

На правах рукописи



К у б а й с и А н н а А б д у л - Р а х м а н о в н а

**ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОТРАНСПОРТНЫХ И СТРУКТУРНЫХ
СВОЙСТВ НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПЕРФТОРИРОВАННЫХ
МЕМБРАН МФ-4СК И ПОЛИАНИЛИНА**

02.00.05 – электрохимия (химические науки)

**АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук**

**Краснодар
2006**

Работа выполнена на кафедре физической химии Кубанского государственного университета, г. Краснодар

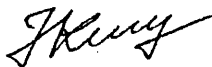
Научный руководитель:	доктор химических наук, профессор БЕРЕЗИНА Шинель Петровна
Официальные оппоненты:	доктор химических наук, профессор КОТОВ Владимир Васильевич доктор химических наук, профессор ХАМРАКУЛОВ Тимур Курбанович
Ведущая организация:	Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН

Защита диссертации состоится 27 декабря 2006 г. в 14.00 часов на заседании диссертационного совета Д.212.101.10 по защите диссертаций на соискание ученой степени доктора химических наук при Кубанском государственном университете по адресу: 350040, г. Краснодар, ул. Ставропольская, 149, ауд. 231.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Кубанского государственного университета по адресу: 350040, г. Краснодар, ул. Ставропольская, 149.

Автореферат разослан 25 ноября 2006 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
кандидат химических наук, доцент



Киселева Н.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. В последние годы интерес к наноразмерным системам различного состава растет лавинообразно в связи с их уникальными физическими и химическими свойствами, существенно отличающимися от свойств составляющих компонентов. Композиты, сочетающие свойства ионного и электронного проводника, находят широкое применение в мембранной электрохимии, топливной энергетике, полимерной микроэлектронике, биоэлектрохимии и в процессах селективного газоразделения. Фундаментальной проблемой, от которой зависит дальнейший прогресс в получении и применении нанокompозитных материалов, является установление взаимосвязи между молекулярной архитектурой и свойствами получаемых материалов. Решение этой проблемы является одним из важнейших направлений в развитии нанотехнологий.

Перфорированные ион-селективные матрицы типа Нафлон (США) и МФ-4СК (Россия) являются идеальным нанореактором для введения электрон-проводящих полимеров (полианилина, полипиррола, политиофена и др.). Анализ литературы показывает, что основное внимание исследователей сконцентрировано на получении полимерных плёнок на поверхности электродов и изучении их электрохимических и структурных свойств (работы Казаринова В.Е., Тарасевича Р.М., Алпатовой Н.М., Андреева В.Н., Жутаевой Г.В., Иванова В.Ф., Nagasubramanian G., Shigehara K., Hirai T., Orata D., Teragishi Y. и др.). Химическая полимеризация электрон-проводящих полимеров в матрице полимера-«хозяина» приводит к получению композитных плёнок в «свободном» состоянии (работы Hsu C.-H., Aldebert P., Fabrizio M., Barthelet C., Guglielmi M.). Синтез таких систем называют темплатным (Алпатова Н.М., Андреев В.Н., Neves S., Polo Fonseca C.), т.к. он протекает в малом объеме твёрдой фазы и заключается в образовании темплатной фазы другого, проводящего полимера.

Нанокompозиты, полученные методом химического темплатного синтеза полианилина в матрице мембраны Нафлон, являются объектами интенсивных исследований, благодаря высокой проводимости полианилина, химической и механической стабильности и способности быстрого и обратимого переключения между проводящим и непроводящим состоянием, что определяет широкую область их применения. В настоящее время результаты систематических исследований таких материалов практически отсутствуют; лишь ограниченное число работ посвящено одновременно исследованию транспортных и структурных свойств, а исследование композитов на основе МФ-4СК до сих пор не проводилось.

Представленные в диссертации исследования были поддержаны грантами Российского фонда фундаментальных исследований № 00-03-96568 (2003-2005), № 06-08-01424 (2006-2008), № 06-03-96675 (2006-2008) и Министерства образования РФ в области фундаментального естествознания Е 02.50.173 (2003-2004).

Целью работы было систематическое изучение условий химического темплатного синтеза композитных мембран полианилин/МФ-4СК (ПАн/МФ-4СК) в «свободном» состоянии и исследование изменения электротранспортных и структурных свойств перфторированной сульфокатионитовой мембраны МФ-4СК после введения в неё ароматических полимерных цепей полианилина.

В связи с этим были поставлены следующие задачи:

1. Разработать химический способ темплатного синтеза мембранных композитов на основе перфторированных мембран МФ-4СК (отечественного аналога мембраны Нафийон) и полианилина.
2. Изучить количественные характеристики равновесной сорбции компонентов полимеризующих растворов в базовой мембране МФ-4СК.
3. Выявить влияние условий синтеза композитов на комплекс их электротранспортных и структурных характеристик с учётом особенностей формирования и химической природы полианилина.
4. Исследовать проводящие, диффузионные и селективные свойства мембран МФ-4СК и композитов ПАн/МФ-4СК в зависимости от концентрации стандартных растворов NaCl и растворов кислот.
5. Исследовать возможность применения модельного подхода для описания электротранспортных свойств с учётом морфологии композитных мембран.

Объекты исследования. В работе были исследованы перфторированные сульфокатионитовые мембраны МФ-4СК различных партий, изготовленные в ОАО «Пластполимер» (Санкт-Петербург)¹, а также композиты на их основе с полианилином или платиной.

Научная новизна. Разработан способ получения новых композитных материалов методом автокаталитического темплатного синтеза полианилина в матрице перфторированной сульфокатионитовой мембраны МФ-4СК. Исследована кинетика этого процесса и выявлена лимитирующая стадия – накопление мономерного анилина и его самоорганизация.

Получен комплекс электротранспортных и структурных свойств композитов в зависимости от условий подготовки исходной мембраны и параметров синтеза. Впервые проведена характеристика композитных мембран в стандартных растворах NaCl и в растворах H₂SO₄.

На основе микрогетерогенной модели исходной ионообменной мембраны предложена модель строения композитных материалов ПАн/МФ-4СК, учитывающая фибриллярно-кластерную морфологию композитов и электронную проводимость полианилина.

Практическая значимость. Получен новый полимерный материал с электронно-ионной проводимостью, имеющий оптимизированный набор физико-химических характеристик для применения в топливных элементах и

¹ Образцы мембран МФ-4СК для исследования были предоставлены Тимофеевым С.В.

сенсорных устройствах. Результаты работы используются в ОАО «Пластиполимер» для модифицирования перфторированных мембран.

Разработанная методика синтеза полианилина в матрице перфторированной мембраны МФ-4СК внедрена в учебные курсы по дисциплинам специализации на кафедре физической химии Кубанского государственного университета.

