

УДК 678.01:537.311

**М.Н. Загорный, Т.Ф. Лобунец, А.Г. Жигоцкий,  
О.О. Василькив, А.В. Рагуля**

Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины  
г. Киев, ул. Кржижановского, 3, Украина, 03142

## ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ ДОПИРОВАННОГО ПОЛИАНИЛИНА

**Ключевые слова:** полианилин, допант, структура, мезопора, удельная поверхность, пластина

*Исследованы особенности структуры полианилина, допированного неорганическими допантами различного химического состава. Показано, что ПАН характеризуется мезопористой структурой со средним диаметром пор 10–14 нм и удельной поверхностью 20–40 м<sup>2</sup>/г в зависимости от химического состава допанта. Полученный образец ПАН является аморфно-кристаллическим материалом, который имеет пластинчатую структуру со щелевидными порами.*

### Введение

Существенное влияние на электрические и оптические свойства полианилина (ПАН) оказывает его структура. Данные сканирующей электронной микроскопии свидетельствуют о глобулярной структуре ПАН, допированного камфорасульфоновой кислотой (КСК), с размером глобул от 10 до 1000 нм [1]. В работе [2] синтезированы одномерные структуры (волокна) ПАН диаметром 37–39 нм и длиной 1–2 мкм. Установлено, что при концентрации мономера 0,1–0,5 М и температуре 0 °С удается получить волокна длиной менее 1 мкм. Авторы работы [3] способом окислительной полимеризации анилина в присутствии додецилсульфата натрия в соляной кислоте при температуре 4–5 °С в ледяной бане в течение 2 ч (темплатный метод) получили образцы ПАН с размером частиц 50–100 нм и удельной поверхностью по ВЕТ 1–15 м<sup>2</sup>/г. При этом удельная поверхность ПАН в присутствии неорганического допанта HCl составила всего 0,78 м<sup>2</sup>/г. В работе [4] описан синтез частиц полианилина фибриллярной формы путем окислительной полимеризации анилина в присутствии стабилизатора полиэтиленгликоля ПЭГ-600 в течение 3 ч при комнатной температуре с последующей выдержкой в течение 24 ч. Размер частиц в зависимости от соотношения анилин: ПЭГ-600 составил 20–120 нм.

Вместе с тем в указанных работах уделено недостаточно внимания исследованию пористой структуры образцов ПАН, которая влияет на электрические и фотокаталитические свойства ПАН.

Цель настоящего исследования состоит в изучении особенностей структуры ПАН, допированного неорганическими допантами различного химического состава.

© М.Н. ЗАГОРНЫЙ, Т.Ф. ЛОБУНЕЦ,  
А.Г. ЖИГОЦКИЙ, О.О. ВАСИЛЬКИВ,  
А.В. РАГУЛЯ, 2009

### Методика эксперимента

Образцы ПАн получали монофазным синтезом согласно методике [5] при температуре 0 °С, используя неорганические допанты различного химического состава.

Пористую структуру образцов ПАн исследовали адсорбционно-структурным методом на приборе ASAP 2000М при 77 К измерением изотерм адсорбции/десорбции азота от его относительного давления.

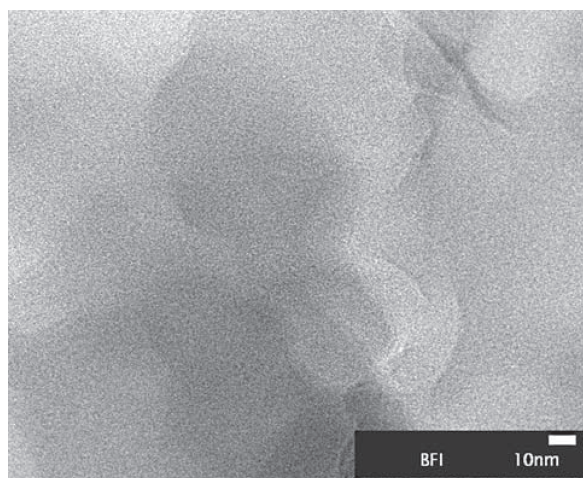
Электронно-микроскопические исследования ПАн проводили с помощью электронного просвечивающего микроскопа JSM-6450 при напряжении 200 кВ. Для этого суспензии образцов в спирте (1 г/л) диспергировали и наносили на углеродную пленку, находящуюся на медной сетке. Образцы сушили при давлении 10 Па и температуре 50 °С.

