

УДК 678.01:537.311

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

МЕЗОПОРИСТАЯ СТРУКТУРА ПОЛИАНИЛИНА

Досліджено особливості структури поліаніліну (ПАН) з неорганічними допантами різного хімічного складу. Показано, що ПАН характеризується мезопоруватою структурою з середнім діаметром пор 10–14 нм та питомою поверхнею 20–40 м²/г в залежності від хімічного складу допанта. Зразок ПАН, що отримано, є аморфно-кристалічним матеріалом пластинчастої структури з щільовидними порами.

***Ключові слова:** поліанілін, допант, структура, мезопора, питома поверхня, пластина*

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 ПАН (волокна) диаметром 37–39 нм, длиной 1–2 мкм. Установлено, что при концентрации мономера 0,1–0,5 М и 0 °С удается получить волокна длиной менее 1 мкм. Авторами [3] методом окислительной полимеризации анилина в присутствии додецилсульфата натрия в соляной кислоте при температуре 4–5 °С в ледяной бане в течение 2 ч были получены образцы ПАН (темплатный метод) с размером частиц 50–100 нм и удельной поверхностью по ВЕТ 1–15 м²/г. При этом удельная поверхность ПАН в присутствии неорганического допанта HCl составила всего 0,78 м²/г. В работе [4] синтезированы частицы 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 недостаточное внимание исследованию пористой структуры образцов ПАН, которая влияет на электрические и фотокаталитические свойства ПАН.

Цель исследования — изучить особенности структуры ПАН, допированного неорганическими допантами различного химического состава.

Методика эксперимента

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

Исследования пористой структуры образцов ПАН проводили адсорбционно-структурным методом на приборе ASAP 2000 измерением изотерм ад(де)сорбции азота при 77К от его относительного давления.

© Рагуля Андрій Володимирович, член-кореспондент НАН України, заступник директора ІПМ ім. Францевича НАН України; Загорний Максим Микитович, Жигоцький Олександр Григорович, Лобунець Тетяна Федорівна – наукові співробітники того ж інституту.

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

Рентгеновские дифракционные исследования полученных полимеров ПАН проводили на диффрактометре ДРОН-3М, используя CuK_α -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 могут определять структуру полимера [5]. Результаты, представленные в табл. 1, показывают влияние рН среды, времени синтеза, химического состава допанта на выход синтезированного полимера. Эффективнее полимеризация протекает в кислой среде, в которой анилин находится в виде катиона. В этой среде удается достигнуть выхода больше на 80% по сравнению с нейтральной средой. Для образца ПАН-5, допированного серной кислотой, наблюдали высокое значение выхода полимера по сравнению с выходом в соляной кислоте и воде.

Данные проведенных электронномикроскопических исследований (рис. 1) образцов ПАН показывают, что в полимерах присутствует щелевая пористость (пластинки размером 50–70 нм).

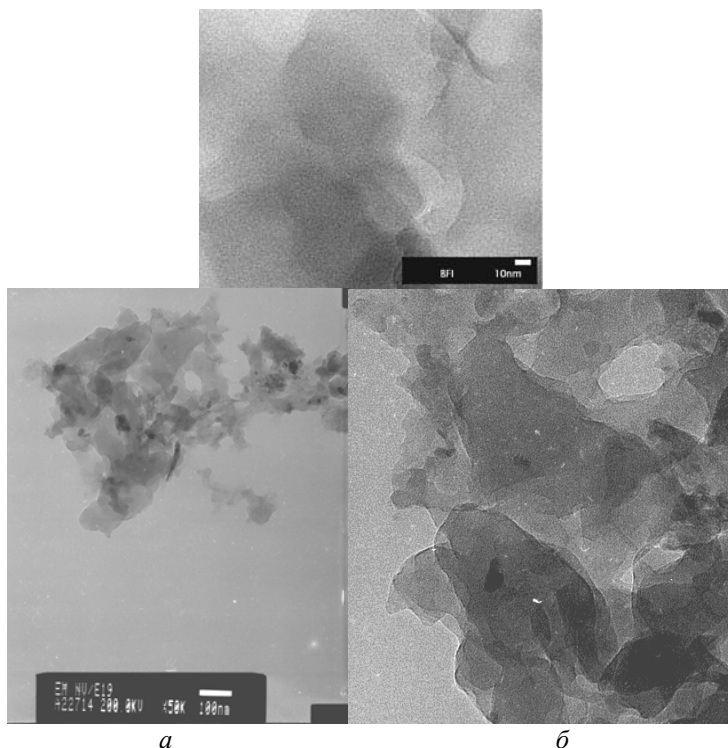


Рис. 1. Электронномикроскопические изображения структуры ПАН: а — щелевая пора; б — пластины

Таблиця 1

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

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

Основные данные исследований пористой структуры полученных полимеров приведены на рис. 2 и в табл. 2. При этом анализировали влияние условий получения ПАН на пористую структуру.

