

Нанокomпозиционные материалы на основе полианилина и целлюлозы

С. Г. Киселева*, А. В. Орлов, Г. Н. Бондаренко, Г. П. Карпачева¹

¹ФГБУН Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева
Российской академии наук, 119991, Москва, Ленинский проспект 29,
*e-mail: skisel@ips.ac.ru

Аннотация

Разработан новый метод получения ассиметричных композитных пленок на основе целлюлозы и полианилина. Были исследованы диффузионные и полимеризационные процессы окислительной полимеризации анилина в целлюлозных матрицах в вертикальной диффузионной ячейке открытого типа. Показано, что преобладающим процессом является диффузия растворов окислителя. Установлено, что химическая структура полианилина и его распределение в полученных ассиметричных композитных пленках определяются условиями синтеза.

Ключевые слова: полианилин, окислительная полимеризация, нанокomпозиционные материалы, целлюлоза, химическая структура.

Nanocomposite Materials Based on Polyaniline and Cellulose

S. G. Kiseleva*, A. V. Orlov, G. N. Bondarenko, G. P. Karpacheva¹

¹A. V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, RAS, 119991, Moscow, Leninsky p. 29,
*e-mail: skisel@ips.ac.ru

Abstract

A new method of preparation of asymmetric composite films based on cellulose and polyaniline has been developed. The diffusion and polymerization processes of oxidative polymerization of aniline in the cellulose matrix in a vertical diffusion cell of the open type have been studied. It has been revealed that the predominant process is the diffusion of the oxidant solutions. It has been discovered that the chemical structure of polyaniline and its distribution in obtained asymmetrical composite films are determined by the synthesis conditions.

Keywords: polyaniline, oxidative polymerization, nanocomposite materials, cellulose, chemical structure.

Современное развитие науки и техники выдвигает задачи разработки и детального изучения новых материалов. Полимеры с системой сопряженных двойных связей благодаря их необычным свойствам, вытекающим из специфической электронной структуры, уже свыше 50 лет служат объектами теоретических и прикладных исследований макромолекулярной химии. Полианилин (ПАНИ) занимает особое место среди полисопряженных систем благодаря простоте получения, высокой стабильности в условиях эксплуатации, низкой стоимости исходного мономера и способности изменять свои физико-химические свойства в зависимости от условий синтеза. В последние годы возрос интерес к созданию на основе ПАНИ композиционных материалов, позволяющих совместить уникальные свойства полимера со свойствами полимерной матрицы, обеспечивающей необходимые механические и прочностные характеристики. В качестве полимерной матрицы обычно используют либо различные пористые и непористые мембраны из инертных материалов, таких как полипропилен, полиамид, и др. [1, 2], либо перфторированные ион-селективные матрицы типа Nafion (США) и МФ-4СК (Россия) [3, 4]. В первом случае всегда отмечается низкая адгезия ПАНИ к подложке и неоднородность покрытия, и как следствие низкие эксплуатационные характеристики. Во втором, несмотря на то, что адгезия ПАНИ к Nafion лучше, ведутся поиски его замены, так как он очень дорог и, а технология получения композитных мембран сложна и многостадийна.

В работах [5, 6] получены композитные мембраны на основе ПАНИ и поливинилтриметилсилана с использованием метода пограничной окислительной полимеризации. Однако и в этом случае наблюдается невысокая адгезионная прочность ПАНИ слоев.

Для решения поставленной задачи были проведены исследования окислительной полимеризации анилина в объеме гидрогеля целлюлозы. Этот тип полимеризации является частным случаем метода темплатной полимеризации широко применяемого для получения нанокomпозитов. В данном случае матрицей выступает гидратированная целлюлозная пленка. Для получения композиционных пленок и исследования диффузионных и полимеризационных процессов в целлюлозных матрицах была разработана вертикальная диффузионная ячейка открытого типа. Целлофановую пленку (производитель «Корай», Китай, титры 45 и 33 кг/м²) обрабатывали дистиллированной водой при T = 20-100 °C и времени от 10 мин до 24 часов для удаления остатков пластификатора и водорастворимых соединений. Полимеризацию анилина проводили в матрице полупроницаемой мембраны (гидратированная

целлюлозная пленка), помещая ее в вертикальную диффузионную ячейку, где она разделяет 2 водных раствора – мономера (анилин в растворе соляной кислоты) и окислителя (персульфат аммония в растворе соляной кислоты).

