



УДК 544.726; 543.421.424; 543.456; 538.971

Влияние условий темплатного синтеза полианилина на его распределение в перфторированной мембране

Лоза Н.В., Фалина И.В., Попова Д.С., Кононенко Н.А.

ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет», Краснодар

Поступила в редакцию 04.06.2016 г.

Целью работы являлось установление взаимосвязи между условиями получения композитов на основе полианилина и перфторированных мембран МФ-4СК (типа Нафлон) и распределением модификатора в матрице базовой мембраны. Окислительную полимеризацию анилина в матрице перфторированных мембран осуществляли в статических условиях, а также в концентрационном и электрическом поле. Изучена сорбция мономера мембраной МФ-4СК в процессе получения композитов и оценена степень насыщения базового материала анилином. Методами ИК-спектроскопии, сканирующей атомно-силовой и электронной микроскопии выявлены закономерности распределения полианилина в зависимости от условий его синтеза в матрице мембраны. Показано, что композиты, полученные в статических условиях синтеза и при совместном действии электрического и концентрационного полей, имеют равномерное распределение модификатора по объему и поверхности мембраны, в то время, как синтез в условиях концентрационного поля приводит к формированию анизотропного материала с градиентным распределением полианилина.

Ключевые слова: перфторированная сульфокатионитовая мембрана, окислительная полимеризация анилина, темплатный синтез, полианилин, морфология поверхности

Influence of conditions of polyaniline template synthesis on its distribution in perfluorinated membrane

Loza N.V., Falina I.V., Popova D.S., Kononenko N.A.

Kuban state university, Krasnodar

The aim of the present work was to establish the interrelation between preparation conditions of the composites on the base of Nafion-type perfluorinated membranes MF-4SK and polyaniline and distribution of the modifier in the basic matrix. The oxidative polymerization of aniline in perfluorinated membrane was carried out in static conditions and under the influence of concentration and electric fields. The monomer sorption by the MF-4SK membrane during the composites preparation was investigated, and the saturation degree of the basic matrix by aniline was evaluated. FTIR-spectroscopy, scanning electron and atomic force microscopies were applied to reveal the influence of polyaniline synthesis conditions on its distribution in the membrane. It was shown that the composites obtained in static conditions and under simultaneous action of electric and concentration fields had uniform distribution of the modifier in bulk and on surface of the membrane, while the synthesis under concentration field leads to formation of anisotropic material with gradient distribution of polyaniline.

Keywords: perfluorinated sulfocationic membrane, aniline oxidative polymerization, template synthesis, polyaniline, surface morphology.

Введение

Разработка подходов к получению функциональных композитных материалов с заданным набором свойств является одной из фундаментальных задач материало-

ведения. Перфторированные мембраны, модифицированные полианилином, нашли широкое применение в различных сенсорных и электрохимических устройствах [1, 2]. В настоящее время разработаны способы получения композитных материалов на основе полианилина (ПАНИ) и ионообменных мембран с объемным или поверхностным распределением модификатора методом окислительной полимеризации анилина *in situ* [3]. При этом свойства получаемых материалов определяются как количеством модификатора, так и характером его распределения в фазе исходной мембраны [4].

Важным фактором, влияющим на эффективность электромембранных процессов, является состояние поверхности ионообменных материалов. Известно, что наличие электрической неоднородности способствует развитию электроконвекции и, как следствие, увеличению эффективности электродиализной переработки растворов электролитов [5]. В случае использования перфторированных мембран в качестве твердого полиэлектролита в мембранно-электродном блоке топливного элемента важным является обеспечение хорошего контакта между поверхностью полимера и электродом. Даже в случае, когда синтез полианилина осуществляется в фазе ионообменной мембраны, включения ПАНИ могут выходить на ее поверхность [4] и создавать структурную и электрическую неоднородность. В связи с этим актуальным является изучение характера распределения ПАНИ в фазе и на поверхности мембраны, что являлось целью данной работы. В задачи входило исследование сорбции мономера исходной мембраной и установление взаимосвязи между условиями окислительной полимеризации анилина и морфологией получаемых композитов.

