

УДК 544.421.032.76 : 541.64

ВПЛИВ ІОНІВ Co^{2+} , Cu^{2+} І Zn^{2+} НА КІНЕТИКУ СИНТЕЗУ ТА МОРФОЛОГІЮ ОТРИМУВАНОВОГО ПОЛІАНІЛІНУ

А. Киця¹, Л. Базиляк¹, Д. Калін², О. Решетняк²

¹ Відділення фізико-хімії горючих копалин Інституту фізико-органічної хімії та вуглехімії ім. Л. М. Литвиненка Національної академії наук України
вул. Наукова, 3^а, 79053 Львів, Україна

² Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила та Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна
e-mail: reshetniak@franko.lviv.ua

Методом калориметрії досліджено кінетику окиснювальної поліконденсації аніліну в середовищі оцтової кислоти за наявності іонів Co^{2+} , Cu^{2+} і Zn^{2+} . Виявлено, що для кінетичних кривих процесу характерна S-подібна форма, що свідчить про автокаталітичний характер перебігу реакції. З'ясовано, що додавання до реакційної суміші іонів Co^{2+} та Cu^{2+} призводить до зростання швидкості процесу, а також зниження значення конверсії в точці початку автоприскорення, і навпаки, наявність іонів Zn^{2+} сповільнює окиснювальну поліконденсацію аніліну втричі. Методом спектроскопії в ультрафіолетовому та видимому діапазоні доведено, що прискорення реакції окиснювальної поліконденсації аніліну за наявності іонів кобальту (II) відбувається завдяки каталітичному розкладу амоній пероксодисульфату. Водночас наявні в реакційному середовищі йони Cu^{2+} не лише каталізують розклад амоній пероксодисульфату, а й утворюють π -комплекси з аніліном. Методами сканувальної електронної мікроскопії та енергодисперсійного X-променевого аналізу показана залежність морфології та елементного складу отриманих зразків поліаніліну від природи використаного металу. Визначено, що в складі поліаніліну, отриманого за наявності Cu^{2+} , є суттєва кількість міді, що може свідчити про утворення d - π комплексів у процесі поліконденсації аніліну.

Ключові слова: кінетика, поліконденсація, поліанілін, калориметрія, іони d-елементів.

Розвиток сучасних технологій, які ґрунтуються на якісно нових принципах, потребує (при створенні, наприклад, оптичних мікропроцесорів, електрохромних дисплеїв, наноструктур, органічних надпровідників та перетворювачів енергії, анти корозійних покриттів тощо) пошуку нетрадиційних матеріалів, які, з одного боку, відповідали б вимогам сучасної техніки, а з іншого, – були б доступними за собівартістю [1–3]. Такими матеріалами можуть бути функціональні сполуки, отримані на основі полімерів зі спряженою системою π -електронних зв'язків, які є потенційним джерелом носіїв заряду та парамагнітних центрів [4–6]. Серед усіх найбільш відомих і широко використовуваних струмопровідних полімерів поліанілін [7] посідає особливе місце і заслуговує на особливу увагу дослідників.

Науковий інтерес до мікро- та наноструктурованого поліаніліну зумовлений його унікальними властивостями, зокрема простотою синтезу і низькою собівартістю використовуваних реагентів для його проведення, високою стабільністю за різних умов [8],

можливістю зміни його хімічних та електричних властивостей допуванням/дедопуванням [9], а також широким спектром галузей його використання як основного матеріалу чи додатків до мікро- і наноматеріалів різного призначення [10]. У літературі досить детально описано вплив різноманітних чинників (кислотність середовища [6], природа каталізатора [11] та розчинника [12]) як на кінетику перебігу реакції поліконденсації аніліну, так і на розмір та форму отриманого продукту, а також з'ясовано автокаталітичну природу такого процесу [13–15]. Водночас вплив іонів перехідних металів на процес окиснювальної поліконденсації аніліну вивчений недостатньо. Такі йони можуть відігравати роль комплексоутворювача і, отже, впливати на фізико-хімічні властивості отриманого полімеру. Тому нами досліджено вплив іонів окремих *d*-елементів (Co^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+}) на кінетику окиснювальної поліконденсації аніліну, а також розмір і форму отримуваних полімерних глобул.