Рентгеновские дифракционные исследования полученных полимеров ПАн проводили на дифрактометре ДРОН-3М (Россия), используя  $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ -излучение ( $\lambda = 0,154 \text{ нм}$ ).

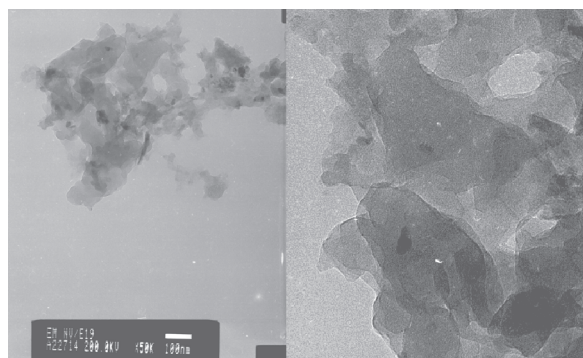
### Обсуждение результатов

В процессе синтеза ПАн возможно протекание реакций кислотно-основного допирования/дедопирования по стадиям, которые в зависимости от рН среды, химического состава допанта и степени окисления полимера определяют структуру полимера [5]. Результаты, представленные в табл. 1, показывают влияние рН среды, времени синтеза и химического состава допанта на выход синтезированного полимера. На 80% эффективнее по сравнению с нейтральной средой полимеризация протекает в кислой среде, в которой анилин находится в виде катиона. Для образца ПАн-5, допированного серной кислотой, наблюдаем высокое значение выхода полимера по сравнению с выходом в соляной кислоте и воде.

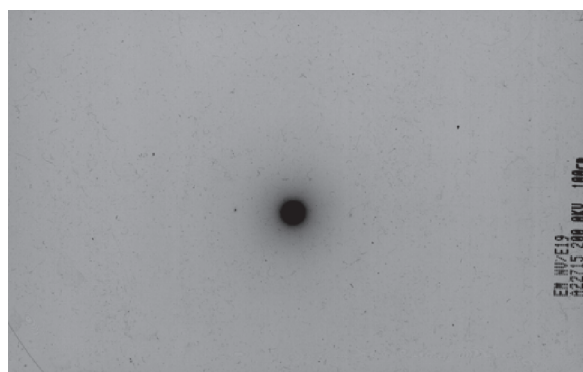
Проведенные электронно-микроскопические исследования (рис. 1) образцов ПАн показали, что в порошках полимеров присутствует щелевая пористость (пластинки размером 50–70 нм). По данным электронной дифракции (рис. 1в),



а



б



в

Рис. 1. Электронно-микроскопические изображения структуры ПАн-3: а – щелевая пора; б – пластинки; в – кольцевая дифрактограмма

они являются преимущественно аморфными. Основные результаты исследований пористой