Эксперимент

Для выявления влияния условий модифицирования на свойства композитов была получена серия образцов мембран с объемным распределением модификатора при синтезе в статических условиях, под действием концентрационного поля, а также в условиях одновременного действия электрического и концентрационного полей (табл. 1). Образцы, полученные методом диффузии окислителя и в статических условиях, перед синтезом выдерживали в растворе сернокислого анилина в течение суток, а время воздействия окислителя составляло 3 часа. Синтез в условиях внешнего электрического поля проводили в электродиализной ячейке при плотности тока 40 А/м^2 , а время контакта с растворами мономера и окислителя составляло по 60 мин [3].

Независимо от условий синтеза, на первой стадии получения композитов происходит насыщение исходной мембраны мономером и мембрана переходит в смешанную $\text{H}^+ - \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+$ - форму. Далее под действием окислителя FeCl_3 происходит полимеризация мономера и мембрана приобретает изумрудно-зеленый цвет, характерный для полианилина в форме эмеральдина. Затем мембрана на 24 часа погружается в 1 М раствор H_2SO_4 для удаления ионов Fe^{3+} и переходит при этом в H^+ -форму. Далее полученный материал отмывается деионизованной водой для полного удаления необменно сорбированных растворов из фазы мембраны. Контроль степени десорбции рабочих растворов осуществляется кондуктометрическим методом – критерием полного удаления рабочих растворов из фазы композита являлось постоянство величины удельного сопротивления деионизованной воды до и после 24 часов контакта с мембраной. В полученной серии окрашивание всех композитов было визуально однородным.

Таблица 1. Условия получения композитов МФ-4СК/ПАНИ

Условия	i , А/м ²	Продолжительность, мин		Концентрации рабочих растворов	
		Стадия I	Стадия II	мономер	окислитель
статические	-	1440	180	0.01M C ₆ H ₅ NH ₂ + 0.5M H ₂ SO ₄	0.01M FeCl ₃ + 0.5M H ₂ SO ₄
диффузия окислителя через мембрану в воду	-	1440	180	0.01M C ₆ H ₅ NH ₂ + 0.5M H ₂ SO ₄	0.01M FeCl ₃ + 0.5M H ₂ SO ₄
внешнее электриче- ское поле	40	60	60	0.01M C ₆ H ₅ NH ₂ + 0.005M H ₂ SO ₄	0.01M FeCl ₃ + 0.005M H ₂ SO ₄

Оценка степени насыщения мембран мономером в статических условиях синтеза выполнялась на основании контроля за составом внешнего раствора до и после его контакта с образцом. Для этого использовалась методика фотометрического определения анилина [6], которая основана на взаимодействии аминов с реактивом Эрлиха с образованием окрашенного основания Шиффа и последующим фотометрированием пробы при длине волны 432 нм. Особенностью методики [6] является использование 40% уксусной кислоты для приготовления градуировочных растворов, однако в данной работе для насыщения мембран применялись растворы анилина в серной кислоте. Поэтому была выполнена проверка возможности использования методики для исследования растворов анилина в разбавленной серной кислоте. Полученные зависимости оптической плотности от концентрации анилина в растворах, приготовленных согласно [6] (растворитель анилина - 40% уксусная кислота) и из эквимольного раствора анилина в серной кислоте, представлены на рис. 1.

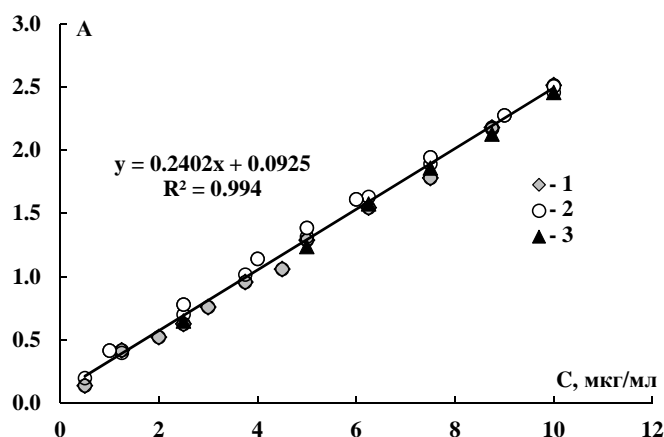


Рис. 1. Зависимость оптической плотности от концентрации анилина в растворах различного состава: раствор анилина в: 40% CH₃COOH (1); эквимольном растворе H₂SO₄ (2); эквимольном растворе H₂SO₄ + FeCl₃ (3).

