

УДК 541.64; 547.551.1

DOI: 10.33184/bulletin-bsu-2021.3.12

**СИНТЕЗ НОВОГО КОМПОЗИТА НА ОСНОВЕ ПОЛИАНИЛИНА****© Т. Т. Садыков\*, А. Н. Андриянова, А. Г. Мустафин,  
И. Б. Абдрахманов***Башкирский государственный университет  
Россия, Республика Башкортостан, 450076 г. Уфа, Заки Валиди, 32.*

Тел.: +7 (347) 272 63 70.

\*Email: gttima@mail.ru

*Одним из перспективных направлений в области создания новых композиционных материалов является разработка синтеза композитов на основе электропроводящего полианилина. В настоящей работе был проведен синтез полианилина в присутствии частиц наноразмерной серы. Структуру полученных образцов изучали с помощью методов оптической спектроскопии (ИК-, УФ-спектроскопия) и элементного анализа. Было установлено, что применение наноразмерной серы в реакции окислительной полимеризации анилина не приводит к существенному изменению характерной структуры полимера. Предполагается, что получение данных композитов позволит решить некоторые проблемы литий-серных аккумуляторов, обусловленных природой серы.*

**Ключевые слова:** электропроводящий полимер, полианилин, сера, синтез.

**Введение**

В настоящее время существует значительный интерес к разработке, получению и исследованию многофункциональных нанокompозитов на основе электропроводящих полимеров с различными изолирующими, полупроводниковыми или проводящими веществами, которые сочетают в себе свойства всех компонентов и могут быть использованы для различных высокотехнологичных приложений. Полианилин (ПАНИ) является одним из перспективных кандидатов из семейства сопряженных полимеров благодаря своим электрическим, электрохимическим и оптическим свойствам, а также обладающим превосходной стабильностью в окружающей среде. Помимо этого, полимер нетоксичен, устойчив к агрессивным химическим средам, имеет высокую термическую стабильность и невысокую стоимость. Благодаря уникальному комплексу свойств ПАНИ стал первым среди электропроводящих полимеров, использованных на практике в качестве электродных материалов для аккумуляторов, конденсаторов, в качестве ингибитора коррозии и чувствительного материала в датчиках [1].

ПАНИ за счет своих полупроводниковых свойств, отличающих его от большинства известных полимеров, которые при нормальных условиях представляют собой диэлектрики, является идеальным кандидатом в качестве проводящего полимера для покрытия, а также благодаря его особым преимуществам, включающим пористую структуру, электронную проводимость и нерастворимость в органических электролитах [2–4]. Поэтому все больше работ посвящено синтезу ПАНИ с различными практически значимыми компонентами, такими как металлы [5], оксиды металлов [6–7], углеродные материалы (нанотрубки [8], листы графена [9–10], фуллерен [11]), сера [12–13]. Введение различных добавок в полимерную структуру

ПАНИ способствует улучшению физико-химических свойств получаемого материала и расширяет возможности его практического применения.

Одним из перспективных направлений в области создания новых композитов является получение материалов на основе ПАНИ и частиц коллоидной серы [13]. Основной причиной востребованности такого композиционного материала является возможность его применения в литий-серных аккумуляторах. Электропроводящая полимерная матрица может также действовать как распределительный или абсорбирующий агент для улучшения электрохимических характеристик серного катода, заменяя дорогие углеродные материалы. Стоит отметить, что нанесение ПАНИ и его производных на поверхность частиц серы посредством химической окислительной полимеризации является перспективным способом получения композитов с улучшенными электрохимическими характеристиками за счет образования плотной полимерной пленки и отсутствия побочных продуктов [14–15].

В связи с этим настоящая работа посвящена получению композиционного материала на основе электропроводящего ПАНИ и частиц серы, а также изучению его основных физико-химических характеристик.

**Экспериментальная часть****Материалы**

Анилин (ЧДА), соляная кислота, порошок наноразмерной серы, водный раствор полисульфида кальция, персульфат аммония (ПСА) и другие реактивы использовались без предварительной очистки.

