



УДК 544.023.2

Свойства композитных материалов на основе перфторированных функциональных полимеров и полианилина

Колечко М.В., Шкирская С.А., Березина Н.П.

ГОУ ВПО «Кубанский государственный университет», Краснодар

Тимофеев С.В.

ОАО «Пластполимер», Санкт-Петербург

Поступила в редакцию 21.04.2011 г.

Аннотация

Найдены условия для нанесения анионообменных слоёв полианилина (ПАН) на поверхность гидрофобной незаряженной плёнки Ф-4СФ (производства ОАО «Пластполимер», Санкт-Петербург, Россия). Выбраны органические растворители, обработка которыми базовой плёнки Ф-4СФ позволяет осуществить синтез слоёв ПАН путём самосборки на инертной подложке. Показано, что наноразмерные слои полианилина в форме эмеральдин соль придают поверхности гидрофильные и анионообменные свойства, а также характеризуются высокой чувствительностью и обратимостью к изменению рН-среды. Мембраны Ф-4СФ/ПАН могут быть использованы для создания оптических сенсоров.

Ключевые слова: полианилин, мембрана, модифицирование поверхности, сенсор, рН, УФ и видимая спектроскопия

The preparation conditions of the polyaniline layers formation on the surface sides of hydrophobic uncharged fluoropolymer film F-4SF (Plastpolymer production, Sanct-Petersburg). Organic solvents for the pretreatment of F-4SF are proposed, which permitted to carry out the synthesis of the polyaniline layers by selfassembling on the inert support. It was shown, that the nanosized polyaniline layers in the emeraldine form are characterized by hydrophilic, anion-exchange properties and high sensibility and reversibility at pH-media changes. Membranes F-4SF/polyaniline may be use for the creating of optical sensors, which work in the ultra-violet and visible spectra region.

Keywords: polyaniline, membrane, surface modification, sensor, pH, UV-vis spectroscopy

Введение

Важной проблемой в настоящее время является получение полимерных материалов, обладающих сенсорными свойствами, и создание на их основе соответствующих устройств для быстрого химического анализа состава газов или жидкостей. Среди проводящих полимеров, используемых в качестве материалов для полимерных сенсоров, особый интерес представляет полианилин, благодаря простоте его электрохимической или окислительной полимеризации, сравнительно

высокой электропроводности и стабильности в агрессивных средах. Как известно, сам по себе ПАН относится к классу протолитических, полисопряженных высокомолекулярных полупроводников и проявляет анионообменные свойства, обменная ёмкость $Q = 1 - 1,1$ мг-экв/г [1].

Наиболее важной особенностью, которая делает ПАН перспективным материалом для сенсоров, является изменение его химических и оптических свойств, из-за процессов протонирования (допирования) и депротонирования (дедопирования), которые происходят при его взаимодействии с компонентами, которые могут изменять степень окисления полимера. Сенсоры на основе полианилина используют для анализа газов (NH_3 , HCl , H_2S и др.), в потенциометрических и амперометрических датчиках [2–6]. В качестве чувствительного элемента полианилин используют также в различных рН-сенсорах [7–9].

Недостатком электронпроводящих полимеров, в том числе ПАН, является низкая механическая устойчивость, что ограничивает их применение. Для преодоления этого недостатка могут быть использованы композитные материалы, представляющие собой механически прочную матрицу (пористую или непористую) с внедренным ПАН. В то же время полианилин может быть закреплён в ион-селективных полимерных мембранах, на основе базовых матриц Нафилон (США) или МФ-4СК (Россия). В этом случае цепи полианилина приобретают большую стабильность по сравнению с полианилином в чистом виде (порошок, таблетка). Однако его сенсорные характеристики в значительной степени подавлены базовой матрицей. Поэтому целью данной работы является получение композитных материалов, содержащих ПАН, на поверхности непористой гидрофобной плёнки – сополимера тетрафторэтилена и перфтор(3,6-диокса-4-метил-7-октен)сульфонилфторида (сополимер Ф-4СФ), являющегося предшественником мембран МФ-4СК. Структура такого полимера, представлена на рис. 1 [10]. Он не обладает ни ионообменными, ни ионпроводящими свойствами (является диэлектриком), но приобретает их в результате щелочного гидролиза сульфонилфторидных групп ($-\text{SO}_2\text{F}$), после которого перфторированные сульфокатионитовые мембраны содержат ионогенные сульфогруппы ($-\text{SO}_3^-\text{Na}^+$).