Положения, выносимые на защиту:

1. Способ химического темплатного синтеза мембранных композитов на основе перфторированных мембран МФ-4СК и полианилина.
2. Количественные характеристики равновесной сорбции компонентов полимеризующих растворов в фазе мембраны, а также результаты исследования многостадийного механизма формирования полианилина, включающего процессы протонирования и самоорганизации анилина в кластерной структуре мембраны МФ-4СК при переходе к композиту ПАН/МФ-4СК.
3. Комплекс электротранспортных свойств мембран МФ-4СК и ПАН/МФ-4СК, включающий результаты сравнительного исследования их проводящих, диффузионных и селективных свойств в зависимости от концентрации растворов NaCl и H₂SO₄.
4. Фибриллярно-кластерная модель проводимости нанокомпозитных мембран, позволяющая обобщить полученные экспериментальные данные в виде системы транспортно-структурных параметров в зависимости от степени окисления полианилина.
5. Механизм переноса заряда в композитах со смешанным электронно-протонным типом проводимости на основе перфторированных мембран МФ-4СК и полианилина.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы были представлены на Международных конференциях:

53rd Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry "Electrochemistry in Molecular and Microscopic Dimension" (Düsseldorf, Germany, 2002); International Conference "Spectroelectrochemistry of conducting polymers" (Moscow, Russia, 2002); XVI European Chemistry at Interfaces Conference (Vladimir, Russia, 2003); "Перспективные полимерные композиционные материалы. Альтернативные технологии. Переработка. Применение. Экология". "Композит-2004" (Саратов, Россия, 2004); International Conference "Euromembrane-2004" (Hamburg, Germany, 2004); VIII International Frumkin Symposium "Kinetics of electrode processes" (Moscow, Russia, 2005); International Workshop on Electrochemistry of Electroactive Materials, WEEM – 2006 (Repino, Saint-Petersburg Region, Russia, 2006); International Meeting "Network Young Membranes 8" (Rende, Italy, 2006), International Conference "Euromembrane-2006" (Taormina, Italy, 2006),

а также на Всероссийских конференциях:

"Мембраны-2004" (Москва, 2004); "Физико-химические процессы в

конденсированном состоянии и на межфазных границах". "Фагран-2004", "Фагран-2006" (Воронеж, 2004, 2006), "Совершенствование технологии гальванических покрытий" (Киров, 2006) и Всероссийской конференции с международным участием «Ионный перенос в органических и неорганических мембранах» (Краснодар, 2003-2006).

Публикации. Основное содержание диссертационного исследования отражено в 35 печатных работах, 20 из которых приведены в автореферате, в том числе 5 статей и 13 тезисов докладов.

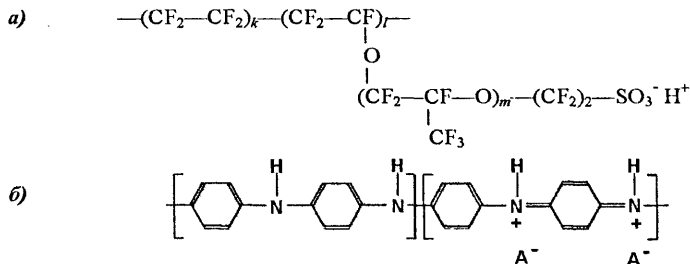
Объем и структура работы. Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав, выводов, списка обозначений и сокращений и списка цитируемой литературы. Материал диссертации изложен на 140 страницах машинописного текста, включает 62 рисунка, 14 таблиц, список литературы (210 наименований) и акты об использовании.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** дается обоснование целесообразности и актуальности выбранной темы. Сформулированы цель и задачи, показана научная новизна и практическая значимость работы.

Первая глава «Композитные материалы с электронно-ионным типом проводимости» посвящена обзору литературы по строению, свойствам и направлениям использования нанокомпозитов на основе ион-проводящей матрицы и электрон-проводящих модифицирующих добавок. Представлено современное состояние проблемы электрохимического и химического темплатного синтеза полианилина в матрице перфторированных сульфокатионитовых мембран. Кратко рассмотрены особенности синтеза анизотропных композитов с полианилином и металлокомпозитов на основе ионообменных мембран. Подробно рассмотрены свойства, механизмы переноса заряда и методы характеристики индивидуальных материалов, входящих в состав композитов. Особое внимание уделено работам, посвящённым исследованию свойств композитных мембран в «свободном» состоянии. Установлено, что исследованию одновременно транспортных и структурных свойств композитных материалов посвящено ограниченное число работ, что объясняется трудностями получения материалов с воспроизводимыми и стабильными свойствами из-за сильной их зависимости от параметров синтеза и огромным разнообразием состояний окисления полианилина на молекулярном уровне. В связи с этим в данной работе проведено систематическое исследование равновесных, структурных и электротранспортных свойств композитных мембран ПАн/МФ-4СК в «свободном» состоянии и изучение влияния параметров химического темплатного синтеза (природы и концентрации инициатора полимеризации, природы фоновой кислоты, последовательности контакта исходной мембраны с полимеризующими растворами и времени синтеза) на вышеупомянутые свойства.

Во второй главе «Объекты исследования и методики эксперимента» приведены физико-химические характеристики объектов исследования – перфторированных сульфокатионитовых мембран МФ-4СК и композитов ПАн/МФ-4СК на их основе (рис. 1). Описаны способы кондиционирования



а – перфторированная сульфокатионитовая мембрана МФ-4СК (типа Нафийон) $k = 6-10$, $l = 1$, $m = 1$;

б – полианилин в форме эмеральдина, A^- – анион фиксированной группы ---SO_3^-

Рисунок 1 – Химическая структура полимеров, входящих в состав композитов ПАн/МФ-4СК

исходных образцов гомогенных мембран и обоснован выбор метода химического темплатного синтеза композитных мембран с полианилином. Выбраны оптимальные условия и описаны варианты синтеза композитов ПАн/МФ-4СК в форме эмеральдина с воспроизводимыми свойствами. Дано описание конструкции ячейки для синтеза методами встречной и последовательной диффузии, приведены методики исследования физико-химических свойств композитов и охарактеризованы использованные в работе приборы и оборудование.

Для решения поставленных задач были выбраны следующие методы: определение статической обменной ёмкости и влагосодержания ионообменных мембран, спектроскопия в УФ и видимой области спектра, метод мембранной кондуктометрии, метод измерения диффузионной проницаемости ионообменных мембран, контактная эталонная порометрия, сканирующая электронная микроскопия.

Темплатный синтез полианилина в матрице МФ-4СК проводился в растворах мономера (анилина в H_2SO_4) и инициатора процесса полимеризации (FeCl_3 в H_2SO_4 или $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$). Таким образом, в зависимости от способа подготовки образца и времени синтеза, были получены композиты с различной интенсивностью окрашивания – от светло-голубого до изумрудно-зелёного. Увеличение времени синтеза до 24 часов и более приводило к получению непрозрачных плёнок чёрно-зелёного цвета, что свидетельствует об изменении степени окисления полимера в мембране. Темплатный синтез платины в матрице МФ-4СК проводился методом

встречной диффузии разбавленных растворов гексахлорплатиновой кислоты $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ и сульфата гидразония $\text{N}_2\text{H}_6\text{SO}_4$.