**Синтез полимеров****1.1. Синтез полианилина (P1).**

Предварительно приготовили растворы 1 мл анилина в 50 мл 0.2 М HCl и 2.28 г персульфата аммония в 50 мл 0.2 М HCl. Затем медленно, при

комнатной температуре, приливали раствор персульфата аммония к раствору анилина при непрерывном перемешивании. Реакция протекала при комнатной температуре в течение 24 ч и постоянном перемешивании. Побочные продукты реакции удаляли путем многократного промывания осадка раствором 0.2 М HCl. Затем отфильтрованный полимер сушили в течение 3 ч при температуре 40 °С [16].

1.2. Синтез полианилина в присутствии наноразмерной серы (**PS**).

Аналогично способу синтеза образца **P1**, готовили растворы анилина и персульфата аммония в соляной кислоте. К солянокислому раствору анилина при постоянном перемешивании добавляли порошок наноразмерной серы, полученной по известной методике [17–18]. После к раствору медленно, при комнатной температуре, приливали раствор персульфата аммония. Реакция протекала в течение

24 ч при непрерывном перемешивании. Обработка продукта проводилась аналогично образцу **P1**.

1.3. Синтез полианилина в присутствии полисульфида кальция (**PCaS**).

Аналогично способу синтеза образца **P1**, готовили растворы анилина и персульфата аммония в соляной кислоте. Затем к солянокислому раствору анилина при постоянном перемешивании добавляли раствор полисульфида кальция [18]. В результате наблюдалось помутнение раствора с образованием частиц серы. Спустя 10 мин к данной смеси медленно приливали раствор персульфата аммония. Реакция протекала в течение 24 ч при непрерывном перемешивании. Обработка продукта проводилась аналогично образцу **P1**.

Условия синтеза образцов представлены в табл. 1.

Таблица 1

Условия синтеза образцов

Образец	Анилин, моль	Персульфат аммония, моль	Раствор CaS <sub>4</sub> , моль	Порошок S <sub>8</sub> , моль
P1	0.02	0.02	-	-
PCaS	0.02	0.02	0.006	-
PS	0.02	0.02	-	0.002

Таблица 2

Основные типы колебаний в ИК-спектрах ПАНИ и синтезированных образцов

Образец	Волновое число, см <sup>-1</sup>					
	$\delta_{C-H}$	B-NH <sup>+</sup> -Q	$\nu_{C-N}$	$\nu_{C-N}^+$	N-B-N	N=Q=N
P1	821	1145	1305	1247	1490	1582
PCaS	821	1144	1303	1246	1495	1571
PS	818	1140	1301	1247	1497	1578

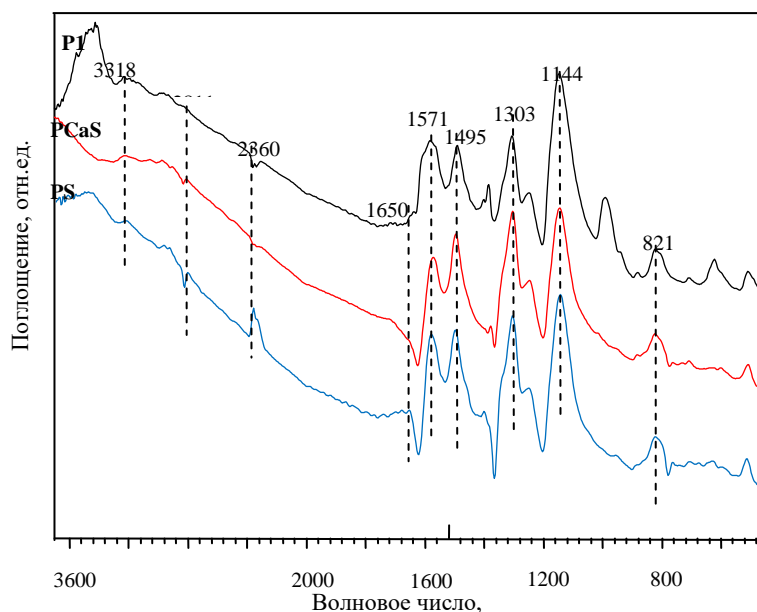


Рис.1. ИК-спектры ПАНИ (**P1**), а также синтезированных композитов на основе ПАНИ и частиц серы (**PCaS** и **PS**).

