

УДК 66.095.261

СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИАНИЛИНА, СПОСОБНОГО К ПЕРЕРАБОТКЕ В ВОДНОЙ СРЕДЕ

Т.Р. Вахитов, аспирант 3 курса

Казанский национальный исследовательский технологический университет г. Казань

Полианилин (ПАНи) – это органический высокомолекулярный полупроводниковый материал с достаточно высоким уровнем электронной проводимости. Этот полимер отличается низкой ценой на мономер, отличной устойчивостью к воздействиям внешней среды и обратимыми электрическими свойствами. Однако твердая цепь макромолекулы ПАНи затрудняет процессы растворения, переработки и последующего использования [1]. ПАНи, помимо электропроводящих, обладает еще и оптоэлектронными свойствами и находит применение в составе химических сенсоров, электромеханических приборов, электрохромных ячеек, органической батареей и противокоррозионных добавок [2]. Исходя из этого, получение электропроводящего ПАНи, способного к переработке в водной среде, как наиболее распространенной и удобной в использовании во многих отраслях промышленности, является актуальной научной проблемой.

В зависимости от степени окисления выделяют три основные формы ПАНи: полностью окисленная форма называется пернигранилин, полностью восстановленная – лейкоэмеральдин, ПАНи с равным соотношением окисленных и восстановленных фрагментов носит название эмеральдин. Все формы ПАНи могут вступать в кислотно-основные (редокс) реакции и находиться и в виде соли, и в виде основания.

Для улучшения способности ПАНи к обработке в водной среде применяют несколько основных методик [3,4]:

- Темплатный синтез [5], с использованием некоторых поверхностно-активных веществ (ПАВ) или полиэлектролитов (полиакриламид, поливинилсульфоновая кислота), образующих мицеллы, где проходит процесс полимеризации. Также для данного типа синтеза применяются полые твердые частицы, внутри которых есть пространство для синтеза (например, углеродные нанотрубки, поликарбонат) [6].
- Дополнительная модификация частиц с помощью водорастворимых полимерных стабилизаторов, таких как поливиниловый спирт (ПВС) и поливинилпирролидон (ПВП).
- Противоионный индуцированный метод, где происходит реакция нейтрализации между щелочным основанием эмеральдина и кислотным допантом, содержащим гидрофильные сегменты, дающие способность к

обработке в воде конечному материалу. К таким допантам относятся сложные эфиры фосфорной кислоты, 2-нафталинсульфоокислота.

Электропроводность ПАНи зависит от многих факторов: молекулярная масса полимера [7], вид допирующего агента и молярное соотношение между ним и ПАНи [8], pH среды [9].

Был проведен ряд синтезов частиц, обладающих повышенной растворимостью в воде и определено влияние соотношения между исходными анилином и стабилизатором (ПВП). Частицы состава ПАНи/ПВП, синтезированные методом дисперсионной полимеризации с использованием фосфорной кислоты, выступающей в качестве допанта, а ПВП – в качестве стабилизатора были получены по известной методике [**Ошибка! Источник ссылки не найден.**]. Синтез проводился в кислой среде фосфорной кислоты при перемешивании и температуре 0-5 °С в течение 5 часов, в качестве инициатора полимеризации использовался пероксодисульфат аммония (ПДА). Были исследованы следующие соотношения между компонентами реакции анилином и ПВП: 1:1, 1:2 и 1:4. Содержание фосфорной кислоты и ПДА во всех опытах было фиксированным.

В качестве метода контроля за протеканием полимеризации анилина был использован мониторинг окислительно-восстановительного потенциала (ОВП) реакционной среды. В качестве инструментов для получения оптических и дисперсных характеристик полученных дисперсий использовали, соответственно, спектрофотометр Proscan MC-122 и прибор ZetaPALS 90PLUS/BIMAS.

На рисунке 1 приведен график зависимости окислительно-восстановительного потенциала от времени. Во всех случаях процесс выходил на плато после 120 минут синтеза.

На рисунке 2 дан спектр поглощения дисперсий, разбавленных в 100 раз дистиллированной водой. На всех спектрах видны полосы поглощения в районе 330-430 нм и пиков в районе 780-800 нм, что является, соответственно, полосой π - π^* переходом (т.е., увеличение длины сопряженной части цепи) и полосой полярона (характерно для самодопированной формы ПАНи) [8,11]. С уменьшением количества ПВП в реакционной системе спектры поглощения имеют более выраженное значение. Одновременно с этим происходит “синий” сдвиг значения пика полярона с 795 нм до 785 нм.

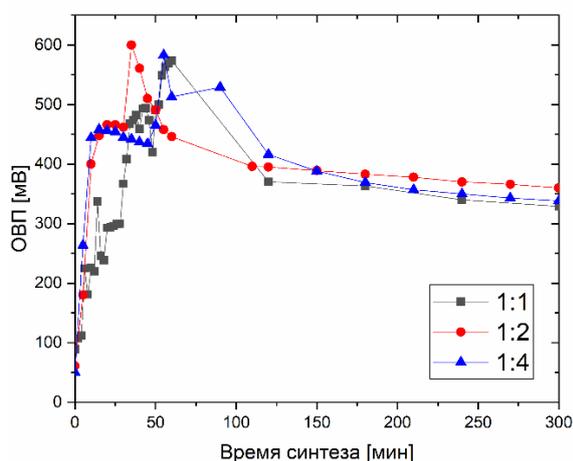


Рисунок 1 – Хронограммы ОВП реакционной массы при 240 минут синтеза ПАНИ с использованием различных соотношений между анилином и ПВП. Линии служат для помощи отслеживания прогресса.