Характеристика вихідних речовин. Для синтезу поліаніліну за методом окиснювальної поліконденсації використовували анілін (ч., *Sfera Сім*), який додатково переганяли під вакуумом; окисником слугував пероксодисульфат амонію (*Merck*, $\geq 98,0\%$), а для створення кислого середовища застосовували льодяну ацетатну кислоту (ГОСТ 61–75). Для вивчення впливу природи йонів перехідних металів на кінетичні особливості окиснювальної поліконденсації аніліну використано солі металів *d*-елементів $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (*Merck*, $\geq 98,0\%$).

Методика проведення кінетичних експериментальних досліджень. Кінетику окиснювальної поліконденсації аніліну досліджували методом калориметрії [16], використовуючи калориметр, який складався з посудини Дьюара, поміщеної в термостат та обладнаної термометром і магнітною мішалкою. Під час перебігу реакції фіксували зміну температури реакційної суміші в часі і за знайденою константою приладу розраховували конверсію реакції.

Дослідження морфології та складу синтезованого поліаніліну. Морфологію та елементний склад синтезованих зразків поліаніліну досліджували за допомогою електронної мікроскопії, використовуючи сканувальний електронний мікроскоп EVO–40XVP (*Carl Zeiss, Німеччина*, прискорювальна напруга – 0,2–30 кВ, кратність збільшення – 7–1 000 000 разів, матеріал катода – вольфрам) із системою енергодисперсійного X-променевого мікроаналізу INCA Energy 350 (з опцією кількісного аналізу елементів у діапазоні від бору до плутонію).

Для з'ясування впливу йонів перехідних металів на кінетику поліконденсації поліаніліну проводили спектрофотометричні дослідження, використовуючи однопроменевий спектрофотометр УФ-видимого діапазону Uv–mini–1240 (*Shimadzu Corp., Kyoto, Japan*, досліджуваний діапазон – 300–1 100 нм) та кварцову кювету з довжиною оптичного шляху $l = 1,0$ см).

Особливості окиснювальної поліконденсації аніліну за наявності іонів Co^{2+} , Cu^{2+} і Zn^{2+} . Кінетику поліконденсації аніліну (0,2 моль/л) досліджено за наявності 0,6 моль/л оцтової кислоти та 0,1 моль/л іонів металів Co^{2+} , Cu^{2+} і Zn^{2+} . Вміст пероксодисульфату амонію складав 0,3 моль/л. З'ясовано, що в усіх випадках кінетичні криві окиснювальної поліконденсації аніліну є *S*-подібними, тобто реакція відбувається зі значним автокаталітичним ефектом (рис. 1). Ймовірно, на першій стадії процесу формуються розчинні у воді низькомолекулярні олігомери аніліну; зі збільшенням молекулярної маси полімеру його розчинність зменшується, що призводить до виділення нової фази і, відповідно, утворення нового реакційного середовища – міжфазового шару, реакція в якому відбувається автокаталітично [13–15].

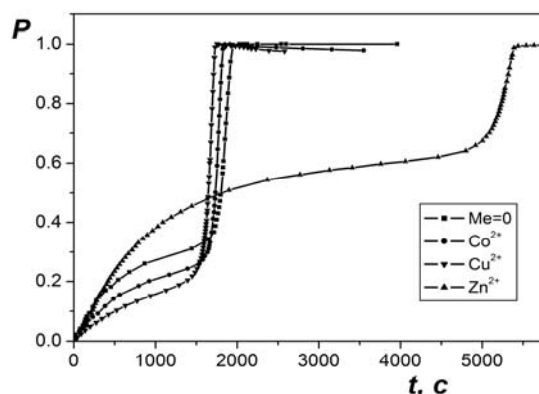


Рис. 1. Кінетичні криві поліконденсації аніліну за наявності йонів перехідних металів.