Таблица 3

Характерные полосы поглощения эмеральдиновой формы ПАНИ [19]

Положение полосы поглощения, нм	Отнесение
~283	электронные переходы бензоидных и хиноидных колец
~330	$\pi$ - $\pi^*$ электронные переходы бензольного кольца
~420–460	характерные низковолновые полосы обусловлены допированным состоянием полимера, т.е. его форме эмеральдиновой соли
~650	$n$ - $\pi^*$ электронные переходы в хиноидном фрагменте полимера

### Оборудование

Регистрация спектров УФ проводилась в диапазоне длин волн от 190 до 900 нм на спектрофотометре Shimadzu 2600 в растворе ДМСО. Инфракрасные (ИК) спектры образцов были получены с использованием ИК Фурье-спектрометра IR-Prestige-21 Shimadzu. Спектры поглощения образцов были получены путем прессования тонкой таблетки KBr, содержащей образцы.

### Результаты и обсуждение

#### ИК-спектроскопия

На рис. 1 представлены ИК-спектры синтезированных образцов. Все спектры характеризуются практически одинаковым набором полос поглощения (табл. 2.) Полосы при  $594$  и  $821$   $\text{см}^{-1}$  соответствуют деформационным колебаниям связи C–H, характерные для пара-замещенного ароматического кольца. Для всех образцов наблюдаются полосы при  $1495$  и  $1571$   $\text{см}^{-1}$ , которые соответствуют колебаниям бензоидного и хиноидного фрагментов полимерной цепи соответственно. Наличие данных полос свидетельствует о частичном окислении полимера, т.к. полностью окисленное состояние характеризуется наличием только хиноидных фрагментов. Сигнал при  $1144$   $\text{см}^{-1}$  относится к колебаниям фрагмента B–NH<sup>+</sup>–Q. Полоса поглощения при  $1303$   $\text{см}^{-1}$  относится с колебаниями связи C–N. Сигнал с меньшей интенсивностью при  $1246$   $\text{см}^{-1}$  может быть связан с наличием связи C–N<sup>+</sup> в допированной форме полимера.

#### УФ-спектроскопия

Результаты УФ-спектроскопии представлены на рис. 2. Известно, что спектры поглощения ПАНИ в УФ-видимой области обычно зависят от степени сопряжения, уровня допирования и природы растворителя. Как видно из рис. 2, для всех синтезированных образцов наблюдаются характерные полосы поглощения незамещенного ПАНИ в области 283 нм, 330 нм, что соответствует электронным переходам бензоидных и хиноидных колец. Наличие хиноидных фрагментов в молекулярной цепи приводит к коротковолновому сдвигу  $\pi$ - $\pi^*$

электронных переходов ароматического кольца в область 330 нм и появлением широкой полосы поглощения в области 650 нм, характерной для  $n$ - $\pi^*$  электронных переходов в хиноидном фрагменте полимера. Характерные максимумы поглощения в области 420–460 нм обусловлены допированным состоянием полимера, т.е. его форме эмеральдиновой соли. Основные характерные полосы поглощения, свойственные эмеральдиновой форме ПАНИ, представлены в табл. 3.

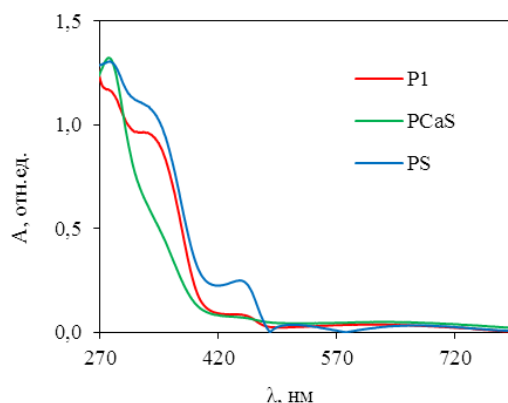


Рис.2. УФ-спектры синтезированных образцов.

