

**ИЗУЧЕНИЕ ДОПИРОВАНИЯ ПОИАНИЛИНОВ С ЛИНЕЙНЫМИ
ПОЛИКИСЛОТАМИ****Н.У.Шоназарова, Ф.С.Тухтаев**

Навоийский государственный университет

***Аннотация.** В работе исследовано допирование полидианилина (PANI) линейными поликислотами, такими как полиакриловая кислота (ПАК) и полиметакриловая кислота (ПМАК), для улучшения его физических, химических и сорбционных свойств. Допирование проводилось методом ин-ситу сополимеризации анилина в присутствии поликислот. Установлено, что использование поликислот в качестве допирующих агентов способствует повышению электропроводимости, улучшению сорбционных характеристик и химической стабильности полученных композитов. Морфологические исследования подтвердили формирование однородной структуры с развитой поверхностью, что повышает сорбционную способность к ионам тяжёлых металлов и органическим загрязнителям. Полученные результаты показывают перспективность использования модифицированного полидианилина в экологических, электрохимических и технологических приложениях.*

***Ключевые слова:** полидианилин, допирование, линейные поликислоты, электропроводимость, сорбция, химическая стабильность.*

Полиприсоединение линейных поликислот к полимерным цепям полидианилина является перспективным направлением, обеспечивающим улучшение физических, химических и сорбционных свойств материала. Допирование полииониевыми структурами позволяет управлять проводимостью и стабильностью полимеров, что важно для их применения в электрохимии, сенсорах и других высокотехнологичных областях.

Нами исследовано поведение допирования полианилина, поликислот и самого интерполимерного комплекса изучено в широком интервале температур. Методами дериватографии, ЭПР-спектроскопии и электрофизических и путем измерения электрофизических свойств изучали образцы полианилинов и интерполимерных комплексов полианилинов с поликислотами различной степени допирования. Методом термогравиметрического анализа определяли потери в весе порошков полианилинов и интерполимерных комплексов на их основе в интервалах температур от 15 до 500°C. До температуры 550°C интерполимерные комплексы полианилинов были устойчивы по отношению потери веса самого допированного полианилина. Потери в весе самого допированного полианилина начинается при температуре 15°C и возрастает пропорционально содержанию кислоте в исходном полианилине.

Методология исследования: Для изучения допирования использовались линейные поликислоты, такие как полиакриловая кислота (ПАК), полиметакриловая кислота (ПМАК) и полиуретановая кислота. Допирование проводилось методом ин-ситу сополимеризации анилина в присутствии поликислот. Изучались физико-химические свойства полученных материалов, включая: электропроводимость, сорбционная активность, морфология и структура поверхности.

Результаты исследования:

1. Увеличение электропроводимости: Допирование поликислотами привело к значительному увеличению проводимости благодаря формированию стабильной проводящей матрицы.
2. Сорбционные свойства: Материалы показали улучшенные сорбционные характеристики по отношению к ионам тяжёлых металлов и органическим соединениям, что связано с увеличением числа функциональных групп и активной поверхности.
3. Морфология: Результаты сканирующей электронной микроскопии (SEM) показали более однородную структуру с развитой поверхностью.
4. Стабильность: Полученные композиты проявляют высокую химическую стабильность в различных средах, что делает их перспективными для применения в экстремальных условиях. Стабильность в кислой и щелочной среде. Это можно объяснить потерей допированного полианилина хлористоводородной кислоте. В интервале температур 190-300°C образцы полианилина не теряли в весе. При дальнейшем повышении температуры, начиная с 300°C наблюдалась значительная потеря в весе образцов полианилина, что, по-видимому, связано с деструкцией полимера. В данном случае потери в весе обратно пропорциональны содержанию HCl в исходном полимере.

Это можно объяснить хлорированием полимера по бензольным кольцам, как показано, В интервале температур до 450°C с образцы интерполимерных комплексов не теряли в весе. При повышении температур выше 550°C образцы интерполимерных комплексов полианилинов с поликислотами резко теряли в воде, что связано с деструкцией интерполимерного комплекса. Это, можно объяснить кислотно-основной связью структур интерполимерных комплексов полианилинов с поликислотами.