Встречная диффузия реагентов приводит к тому, что в объеме целлюлозной матрицы начинают протекать процессы окислительной полимеризации. Скорость реакции контролировали по изменению оптической плотности в электронных спектрах поглощения как самой мембраны, так и реакционных растворов по обе стороны от мембраны. Установлено, что скорость диффузии растворов окислителя по сравнению с мономером значительно выше. В связи с этим, в условиях равенства мольных концентраций реагентов и отсутствия влияния гидродинамических факторов наблюдается протекание реакции окислительной полимеризации исключительно по одну сторону мембраны, а именно в объеме раствора анилина, вне зависимости от того находится мономер сверху или снизу полупроницаемой мембраны. На это также указывает тот факт, что реакция окисления начинается в приграничной с мембраной области, и лишь затем распространяется на поверхности и в объеме самой мембраны. Перемешивание раствора окислителя практически не влияет на скорость реакции, тогда как перемешивание раствора мономера увеличивает индукционный период реакции и уменьшает скорость реакции окислительной полимеризации. Это связано с тем, что поступающий через мембрану окислитель постоянно удаляется с ее поверхности и требуется время для накопления его необходимой критической концентрации вблизи мембраны. Причиной таких особенностей диффузионных процессов является специфическая структура гидрогеля целлюлозы, которая способствует свободному прохождению отрицательно заряженных ионов персульфата аммония и связыванию положительных ионов мономера.

Чтобы компенсировать одностороннюю диффузию раствора окислителя и сместить центр окислительных процессов на мембрану были исследованы два способа – гидродинамический и концентрационный. Первый предусматривает увеличение толщины столба (гидродинамического давления) раствора мономера над мембраной при сохранении равных мольных концентраций реагентов. Было установлено, что при увеличении высоты раствора анилина над раствором персульфата аммония в 2 и 3 раз, время индукционного периода (в отсутствие дополнительного давления) увеличивается в 1,6 и 2,6 раза соответственно. Однако в обоих случаях односторонняя диффузия окислителя не блокируется, а лишь немного замедляется, что приводит в конечном итоге к замедлению самой реакции окислительной полимеризации.

Второй способ – концентрационный, предусматривает отсутствие разницы давлений по обе стороны мембраны, но изменение концентрации растворов мономера и окислителя. Уменьшение концентрации раствора окислителя со стандартного 0,1 моль/л до 0,05 моль/л ведет лишь к увеличению времени индукционного периода с 3 до 6 минут, но не меняет ход процесса. Увеличение концентрации мономера также не устраняет преобладающей диффузии окислителя, но ведет к ускорению реакции в целом. При увеличении концентрации мономера с 0,1 моль/л до 0,2 и 0,4 моль/л индукционный период сокращается с 3 до 1,5 и 0,5 мин, соответственно. Таким образом, изученные приемы не меняют кардинально ситуацию с исключительной диффузией персульфата аммония, но в значительной мере позволяют регулировать скорость окислительной полимеризации и содержание ПАНи в композитной целлюлозной мембране.

Для сравнительного анализа особенностей протекания реакции в гетерофазных условиях в матрице гидратированной целлюлозной пленки по сравнению с процессом, протекающим в объеме реакционного раствора, были проведены кинетические исследования процесса окислительной полимеризации анилина на начальных этапах. Относительное содержание ПАНи в пленке оценивали по увеличению оптической плотности в электронных спектрах поглощения. На рис. 1 представлены зависимости роста оптической плотности от времени реакции, но в первом случае (кривая 1) анилин находится в верхней части диффузионной ячейки, а во втором (кривая 2) – в нижней части. При этом раствор в нижней части диффузионной ячейки постоянно перемешивается.

Видно что, как и в случае окислительной полимеризации анилина в объеме реакционного раствора, в обоих случаях имеется некоторый индукционный период и последующий активный рост ПАНи. Но, если в случае стандартного синтеза кривые на начальном этапе роста имеют ярко выраженный экспоненциальный вид, что определяется автокаталитическим характером процесса, то в рассматриваемом случае наблюдается практически линейная зависимость. Это является следствием того, что, наряду с увеличением скорости реакции благодаря автокатализу, рост ПАНи на мембране во многом определяется скоростью диффузии компонентов, которая на этом этапе линейна. Увеличение времени индукционного периода и снижение скорости реакции на кривой 2 является следствием перемешивания раствора мономера в нижнем отделе ячейки, что приводит к постоянному удалению окислителя, и тем самым – замедлению процесса.

