

*И.В. Аносова, М.О. Телегин**

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ МОДИФИЦИРОВАНИЯ УНТ СЕРИИ «ТАУНИТ» ПОЛИАНИЛИНОМ

Композиты на основе углеродных нанотрубок (УНТ), модифицированных полианилином (ПАНИ), обладающим электронной проводимостью, имеют перспективы широкого применения в качестве материалов для электрохимических конденсаторов и накопителей энергии [1]. Для успешной реализации технологий получения композитов ПАНИ/УНТ в опытно-промышленных масштабах необходимо детальное изучение процессов, происходящих при протекании окислительной полимеризации анилина на поверхности УНТ, оптимизация условий этой реакции, исследование свойств получаемых материалов.

В настоящей работе исследованы процессы модифицирования полианилином углеродных нанотрубок «Таунит-М» ($d = 8...15$ нм, $l \approx 2$ мкм; $S_{уд} = 300...320$ м²/г) и «Таунит-МД» ($d = 30...80$ нм, $l \geq 20$ мкм; $S_{уд} = 180...200$ м²/г). В качестве окислительного реагента использовался персульфат аммония. Исследовалось влияние начального рН среды на закономерности и эффективность протекания процессов модифицирования УНТ полианилином и электрохимические свойства конечных продуктов.

* Работа представлена в отборочном туре программы У.М.Н.И.К. 2012 г. в рамках Седьмой научной студенческой конференции «Проблемы техногенной безопасности и устойчивого развития» ассоциации «Объединенный университет им. В.И. Вернадского» и выполнена под руководством канд. хим. наук, доцента ФГБОУ ВПО «ГГТУ» Т.П. Дьячковой.

Анализ температурных профилей окислительной полимеризации анилина, протекающей как без темплата (рис. 1, *a*), так и на поверхности углеродных нанотрубок (рис. 1, *б* и *в*) показывает экзотермический характер процессов. В первом случае (рис. 1, *a*) в начале реакции имеется индукционный период, в течение которого температура практически не изменяется. За ним следует участок резкого подъема температуры. При проведении синтеза в присутствии углеродных нанотрубок продолжительность индукционного периода значительно сокращается: на поверхности «Таунита-МД» его продолжительность 1–2 минуты, на поверхности «Таунита-М» – менее 1 минуты. При изменении кислотности среды в присутствии УНТ продолжительность индукционного периода не изменяется.

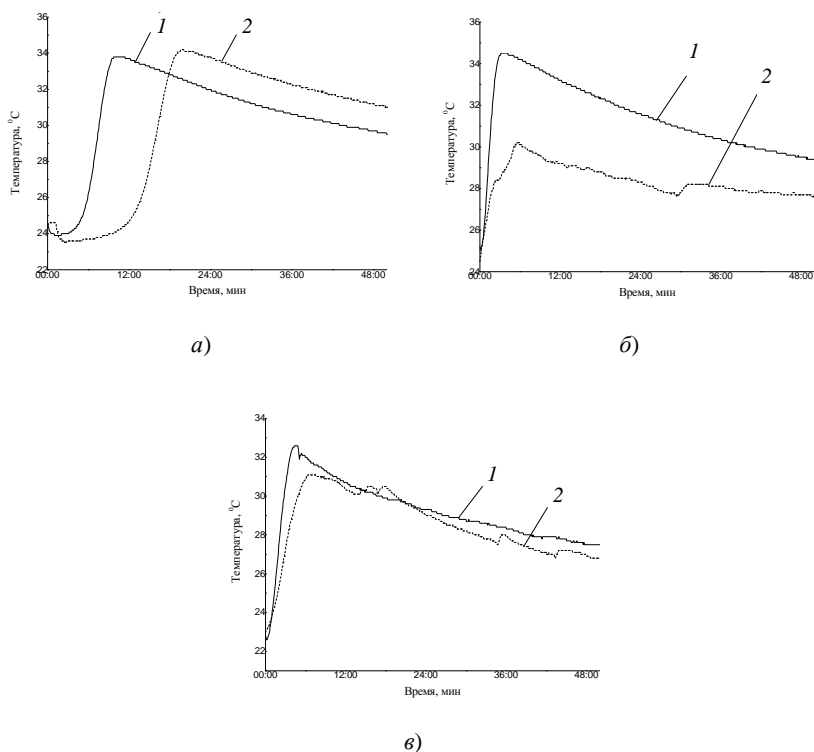


Рис. 1. Изменение температуры во время окислительной полимеризации анилина в отсутствие темплата (*a*) и в присутствии УНТ «Таунит-М» (*б*) и «Таунит-МД» (*в*) при начальном значении рН, равном 1 (1) и 2 (2)

Имеется два фактора, вызывающих ускорение реакции в присутствии УНТ [2]. Во-первых, на поверхности углеродных нанотрубок возможна адсорбция олигомерных фрагментов, которые образуются в ходе реакции. Второй связан с тем, что углеродные нанотрубки, являясь электропроводниками, способны участвовать в передаче электронов от молекул восстановителя (анилина) к частицам окислителя (пероксисульфат-ионам).

Увеличение кислотности среды вызывает заметное ускорение окислительной полимеризации анилина в отсутствие УНТ. Индукционный период реакции в этом случае сокращается с 5 до 10 минут. Максимум температуры также достигается быстрее при более низком рН. Однако значение температуры в точке экстремума практически не изменяется и составляет (около 34 °С).