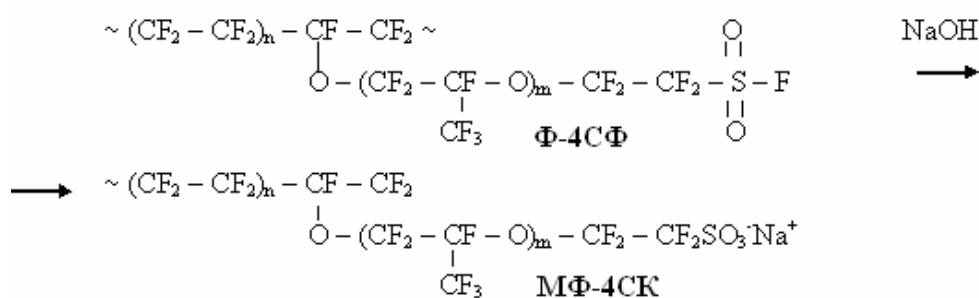


Рис. 1. Структурные формулы полимера Ф-4СФ и мембран МФ-4СК на его основе

Эксперимент

В работе использовались плёнки сополимера Ф-4СФ толщиной 150 мкм с эквивалентной массой 1100, полученные в ОАО «Пластполимер» (г. Санкт-Петербург).

Персульфат аммония, органические растворители (сульфолан, ацетонитрил, трихлорэтилен) квалификации «хч» и соляная кислота «осч» использовались без дополнительной очистки. Анилин и тетрагидрофуран (ТГФ) применяли свежеперегнанные.

Синтез ПАН в плёнке Ф-4СФ осуществляли при комнатной температуре с использованием солянокислого раствора фениламмония и растворов персульфата аммония в качестве инициатора полимеризации при следующей последовательности операций:

- 1) выдерживание базовой плёнки Ф-4СФ в растворителе (1-2 суток),
- 2) выдерживание в смеси растворителя и анилина (2 суток),
- 3) последовательное насыщение растворами персульфата аммония (2 часа),
 - а) мольное соотношение анилин/персульфат 1:1
 - б) мольное соотношение анилин/персульфат 1:4
- 4) насыщение раствором солянокислого фениламмония (2 часа).

Все операции выполнялись при перемешивании растворов. При этом варьировались концентрация рабочих растворов и время выдерживания полимерной матрицы в них. Условия проведения некоторых синтезов представлены в Таблице.

Таблица. Условия модифицирования некоторых образцов

№ образца	Растворитель	Последовательность выполнения операций
1	ТГФ	2 → 3 а → 4
2	ТГФ	2 → 3 б → 4
3	Трихлорэтилен	2 → 3 а → 3 б → 4
4	Ацетонитрил	2 → 3 а → 3 б → 4
5	ТГФ	1 → 2 → 3 а → 3 б → 4
6	Сульфолан	2 → 3 а → 3 б → 4
7	Сульфолан	1 → 2 → 3 а → 3 б → 4
8	ТГФ	2 → 3 а → 3 б → 4

УФ спектры исследуемых образцов были получены с использованием спектрофотометра «Hitachi U-2900». Характер распределения ПАН по толщине плёнки определялся на поперечном срезе образца с использованием микроскопа ERGAWAL производства Karl Zeis. Морфология поверхности полимерных плёнок исследовалась методом атомной силовой микроскопии (АСМ) в эталонной нанолaborатории МГУПП в полуконтактном режиме с помощью СЗНЛ «Ntegra» производства НТ-МДТ. Электропроводность композитных пленок измерялась разностным методом с помощью пинцетной ячейки при частоте тока 1 кГц [11], а диффузионная проницаемость в растворах HCl в соответствии с методикой [12].