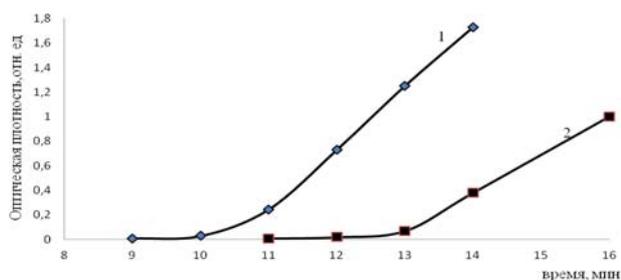


Рис.1. Зависимость величины оптической плотности в электронных спектрах поглощения в области 520-560 нм от времени реакции при эквимольных концентрациях мономера и окислителя 0,1 моль/л в 0,5 М НСl, где кривая 1 соответствует мономеру вверх, а 2 – внизу диффузионной ячейки

Интересные химической структуры композитных плёнок ПАни/целлюлозы были замечены особенностями изменения в ходе реакции. На рис.2 представлены электронные спектры поглощения мембраны в зависимости от времени синтеза. Все УФ – спектры регистрировались на UV-VIS спектрографе SHIMADZU UV-1700 PharmaSpec.

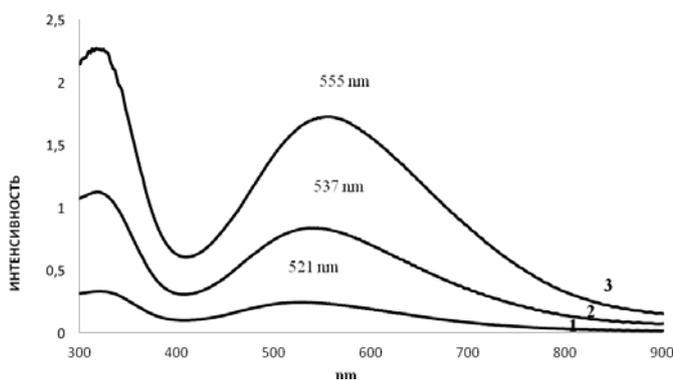


Рис. 2. Электронные спектры поглощения мембраны в зависимости от времени синтеза (1–11 мин, 2–13 мин, 3–14 мин) при концентрациях мономера и окислителя 0,1 моль/л в 0,5 М НСl

Максимум полосы поглощения характерный для ПАни в нейтральном состоянии в равновесной эмеральдиновой форме лежит в районе 630 нм. Тогда как в начале процесса структуры ПАНИ имеют в основном переокисленную пернигроанилиновую структуру с максимумами поглощения 550-560 нм, что определяется автокаталитическим характером реакции и избытком окислителя в системе [6]. На рисунке 2 отчетливо видно, как наряду с увеличением оптической плотности в ходе реакции наблюдается сдвиг полосы поглощения от 521 нм к 537 нм и затем к 555 нм. Это связано с образованием на начальном этапе низкомолекулярных переокисленных структур, которые со временем переходят в равновесную эмеральдиновую форму. Необычность ситуации состоит в том, что образующийся в самом начале пернигроанилин в рассматриваемом нами случае находится в избытке мономера, поскольку реакция начинается именно со стороны раствора анилина.

Показано, что концентрация растворов реагентов при прочих равных условиях определяет не только скорость окислительной полимеризации, но и качество композитной пленки. Установлено, что при концентрациях менее 0.05 моль/л образуются неоднородные, с низким содержанием полианилина пленки. Оптимальной областью проведения полимеризации является концентрационный предел от 0.1 до 0.5 моль/л. Полученные композитные пленки представляют собой ассиметричные мембраны с различным содержанием полианилина по профилю композита, что было подтверждено методами электронной микроскопии (рис 3).

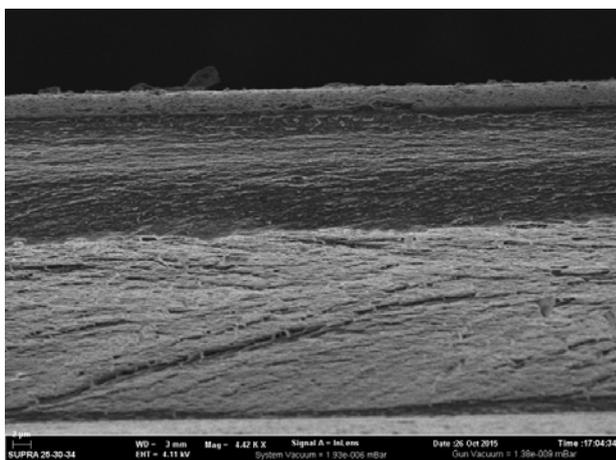


Рис. 3. Электронномикроскопическое изображение скола композитной мембраны ПАни/целлюлоза (концентрации мономера и окислителя 0,1 моль/л в 0,5 М НСl)

