

УДК 541.183

Вознюк В. І., Янишпольський В. В., Тьортих В. А.

АДСОРБЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ НАНОКОМПОЗИТІВ КРЕМНЕЗЕМ-ПОЛІАНІЛІН

У поверхневому шарі здійснено окиснювальну полімеризацію аніліну пероксодисульфатом амонію та одержано наноккомпозити кремнезем-поліанілін. Проаналізовано спектри видимої області поліаніліну та наноккомпозиту на його основі залежно від рН середовища. У статичних умовах досліджено адсорбцію композитом ряду катіонів металів.

Поліанілін розглядається як один із технологічно перспективних електропровідних полімерів для застосування в різних галузях електроніки та оптики, для одержання хімічних і біологічних сенсорів, хіральных нерухомих фаз для хроматографії, а також сорбентів для вилучення йонів металів із розчинів [1]. Однак через труднощі технологічної переробки поліаніліну виникає необхідність його одержання у високодисперсному стані. Одним із шляхів вирішення цієї проблеми є синтез наноккомпозитів поліаніліну з високодисперсними оксидами та іншими твердотільними матрицями, тобто здійснення полімеризації аніліну в поверхневому шарі.

У цій роботі досліджено синтез та властивості композитів поліаніліну з високодисперсними кремнеземами.

Матеріали та методи дослідження

Як носії використано пірогенний кремнезем - аеросил із питомою поверхнею $300 \text{ м}^2/\text{г}$ та осажденний кремнезем Z1165 ($109 \text{ м}^2/\text{г}$). Синтез поліаніліну здійснювали за рекомендаціями [2] окиснювальною полімеризацією аніліну пероксодисульфатом амонію в хлориднокислому середовищі.

Синтез композиту кремнезем-поліанілін та поліаніліну. В плоскодонну колбу об'ємом 500 мл вносили 5 г кремнезему, 200 мл 1,2 М хлоридної кислоти з 3,2 г пероксодисульфату амонію, перемішували магнітною мішалкою ММ-5 до утворення гомогенної суміші і при перемішуванні доливали 60 мл 1,2 М хлоридної кислоти з 2,48 г хлориду аніліну. Синтез тривав 24 год за кімнатної температури (25 оС) при перемішуванні. Одержану суспензію відмивали багаторазовою декальтацією з наступним центрифугуванням. Поліанілін синтезували за такою самою методикою без кремнезему.

Спектральні дослідження видимої області поліаніліну та його композитів. Методом проб визначили оптимальне розведення вихідного розчину для спектрофотометрування (в нашому випадку 1:3). До 5 мл суспензії композиту (на основі) чи поліаніліну доливали для вимірювання рН різні об'єми 0,1 М розчину КОН чи НСІ, доводили об'єм до 15 мл дистиллятом. рН розчину вимірювали йонометром ІО-20. Спектри реєстрували спектрофотометром Spescord UV-Vis. Дослідження зміни спектрів залежно від середовища проводили в межах рН від 1,5 до 12 з кроком $\approx 0,5$. Для запобігання осідання части-

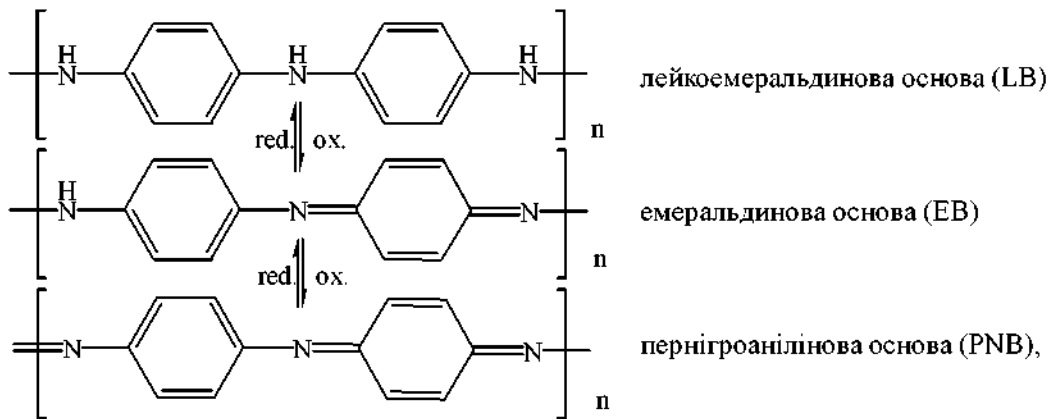
нок у колоїдних розчинах поліаніліну та його композитів перед усіма відборами і замірами проби диспергували інтенсивним механічним перемішуванням.