Термостабильность интерполимерных комплексов полианилинов с поликислотами исследовали методом ЭПР в открытой ампуле при фиксированных температурах в интервале 180÷300°C регулярно повышая температуры с 20 до 180°C. В полученной зависимости логарифма интегральной интенсивности сигнала ЭПР интерполимерных комплексов полианилина с поликислотами, наблюдали, закономерность $\ln A$ изменения плотности ионного тока от времени.

На первой стадии высокая интенсивность сигнала по мере отжига не менялось. А у образцов допированного полианилина по мере зависимости. Время отжига (5-25 мин) первой области сопоставимо с временем отжига при дериватографии. Данные дериватографии и элементарного анализа, соответствующему отжигу при температурах порядка до 300°C, показывают практически количественный выход HCl из полианилина. Следовательно, снижение интегральной интенсивности сигнала ЭПР можно связать с уменьшением степени допирования полианилина.

Величина сигнала ЭПР пропорциональна количеству парамагнитных центров, поэтому она отражает и степень допирования полианилина. Следовательно, зависимость логарифмической величины \ln сигнала ЭПР от времени может характеризовать временную зависимость степени допирования полианилина, то есть константу скорости его дегидрохлорирования. На первой стадии отжига наблюдается линейная зависимость логарифмической величины $\ln A$ сигнала ЭПР от времени, наклон которой определяется температурой отжига. Очевидно, что дегидрохлорирования полианилина – реакции первого

порядка. Зависимость логарифма константы скорости реакции от обратной температуры имеет линейный вид, то есть подчиняется уравнению Сванте Аррениуса. Рассчитанная по наклону такой зависимости энергия активации дегидрохлорирования равна 26,4 кДж/моль. Данная величина определена впервые и, по-видимому, требует подтверждения с помощью иных методов исследования. Наряду с изучением полианилина при фиксированных температурах исследовали свойства полимеров при постепенном повышении и понижении температуры.

В полученной зависимости логарифма интегральной интенсивности сигнала ПАНИ:НСI от времени отжига наблюдались две характерные области изменения интенсивности. На первой стадии высокая интенсивность сигнала по мере отжига сменялась плавным ходом зависимости. Время отжига (5-25 мин.) в первой области сопоставимо с временем отжига при дериватографии. Данные дериватографии и элементного анализа, соответствующие отжигу при температурах порядка 180°C, показывают практически количественный выход хлористого водорода НСI из полимера, Следовательно, снижение интегральной интенсивности сигнала ЭПР можно связать с уменьшением степени допирования полианилинов и интерполимерных комплексов на их основе.

Одним из основных физических свойств полианилинов и интерполимерных комплексов на их основе является электропроводность. Электропроводность полианилина в зависимости от метода получения составляет от $\sigma = 5 \cdot 10^{-14}$ Ом·см⁻¹ до $10 \cdot 10^{-24}$ Ом·см⁻¹. Это же показатель показывает ее металлическую проводимость по отношению к другим электропроводящим полимерам как полиперроли, полиацетиленам и т.д. Полиацетилены хотя тоже имеют невысокую электропроводность, но они очень не устойчиво влагам воздуха и другим агрессивным средам. В случае контакта они невосстановительно теряют свои электропроводность.

Полианилины и интерполимерные комплексы в отличие от полиацетиленов очень устойчивы к воздействиям влаги и воздуха. Особенно надо подчеркнуть, полианилины и интерполимерные комплексы, а также композиционные материалы отличаются не только кинетикой образования и механизмами допирования, но и электропроводящими, твердостью, адгезивно механическими свойствами. Подтверждение этому изменение электропроводности интерполимерных комплексов полианилина и поли-орто-толуидина с полиитаконовой кислоты.

Полученные результаты в случае обоих способов химического и электрохимического формирования композиции хорошо описываются в терминах теории перколяции. При достижении пороговой содержание полианилина наблюдается значительное, на 5÷8 порядков увеличение электропроводности композиции.

