

УДК 620.3

И. Н. Фадейкина, О. С. Ламакина**Химический синтез полианилина в различных неорганических кислотах**

Проведен ряд синтезов полианилина (ПАНИ) в присутствии серной, соляной и хлорной кислот в различных концентрациях методом окислительной химической полимеризации. Основным продуктом полимеризации была протонированная эмеральдиновая форма ПАНИ. Была установлена зависимость проводимости и размеров полученных частиц от природы рассмотренных анионов.

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

Об авторах

Фадейкина Ирина Николаевна — кандидат технических наук, доцент кафедры химии, новых технологий и материалов Государственного университета «Дубна».

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

Благодаря сочетанию уникального комплекса свойств с высокой стабильностью, отсутствием токсичности и низкой себестоимостью, электропроводящие полимеры находят применение в области экранирования электромагнитного излучения, защиты металлов от коррозии, а также медицине и катализе. На основе полианилина (ПАНИ) разрабатываются различные электронные устройства: сенсоры, аккумуляторы, топливные и энергосберегающие элементы, солнечные батареи и электрохромные составы. В перечисленных устройствах ПАНИ используется в виде тонких слоев на различных видах носителей. Толщины слоев, как правило, находятся в диапазоне субмикронных и наноразмеров. В зависимости от типа устройства слой органического полупроводника должен находиться в контакте с различными материалами и иметь разную морфологию. От этого зависит выбор способа синтеза полимера [2; 6—9].

Полианилин является одним из наиболее перспективных электропроводящих полимеров в силу простоты получения, низкой стоимости исходного мономера и способности изменять свои физико-химические свойства в зависимости от кислотности среды, степени окисления основной цепи полимера,

морфологии частиц. Выбор полианилина в качестве объекта исследования был также обусловлен его эффективными инъекционными свойствами, т.е. соответствующей работой выхода (~4,8 эВ в зависимости от способа получения, состава, а также степени окисления), высокой адгезией к подложке на основе проводящих окислов металлов и химической устойчивостью к воздействиям окружающей среды [1].

Значительный интерес представляют исследования свойств как самого ПАНИ, так и его комплексов с другими компонентами, в качестве которых могут быть использованы полимерные кислоты различной природы [3].

Полимерная цепь электропроводящего полианилина состоит из регулярно чередующихся бензольных колец и азотсодержащих групп (рис. 1). Такая структура цепи обеспечивает полисопряжение (регулярное чередование одинарных и двойных связей). Полимерная цепь образует зигзаг, лежащий в одной плоскости, при этом облака электронов перекрываются над и под плоскостью цепи. Носители заряда формируются в таком полимере при его окислении. Центрами окисления ПАНИ служат атомы азота, имеющие не задействованную в химических валентных связях пару электронов. При окислении, т.е. изъятии одного из электронов, в полимерной цепи появляется положительный заряд. Удаление одного из электронов пары означает формирование неспарен-

ного спина. Содержание окисленных атомов азота в ПАНИ может меняться от нуля (что соответствует восстановленной форме лейкоэмералдина) почти до единицы (высшая степень окисления — пернигранилин). Наиболее стабильной формой ПАНИ является эмералдин, где окислен каждый атом азота (рис. 1*B*).

Положительный заряд, возникающий при окислении в основной цепи, должен быть компенсирован (в химической терминологии «стабилизирован») противоионом. Лучшими стабилизаторами носителей заряда ПАНИ являются сильные кислоты. Анион

кислоты связывается кулоновским взаимодействием с электронной дыркой, образовавшейся при окислении (т.е. при удалении электрона). Взаимодействие ПАНИ с кислотой обратимо и называется протонированием. Удаление стабилизирующей кислоты (депротонирование) ведет к снижению электропроводности и концентрации неспаренных спинов. Процессы окисления–восстановления и протонирования–депротонирования ПАНИ также являются обратимыми. Это создает многообразие форм полимера, обладающих различными свойствами [4].

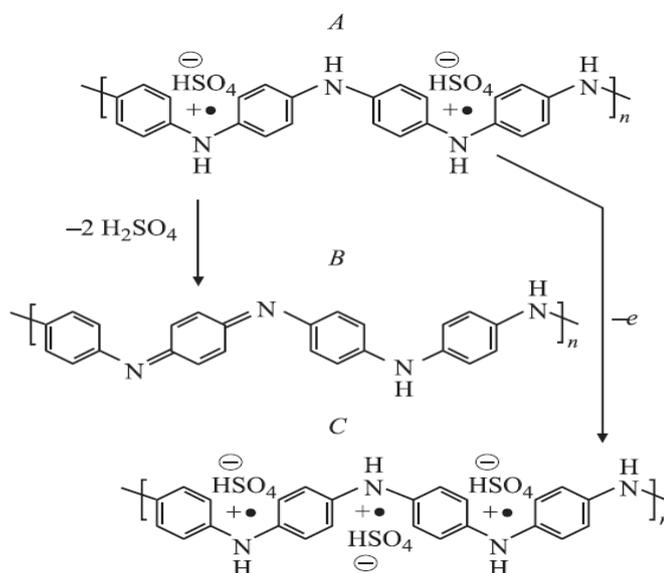


Рис. 1. Структурные формулы различных форм полианилина:

A – протонированная эмералдиновая форма; *B* – депротонированная эмералдиновая форма; *C* – протонированная пернигранилиновая форма ПАНИ [4]

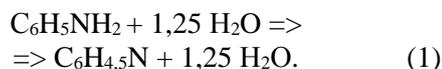
Экспериментальная часть

ПАНИ получают химической или электрохимической окислительной поликонденсацией анилина. Можно подобрать условия, при которых ПАНИ является основным продуктом реакции. В этом случае химический и электрохимический способы дают одинаковые полимеры, т.к. их электрохимическое поведение практически идентично [10].

Химический синтез полианилина. Под действием таких окислителей, как персуль-

фат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, хлорат натрия NaClO_3 , бихромат калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, иодат калия KIO_3 , из раствора анилина в водной кислоте выделяется тёмно-зелёный осадок соли ПАНИ, за свой цвет получивший название эмералдин. Обработка его раствором аммиака или щёлочи даёт тёмно-синее основание эмералдина. Эмералдин получают количественно: если окислитель берётся из расчета 1,25 атома О на молекулу анилина, выход достигает 97%. Современные данные дают близкую величину: $1,15 \pm 0,04$ моль персульфата аммония на моль анилина. Эти резуль-

таты согласуются с предлагаемой на основе элементного анализа и количественного восстановления формулой эмеральдина:



Реакция окисления анилина экзотермическая, протекает с индукционным периодом. Свойства продукта практически не зависят от выбора окислителя из перечисленных выше, если он не взят в избытке; однако применение пероксида водорода ухудшает свойства ПАНИ. При избытке окислителя наблюдается снижение выхода полимера за счет разложения, а образовавшийся продукт несколько более окислен, его проводимость ниже [10].

Полианилин в работе получили методом окислительной полимеризации анилина (рис. 2). Равные объемы растворов анилина в кислоте и персульфата аммония в воде смешивали в стеклянной колбе на 250 мл при комнатной температуре. В течение 10 минут в реакционной колбе шла экзотермическая реакция, сопровождавшаяся изменением окраски реакционной среды и выпадением густого черно-зеленого осадка полимера.

Основным продуктом полимеризации была протонированная эмералдиновая форма ПАНИ. После промывания полученную эмералдиновую форму оставляли сушить на

воздухе в течение нескольких дней при комнатной температуре. Всего было проделано 9 синтезов.

Таблица 1. Варианты синтезов полианилина с серной кислотой

№ опыта	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$, моль/л	H_2SO_4 , моль/л	$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, моль/л
1	0,2	0,2	0,25
2		0,5	
3		1	

Таблица 2. Варианты синтезов полианилина с соляной кислотой

№ опыта	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$, моль/л	HCl , моль/л	$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, моль/л
1	0,2	0,2	0,25
2		0,5	
3		1	

Таблица 3. Варианты синтезов полианилина с хлорной кислотой

№ опыта	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$, моль/л	HClO_4 , моль/л	$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, моль/л
1	0,2	0,2	0,25
2		0,5	
3		1	

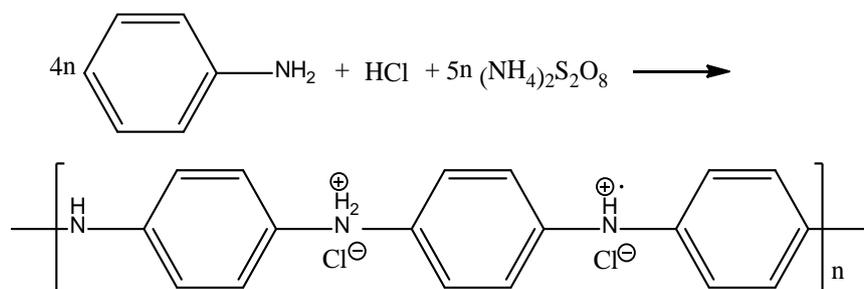


Рис. 2. Реакция химического синтеза полианилина с использованием соляной кислоты [10]

Обсуждение и результаты

С целью исследования влияния различных кислот на свойства полианилина

полученные образцы полимера были идентифицированы методом инфракрасной (ИК) спектроскопии.

