УДК 543.544

И. Н. Фадейкина, А. В. Огурцова

Модификация поверхности сорбентов полианилином

Рассматриваются возможности проведения модификации полианилином ряда сорбентов и исследование их физико-химических характеристик. Использована методика химического синтеза полианилина на поверхности выбранных для исследований сорбентов (силикагель, Al_2O_3, TiO_2), исследованы основные сорбционные характеристики полученных модифицированных материалов с помощью ИК-Фурье спектроскопии, оптической микроскопии, методом окситермографии, определена адсорбционная активность по йоду.

Ключевые слова: полупроводниковые материалы, полианилин, полимеры, силикагель, Al_2O_3, TiO_2, сорбенты.

Об авторах

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

Огурцова Анна Владиславовна – студент 4-го курса кафедры химии, новых технологий и материалов государственного университета «Дубна».

Эффективные и недорогие сорбенты широкого профиля крайне востребованы во многих отраслях. Одним из вариантов улучшения сорбционных характеристик материалов является их модифицирование. Многие распространенные неорганические минеральные сорбенты (силикагели, алюмогели, глины, цеолиты) малопригодны для сорбции неполярных веществ, в том числе нефтепродуктов, из влажной среды вследствие гидрофильности. Изменение сорбционных свойств возможно путем проведения модифицирования сорбентов гидрофобными органическими материалами [13].

Одним из возможных материалов для проведения модификации является полианилин.

Полианилин (ПАНИ) – известный и перспективный электропроводящий полимер (*conducting polymer*), который активно исследуется с момента открытия его полупроводниковых свойств [7]. Несомненным достоинством ПАНИ является то, что он устойчив к воздействию влаги и кислорода воздуха, его синтез является достаточно простым, а используемый мономер – дешевым.

Кроме использования полупроводниковых свойств на практике ПАНИ применяется в составе композиционных материалов. Причина в том, что ПАНИ имеет плохие механические свойства: полимер представляет собой порошок, не обладающий адгезией к другим материалам. Поэтому второй компонент либо компоненты композита не только дополняют свойства электропроводящего полимера, но и выполняют функции носителя. Такими компонентами являются сорбенты.

Модификация сорбентов

Адсорбенты – это материалы с большой удельной поверхностью, на которой происходит адсорбция веществ из соприкасающихся с ней газов или жидкостей. Адсорбция появляется вследствие нескомпенсированности сил межмолекулярного взаимодействия на разделе фаз между молекулами адсорбента и адсорбата. Из-за этого количество поглощаемого вещества зависит от их свободной площади и свойств поверхности. Увеличение площади поверхности материалов может быть достигнуто различными методами, такими как измельчение, увеличение пористости и грануляция. Полученные таким образом соединения различаются не только уровнем развитости поверхности, но и механизмом осуществления сорбции. К ним относятся цеолиты, активированные угли, силикагели и др., а также природные минералы: глинистые и цеолитные породы. Модифицирование поверхности данных сорбентов определенными модификаторами позволяет увеличивать площадь поверхности, изменять гидрофильные/гидрофобные свойства материала, осуществлять селективную сорбцию.

© Фадейкина И. Н., Огурцова А. В., 2018

В современной промышленности и научных исследованиях особое место среди сорбентов принадлежит силикагелю, представляющему собой высушенный гель кремниевой кислоты пористого строения с сильно развитой внутренней поверхностью. Химическая инертность, высокая термостойкость, легкость регулирования пористой структуры – весь этот комплекс свойств дает возможность приготовления на основе силикагеля сорбентов, катализаторов и носителей каталитически активного вещества с высокой удельной поверхностью при оптимальной пористости структуры.

Силикагель используется как носитель самых различных каталитически активных веществ – металлов Pt, Pd, Ni и другие, окислов, кислот, оснований – для процессов окисления, гидратации, гидрирования, полимеризации, конденсации и многих других реакций. Силикагель способен к поглощению больших количеств воды. Наряду с водой силикагель хорошо сорбирует органические соединения различных классов: алифатические углеводороды (УВ) (н-гексан, н-октан и др.), ароматические (бензол, толуол), спирты (метанол, этанол). Поверхность силикагелей покрыта гидроксильными группами. От их количества и их концентрации на поверхности зависят адсорбционные и другие свойства силикагелей.