Таблиця 1

Кінетичні параметри окиснювальної поліконденсації аніліну за наявності йонів d -елементів

Іон металу	t_0 , с	P_0	$(dP/dt)_{\max}$, с ⁻¹
—	1765	0,37	0,0035
Co ²⁺	1690	0,28	0,0055
Cu ²⁺	1610	0,24	0,006
Zn ²⁺	5110	0,66	0,0012

Аналіз отриманих кінетичних даних (Табл. 1) свідчить, що в результаті введення в реакційну суміш йонів Co²⁺ або Cu²⁺ зменшується тривалість індукційного періоду t_0 і значення конверсії P_0 в точці початку автоприскорення, а також зростає швидкість $(dP/dt)_{\max}$ реакції на стадії автоприскорення. Водночас додавання йонів цинку до реакційної суміші значно знижує загальну швидкість процесу поліконденсації аніліну – загальна тривалість процесу збільшується майже втричі, а також зменшується ступінь перетворення аніліну на стадії автоприскорення, тобто виділення нової фази відбувається за вищої загальної конверсії мономеру. Цей факт може свідчити про вказувати на значно вищу концентрацію олігомерних ланцюгів у реакційній суміші і, відповідно, про дещо нижчу молекулярну масу отриманого продукту.

Для вивчення впливу йонів кобальту на кінетику поліконденсації аніліну досліджено електронні спектри поглинання 0,1 моль/л розчину кобальт(II) хлориду, вихідної реакційної суміші (без окисника) та фільтрату після полімеризації. Як бачимо з рис. 2, спектри поглинання розчинів кобальту(II) хлориду та вихідної реакційної суміші практично збігаються в інтервалі довжин хвиль 400–600 нм (поглинання Co²⁺), що є свідченням відсутності утворення комплексів Co²⁺–анілін в досліджуваній системі. Водночас у спектрі фільтрату поряд зі смугою поглинання з максимумом при 370 нм, яка відповідає поглинанню лейкоемеральдинової форми поліаніліну [17], відсутня смуга поглинання Co³⁺ в інтервалі 600–700 нм. Отримані результати вказують на каталітичну дію йонів кобальту в процесі окиснювальної поліконденсації аніліну. Імовірно, реакція відбувається за такою схемою [18]:

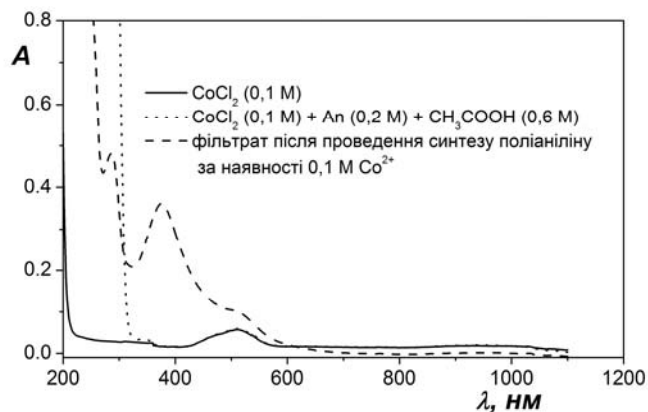
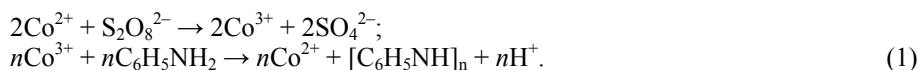


Рис. 2. Спектри поглинання розчинів кобальт(II) хлориду та фільтрату після поліконденсації аніліну.



З метою вивчення впливу йонів міді на кінетику поліконденсації аніліну досліджено електронні спектри поглинання 0,1 моль/л розчину купрум(II) сульфату за наявності оцтової кислоти (0,6 моль/л) та аніліну (0,2 моль/л). Як бачимо з рис. 3, за наявності аніліну спектр поглинання розчину купрум сульфату дещо відрізняється від спектра CuSO_4 за наявності лише оцтової кислоти. Зокрема, одночасно зі зростанням інтенсивності смуги поглинання в інтервалі 750–800 нм простежується її гіпсохромний зсув, а також з'являється нова смуга з максимумом при 380 нм. При цьому забарвлення реакційної суміші змінюється із синього на зелене, що може свідчити про утворення π -комплексу міді з аніліном [19, 20]:

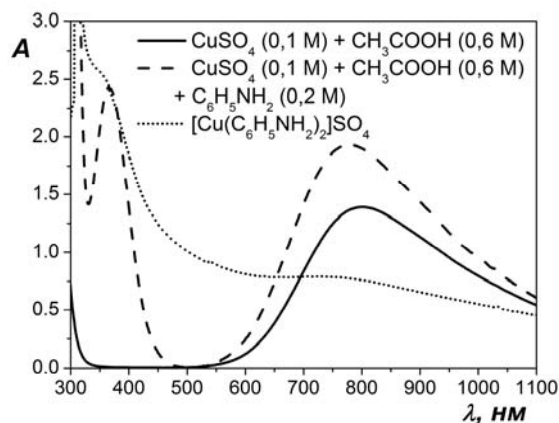
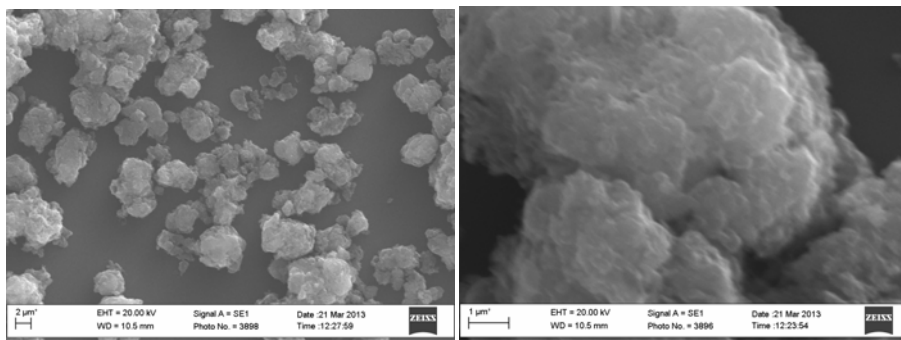


Рис. 3. Спектри поглинання розчинів купрум(II) сульфату та золю комплексу $[\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2)_2]\text{SO}_4$.

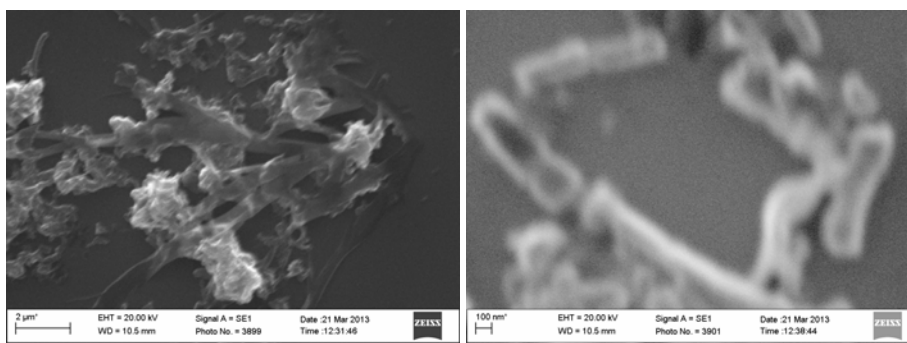
Рис. 4. Мікрофотографії частинок поліаніліну, отриманих за наявності 0,6 М CH_3COOH .

Для підтвердження перебігу комплексоутворення відповідно до реакції (2), досліджено спектр поглинання золю комплексу $[\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2)_2]\text{SO}_4$, який синтезували згідно з відомою методикою [19]. Як бачимо з рис. 3, у спектрі поглинання відповідного золю також наявне плече при 380 нм, яке можна пов'язати з $n-\pi$ переходом у комплексній сполуці. Отже, додавання до реакційної суміші йонів Cu^{2+} не лише каталізує розпад амоній пероксодисульфату відповідно до схеми [21]



але й зменшує розчинність олігомерних ланцюгів у воді завдяки можливому утворенню $d-\pi$ комплексів [22, 23] і, відповідно, знижує значення конверсії початку автоприкорення (див. табл. 1) у процесі поліконденсації аніліну.