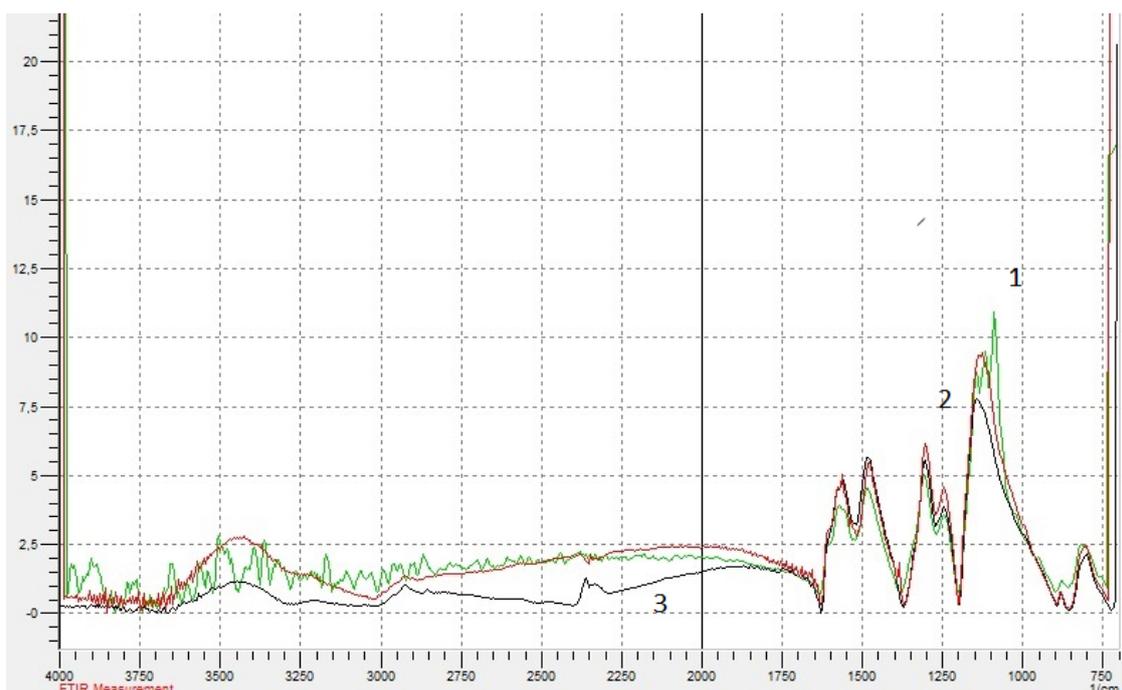


Рис. 3. ИК-спектры ПАНИ:

1 – полимер, синтезированный с кислотой – HCl; 2 – полимер, синтезированный с кислотой – HClO₄;
3 – полимер, синтезированный с кислотой – H₂SO₄

Для оценки и сравнения полученных спектров ниже приведены ИК-спектры до-

пированного H₂SO₄ полианилина, найденные из литературных источников.

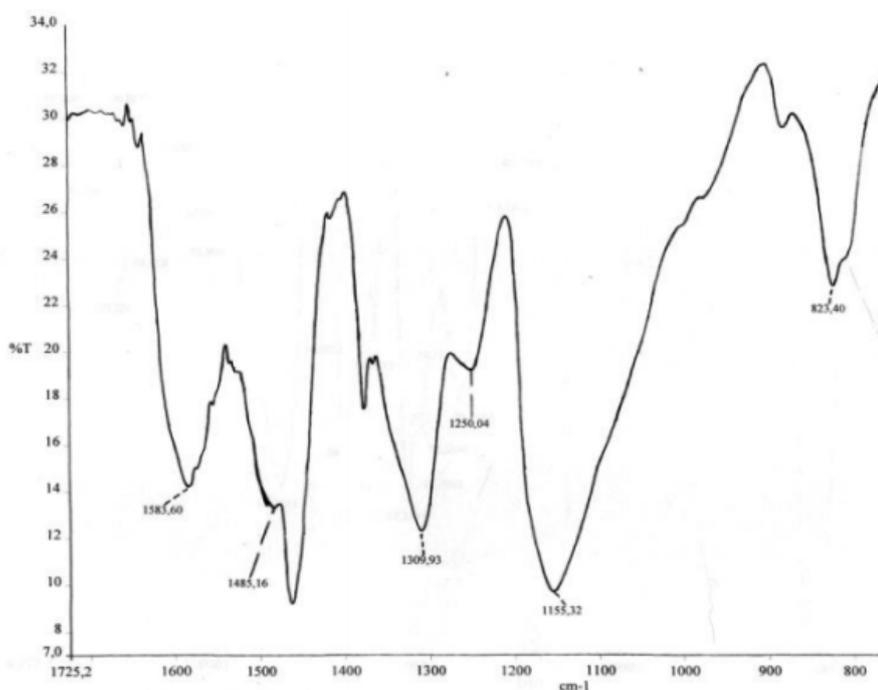


Рис. 4. ИК-спектры допированного H₂SO₄ полианилина [5]

Из представленных данных видно, что для допированного полианилина характерны полосы 1570 см^{-1} и 1490 см^{-1} — деформационные колебания хиноидного и бензоидного колец; 1307 см^{-1} — колебание связи C–N вторичного ароматического амина; 1250 см^{-1} — колебания C–N⁺ в поляронной структуре полианилина, 1151 см^{-1} — вибрационные колебания протонированной иминогруппы [5].

