

ЭЛЕКТРОАКТИВНОСТЬ КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ И ПОИАНИЛИНА

Д.А.Каримова

Навоийский государственный университет, кафедра «Химия».

<https://doi.org/10.5281/zenodo.19224197>

Аннотация. В статье рассматривается получение композитов на основе гидрогелей полиакриловой кислоты (ПАК) и электропроводящего полимера- полианилина (ПАНИ)-методом окислительной полимеризации. Определены значения электропроводности композитов и вклад электронной проводимости в общую проводимость.

Ключевые слова: полиакриловая кислота, полианилин, электропроводность, полиакрил, кислота, полимеризация.

Abstract. This article discusses the production of composites based on polyacrylic acid (PAA) hydrogels and the conductive polymer polyaniline (PANI) using oxidative polymerization.

The electrical conductivity of the composites and the contribution of electronic conductivity to the overall conductivity are determined.

Key words: polyacrylic acid, polyaniline, electrical conductivity, polyacrylic, acid, polymerization.

Электропроводящие полимеры (полиацетилен, полианилин, полипиррол, полифенилен и др.) известны уже несколько десятков лет, и до настоящего времени продолжают их активные исследования. Еще в 1977 году [1] ученые наблюдали значительное увеличение электропроводности полиацетилена при его легировании йодом или бромом. Электропроводность окисленного полиацетилена заключается в образовании соли, состоящей из положительного центра-ионов полимера-и из противоионов йода, распределенных по его структуре.

Вскоре были обнаружены электропроводящие свойства и у других полимеров, таких как, полианилин, который является одним из наиболее перспективных для применения в промышленности благодаря его стабильности, простоты получения и низкой стоимости синтеза. Подобные полимеры находят достаточно широкое применение в качестве различных электронных устройств, а также в последнее время активно изучаются для использования в качестве искусственных мышц.

Однако применение данных полимеров в промышленности затруднено их низкими прочностью, жесткостью и эластичностью. Для решения данной проблемы предложены различные методы синтеза композиционных систем, заключающиеся в помещении электропроводящего полимера в матрицу, которая обеспечивает удовлетворительные механические характеристики системы.

Однако при подобных методах синтеза наблюдается снижение электропроводности полимеров. Таким образом, до сих пор остается актуальной проблема синтеза композиционных систем на основе электропроводящих и матричных полимеров с удовлетворительными значениями проводимости и механических свойств. В качестве матрицы для электропроводящих полимеров использовали гидрогели ПАК благодаря их трехмерной, сетчатой, сшитой структуре.

Гидрогели синтезировали методом радикальной полимеризации акриловой кислоты разной концентрации (15, 20, 25 мас. %) со сшивателем- N,N'-метилден-бис-акриламидом из водных растворов акриловая кислота для получения гидрогелей с различной степенью сшивки.

Мольное соотношение АК/МБАА составляло 300/1. Для инициирования реакции использовали систему-пероксидисульфат аммония и N,N,N',N'-тетраметилэтилендиамин.

Композиты ПАК/ПАНИ получали методом окислительной полимеризации мономера-гидрохлорида анилина- в структуре гидрогеля. Синтез представлен на рисунке 1.



Рис.1 Схема синтеза гидрогеля композитов ПАК/ПАНИ

На первом этапе в 0,1М раствор мономера ПАНИ (гидрохлорида анилина) в 1М HCl помещали высушенный образец гидрогеля ПАК на 2 суток для сорбции мономера, что сопровождалось увеличением массы образца. После этого набухший образец помещали в окислитель-водный раствор ПСА-на 3-4 часа, непосредственно для проведения процесса полимеризации в структуре гидрогеля ПАК. Количество необходимого окислителя определяли из соотношения анилин: ПСА, равного 1:1.125.

Количество вещества поглощенного гидрохлорида анилина определяли по массе абсорбированного раствора. При нахождении образцов в растворе окислителя происходило незначительное снижение их массы, что объясняется коллапсированием образцов с выделением мономеров из структуры гидрогеля в раствор. Полимеризация анилина начиналась в первые минуты погружения набухшего образца в раствор окислителя. О протекании процесса образования электропроводящей формы ПАНИ-соли эмеральдина- говорило окрашивание бесцветного образца гидрогеля ПАК в изумрудный цвет. Структура полианилина представляет собой регулярно чередующиеся мономерные звенья анилина, состоящие из бензольных колец, соединенных между собой азотсодержащими группами. Мономерные звенья могут находиться как в восстановленном, так и в окисленном состоянии.