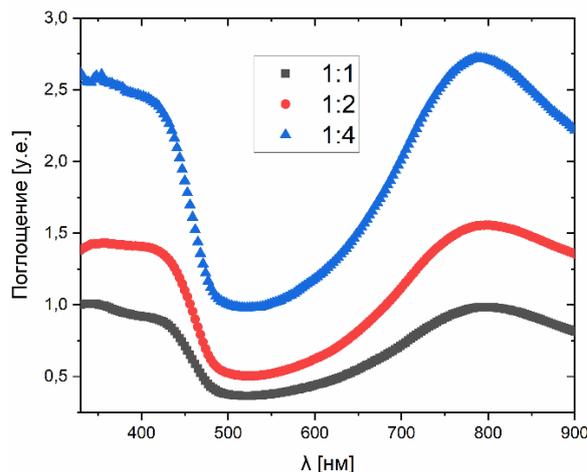


Рисунок 2 – Спектры поглощения разбавленных дисперсий ПАНИ с использованием различных соотношений между анилином и ПВП.

Значения размеров синтезированных частиц по объему приведены в таблице 1. Видно, что размер частиц уменьшается с уменьшением содержания ПВП в системе.

Таблица 1. Значения размеров частиц разбавленных дисперсий.

Соотношение между анилином и ПВП	1:1	1:2	1:4
Размер частиц, нм	1166	1156	912

На рисунке 3 представлена фотография дисперсии полученного ПАНИ при соотношении 1:4 в воде. Зеленый цвет дисперсии характерен для соли эмеральдина – электропроводящей формы ПАНИ.



Рисунок 3 – Фотография дисперсии ПАНИ в воде.

В данной работе представлены способы синтеза ПАНИ, который способен к переработке в водной среде. Также были получены частицы полианилина, допированные фосфорной кислотой и стабилизированные ПВП, обладающие достаточной растворимостью в водной среде.

Исходя из данных, полученных при исследовании синтезированных дисперсий, можно сделать вывод о том, что стабильные дисперсии ПАНи в водной среде могут быть получены при различном соотношении между исходными мономером и стабилизатором. Причем более стабильную систему можно получить при их наименьшем соотношении.

Список литературы:

1. Милакин К.А. Структура и свойства полианилина, полученного в присутствии углеродных матриц: дис. ... к-та хим. наук / К.А. Милакин. – Москва. 2015. – 142 с.
2. Harun M. H. et al. Conjugated conducting polymers: A brief overview //UCSI Academic Journal: Journal for the Advancement of Science & Arts. – 2007. – Т. 2. – С. 63-68.
3. Tian Z. et al. Recent progress in the preparation of polyaniline nanostructures and their applications in anticorrosive coatings //RSC Advances. – 2014. – Т. 4. – №. 54. – С. 28195-28208.
4. Zhang H., Wang X. Eco-friendly water-borne conducting polyaniline //Chinese Journal of Polymer Science. – 2013. – Т. 31. – №. 6. – С. 853-869.
5. Połowiński S. Template polymerisation and co-polymerisation //Progress in polymer science. – 2002. – Т. 27. – №. 3. – С. 537-577.
6. Han Y. G., Kusunose T., Sekino T. Facile one-pot synthesis and characterization of novel nanostructured organic dispersible polyaniline //Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics. – 2009. – Т. 47. – №. 10. – С. 1024-1029.
7. Yuan G. L., Kuramoto N., Su S. J. Template synthesis of polyaniline in the presence of phosphomannan //Synthetic metals. – 2002. – Т. 129. – №. 2. – С. 173-178.
8. Perrin F. X., Phan T. A., Nguyen D. L. Synthesis and characterization of polyaniline nanoparticles in phosphonic acid amphiphile aqueous micellar solutions for waterborne corrosion protection coatings //Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry. – 2015. – Т. 53. – №. 13. – С. 1606-1616.
9. Chan H. S. O. et al. A new water-soluble, self-doping conducting polyaniline from poly (o-aminobenzylphosphonic acid) and its sodium salts: synthesis and characterization //Journal of the American Chemical Society. – 1995. – Т. 117. – №. 33. – С. 8517-8523.
10. Gu L. et al. Facile preparation of polyaniline nanoparticles and their dispersion for waterborne anticorrosion coatings //Int. J. Electrochem. Sci. – 2016. – Т. 11. – С. 1621-1631.
11. Roy B. C. et al. Studies on water soluble conducting polymer: Aniline initiated polymerization of m-aminobenzene sulfonic acid //Synthetic metals. – 1999. – Т. 100. – №. 2. – С. 233-236.