

УДК 66.095.26

**ПОИАНИЛИН КАК ОСНОВА СОЗДАНИЯ
МАГНИТНОРАЗДЕЛЯЕМЫХ СОРБЕНТОВ И КАТАЛИЗАТОРОВ**

*К.Н. Шкерина, А.И. Сидоров, Л.Ж. Никошвили
Тверской государственный технический университет (г. Тверь)*

© Шкерина К.Н., Сидоров А.И.,
Никошвили Л.Ж., 2022

Аннотация. В рамках данной статьи исследована возможность синтеза полианилина (ПАНИ) путем анионной полимеризации в присутствии $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, а также получения магнитного композита ПАНИ- Fe_3O_4 . Сделан вывод о том, что в ходе синтеза ПАНИ оптимальным является предварительное растворение анилина в растворе HCl с концентрацией 1 моль/л, тогда как добавление HCl к раствору анилина с нейтральной рН, равно как и использование CH_3COOH , приводит к снижению выхода ПАНИ. Показано, что полимеризация анилина успешно проходит в присутствии Fe_3O_4 и что ПАНИ равномерно покрывает магнитные наночастицы, а полученный композит ПАНИ- Fe_3O_4 хорошо реагирует на магнитное поле.

Ключевые слова: полианилин, магнитные наночастицы, оксид железа, эмеральдин, анионная полимеризация, сорбенты, катализаторы.

DOI: 10.46573/2658-7459-2022-2-86-92

ВВЕДЕНИЕ

Достоинства органических материалов заключаются в дешевизне и простоте производства, а также в их электропроводящих свойствах. За прошедшие 40 лет были созданы полимерные материалы с электропроводностью, ненамного уступающей электропроводности металлов. В 2000 году ученым А. Хигеру, А. Макдиармиду и Х. Ширакава была присуждена Нобелевская премия по химии за открытие и развитие электропроводящих сопряженных полимеров [1]. Это открытие привело к созданию новейших типов электронных и оптоэлектронных устройств, которые в данный момент нашли широкое применение, и положило начало исследованиям в области синтеза и изучения свойств различных полимерных материалов. Одним из наиболее изученных образцов сопряженных полимеров можно считать полианилин (ПАНИ), а также его модифицированные формы.

Полианилин – это органический высокомолекулярный полупроводниковый материал с достаточно высоким уровнем электронной проводимости. В последние десятилетия ПАНИ вызывает значительный научный интерес благодаря своим хорошим электрическим и окислительно-восстановительным свойствам, а также стабильности. Кроме того, он обладает большим потенциалом применения в составе химических сенсоров, электромеханических приборов, электрохромных ячеек, органических батарей и противокоррозионных добавок [2, 3].

Среди проводящих полимеров ПАНИ выделяется наибольшим количеством выявленных и охарактеризованных форм с различными свойствами. Из-за взаимодействия с кислотами каждое из трех протонированных состояний ПАНИ имеет соответствующую депротонированную форму с низкой проводимостью. Таким образом, полимер может существовать как минимум в шести формах, различающихся как степенью окисления, так и состоянием протонирования (рис. 1). Полианилин – уникальный полимер, так как его проводящие формы (эмеральдин и пернигранилин) могут переходить в непроводящее состояние двумя разными способами. Первый способ заключается во введении электронов в ПАНИ и восстановлении атомов азота; второй – в удалении кислоты, стабилизирующей полярон, что приводит к трансформации структуры полимерной цепи и исчезновению полисопряжения [4, 5].