Таблиця 2

Характеристики пористой структуры образцов ПАН

№	Среда	Время синтеза	pH среды	V _{сум} , см ³ /г	ВЕТ			ВН	
					S _{ВЕТ} , м ² /г	D _{срВЕТ} , нм	V _{мезопор} , см ³ /г	S _{мезопор} , м ² /г	D _{ср} , нм
1	H ₂ O	2	3	0,06	23,2	7,9	0,06	23,9	10,7
2	H ₂ 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 ₂ SO ₄	2	1,0	0,13	35,5	10,3	0,13	38,9	13,4
6	H ₂ SO ₄	6	0,5	0,08	25,5	9,7	0,08	26,9	11,8

Исследования показали, что изотермы, полученные на исследованных образцах ПАН (рис. 2, а), относятся к IV типу классификации изотерм и типу НЗ классификации петель гистерезиса, что характеризует их как мезопористые тела с преимущественно щелевой моделью пор. Независимо от условий получения исследованных полимеров (среда полимеризации, время синтеза, сушка) происходит образование подобных пластинчатых элементов структуры.

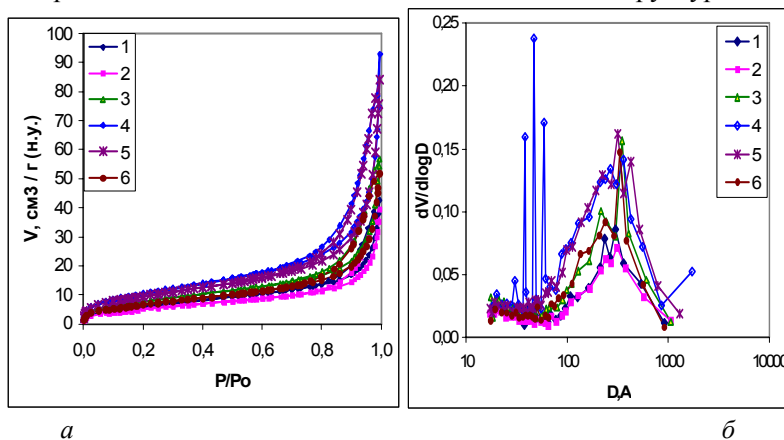


Рис. 2. Изотермы ад(де)сорбции азота при 77К (а) и распределение пор по размерам (б) образцов ПАН

Влияние условий синтеза прослеживается на кривых дифференциального распределения объемов пор по размерам (рис. 2, б), 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 среде воды (табл. 2) время синтеза практически не оказывает влияния на выход и пористую структуру полимера. Увеличение времени синтеза приводит к незначительному уменьшению характеристик 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. При двухчасовом синтезе образуется бипористая структура полимера, при шестичасовом — разнородно-пористая. При этом кроме 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 H₂SO₄ при двухчасовом синтезе, и по распределением пор по размерам и по характеристикам пористости подобна структуре полимера ПАН-3, полученного в среде HCl при длительности синтеза 2 ч. Структуры образцов, полученных в среде H₂SO₄ при двухчасовом синтезе и в среде HCl при шестичасовом синтезе, отличаются только наличием в последнем дискретного набора пор в области 4–6 нм. Именно благодаря такому набору пор полимер имеет более высокое значение площади поверхности. Появление дискретного набора в диапазоне пор 4–6 нм может быть обусловлено повышением степени аморфности полимера.

В связи с тем, что механические и электрические свойства связаны не только со степенью кристалличности полимера, но и с размером и структурой кристаллических областей [6], было выполнено детальное изучение структуры ПАН: проведены рентгено-дифракционные исследования порошков исходного мономера 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, отвечающих кристаллической структуре (рис. 3, а). Для образцов полимеров ПАН характерно уменьшение числа рефлексов, ширина рефлекса для ПАН в области 20–24° больше, чем для ГХА. 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, б), полученные для двухчасового режима синтеза при различном мольном соотношении окислитель: мономер, 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 мономер:окислитель ПАН остается аморфно-кристаллическим полимером, в котором доминирует аморфная фаза.