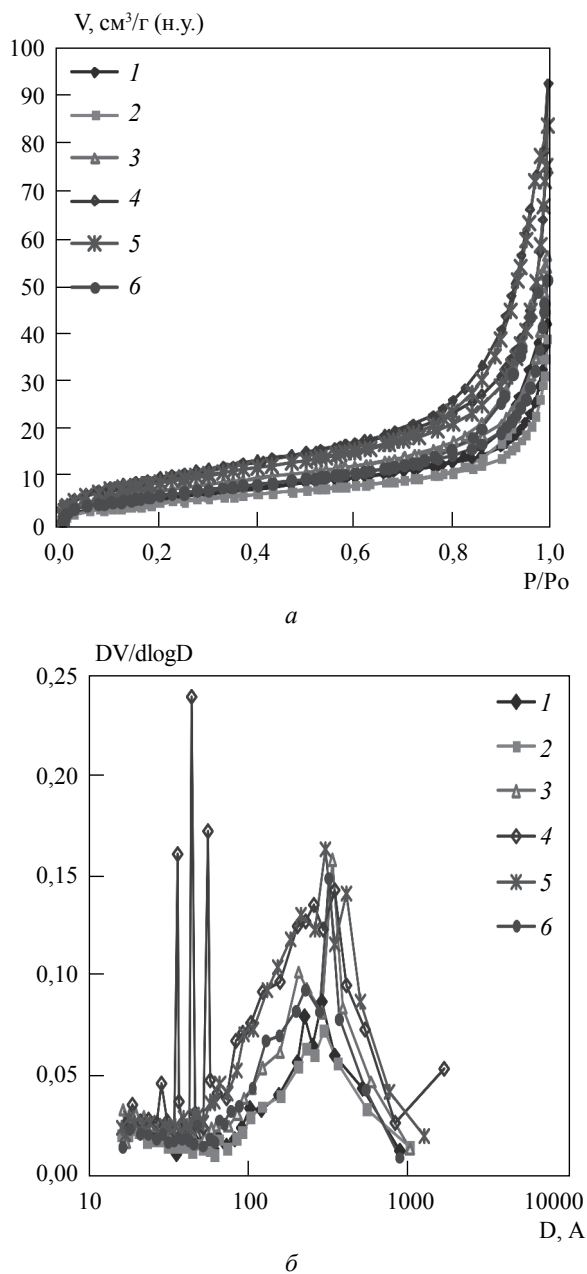


Рис. 2. Изотермы адсорбции/десорбции азота при 77 К (а) и распределение пор по размерам (б) образцов ПАн

структуры в зависимости от условий получения полимеров ПАн приведены на рис. 2 и в табл. 2.

Исследования показали, что изотермы, полученные на опытных образцах ПАн (рис. 2а),

относятся к IV типу классификации изотерм и типу НЗ классификации петель гистерезиса, что характеризует образцы как мезопористые тела с преимущественно щелевой моделью пор. Независимо от условий получения исследованных полимеров (среды полимеризации, времени синтеза, сушки) происходит образование подобных пластинчатых элементов структуры.

Влияние условий синтеза прослеживается на кривых дифференциального распределения объемов пор по размерам (рис. 2б), рассчитанных из изотерм сорбции азота на образцах полимеров, и общих характеристиках пористости синтезированных образцов аморфного полимера. Установлено, что образец ПАн-5 обладает развитой мезопористой структурой: удельная поверхность по ВЕТ увеличивается в 1,53 раза, объем мезопор – в 2 раза, диаметр пор – в 1,3 раза по сравнению с ПАн-1 и ПАн-3.

При синтезе полимеров в водной среде (табл. 2) время синтеза практически не оказывает влияния на выход и пористую структуру полимера. Увеличение времени синтеза лишь немного снижает характеристики пористости; при этом наблюдается незначительное образование более крупных пор свыше 100 нм (ПАн-2).

При синтезе полимеров в среде HCl увеличение времени синтеза способствует развитию пористой структуры полимера. Если при двухчасовом синтезе образуется полимер бипористой структуры, то при шестичасовом – разнородно-пористой: помимо основного диапазона пор, образуется еще и дискретный набор пор в области 4–6 нм. Кроме того, для данного полимера ПАн-4 наблюдается рост крупных пор свыше 100 нм. Увеличение среднего размера пор свидетельствует о более крупных фрагментах структуры.

Структура полимера ПАн-5, полученного в среде H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при двухчасовом синтезе, и по распределению пор по размерам, и по характеристикам пористости подобна структуре полимера ПАн-3, полученного в среде HCl при продолжительности синтеза 2 ч. Структуры образцов, полученных в среде H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при двухчасовом синтезе и в среде HCl при шестичасовом синтезе, отличаются только наличием в последнем

Таблица 1. Выход полианилина, полученного из гидрохлорида анилина (ГХА) в присутствии окислителя –  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  при 0 °С в зависимости от среды и продолжительности полимеризации

№ образца ПАН	Допант	pH среды синтеза	Время синтеза, ч	Выход полимера, %
1	H <sub>2</sub> O	3,0	2	70,3
2	H <sub>2</sub> O	2,8	6	69,0
3	HCl	2,0	2	79,3
4	HCl	1,5	6	72,0
5	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1,0	2	84,0
6	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,5	6	78,0

Таблица 2. Характеристики пористой структуры образцов допированного ПАН

№ образца ПАН	Среда	Время синтеза, ч	pH среды	$V_{\text{сум}}^{\text{см}^3/\text{г}}$	ВЕТ		ВНН		
					$S_{\text{ВЕТ}}^{\text{м}^2/\text{г}}$	$D_{\text{срВЕТ}}^{\text{нм}}$	$V_{\text{мез}}^{\text{см}^3/\text{г}}$	$S_{\text{мез}}^{\text{м}^2/\text{г}}$	$D_{\text{ср}}^{\text{нм}}$
1	H <sub>2</sub> O	2	3	0,06	23,2	7,9	0,06	23,9	10,7
2	H <sub>2</sub> O	6	2,8	0,06	19,9	8,3	0,06	20,9	11,5
3	HCl	2	2	0,09	29,0	8,8	0,08	31,1	11,3
4	HCl	6	1,5	0,14	39,5	9,0	0,14	41,4	13,7
5	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2	1,0	0,13	35,5	10,3	0,13	38,9	13,4
6	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	6	0,5	0,08	25,5	9,7	0,08	26,9	11,8

