

С. А. Ситнов, И. С. Светлаков, С. Н. Степин

ВЫБОР МЕТОДА КОНТРОЛЯ ЗА ПРОЦЕССОМ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ АНИЛИНА

Ключевые слова: полианилин, фотометрия, окислительно-восстановительный потенциал, рН-метрия.

Опробованы три метода контроля за процессом окислительной полимеризации анилина с целью выбора оптимального. Установлено, что таким методом является мониторинг окислительно-восстановительного потенциала реакционной среды.

Keywords: polyaniline, photometry, redox potenial, pH meters.

Tested three methods of control over the process of oxidative polymerization of aniline in order to choose the best. Found that this method of control is to measure the redox potential of the reaction medium.

Введение

Интерес к исследованиям электропроводящих полимеров во многом обусловлен возможностью их применения в различных областях науки и техники. Важнейшим представителем этого класса полимеров является полианилин (ПАНИ), который может быть получен путем относительно несложного химического синтеза [1].

Важным с точки зрения мониторинга за протеканием синтеза полианилина является выбор метода контроля полимеризации. В [2] мониторинг осуществляли путем измерения рН реакционной среды, а в [3] использовали регистрацию спектров оптического поглощения во времени. Также для изучения кинетических особенностей образования полианилинового слоя на поверхности субстрата проводили сравнение зависимостей конверсии мономера и выхода полимера от времени при полимеризации в объеме реакционного раствора (ОП) и в присутствии введенного в реакционную систему субстрата (ПС) [4]. Однако, каждый из перечисленных методов имеет свои достоинства и недостатки.

Данная работа была направлена на апробацию методов контроля синтеза с целью установления оптимального. В процессе синтеза осуществляли измерения рН, окислительно-восстановительного потенциала и фотометрический мониторинг. Метод определения выхода продукта реакции слишком трудоемок для использования в качестве рутинного анализа. Поэтому данный метод в работе не использовался.

Экспериментальная часть

Полимеризацию осуществляли согласно методике, описанной в [5], но в качестве допанта была использована ортофосфорная кислота.

Синтез проводили при $25 \pm 2^\circ\text{C}$ в стеклянном химическом стакане, перемешивание осуществляли с помощью магнитной мешалки ES-6120 фирмы ООО «Экохим». Фотометрические кривые снимали на спектрофотометре Proscan MC-122 с границами измерения 350–1100 нм с шагом 5 нм. Измерения

значений рН осуществляли в соответствии с [6], снятие значений окислительно-восстановительного потенциала производили с помощью рН-метра Hanna HI-8314, снабженном Red-Ox-электродом, состоящий из хлорсеребряного и платинового электрода.

Эксперимент осуществляли следующим образом: в химический стакан с соевым раствором анилина помещали рН и Red-Ox-электроды и включали магнитную мешалку. Затем в течение 3 с приливали раствор окислителя и записывали значения обоих параметров, параллельно отбирали пробу реакционной массы для снятия кривых оптической плотности, предварительно разбавив ее водой в 50 раз. Измерения всех параметров проводили каждые 5 минут до начала полимеризации (индукционный период), и каждую минуту при протекании синтеза. После перехода синтеза в завершающую, медленную стадию интервал между отбором проб увеличивали.

Дополнительно для фиксации начала процесса полимеризации производили визуальные наблюдения за цветом реакционной среды (цвет меняется от светло-желтого через синий, который свидетельствует о начале синтеза, до темно-зеленого).

Результаты и их обсуждение

Как видно из результатов спектрофотометрических измерений, приведенных на рисунке 1, в момент начала реакции полимеризации на кривых 3–5 появляется пик с максимумом в области 520 нм (раствор приобретает синий цвет). В определенный момент (при образовании изумрудной формы ПАНИ [7]) происходит резкое изменение синего цвета реакционной массы на зеленый. Это находит отражение и в характере регистрируемых спектрофотометрических кривых, что усложняет корректную интерпретацию полученных результатов.

Далее по значениям, характеризующим максимум оптического поглощения в интервале длин волн 750–800 нм, была построена фотометрическая кривая от времени синтеза в

сравнении с показаниями pH и Red-Ox-потенциала (рис. 2).