Дослідження адсорбційних властивостей композитів кремнезем-поліанілін. Для дослідження в статичних умовах адсорбції катіонів металів одержаними композитами в колбу Ерленмейера вносили по 20 мл аміачно-ацетатного буферного розчину солі металу концентрацією

$5 \cdot 10^{-5}$ моль/л із потрібним рН та 0,2 г адсорбенту. Через 24 год розчин відфільтрували та визначали концентрацію металу за допомогою атомно-абсорбційного спектрометру С-115 М2.

Результати та їх обговорення

Як відомо, електропровідні та спектральні властивості поліаніліну суттєво залежать від ступеня його окиснення і протонування, зокрема відрізняють:



та для кожної із наведених основ – відповідні протоновані форми [3]. Знання спектральних властивостей поліаніліну та нанокompatиту потрібні для порівняння їх кислото-основних характеристик та з'ясування можливого впливу поверхні кремнезему на властивості полімеру.

Невеликий розмір частинок аеросилу та висока стійкість одержаних водних дисперсій нанокompatиту пірогенного кремнезему з поліаніліном дають змогу проводити реєстрацію спектрів в УФ- і видимій областях (рис. 1).

Було встановлено, що протонування, депротонування, відновлення, окиснення (за винятком дії надлишку реагента, що спричиняє руйнування поліаніліну) – процеси оборотні, вони проходять досить швидко, практично за час змішування розчинів.

При синтезі за описаних вище умов і вибраних концентрацій реагентів утворюється емеральдинова основа. В спектрі EB (рис. 2) реєструється смуга з максимумом поглинання близько 670 нм, яка при протонуванні EB (утворюється

