

ИЗУЧЕНИЕ ТЕРМОСТАБИЛЬНОСТИ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ ПОИАНИЛИНА С ПОЛИКИСЛОТАМИ

Д.О. Рузикулова

Д.А. Каримова

Навоийский государственный университет, кафедра «Химия»

***Аннотация.** В работе исследована термостабильность композиционных полимеров полианилина, допированных минеральными и полимерными кислотами. Методами термогравиметрического анализа, дериватографии, ЭПР-спектроскопии и электрофизических измерений изучены особенности дегидрохлорирования и деструкции полианилина в широком температурном диапазоне. Установлены интервалы температур выхода HCl (50–180 °C) и термической деструкции полимера (выше 325 °C). Показано, что степень допирования существенно влияет на тепловую устойчивость, кинетику дегидрохлорирования и электропроводность полианилиновых композиций. Впервые рассчитана энергия активации дегидрохлорирования, равная 26 кДж/моль.*

***Ключевые слова:** полианилин, допирование, термостабильность, дериватография, ЭПР-спектроскопия, термогравиметрический анализ, дегидрохлорирование, электропроводность, поликислоты.*

В последнее десятилетие ведутся весьма интенсивные исследования реакции образования интерполимерных комплексов и композиции полианилинов. Предприняты попытки, выявить основные закономерности и специфические особенности кооперативного взаимодействия макромолекул полианилинов с минеральными и полимерными кислотами.

Мы провели исследования, которые практически не освещены, либо частично отражены в литературах [1, 2]. Были изучены термостабильность, кинетика допирования полианилинов с кислотами. Термическая стойкость полианилина описана в литературе [3, 4]. Однако авторами было изучено поведение полианилина только при температуре 150° С. В наших исследованиях термостабильность полианилинов, рассматривали в широком интервале температур. Методом дериватографии, ЭПР - спектроскопии и путем измерения электрофизических свойств изучали образцы полианилинов различной степени допирования. Методом термогравиметрического анализа определяли потерю в весе порошков полианилинов при повышении температуры от 15° С до 500° С. В интервале температур до 300° С недопированные образцы полианилинов практически не теряли в весе. С увеличением же степени допирования в интервале 50 - 175° С образцы теряли в весе. Процент потери веса возрастал пропорционально содержанию кислоты в исходных полимерах полианилинов, что можно объяснить потерей полианилинов хлористоводородной кислоты.

В интервале же температур $190^{\circ} - 300^{\circ} \text{C}$ образца не теряли в весе. При дальнейшем повышении температуры, начиная, с 375°C наблюдалась значительная потеря в весе образцов полимера, 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 показал в [4]. Термостабильность полианилина исследовали методом ЭПР в открытом ампулы при фиксированных температурах в интервале $120-160^{\circ} \text{C}$ и при постепенном повышении температуры с 20 до 180°C . В полученной зависимости логарифма интегральной интенсивности сигнала полианилина HCl от времени отжига наблюдались два характерные области изменения интенсивности [Рис.1]. 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 элементарного анализа, соответствующие отжигу при температурах порядка 180°C . показывают практически количественный выход HCl из полимера. Следовательно, снижение интегральной интенсивности сигнала ЭПР можно связать с уменьшением степени допирования полианилина.