Вплив іонів Co^{2+} , Cu^{2+} і Zn^{2+} на морфологію і склад отриманого поліаніліну. З використанням сканувальної електронної мікроскопії досліджено морфологію отриманих полімерів. Як свідчать рис. 4–7, у разі додавання до реакційного середовища йонів кобальту утворюється полімер у вигляді стрижнів з діаметром від 50 до 300 нм. Водночас наявність іонів міді призводить до формування аморфного полімеру, у структурі якого доволі складно ідентифікувати окремі фрагменти, тоді як за наявності йонів цинку формується продукт пластинчастої форми.

Рис. 5. Мікрофотографії частинок поліаніліну, отриманих за наявності 0,6 М CH_3COOH та 0,1 М CoCl_2 .

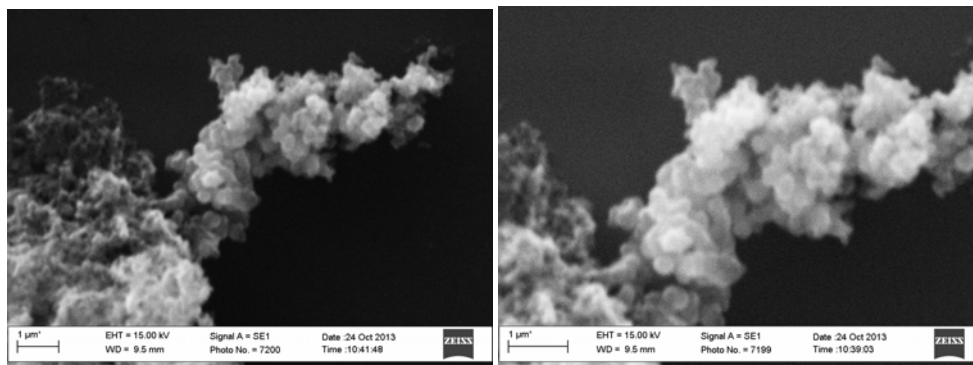


Рис. 6. Мікрофотографії частинок поліаніліну, отриманих за наявності 0,6 М CH_3COOH та 0,1 М CuSO_4 .

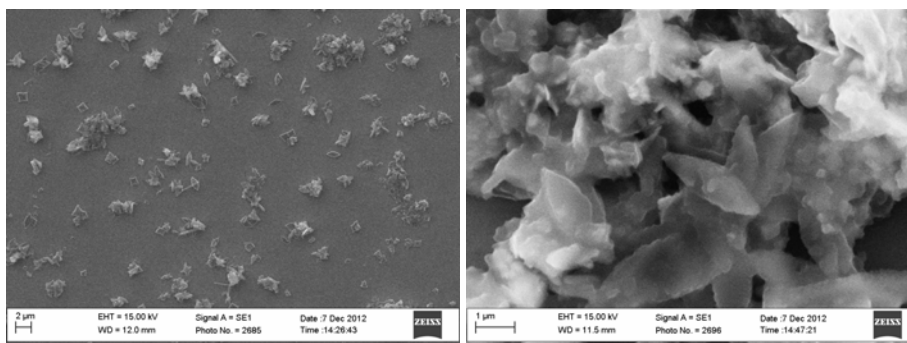


Рис. 7. Мікрофотографії частинок поліаніліну, отриманих за наявності 0,6 М CH_3COOH та 0,1 М $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$.

Результати енергодисперсійного X-променевого мікроаналізу (ЕД-спектри) отриманих зразків (рис. 8–10) узагальнено у табл. 2. Їхній аналіз свідчить, що додані до реакційної суміші іони Co^{2+} і Zn^{2+} не входять до складу синтезованого продукту, а тому виявляють лише каталітичну або інгібувальну роль (у випадку Co^{2+} та Zn^{2+} , відповідно) в процесі поліконденсації. Водночас суттєва кількість міді в отриманому

Таблиця 2

Результати елементного аналізу зразків поліаніліну, отриманих за наявності іонів d -елементів