Одна из форм полианилина-эмеральдин-состоит из чередующихся восстановленных звеньев -N-фенил-1, 4-фенилендиаминнов и окисленных хинондииминных звеньев. Такое строение позволяет перевести эмеральдин в электропроводящую форму при его допировании сильными кислотами. В результате легирования образуется соль эмеральдина. Эмеральдиновая соль имеет ярко зеленую (изумрудную-emerald) окраску. В первую очередь ее электропроводность объясняется наличием сопряженных π - связей за счет π -структуры бензола и не поделенной электронной пары атома азота, что приводит к возникновению полисопряжения обеспечению перемещения π -электронов по цепи. Электропроводность полученных композитов ПАК/ПАНИ определяли методом хроноамперметрии. Данный метод дает зависимость силы тока, протекающего через композит ПАК/ПАНИ, от времени в форме хроноамперметрических кривых. Композиты, синтезированные на основе гидрогелей ПАК различной степени сшивки (АК 15, 20, 25 мас. %), характеризуются аналогичными кривыми.

Полученная зависимость говорит о наличии смешанной (ионной и электронной) проводимости в композитах ПАК/ПАНИ (АК 15, 20, 25 мас. %). Как видно из графика, в первое время наблюдается резкий спад силы тока, что характерно для ионного проводника. После зарядки ДЭС кривая выходит на постоянное значение, что характерно для электронной проводимости. Ионная проводимость объясняется наличием в структуре композитов карбоксильных групп гидрогеля ПАК и 1М HCl, в растворе которой набухал образец до измерений. Присутствие ПАНИ обеспечивает электронную проводимость образцов.

Достаточно высокое содержание ПАНИ в структуре гидрогеля обеспечивается основными свойствами гидрохлорида анилина, который, отщепляя протоны от карбоксильных групп ПАК, увеличивает их способность к диссоциации и тем самым концентрируется в структуре гидрогеля. Наибольшая концентрация ПАНИ наблюдается на поверхности гидрогеля ПАК и в его приповерхностном слое. Концентрация ПАНИ в объеме гидрогеля практически отсутствует, и продолжает снижаться с увеличением степени сшивки, чем и объясняются значения объемной проводимости и вклада электронной проводимости в общую электропроводность композитов.

В данной работе были синтезированы композиты на основе матрицы- гидрогелей ПАК (АК 15, 20, 25 мас. %) и электропроводящего полимера- полианилина. Исследованы электропроводящие свойства композитов. Методом хроноамперометрии установлено, что композиты ПАК/ПАНИ характеризуются смешанным типом проводимости, включающей электронную и ионную составляющие.

Литература

1. Д.А.Каримова Разработка суперконденсаторов на основе полианилина // Республиканской научно-технической конференции «Ресурсо-и энергосберегающие, экологически безвредные композиционные и наноконпозиционные материалы» 25-26 апреля 2019 г.Ташкент.
2. Ф.С.Тухтаев, Д.А.Каримова Исследование магнитных характеристик электропроводящего полианилина. // X International correspondence scientific specialized conference «International scientific review of the problems of natural sciences and medicine». Boston. USA. April 2-3, 2019. pp. 10-15.
3. Д.А.Каримова Электрические свойства наноконпозитивов полианилина // Республиканская научно-практическая конференция с участием зарубежных ученых «Инновационные технологии в науке и образовании». Нукус-2018. 20-21 ноября.
4. Д.А.Каримова, Ф.С.Тухтаев Суперконденсаторы: принципы построения, техника и применения // Республиканской научно-технической конференции. 29-марта 2019 г.
5. Д.А.Каримова Новые возможности использования полианилина для создания сернистых композитов и пигментов //Ж. Композиционные материалы. №2.2019.
6. А.С.Гончаров, С.М.Миронов Анализ перспектив создания бесконтактных электроприводов постоянного тока нового поколения на основе нанотехнологий. Современная механотроника. 2011. № 2.
7. А.Н. Чернов Био- и нанотехнологии: перспективы их использования. Доклады XII Международной научно-практической конференции «Нанотехнологии в промышленности» по направлению: «Экологически безопасные нанотехнологии в промышленности» 30 ноября-2 декабря, Казань.2021.