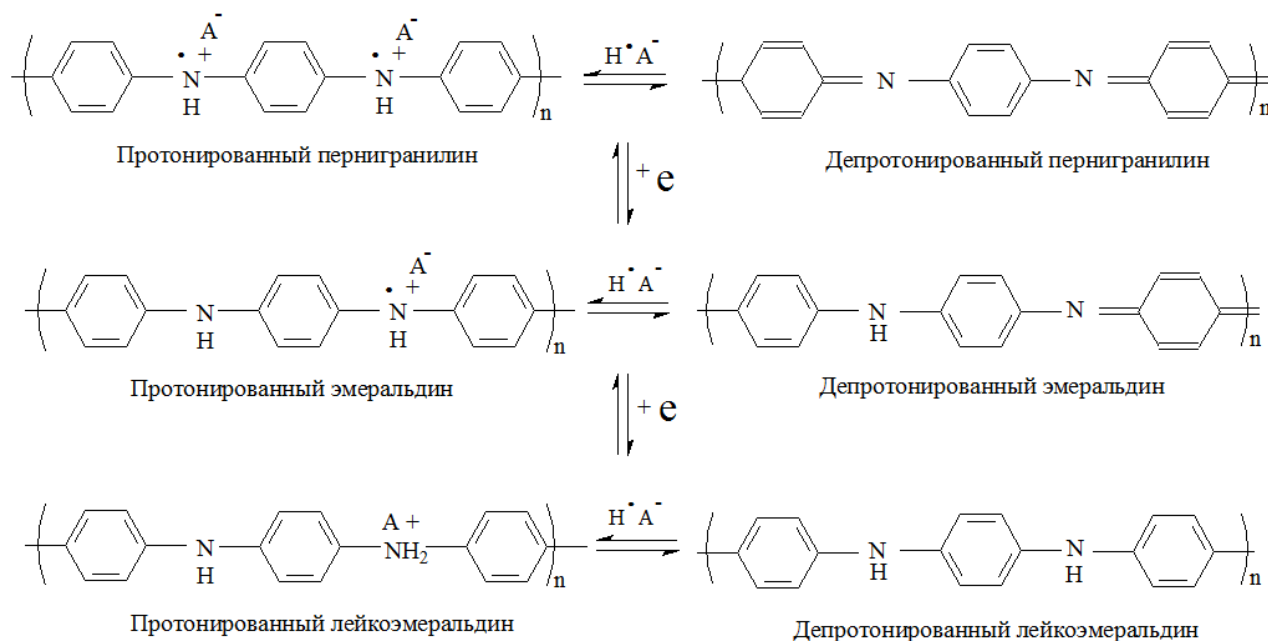


Рис. 1. Различные формы ПАНИ: пернигранилин, эмеральдин и лейкоэмеральдин

Трансформация формы ПАНИ – это изменение не только его электропроводности, но и способности сорбировать различные анионы и катионы. Полианилин обладает совокупностью свойств, необходимых сорбенту, и характеризуется высокой термостойкостью, низкой растворимостью и отсутствием токсичности [6]. Способность связывания катионов металлов может использоваться для очистки сточных вод от металлов, а также находит свое применение в катализе.

Гетерогенный катализ можно отнести к высокоперспективным направлениям использования ПАНИ. В сочетании с каталитически активными металлами полимер используется как сокатализатор и стабилизатор. В некоторых вариантах ПАНИ может полностью заместить катализаторы на основе благородных металлов, что позволяет упростить и удешевить синтез каталитических систем [7].

Важное место в классификации гибридных материалов занимают магнитные наноконпозиты на основе ПАНИ. Главные свойства таких наноконпозитов определяются

как природой магнитных наночастиц, так и специфической электронной структурой полисопряженной системы полимера, обеспечивая сочетание магнитных, электрических и других полезных свойств. Из-за сильного электронного взаимодействия между ПАНИ и наночастицами включение полупроводниковых наночастиц в ПАНИ вызывает большой интерес [8, 9].

Целью данной работы являлось получение магнитноразделяемого композита на основе ПАНИ, который в дальнейшем может использоваться как сорбент и основа создания катализаторов для реакций тонкого органического синтеза.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

оптимизация условий синтеза ПАНИ;

синтез магнитноразделяемых частиц Fe_3O_4 ;

разработка методики получения композита ПАНИ- Fe_3O_4 .

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Полианилин был синтезирован методом анионной полимеризации анилина в водной среде при использовании HCl и CH_3COOH . Перед началом синтеза анилин перегоняли под вакуумом. За основу разработки методики синтеза ПАНИ брались данные, полученные S. Tang и др. [10]. Расчетное количество анилина растворяли в воде или водном растворе HCl (1 моль/л). К раствору анилина прикапывали раствор $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ в воде или HCl или CH_3COOH , предварительно охлажденный до температуры $<5^\circ\text{C}$. Реакция полимеризации проводилась на холоде при температуре $0\text{--}10^\circ\text{C}$ в течение 24 ч. Молярное соотношение $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ /анилин составляло 0,23.

Для синтеза магнитных наночастиц $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, взятые в соотношении 1 : 2, растворили в 100 мл воды. К полученному раствору прикапывали 100 мл 10%-го раствора NH_3 при температуре 80°C . Общее время синтеза составило 60 мин. Синтез проводили в инертной среде (аргон). После завершения синтеза магнитные наночастицы отделяли с использованием редкоземельного магнита, затем тщательно промывали водой и сушили на воздухе при температуре 65°C в течение 24 ч.