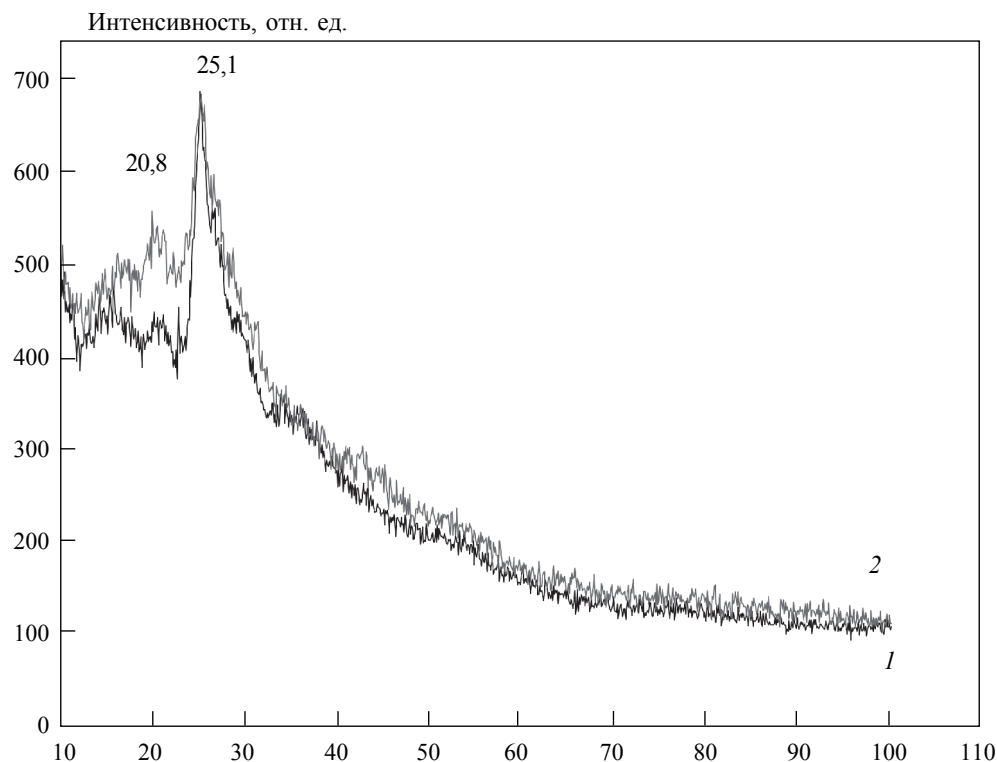


Рис. 3. Спектры дифракции рентгеновских лучей допированных ПАН-7 (1) и ПАН-8 (2), полученных из ГХА при мольном соотношении мономера и окислителя 1:1,25 и 1:1,4 соответственно

дискретного набора пор в области 4–6 нм, что может быть обусловлено повышением степени аморфности полимера. Именно благодаря этому полимер имеет более высокое значение площади поверхности.

Поскольку как механические, так и электрические свойства связаны не только со степенью кристалличности полимера, но и с размером и структурой кристаллических областей [6], требуется подробное исследование структуры ПАн. Проведены рентгено-дифракционные исследования порошков исходного мономера гидрохлорида анилина (ГХА) и образцов ПАн-3, ПАн-1, полученных при двухчасовом режиме перемешивания. Спектр дифракции рентгеновских лучей мономера ГХА в области 10–40° представлен узкими интенсивными рефлексами, отвечающими кристаллической структуре. Для образцов полимеров ПАн характерно уменьшение числа рефлексов, ширина рефлекса для ПАн в области 20–24° больше, чем для ГХА [7]. Это связано с уменьшением размеров кристаллитов, при этом кристаллические области малы и порядок в них выполняется не так строго, как в низкомолекулярном ГХА. Кристаллических областей мало по сравнению с аморфными (широкое гало в области 10–40°). Спектры дифракции рентгеновских лучей порошков ПАн-7 и ПАн-8 (рис. 3), полученные для двухчасового режима синтеза при различном мольном соотношении окислителя и мономера, показали наличие широкого аморфного гало с двумя кристаллическими пиками в области 20–25°, что согласуется с данными в работах [7, 8]. То есть при изменении мольного соотношения мономера и окислителя ПАн остается аморфно-кристаллическим полимером, в котором доминирует аморфная фаза.