Модифицированные силикагели также способны эффективно связывать полиароматические УВ из водных растворов [5].

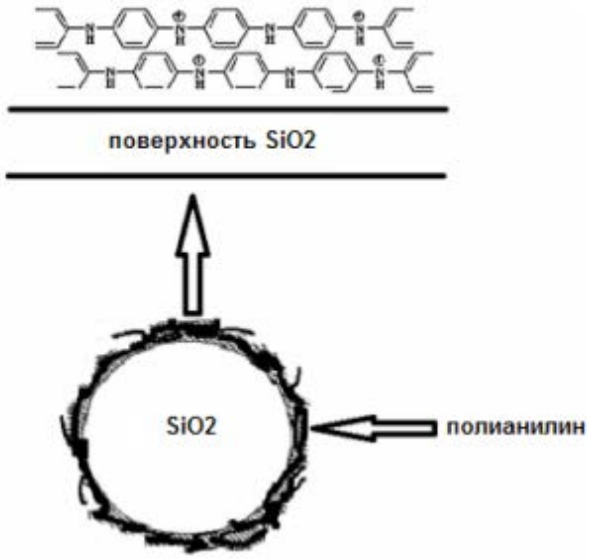

Рис. 1. Схема модифицированной поверхности силикагеля полианилином [8]

Другой не менее значимый сорбент – оксид алюминия. Чистый оксид алюминия может находиться в нескольких кристаллических формах: α-Al_2O_3 (корунд), γ-Al_2O_3, δ-Al_2O_3, θ-Al_2O_3, χ-Al_2O_3 и др. Гамма-модификации оксида алюминия применяются в качестве носителя катализаторов, сырья для производства смешанных катализаторов, осушителя в различных процессах химических, нефтехимических производств (ГОСТ 8136-85). Эта форма представляет наибольший интерес [7]. Известно много работ по модификации и улучшению характеристик Al_2O_3. Например, в [5] проводилась модификация углеродом оксида алюминия с заданной мезо-, макропористой структурой, плотностью и прочностью, с гидрофильно-гидрофобной природой поверхности и с величиной удельной поверхности 150–350 м^2/г. Данный материал использовался для очистки биологических жидкостей и сред, водных растворов от органических соединений различных классов, бактериальных клеток, токсинов различной молекулярной массы. В другой работе [3] предложен сорбент для удаления окислов азота и серы, который имеет высокое значение удельной поверхности сорбента при совместном осаждении оксида кремния с оксидом алюминия из суспензии. В описанных вариантах улучшение

происходило либо за счет получения особой пористой структуры, либо за счет модификации неорганическими соединениями.

Другим востребованным сорбентом является диоксид титана. Оксид титана (IV) обладает высокой каталитической активностью, на его поверхности органические соединения (в том числе, опасные для человека монооксиды азота и углерода, содержащиеся в автомобильных выхлопах) разлагаются на углекислый газ и воду. Попытки улучшить свойства фотокатализаторов связаны с осаждением оксида титана, например на поверхность углеродных нанотрубок, золь-гель- или гидротермальными методами [13].

Экспериментальная часть

В работе проводились модификации силикагеля, диоксида титана и оксида алюминия путем химического окисления анилина и последующего осаждения полианилина (ПАНИ) на поверхности сорбентов.

Полианилин в работе получали методом окислительной полимеризации анилина (рис. 2).

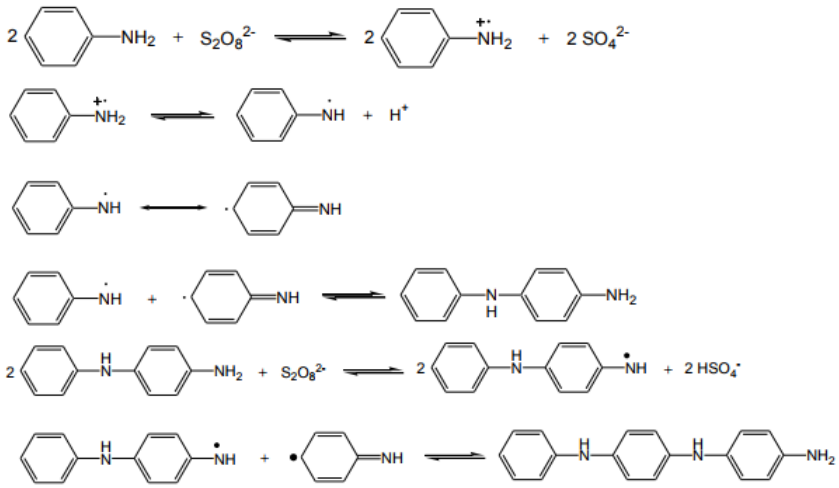

Рис. 2. Механизм окислительной полимеризации анилина

Модифицирование выбранных сорбентов проводили по следующей методике.

