ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

УДК 543.544/414:547.551

DOI: 10.35211/1990-5297-2020-5-240-31-34

С. А. Орлова, О. О. Тужиков, Т. В. Хохлова, О. И. Тужиков

РАЗРАБОТКА КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОИАНИЛИНА

Волгоградский государственный технический университет

E-mail: osa5538@yandex.ru

Изучен процесс окислительной дегидрополиконденсации анилина на поверхности резиновой крошки при разных соотношениях компонентов в условиях синтеза. Установлено, что полианилин образуется в результате пограничной полимеризации на поверхности субстрата, присутствует в композиционном материале в форме соли эмеральдина в количестве от 14,5 до 77,3 % масс. Полученная структура рекомендуется в качестве сорбента для извлечения из жидких сред ионов металлов переменной валентности.

Ключевые слова: анилин, пограничная дегидрополиконденсация, полимерная матрица.

Среди полимеров, проявляющих анионообменные свойства, особый интерес представляет полианилин (ПАН), благодаря простоте его получения в результате окислительной дегидрополиконденсации, химическому строению с системой сопряженных двойных связей, стабильности в агрессивных средах. В ряде проведенных исследований [1, 2] было установлено, что ПАН в составе композиционных полимерных материалов позволяет повысить комплекс физико-механических либо электропроводящих свойств полимерной структуры в целом, а также может использоваться в качестве гетерогенного сорбента [3] в составе полимерных композиций. Таким образом, ПАН эффективно функционирует в качестве наполнителей или покрытий для широкого класса полимеров.

Дальнейшее развитие исследований в этой области представляется перспективным ввиду большого разнообразия специфических требований, предъявляемых к композиционным материалам. В этом направлении ряд проведенных авторами исследований [4–6] выявил целесообразность изучения методов получения композиционных сорбентов на основе ПАН.

Целью настоящей работы явилось изучение возможности получения композиционных материалов в результате пограничной дегидрополиконденсации полианилина на инертной по-

лимерной матрице при разных соотношениях компонентов в условиях синтеза.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Анилин (х.ч.) перегоняли при остаточном давлении 1,33 кПа и температуре 323 К. Персульфат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (х.ч.) очищали перекристаллизацией, соляную кислоту (ч.д.а.) использовали без дополнительной очистки. В качестве инертного носителя применяли протекторную резиновую крошку (РК) Волжского шинного завода, состав которой включает каучуки СКИ, СКД, дробленную в соответствии с ТУ–38–108015–87; фракции резиновой крошки с диаметром частиц 0,125–1,0 мм, использовались как наиболее представительные.

Полимеризацию анилина в объеме реакционного раствора проводили, прикапывая охлажденный раствор персульфата аммония к перемешиваемому раствору анилина в водных растворах в присутствии соляной кислоты при мольном отношении анилин : персульфат аммония : соляная кислота 1:1,25:(0,12–0,47). Анилин и персульфат аммония использовали в виде водных растворов с концентрацией соответственно 0,42–2,50 моль/л и 0,158–0,625 моль/л, а соляную кислоту в виде 36 %-ного раствора. Процесс окисления проводили при температуре 0–5 °С, pH = 0–0,5. По окончании реакции (3 ч) образовавшийся осадок отфильтровывали, про-

мывали дистиллированной водой, ацетоном, сушили до постоянной массы.

Композиционные материалы на основе полианилина получали в результате окислительной дегидрополиконденсации анилина на носителе, которая проводилась в термостатированном аппарате барабанного типа в водных растворах в присутствии соляной кислоты при мольном отношении анилин : персульфат аммония : соляная кислота 1:1,25:(0,12–0,47) и массовом соотношении анилин : резиновая крошка (3,32–0,23):1. Анилин и персульфат аммония использовали в виде водных растворов с концентрацией соответственно 0,42–2,50 моль/л и 0,158–0,625 моль/л, а соляную кислоту в виде 36 %-ного раствора. Процесс окисления проводили при температуре 0–5 °С, pH = 0–0,5, при

постоянном перемешивании (30 об/с) в течение 3–6 ч. Образовавшийся осадок отфильтровывали, промывали дистиллированной водой, ацетоном, сушили до постоянной массы.

Выход сорбента определяли гравиметрически, для изучения количественного содержания активного полимерного сорбирующего слоя ПАН в композите использовали гравиметрический метод и данные элементного анализа. Результаты исследования окислительной дегидрополиконденсации анилина на резиновой крошке представлены в таблице.

Состав и структура индивидуального полианилина и в композиционных структурах подтверждены данными ИК-спектроскопии. ИК-спектры записаны на спектрометре «Spekord-M82».