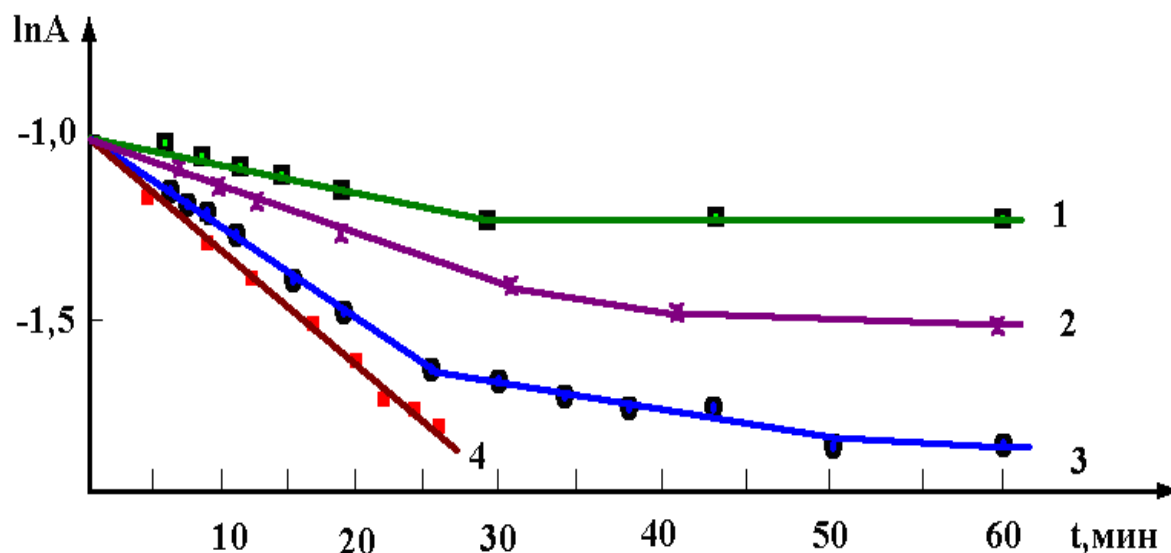


Рис. 1. Зависимость изменения интенсивности сигнала ЭПР от времени допирования полианилина в присутствии HCl в пределах температур: 1- 120°C , 2- 140°C , 3- 160°C , 4- 180°C соответственно.

Величина сигнала ЭПР пропорционально количеству парамагнитных центров, поэтому она отражает и степень допирования полимера. Следовательно, зависимость $\ln A$ сигнала от времени может характеризовать временную зависимость степени допирования полианилина, т.е. константу

скорости его дегидрохлорирования. На первой стадии отжига [Рис.1] наблюдается линейная зависимость.

Интенсивности сигнала ($\ln A$) от времени, наклон которой определяется температурой отжига. Очевидно, что дегидрохлорирования полианилина - реакция первого порядка. Зависимость логарифма константы скорости реакции от обратной температуры имеет линейный вид, т.е. подчиняется уравнение С.Аррениуса. рассчитанная по наклону такой зависимости энергия активации реакции дегидрохлорирования равна 26 кДж/моль. Данная величина определена впервые и по-видимому, требует подтверждения с помощью иных методов исследования.

Наряду с изучением ПАНИ при фиксированных температурах исследовали свойства полимера при постепенном повышении и понижении температуры.

Мы наблюдали изменение интенсивности спектров ЭПР при циклическом изменении температуры от 20 до 80° С.

Установлено, что с повышением температуры интенсивности ЭПР сигнала возрастает. В результате небольшой выдержки при достижении 180°С интенсивность сигнала в результате выхода HCl из образца ПАНИ·HCl снижалось. Величина интенсивности (I) – сигнала по сравнению с исходного ПАНИ HCl уменьшалась в 3 раза. В повторном цикле нагрев – охлаждение значительных изменений образца не наблюдалась, что, по-видимому, объясняется сохранением в ПАНИ некоторой равновесной (для данной максимальной температуры 180° С) концентрации HCl.

Представляло интерес изучить влияние температуры на электрофизические свойства полианилинов. Мы исследовали зависимость протекающего тока через пленок полианилинов при постоянном напряжении в интервале температур от 20° - 150° С. В зависимости от степени допирования полианилинов, пленки имели различной уровень проводимости, а при температуры выше 75° С проводимость полианилинов в связи с выходом HCl из них снижалась.

С уменьшением степени допирования полианилинов, изменения в проводимости образцов за счет дегидрохлорирования становится менее выраженными. Можно сделать вывод, что при уменьшении степени допирования полианилинов выход HCl из них затрудняется. В случае недопированных пленок полианилинов наблюдается обратный ход температурной зависимости проводимости тока, т.е. в результате одного цикла отжига проводимость пленок возрастает. Это, возможно, связано с сорбцией на поверхность пленок влаги, CO₂ или других допирующих веществ при термообработке на воздухе.

Таким образом, нами впервые определены области температур дегидрохлорирования (50° - 180° C) и деструкции (325° C и выше) композиции полианилина с минеральными, полимерными кислотами. Полученные данные показали, что термостабильность интерполимерных комплексов и композиции сильно зависит от степени допирования образцов полианилинов.

Использованные литературы:

1. Diaz A.F., Kanazava K.K., Gardini G.P. p//I Chem. Commun. 1999, N 14. p. 635-640.
2. Tourillon G., Garnier F. //I.Elektroanal chem. 2002. V. 135, N 7. p. 173.
3. Diar A.F., Lodan I.A. //I.Electronal chem. 2004. V. III. N 1. PIII-P.
4. Dao I.H., Guan I. Leclere M/Sunt. Metals. 1989. V. 29. N 1. p. 383-389.
5. Akiva V., Krenio M., Yasinozu I. YOSHITO.
6. Macinnes D., Fuhto.L.// Synth metals. 1998. V. 25. N 3. p. 325.

ACADEMIC BOOK