

THE PROCESS OF POLYANILINE FORMATION WITH POLYACID

D.A. Karimova, L.M. Usmonova
Navoi State University

Polyanilines and interpolymer complexes based on them can be synthesized both by chemical methods and through electrochemical polymerization of aniline in a mother liquor on the electrodes of an electrochemical cell [1,2]. Electrically conductive interpolymer complexes of polyanilines with polyacids obtained by electrochemical methods possess significant physicochemical properties compared to chemically synthesized compounds [3,4]. These include homogeneity of samples, strong adhesion, high electrical conductivity, chemical stability, etc. However, despite numerous research studies in the field of synthesis of polyanilines and interpolymer complexes with polyacids, a unified theory of the polymerization mechanism has not yet been fully elucidated

ПРОЦЕСС ОБРАЗОВАНИЯ ПОЛИАНИЛИНА С ПОЛИКИСЛОТОЙ

Д.А.Каримова, Л.М.Усмонова
Навоийский государственный университет

Полианилины и интерполимерные комплексы на их основе можно синтезировать, как химическим методом, так в процессе электрохимической полимеризации анилина на маточном растворе в электродах электрохимической ячейки [1,2]. Электрохимическим методом полученные электропроводящие интерполимерные комплексы полианилинов с поликислотами, обладают существенными физико - химическими свойствами по сравнению с химически синтезированными соединениями [3,4]. Особенно, как однородность образцов, сильная адгезия, высокая электропроводность, химическая устойчивость и.т.д. Однако, несмотря на проведение многочисленных исследовательских работ в области синтеза полианилинов и интерполимерных комплексов с поликислотами, единой теории механизма полимеризации еще до конца не выяснены.

В этой связи для понимания механизма процессов электрохимического синтеза интерполимерного комплекса и полианилинов полезными могут оказаться изучения условия синтеза фрактально – структурных соединений на основе полианилинов и поликислот. Фрактальными называют объекты, обладающие свойством масштабной инвариантности или самоподобия. К ним относят, в частности, взаимопроникающие интерполимерные комплексы, полимерные гели, композиционные полимерные материалы.

В частности фрактально диффузно-контролируемой агрегации процессе частицы макромолекул полианилина или поли-орто-толуидина блуждают в маточном растворе поликислоты, далее в результате взаимодействия с цепями поликислоты образуют,

фрактально – структурных интерполимерных комплексов полианилинов с поликислотами.

В данном процессе частица блуждает по цепи полимера случайно к затравочной частице, помещенной, в центре ее и после нахождения цепи поликислоты моментально, происходит взаимодействия полианилина с поликислотой. Далее процесс повторяется для следующей частицы и.т.д. В результате чего образуются фрактально структурные интерполимерные комплексы, которые показаны на рисунках 1.,2.

Надо особенно отметить, что в процессе взаимодействия полианилинов с поликислотами, формирования и рост фрактально структурных интерполимерных комплексов начинается с центральной части электрохимической ячейки только в горизонтальном направлении. Вид получаемых фрактально структурных интерполимерных комплексов зависит от применяемого потенциала напряжения тока синтеза.

