеральдин

и его соли устойчивы на воздухе, но полимер неустойчив к воздействию окислителей, в результате которого он превращается в пернигранилин и гидролизуется до п-бензохинона [8], устойчив при нагревании до 200 °С, при этом не наблюдается изменений в элементном составе полимера и потери массы [7]. При нагревании от 200 до 300 °С происходит уменьшение массы полимера, в среднем, на 10%, при этом процентное содержание атомов углерода, водорода и азота в элементном составе остается постоянным [4].

При нагревании полианилина до температур 600–800 °С начинается окисление его цепей кислородом воздуха. При окислении происходит потеря более 80% массы полимера в результате удаления воды, образующейся из кислорода воздуха и протонов ПАНИ, а также раскрытие бензольных или хиноидных колец, приводящее к получению продуктов распада, содержащих оксимную группу. Дальнейшее нагревание до 1000 °С вызывает незначительное уменьшение массы полимера до 93–95% вследствие дегидратации оксимной группы до нитрильной группы в продуктах разложения ПАНИ [8].

При термическом нагревании протонированного соляной кислотой основания эмеральдина изменение в процентном содержании атомов углерода, водорода и азота происходит раньше, уже при температуре около 100 °С [8]. При данной температуре наблюдается уменьшение содержания водорода в полимере и потеря электропроводности ПАНИ, что вызвано его депротонированием в результате удаления HCl [5; 6]. При дальнейшем нагревании поведение основания эмеральдина, образующегося после депротонирования ПАНИ, аналогично поведению непротонированной формы [8].

Химический синтез полианилина

Полианилин получают в результате окислительной полимеризации анилина под действием различных окисляющих агентов (рис. 1).

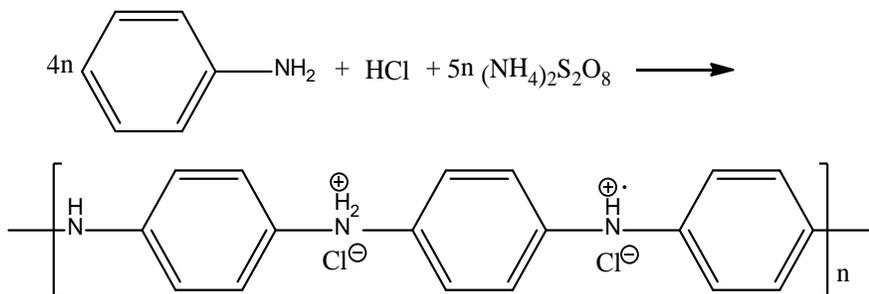


Рис. 1. Схема химического синтеза полианилина

Основными преимуществами химического синтеза являются: его простота и возможность получать большие количества ПАНИ с высоким выходом, а также низкая стоимость окислителя.

Основным недостатком метода являются: получение нерастворимого в обычных растворителях порошка ПАНИ и вытекающая отсюда сложность формирования проводящих слоев на соответствующих носителях.

Электрохимический синтез ПАНИ

Наиболее часто используемым методом синтеза электропроводящих полимеров (ЭПП) является электрохимическая полимеризация. Это связано с возможностью получения более чистого полимера без примесей окислителя, контроля толщины пленки и наблюдения процесса ее образования различными физико-химиче-

скими методами (оптические, электрохимические и другие). При этом молекулярные массы ПАНИ, синтезируемого электрополимеризацией, обычно ниже, чем при химическом синтезе.

Чаще всего полимеризацию анилина проводят в водных растворах с использованием таких инициаторов, как персульфат аммония, бихромат калия или хлорид железа (III) [4]. Как правило, реакцию проводят в сильноокислой среде при pH от 0,0 до 2,0, используя стехиометрически равные концентрации мономера и окислителя, чтобы избежать деградации (переокисления) полимера [1]. На данный момент наибольшее распространение получил метод синтеза ПАНИ в результате полимеризации анилина в солянокислом водном растворе под действием персульфата аммония [1; 7]. Данный способ характеризуется максимальными значениями выхода ПАНИ (около 90–95%), а также относительно высокой его электропроводностью (1–5 См/см) [4].