#### Элементный анализ

Для исследования содержания серы в образцах был проведен элементный анализ ПАНИ (P1), а также композитов на основе полианилина и частиц серы (PCaS и PS), данные которого представлены в табл. 4. Эти данные подтверждают наличие серы в структуре композитов.

Таблица 4

Данные элементного анализа

Образец	C (%)	N (%)	H (%)	Cl (%)	S (%)
P1	55.13	11.13	3.52	10.41	2.79
PCaS	45.93	9.60	3.30	7.89	12.39
PS	40.68	8.88	3.13	7.98	22.06

### Вывод

Таким образом, в настоящей работе был проведён синтез ПАНИ с использованием частиц серы. С помощью ИК-, УФ-видимых спектральных методов и элементного анализа было установлено, что применение наноразмерной серы в реакции полимеризации анилина не приводит к существенному изменению структуры полимера. Предполагается, что получение таких композитов позволит решить некоторые проблемы литий-серных аккумуляторов, обусловленных природой серы.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта №20-33-90316/20.*

### ЛИТЕРАТУРА

- Sapurina I. Oxidative polymerization of aniline: Polyaniline molecular synthesis and the formation of supramolecular structures. / I. Sapurina, M. Shishov // *New polymers for special applications* Edited by A. S. Gomes INTECH. 2012. Vol. 9. Pp. 251–312.
- L. Li, G. Ruan, Z. Peng, Y. Yang, H. Fei, A. R. O. Raji, E. L. G. Samuel, J. M. Tour Enhanced cycling stability of lithium sulfur batteries using sulfur–polyaniline–graphene nanoribbon composite cathodes // *ACS applied materials & interfaces*. 2014. Vol. 6. No. 17. Pp. 15033–15039.
- Zhao X., Kim J. K., Ahn H. J., Cho K. K., Ahn J. H. A ternary sulfur/polyaniline/carbon composite as cathode material for lithium sulfur batteries // *Electrochimica Acta*. 2013. Vol. 109. Pp. 145–152.
- Biglova Y., Salikhov R., Abdrakhmanov I., Salikhov T., Safargalin I., Mustafin A. *Phys. Solid State*. 2017. Vol. 59. No. 6. Pp. 1253–1259.
- Tamboli M. S., Kulkarni M. V., Patil R. H., Gade W. N., Navale S. C., Kale B. B. Nanowires of silver–polyaniline nanocomposite synthesized via in situ polymerization and its novel functionality as an antibacterial agent // *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. 2012. Vol. 92. Pp. 35–41.
- Tai H., Jiang Y., Xie G., Yu J. Preparation, characterization and comparative NH<sub>3</sub>-sensing characteristic studies of PANI/inorganic oxides nanocomposite thin films // *Journal of Materials Science & Technology*. 2010. Vol. 26. No. 7. Pp. 605–613.
- Liu P., Liu W., Xue Q. In situ chemical oxidative graft polymerization of aniline from silica nanoparticles // *Materials chemistry and physics*. 2004. Vol. 87. No. 1. Pp. 109–113.
- He J., He Y., Fan Y., Zhang B., Du Y., Wang J., Xu P. Conjugated polymer-mediated synthesis of nitrogen-doped carbon nanoribbons for oxygen reduction reaction // *Carbon*. 2017. Vol. 124. Pp. 630–636.
- Chang C. H., Huang T. C., Peng C. W., Yeh T. C., Lu H. I., Hung W. I., Weng C. J., Yang T. I., Yeh J. M. Novel anticorrosion coatings prepared from polyaniline/graphene composites // *Carbon*. 2012. Vol. 50. No. 14. Pp. 5044–5051.
- Wei P., Fan M., Chen H., Yang X., Wu H., Chen J., Li T., Zeng L., Zou Y. High-capacity graphene/sulfur/polyaniline ternary composite cathodes with stable cycling performance // *Electrochimica Acta*. 2015. Vol. 174. Pp. 963–969.
- Sapurina I. Y., Stejskal J., Trchová M., Hlavatá D., Biryulin Y. F. Organic nanocolloidal polyaniline dispersions containing fullerene // *Fullerenes, Nanotubes, and Carbon Nanostructures*. 2006. Vol. 14. No. 2–3. Pp. 447–455.
- Zhou W., Yu Y., Chen H., DiSalvo F. J., Abruña H. D. Yolk-shell structure of polyaniline-coated sulfur for lithium–sulfur batteries // *Journal of the American chemical society*. 2013. Vol. 135. No. 44. Pp. 16736–16743.
- Li W., Zhang Q., Zheng G., Seh Z. W., Yao H., Cui Y. Understanding the role of different conductive polymers in improving the nanostructured sulfur cathode performance // *Nano letters*. 2013. Vol. 13. No. 11. Pp. 5534–5540.
- An Y., Wei P., Fan M., Chen D., Chen H., Ju Q., Tian G., Shu K. Dual-shell hollow polyaniline/sulfur-core/polyaniline composites improving the capacity and cycle performance of lithium–sulfur batteries // *Applied Surface Science*. 2016. Vol. 375. Pp. 215–222.
- Ma G., Wen Z., Wang Q., Shen C., Jin J., Wu X. Enhanced cycle performance of a Li–S battery based on a protected lithium anode // *Journal of Materials Chemistry A*. 2014. Vol. 2. No. 45. Pp. 19355–19359.
- Andriianova A., Shigapova A., Biglova Y., Salikhov R., Abdrakhmanov I., Mustafin A. Synthesis and Physicochemical Properties of (Co) polymers of 2-[(2 E)-1-methyl-2-buten-1-yl] aniline and Aniline // *Chinese Journal of Polymer Science*. 2019. Vol. 37. No. 8. Pp. 774–782.
- Мустафин А. Г., Садыков Т. Т., Андриянова А. Н., Биглова Ю. Н., Массалимов И. А., Ахметшин Б. С., Абдрахманов И. Б. Способ получения электропроводящего композита на основе полианилина и наноразмерной серы. Заявка на патент РФ №2020143286, от 25.12.2020.
- Массалимов И. А., Мустафин А. Г., Шангареева А. Р., Хусаинов А. Н. Способ получения коллоидной наноразмерной серы. Патент РФ №2456231 от 20.07.12.
- Омельченко О. Д. Полимеризация анилина в присутствии полимерных сульфокислот: влияние конформации полисульфокислоты на свойства комплексов полианилина: дис. ... канд. хим. наук. М. 2014. 137 с.