Обсуждение результатов

Синтез ПАН в матрице Ф-4СФ

Полимерная плёнка Ф-4СФ представляет собой плотный, гидрофобный материал, не смачиваемый водой и водными растворами мономера и окислителя полимеризации, что не позволяет осуществить матричный синтез ПАН без предварительной подготовки плёнки. В связи с этим была разработана методика синтеза ПАН, включающая предварительное выдерживание плёнки в органическом

растворителе и в неводном растворе мономера, с целью обеспечения диффузии реагентов в глубь полимерной матрицы. Таким образом, на 1 и 2 стадиях синтеза, описанных выше, полимер не контактировал с водными растворами и только на 3 и 4 стадиях применялись водные растворы реагентов, взаимодействие которых приводило к образованию равномерно окрашенной в изумрудно-зелёный цвет плёнки, что является визуальным признаком образования полианилина в форме эмеральдина.

Можно предложить следующий механизм образования полианилина: обработка плёнки Ф-4СФ растворителями позволяет расширить межцепные каналы на поверхности гидрофобной матрицы. Возможно, этому способствуют сольватация сульфонилфторидных групп, а также эфирных кислородов в боковых сегментах перфторированной матрицы (рис. 1) молекулами полярных органических растворителей. Образовавшиеся каналы являются теми нанореакторами, в которые могут войти водные растворы компонентов, при этом необходимо, чтобы стенки каналов были покрыты анилином. Поскольку, видимых изменений плёнки после насыщения раствором персульфата аммония (3 стадия) не наблюдается, то необходимым условием является сорбция раствора фениламмония вслед за сорбцией окислителя. Отличием этой реакции от реакции, происходящей в водных растворах при смешивании тех же компонентов, является то, что она протекает в микрообъемах гидрофобных каналов, предварительно сформированных подходящими растворителями. Базовая плёнка играет роль инертной подложки для интеркаляции растворов мономера и инициатора в поверхностные слои. Полианилин образуется в результате самосборки на инертной подложке. Получаемый при этом композитный материал в дальнейшем обозначается как Ф-4СФ/ПАН. Согласно этой схеме процесс полимеризации происходит без участия ионообменных реакций, а только вследствие реакций между сорбированными реагентами, что отличает его от полимеризации анилина в каналах заряженной матрицы МФ-4СК. Механизм образования композитной ионообменной мембраны МФ-4СК/ПАН описан в работе [13].

Свойства пленочных материалов Ф-4СФ/ПАН

Измерения спектральных характеристик в УФ и видимой области спектра позволили идентифицировать появление полианилина с помощью характерных пиков (рис. 2). Из рис. 2 видно, что наиболее интенсивными являются два пика, наблюдаемые в интервалах длин волн 300-400 нм и 800-900 нм, характерные для полианилина в форме эмеральдин соль [1, 14, 15] (рис. 3 б).

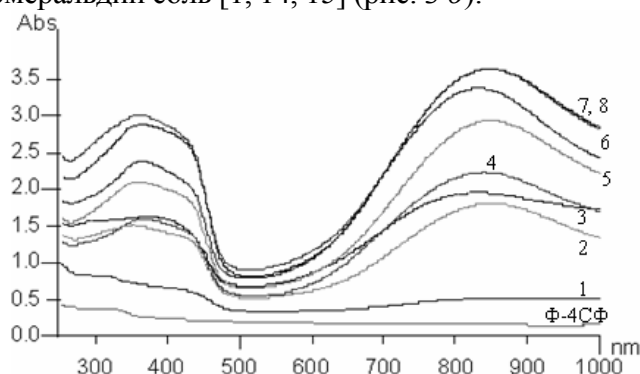


Рис. 2. Спектры поглощения в УФ и видимой области: 1–8 – образцы Ф-4СФ/ПАН после различных методов модифицирования, как в таблице

Самые низкие пики поглощения наблюдаются у образцов № 1, 2, 3 и 4, что говорит о небольшой степени насыщения полианилином (рис.2). У образцов № 1 и 2

была изменена последовательность синтеза, предложенная нами ранее. Для образцов 3 и 4 использовались растворители трихлорэтилен и ацетонитрил – образцы имели менее интенсивное окрашивание, чем 5, 6, 7 и 8. Более высокая степень поглощения и, соответственно, более высокое содержание полианилина наблюдается при использовании растворителей сульфолан и ТГФ (образцы № 5, 6, 7, 8).