Спектральные характеристики композитных мембран ПАн/МФ-4СК исследовались с помощью фотоэлектроколориметра КФК-3. Удельная электропроводность мембран была рассчитана из электросопротивления образцов, как активная часть импеданса мембраны, измеренного контактным методом с использованием импедансметра TESLA BM-507. Исследования методом импедансной спектроскопии проводились с использованием импедансметра Z-350M.² Контроль электропроводности растворов осуществлялся с помощью моста сопротивлений Е7-13. Для исследования морфологии полученных образцов композитных мембран применялся сканирующий электронный микроскоп марки Supra 50 VP (LEO, Германия, 2003). Анализ элементного состава образцов производился с помощью системы локального рентгеноспектрального микроанализа (ЛРСМА) марки INCA Energy+ (Oxford Instruments, UK), входящей в состав электронно-микроскопического комплекса.³

Третья глава «Химический темплатный синтез композитных мембран ПАн/МФ-4СК» раскрывает особенности механизма многостадийной полимеризации анилина в матрице перфторированной мембраны. В кислой среде анилин в растворе присутствует в протонированной форме – ионов фениламмония (An^+), которые являются противоионами для сульфокатионитовой мембраны МФ-4СК. Под действием таких окислителей как хлорид железа (III) или пересульфат аммония в водном растворе кислоты в прозрачной плёнке МФ-4СК, предварительно насыщенной ионами фениламмония, образуется изумрудно-зелёный полимер – полианилин.

Результаты исследования позволяют выделить 3 стадии синтеза (рис. 2):

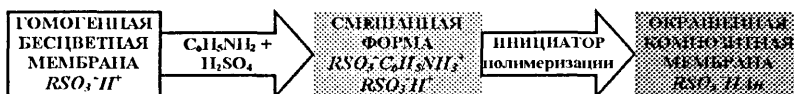


Рисунок 2 – Схема темплатного синтеза композитов ПАн/МФ-4СК

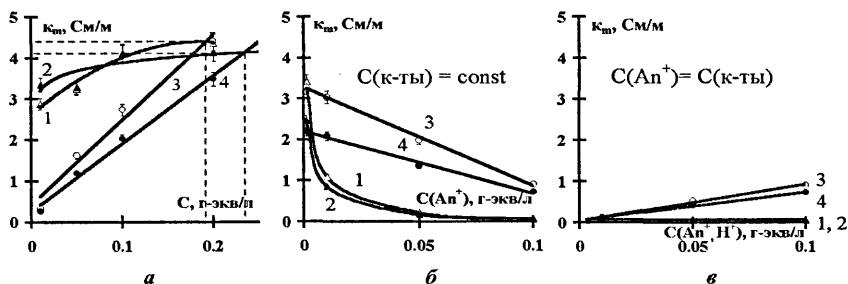
1. Сорбция противоионов фениламмония по ионообменному механизму и его самоорганизация вблизи заряженных центров перфторированной матрицы (эффект «узнавания» противоионами An^+ фиксированных ионов $-\text{SO}_3^-$) и необменная сорбция вблизи кислородных групп на боковых сегментах матрицы.
2. Иницирование полимеризации ионов фениламмония электронами редокс-систем $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ или $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SO}_4^{2-}$.

² Исследование проводилось в Институте общей и неорганической химии им. П.С. Курикова РАН

³ Исследование проводилось в Московском государственном университете им. М.В. Ломоносова

3. Собственно полимеризация ионов фениламмония с образованием цепочек полианилина в наноразмерных структурных полостях темплатной матрицы. Формирование редокс-системы полианилина в разных степенях окисления в зависимости от параметров синтеза.

Исследование сорбционных явлений в фазе мембраны, как первой стадии синтеза композитных мембран, проводилось кондуктометрическим методом. Результаты изучения установления сорбционных и ионообменных равновесий в статических условиях эксперимента приведены на рис. 3. Представленные зависимости демонстрируют эффекты образования и эволюцию протонированных форм анилина на стадии сорбции мономера. Исследованы проводящие свойства плёнок после установления равновесия в растворах с различными соотношениями анилина с кислотами HCl и H₂SO₄. В экспериментах изучено влияние фоновой кислоты на проводящие свойства при синтезе. Представлены концентрационные зависимости удельной электропроводности мембран МФ-4СК в растворах HCl и H₂SO₄ (рис. 3а), концентрационные зависимости удельной электропроводности мембран в растворах с переменной концентрацией анилина на фоне 0,1 н HCl или H₂SO₄⁴ (рис. 3б), а также в эквимольных смесях HCl или H₂SO₄ с анилином (рис. 3в). Зависимости удельной электропроводности «чистых» растворов кислот (3, 4) и мембран (1, 2) в этих растворах имеют типичный вид, при этом электропроводность растворов HCl (3) выше из-за большей степени диссоциации кислоты по сравнению с H₂SO₄ (4).



* Пунктиром обозначены значения координат точек изопроводимости

Рисунок 3 – Концентрационные зависимости удельной электропроводности мембран МФ-4СК: а – в растворах HCl (1) и H₂SO₄ (2) и равновесных растворов HCl (3) и H₂SO₄ (4); б – в растворах анилина в 0,1 н HCl (1) или H₂SO₄ (2) и равновесных растворов анилина в 0,1 н HCl (3) или H₂SO₄ (4);

в – в эквимольных смесях анилина с HCl (1) или H₂SO₄ (2) и равновесных растворов эквимольных смесей анилина с HCl (3) или H₂SO₄ (4)

⁴ Для удобства сопоставления свойств мембран в растворах HCl и H₂SO₄ концентрация равновесных растворов приводится в г-экв/л

Как видно из рис. 3б, с ростом концентрации анилина в растворах наблюдается снижение удельной электропроводности растворов смесей (3, 4). Низкие значения электропроводности гетероформ мембраны (1, 2) наблюдаются уже при малых концентрациях анилина в растворе за счёт эффекта специфической селективности перфторированной мембраны к ионам фениламмония. При этом различие между кислотами исчезает. Из рис. 3в видно, что электропроводность мембраны в форме ионов фениламмония в эквимоллярных смесях в 40-60 раз меньше электропроводности H^+ -формы. Этот эффект согласуется с данными работы [Березина, И.П., Тимофеев С.В., Ролле А.-Л., Федорович Н.В., Дюран-Видал С. // Электрохимия. – 2002. – Т.38. – №8. – С.1009], в которой приводятся аналогичные изменения проводящих характеристик после перевода мембраны Нафион-117 в тетраметиламмоний-ионную форму.

Ранее был предложен способ расчёта концентрационной константы ионного обмена в уравнении Никольского, основанный на экспериментальном нахождении координат точки изопроводимости мембран в гомо- и гетерионных формах. В этом случае можно воспользоваться выражением для константы (K):

$$K = \frac{[RSO_3^- An^+] \cdot [H^+]}{[RSO_3^- H^+] \cdot [An^+]} = \frac{1/\alpha_{An^+} - 1}{1/\beta_{An^+} - 1} \quad (1)$$

$$\alpha_{An^+} = C_{An^+} / C_0 \quad (2)$$

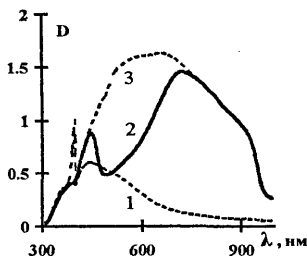
$$\beta_{An^+} = \frac{\kappa_{iso}(H^+) - \kappa_{iso}(An^+ + H^+)}{\kappa_{iso}(H^+) - \kappa_{iso}(An^+)} \quad (3)$$

где α_{An^+} , β_{An^+} – эквивалентные доли иона фениламмония в изопроводящем растворе и в мембране соответственно; $\kappa_{iso}(H^+)$, $\kappa_{iso}(An^+)$, $\kappa_{iso}(An^+ + H^+)$ – значения проводимости мембраны в точках изопроводимости для гомо-ионных форм H^+ и An^+ и гетероформ; C_{An^+} – концентрация анилина в изопроводящем растворе; C_0 – общая концентрация равновесного изопроводящего раствора.