Анализ полученных данных показывает, что они находятся в пределах погрешности эксперимента для всех случаев, что позволяет использовать данный метод для контроля за процессом сорбции анилина ионообменной мембраной. Диапазон определяемых концентраций анилина составляет от $4 \cdot 10^{-6}$ до $1 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³. Для оценки концентрации мономера из экспериментальных фотометрических данных разработан алгоритм расчета в программе Microsoft Excel. Он включает усреднение результатов измерения оптической плотности пробы, расчет концентрации анилина в исследуемом растворе с учетом их разбавления, усреднение полученных значений

по результатам исследования параллельных проб (не менее 3) и определение доверительного интервала и погрешности с помощью встроенных статистических функций Microsoft Excel. Анализ полученных результатов показывает, что погрешность определения концентрации анилина в растворе не превышает 10%.

Контроль за составом рабочего раствора непосредственно в ходе сорбции анилина мембраной осуществлялся методом прямой потенциометрии с помощью комбинированного стеклянного рН-селективного электрода на рН-метре – иономере «Эконикс-Эксперт-0.01».

Измерение ИК-спектров поверхностей мембран выполняли на ИК-Фурье спектрометре Bruker Vertex 70 с приставкой нарушенного полного внутреннего отражения на кристалле алмаза. Перед исследованием методом ИК-спектроскопии образцы отмывали от фонового электролита, контролируя сопротивления воды над мембраной, а затем приводили в воздушно-сухое состояние, чтобы убрать мешающее действие воды набухания. Для анализа использовали участок мембраны размером 1 мм x 1 мм.

Микроструктура поверхности мембран была исследована методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) на сканирующем зондовом комплексе SmartSPM-1000 (АИСТ-НТ, Россия) в полуконтактном режиме с высоким разрешением с использованием кантилевера с радиусом кривизны острия иглы 30 нм. Полученные АСМ изображения обрабатывали с помощью программы Gwyddion, которая предназначена для анализа данных сканирующей зондовой микроскопии. Было получено по 28 сканов поверхности исходной и композитной мембран с одинаковым размером и разрешением. Полученные данные были использованы для определения следующих количественных характеристик микрорельефа поверхности исследуемых образцов: максимальная высота на участке ($h_{\text{макс}}$) и шероховатость поверхности (Ra), которая представляет собой среднее отклонение всех точек профиля шероховатости от средней линии на длине оценки. Погрешность определения величин составляет около 30%, что связано с высокой степенью неоднородности поверхности мембранных материалов.

Обсуждение результатов

Выполнено детальное исследование сорбции и десорбции анилина на каждой стадии получения композитов в статических условиях. На рис. 2 приведены результаты измерения концентрации ионов водорода в растворе в процессе насыщения ионообменной мембраны анилином. На основании полученных данных выполнена оценка степени насыщения мономером непосредственно в ходе его сорбции в каждый момент времени по уравнению:

$$\theta = \frac{n_0^{H^+} - n_i^{H^+}}{m \cdot Q},$$

где $n_0^{H^+}$ и $n_i^{H^+}$ - количество катионов водорода в растворе в начальный и в i -й момент времени, соответственно; m и Q – масса и обменная емкость исходного образца соответственно.

В начальный период зависимость имеет практически линейный характер до достижения степени насыщения анилином 0.5, далее наблюдается отклонение зависимости от линейного вида, и концентрация водорода в растворе практически перестает изменяться. Степень насыщения образца анилином на этой стадии составляет около 0.86. Анализ состава растворов после 24 часов контакта мембраны с рабочим раствором мономера позволил по убыли анилина из раствора определить предель-

ную степень насыщения образцов. Оказалось, что в условиях, когда количество анилина в исходном растворе в 2 раза превышает обменную емкость образца, достигается степень насыщения, равная 1.01 ± 0.05 . Это означает, что на первом этапе модифицирования образцов в статических условиях происходит полное замещение катионов водорода в мембране на ионы фениламмония.