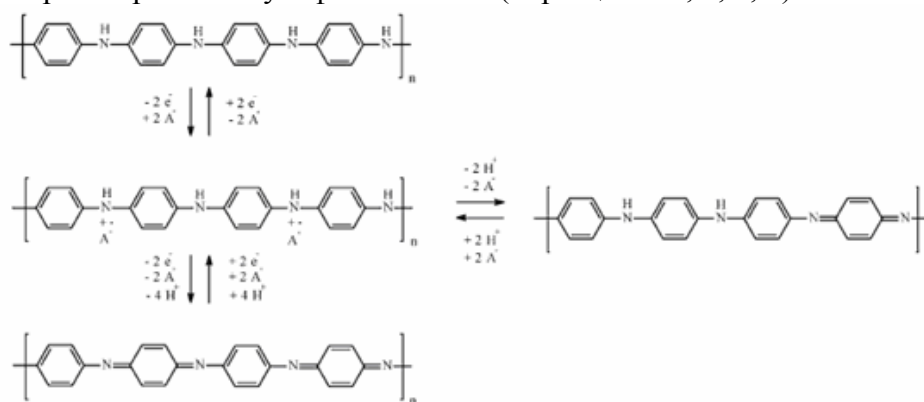


Рис. 3. Редокс переходы форм полианилина [1]: а – лейкоэмеральдин, б – эмеральдин соль, в – эмеральдин основание, г – пернигранилин

Поперечный срез мембраны Ф-4СФ/ПАН был исследован на оптическом микроскопе (рис. 4) при увеличении в 120 раз). На срезе мембраны Ф-4СФ/ПАН видны интенсивно окрашенные модифицированные полианилином поверхностные слои с двух сторон полимерной незаряженной плёнки, что свидетельствует о расположении полианилина в поверхностных слоях. Толщина мембраны Ф-4СФ/ПАН существенно не отличается от исходного полимера и составляет в среднем 150 мкм, что свидетельствует об отсутствии значительных по толщине слоёв полианилина на поверхности образца. Из рис. 4 видно, что модифицированный полианилином слой составляет 6-7% от толщины всего образца, что соответствует ≈ 10 мкм. Композитный материал приобретает ионообменные свойства (обменная ёмкость по Cl⁻-аниону $Q = 0,18$ мг-экв/г_{наб}), и слабую гидрофильность (поглощение воды плёнкой $0,02-0,06$ г_{H₂O}/г_{наб}) из-за появления полианилина в исходной плёнке.

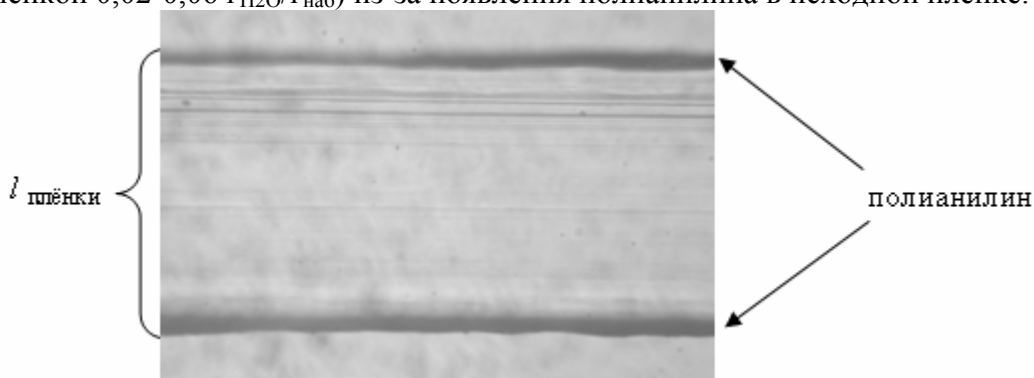


Рис. 4. Фотография поперечного среза полимера Ф-4СФ/ПАН

Для исходного и модифицированного образцов были определены краевые углы смачивания (рис. 5). Исходная плёнка Ф-4СФ является гидрофобной – угол смачивания $\theta \approx 90^\circ$. После модифицирования полианилином поверхность мембраны становится более гидрофильной, так как появляется положительно-заряженный азот на полимерной цепи полианилина – угол смачивания уменьшается $\theta \approx 64^\circ$ [16], что согласуется также с появлением влагоёмкости у модифицированного образца.