В результате расчёта были получены следующие значения концентрационной константы Никольского в системах H^+/An^+ : 10,3 и 27,0 для растворов HCl и H_2SO_4 соответственно. Полученные различия в значениях констант указывают на то, что в растворах серной кислоты, которая имеет константу диссоциации по второй ступени, количество ионов фениламмония, вошедших в мембрану в результате ионного обмена выше, чем в случае соляной кислоты (уравнение 1). Соответственно содержание образовавшегося полианилина в такой системе после синтеза будет выше, чем при использовании раствора соляной кислоты в качестве фонового электролита. Сравнение с литературными данными по значениям констант ионообменного равновесия в системах ионит/раствор электролита показало, что полученные значения близки к таковым при сорбции крупных органических ионов высокоёмкими ионитами.

Кондуктометрический метод изучения сорбции анилина был дополнен методом радиоактивных индикаторов (МРИ). В исследованиях использовались препараты анилина, меченного изотопом «углерод 14» (^{14}C), и исследовалась кинетика сорбции и десорбции «меченого» анилина мембраной МФ-4СК на фоне серной кислоты. Показано, что уже через 60 минут устанавливается сорбционное равновесие между «меченым» ионом фениламмония и обычным. За это время обменивается около 50% «меченого» анилина. Наибольшая скорость десорбции «меченого» анилина наблюдается при контакте мембраны с раствором, содержащим обычный анилин.

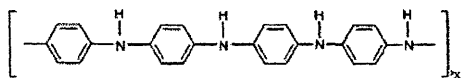
Далее в третьей главе рассмотрены эффекты влияния параметров синтеза на физико-химические свойства композитов ПАн/МФ-4СК. Чтобы исследовать влияние природы инициатора процесса полимеризации на интенсивность окрашивания плёнок композитных мембран, были сняты спектры поглощения композитов ПАн/МФ-4СК в видимой и УФ области спектра. Из рис. 4 видно, что наиболее интенсивными являются два пика, наблюдаемые в интервалах длин волн от 350 до 900 нм. Известно, что пики, отвечающие длине волны 700–800 нм в видимой области спектра, соответствуют форме эмеральдина при химической полимеризации анилина (кривая 2). Наблюдаемое смещение максимумов поглощения композитов зависит от способа иницирования реакции полимеризации анилина и связано с изменением степени окисления



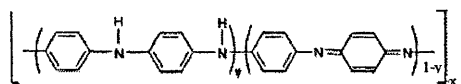
1 – УФ-иницирование;
2 – $\text{FeCl}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$; 3 – $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$

Рисунок 4 – Спектры поглощения композитных мембран ПАн/МФ-4СК в зависимости от природы инициатора полимеризации

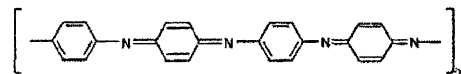
Лейкоэмеральдин ($y=1$, полностью восстановленная форма)



Основание эмеральдина ($y=0,5$)



Пернигранилин ($y=0$, полностью окисленная форма)



полианилина. При этом изменяется соотношение хинониминных и катион-радикальных фрагментов в полимере, что оказывает определяющее влияние на проводимость композита. Проводящие свойства таких композитов также сильно зависят от типа редокс-каталитической системы. Применение 0,01 М водного раствора $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ при синтезе снижает электропроводность мембран в 5–7 раз. При более высоких концентрациях раствора персульфата аммония

были получены поверхностно-модифицированные композитные мембраны с электропроводностью в 5-15 раз более низкой, чем у исходных МФ-4СК. Применение растворов FeCl_3 на фоне H_2SO_4 дает возможность получать композитные плёнки с наибольшей электропроводностью.

Результаты изучения влияния параметров синтеза на физико-химические свойства композитов позволили выбрать режим получения композитов ПАн/МФ-4СК для проведения дальнейших исследований комплекса электротранспортных свойств полученных композитных плёнок. Состав рабочих растворов при синтезе включал фоновый раствор H_2SO_4 и достаточно разбавленные эквимоллярные растворы анилина и FeCl_3 , что позволяло получить нанокompозиты ПАн/МФ-4СК, имеющие высокие и стабильные значения электроно-протонной проводимости.

Четвертая глава «Эффекты электронной проводимости композитов ПАн/МФ-4СК» посвящена исследованию электротранспортных и структурных свойств композитных мембран в зависимости от природы инициатора процесса полимеризации и времени синтеза полианилина в мембране. Для того чтобы оценить вклад проводимости цепей полианилина в измеряемую электропроводность композитов, был исследован комплекс факторов, влияющих на проводимость как исходных, так и композитных образцов. Следует отметить условность термина «электронная проводимость» в связи с тем, что под этим понимают особый механизм переноса заряда в проводящих полимерах за счёт образования и движения поляронов и биполяронов вдоль полимерной цепи. «Поляроновый» механизм проводимости в данной работе рассматривается как дополняющий «прыжковый» механизм переноса протонов в ионных проводниках.

При измерении удельной электропроводности мембран на разных стадиях синтеза (рис. 5) было показано, что электропроводность мембран, содержащих полианилин, на порядок выше электропроводности мембраны в форме ионов фениламмония на фоне кислоты (3-6).

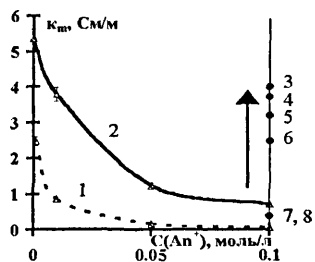
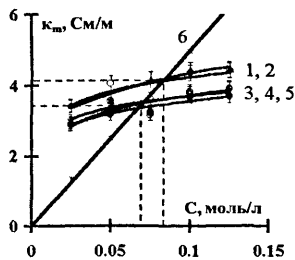


Рисунок 5 – Зависимость удельной электропроводности мембраны МФ-4СК от концентрации равновесного раствора анилина в 0,05 М (1); 0,5 М H_2SO_4 (2) и значения удельной электропроводности композитных мембран ПАн/МФ-4СК в 0,5 М H_2SO_4 , полученных после 5-ти часов синтеза с использованием различных инициаторов: $\text{FeCl}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$ (3); $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8 + \text{H}_2\text{SO}_4$ (4); $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8 + \text{H}_2\text{SO}_4$ (5); FeCl_3 (6); $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (7) и $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (8), при фиксированной концентрации анилина в растворе.