Брали навеску сорбента 1 г. Помещали в колбу с раствором подкисленного 0,1 М соляной кислотой анилина (осч., 99,9%, ГОСТ 62-53-3). Помещали на магнитную мешалку и по каплям прибавляли окислитель (раствор персульфата аммония, ч., ГОСТ 20478-75). После образцы высушивались в сушильном шкафу при температуре 50–60 °С. Таким образом, были получены модифицированные полианилином образцы диоксида титана TiO_2 (*dioxide, laboratory reagent grade*, Т/1900/53), силикагеля SiO_2 (КСКГ, фракция 0,063-0,20 мм, ГОСТ 3956-76) и оксида алюминия Al_2O_3(ч., ТУ 6-09-3916-75).

Обсуждение и результаты

Полученные образцы были исследованы методом ИК-Фурье спектроскопии (*IRAffinity-1s, Shimadzu*, МНПВО). Полученные образцы были идентифицированы, были исследованы различия между модифицированными образцами и чистыми оксидами неметаллов.

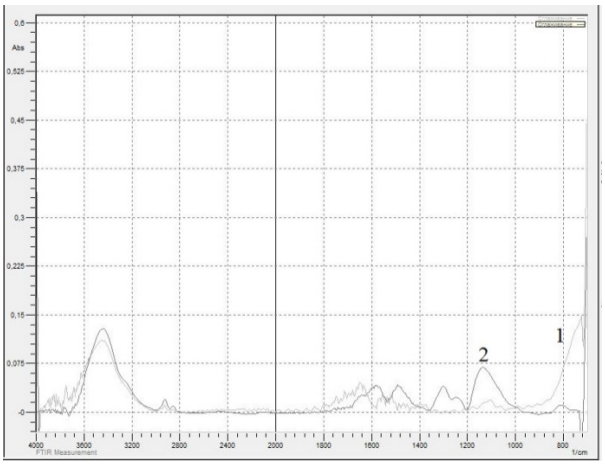

Рис. 3. ИК-спектры: 1 – спектр чистого оксида алюминия Al_2O_3; 2 – спектр оксида алюминия Al_2O_3, модифицированный ПАНИ

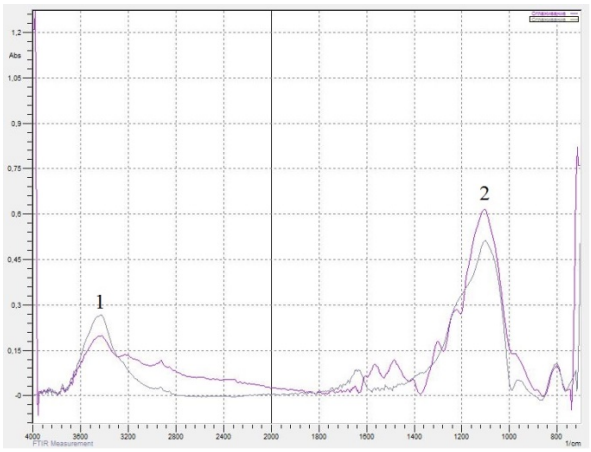

Рис. 4. ИК-спектры: 1 – спектр чистого силикагеля SiO_2; 2 – спектр силикагеля SiO_2, модифицированный ПАНИ

Для всех трех вариантов синтеза на ИК спектрах получены характерные колебательные полосы. Из представленных данных видно, что для допированного полианилина характерны полосы 1570 $см^{-1}$ – 1490 $см^{-1}$ – деформационные колебаниям хиноидного и бензоидного колец; 1300–1100 $см^{-1}$ – колебание связи C–N и $C–N^{\cdot+}$ в структуре полианилина, а также вибрационные колебания протонированной иминогруппы, что хорошо согласуется с литературными данными [9].