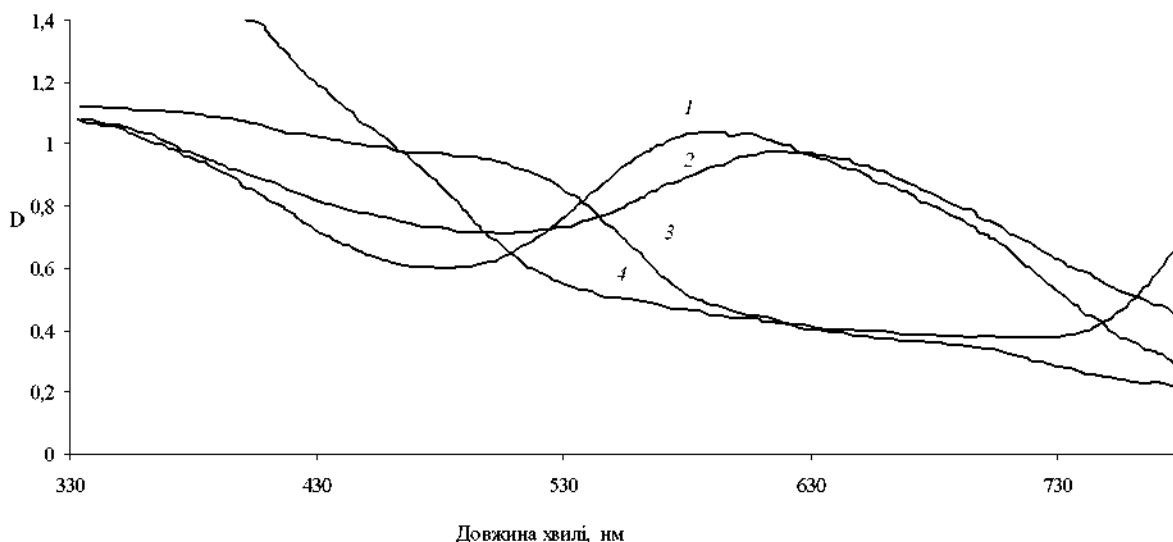


Рис. 1. Спектри видимої області нанокompatитів аеросил-поліанілін (1 – SiO₂-PNB при рН = 10; 2 – SiO₂-EB при рН = 2,2; 3 – SiO₂-LB при рН = 2,4; 4 – SiO₂-LB при рН = 10)

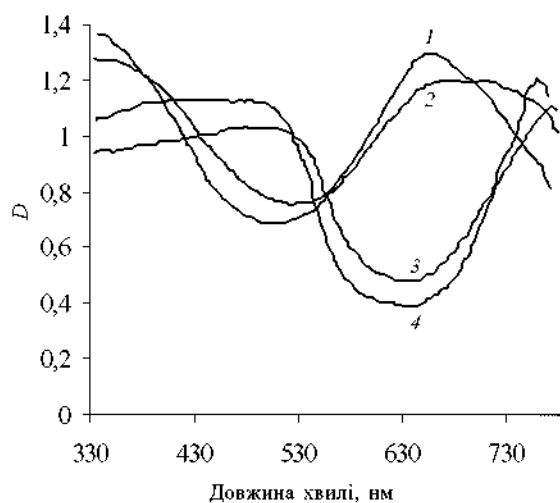


Рис. 2. Спектри поліаніліну (ЕВ) (2, 3) та композиту кремнезем-поліанілін (1, 4) при рН = 9,6 (1, 2) та рН = 2,2 (3, 4)

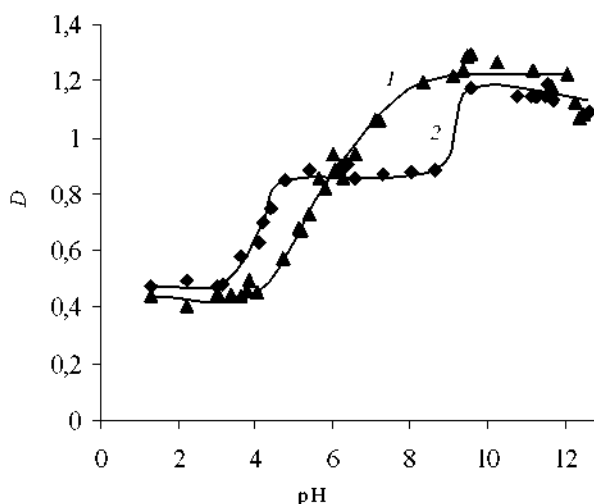


Рис. 3. Оптична густина смуги 650 нм залежно від рН для поліаніліну (ЕВ) (1) та композиту кремнезем-поліанілін (2)