Елемент	Вміст, %					
	поліанілін + Co^{2+}		поліанілін + Cu^{2+}		поліанілін + Zn^{2+}	
	за масою	атомний	за масою	атомний	за масою	атомний
C	84,62	88,84	77,56	84,05	80,90	86,29
O	12,95	10,21	17,10	13,91	15,15	12,13
S	2,41	0,95	4,73	1,92	3,92	1,57
Co	0,03	0,01	–	–	–	–
Cu	–	–	0,61	0,13	–	–
Zn	–	–	–	–	0,03	0,01

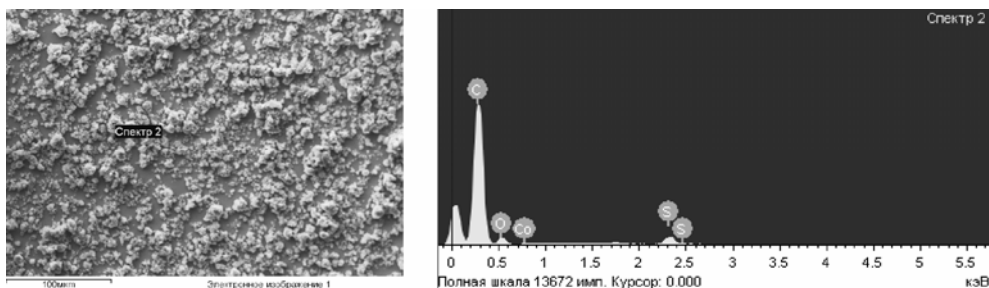


Рис. 8. Електронне зображення та ЕД–спектр поліаніліну, отриманого за наявності CoCl_2 .

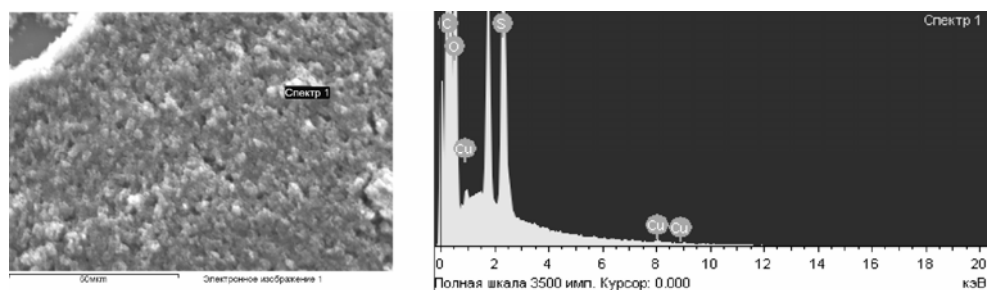


Рис. 9. Електронне зображення та ЕД–спектр поліаніліну, отриманого за наявності CuSO_4 .

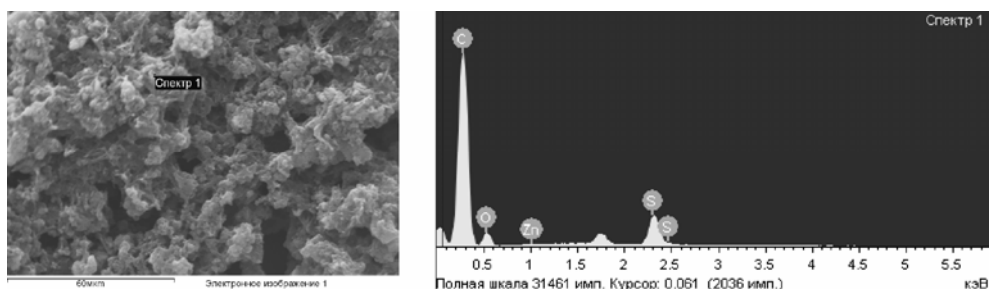


Рис. 10. Електронне зображення та ЕД–спектр поліаніліну, отриманого за наявності $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$.

поліаніліні непрямо підтверджує припущення про утворення $d-\pi$ комплексів [22, 23] під час синтезу полімеру.

Отже, на підставі отриманих результатів можна зробити висновок, що за наявності в реакційній суміші іонів перехідних металів простежуються помітні зміни в кінетиці поліконденсації аніліну. Зокрема, якщо наявність іонів кобальту та міді спричиняє підвищення швидкості реакції поліконденсації аніліну, то додавання йонів цинку майже втричі уповільнює процес, а стадія автоприскорення починається за досягнення значно вищого ступеня конверсії мономеру. Від природи катіону металу також залежить морфологія та елементний склад отриманих продуктів.