Синтез композита ПАНИ- Fe_3O_4 проводился путем анионной полимеризации анилина в присутствии магнитных наночастиц. Перед началом синтеза магнитные наночастицы диспергировались в дистиллированной воде под действием ультразвука. К суспензии частиц Fe_3O_4 добавляли анилин. Синтез ПАНИ проводился в присутствии магнитных наночастиц по приведенной выше методике. Синтез длился 24 ч. По истечении указанного времени композит тщательно промывали HCl (1 моль/л), метанолом и сушили под вакуумом при температуре 40°C . При каждой промывке частицы ПАНИ- Fe_3O_4 отделяли редкоземельным магнитом.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В ходе синтеза ПАНИ было выявлено, что оптимальным является растворение анилина в растворе HCl , тогда как $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ должен добавляться из нейтрального раствора. Использование CH_3COOH привело к низкому выходу ПАНИ, поэтому для дальнейших синтезов выбрали HCl с концентрацией 1 моль/л. На рис. 2 представлена фотография суспензии ПАНИ. Изумрудно-зеленый цвет характерен для соли эмеральдина – электропроводящей формы ПАНИ (см. рис. 1) [11, 12].

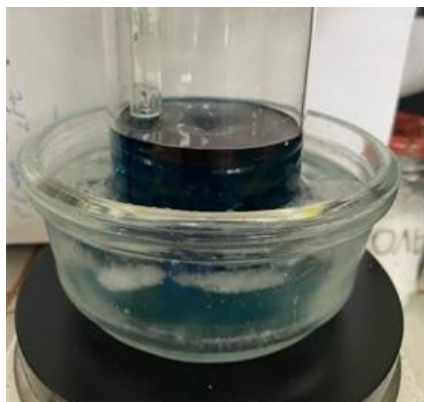


Рис. 2. Фотография суспензии ПАНИ

В случае полимеризации анилина в присутствии магнитных наночастиц Fe_3O_4 был синтезирован композит ПАНИ- Fe_3O_4 , который легко отделялся с помощью редкоземельного магнита (рис. 3). Данный композит не терял своих магнитных свойств при обработке раствором HCl . Это свидетельствует о том, что поверхность магнитных наночастиц равномерно покрылась слоем полимера. Об успешном формировании ПАНИ- Fe_3O_4 свидетельствовала также окраска полученного композита: сами частицы Fe_3O_4 получались в виде черно-коричневого порошка, тогда как синтезированный композит, покрытый ПАНИ, имел выраженный зеленоватый оттенок.

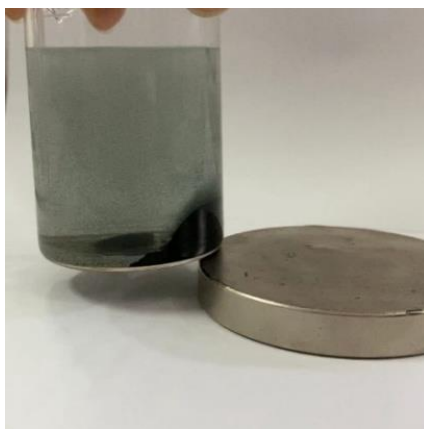


Рис. 3. Магнитные наночастицы, покрытые слоем ПАНИ

Важно отметить, что в процессе нанесения ПАНИ на частицы Fe_3O_4 способность к разделению под действием внешнего магнитного поля снизилась незначительно по сравнению с исходными (не покрытыми ПАНИ) магнитными частицами. Хорошая реакция ПАНИ- Fe_3O_4 на магнитное поле свидетельствует об относительно небольшой толщине пленки ПАНИ на поверхности магнитных частиц.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В рамках данной работы был синтезирован ПАНИ путем анионной полимеризации анилина в присутствии $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, а также получен композит ПАНИ- Fe_3O_4 . Наилучшие результаты были получены при растворении анилина в

растворе HCl (1 моль/л). Выявлено, что полимеризация анилина успешно проходит в присутствии Fe₃O₄, при этом ПАНИ равномерно покрывает магнитные наночастицы. В результате композит ПАНИ-Fe₃O₄ хорошо реагирует на магнитное поле. Полученный композит в дальнейшем может быть использован для адсорбции тяжелых металлов из растворов, а также как носитель при создании гетерогенных катализаторов для тонкого органического синтеза.