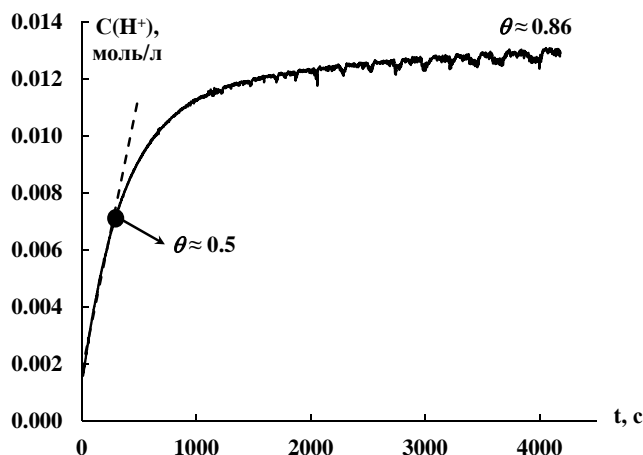


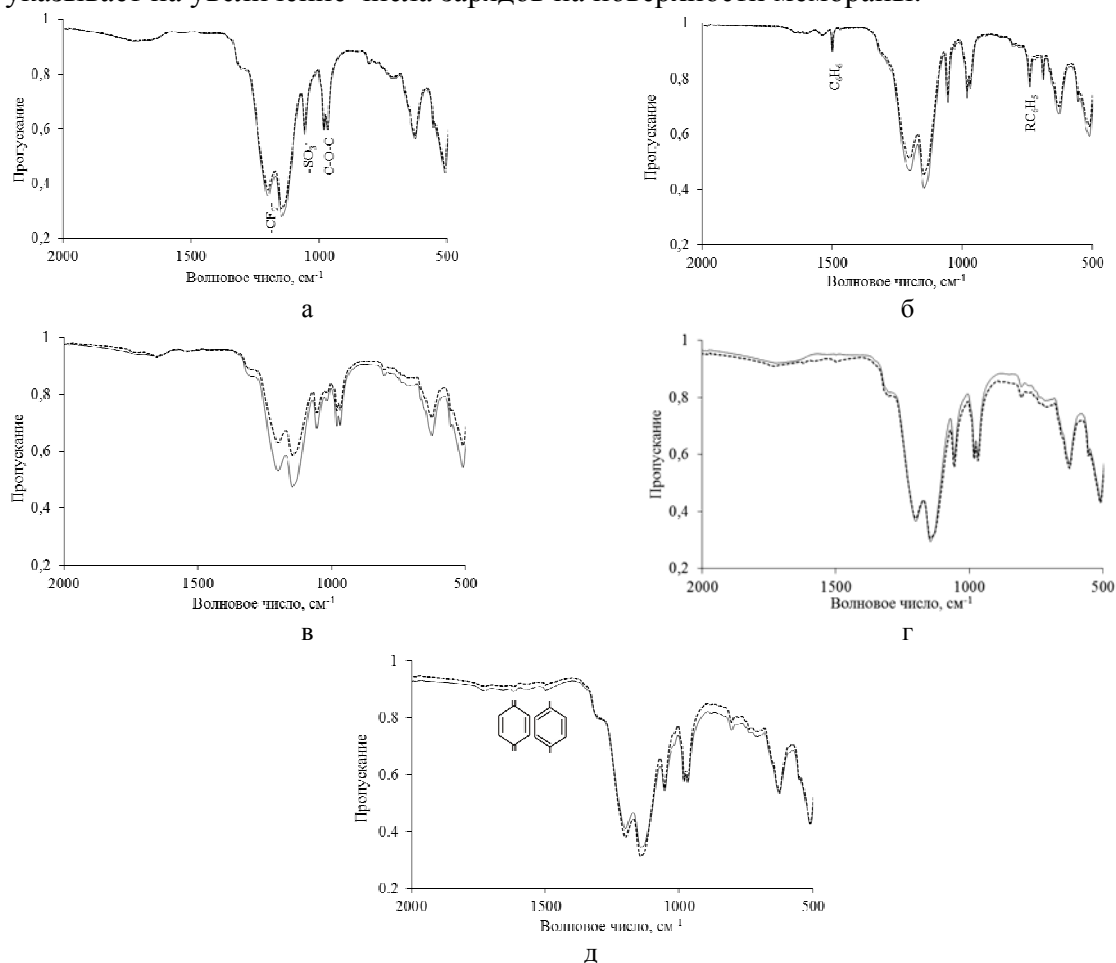
Рис. 2. Изменение концентрации ионов водорода в растворе в процессе насыщения перфторированной мембраны анилином