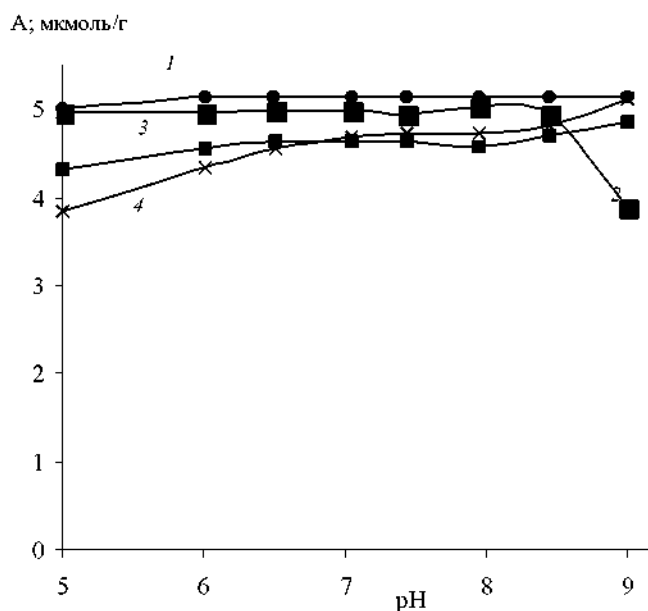


Рис. 4. Залежність сорбції катіонів металів від рН: 1 – Fe^{3+} ; 2 – Ag^+ ; 3 – Fe^{2+} ; 4 – Al^{3+}

емеральдинова сіль) зникає, а поглинання на довжинах хвилі близько 510 та 780 нм зростає. Одержані спектри дуже близькі до наведених у роботах [2, 4] для розчинів поліаніліну в N-метил-2-піролідіоні. Для спектрів нанокompозиту спостерігається незначний зсув максимумів поглинання до короткохвильової області (депротонованої форми до 650 нм, а протонованої відповідно до 500 та 765 нм).

Як видно з кривих зміни оптичної густини ЕВ залежно від рН (рис. 3), емеральдинова основа протонується за двома стадіями (два різних перегини в межах рН приблизно 3,2–4,8 та 8,6–9,6) з $\text{pK}_1 \approx 4$ і $\text{pK}_2 \approx 9$. Для ЕВ, закріпленої на по-

верхні аеросилу, помітний один перегин кривої в межах рН 4–8, що свідчить про одностадійність протонування з $\text{pK} \approx 9$. Можна припустити, що відмінності спектральних і відповідно кислотно-основних властивостей поліаніліну та кремнезем-вмісного композиту спричинено впливом функціональних груп поверхні аеросилу.

Для одержаних композитів кремнезем-поліанілін у статичних умовах досліджено адсорбцію різних металів, зокрема йонів Al^{3+} , Fe^{2+} , Ag^+ , Co^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} залежно від середовища (в діапазоні рН від 5 до 9) за однакової вихідної концентрації катіонів ($5 \cdot 10^{-5}$ моль/л) у розчині.

При порівнянні величин адсорбції різнозарядних катіонів композитом кремнезем-поліанілін (рис. 4, 5) встановлено, що тризарядні катіони вилучаються з розчину значно краще, ніж дво-зарядні, і в досліджуваному інтервалі рН та досить низькій концентрації йонів металу відбувається практично повне їх вилучення з розчину. Це вказує на можливість застосування композиту кремнезем-поліанілін для концентрування йонів деяких металів.

Для дво-зарядних катіонів характерно підвищення сорбції в ряду Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} і зменшення в ряду Zn^{2+} – Cd^{2+} , що збігається з рядом комплексоутворення Ірвінга–Вільямса. Тож можна припустити, що значну роль в адсорбції цих катіонів відіграють процеси комплексоутворення. Дійсно, йони Fe^{2+} сорбуються значно гірше порівняно з іншими дво-зарядними катіонами, оскільки для берилію реакції комплексоутворення з амініними лігандами менш характерні.