Выход, морфология, электрохимическое поведение, адгезия к электроду, оптические свойства и другие характеристики пленки ПАНИ, полученной электросинтезом, определяются условиями проведения полимеризации, такими как тип и концентрация электролита, природа электрода, режимы синтеза. Это осложняет обобщение, и требуется специальное указание экспериментальных условий, для которых найденные закономерности действительны.

Чаще всего ПАНИ получают в среде водного раствора кислоты, однако также имеются работы по синтезу ПАНИ в неводной среде.

Основными методами проведения электрохимического синтеза являются гальваностатический (постоянство тока), потенциостатический режимы (постоянство электрохимического потенциала) и режим циклирования потенциала.

В работе синтез проводился в диапазоне потенциалов $-200 \dots 800$ мВ, с циклической разверткой при скорости развертки 25 мВ/с из водного раствора 0,2 М анилина в присутствии соляной кислоты (рис. 2).

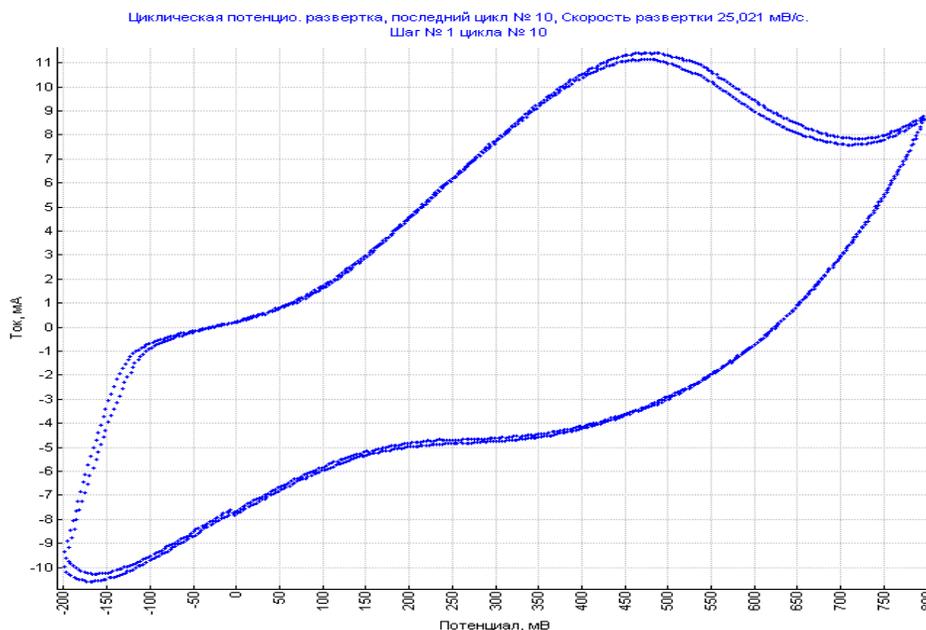


Рис. 2. Циклическая вольтамперограмма ПАНИ

Достоинства электрохимического синтеза. Электрохимический синтез ПАНИ имеет ряд существенных преимуществ по сравнению с химическим синтезом. Это, прежде всего, возможность получения более чистого продукта, свободного от содержания примесей окислителя, во-вторых, в случае электрохимического осаждения – возможность контроля толщины наносимого слоя при оптимальном подборе условий с использованием различных физических методов анализа (например, спектроскопию, хронокулометрию и т.д.) непосредственно в ходе процесса осаждения слоя [8].

Электрохимическая полимеризация анилина позволяет получить ПАНИ заданной степени окисления (в виде пленки на проводящей подложке или порошка) и характеризующийся минимальным количеством или полным отсутствием побочных продуктов в зависимости от условий полимеризации.

Основным недостатком электрохимического синтеза является невозможность переноса синтезированной пленки с поверхности электрода.