В свою очередь для оксида алюминия характерны широкие полосы поглощения при 3300–3600 $см^{-1}$, отвечающие валентным колебаниям связей O–H ассоциированных гидроксильных групп [8].

Для силикагеля наблюдаются полосы при 1090 $см^{-1}$ – 803 $см^{-1}$, которые соответствуют колебаниям связи Si–O и Si–O–H. Очень широкий пик в диапазоне 3200–3700 $см^{-1}$ является результатом наложения полос валентных колебаний гидроксильных групп и валентных колебаний адсорбированных молекул воды [14].

Образцы модифицированных сорбентов были исследованы методом окситермографии. Метод предполагает внесение точной навески образца с помощью кварцевой лодочки в высокотемпературную печь, где происходит окисление кислородом воздуха. Значение потребленного кислорода фиксируется твердоэлектролитным электрохимическим детектором и позволяет определить массу органического вещества, внесенного в печь [9].

Для определения массы осажденного на поверхности сорбента полимера подобрали температурные режимы окисления образца

(рис. 5). Затем брали точные навески (~0,001; 0,003; 0,005; 0,008; 0,01 г) полимера и вносили в высокотемпературную область в соответствии с профилем нагрева, где происходило полное окисление кислородом. Полученные окситермограммы представлены на рис. 6.

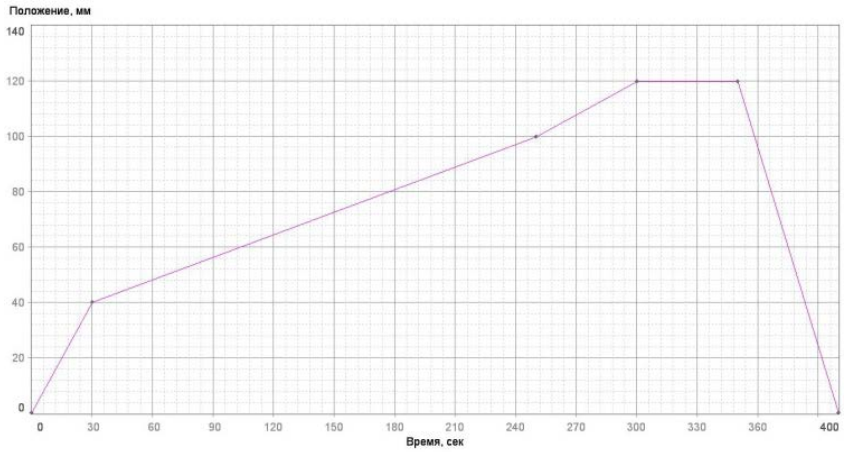

Рис. 5. Температурный профиль нагрева образцов

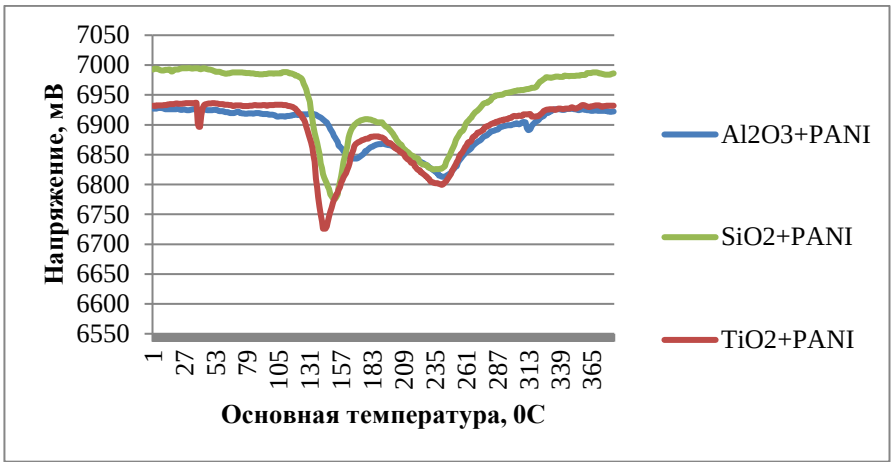

Рис. 6. Окситермограмма модифицированных сорбентов

На окситермограммах (см. рис. 6) можно наблюдать раздвоение пика. Возможно, данное явление объясняется тем, что полианилин имеет сложную структуру, и при его окислении образуются различные фракции, которые окисляются при разных температурах. На основании полученных окситермограмм был построен график зависимости площади пика от массы образцов (табл. 1 и рис. 7).