Использование водных растворов $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (7) и $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (8) в качестве инициаторов не приводит к увеличению электропроводности композитной плёнки. Применение растворов персульфатов или FeCl_3 на фоне кислоты в

среднем на порядок увеличивает результирующую электропроводность образцов. Различие в проводящих свойствах композитов, полученных с использованием различных инициаторов, было объяснено влиянием знака заряда редокс-каталитической системы. Анионы $S_2O_8^{2-}$ являются коионами по отношению к катионообменной мембране МФ-4СК и не приводят к формированию полимера в объёме мембраны. Напротив, ионы Fe^{3+} , являясь противоионами, способствуют более равномерному образованию и распределению электрон-проводящих цепей полианилина в объёме мембраны. Принимая во внимание значения остаточной ионной проводимости мембраны МФ-4СК в форме ионов фениламмония в растворе H_2SO_4 , вклад электронной проводимости в результирующую электропроводность композитной мембраны составил 70-75%.

Исследование влияния времени синтеза полианилина в мембране на проводящие и морфологические свойства композитных плёнок проводилось методами мембранной кондуктометрии в интервале температур 25-100°C, стандартной эталонной порометрии и сканирующей электронной микроскопии. Были проведены эксперименты по синтезу полианилина в мембране в течение разного времени: 5, 10 и 24 часов. В данной работе выполнено сравнительное изучение проводимости композитов с полианилином (ПАН/МФ-4СК) и мембран, полученных путем введения дисперсии металлической платины в матрицу перфторированной мембраны (Рт/МФ-4СК). Введение дисперсии



1 – МФ-4СК; 2 – Рт/МФ-4СК;
3, 4, 5 – ПАН/МФ-4СК после
5, 10 и 24 часов синтеза
соответственно;
6 – равновесный раствор H_2SO_4
Рисунок 6 – Концентрационные
зависимости удельной
электропроводности мембран
МФ-4СК, ПАН/МФ-4СК и
Рт/МФ-4СК в растворе H_2SO_4

платины в структурные полости кластерной мембраны позволило выявить морфологические особенности в распределении электрон-проводящего компонента в мембране. Анализ элементного состава для образца платинированной мембраны показал, что включения металлической платины обнаруживаются по всей толщине плёнки и составляют 0.8-1.4% от массы образца. На рис. 6 представлены концентрационные зависимости удельной электропроводности мембран МФ-4СК (1), Рт/МФ-4СК (2) и ПАН/МФ-4СК (3, 4, 5) в растворах H_2SO_4 , а также зависимости электропроводности чистого раствора серной кислоты (6) в том же интервале концентраций. Из рисунка видно, что электропроводность композитов мало зависит от времени полимеризации образцов в исследованном интервале, но изменяется с изменением концентрации серной кислоты. Значения электропроводности и характер зависимости

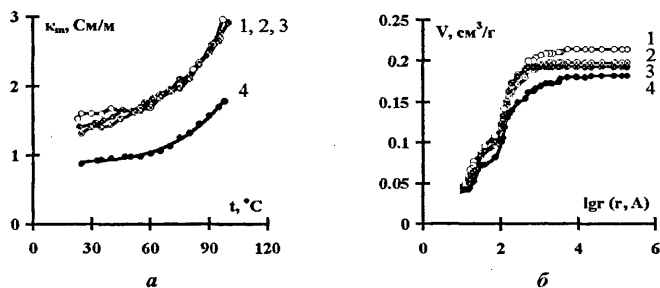
для композитов на основе МФ-4СК с полианилином и дисперсией платины практически совпадают.

Известно, что металлы обладают электронной проводимостью (10^6 - 10^8 См/м), и получение их дисперсий в наноразмерных структурных полостях МФ-4СК может дать информацию о смешанной проводимости композитов. Можно предположить, что модифицирование мембран МФ-4СК электрон-проводящими частицами платины позволит получить композит с более высокой электропроводностью, чем в случае модифицирования полианилином. Концентрационная зависимость для мембраны Рт/МФ-4СК после 24 часов синтеза находится в диапазоне изменения электропроводности композитов ПАН/МФ-4СК, полученных при времени синтеза от 5 до 24 часов.

Рассмотрены также температурные зависимости удельной электропроводности композитных мембран ПАН/МФ-4СК для тех же образцов после 5, 10 и 24 часов синтеза. Измерения электропроводности мембран, проводилось в температурном интервале от 25 до 100°C в дистиллированной воде. На рисунке 7а приведены полученные зависимости и показано, что с увеличением температуры электропроводность композитов возрастает. При этом проводимость мембраны ПАН/МФ-4СК после 24 часов синтеза (4) ниже проводимости исходной мембраны на 40-50% во всем исследованном температурном интервале. В качестве количественной характеристики процесса переноса заряда в мембране можно использовать энергию активации электропроводности E_k , которая определяется из температурной зависимости по уравнению Френкеля:

$$\kappa_m \cdot T = A \cdot \exp\left(\frac{E_k}{R \cdot T}\right) \quad (4)$$

где κ_m – удельная электропроводность, См/м; T – температура, К; A – предэкспоненциальный множитель; R – универсальная газовая постоянная (8,31 Дж/(моль · К)).



1 – МФ-4СК; 2, 3, 4 – ПАН/МФ-4СК после 5, 10 и 24 часов синтеза соответственно

Рисунок 7 – Зависимость удельной электропроводности от температуры (а) и интегральные кривые распределения воды по эффективным радиусам пор (б) для мембран МФ-4СК и ПАН/МФ-4СК

Представляя это уравнение в виде $\ln(\kappa_m \cdot T) = f(1/T)$, из наклона прямых были определены значения энергии активации электропроводности исходных и композитных мембран. Расчёт показал, что энергия активации электропроводности для композитов возрастает на 30-35% в набухшем состоянии, что объясняется морфологическими изменениями кластерной структуры мембраны после образования интерполимерного комплекса.

Для выяснения вопроса о структурных изменениях водных кластеров в перфорированной мембране с полианилином был использован метод контактной эталонной порометрии. На рис. 76 приведены порометрические кривые для исходной и композитных мембран ПАН/МФ-4СК, представляющие собой зависимость влагосодержания от логарифма радиуса эффективных пор. Из рисунка видно, что в диапазоне r до 100 нм структура мембраны МФ-4СК, модифицированной полианилином, практически не изменяется. Анализ порометрических кривых показывает, что появление полианилина в структуре исходной мембраны сопровождается снижением максимального влагосодержания на 15-20% и изменением энергетического состояния периферической воды за счёт образования водородных связей азотсодержащими фрагментами полианилина и эфирным кислородом на боковых сегментах темплатной матрицы.

Результаты исследования проводящих и структурных свойств композитов в настоящей работе были дополнены исследованиями морфологии их поверхности и срезов (рис. 8).

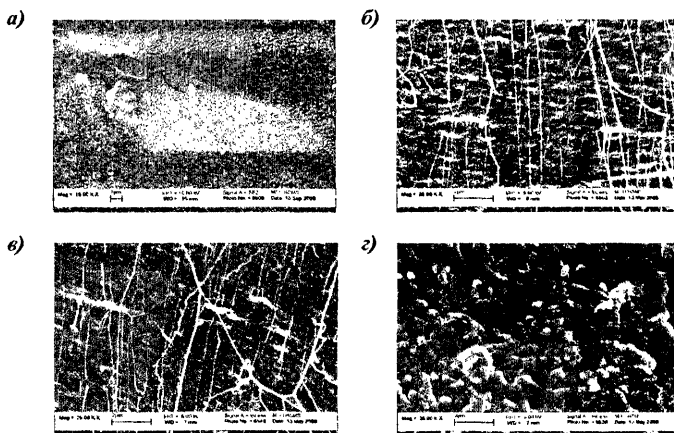


Рисунок 8 – Электронно-микроскопические снимки поперечных срезов мембраны МФ-4СК (а) и композитных мембран ПАН/МФ-4СК после 5 (б), 10 (в) и 24 часов синтеза (г)

На рисунке приведены микрофотографии срезов, полученные методом сканирующей электронной микроскопии для немодифицированной мембраны МФ-4СК и композитных мембран после 5, 10 и 24 часов синтеза полианилина.