*Поступила в редакцию 11.05.2021 г.*

DOI: 10.33184/bulletin-bsu-2021.3.12

**SYNTHESIS OF A NEW COMPOSITE BASED ON POLYANILINE**© **T. T. Sadykov\***, **A. N. Andrianova**, **A. G. Mustafin**, **I. B. Abdrakhmanov***Bashkir State University  
32 Zaki Validi Street, 450076 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia.**Phone: +7 (347) 272 63 70.**\*Email: gttima@mail.ru*

In this work, the authors describe the oxidative polymerization of aniline under the action of ammonium persulfate in the presence of sulfur particles obtained by different methods. It is known from literature that polyaniline (PANI) is one of the promising candidates from the family of conjugated polymers due to its electrical, electrochemical and optical properties, as well as due to its excellent stability in the environment. In addition, many works are devoted to the synthesis of PANI with various practically significant components. In this regard, in this work, a composite material based on electrically conductive PANI and sulfur particles was obtained, and its main physicochemical characteristics were studied. The main reason for the demand for such a composite material is the possibility of its use in lithium-sulfur batteries, which can prevent some of the problems associated with the use of a sulfur cathode, such as the electrically insulating nature of sulfur, the volumetric expansion of sulfur and the solubility of polysulfide particles. With the use of IR, UV-visible spectral methods and elemental analysis, it was found that application of nanosized sulfur in the polymerization of aniline does not lead to a significant change in the structure of the polymer. It is assumed that the production of such composites will solve some of the problems of lithium-sulfur batteries caused by the nature of sulfur.