С помощью градуировочного графика (см. рис. 7) нами была определена масса осажденного модификатора на поверхности исследуемых сорбентов.

Модифицированные сорбенты исследовались методом оптической микроскопии, изображения частиц приведены на рис. 8.

Таблица 1. **Зависимость площади пика от массы исследуемых образцов**

	PANI(1)	PANI(2)	PANI(3)	PANI(4)	PANI(5)	Al_2O_3+PANI	SiO_2+PANI	TiO_2+PANI
m, г	0,001	0,003	0,005	0,008	0,01	0,005	0,005	0,005
|S|, мВ·мин	20041± ±1002,5	36137± ±1806,85	50955± ±2547,75	69096± ±3454,7	97214± ±4860,7	13344± ±667,2	17447± ±872,35	23066± ±1153,3

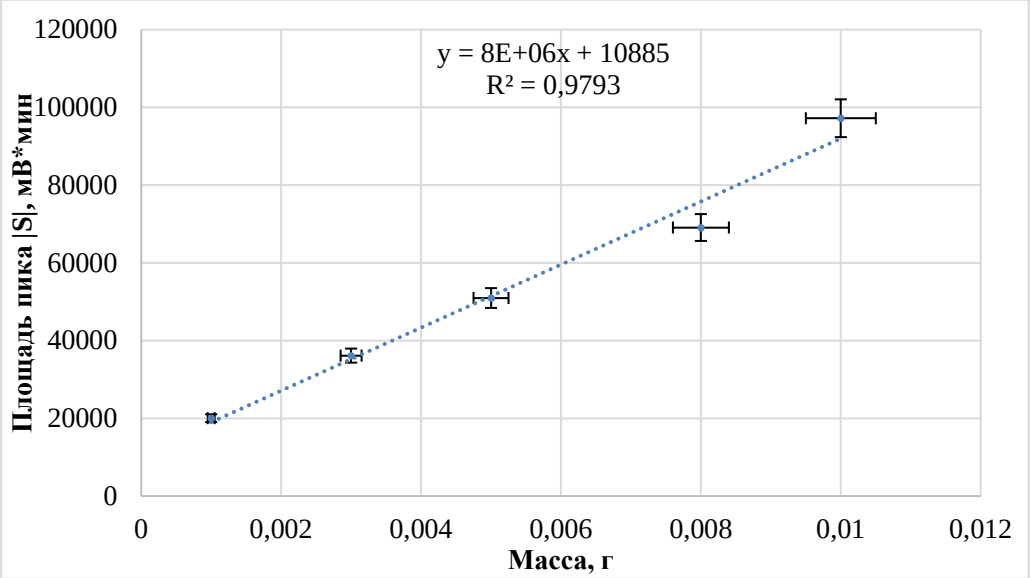

Рис. 7. График зависимости площади пика от массы полианилина

Таблица 2. **Зависимость площади пика от рассчитанных масс осажденного полианилина на модифицированных сорбентах**

	Al_2O_3+PANI	SiO_2+PANI	TiO_2+PANI
m PANI, г	$3{,}1\cdot10^{-4}$	$8{,}2\cdot10^{-4}$	$2{,}8\cdot10^{-3}$
|S|, мВ·мин	13344	17447	23066
m, пересчитанная на 1 г сорбента	0,060±0,003	0,16±0,08	0,56±0,03