На второй стадии получения композитов мембрану помещают в 0.01M раствор FeCl_3 в 0.5 M H_2SO_4 . Анализ рабочего раствора окислителя на содержание анилина после контакта с мембраной позволил выявить, что на этом этапе происходит существенная десорбция анилина в раствор, снижающая степень насыщения мономером до 0.61 ± 0.07 . Ионы Fe^{3+} входят в фазу мембраны по механизму ионного обмена, однако возможно также их сверхэквивалентное поглощение за счет необменной сорбции. Одновременно с этим в матрице мембраны протекает окислительная полимеризация анилина под действием ионов Fe^{3+} . Лимитирующей стадией этого процесса является, по-видимому, ионный обмен между мембраной и раствором, так как окраска композита, указывающая на появление полианилина, появляется спустя 30-40 минут после погружения образцов в раствор окислителя [4, 7]. Однако для подтверждения выдвинутого предположения требуются дополнительные исследования.

Модифицирование мембран в статических условиях должно приводить к равномерному распределению полианилина в мембране. В то же время при получении композитов в условиях градиентов концентрационных и электрических полей растворы мономера и окислителя подаются с одной стороны мембраны. При этом идентичные поверхности композита могут формироваться только в случае равномерного распределения модификатора. Для оценки однородности распределения полианилина в композитах было проведено изучение ИК-спектров обеих поверхностей исходной и композитных мембран (рис.3).

По данным ИК-спектроскопии обе поверхности исходной мембраны МФ-4СК идентичны и на них присутствуют полосы поглощения, типично наблюдаемые для перфторированных мембран (рис. 3а) [8]. При насыщении мембраны МФ-4СК ионами фениламмония на ИК-спектрах поверхностей мембраны появляются пики при 1500 и 1600-1524 см^{-1} , соответствующие валентным колебаниям углерод-углеродных связей бензольного кольца и деформационным колебаниям связи N-H в монозамещенных солях аммония, а также при 720 и 680 см^{-1} , которые соответствуют валент-

ным колебаниям связи С-Н в монозамещенных аренах, что подтверждает сорбцию мономера полимерной матрицей (рис. 3б) [9]. После полимеризации мономера и образования полианилина на ИК-спектрах композитных мембран появляются полосы поглощения при 1500 см^{-1} и 1581 см^{-1} , соответствующие валентным колебаниям связи С-С бензольных и хиноидных колец и характерные для полианилина в форме эмеральдин-соль (рис. 3в-д) [2]. Кроме того, появляется пик при 1017 см^{-1} , соответствующий колебаниям сульфат-анионов [10] – противоионов по отношению к протонированному полианилину, а также повышается интенсивность полос поглощения при 1620 см^{-1} [11], отвечающих деформационным колебаниям молекул воды, что указывает на увеличение числа зарядов на поверхности мембраны.



а – МФ-4СК, б – МФ-4СК, насыщенная ионами фениламмония, в – МФ-4СК, модифицированные полианилином в статических условиях (в), методом диффузии окислителя (г) и в условиях электрического поля (д)

Рис. 3. ИК-спектры поверхностей исходной и модифицированных мембран: пунктирной линией в случае модифицированных мембран (г, д) обозначена поверхность, обращенная к рабочим растворам при модифицировании, сплошной линией – сторона, обращенная к воде

Как и следовало ожидать, для образца, полученного в статических условиях, заметных различий в спектрах обеих поверхностей не наблюдается. В то же время ИК-спектры поверхностей образца, полученного методом диффузии окислителя, существенно отличаются. На поверхности, обращенной к воде в процессе синтеза, полианилин отсутствует, поскольку ИК-спектр практически идентичен спектру исходной мембраны. В то же время на ИК-спектре стороны, обращенной к потоку

окислителя, появляются полосы поглощения, характерные для полианилина в форме эмеральдина. Это указывает на неоднородное распределение полианилина в объеме данной мембраны. Для образца МФ-4СК/ПАНИ, полученного в условиях внешнего электрического поля, спектры обеих поверхностей отличаются незначительно, что подтверждает объемный характер распределения модификатора в мембране. Таким образом, можно отметить, что равномерное объемное распределение полианилина достигается в случае получения композитов в статических условиях и во внешнем электрическом поле, а в условиях концентрационного поля мы получаем материал с градиентным распределением полианилина по объему мембраны с максимальным содержанием его на той из поверхностей, которая была обращена к потоку окислителя в диффузионной ячейке.

