

Введение Полианилин (ПАНИ) находит все более широкое применение в различных областях техники, в том числе как компонент лакокрасочных покрытий [1]. В [2] рассмотрены закономерности окислительной полимеризации анилина в присутствии фосфорсодержащих кислот использованных в качестве допанта получаемого продукта. Целью данной работы явилось изучение влияния наличие субстрата и изменение содержания мономера на закономерности гетерофазного синтеза анилина с использованием в качестве допантов фосфорной (ФК), оксиэтилидендифосфоной (ОЭДФ) и нитрилотриметилфосфоновой (НТФ) кислот [3]. Методическая часть Синтез проводили в стеклянном стакане. При интенсивном перемешивании на магнитной мешалке ES-6120 фирмы ООО «Экохим» готовилась суспензия микроталька в солевом растворе анилина. Параллельно готовился водный раствор окислителя ПДА. Суспензия и раствор выдерживались при комнатной температуре в течение часа. Затем раствор ПДА вливали в суспензию микроталька тонкой струей в течение 30 секунд, перемешивая реакционную смесь. Мониторинг за процессом осуществляли путем снятия значений окислительно-восстановительного потенциала с помощью рН-метра Hanna HI-8314, с использованием хлорсеребряного и платинового электрода [4]. Измерение 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 фиксированием хронопотенциометрических значений увеличивали. Результаты и их обсуждение На рисунке 1 представлены характерные кривые кинетической зависимости окислительно-восстановительного потенциала реакционной среды при протекании гетерофазной полимеризации анилина различной концентрации на поверхности микроталька с использованием ФК в качестве допанта. В таблице 1 приведены соотношения компонентов реакционной смеси. Содержание анилина, %: 1) 2,5; 2) 5; 3) 10 Рис. 1 - Хронограммы окислительно-восстановительного потенциала при различном содержании анилина на массу микроталька и использовании в качестве допанта ФК На рисунках 2 и 3 представлены обобщенные зависимости времени индукционного периода (t_m) и максимального значения окислительно-восстановительного потенциала (E_m) от содержания мономера при гетерофазном синтезе с использованием всех кислот допантов. Их анализ свидетельствует о росте E_m и снижении задержки начала полимеризации при увеличении соотношения анилин/микротальк, что, очевидно, связано с процессами, протекающими на границе раздела фаз. Известно, что частицы талька имеют два типа поверхности, образованных при измельчении: одна в результате межслойного скольжения, называется «базальной»; вторая, являющаяся результатом разрушения ионных связей, называется «боковой». Согласно [5] на гидрофобной, инертной базальной поверхности частиц

микрогалька адсорбция имеет физическую природу и протекает за счет ван-дер-ваальсовых сил взаимодействия поверхности с арильным радикалом анилина (см. схему на рисунке 4). Таблица 1 - Рецептуры состава реакционной смеси

Исходные вещества	Исходные компоненты	Содержание анилина на наполнитель, % масс.	2,5	5	7,5	10	2,5	5	7,5	10	2,5	5	7,5	10	Содержание компонентов в реакционной смеси, % масс.
ОЭДФ	НТФ	Фосфорная кислота	Вода	54,27	67,99	74,25	77,83	53,74	67,17	73,27	76,76	54,82	68,87	75,30	78,99
Микрогальк	39,36	24,03	17,03	13,03	38,98	23,74	16,81	12,85	39,77	24,34	17,27	13,22	Анилин	1,01	
1,26	1,38	1,45	1,00	1,25	1,36	1,43	1,02	1,28	1,40	1,47	Допант	2,27	2,84	3,10	
3,25	3,21	4,02	4,38	4,59	1,26	1,59	1,74	1,82	Окислитель	3,09	3,88	4,23	4,44	3,06	
3,83	4,18	4,38	3,12	3,93	4,29	4,50	Рис. 2 - График зависимости индукционного периода от содержания анилина к микрогальку при использовании фосфорсодержащих кислот-допантов: 1 - ФК; 2 - ОЭДФ; 3 - НТФ	Рис. 3 - График зависимости максимального значения окислительно-восстановительного потенциала от содержания анилина к микрогальку при использовании различных кислот-допантов: 1 -ФК; 2 - ОЭДФ; 3 - НТФ							

Такое расположение молекул анилина на базальной поверхности соответствует правилу уравнивания полярностей Ребиндера. Боковая поверхность частиц талька обладает кислой природой, что приписывается силанольным группам и катионам, которые имеют тенденцию принимать электроны в процессе кислотно-щелочных реакций. Поэтому с боковой поверхностью частиц молекулы анилина связываются за счет ионных взаимодействий (рис. 4). Рис. 4 - Модель адсорбции анилина на поверхности микрогалька

Следует отметить возможность образования ионных пар в результате электростатического взаимодействия отрицательно заряженных фосфат- или фосфонат-ионов кислот, а также персульфат-ионов с ионами анилина, адсорбированными на базальной поверхности частиц. Анализ возможного влияния перечисленных процессов, протекающих на границе раздела фаз, на закономерности гетерофазной полимеризации анилина, позволяет объяснить результаты, приведенные на рисунках 2 и 3. Очевидно, что молекулы анилина, связанные с боковой поверхностью частиц микрогалька не участвуют в процессе полимеризации, а подвижность и, как следствие, реакционная способность молекул мономера, адсорбированных на базальной поверхности частиц ниже, чем у молекул в объеме. Доля так или иначе поверхностно связанных молекул уменьшается по мере увеличения соотношения анилин/микрогальк, также как и доля сорбированного окислителя, что является причиной роста E_m и уменьшения времени задержки начала полимеризации. Следует отметить, что приведенные обсуждаемые адсорбционные явления являются, по-видимому, причиной уменьшения скорости полимеризации, что находит выражение в увеличении времени завершения заметного изменения значения окислительно-восстановительного потенциала (рис. 1). Таким образом, наличие субстрата и изменение содержания мономера оказывает заметное

влияние на закономерности процесса полимеризации анилина.