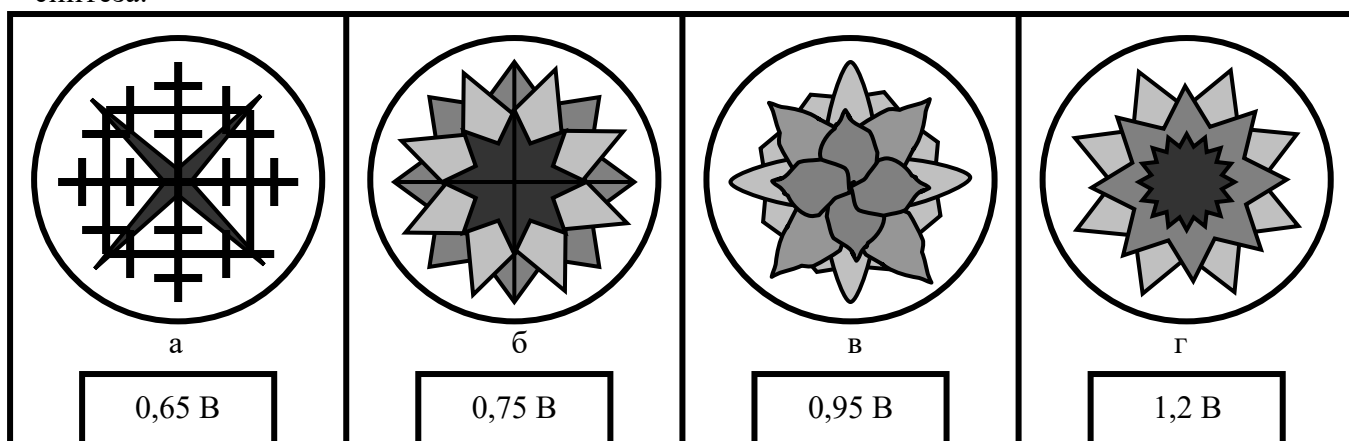


Рис.1. Фрактально-структурных интерполимерных комплексов полианилина с линейными поликислотами в электрохимических условиях (а-0,65В., б-0,75В., в-0,95В., г-1,2В) потенциалы электрического тока. ПАНИ/ПАК

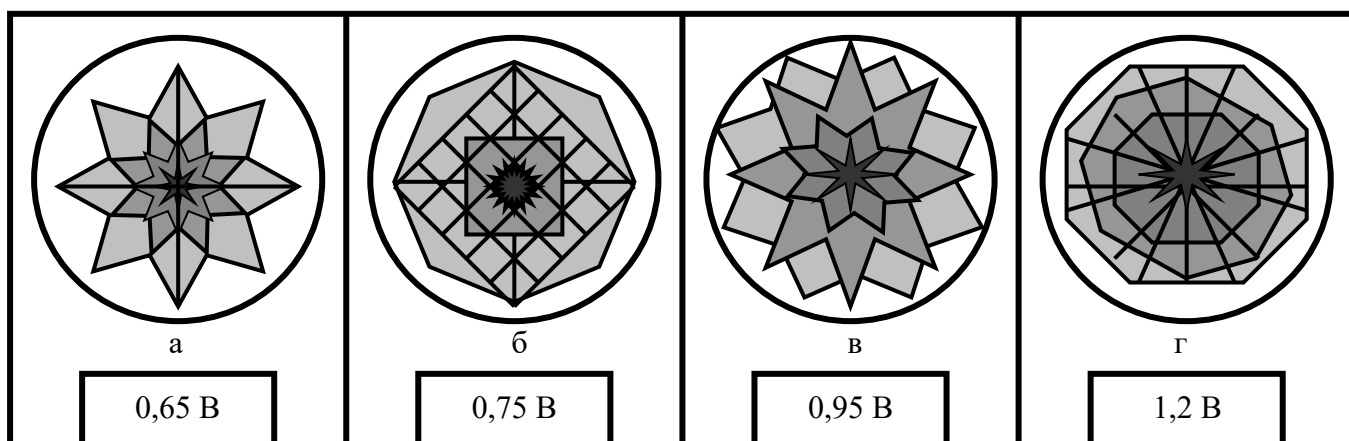


Рис.2. Фрактально-структурных интерполимерные комплексов поли-орто-толуидина с линейными поликислотами полученных (а-0,65В., б-0,75В., в-0,95В., г-1,2В) потенциалов электрического тока.