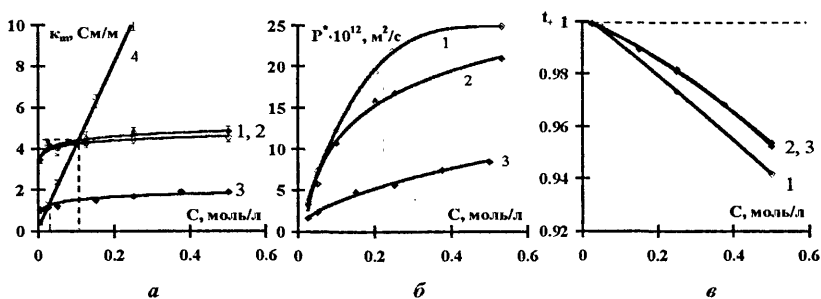
Измерение удельной электропроводности исходных и композитных плёнок после вакуумной сушки позволило обнаружить эффект специфической проводимости композитов. После сушки значения удельной электропроводности композитных плёнок в 100 раз превышают электропроводность сухих исходных плёнок. При этом высушенные ионообменные мембраны утрачивают ионную проводимость и переходят в состояние изолятора с электропроводностью порядка 10^{-5} См/м, в то время как композиты сохраняют электропроводность порядка 10^{-3} См/м, т.е. могут быть отнесены к слабым проводникам.

Причина, по которой не удастся достичь синергетического эффекта в проводимости композитов с полианилином, может заключаться в нескольких морфологических факторах: присутствие олигомеров и продуктов деструкции полимера в мембране, конфигурационное взаимодействие цепей полианилина с сегментами перфторированной матрицы, что приводит к блокированию путей переноса заряда. Количество делокализованных электронов в структуре полианилина и их перенос по цепи сопряженных связей зависит не только от стерических факторов, но и от степени окисления полимерной цепи. Различная степень окисления полианилиновых цепей обуславливает так называемую «редокс-гетерогенность», формирующую блочную структуру полимера внутри другого полимера, как показано в работе [Ivanov V.F., Grbikova O.L., Novikov S.V., Nekrasov A.A., Isaakova A.A., Vannikov A.V., Meshkov G.B., Yaminskiy I.V. // *Synthetic Metals*. – 2005. – P.152]. Аналогичную картину можно представить в случае, когда в качестве модифицирующей добавки используется платина. Механизм проводимости металлических частиц в полимерной сетке заключается в электронном тунелировании с одного кластера на другой. Очевидно, что возможность движения электронов этим способом ограничена сопряжением полимерных мостиков, связывающих частицы металла.

В пятой главе «Характеризация композитных мембран ПАН/МФ-4СК» описан комплекс электротранспортных свойств композитных мембран ПАН/МФ-4СК после 5-ти часов синтеза и после длительной полимеризации анилина (в течение 30 суток) в матрице МФ-4СК. На рис. 9а представлены концентрационные зависимости удельной электропроводности для исходной и композитных мембран в растворе H_2SO_4 . Показано, что проводимость композитной мембраны после 30 суток синтеза (3) уменьшилась в 4 раза по сравнению с исходной МФ-4СК (1) во всем исследованном интервале концентраций. Для полноты описания транспортных свойств параллельно с кондуктометрическими измерениями были проведены исследования концентрационных зависимостей диффузионного переноса электролита через образцы мембран той же серии в растворе H_2SO_4 . Зависимость дифференциальных коэффициентов диффузионной проницаемости мембран МФ-4СК и ПАН/МФ-4СК от концентрации растворов H_2SO_4 приведена на

рисунке 9б. Исследование транспортных свойств мембран до и после введения полианилина в течение 5 часов (2) показало, что диффузионная проницаемость модифицированной мембраны была ниже на 10-12%. Значения дифференциальных коэффициентов диффузионной проницаемости для мембраны ПАн/МФ-4СК после синтеза в течение 30 суток (3) снижаются втрое по сравнению с исходной мембраной (1).

Представленные концентрационные зависимости удельной электропроводности и диффузионной проницаемости для исходных и композитных мембран (рис. 9а и 9б) были использованы для расчёта набора транспортно-структурных параметров (ТСП), которые предложены для характеристики ионообменных мембран [Gnusin N.P., Berezina N.P., Kononenko N.A., Dyomina O.A. // J. Membrane Science. – 2004. – Vol.243. – P.301].



1 – МФ-4СК; 2, 3 – ПАн/МФ-4СК после 5 часов и 30 суток синтеза соответственно; 4 – равновесный раствор H_2SO_4

Рисунок 9 – Концентрационные зависимости удельной электропроводности (а), дифференциального коэффициента диффузионной проницаемости (б) и рассчитанных чисел переноса протона (в) мембран МФ-4СК и ПАн/МФ-4СК в растворах H_2SO_4

В настоящей работе на основе известной микрогетерогенной модели развита модель композитной мембраны, состоящей из 4-х структурных элементов. Фибриллярные включения полианилина объединены с кластерными зонами и непроводящими кристаллитами перфторированной матрицы, образующими «псевдофазу» I. Включения внутреннего электронейтрального раствора в структурных полостях композитной мембраны образуют «псевдофазу» II (рис. 10а). Использование термина «псевдофаза» в данной модели обусловлено тем, что все перечисленные структурные фрагменты не имеют видимых границ раздела и являются гипотетическими. Таким образом, модель композитной мембраны состоит из 2-х «псевдофаз» выделяемых по механизму проводимости: «псевдофазы» I со смешанным (электронно-ионным) типом проводимости и фазы внутреннего электронейтрального раствора (II), вошедшего в мембрану при контакте с внешним раствором электролита и имеющего биполярную проводимость. Модельный подход

позволяет рассчитать проводимость «псевдофазы» I (параметр κ_{iso}), кинетический комплекс G «псевдофазы» I и структурные параметры f_1 , f_2 и α , отражающие объёмные доли фаз и их ориентацию по отношению к направлению потоков массы и заряда (параметр α) с помощью компьютерной программы, разработанной профессором Гнусиным Н.П.

Не изменяя общего вида модельных уравнений, в растворах H_2SO_4 были рассчитаны ТСП для исходной и композитных мембран, которые приведены в табл. 1. Обнаружено, что в случае композитной мембраны в форме пернигранилина ТСП изменяются существенно. Параметр f_2 возрастает в 2 раза, а уменьшение параметра α свидетельствует о переходе системы к более беспорядочной ориентации проводящих фаз (рис. 10б). Уменьшение параметра G в 1,5 и 72 раза для композитных мембран после 5-ти часов и 30 суток синтеза соответственно по сравнению с исходным образцом указывает на то, что появление цепей полианилина создаёт препятствие для переноса коионов HSO_4^- . В то же время значение параметра κ_{iso} существенно не изменяется в случае композитной мембраны в форме эмеральдина и уменьшается в 4 раза при модифицировании образца МФ-4СК в течение 30 суток.