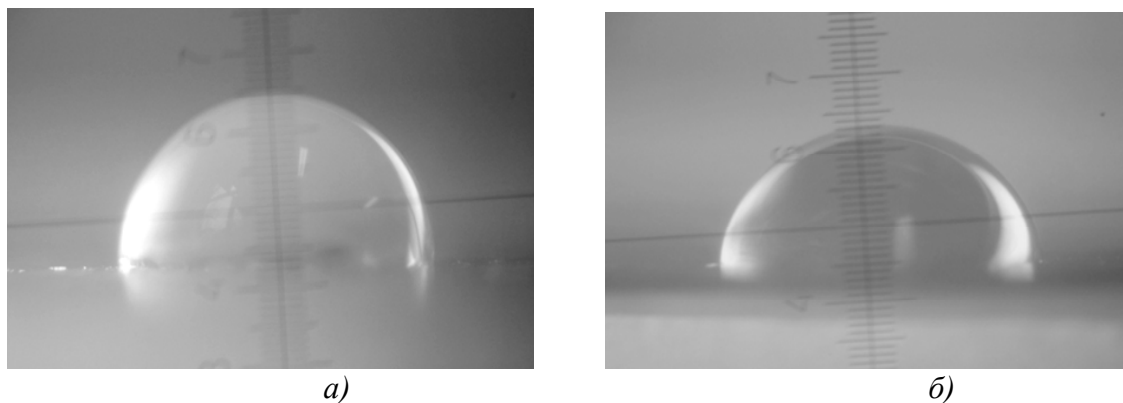


Рис. 5. Краевые углы смачивания исходной плёнки Ф-4СФ (а) и композитной мембраны Ф-4СФ/ПАН (б)

Методом АСМ была исследована морфология поверхности при переходе от гидрофобного исходного материала к гидрофильному модифицированному образцу Ф-4СФ/ПАН. На рисунке 6 показаны снимки АСМ поверхности исходной и модифицированной плёнки. Как видно из рисунка 6а поверхность подложки характеризуется рельефом сильно развитой поверхности, как и в случае микропористого полиэтилена. Последний был использован авторами [17, 18] для получения на нём проводящих слоёв полипиррола и полианилина. Из сравнения рисунков 6-а,б видно, что после синтеза полианилина высота рельефа увеличивается, однако острота пиков сглаживается, так как появляются заряды, которые являются центрами гетерогенной нуклеации полианилина. Это способствует росту адсорбированного наноразмерного слоя полианилина на полианилине в поверхностном слое мембраны. Такое явление называется эпитаксией для полимерных систем [19]. Подобные эффекты наблюдались при формировании барьерных слоёв полианилина на поверхности мембраны МФ-4СК [20]. Таким образом, мы получаем материал, поверхность которого с двух сторон покрыта наноразмерным внешним слоем полианилина, который образован на модифицированном полианилином поверхностном слое Ф-4СФ/ПАН (рис. 4).

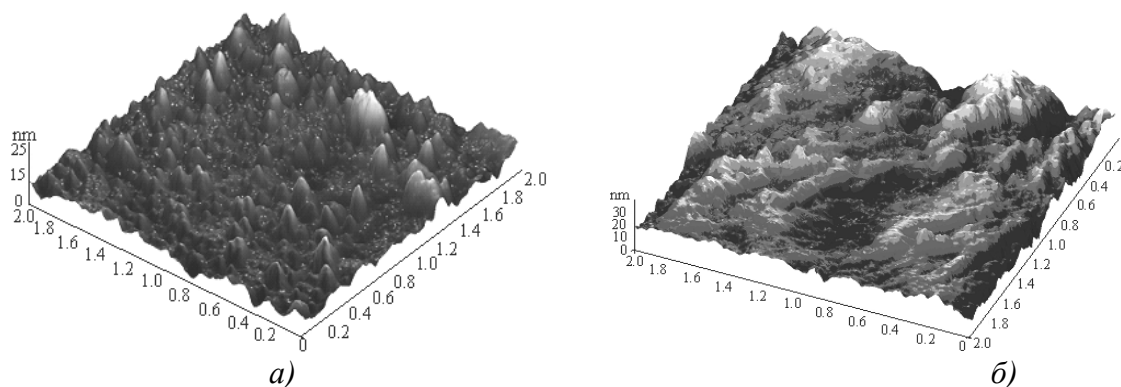


Рис. 6. Изображения морфологии поверхностей исходной пленки (а) и композитного образца Ф-4СФ/ПАН (б), полученные методом АСМ