Сделанный вывод подтверждается результатами исследования мембран методом растровой электронной микроскопии, которые представлены на рис. 4.

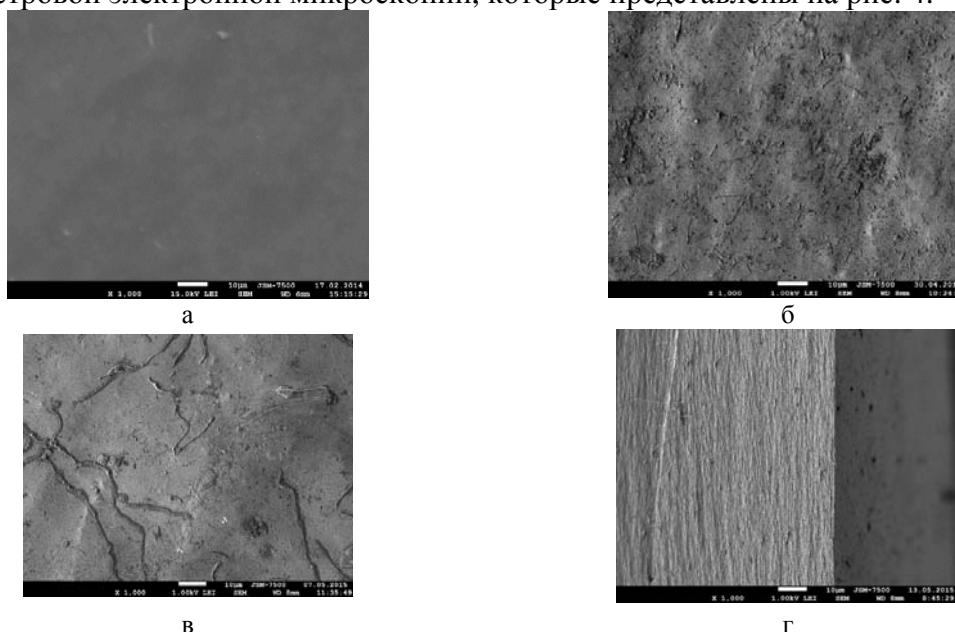
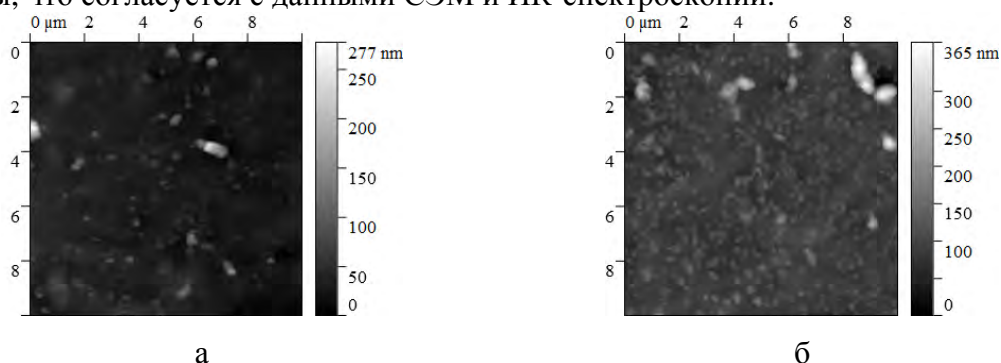


Рис. 4. Микрофотографии поверхностей (а-в) и среза (г) исходной и модифицированной мембраны МФ-4СК: исходный образец (а), модифицированный полианилином методом диффузии окислителя (б) и в условиях электрического поля (в, г)

Видно, что на поверхности всех композитов наблюдаются агломераты полианилина, однако характер их распределения и размеры зависят от условий модифицирования образцов. Так в случае синтеза во внешнем электрическом поле размеры и протяженность цепей ПАНИ больше, чем при модифицировании методом диффузии окислителя. На микрофотографии среза образца МФ-4СК/ПАНИ, полученного в условиях электрического поля, видны нити полианилина (рис. 4г), идущие перпендикулярно поверхности мембраны. Это указывает на то, что цепи ПАНИ проникают через весь объем композита со стороны поверхности мембраны, которая контактировала с рабочими растворами в процессе синтеза, до противоположной стороны.