Термическая устойчивость полианилина, полученного химическим и электрохимическим способами

Для исследования термической устойчивости в представленной работе был использован ПАНИ, полученный путем химической [3] (рис. 4) и электрохимической полимеризации [2] (рис. 3), где в качестве допанта была использована соляная кислота. Термический анализ производили методом дифференциальной сканирующей калориметрии на термоаналитической установке “Q-600” “TA Instruments” (США). Полученные термограммы содержат уточненную информацию по деструкции ПАНИ. В области 80–120 °С для обоих образцов наблюдается уменьшение

массы, которому соответствует эндотермический пик на кривой ДСК. Это может быть связано с потерей адсорбированной воды, присутствующей в образце. В интервале температур 180–190 °С для образца, полученного химическим путем, наблюдается уменьшение массы на 9.9%, которому соответствует эндотермический пик на кривой ДСК. Возможно, этот процесс связан с тем, что полимерная цепь разрушается, образуя несколько цепей (образование фракций).

Потеря массы образцов, наблюдаемая при температуре выше 350 °С, связана с деструкцией полимерных цепей и окислительными процессами. ПАНИ, полученный химическим методом, проявляет более высокую термическую стабильность – полная деструкция в атмосфере воздуха проходит при 549 °С. Для электрохимически синтезированного полимера полная деструкция происходит при 517 °С.

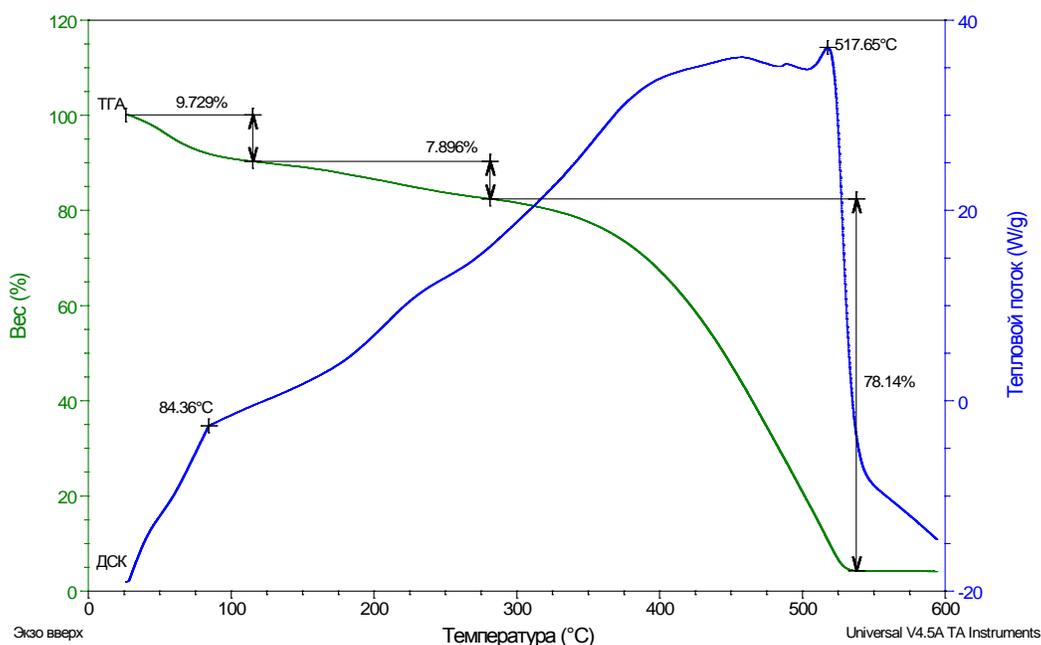


Рис. 3. Термограмма ПАНИ, полученного электрохимическим методом

После исследования термограмм образец, полученный химическим способом, проверяли на содержание чистого анилина, т.к. было выдвинуто предположение о том, что потеря массы образца связана с испарением непрореагировавшего анилина.

Образец ПАНИ растворяли в четыреххлористом углероде, сам полимер не растворим, а чистый анилин подвергается экстракции в данном растворителе. После чего образец исследовали на ИК-Фурье спектрометре.

Было установлено, что потеря массы полимера, полученного химическим способом при повышении температуры, не связана с наличием непрореагировавшего анилина.

Исследованные термические свойства позволяют заключить, что термическая устойчивость полианилина достаточно высокая, что может служить предпосылкой для создания на его основе различных сенсоров. Более того, появляется перспектива получения тонких пленок этого материала при изготовлении сенсоров.