Натомість результати дослідження спектральних характеристик реакційних сумішей свідчать про принципово різний характер взаємодії реагентів. Наприклад, якщо

у випадку додавання до реакційної суміші йонів кобальту пришвидшення реакції може відбуватися завдяки каталітичній реакції (1), то йони міді не лише відіграють роль каталізатора розкладу пероксодисульфату, а й утворюють π - та d - π комплекси, пришвидшуючи формування нової фази в процесі поліконденсації аніліну. З іншого боку, вплив складу, стійкості та концентрації таких комплексів на перебіг процесу поліконденсації аніліну потребує детальнішого подальшого дослідження.

1. *Heeger A. J.* Semiconducting and metallic polymers: the fourth generation of polymeric materials // *Curr. Appl. Phys.* 2001. Vol. 1. P. 247–267.
2. *MacDiarmid A. G.* “Synthetic metals”: a novel role of organic polymers // *Curr. Appl. Phys.* 2001. Vol. 1. P. 269–279.
3. *He J., Gelling V. J., Tallman D. E., et al.* Conducting Polymers and Corrosion III. A Scanning Vibrating Electrode Study of Poly(3-octyl pyrrole) on Steel and Aluminum // *J. Electrochem. Soc.* 2000. Vol. 147 (10). P. 3667–3672.
4. *Chang K. C., Jang G. W., Peng C. W., et al.* Comparatively electrochemical studies at different operational temperatures for the effect of nanoclay platelets on the anticorrosion efficiency of DBSA-doped polyaniline/ Na^+ -MMT clay nanocomposite coatings // *Electrochim. Acta.* 2007. Vol. 52. P. 5191–5200.
5. *Stejskal J., Trchová M., Bober P., et al.* Conducting Polymers: Polyaniline // *Encyclopedia Of Polymer Science and Technology.* 2015. P. 1–44.
6. *Sapurina I. Yu., Stejskal J.* The effect of pH on the oxidative polymerization of aniline and the morphology and properties of products // *Russ. Chem. Rev.* 2010. Vol. 79 (12). P. 1123–1143.
7. *Ciric-Marjanovic G.* Recent advances in polyaniline research: Polymerization mechanisms, structural aspects, properties and applications // *Synth. Met.* 2013. Vol. 177. P. 1–47.
8. *Hobaica S. C.* Stability of polyaniline in air and acidic water // *J. Polym. Sci. B–Polym. Phys.* 2003. Vol. 41. P. 807–822.
9. *Belabed Ch., Abdi A., Benabdelghani Z., et al.* Photoelectrochemical properties of doped polyaniline: Application to hydrogen photoproduction // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2013. Vol. 38 (16). P. 6593–6599.
10. *Wang L., Lu X., Leib S., Song Y.* Graphene-based polyaniline nanocomposites: preparation, properties and applications // *J. Mater. Chem. A.* 2014. Vol. 2. P. 4491–4509.
11. *Sapurina I. Yu., Shishov M. A.* Oxidative Polymerization of Aniline: Molecular Synthesis of Polyaniline and the Formation of Supramolecular Structures // *New Polymers for Special Applications.* 2012. P. 251–312.
12. *Яцишин М., Гринда Ю., Пандяк Н.* Дослідження кінетики хімічного синтезу поліаніліну у водному та водно-спиртових розчинах // *Вісник Львів. ун-ту. Сер. хім.* 2009. Вип. 50. С. 286–293.
13. *Wei Y., Sun Y., Tang X.* Autoacceleration and kinetics of electrochemical polymerization of aniline // *J. Phys. Chem.* 1989. Vol. 93. P. 4878–4881.
14. *Tzou K., Gregory R. V.* Kinetic study of the chemical polymerization of aniline in aqueous solutions // *Synth. Met.* 1992. Vol. 47 P. 267–277.
15. *Gospodinova N., Terlemezyan L.* Conducting polymers prepared by oxidative polymerization: polyaniline // *Prog. Polym. Sci.* 1998. Vol. 23. P. 1443–1484.