Транспортные свойства композитной мембраны Ф-4СФ/ПАН

Электропроводность ряда модифицированных плёнок измерялась разностным методом с помощью пинцетной ячейки после выдерживания в растворе 1М НСl. На рисунке 7 представлены значения удельной электропроводности модифицированных образцов в 1 М соляной кислоте от величины оптической плотности при длине волны 800 нм. Из рисунка видно, что чем выше содержание полианилина в

незаряженной матрице, тем выше электропроводность полученного композита Ф-4СФ/ПАН. Количество эмеральдина возрастает при использовании в качестве растворителя ТГФ и сульфолана (образцы №7, 8). Можно предположить, что в случае использования ТГФ и сульфолана формируются структурные полости, размеры которых в 2 раза превышают размеры образованные трихлорэтеленом и ацетонитрилом, соответственно количество эмеральдина выше в 2 раза. Следует отметить, что для изготовления проводящих образцов Ф-4СФ/ПАН следует предпочесть сульфолан ввиду его меньшей токсичности.

Был определён интегральный коэффициент диффузионной проницаемости для модифицированной мембраны Ф-4СФ/ПАН ($P = 9,8 \cdot 10^{-11} \text{ см}^2/\text{с}$), что на 3 порядка ниже поверхностно модифицированной мембраны МФ-4СК/ПАН ($P = 1,8 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$) [19]. Таким образом, измерение электропроводности и диффузионной проницаемости полученных композитов с проводящим слоем полианилина на поверхности незаряженной гидрофобной плёнки показывает, что материал представляет трехслойную систему из двух тонких слоёв полианилина, разделенных непроводящим слоем мембраны Ф-4СФ. Этот слой является препятствием на пути потока электролита или ионов, что приводит к низким и неустойчивым значениям интегральных коэффициентов диффузионной проницаемости и электропроводности, измеренной на переменном токе разностным методом.

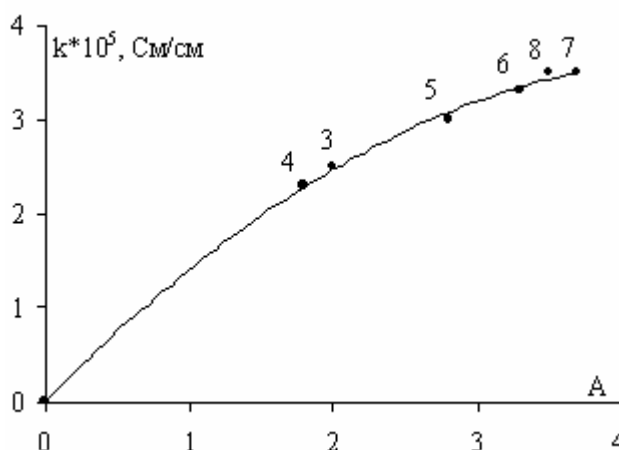


Рис. 7. Взаимосвязь проводящих свойств Ф-4СФ/ПАН и оптической плотности. 3, 4, 5, 6, 8 – образцы Ф-4СФ/ПАН после различных методов модифицирования

Сенсорные свойства композитов Ф-4СФ/ПАН

Принимая во внимание изменение степени окисления (рис. 3) полианилина в зависимости от рН-среды, были исследованы сенсорные свойства полианилина, образованного в поверхностных слоях полимера Ф-4СФ. Для этого полученные плёнки в форме эмеральдин соль помещались в растворы кислот и щелочей и снимались спектры поглощения в УФ и видимой областях (рис. 8). Спектры были сняты на одном и том же образце, который был уравновешен при различных рН раствора от 1,3 до 13,0. Смещение максимумов поглощения при переходе к рН = 13 объясняется изменением соотношения хинониминных и катион-радикальных фрагментов в полианилине [21]. Из рисунка 8 видно, что при переходе из кислой среды (рН = 1,3) к щелочной (рН = 13) максимум поглощения смещается от 850 нм, что соответствует полианилину в форме протонированного эмеральдина, к 570 нм, что соответствует форме эмеральдин основание.