Предварительная оценка влияние различных кислот на удельную электрическую проводимость полианилина

В табл. 4 представлены данные оценки проводимости образцов для концентрации кислот 0,2 моль/л, поскольку для концентраций 0,5 моль/л и 1 моль/л не было выяв-

лено изменений проводимости. Было установлено, что наибольшая удельная электрическая проводимость наблюдается при использовании соляной кислоты, а наименьшая при использовании серной кислоты.

Таблица 4. Оценка проводимости образцов полианилина, допированного различными кислотами

Кислота	Концентрация, моль/л	Проводимость, См·м ⁻¹
H ₂ SO ₄	0,2	2
HCl	0,2	5,2
HClO ₄	0,2	2,9



Рис. 5. Оптические изображения ПАНИ, синтезированных с использованием различных кислот: А – H₂SO₄; Б – HClO₄; В – HCl (увеличение микроскопа x 50)

Проанализировав оптические изображения частиц, полученных с помощью различных синтезов (рис. 5), можно сделать вывод о том, что кислоты влияют на размер частиц. Наиболее крупные частицы можно наблюдать на рис. 5В с использованием HCl, а мелкие на рис. 5А с использованием H₂SO₄.

Выводы

1. Наблюдаемые ИК-спектры соответствуют литературным данным, по которым видно, что во всех синтезах получали полианилин в форме эмералдина.

2. Предполагаемая оценка проводимости позволила установить, что наилучшими проводящими характеристиками обладает полианилин, полученный с кислотой HCl, а наихудшими с H₂SO₄.

3. Оптическое изображение частиц, полученных в разных синтезах, позволило сделать вывод о том, что кислоты влияют на размеры частиц.

4. Исследуемый диапазон концентраций кислот не оказывает особого влияния на свойства полученного полианилина.

Библиографический список

1. Анилин. Свойства. Получение. Электрон. дан. — URL: <http://e-him.ru/?page=dynamic§ion=60> (дата обращения 05.04.2015 г. Режим доступа: свободный).
2. Интерактивный мультимедиа учебник по органической химии. — Электрон. дан. — URL: <http://www.chemistry.ssu.samara.ru/chem5/n24.htm> (дата обращения 15.03.2015 г. Режим доступа: свободный).
3. Исакова, А. А. Синтез, структура и свойства интерполимерных комплексов полианилина с полиамидосульфокислотами различного строения : автореф. дис. ... канд. хим. наук / А.А. Исакова. — Москва, 2009. — 25 с.
4. Компан, М. Е. Электропроводящий полианилин — молекулярный магнетик с возможностью химического управления магнитными свой-

ствами / М.Е. Компан [и др.] // Физика твердого тела. – 2012. – Т. 54, вып. 12. – С. 2083–2089.

5. Курбатов, В. Г. Модификация полимерных эпоксидных покрытий полианилином : автореф. дис. ... канд. хим. наук / В.Г. Курбатов. – Ярославль, 2012. – 24 с.

6. Новые химические технологии. Аналитический портал химической промышленности. – Электрон. дан. – URL: <http://www.newchemistry.ru/> (дата обращения: 30.11.2015 г. Режим доступа: свободный).

7. Новый справочник химика и технолога. – Электрон. дан. – URL: http://chemanalytica.com/book/novyuy_spravochnik_khimika_i_tekhnologa/12_obshchie_svedeniya/6131

(дата обращения 3.03.2015 г. Режим доступа: свободный).

8. Применение проводящих полимеров. – Электрон. дан. – URL: <http://www.nanoscopy.org/tutorial/onlinetest/polymer/4.htm/> (дата обращения: 18.05.2015 г. Режим доступа: свободный).

9. Сорокин, В. М. Исследование влияния растворителей сопряженных полимеров на характеристики планарных гетероструктур ИТО/PEDOT:PSS/PF/AI и ИТО/PEDOT:PSS/МЕН-PPV/AI / В.М. Сорокин // Доклады БГУИР. – 2011. – № 3 (57). – С. 81–86.

10. Тарасевич, М. Р. Электрохимия полимеров / М.Р. Тарасевич, С.Б. Орлов, Е.И. Школьников. – Москва : Наука, 1990. – С. 146–153.

Поступила в редакцию

15.08.2016