Таблица 1 – Транспортно-структурные параметры мембран

Мембрана	f_2	β	κ_{iso} , См/м	α	$G \cdot 10^{16}$ м ² /(моль·с)
МФ-4СК	0,07	1,65	4,23	0,30	156,3
ПАН/МФ-4СК (5 часов синтеза)	0,08	1,63	4,38	0,27	107,5
ПАН/МФ-4СК (30 суток синтеза)	0,16	1,55	1,14	0,10	2,2

Фундаментальный характер концентрационных зависимостей электропроводности и диффузионного переноса через ионообменные мембраны позволяет использовать их для оценки селективных свойств исследуемых мембран (рис. 9в). На основе концентрационных зависимостей (рис. 9а и 9б) были рассчитаны числа переноса протонов через мембрану в предположении, что проводимость набухшей мембраны в H_2SO_4 в основном имеет протонный характер.

$$t_+(C) = \frac{z_+^2 \cdot L_+(C)}{z_+^2 \cdot L_+(C) + z_-^2 \cdot L_-(C)} \quad (5)$$

z_+ , z_- – заряды противоиона и коиона соответственно; C – концентрация, г-экв/л; $L_+(C)$, $L_-(C)$ – феноменологические коэффициенты электродиффузии противоионов и коионов через мембрану, которые рассчитываются по формулам:

$$L_+(C) = \frac{\kappa_m(C)}{2F^2} \cdot \left[1 + \sqrt{1 - \frac{2P^*(C) \cdot C \cdot F^2}{R \cdot T \cdot \kappa_m(C) \cdot \pi_+(C)}} \right] \quad (6)$$

$$L_{-}(C) = \frac{\kappa_m(C)}{2F^2} \cdot \left[1 - \sqrt{1 - \frac{2P^{*}(C) \cdot C \cdot F^2}{R \cdot T \cdot \kappa_m(C) \cdot \pi_{\pm}(C)}} \right] \quad (7)$$

$$\pi_{\pm} = 1 + \frac{d \ln \gamma_{\pm}}{d \ln C} \quad (8)$$

где P^{*} – дифференциальный коэффициент диффузии, $\text{м}^2/\text{с}$; κ_m – удельная электропроводность, $\text{См}/\text{м}$; F – число Фарадея (96485 Кл/г-экв); R – универсальная газовая постоянная; T – температура, К; $\pi_{\pm}(C)$ – поправочный коэффициент на неидеальность раствора; $\gamma_{\pm}$ – средний коэффициент активности электролита.



Рисунок 10 – Схематическое представление композитной мембраны и электротранспортных свойства мембранной системы (а), а также модели пространственной ориентации «псевдофаз» по отношению к направлению тока (б)

Выполненные расчеты позволили получить концентрационные зависимости чисел переноса исходных и композитных мембран в интервале концентраций H_2SO_4 от 0,01 до 0,5 моль/л, приведенные на рис. 9в. Как видно

из рисунка, исследуемые мембраны характеризуются высокой селективностью, близкой к идеальной во всём диапазоне концентраций. Действительно, числа переноса мембраны в H^+ -форме мало зависят от концентрации раствора, что подтверждает отмеченную неоднократно «гиперселективность» перфторированных мембран в H^+ -форме. Модифицирование мембраны ароматическими цепями полианилина приводит к увеличению селективности композитной мембраны к ионам H^+ за счёт снижения диффузионного переноса электролита и дополнительного вклада протонов имино-групп.

На основании полученных данных был предложен следующий механизм проводимости композитной мембраны. Образование полианилина в форме эмеральдина после 5-10 часов синтеза приводит к включению наноразмерных фибрилл допированных цепей эмеральдина в ионно-кластерные зоны перфторированной матрицы. Такие включения не снижают результирующую электропроводность композита за счёт появления переноса заряда по системе полисопряженных связей эмеральдина. После 30 суток синтеза полианилин в мембране в основном переходит в малопроводящую переокисленную форму пернигранилина, локализуя себя в виде микроразмерных гранулярных включений в мембране. Это снижает протонную проводимость композита по сравнению с исходной мембраной. Динамика образования и изменения степени окисления включений цепей полианилина в перфторированной сульфокатионитовой мембране подтверждены данными сканирующей электронной микроскопии.

ВЫВОДЫ

1. Предложена и экспериментально обоснована методология химического темплатного синтеза полианилина в матрице перфторированной сульфокатионитовой мембраны МФ-4СК. Исследован механизм многостадийной полимеризации мономерного анилина с учётом реакции его протонирования, сорбции ионов фениламмония и эффектов самоорганизации в наноразмерных структурных полостях мембраны.
2. Установлено, что переход мембраны МФ-4СК из H^+ -формы в форму ионов фениламмония сопровождается снижением проводимости в среднем в 50 раз за счёт эффекта специфической селективности к органическим ионам. Кондуктометрическим методом определены концентрационные константы ионообменного равновесия для мембраны МФ-4СК в растворах анилина с HCl и H_2SO_4 , равные 10,3 и 27,0 соответственно. Обоснован выбор серной кислоты в качестве фоновой электролита для синтеза в темплатной матрице модификаций полианилина с более высокой проводимостью.
3. Выявлено влияние параметров синтеза (природа и концентрация инициатора полимеризации, природа фоновой кислоты, последовательность контакта исходной мембраны с полимеризующими растворами и время синтеза) на комплекс равновесных, морфологических и электротранспортных свойств нанокompозитов ПАН/МФ-4СК. Найдены условия формирования композитных мембран в форме эмеральдина (5-10

часов синтеза), имеющих высокие и стабильные значения электронно-протонной проводимости (4,5-5,5 См/м).

4. Проведена оценка вкладов электронной проводимости в результирующую электронно-протонную проводимость и представлена шкала, демонстрирующая эволюцию проводящих свойств нанокompозитов ПАн/МФ-4СК в процессе синтеза, а также в сухом состоянии.
5. Методами мембранной кондуктометрии, контактной эталонной порометрии, спектроскопии в УФ и видимой области спектра, а также сканирующей электронной микроскопии изучены электротранспортные и гидрофильные свойства композитов в зависимости от времени полимеризации. Установлено, что увеличение степени окисления полианилина не приводит к существенным эффектам дегидратации композитных плёнок и сопровождается изменением энергетического состояния периферической воды за счёт образования водородных связей в интерполимерном комплексе.
6. На основании измерения концентрационных зависимостей удельной электропроводности и диффузионной проницаемости в растворах H_2SO_4 выполнена характеристика образцов МФ-4СК и ПАн/МФ-4СК, включающая расчёт чисел переноса протона через композит. Предложена и обоснована фибриллярно-кластерная модель проводимости композитных мембран, позволяющая обобщить полученные экспериментальные данные в виде системы транспортно-структурных параметров. Модель подтверждена независимыми исследованиями морфологии композитов методом сканирующей электронной микроскопии.
7. Предложен механизм переноса заряда в композитах со смешанным типом проводимости с учётом изменения морфологии мембран, степени окисления и редокс-гетерогенности полианилина, что открывает возможность получения композитов ПАн/МФ-4СК с оптимизированным набором электротранспортных и структурных характеристик.