БЛАГОДАРНОСТИ

Оптимизация условий синтеза полианилина и магнитноразделяемого композита проводилась при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 20-19-00386); синтез магнитных частиц выполнен при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 20-08-00433).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Салихов Т.Р. Электрофизические свойства многослойных пленочных структур на основе полимерных материалов. Дисс... канд. физ.-мат. наук. Уфа. 2016. С. 10–11.
2. Harun M.H., Saion E., Kassim A. Conjugated conducting polymers: A brief overview // *Journal for the Advancement of Science & Arts*. 2007. Vol. 2, pp. 63–68.
3. Xiaoyuan Zh., Jianning W., Guihua M., Xuhong G., Chang L., Zhiyong L. One-step synthesis of novel PANI-Fe₃O₄/ZnO core-shell microspheres: An efficient photocatalyst under visible light irradiation // *Applied Surface Science*. 2016. Vol. 366, pp. 486–493.
4. Sapurina I., Shishov M. Oxidative polymerization of aniline: Molecular synthesis of polyaniline and the formation of supramolecular structures // *New polymers for special applications*. 2012, pp. 251–312.
5. Manohar M., Khairnar S., Shrivastava V. Synthesis, characterisation of polyaniline-Fe₃O₄ magnetic nanocomposite and its application for removal of an acid violet 19 dye // *Applied Nanoscience*. 2016. Vol. 6, pp. 495–502.
6. Савин А.В. Орагномодифицированные сорбенты для удаления легких нефтяных углеводородов из водной и воздушной сред. Дисс... канд. тех. наук. Казань. 2014. С. 13–20.
7. Сапурина И.Ю. Наноструктурированный полианилин и композиционные материалы на его основе. Дисс... докт. хим. наук. СПб. 2015. С. 7–10.
8. Qizhao W., Juan H., Jiajia L., Yuxia C. Photodegradation of methyl orange with PANI-modified BiOCl photocatalyst under visible light irradiation // *Applied Surface Science*. 2013. Vol. 283, pp. 577–583.
9. Chen Q., Qinqin H., Mengmeng L., Xueting L., Jin W. The vital role of PANI for the enhanced photocatalytic activity of magnetically recyclable N-K₂Ti₄O₉/MnFe₂O₄/PANI composites // *Applied Surface Science*. 2014. Vol. 311, pp. 230–238.
10. Tang S., Wang A., Lin S., Huang K., Yang C. Polymerization of aniline under various concentrations of APS and HCl // *Polymer Journal*. 2011. Vol. 43, pp. 667–675.
11. Perrin F., Phan T., Nguyen D. Synthesis and characterization of polyaniline nanoparticles in phosphonic acid amphiphile aqueous micellar solutions for waterborne corrosion protection coatings // *Journal of Polymer Science. Part A: Polymer Chemistry*. 2015. Vol. 53, pp. 1606–1616.

12. Mahnoush B., Suraya A., Suhaidi Sh., Hong N. Preparations, Properties, and Applications of Polyaniline and Polyaniline Thin Films – A Review // *Journal of Polymers*. 2021. Vol. 13, pp. 2–13.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

ШКЕРИНА Кристина Николаевна – магистрант, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», 170026, г. Тверь, наб. А. Никитина, д. 22. E-mail: kshkerina@mail.ru

СИДОРОВ Александр Иванович – кандидат химических наук, профессор кафедры биотехнологии, химии и стандартизации, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», 170026, г. Тверь, наб. А. Никитина, д. 22.

НИКОШВИЛИ Линда Жановна – кандидат химических наук, доцент кафедры биотехнологии, химии и стандартизации, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», 170026, г. Тверь, наб. А. Никитина, д. 22.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКАЯ ССЫЛКА

Шкерина К.Н., Сидоров А.И., Никошвили Л.Ж. Полианилин как основа создания магнитноразделяемых сорбентов и катализаторов // Вестник Тверского государственного технического университета. Серия «Строительство. Электротехника и химические технологии». 2022. № 2 (14). С. 86–92.

POLYANILINE AS A BASIS FOR THE DEVELOPMENT OF MAGNETICALLY SEPARABLE SORBENTS AND CATALYSTS

K.N. Shkerina, A.I. Sidorov, L.Zh. Nikoshvili

Tver State Technical University (Tver)

Abstract. In the framework of this work, the possibility of polyaniline (PANI) synthesis by anionic polymerization in the presence of $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ as well as the production of magnetic composite PANI- Fe_3O_4 were studied. It was concluded that during the synthesis of PANI, the preliminary dissolution of aniline in a 1 mol/L HCl solution is optimal, while the addition of HCl to a neutral pH aniline solution, as well as the use of CH_3COOH , leads to a decrease in the yield of PANI. It has been shown that the polymerization of aniline is successfully carried out in the presence of Fe_3O_4 and PANI uniformly covers magnetic nanoparticles, and the resulting composite PANI- Fe_3O_4 responds well to a magnetic field.