Таким образом, из результатов просвечивающей микроскопии, изотерм адсорбции/десорбции азота при 77 К на полимерах, полученных из растворов ГХА в кислых средах, рентгеновских дифрактограмм следует, что образующаяся пористая структура является аморфно-кристаллической – пластинчатой независимо от

условий синтеза. Влияние условий получения данной структуры прослеживается в значениях общих характеристик пористости и дифференциальном распределении объема и поверхности пор по размерам. В различных условиях синтеза изменяется степень кристалличности полимера – соотношение аморфной и кристаллической составляющих его структуры. Результаты исследования структуры ПАн важны для установления связи пористой структуры с электрическими и фотокаталитическими свойствами полимера [5, 9] при его использовании в качестве фотокатализатора и фильтрующих мембран.

## Выводы

1. Установлено, что при снижении pH среды полимеризации полианилин, синтезированный химическим методом, характеризуется высококоразвитой пористой структурой с удельной поверхностью 20–35 м<sup>2</sup>/г.
2. Показано, что при увеличении продолжительности процесса полимеризации и использовании в качестве допанта соляной кислоты формируется полианилин с экстремальной зависимостью параметров пористой структуры от pH среды. При этом наблюдается дискретный набор в диапазоне пор 4–6 нм в связи с повышенной степенью аморфности ПАн.
3. На основании проведенного комплекса структурных исследований синтезированных полианилинов можно рассматривать продолжительность синтеза полимера 2 ч как оптимальную для формирования электроактивного материала с высококоразвитой пористой структурой.

Досліджено особливості структури поліаніліну (ПАн), допованого неорганічними допантами різного хімічного складу. Показано, що ПАн характеризується мезопористою структурою із середнім діаметром пор 10–14 нм і питомою поверхнею 20–40 м<sup>2</sup>/г залежно від хімічного складу допantu. Синтезований ПАн є аморфно-кристалічним матеріалом, який має пластинчасту структуру зі щільними порами.

**Ключові слова:** поліанілін, допant, структура, мезопора, питома поверхня, пластинка

The features of polyaniline structure doped by various inorganic dopants of different chemical composition were investigated. It was shown that doped PANI is characterized by mesopore structure with the average pore diameter of 10–14 nm and surface area of 20–40 m<sup>2</sup>/g independently of dopant chemical composition. PANI is an amorphous-crystalline polymer, with the lamellate slide-like pores.

**Key words:** *polyaniline, dopant, structure, mesopore, surface area, lamellar*

1. *Structural investigation of metallic PANI-CSA and some of its derivatives* / J.P. Douget, C.H. Hsu, A. MacDiarmid, A.J. Epstein // *Synth. Met.* – 1995. – V. 96, N 1–3. – P. 119–120.
2. *Polyaniline nanofiber synthesis by co-use of ammonium peroxodisulfate and sodium hypochlorite* / A. Rahy, M. Sakrout, S.J. Cho, J. Ferraris / *Chem. Mater.* – 2008. – V. 20. – P. 4808–4814.
3. *Nandi M., Gangopadhyay R., Bhaumik A. Mesoporous polyaniline having high conductivity at room temperature* // *Microporous and Mesoporous Materials.* – 2008. – V. 109. – P. 239–247.
4. *The design, synthesis and characterization of polyaniline nanophase materials* / Chen J., Xu Y., Zhang Y. et al. // *C. R. Chimie.* – 2008. – V. 11. – P. 84–89.
5. *Синтез текстурированного полианилина в присутствии органических и неорганических допантов различного химического состава* / Загорный М.Н., Жигоцкий А.Г., Лашкарев Г.В. и др. // *Наноструктурное материаловедение.* – 2008. – № 1. – С. 14–19.
6. *Сажин Б.И. Электрические свойства полимеров.* – Л.: Химия, 1970. – С. 376.
7. *Загорный М.Н., Лобунец Т.Ф. Формирование оксидсодержащих композитов на основе полианилина* // *Современные проблемы физического материаловедения.* – 2007. – Вып. 16. – С. 64–68.
8. *Vian C., Xui G. Nanocomposites based on rutile – TiO<sub>2</sub> and polyaniline* // *Mater. Lett.* – 2007. – V. 61. – P. 1299–1302.
9. *Фотокаталитические свойства нанокомпозитов на основе полианилина и диоксида титана* / Жигоцкий А.Г., Загорный М.Н., Рагуля А.В. и др. // *Наноструктурное материаловедение.* – 2009. – № 3. – С. 86–92.