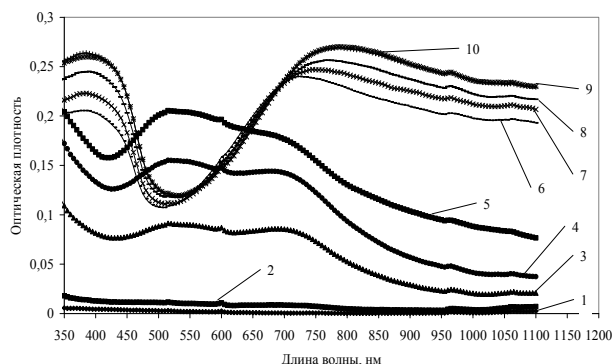


Рис. 1 – График зависимости оптической плотности от длины волны во времени, мин: 1 - 0; 2 - 15; 3 - 20; 4 - 22; 5 - 24; 6 - 26; 7 - 30; 8 - 80; 9 - 180; 10 - 240

Из рисунка видно, что значения показаний оптической плотности (кривая 1) и Red-Ox-потенциала (кривая 2) идентично описывают протекание процесса полимеризации; мгновенное повышение потенциала обусловлено добавлением раствора окислителя к солевому раствору анилина. Причина поведения кривой pH (резкое падение в начальный момент времени, затем возрастание, проходящее через максимум и повторное снижение показаний) до конца не понятно.

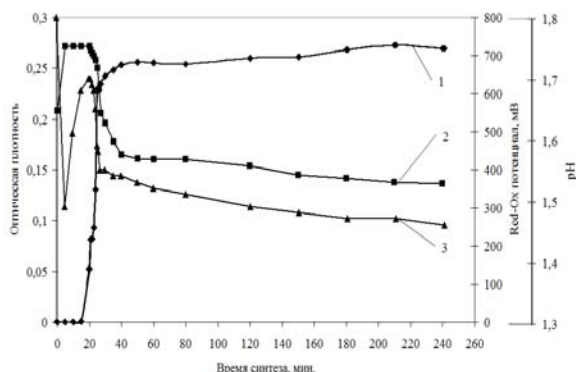


Рис. 2 – Зависимость оптической плотности (1), Red-Ox-потенциала (2) и pH (3) от времени синтеза

Вместе с тем, снятие спектров оптического поглощения является трудоемким процессом и требует больших временных затрат, включающий отбор пробы, ее разбавление и непосредственно снятие кривых. Принимая во внимание, что исследования в дальнейшем будут направлены на изучение межфазной полимеризации анилина на поверхности различных субстратов, данный способ также может проявить себя некорректно в связи с мутностью суспензии и седиментационных особенностями самого субстрата.

Таким образом, из всех выбранных нами методов контроля за процессом синтеза полианилина наиболее оптимальным является измерение окислительно-восстановительного потенциала реакционной среды ввиду быстроты и простоты снятия значений данного параметра, а также отсутствие контроля побочных процессов при полимеризации.

Литература

1. И.П. Меньшикова. Дисс. канд. хим. наук, Московский государственный ун-т имени М. В. Ломоносова, Москва, 2009. 162 с
2. Я.О. Межуев, Автореф. дисс. канд. хим. наук, Учебно-научный центр «Биоматериалы», Российский химико-технологический ун-т им. Д.И. Менделеева, Москва, 2011. 18 с
3. А.А. Исакова, Дисс. канд. хим. наук, Ин-т физической химии и электрохимии им. А.Н.Фrumкина, 2009. 134 с
4. С.Г. Киселева, Дисс. канд. хим. наук, Ин-т нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева, 2003. 157 с
5. Е. Тун Наинг. Дисс. канд. хим. наук, Российский химико-технологический ун-т им. Д.И. Менделеева, Москва, 2007. 106 с
6. А.А. Каюмов, С.А. Ситнов, А.В. Вахин, С.Н. Степин, Вестник Казанского технологического университета, **14**, 11, 102–104 (2011)
7. Asturias G.E., The oxidation state of "emeraldine" base / G.E. Asturias, A.G. MacDiarmid, R.P. McCall, A.J. Epstein // Synth. Met.-1989.-V.29.-№1.-P.E157-E162.