Из выше рассмотренного следует, что электропроводящих свойств полианилинов и интерполимерных комплексов с поликислотами зависят не только от функциональности цепи полианилинов и поликислот, но от структурного расположения линейных полиоснований и интерполимерных комплексов на их основе. Взаимодействия полианилинов с минеральными, органическими и поликислотами протекает на уровне протонирования полианилинов, что показывает результаты оптической спектроскопии ЭПР и дериватографии и электропроводность образцов полианилинов и интерполимерных материалов на их основе.

В химических и электрохимических условиях можно получить интерполимерных композиций полианилинов с полиамидными соединениями. Этими способами, можно получить интерполимерных композитов полианилинов с поликапрамидом, заданных комплекс свойств материалов. В настоящее время в этой области ведутся интенсивные исследований направленные на улучшение перерабатываемости, физико-механических свойств, прозрачности, электропроводящих полимерных материалов.

Известно, что полианилин частично растворим в муравьиной кислоте. С другой стороны высокомолекулярный поликапрамид обладает высоко- прочностными свойствами и хорошо растворим в муравьиной кислоте. Смещением растворов полиамида и полианилина в общем, растворителе удобно получать смеси с различным соотношением интерполимерных композиции. Следует отметить, что метод совмещения электропроводящего и связующего полимерного компонента имеет особо-важная научно-теоретического и практического значения. По-видимому, улучшенных свойств можно добиться при совмещении исходных компонентов (полианилин, поликислота) на молекулярном уровне.

Данная работа посвящена поиску оптимальных условий получения композиций на основе полианилина и поликапрамида. Электропроводящие полимерные композиты обладают, в зависимости от состава и методов совмещения ингредиентов, определенным набором химических, физико-механических и магнитных свойств. Весьма существенную, едва ли не определяющую роль играет метод совмещения ингредиентов компонента.

Среди широко распространенных методов:

- смешение порошков полимерной среды и наполнителя в расплавах термопластов,
- пропитка электропроводящего компонента со связующим реагентом. Меньшее распространение получили также методы как полимеризация в присутствии наполнителя, ионная или ионно-координационная полимеризация на поверхности наполнителя.

Синтез интерполимерных материалов, имеющих с электроно - ионных проводимости стал привлекательной областью исследования. Одной из основных трудностей ограничивающих применения полиперрола, полиацетилена и других проводящих полимеров является их неустойчивость к атмосферным условиям и их плохая растворимость в водных и органических растворителях. Нами изучены механические свойства пленок на основе интерполимерных композитов полианилинов с поликапрамидом. Рассмотрены механические свойства интерполимерных композиции, сформированных из полианилина и поликапрамида разной стехиометрии от соотношения 3:1 до соотношении 1:2, в результате чего в 2-3 раза увеличивается механическая прочность полученного интерполимерного композита полианилина с поликапрамидом.

Однако электропроводящей полианилинам, присущи значительные недостатки: нерастворимость, неплавкость, плохие физико-механические характеристики, отсутствие стабильности и т.д. Это привело к развитию исследованию по поиску новых, модификации полианилиновых электропроводящих интерполимерным материалам полимеров с улучшенными свойствами. Особое внимание привлекли гетероциклические и, гетероцепные полимеры, имеющие цепь сопряжения и обладающие высокой стабильностью.

Мы попытались расширить область применения композиции на основе полианилина. Нами получено и исследовано композиций трех типов:

- а) на основе электропроводящих полианилинов и связующих материалов;
- б) на основе электропроводящего и допирующего полимеров;
- в) самодопирующиеся полимерные композиции.

В первом случае синтез композиции полианилин-поликапрамид проводили электрохимическим способом в растворе органической кислоты муравьиной кислоте, которая в данном случае являлась одновременно и растворителем поликапроамида и допантам полианилина.