Результаты исследования окислительной гидрополиконденсации анилина на резиновой крошке

№ сорбента	Количество анилина		Количество персульфата аммония		HCl 36 %-ной, мл	РК, г	H ₂ O, мл	Выход сорбента		Содержание ПАни в сорбенте		Содержание в сорбенте, %	
	г	моль	г	моль				г	%	г	%	N	Cl
1	9,3	0,100	28,5	0,125	14,5	2,8	240	12,3	88,6	9,5	77,3	9,65	8,17
2	9,3	0,100	28,5	0,125	14,5	5,0	240	14,1	84,9	9,1	64,5	8,18	7,06
3	9,3	0,100	28,5	0,125	14,5	10,0	260	18,7	81,2	8,7	46,5	6,35	5,37
4	9,3	0,100	28,5	0,125	14,5	15,0	280	23,1	75,5	8,1	35,0	5,13	4,35
5	4,6	0,050	14,4	0,063	7,3	10,0	260	13,6	67,4	3,6	26,5	4,43	3,75
6	2,3	0,025	7,1	0,032	3,7	10,0	260	11,7	63,3	1,7	14,5	2,49	2,11

В ИК-спектрах наблюдаются полосы, характерные для колебаний бензольных и хиноидных колец, причем их соотношение зависит от окисленного состояния, колебания связей C=N, C–N вторичного ароматического амина, N–H. Так, полосы поглощения при 1600–1580 и 1510–1500 см⁻¹ относятся, соответственно, к плоскостным валентным колебаниям связей C=C в хинондииминных и C–C в фенилендиаминных фрагментах, при этом, чем меньше соотношение интенсивностей этих полос, тем больше восстановленных единиц присутствует в структуре полианилина. При допировании происходит сдвиг указанных полос поглощения в область более низких частот на –10 см⁻¹. Область поглощения 1400–1240 см⁻¹ относится к валентным колебаниям связи C–N. В ИК-спектре соли эмеральдина присутствует полоса поглощения при 1260 см⁻¹,

характерная для поглощения катион–радикала. Интенсивные полосы при 1164 и 1313 см⁻¹ можно отнести к валентным и симметричным деформационным колебаниям C–N связи в ароматических аминах, которым соответствует структура B–N=Q, где B – бензольные, Q – хиноидные кольца. Тип колебаний C–N связи указывает на паразамещение ароматического ядра: полоса поглощения при 833 см⁻¹ соответствует деформационным колебаниям группы C–N в 1–4 замещенном бензольном кольце. Сильное фоновое поглощение в области волновых чисел выше 2000 см⁻¹ является характерным признаком электропроводящей формы ПАН – соли эмеральдина, которая в структуре композита состоит из повторяющихся N-фенил-п-фенилен-диаминных и хинондииминных блоков и может быть представлена следующей схемой:

При окислительной дегидрополиконденсации анилина в присутствии субстрата имеют место два кинетически и химически независимых друг от друга процесса – реакция в объеме раствора и реакция на поверхности субстрата. При изучении процесса выявлено, что основная масса высокомолекулярного ПАН образуется на поверхности субстрата в результате пограничной полимеризации анилина, при этом вклад полимеризации в объеме минимален – образование осадка ПАН в растворе не наблюдали по истечении семи суток, что согласуется с данными [7, 8].

Полученный композит представляет собой полимер-полимерную систему, в которой резиновая крошка полностью инкапсулирована в однородном, сплошном слое ПАН. Согласно данным таблицы в зависимости от условий проведения реакции содержание ПАН в композиционном материале составляет от 14,5 до 77,3 масс. %, что вероятно, обеспечено развитой удельной поверхностью резиновой матрицы.

Синтезированный эмеральдин является наиболее стабильной формой полианилина, представляющий собой поликатион-радикал. Наличие иминных групп и солевых фрагментов в структуре ПАН обеспечивает возможность анионного обмена и потенциальный процесс сорбции катионов металлов переменной валентности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Изучен процесс окислительной дегидрополиконденсации анилина на инертном носителе – резиновой крошке – при разных соотношениях компонентов; получены композиционные материалы.

2. Методом ИК-спектроскопии установлено, что полианилин в структуре композита присутствует в виде соли эмеральдина, в цепи полимера содержатся вторичные и третичные атомы азота, благодаря которым композиционный материал может проявлять анионообменные свойства и рекомендован для изучения его сорбционной активности.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Курбатов, В. Г. Влияние структуры полианилина на свойства эпоксидных композиций и материалов / В. Г. Курбатов, Е. А. Индейкин // ЖПХ. – 2015. – Т. 88. В.1. – С. 150–154.