Градиентное распределение ПАни по профилю композитной мембраны также подтверждается с помощью ИК- спектроскопии. Все спектры регистрировались в режиме отражения с поверхности (ATR) на ИК микроскопе HYPERION -2000, сопряженном с ИК Фурье спектрометром IFS 66

v/s Bruker (скан. 150, кристалл ZnSe, разрешение 2см^{-1} , диапазон $600\text{-}4000\text{см}^{-1}$). Во всех образцах 100% ПАНи присутствует на той стороне пленки, которая находилась в контакте с раствором мономера. На обратной стороне пленки его концентрация варьируется от 0 до 40% в зависимости от условий синтеза. Содержание полимера оценивали по отношению интенсивности полосы 1591см^{-1} (ПАНи) к интенсивности полосы 1026 см^{-1} ($\nu_{\text{C-OH}}$) в спектре целлюлозы. При этом следует отметить, что все эти образцы представляют собой конечные продукты синтеза, когда время реакции 1 час, и структура ПАНи в композитной пленке соответствует форме эмеральдинового основания (рис. 4.)

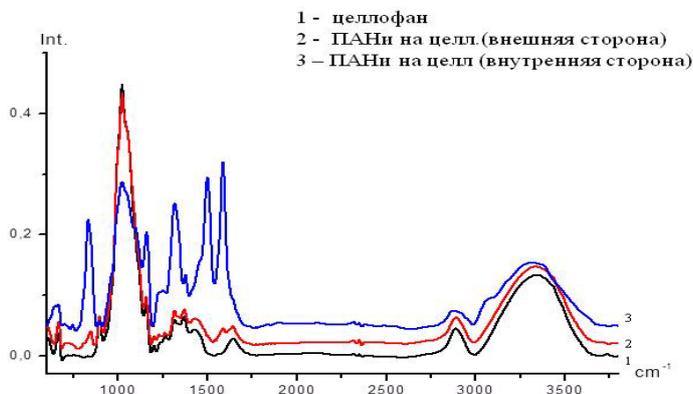


Рис.4. ИК спектры ПАНи на целлофане при концентрации окислителя 0,05 моль/л, мономера 0,1 моль/л в 0,5 М HCl.

Полученные композитные мембраны могут найти применение в устройствах очистки и разделения многокомпонентных смесей, в водородно-кислородных топливных элементах, в сенсорных устройствах, в качестве токопроводящих, электрохромных элементов и устройств на их основе.

Литература

1. Feldheim D.L., Elliot C.M. Switchable gate membranes. Conducting polymer films for the selective transport of neutral solution species //J. of Membrane Sci. 1992. V.70. № 1. P. 9-15
2. Меньшикова И.П. Композиционные материалы на основе полианилина и полиамидных матриц, их структура и свойства : диссертация к.х.н., Москва, 2009.
3. Tan S., Belanger D. Characterization and transport properties of Nafion/polyaniline composite membranes //J. Phys. Chem. 2005. V.109. P.23480-23490.
4. Березина Н. П., Кубайси А. А.-Р., Алпатова Н. М., Андреев В. Н., Грига Е. И. Химический темплатный синтез композитных мембран ПАН/МФ4СК и их сорбционные и проводящие свойства. //Электрохимия. 2004. V. 40. № 3. С. 37 -42.
5. Orlov A.V., Kiseleva S.G., Karpacheva G.P., Teplyakov V.V., Syrtsova D.A., Starannikova L.E., Lebedeva T.L. Composite films based on polyaniline: structure and gas separation properties. //J.Appl.Pol.Sci. 2003. V.89. № 5. p.1379-1384.
6. Albuquerque J.E., Mattoso L.H.S., Balogh D.T., Faria R.M., Masters J.G., MacDiarmid A.G. A simple method to estimate the oxidation state of polyanilines.// Synth. Met. 2000. V. 113. № 1-2. P. 12-22.

Сведения об авторе

Киселева Светлана Георгиевна, к.х.н., старший научный сотрудник, ФГБУН Институт нефтехимического синтеза им. А. В.Топчиева Российской академии наук, Россия, 119991, Москва, Ленинский проспект 29. e-mail: skisel@ips.ac.ru

УДК 621.357

doi:10.18.101/978-5-9793-0883-8-60-63

Электрохимические свойства анодных оксидных пленок на титане, ванадии, ниобии

А. А. Попова¹

¹Майкопский государственный технологический университет, 385000, Россия, г. Майкоп, ул. Первомайская, 191, e-mail: ang.popova@gmail.com

Аннотация

В настоящей работе с использованием комплекса электрохимических методов исследовали кинетику анодного окисления титана, ванадия и ниобия в неводных растворах алифатических спиртов с целью установления характера влияния электронного строения молекул органического растворителя на скорость и механизм формирования тонкой поверхностной пленки.

Ключевые слова: тонкие оксидные пленки, переходные металлы, анодное поведение, спирты