На основании данных атомно-силовой микроскопии (рис.5) были определены значения величин максимальной высоты и шероховатости для исходной мембраны, которые составили 160 ± 50 нм и 8 ± 2 нм соответственно. В результате синтеза полианилина обнаружено существенное увеличение значений максимальной высоты (рис. 5б) и шероховатости в 2 и 2.5 раза соответственно, что выходит за пределы погрешности определения этих величин. Эти факты свидетельствуют о наличии на поверхности модифицированной мембраны выходов полианилина. При этом обе по-

верхности композита, полученного в условиях внешнего электрического поля, характеризуются одинаковыми в пределах погрешности измерения значениями h_{\max} и R_a , что указывает на равномерное распределение полианилина в матрице базовой мембраны, что согласуется с данными СЭМ и ИК-спектроскопии.



а – МФ-4СК, б – МФ-4СК/ПАНИ, полученный в условиях электрического поля
Рис. 5. АСМ изображения поверхности исходной (а) и композитной мембраны, полученной в условиях внешнего электрического поля (б)

Заключение

Исследование поверхности объемно-модифицированных полианилином мембран МФ-4СК, выполненное независимыми методами ИК-спектроскопии, сканирующей атомно-силовой и электронной микроскопии, позволило выявить закономерности распределения полианилина в зависимости от условий его получения. Установлено, что равномерное распределение модификатора по объему и поверхности достигается в случае темплатного синтеза ПАНИ в статических условиях и во внешнем электрическом поле. В последнем случае условия синтеза являются несимметричными, однако рост цепей полианилина происходит в транспортных каналах перфторированной мембраны по направлению миграционного потока окислителя, который задается линиями напряженности внешнего электрического поля, что обеспечивает равномерность распределения модификатора в базовой матрице. Полученные результаты позволяют глубже понять механизм окислительной полимеризации анилина в фазе ионообменной мембраны и открывают возможности для разработки методологических подходов к получению композитов на основе перфторированных мембран и полианилина с заданными свойствами и структурной организацией.

Авторы выражают благодарность д.х.н., проф. Филиппову А.Н. и к.х.н. Ханукаевой Д.Ю. (РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина) за предоставленную возможность выполнить исследования мембран методом атомно-силовой микроскопии и помощь в обсуждении полученных результатов, а также к.х.н. Колоколову Ф.А. (КубГУ, ЦКП «Диагностика структуры и свойств наноматериалов») за измерение ИК-спектров поверхностей мембран.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и администрации Краснодарского края (проект № 16-08-01125 и № 16-48-230545).

Список литературы

1. Nicolas-Debarnot D., Poncin-Epaillard F. // *Analytica Chimica Acta*. 2003. Vol. 475, pp. 1-15.
2. Tan S., Belanger D. // *J. Phys. Chem. B*. 2005. Vol. 109, pp. 23480-23490.

3. Kononenko N.A., Loza N.V., Shkirskaya S.A., Falina I.V. et al. // *J. Solid State Electrochem.* 2015. Vol. 19. No 9, pp. 2623-2631.
4. Berezina N.P., Kononenko N.A., Sytcheva A.A.-R., Loza N.V. et al. // *Electrochimica Acta.* 2009. Vol. 54. No 8, pp. 2342-2352.
5. Nikonenko V.V., Kovalenko A.V., Urtenov M.K., Pismenskaya N.D. et al. // *Desalination.* 2014. Vol. 342, pp. 85-106.
6. Методические указания по фотометрическому измерению концентраций анилина в воздухе рабочей зоны (утв. Минздравом СССР 12.12.1988 N 4731-88). Режим доступа: <http://base.consultant.ru/cons/cgi/online.cgi?req=doc;base=ESU;n=11446> (дата обращения: 20.05.2016)
7. Фалина И.В., Березина Н.П. // *Высокомолекулярные соединения. Серия А.* 2010. Т. 52. № 4. С. 715-724.
8. Kunimatsu K., Bae B., Miyatake K., Uchida H. et al. // *J. Phys. Chem. B.* 2011. Vol. 115, pp. 4315-4321.
9. Тарасевич Б.Н. ИК спектры основных классов органических соединений. Справочные материалы. Москва, 2012. Режим доступа: http://www.chem.msu.ru/rus/teaching/tarasevich/Tarasevich_IR_tables_29-02-2012.pdf (дата обращения: 20.05.2016)
9. Sedenkova I., Konyushenko E. N., Stejskal J., Trchova M. et al. // *Synthetic Metals.* 2011. Vol. 161, pp. 1353– 1360.
10. Kunimatsu K., Bae B., Miyatake K., Uchida H. et al. // *J. Phys. Chem. B.* 2011. Vol. 115, pp. 4315–4321.