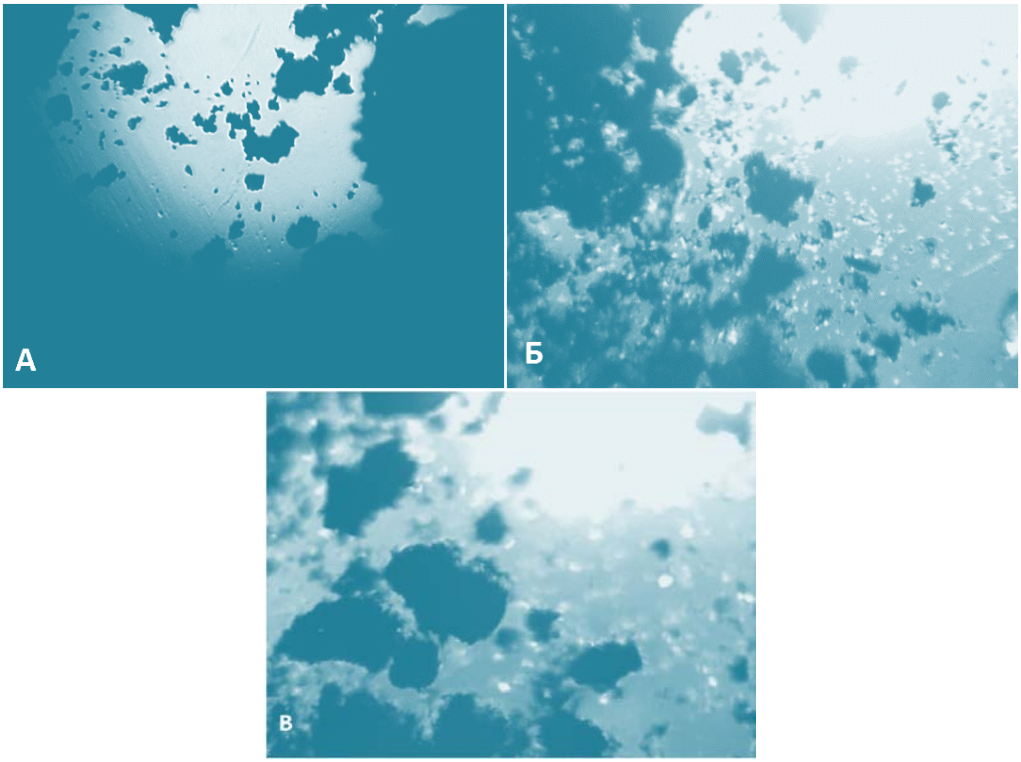

Рис. 8. Снимки с оптического микроскопа (×100): А – модифицированный оксид алюминия; Б – модифицированный силикагель; В – модифицированный диоксид титана (окончание)

На изображениях видно, что модифицированные частицы имеют примерно одинаковый размер и неровную пористую поверхность.

Основным параметром сорбционного материала является сорбционная емкость. Для определения данной характеристики использовался метод определения адсорбционной активности по йоду согласно ГОСТ 6217-74 [6].

Адсорбционная активность была высчитана по формуле:

$$X = \frac{V*0{,}0127*100*100}{10*m},$$

где V – разница объемов раствора тиосульфата натрия концентрации 0,1 н, израсходованный на титрование 10 мл раствора йода (6 мл) в йодистом калии и израсходованный на титрование оставшегося после сорбирования; 0,0127 – масса йода, соответствующая 1 мл раствора тиосульфата натрия концентрации 0,1 н, г.; m – масса навески.

Таблица 3. **Результаты определения адсорбционной активности по йоду**

Исследуемое вещество	*V*, мл	*X*, %
Al_2O_3(чист)	5,20±0,16	10,16
TiO_2(чист)	4,10±0,12	24,13
SiO_2(чист)	4,60 ±0,14	17,78
Al_2O_3+PANI	0,60 ±0,02	68,58
TiO_2+PANI	0,40 ±0,01	71,12
SiO_2+PANI	0,30 ±0,01	72,39