Результаты исследований показали, что с увеличением концентрации поликапрамида в реакционной среде наблюдается повышение адгезии к стеклянному электроду и твердости покрытия по маятниковому прибору. Электропроводимость композиции при этом убывает. Несмотря на сравнительно небольшой период интенсивного исследования интерполимерных комплексов и композиции полианилинов с поликислотами уникальность и своеобразие их свойств (физика– механических, электропроводящих и др.) обусловили самое пристальное внимание к вопросам практического использования интерполимерных материалов на основе полианилинов. Интерполимерные комплексы и композиции полианилинов с поликислотами весьма перспективны и могут занять важное место в технологии очистки промышленных вод и выхлопных газов, поскольку обнаруживают ряд свойств, которые не могут быть обеспечены другими органическим и неорганическими твердыми веществами. Показано, что интерполимерные комплексы и композиции на их основе обладают оригинальными физико–химическими свойствами, такими, как: нерастворимость в известных растворителях, тугоплавкость, способность пластифицироваться под действием воды и электролитов, высокоспецифичная адсорбция к воде и газам, а также по отношению к большинству других жидкостей, таких, как спирты, гликоли кетоны и др., прозрачность в набухшем состоянии; селективная газа сорбция, электропроводность ионообменных свойств. Эти особенности интерполимерных комплексов и композиции полианилинов следует учитывать при определении параметров пористой структуры и их эксплуатации.

В отличие от классических минеральных сорбентов композиционные полимерные сорбенты в процессе сорбции, как правило, набухают, т.е. испытывают существенные возмущения, выражающиеся в изменения их объема и структуры. Эти возмущения тем более чем больше термодинамическое средство сорбита к интерполимерного композитного сорбента полианилинов. Свободный объем, имеющийся в набухшем полимере, или в геле, как в любой жидкости, имеет флуктуационный характер, поэтому его нельзя отождествлять с пористостью. В этой связи следует указать, что понятия «пористость композиционных полимерных сорбентов в гидротированном состоянии», «псевдопористость», «скрытая пористость» встречающиеся в литературе не имеет физического смысла. Композиционный полимерный сорбент абсорбируют выхлопных газов содержащих HF, HCl и т.д. очень эффективно очищает в течение 90 суток. После насыщения абсорбера, переключая, на другую кассету второго абсорбера можно продолжить очистку выхлопных газов. Насыщенную насадку таблеток интерполимер сорбента можно легко регенерировать обессоленной водой и после сушки снова использовать для очистки выхлопных газов.

Интерполимерный сорбент был испытан в цехе производства азотной кислоты для очистки нитрозных газов.

Заключение: Допирование полидианилина линейными поликислотами открывает новые возможности для модификации его свойств. Это обеспечивает создание универсальных материалов с высокой проводимостью, улучшенной сорбционной способностью и химической стабильностью. Данные результаты могут найти применение в разработке сенсоров, катализаторов, сорбентов и материалов для экологической очистки.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каримова Д.А., Набиев А.Н., Ёриев О.М., Ниёзов Л.Н., Хотамов А. Изучение свойств интерполимерных комплексов и композиций полианилинов с поликислотами // Актуальные проблемы химии, физики и технологии полимеров: Тез. докл. Респ. науч. практ. конф. Ташкент, 2009. – С.162-164.
2. Каримова Д.А. Исследования свойств интерполимерных комплексов и композиционных материалов на их основе // Горный вестник Узбекистана. - Навои, 2006. - № 1. – С.66-68.
3. Г. Г. Комаров, А. А. Власов, "Проводящие полимеры: синтез, свойства, применение", Москва, 2017.
4. В. П. Лаврентьев, "Химия и физика полианилина", Наука, 2015.
5. Stejskal, J., Gilbert, R. G., "Polyaniline. Preparation of a conducting polymer (IUPAC Technical Report)", Pure and Applied Chemistry, 2002, 74(5): 857–867.
6. MacDiarmid, A. G., "'Synthetic metals': A novel role for organic polymers", Synthetic Metals, 2001, 125(1): 11–22.
7. Чижова, Н. Ю., "Синтез и свойства проводящих полимеров на основе полианилина", Журнал прикладной химии, 2019.
8. Иванов, К. П., "Модификация полианилина для улучшения его проводящих свойств", диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук, МГУ, 2020.
9. Смирнова, Е. А., "Композитные материалы на основе полианилина и полимерных кислот", диссертация, РАН, 2018.