16. *Fu Y., Elsenbaumer R. L.* Thermochemistry and kinetics of chemical polymerization of aniline determined by solution calorimetry // *Chem. Mater.* 1994. Vol. 6. P. 671–677.
17. *Wessling B.* Dispersion as the link between basic research and commercial applications of conductive polymers (polyaniline) // *Synth Met.* 1998. Vol. 93. P. 143–154.
18. *Thompson R. C.* Catalytic decomposition of peroxydisulfate in aqueous perchloric acid by the dual catalysts Ag^+ and $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ and by Co^{2+} // *Inorg. Chem.* 1981. Vol. 20. P. 1005–1010.
19. АС 819107 СССР, кл. С 07 F 1/08 Способ получения медно–анилинового комплексного соединения / Першин М. Н., Масленникова И. С. заявл. 09.11.78; опубл. 07.04.81.
20. *Михалічко О. Б., Щербина О. М., Михалічко Б. М., Лавренюк О. І.* Квантово–хімічне моделювання кількісних параметрів пожежовибухонебезпеки аніліну у зв'язаному з купрум (II) хлоридом стані // *Пожежна безпека.* 2013. № 23. С. 116–120.
21. *Xu X., Ye Q., Tang T., Wang D.* Hg^0 oxidative absorption by $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ solution catalyzed by Ag^+ and Cu^{2+} // *J. Hazard. Mater.* 2008. Vol. 158. P. 410–416.
22. *Moriuchi T., Hirao T.* Design and redox function of conjugated complexes with polyanilines or quinonediimines // *Acc. Chem. Res.* 2012. Vol. 45 (3). P. 347–360.
23. *Amaya T., Saio D., Hirao T.* Template synthesis of polyaniline / Pd nanoparticle and its catalytic application // *Tetrahedron Lett.* 2007. Vol. 48. P. 2729–2732.

THE INFLUENCE OF Co^{2+} , Cu^{2+} AND Zn^{2+} IONS ON KINETICS OF SYNTHESIS AND MORPHOLOGY OF OBTAINED POLYANILINE

A. Kytsya¹, L. Bazylyak¹, D. Kalin², O. Reshetnyak²

¹*Department of Physical Chemistry of Fossil Fuels
Institute of Physical Organic Chemistry and Coal Chemistry
named after L. M. Lytvynenko National Academy of Sciences of Ukraine,
Naukova Str., 3^a, 79053 Lviv, Ukraine*

²*Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla & Mefodia Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine
e-mail: reshetniak@franko.lviv.ua*

With the use of calorimetry method the kinetics of oxidative polycondensation of aniline in the presence of ions Co^{2+} , Cu^{2+} and Zn^{2+} has been studied in the medium of acetic acid. It was revealed that the all kinetic curves are characterized by S-shaped form of the process indicating the autocatalytic nature of the reaction proceeding. It was established that the addition to the reaction mixture of Co^{2+} and Cu^{2+} ions leads to an increase of the process rate, and to the reduce of the conversion value in the start point of autoacceleration, and conversely, the presence of Zn^{2+} ions slows down the oxidative polycondensation of aniline tripled. By the method of spectroscopy in the UV/visible range it was shown that the acceleration of the oxidation reaction of polycondensation of aniline in the presence of cobalt ions (II) can occur due to catalytic decomposition of ammonium peroxydisulfate. At the same

time, available in the reaction medium Cu^{2+} ions not only catalyze the decomposition of ammonium peroxydisulfate but form the π -complexes with aniline. The dependence of morphology and elemental composition of the obtained products of polyaniline on the nature of used metal was shown by means of scanning electron microscopy and energy dispersive analysis. It was determined that in the composition of polyaniline obtained in the presence of Cu^{2+} , available significant amounts of copper, which may indicate the formation of d - π complexes during the aniline polycondensation.

Key words: kinetics, polycondensation, polyaniline, calorimetry, ions of d-elements.

Стаття надійшла до редколегії 02.11.2015
Прийнята до друку 12.01.2016