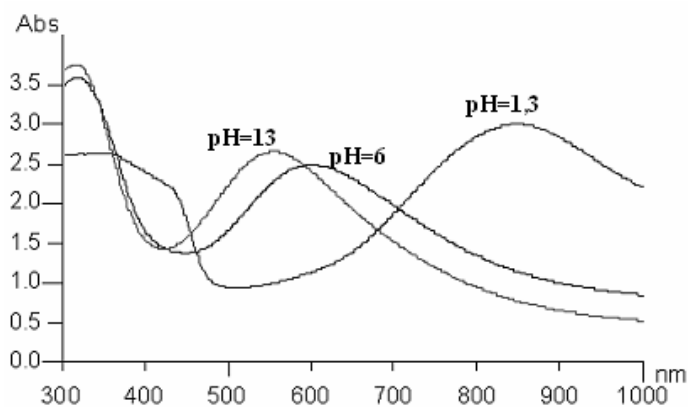


Рис. 8. Спектры поглощения в УФ и видимой области в зависимости от pH-среды

Было установлено, что поверхностные слои полианилина при изменении pH-среды характеризуются отчетливыми переходами окраски (в кислой среде изумрудно-зеленая, в нейтральной – васильковая, в щелочной – фиолетовая), малым временем отклика и хорошей обратимостью электрохромных переходов. Эти эффекты связаны с доступностью слоёв полианилина на поверхности плёнки, обеспечивающей быстрое насыщение слоя контактирующим раствором. Аналогичные эффекты, которые были выполнены с композитом МФ-4СК/ПАН при изменении pH-раствора, показали, что переходы эмеральдин соль – эмеральдин основание сильно замедлены по сравнению с приведенными результатами. Таким образом, полученные мембраны Ф-4СФ/ПАН могут служить перспективным материалом для применения в сенсорных системах.

Заключение

Найдены условия для нанесения анионообменных слоёв полианилина на поверхность гидрофобной незаряженной плёнки Ф-4СФ. Выбраны органические растворители, обработка которыми исходного образца Ф-4СФ, позволяет осуществить синтез слоёв полианилина путём самосборки на инертной подложке. Показано, что наноразмерные слои полианилина в форме эмеральдин соль, придают поверхности гидрофильные и анионообменные свойства, а также характеризуются высокой чувствительностью и обратимостью к изменению pH-среды. Мембраны Ф-4СФ/ПАН могут быть использованы для создания оптических сенсоров.

Авторы выражают благодарность Филиппову А.Н. за предоставление результатов исследования образцов методом АСМ. Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 10-08-00758.

Список литературы

1. Wang J. Anion exchange nature of emeraldine base (EB) polyaniline (PAN) and a revisit of the EB formula // J. Synthetic metals. 2002. V. 132. P.49–52.
2. Милакин К.А., Меньшикова И.П., Сергеев В.Г. Композиционный материал полианилин – полимерная матрица как основа для создания высокочувствительного

газосенсора на аммиак // Синтез, структура и динамика полимерных систем. 2008. Вып XV. Т.1. С.78-81

3.Nicolas-Debarnot D., Poncin-Epaillard F. Polyaniline as a new sensitive layer for gas sensors // *Analytica Chimica Acta*. 2003. V. 475. P. 1-15.

4.Agbor N.E., Petty M.C., Monkman A.P. Polyaniline thin films for gas sensing // *Sensors and Actuators B: Chemical*. 1995. V. 28. P. 173-179.

5.Shoji E., Freund M.S. Potentiometric Sensors Based on the Inductive Effect on the pKa of Poly(aniline): A Nonenzymatic Glucose Sensor // *Journal of the American Chemical Society*. 2001. V. 123. № 14. P. 3383-3384.

6.Garjonyte R., Malinauskas A. Amperometric glucose biosensors based on Prussian Blue– and polyaniline–glucose oxidase modified electrodes // *Biosensors & Bioelectronics*. 2000. V. 15. P. 445-451.

7.Ayad M.M., Salahuddin N.A., Alghaysh M.O., Issa R.M. Phosphoric acid and pH sensors based on polyaniline films // *Current Applied Physics*. 2010. V. 10. P. 235-240.

8.Zhou X., Cha H., Yang C., Zhang W. Determination of pH using a polyaniline-coated piezoelectric crystal // *Analytica Chimica Acta*. 1996. V. 329. P. 105-109.

9.Grummy U.-W., Pron A., Zagorska M., Lefrant S. Polyaniline based optical pH sensor // *Analytica Chimica Acta*. 1997. V. 357. P. 253-259.