Щодо досить високих величин адсорбції Ag^+ -катіонів (рис. 4, кр. 4), то слід врахувати,

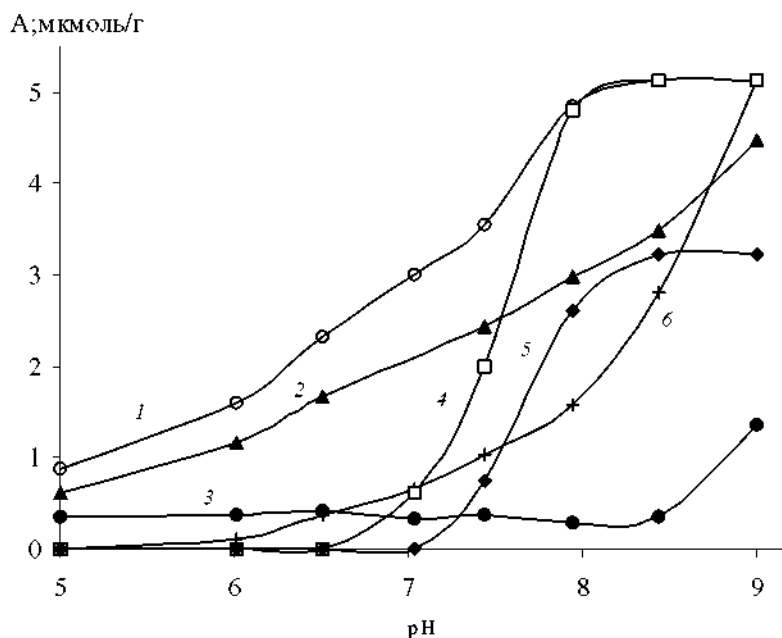


Рис. 5. Залежність сорбції катіонів металів від рН: 1 – Zn²⁺; 2 – Ni²⁺; 3 – Be²⁺; 4 – Co²⁺; 5 – Mn²⁺; 6 – Cd²⁺

що, крім комплексоутворення та електростатичних взаємодій на поверхні поліаніліну та його композицій із кремнеземом, може відбуватися ще й окисно-відновний процес [5], тобто відновлення до металічного срібла.

Висновки

Одержані експериментальні дані свідчать про вплив поверхні кремнезему на кислотно-основні

1. Юрченко О. Ю., Орлов А. В., Воронина З. Д., Карпичева Г. П. Композиционный материал на основе полианилина как эффективный гетерогенный сорбент // Тезисы докл. Украинско-Российского симп. по высокомолекулярным соединениям. – Донецк, 2001. – С. 23.
2. Jang S. N., Han M. G., Im S. S. Preparation and characterization of conductive polyaniline/silica hybrid composites prepared by sol-gel process // Synthetic Metals. – 2000. – V.110. – P. 17–23.
3. Albuquerque J. E., Mattoso L. H. C., Balogh D. T., Faria R. M., Masters J. G., MacDiarmid A. G. A simple

властивості поліаніліну. Простежується тісний взаємозв'язок та взаємообумовленість процесів окиснення-відновлення та протонування-депротонування поліаніліну. Дослідження адсорбції ряду йонів металів свідчить про можливість використання композиту кремнезем-поліанілін як

адсорбенту для концентрування та вилучення комплексоутворюючих катіонів.

method to estimate the oxidation state of polyanilines // Synthetic Metals. – 2000. – V. 113. – P. 19–22.

4. Neudeck A., Petr A., Dunsch L. Separation of the ultra-violet-visible spectra of the redox states of conducting polymers by simultaneous use of electron-spin resonance and ultraviolet-visible spectroscopy // J. Phys. Chem. – 1999. – V. 103. – P. 912–919.
5. Ma Z. H., Tan K. L., Kang E. T. Electroless plating of palladium and copper on polyaniline films // Synthetic Metals. – 2000. – V. 114. – P. 17–25.

V. Voznyuk, V. Yanishpolskii, V. Tertykh

ADSORPTION PROPERTIES OF SILICA-POLYANILINE NANOCOMPOSITES

Nanocomposites silica-polyaniline were prepared by the oxidative aniline polymerization with ammonium persulfate in the surface layer. Spectra of polyaniline and its nanocomposites in the visible wavelength region have been analyzed depending on the pH values. Adsorption of some metal cations was studied on the synthesized composites under static conditions.