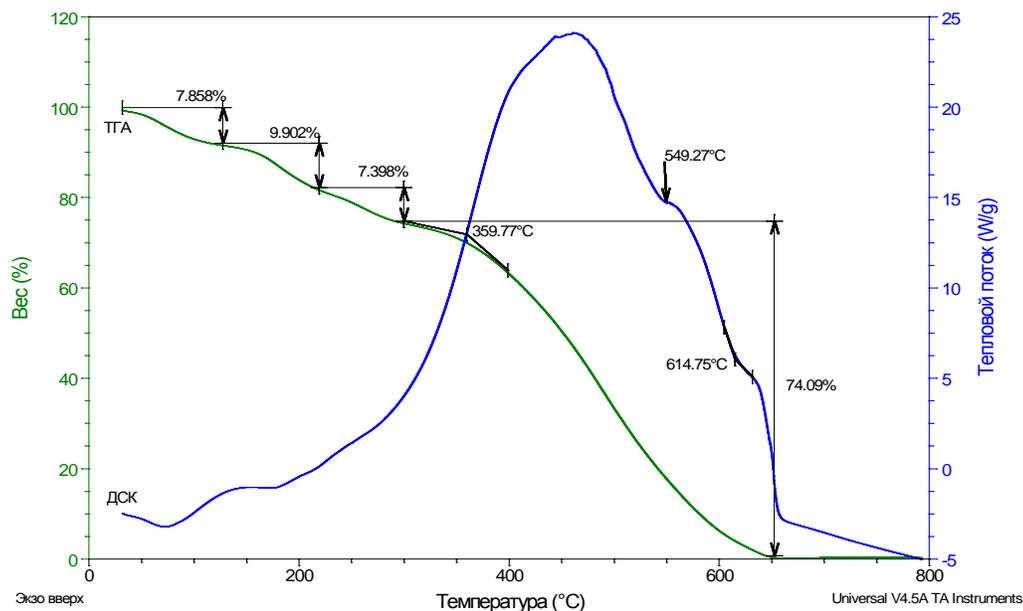


Рис. 4. Термограмма ПАНИ, полученного химическим методом

Выводы:

1) проведен термический анализ образцов полианилина, полученного химическим и электрохимическим способами;

2) было установлено, что образец ПАНИ, полученный химическим способом проявляет большую термическую стабильность, термодеструкция происходит при 549 °С;

3) полианилин проявляет высокую термическую стабильность, что расширяет диапазон его применения.

Библиографический список

1. Курбатов В.Г. Модификация полимерных оксидных покрытий полианилином: автореф. ... канд. хим. наук. Ярославль, 2012. 24 с.
2. Ушакова Е.Е., Фадейкина И.Н. Влияние состава электролита на структуру полианилина при электрохимическом синтезе // Материалы 22-й научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых специалистов. 16–28.03.15, г. Дубна. С. 89–91.

3. Фадейкина И.Н., Ламакина О.С. Химический синтез полианилина в различных неорганических кислотах // Вестник Государственного университета «Дубна». 2016. № 2. С. 49–54.

4. Vivekanandan J., Ponnusamy V. Synthesis, characterization and conductivity study of polyaniline // Archives of Applied Science Research. 2011. Vol. 211, № 3 (6). P. 147–153.

5. Lucia H. Mascaro, Alessandra N. Berton. Electrochemical Synthesis of Polyaniline/Poly-O –Aminophenol Copolymers in Chloride Medium // SAGE-Hindawi Access to Research International Journal of Electrochemistry. 2011 Vol. 11, № 7. P. 2.

6. Milica M. Gvozdenović L. Electrochemical synthesis of electroconducting polymers // Electropolymerization. Publisher InTech, 2010. P. 82.

7. Roth S. One Dimensional Metals. Weinheim VCH, 1995. P. 380. ISBN 3–527–26875–8.

8. Sapurina I.Yu., Shishov M.A. Oxidative polymerization of aniline: molecular synthesis of polyaniline and the formation of supramolecular Structures // New Polymers for Special Applications. 2012. Vol. 740, № 7. P. 272.

Поступила в редакцию
14.04.2017