10. Одинокоев А.С., Базанова О.С., Соколов Л.Ф., Барабанов В.Г., Тимофеев С.В. Кинетика сополимеризации тетрафторэтилена с перфтор(3,6-диокса-4-метил-7-октен)сульфонилфторидом // *ЖПХ* 2009. Т. 82. Вып.1. С. 113-116.

11. Карпенко Л.В., Демина О.А., Дворкина Г.А., Паршиков С.Б., Ларше К., Оклер Б., Березина Н.П. Сравнительное изучение методов определения удельной электропроводности ионообменных мембран // *Электрохимия*. 2001. Т. 37, № 3. С. 328-335.

12. Гнусин Н.П., Березина Н.П., Демина О.А., Кононенко Н.А. Физико-химические принципы тестирования ионообменных мембран // *Электрохимия*. 1996. Т.32. 2. С.173-182.

13. Berezina N.P., Kononenko N.A., Sytcheva A.A.-R., Loza N.V., Shkirskaya S.A., Hegman N., Pungor A. Perfluorinated nanocomposite membranes modified by polyaniline: Electrotransport phenomena and morphology // *Electrochimica Acta*. 2009. V. 54. P. 2342-2352.

14. Lindfors T., Ervela S., Ivaska A. Polyaniline as pH-sensitive component in plasticized PVC membranes // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2003. V. 560. P. 69-78.

15. Ivanov V.F., Gribkova O.L., Omelchenko O.D., Nekrasov A.A., Tverskoy V.A., Vannikov A.V. Effect of matrix domination in PANI iterpolymer complexes with polyamidosulfonic acids // *J. Solid State Electrochem* 2010. V. 14. P. 2011-2019.

16. Скундин А.М., Воронков Г.Я. Химические источники тока: 210 лет. М.: Поколение, 2010. 352 с.

17. Elyashevich G.K., Terlemezyan L., Kuryndin I.S., Lavrentyev V.K., Mokreva P., Rosova E.Yu., Sazanov Yu.N. Thermochemical and deformational stability of microporous polyethylene films with polyaniline layer // *Thermochimica Acta*. 2001. V. 374. P. 23-30.

18. Elyashevich G.K., Lavrentyev V.K., Kuryndin I.S., Rosova E.Yu. Properties of polymer conducting thin layers on the surface of microporous polyethylene films // *Synthetic Metals*. 2001. V. 119. P. 277-278

19. Ролдугин, В.И. Физикохимия поверхности. М.: Интеллект. 2008. 565 с.

20. Березина Н.П., Кононенко Н.А., Филиппов А.Н., Шкирская С.А., Фалина И.В., Сычева А.А.-Р. Электротранспортные свойства и морфология мембран МФ-4СК,

поверхностно модифицированных полианилином // Электрохимия. 2010. Т. 46. №5. С. 515-524

21. Иванов А.Н., Кучеренко Ю.А., Некрасов А.А., Ванников А.В. Спектральные характеристики полианилиновых пленок при периодическом изменении потенциала // Электрохимия. 1992. Т. 28. Вып. 1. С.44-49.

Березина Нинель Петровна – д.х.н., профессор кафедры физической химии, ГОУ ВПО «Кубанский государственный университет», Краснодар

Шкирская Светлана Алексеевна – к.х.н., научный сотрудник кафедры физической химии, ГОУ ВПО «Кубанский государственный университет», Краснодар

Колечко Мария Викторовна – аспирант кафедры физической химии, ГОУ ВПО «Кубанский государственный университет», Краснодар

Тимофеев Сергей Васильевич – к.х.н., заведующий отделом фторполимеров ОАО «Пластполимер», Санкт-Петербург

Berezina Ninel P. – Dr. Sc. Chem., professor of physical chemistry department, Kuban state university, Krasnodar

Shkirskaya Svetlana A. – Cand. Sci. Chem, scientific researcher of physical chemistry department, Kuban state university, Krasnodar, e-mail: shkirskaya@mail.ru

Kolechko Mariya V. – postgraduate student of physical chemistry department, Kuban state university, Krasnodar

Timofeev Sergey V. – Cand. Sci. Chem, head of department fluoropolymers “Plastpolymer”, Saint-Petersburg