References

1. Nicolas-Debarnot D., Poncin-Epaillard F., *Analytica Chimica Acta*, 2003, Vol. 475, pp. 1-15.
2. Tan S., Belanger D., *J. Phys. Chem. B*, 2005, Vol. 109, pp. 23480-23490.
3. Kononenko N.A., Loza N.V., Shkirskaya S.A., Falina I.V. et al., *J. Solid State Electrochem.*, 2015, Vol. 19, No 9, pp. 2623-2631. DOI: 10.1007/s10008-015-2829-4.
4. Berezina N.P., Kononenko N.A., Sytcheva A.A.-R., Loza N.V. et al., *Electrochimica Acta*, 2009, Vol. 54, № 8, pp. 2342-2352.
5. Nikonenko V.V., Kovalenko A.V., Urtenov M.K., Pismenskaya N.D. et al., *Desalination*, 2014, Vol. 342, pp. 85-106.
6. Guidelines for photometric measurement of the aniline concentration in the working area (app. by USSR Ministry of Health 12.12.1988 N 4731-88). Available at: <http://base.consultant.ru/cons/cgi/online.cgi?req=doc;base=ESU;n=11446> (accessed: 20.05.2016)
7. Falina I., Berezina N., *Polymer Science B.* 2010, Vol. 52, No 3-4, pp. 244-251.
8. Kunimatsu K., Bae B., Miyatake K., Uchida H. et al. *J. Phys. Chem. B.* 2011, Vol. 115, pp. 4315-4321.
9. Tarasevich B.N. IR-spectra of main classes of organic compounds. Hand book. Moscow, 2012. Available at: http://www.chem.msu.ru/rus/teaching/tarasevich/Tarasevich_IR_tables_29-02-2012.pdf (accessed: 20.05.2016)
10. Sedenkova I., Konyushenko E. N., Stejskal J., Trchova M. et al., *Synthetic Metals*, 2011, V. 161, pp. 1353– 1360.
11. Kunimatsu K., Bae B., Miyatake K., Uchida H. et al., *J. Phys. Chem. B*, 2011, Vol. 115, pp. 4315-4321.

Ло́за Наталья Владимировна – доцент кафедры физической химии, Кубанский государственный университет, Краснодар.

Фа́лина Ирина Владимировна – доцент кафедры физической химии, Кубанский государственный университет, Краснодар.

Попова Дарья Сергеевна – студент факультета химии и высоких технологий, Кубанский государственный университет, Краснодар

Коновенко Наталья Анатольевна – профессор кафедры физической химии, д.х.н., Кубанский государственный университет, Краснодар.

Loza Natalia V. – Associate Prof., Ph.D. (Chemistry), Department of Physical Chemistry, Kuban State University, Krasnodar, E-mail: nata_loza@mail.ru

Falina Irina V. – Associate Prof., Ph.D. (Chemistry), Department of Physical Chemistry, Kuban State University, Krasnodar, E-mail: irina_falina@mail.ru

Popova Daria S. – student, Faculty of Chemistry and High Technologies, Kuban State University, Krasnodar, E-mail: pirina71@yandex.ru

Kononenko Nataliya A. – Prof., Dr. Sci. (Chemistry), Department of Physical Chemistry, Kuban State University, Krasnodar, E-mail: kononenk@chem.kubsu.ru