Полученные интерполимерные комплексы и композиции обладают повышенной электропроводностью по сравнению с обычной электрохимической ячейки. При изучении физико-химических и электромеханических свойств интерполимерных комплексов полианилина с поликислотами была выявлено следующее: фрактально структурный интерполимерный комплекс полианилина с полиакриловой кислотой имеет электропроводность $3,8 \cdot 10^4 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ по сравнению электрохимического синтеза $2,8 \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ этого же интерполимерного комплекса в обычной электрохимической ячейке. Интерполимерные комплексы поли-орто-толуидина с полиакриловой кислотой полученные при обычных условиях электрохимического синтеза имеют электропроводность $2,2 \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ в условиях фрактально структурного образования интерполимерный комплекс П-О-ТОД/ПАК имеет электропроводность $3,6 \cdot 10^4 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Это довольно высокая электропроводность можно объяснить тем, что при фрактальных условиях более успешно происходит акт взаимодействия макромолекул поли-орто-толуидина с макромолекулами полиакриловой кислоты. Хотя в этих условиях хаотично горизонтально блуждает макромолекул поли-орто-толуидина, но при горизонтальном направлении более удобно занимать положения взаимодействия. Для фрактально структурного образования твердость по маятниковому прибору составляет 3,6 и адгезия по методу решетчатых надрезов имеет величину 5. Это показывает, что в процессе взаимодействия полианилинов с поликислотами в фрактальных условиях происходит закономерная перестройка их внутримолекулярных и надмолекулярных структур. Закономерные размещения цепи полианилинов вдоль макромолекулярных матриц поликислоты. Особо нужно отметить, что фрактально-структурного образования, являются следствием горизонтально направляющегося взаимодействия макромолекула – макромолекула. В процессе электрохимического синтеза, электрический ток и матричный раствор полиакриловой кислоты показывают диффузионное - динамическое эффекты и на физико-механических свойств при образовании фрактально - структурных интерполимерных комплексов. Образование фрактально структурных интерполимерных комплексов и композиции зависит:

- 1) от диффузионно-динамического условия матричного раствора электрохимического процесса.
- 2) от длины и строения (микроструктура) цепи полианилинов и поликислоты, а также от применяемого электрического потенциала процесса.

Таблица 1.

Зависимость изменения электропроводности, физико-химические, механические, электрофизические свойства фрактального интерполимерного комплекса полианилин/полиакриловая кислота от условия проведения электрохимического синтеза.

Мольные соотношения полианилин/ полиакриловая кислота	4/1	4/3	4/4	$\frac{3}{4}$	2/4	1,5/4	1/4
Электропроводность образцов $10^4 \cdot \text{Ом}^{-1}/\text{см}^{-1}$	3,8	3,2	3,1	2,9	2,4	2,2	1,9
Твердость по маятниковому прибору	0,6	0,9	1,4	1,8	2,1	2,4	2,8

Адгезия по методу решетчатых надрезов	1	1	2	2	2	3	3
Потенциалы синтеза В	0,65	0,70	0,85	0,95	1,05	1,15	1,25
Золотая кольцо (катод) диаметр 5 см, толщина фольги 1 мм							
Золотая проволока (анод) d = диаметр 0,1 мм							

Фрактальный подход полезен в частности для понимания процесса образования интерполимерных комплексов и полианилинов. Допирования полианилина протонодонорными минеральными кислотами (HCL, HF, H₂SO₄) неоднородный процесс, в результате которого лишь небольшая доля «частиц» полимера становится проводящей. В случае взаимодействия полианилина и поликислотами образуются интерполимерные комплексы, которой вся цепь полианилинов полностью допируются поликислотой, и становиться высокопроводящим материалом. Исходя, из выше указанного можно сказать следующее:

-фрактально структурных условие электрохимического синтеза более приемлем для получения и исследование интерполимерных комплексов полианилинов с поликислотами с более улучшенной физика – механических свойств.

-фрактально структурные интерполимерные комплексы могут иметь электропроводности от $26,6 \cdot 10^4$ до $28,8 \cdot 10^4$ Ом⁻¹·см⁻¹ по сравнению с образцами синтезированных химическим методом.

-исследования процесса образования фрактально структурных интерполимерных комплексов полианилинов с поликислотами может, выяснит некоторые механизмов взаимодействия полианилинов с поликислотами в условиях электрохимического синтеза, в пределах от 0,65В., 0,75В., 0,95., 1,2В напряжения электрического потенциала образуются разные морфологии фрактально структурные интерполимерные комплексы полианилинов с поликислотами.

Список литературы

1. Nagiwaru T., Iamaura M., Iwata K. Thermal actability of polyaniline Synth. Metals. 1998. v25. №3 P 243-252.
2. Gebert P.H. Polyaniline via achier base Chemistry // Synth. Metals. 1999. v.28. №4. p 240-252.
3. Mac Diarmid A.G. Polyanilines doping, structure and derivatives. // Synth. Metals. 2001. v 29. №1. P.141-150.
4. Kirpatrick S. Percolation and conductivity Pev. // Mog. Phys. 2003. v. 45. P 574. adhesion.