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи:

1. *Березина Н.П., Кубайси А.А.-Р., Алтамова Н.М., Андреев В.П., Грига Е.П.* Химический темплатный синтез композитных мембран ПАн/МФ-4СК и их сорбционные и проводящие свойства // *Электрохимия*. 2004. Т.40. №3. С.333-341.
2. *Березина Н.П., Кубайси А.А.-Р., Тимофеев С.В., Дёмича О.А., Кононенко Н.А., Шкирская С.А.* Исследование механизма смешанной проводимости темплатных композитов полианилина в перфторированных сульфокатионитовых мембранах // *Наука Кубани*. 2005. №4. С.29-32.
3. *Березина Н.П., Кубайси А.А.-Р.* Особенности электротранспортных свойств композитных мембран ПАн/МФ-4СК в растворах серной кислоты // *Электрохимия*. 2006. Т.42. №1. С.91-99.
4. *N.P. Berezina, A.A.-R. Kubaisy, S.V. Timofeev, L.V. Karpenko* Template synthesis and electrotransport behavior of polymer composites based on

perfluorinated membranes incorporating polyaniline // Journal of Solid State Electrochemistry. 2006. DOI 10.1007/s10008-006-0159-2. P.1-12.
<http://www.springerlink.com/content/y5x46174312k7002/>

5. A. Kubaisy, R. Smolka, A. Sukhatskiy Mixed conductivity of composites based on perfluorinated membrane incorporating polyaniline // Desalination. 2006. Vol.200. P.443-445.

Тезисы докладов конференций:

6. N.P. Berezina, V.N. Andreev, S.V. Timofeyev, N.M. Alpatova, A.A.-R. Kubaisy Self-assembling effects of aniline in template matrix of perfluorinated membranes // "Electrochemistry in Molecular and Microscopic Dimension". Abstracts of 53rd Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry. Dusseldorf, Germany, September 15-20, 2002. P.10.
7. N.P. Berezina, N.A. Kononenko, N.M. Alpatova, E. Kuznetzova, A.A.-R. Kubaisy Electrotransport and structure of composite membranes PANI/MF-4SC // "Spectroelectrochemistry of conducting polymers". Abstracts of International Conference Moscow, Russia, October 19-23, 2002. P.13.
8. N.P. Berezina, N.A. Kononenko, A.A.-R. Kubaisy Membrane composites on the base of perfluorinated matrix and polyaniline. Template synthesis and properties // Abstracts of XVI European Chemistry at Interfaces Conference. Vladimir, Russia, May 14-18, 2003. P.80.
9. Березина Н.П., Кубайси А.А.-Р. Особенности синтеза и электрохимического поведения композитных плёнок на основе МФ-4СК, модифицированных полианилином // "Перспективные полимерные композиционные материалы. Альтернативные технологии. Переработка. Применение. Экология". Материалы Международной конференции "Композит-2004". Саратов, Россия, 6-8 июля 2004. С.14-17.
10. N.P. Berezina, A.A.-R. Kubaisy, N.A. Kononenko, N.V. Loza, S.A. Shkirskeya Template synthesis and properties of composites on the basis of perfluorinated membranes and polyaniline // Abstracts of International Conference "Euromembrane-2004". Hamburg, Germany, September 28-October 1, 2004. P.141.
11. Березина Н.П., Кубайси А.А.-Р., Лоза Н.В., Скидкова Ю.Н. Новые эффекты в электротранспорте ионов через композитные мембраны МФ-4СК-полианилин // Тезисы Всероссийской научной конференции "Мембраны-2004". Москва, 4-8 октября 2004. С.157.
12. Березина Н.П., Кононенко Н.А., Кубайси А.А.-Р., Шкирская С.А., Литвинова Ю.С. Синтез и структура композитов на основе полианилина и перфторированных сульфокатионитовых мембран // "Физико-химические процессы в конденсированном состоянии и на межфазных границах". Материалы Всероссийской конференции "Фагран-2004". Воронеж, 10-15 октября 2004. С.519-521.
13. N.P. Berezina, A.A.-R. Kubaisy, N.M. Alpatova, S.V. Timofeev Electrotransport properties set of composites PAni/MF-4SC // "Kinetics of electrode processes".

Abstracts of VIII International Frumkin Symposium. Moscow, Russia, October 17-22, 2005. P.179.

14. *F.J. Fernandez-Carretero, V. Compan, E. Riande, N.P. Berezina, A.A.-R. Kubaisy, N.A. Kononenko* Comparative study of transport properties of perfluorinated sulfocationic membrane (MF-4SC) and composites incorporating polyaniline (PAni/MF-4SC) // Abstracts of International Workshop on Electrochemistry of Electroactive Materials WEEM – 2006. Repino, Saint Petersburg Region, Russia. June 24-29, 2006. P.15.
15. *I.A. Stenina, A.A.-R. Kubaisy, N.P. Berezina, R.V. Smolka* Conducting properties and structure of composites based on a perfluorinated sulfocationic membranes modified by polyaniline and platinum // Abstracts of International Workshop on Electrochemistry of Electroactive Materials WEEM – 2006. Repino, Saint Petersburg Region, Russia. June 24-29, 2006. P.16.
16. *A. Kubaisy* Mixed conductivity of composites based on perfluorinated membrane incorporating polyaniline // Abstracts of 8th International Meeting “Network Young Membranes” NYM 8, Rende, Italy. September 21-23, 2006. P.69-70.
17. *Березина Н.П., Кубайси А.А.-Р., Смолка Р.В., Протасов К.В., Сухацкий А.В.* Получение анизотропных композитов на основе мембраны МФ-4СК и полианилина и их транспортные свойства // “Физико-химические процессы в конденсированном состоянии и на межфазных границах”. Материалы Всероссийской конференции “Фагран-2006”. Воронеж, 8-14 октября 2006. С.695-698.
18. *Березина Н.П., Кубайси А.А.-Р., Шкирская С.А.* Протон-электронная проводимость композитов на основе перфторированных сульфокатионитовых мембран и полианилина // “Совершенствование технологии гальванических покрытий”. Тезисы XIII Всероссийского совещания. Киров, сентябрь-октябрь 2006. С.8-10.

Отчёты о НИР:

19. Эффекты самоорганизации в заряженных полимерных мембранах: Отчёт о НИР (закл.) / КубГУ; Руководитель Н.П. Березина. - № ГР 01200313950; Инв. № 02200306121. – Краснодар, 2004. – 46 с.
20. Исследование механизма смешанной проводимости темплатных композитов полианилина в перфторированных сульфокатионитовых мембранах: Отчёт о НИР (закл.) / КубГУ; Руководитель Н.П. Березина. - № ГР 01200313967; Инв. № 02200604634. – Краснодар, 2005. – 50 с.

Подписано в печать 23.11.2006. Печать трафаретная
Формат бумаги 60х84 1/16. Усл. печ. л. 1,0 Тираж 120 экз.
Заказ №272

Отпечатано ООО «Компания «Грэйд-Принт»
г. Краснодар, ул. Сормовская, 1А Тел.: (861) 279 00 80