**Keywords:** electrically conductive polymer, polyaniline, sulfur, synthesis.Published in Russian. Do not hesitate to contact us at [bulletin\\_bsu@mail.ru](mailto:bulletin_bsu@mail.ru) if you need translation of the article.**REFERENCES**

1. Sapurina I. New polymers for special applications Edited by A. S. Gomes INTECH. 2012. Vol. 9. Pp. 251–312.
2. L. Li, G. Ruan, Z. Peng, Y. Yang, H. Fei, A. R. O. Raji, E. L. G. Samuel, J. M. ACS applied materials & interfaces. 2014. Vol. 6. No. 17. Pp. 15033–15039.
3. Zhao X., Kim J. K., Ahn H. J., Cho K. K., Ahn J. H. Electrochimica Acta. 2013. Vol. 109. Pp. 145–152.
4. Biglova Y., Salikhov R., Abdrakhmanov I., Salikhov T., Safargalin I., Mustafin A. Phys. Solid State. 2017. Vol. 59. No. 6. Pp. 1253–1259.
5. Tamboli M. S., Kulkarni M. V., Patil R. H., Gade W. N., Navale S. C., Kale B. B. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces. 2012. Vol. 92. Pp. 35–41.
6. Tai H., Jiang Y., Xie G., Yu J. Journal of Materials Science & Technology. 2010. Vol. 26. No. 7. Pp. 605–613.
7. Liu P., Liu W., Xue Q. Materials chemistry and physics. 2004. Vol. 87. No. 1. Pp. 109–113.
8. He J., He Y., Fan Y., Zhang B., Du Y., Wang J., Xu P. Carbon. 2017. Vol. 124. Pp. 630–636.
9. Chang C. H., Huang T. C., Peng C. W., Yeh T. C., Lu H. I., Hung W. I., Weng C. J., Yang T. I., Yeh J. M. Carbon. 2012. Vol. 50. No. 14. Pp. 5044–5051.
10. Wei P., Fan M., Chen H., Yang X., Wu H., Chen J., Li T., Zeng L., Zou Y. Electrochimica Acta. 2015. Vol. 174. Pp. 963–969.
11. Sapurina I. Y., Stejskal J., Trchová M., Hlavatá D., Biryulin Y. F. Fullerenes, Nanotubes, and Carbon Nanostructures. 2006. Vol. 14. No. 2–3. Pp. 447–455.
12. Zhou W., Yu Y., Chen H., DiSalvo F. J., Abruña H. D. Journal of the American chemical society. 2013. Vol. 135. No. 44. Pp. 16736–16743.
13. Li W., Zhang Q., Zheng G., Seh Z. W., Yao H., Cui Y. Nano letters. 2013. Vol. 13. No. 11. Pp. 5534–5540.
14. An Y., Wei P., Fan M., Chen D., Chen H., Ju Q., Tian G., Shu K. Applied Surface Science. 2016. Vol. 375. Pp. 215–222.
15. Ma G., Wen Z., Wang Q., Shen C., Jin J., Wu X. Journal of Materials Chemistry A. 2014. Vol. 2. No. 45. Pp. 19355–19359.
16. Andrianova A., Shigapova A., Biglova Y., Salikhov R., Abdrakhmanov I., Mustafin A. Chinese Journal of Polymer Science. 2019. Vol. 37. No. 8. Pp. 774–782.
17. Mustafin A. G., Sadykov T. T., Andrianova A. N., Biglova Yu. N., Massalimov I. A., Akhmetshin B. S., Abdrakhmanov I. B. Sposob polucheniya elektroprovodyashchego kompozita na osnove polianilina i nanorazmernoj sery. Zayavka na patent RF No. 2020143286, ot 25.12.2020.
18. Massalimov I. A., Mustafin A. G., Shangareeva A. R., Khusainov A. N. Sposob polucheniya kolloidnoi nanorazmernoj sery. Patent RF No. 2456231 ot 20.07.12.
19. Omel'chenko O. D. Polimerizatsiya anilina v prisutstvii polimernykh sulfokislot: vliyanie konformatsii polikisloty na svoystva kompleksov polianilina: dis. ... kand. khim. nauk. M. 2014.

*Received 11.05.2021.*