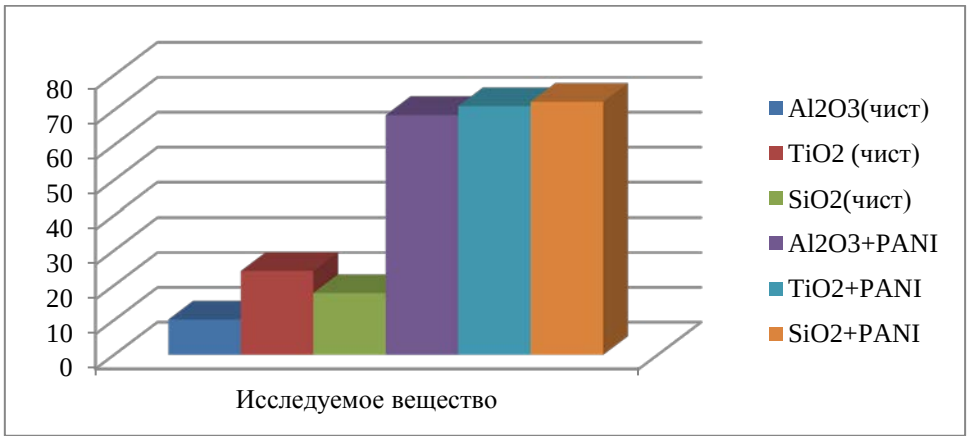

Рис. 9. Результаты определения адсорбционной активности по йоду

Сравнительный анализ адсорбционной активности показал, что наибольшей адсорбционной активностью по йоду обладает сорбент модифицированный силикагель.

Выводы

1. Химический синтез полианилина является простым, быстрым и легко осуществимым на поверхности сорбентов.

2. Определено йодное число для образцов – в случае сорбции йода лучше всего работают модифицированные сорбенты.

3. С помощью метода окситермографии были определены массы осажденного полианилина на поверхности сорбентов. Больше всего полимера осадилось на поверхности диоксида титана.

Библиографический список

1. Deivanayaki S., Ponnuswamy V. Synthesis and characterization of TiO_2 – dopedPolyaniline nanocomposites by chemical oxidation method//Materials Science in Semiconductor Processing. 2013. V. 16. P. 554–559.

2. Liuxue Zhang. Preparation of PANI/TiO_2 nanocomposites and their solid-phase photocatalytic degradation// Polymer Degradation and Stability. 2006. V. 91. P. 2213–2219.

3. Lucia H. Mascaro, Alessandra N. Berton ElectrochemicalSynthesis of Polyaniline/Poly – O –

Aminophenol CopolymersinChlorideMedium// SAGE-Hindawi Access to Research International Journal of Electrochemistry. 2011. V. 11, № 7. P. 2.

4. Mohammad Reza Nabid. Polyaniline/TiO_2 Nanocomposite: Enzymatic Synthesis and Electrochemical Properties// Int. J. Electrochem. Sci. 2008. V. 3. P. 1117–1126.

5. Zahoor Ahmed. Application of PANI/Al_2O_3 composite towards the removal of tartrazine dye from aqueous solution// Sci.Int. (Lahore). 2015. V. 27 (1). P. 319–323.

6. ГОСТ 6217 – 74. Уголь активный древесный дробленый. Технические условия.

7. Земскова Л.А. Модифицированные углеродные волокна: сорбенты, электродные материалы, катализаторы// Вестник, ДВО РАН. Владивосток, 2009. № 2. С. 31–45.

8. Иванец М.Г., Невар Т.Н., Савицкая Т.А., Гриншпан Д.Д. Морфология поверхности и пористая структура углеродных сорбентов// Журнал «Неорганические материалы». М.: Федеральное государственное унитарное предприятие «Академический научно-издательский, производственно-полиграфический и книгораспространительский центр “Наука”». 2011. № 10. С. 1170–1175.

9. Килов А.С., Гречаник С.В. Определение пористости изделий из порошковых материалов. Оренбург: Оренбургский гос. ун-т, 2008. С. 300–304.

10. Лошин А.А. Новые ионообменники на основе силикагеля, поверхностно-модифицированного поливинилпиридином и полиэтиленимином, для ионохроматографического определения ионов: дисс. М.: МГУ им. Ломоносова, 2016.

11. Новикова Ю.В. Физико-химические закономерности получения осадков и пленок на основе оксида цинка с использованием слабых оснований: дисс. Екатеринбург: ФГАОУ ВПО «УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», 2015. С. 115–163.

12. Пискунова В.С., Новичков Р.В., Зуев Б.К. Ковалентная и сорбционная иммобилизация органических соединений на кремнеземных микро– и наночастицах и исследование полученных систем методом окситермографии// Международный студенческий научный вестник. 2017. № 5. С. 87–108.

13. Савин А. В. Органомодифицированные сорбенты для удаления легких нефтяных углеводородов из водной и воздушной сред: дисс. Казань: Казанский (Приволжский) гос. ун-т, 2014.

14. Тунакова Ю.А. Оценка сорбционной емкости биополимерных сорбентов на основе альгинатов в отношении металлов// Вестник Казанского технологического университета. Казань, 2010. № 5. С. 57–62.

Поступила в редакцию
26.05.2018