

**The study of thermostability of interpolymer complexes of polyanilines and polyacids  
Karimova D.<sup>1</sup>, Ahadov M.<sup>2</sup>, Karimova Z.<sup>3</sup> (Republic of Uzbekistan)**

**Изучение термостабильности интерполимерных комплексов полианилинов с  
поликислотами**

**Каримова Д. А.<sup>1</sup>, Ахадов М. Ш.<sup>2</sup>, Каримова З. У.<sup>3</sup> (Республика Узбекистан)**

<sup>1</sup>Каримова Дилором Амоновна / Karimova Dilorom – кандидат химических наук, доцент;

<sup>2</sup>Ахадов Маъмуржон Шарипович / Ahadov Ma'murjon – преподаватель;

<sup>3</sup>Каримова Зарифа Умаровна / Karimova Zarifa – преподаватель,

кафедра методики преподавания химии,

Навоийский государственный педагогический институт, г. Навои, Республика Узбекистан

**Аннотация:** изучены термостабильность образцов полианилинов с минеральными и поликислотами в области температур от 50°- 180 °С, а также процесс их деструкции при 320°С и выше. Выявлено что, термостабильность интерполимерных комплексов и композиции полианилинов, сильно зависит от степени допирования. Установлена энергия активации процесса дегидрохлорирования допированных образцов полианилинов. Определены области температур дегидрохлорирования и деструкции интерполимерных комплексов полианилинов с минеральными, полимерными кислотами.

**Abstract:** thermo stability of samples of polyanilines and mineral and polyacids were studied within temperature range from 50° to 180°C as well as the process of their destruction that occurs at 320°C and above. It was identified that thermo stability of interpolymer complexes and polyaniline compounds is highly dependent on the degree of doping. The activation energy of the dehydrochlorination reaction of doped samples of polyanilines was established. Defines districts of temperatures of dehydrochlorination and destructions of inter polymeric complexes by polianilines with minerals, polymeric acids.

**Ключевые слова:** термостабильность, полимер, полианилин, поликислота, термогравиметрический анализ.

**Keywords:** thermostability, polymer, polyaniline, polyacid, thermogravimetric analysis.

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]. Были изучены термостабильность, кинетика допирования полианилинов с кислотами. Термическая стойкость полианилина описана в литературе. 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 [2].

В интервале же температур 190°-300°С образца не теряли в весе. При дальнейшем повышении температуры, начиная с 375°С 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 бензолным кольцам, как показов в [3]. Термостабильность полианилина исследовали методом ЭПР в открытом ампулы при фиксированных температурах в интервале 120-160°С и при постепенном повышений температуры с 20 до 180°С. В полученной зависимости логарифма интегральной интенсивности сигнала полианилина HCl от времени отжига наблюдались два характерные области изменение 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 элементарного анализа, соответствующие отжигу при температурах порядка 180°С. показывают практически количественный выход HCl из полимера. Следовательно, снижение интегральной интенсивности сигнала ЭПР можно связать с уменьшением степени допирования полианилина.

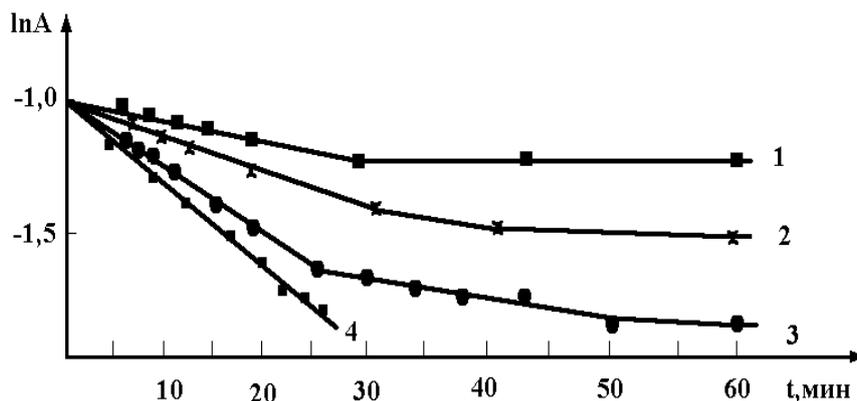


Рис. 1. Зависимость изменения интенсивности сигнала ЭПР от времени допирования полианилина в присутствии HCl в пределах температур: 1- 120<sup>0</sup>С., 2 – 140<sup>0</sup>С., 3 – 160<sup>0</sup>С., 4 – 180<sup>0</sup>С соответственно

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<sup>0</sup> до 80<sup>0</sup>С.

Установлено, что с повышением температуры интенсивности ЭПР сигнала возрастает. В результате небольшой выдержки при достижении 180<sup>0</sup>С интенсивность сигнала в результате выхода HCl из образца ПАНИ:HCl снижалась. Величина интенсивности (I) – сигнала по сравнению с исходного ПАНИ: HCl уменьшалась в 3 раза [4]. В повторном цикле нагрев – охлаждение значительных изменений образца не наблюдалась, что, по-видимому, объясняется сохранением в ПАНИ некоторой равновесной (для данной максимальной температуры 180<sup>0</sup>С) концентрации HCl.

Представляло интерес изучить влияние температуры на электрофизические свойства полианилинов. Мы исследовали зависимость протекающего тока через пленок полианилино при постоянном напряжении в интервале температур от 20<sup>0</sup> - 150<sup>0</sup>С. В зависимости от степени допирования полианилинов, пленки имели различный уровень проводимости, а при температуре выше 75<sup>0</sup>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, CO<sub>2</sub> или других допирующих веществ при термообработке на воздухе. Таким образом, нами впервые определены области температур дегидрохлорирования (50<sup>0</sup>-180<sup>0</sup>С) и деструкции (325<sup>0</sup>С и выше) интерполимерных комплексов полианилинов с минеральными, полимерными кислотами. Полученные данные показали, что термостабильность интерполимерных комплексов и композиции сильно зависит от степени допирования образцов полианилинов.

### Литература

1. Hagiwara T., Iamaura M., Iwata K. Thermal atability of polyaniline Synth. Metals, 1998. V. 25. № 3. P. 243-252.
2. Gebert P. H. et.al Polyaniline via achier base Chemietry // 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.