Keywords: polyaniline, magnetic nanoparticles, iron oxide, emeraldine, anionic polymerization, sorbents, catalysts.

REFERENCES

1. Salikhov T.R. Electrophysical properties of multilayer film structures based on polymeric materials. Cand. Diss. (Phys.-Math.). Ufa. 2016, pp. 10–11 (In Russian).
2. Harun M.H., Saion E., Kassim A. Conjugated conducting polymers: A brief overview. *Journal for the Advancement of Science & Arts*. 2007. Vol. 2, pp. 63–68.

3. Xiaoyuan Zh., Jianning W., Guihua M., Xuhong G., Chang L., Zhiyong L. One-step synthesis of novel PANI-Fe₃O₄/ZnO core-shell microspheres: An efficient photocatalyst under visible light irradiation. *Applied Surface Science*. 2016. Vol. 366, pp. 486–493.
4. Sapurina I., Shishov M. Oxidative polymerization of aniline: Molecular synthesis of polyaniline and the formation of supramolecular structures. *New polymers for special applications*. 2012, pp. 251–312. (In Russian).
5. Manohar M., Khairnar S., Shrivastava V. Synthesis, characterisation of polyaniline-Fe₃O₄ magnetic nanocomposite and its application for removal of an acid violet 19 dye. *Applied Nanoscience*. 2016. Vol. 6, pp. 495–502.
6. Savin A.V. Oragno-modified sorbents for the removal of light petroleum hydrocarbons from water and air. Cand. Diss. tech. Sciences. Kazan. 2014, pp. 13–20 (In Russian).
7. Sapurina I.Yu. Nanostructured polyaniline and composite materials based on it. Doc. Diss. chem. Sciences. Saint Petersburg. 2015, pp. 7–10. (In Russian).
8. Qizhao W., Juan H., Jijia L., Yuxia C. Photodegradation of methyl orange with PANI-modified BiOCl photocatalyst under visible light irradiation. *Applied Surface Science*. 2013. Vol. 283, pp. 577–583.
9. Chen Q., Qinqin H., Mengmeng L., Xueting L., Jin W. The vital role of PANI for the enhanced photocatalytic activity of magnetically recyclable N-K₂Ti₄O₉/MnFe₂O₄/PANI composites. *Applied Surface Science*. 2014. Vol. 311, pp. 230–238.
10. Tang S., Wang A., Lin S., Huang K., Yang C. Polymerization of aniline under various concentrations of APS and HCl. *Polymer Journal*. 2011. Vol. 43, pp. 667–675.
11. Perrin F., Phan T., Nguyen D. Synthesis and characterization of polyaniline nanoparticles in phosphonic acid amphiphile aqueous micellar solutions for waterborne corrosion protection coatings. *Journal of Polymer Science. Part A: Polymer Chemistry*. 2015. Vol. 53, pp. 1606–1616.
12. Mahnoush B., Suraya A., Suhaidi Sh., Hong N. Preparations, Properties, and Applications of Polyaniline and Polyaniline Thin Films – A Review. *Journal of Polymers*. 2021. Vol. 13, pp. 2–13.

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

SHKERINA Kristina Nikolaevna – Master Student, Tver State Technical University, 22, embankment of A. Nikitin, Tver, 170026. E-mail: kshkerina@mail.ru

SIDOROV Alexander Ivanovich – Candidate of Chemical Sciences, Professor of the Department of Biotechnology, Chemistry and Standardization, Tver State Technical University, 22, embankment of A. Nikitin, Tver, 170026.

NIKOSHVILI Linda Zhanovna – Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor of the Department of Biotechnology, Chemistry and Standardization, Tver State Technical University, 22, embankment of A. Nikitin, Tver, 170026.

CITATION FOR AN ARTICLE

Shkerina K.N., Sidorov A.I., Nikoshvili L.Zh. Polyaniline as a basis for the development of magnetically separable sorbents and catalysts // Vestnik of Tver State Technical University. Series «Building. Electrical engineering and chemical technology». 2022. No. 2 (14), pp. 86–92.