2. Модифицированные углеродные волокна. Использование их для извлечения металлов и органических примесей из водных сред / Э. Р. Валинурова [и др.] // Известия высших учебных заведений. Серия «Химия и химическая технология». – 2018. – Т. 61. – Вып. 11. – С. 103–107.

3. Гетерогенный сорбент на основе полианилина / А. В. Орлов [и др.] // ВМС. Серия А. – 2001. – Т. 43. – № 5. – С. 890–895.

4. Пат. 2596256 РФ, МПК B01J20/32, C08G73/02. Способ получения сорбента бихромат-иона / Тужиков О. И., Тужиков О. О., Хохлова Т. В., Орлова С. А.; ВолгГТУ. – Заявл. 24.06.2015; опубл. 10.09.2016, Бюл. № 25.

5. П.М. 186317 РФ, МПК B01D39/08. Фильтровальный материал / Тужиков О. И., Хохлова Т. В., Орлова С. А., Тужиков О. О., Лавникова И. В.; ВолгГТУ. – Заявл. 03.09.2018; опубл. 15.01.2019, Бюл. № 2.

6. П.М. 186318 РФ, МПК B01D39/08. Фильтровальный материал / Тужиков О. И., Хохлова Т. В., Орлова С. А., Тужиков О. О., Лавникова И. В., Хардина И. А.; ВолгГТУ. – Заявл. 03.09.2018; опубл. 15.01.2019, Бюл. № 2.

7. Кобрянский, В. М. Изучение механизма реакции конденсации анилина на примере получения водорастворимого полимера / В. М. Кобрянский, С. А. Арнаутков, М. В. Мотыкин // ВМС. Серия А. – 1995. – Т. 37, № 1. – С. 35–38.

8. Polyaniline: protonation/deprotonation of amine and imine sites / A. Ray // Synthetic Metal. – 1989. – V. 29. – № 1. – P. 151–156.

REFERENCES

1. Kurbatov V.G. The effect of the structure of polyaniline on the properties of epoxy compositions and materials / V.G. Kurbatov, E.A. Indeykin // Journal of Applied Chemistry - 2015. - T.88.V.1. - P. 150 - 154.

2. Modified carbon fibers. Using them to extract metals and organic impurities from aqueous media / E.R. Valinurova [et al.] // News of higher educational institutions. Series "Chemistry and Chemical Technology" - 2018. - T.61. Issue 11. - P. 103 - 107.

3. Heterogeneous sorbent based on polyaniline / A.V. Orlov [et al.] // High molecular compounds. Series A.-2001.- T. 43. No.5. - P. 890 - 895.

4. Pat. 2596256 RF, IPC B01J20 / 32, C08G73 / 02. A method of obtaining a sorbent of dichromate ion / O.I. Tuzhikov, O.O. Tuzhikov, T.V. Khokhlova, S.A. Orlova; Volgograd State Technical University. - Declared June 24, 2015; publ. 09/10/2016, Bull.№25.

5. P.M. 186317 RF, IPC B01D39 / 08. Filtering material / O.I. Tuzhikov, T.V. Khokhlova, S.A. Orlova, O.O. Tuzhikov, I.V. Lavnikov; Volgograd State Technical University. - Declared 03.09.2018; publ. 15.01.2019, Bull.№2.

6. P.M. 186318 RF, IPC B01D39 / 08. Filtering material / O.I. Tuzhikov, T.V. Khokhlova, S.A. Orlova, O.O. Tuzhikov, I.V. Lavnikova, I.A. Hardina; Volgograd State Technical University. - Declared 03.09.2018; publ. 15.01.2019, Bull.№2.

7. Kobryansky V.M. Studying the mechanism of aniline condensation by the example of obtaining a water-soluble polymer / V.M. Kobryansky, S.A. Arnautov, M.V. Motyakin // High Molecular Compounds. Series A.-1995.-T.37, No. 1.- P.35–38.

8. Polyaniline: protonation / deprotonation of amine and imine sites / A. Ray // Synthetic Metal. - 1989. - V. 29. No. 1. - P. 151-156.

S. A. Orlova, O. O. Tuzhikov, T. V. Khokhlova, O. I. Tuzhikov

DEVELOPMENT OF COMPOSITE SORBENTS BASED ON POLYANILINE

Volgograd State Technical University

Abstract. The process of oxidative dehydropolycondensation of aniline on the surface of rubber crumb was studied at different ratios of components in the synthesis conditions. It was established that polyaniline is formed as a result of boundary polymerization on the surface of the substrate, is present in the composite material in the form of emeraldine salt in an amount of from 14.5 to 77.3 wt.%. The resulting structure is recommended as a sorbent for extracting metal ions of variable valence from liquid media.

Keywords: aniline, boundary dehydropolycondensation, polymer matrix.