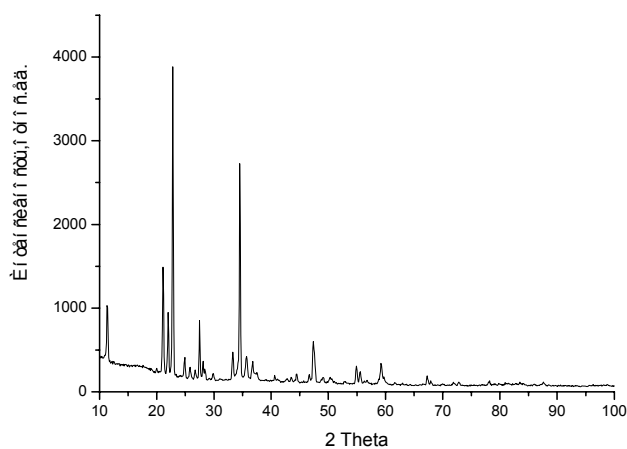
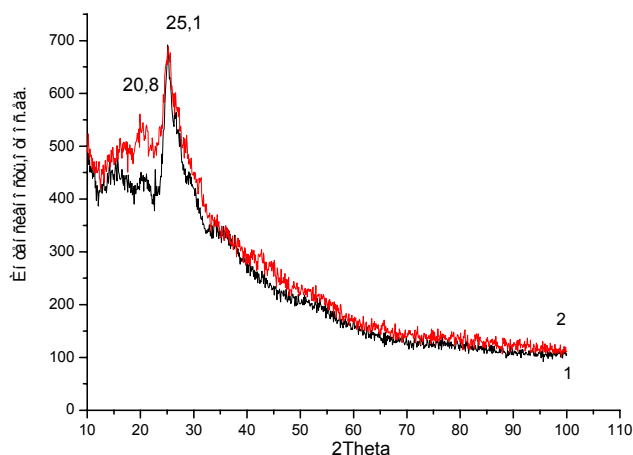
*a**б*

Рис. 3. Спектры дифракции рентгеновских лучей: *a* — мономер ГХА; *б* — допированные ПАН-7 (1), ПАН-8 (2), полученные из ГХА при мольном соотношении мономер: окислитель — 1:1,25 и 1:1,4, соответственно

Таким образом, на основании результатов просвечивающей микроскопии, изотерм ад(де)сорбции азота при 77К на полимерах, полученных из растворов ГХА в кислых средах, рентгеновских диффрактограмм следует, что образующаяся пористая структура является аморфнокристаллической — пластинчатой, независимо от условий синтеза. Влияние условий получения прослеживается на значениях общих характеристик пористости и дифференциальных распределениях объемов и поверхностей пор по размерам. В процессе изменения условий синтеза полимеров изменяется степень его кристалличности — соотношение его аморфной и кристаллической составляющих 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

Установлено, что с понижением pH среды после полимеризации полианилин, синтезированный химическим методом характеризуется высокоразвитой мезопористой структурой с удельной поверхностью 20–35 м²/г.

Показано, что с увеличением длительности процесса полимеризации и использования 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.

На основании проведенного комплекса структурного исследования синтезированных полианилинов можно рассматривать длительность синтеза полимера 2 ч оптимальным для формирования электроактивного материала с высокоразвитой пористой структурой.

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 м²/г в зависимости от химического состава допанта. Полученный образец ПАН является аморфно-кристаллическим материалом, который имеет пластинчатую структуру с целевидными порами.

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

The features of polyaniline structure doped by various inorganic dopants of different chemical composition were investigated. It was shown that dopedPANI is characterized by mesopore structure with the average pore diameter of 10–14 nm and surface area of 20–40 m²/g independently of dopant chemical composition. PANI is an amorphous-crystalline polymer, with the lamellate slide-like pores.

Keywords: polyaniline, dopant, structure, mesopore, surface area, lamellar.

1. Douget J. P. Structural investigation of metallic PANI-CSA and some of its derivatives / J. P. Douget, C. H. Hsu, A. Mac Diarmid, A. J. Epstein // Synth. Met. – 1995. – Vol. 96, No 3. – P. 119–120.
2. Rahu A. Polyaniline nanofiber synthesis by co-use of ammonium peroxodisulfate and sodium hypochlorite / A. Rahu, M. Sakrout, S. J. Cho, J. Ferraris // Chem. Mater. – 2008. – Vol. 20. – P. 4808–4814.
3. Nandi M. Mesoporous polyaniline having high conductivity at room temperature / M. Nandi, R. Gangopadhyay, A. Bhaumik // Micropor. Mesopor. Mat. – 2008. – Vol. 109. – P. 239–247.

4. *Chen J.* The design, synthesis and characterization of polyaniline nanophase materials / J. Chen, Y. Xu, Y. Zhang et al. // *C. R. Chimie.* – 2008. – P. 84–89.
5. *Загорный М. Н.* 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.
7. *Загорный М. Н.* Формирование оксидсодержащих композитов на основе полианилина / М. Н. Загорный, Т. Ф. Лобунец // *Соврем. пробл. физ. материаловедения.* – 2007. – Т. 16. – С. 64–68.
8. *Bian C.* Nanocomposites based on rutile — TiO₂ and polyaniline / C. Bian, G. Xui // *Mater. Lett.* – 2007. Vol. 61. – P. 1299–1302.
9. *Жигоцкий А. Г.* Фотокаталитические свойства нанокompозитов на основе полианилина и диоксида титана / А. Г. Жигоцкий, М. Н. Загорный, А. В. Рагуля и др. // *Наноструктурное материаловедение.* – 2009. – №3. – С. 86–92.