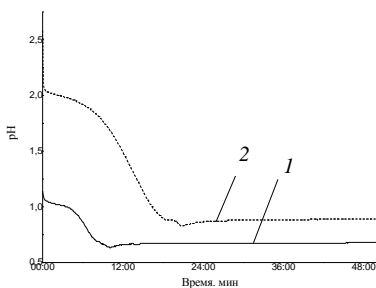
При протекании окислительной полимеризации анилина в присутствии УНТ кислотность среды способствует более быстрому достижению максимума температур лишь в незначительной степени. Температурные профили реакций, протекающих на поверхности «Таунита-МД» при рН = 1 и рН = 2 практически совпадают. При модифицировании «Таунита-М» различия при разных концентрациях ионов H^+ более очевидны. В менее кислых средах реакция сопровождается меньшим тепловым эффектом, однако скорость достижения максимума температуры практически не изменяется.

Различия во влиянии УНТ разной морфологии на протекание окислительной полимеризации обусловлены тем, что на поверхности «Таунита-М», обладающего более высокой удельной поверхностью, и количество активных центров реакции больше.

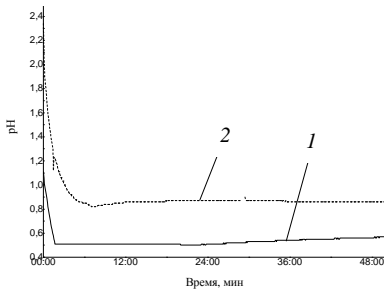
На рисунке 2 представлены результаты измерения рН среды в ходе окислительной полимеризации анилина без УНТ и в их присутствии. Протекающие реакции сопровождаются снижением рН, так как их продуктом являются сильные кислоты. Существует корреляция между положением экстремальных точек на температурных профилях и на зависимостях рН от времени. Минимальное значение рН достигается за тот же промежуток времени, что и максимум температуры. Во время индукционного периода реакции рН так же, как и температура, изменяется незначительно (рис. 2, а).

При начальном рН = 2 кривые изменения кислотности среды во времени при реакциях окислительной полимеризации анилина в присутствии углеродных нанотрубок разных типов практически совпадают (рис. 2, б и в).

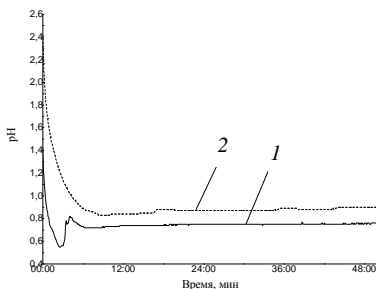
При начальном рН = 1 протекание реакции на поверхности «Таунита-М» сопровождается падением рН до 0,5, после чего кислотность



a)



б)



в)

Рис. 2. Изменение рН среды в ходе окислительной полимеризации анилина в отсутствие темплата (*a*) и в присутствии УНТ «Таунит-М» (*б*) и «Таунит-МД» (*в*) при начальном значении рН, равном 1 (*1*) и 2 (*2*)

среды не изменяется. В присутствии «Таунита-МД» рН сначала падает до такого же значения (0,5), затем растет и стабилизируется на уровне рН = 0,7. Очевидно, в данном случае УНТ оказывают некоторое буферное действие на систему.

Выход полианилина в реакциях окислительной полимеризации и его массовая доля в полученных композитах УНТ/ПАНИ представлены в табл. 1. Эффективность протекания окислительной полимеризации в более кислых средах выше, о чем свидетельствует более высокий выход полианилина от теоретически возможного. Если при начальном рН = 1 введение УНТ в реакционную массу способствует увеличению выхода полианилина, то в менее кислых средах введение «Таунита-М» снижает этот показатель, а «Таунита-МД» – практически не изменяет его.

1. Выход полианилина и его массовая доля в композиционных материалах

Начальный уровень pH	Темплат	Выход, %	Массовая доля ПАНИ, %	Удельная электропроводность, Ом ⁻¹ ·см ⁻¹
1	–	87,4	100	3,39
	Таунит-М	93,01	83,5	1,17
	Таунит-МД	98,5	84,3	2,35
2	–	85,1	100	24,76
	Таунит-М	78,7	81,06	0,84
	Таунит-МД	85,26	82,26	0,53

Очевидно, в более кислых средах не только увеличивается скорость реакции окислительной полимеризации анилина, но доля продуктов с более высокой молярной массой и обладающих более высокой электропроводностью (табл. 1). Кажущееся увеличение электропроводности композитов, полученных при начальном pH среды, равном 2, связано, прежде всего, со снижением массовой доли полианилина в них.

НИР выполнена при поддержке РФФИ (грант 12-03-9755).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mandić, Z. Polyaniline as cathodic material for electrochemical energy sources. The role of morphology / Z. Mandić, M.K. Roković, T. Pokupčić // *Electrochimica Acta*. – 2009. – Vol. 54. – P. 2941 – 2950.
2. Multi-wall carbon nanotubes coated with polyaniline / E.N. Konyushenko, J. Stejskal, M. Trchova, J. Hradil, J. Kovařova, J. Prokeř, M. Cieslar, J.-Y. Hwang, K.-H. Chen, I. Sapurina // *Polymer*. – 2006. – Vol. 47. – P. 5715 – 5723.

*Кафедра «Техника и технологии производства нанопродуктов»
ФГБОУ ВПО «ТГТУ»*