



UDK: 541.64: 66.095.26

Islomjon XUDOYBERDIYEV,
O'zbekiston Milliy universiteti tayanch doktoranti
E-mail: xudoyberdiyevi935@gmail.com

Nigora ABDULLAYEVA,
EMU universiteti katta o'qituvchisi, PhD

Sevara ULUXXODJAYEVA,
O'zbekiston Milliy universiteti mustaqil tadqiqotchisi

Muzaffar MAHKAMOV,
O'zbekiston Milliy universiteti professori, k.f.d.
E-mail: muz_m77@mail.ru

O'zbekiston milliy universiteti dotsenti, k.f.d A.Yarqulov taqrizi asosida

POLYMER COMPOSITIONS BASED ON POLYANILINE AND NiO

Annotation

In this research work, composite materials based on polyaniline containing different amounts of NiO were obtained and their electrophysical properties were investigated. Polymer compositions were obtained by oxidative polymerization of aniline in NiO suspension. The identification of the compounds was carried out by analyzing their IR- and Raman spectra. The electrical conductivity of the compositions was studied and it was found that the samples containing 15 mass % NiO have the highest conductivity.

Key words: aniline, polyaniline, semiconductors, polymer compositions, nickel oxide, electrical conductivity.

ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ ПОЛИАНИЛИНА И NiO

Аннотация

В данной исследовательской работе получены композиционные материалы на основе полианилина, содержащие различное количество NiO, и исследованы их электрофизические свойства. Полимерные композиции были получены окислительной полимеризацией анилина в суспензии NiO. Идентификацию соединений осуществляли путем анализа их ИК- и Раман-спектров. Изучена электропроводность композиций и установлено, что наибольшую проводимость имеют образцы, содержащие 15 масс. % NiO.

Ключевые слова: анилин, полианилин, полупроводники, полимерные композиции, оксид никеля, электропроводность.

POLIANILIN VA NiO ASOSIDAGI POLIMER KOMPOZITSIYALAR

Annotatsiya

Ushbu tadqiqot ishida tarkibida turli xil miqdorda NiO tutgan polianilin asosidagi kompozitsion materiallari olingan va ularning elektrofizik xossalari tadqiq qilingan. Polimer kompozitsiyalar anilinni NiO suspenziyasida oksidlanishli polimerlash yordamida olindi. Kompozitsiyalarning identifikatsiyasi ularni IR- va Raman spektrlarini taxlil qilish orqali amalga oshirildi. Kompozitsiyalarning elektr o'tkazuvchanligi o'rganilib tarkibida 15 massa % NiO tutgan namunalarning eng yuqori o'tkazuvchanlikka ega ekanligi aniqlandi.

Kalit so'zlar: anilin, polianilin, yarimo'tkazgichlar, polimer kompozitsiyalar, nikel oksidi, elektr o'tkazuvchanlik.

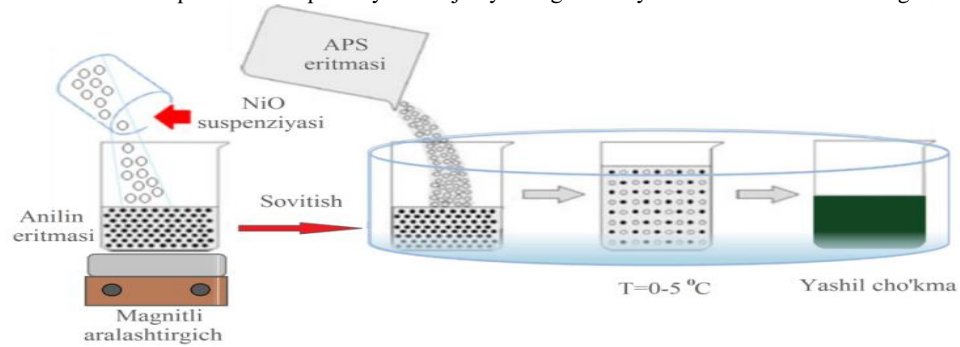
Kirish. So'nggi yillarda polianilin (PANI) asosidagi elektr o'tkazuvchi polimer materiallarga bo'lgan qiziqish katta. Sababi PANIning turli usullar yordamida sintez qilish mumkinligi, olingan polimerlarning oksidlanish-qaytarilish reaksiyalariga faol kirishishi, yuqori xarorat va kimyoviy ta'sirlarga chidamliligi kabi xossasiga ega ekanligi bilan bog'liq bo'lib, bu undan amalyotda keng foydalanish imkonini beradi [1]. Shu bilan birga PANI namlik, quyosh va ultrabinafsha nurlanishi kabi atrof-muhit omillari ta'sir qilganda degradatsiyaga moyilligi hamda uning elektr o'tkazuvchanligi undagi dopand miqdori va turiga bog'liq ekanligi ham ma'lum. Shuning uchun ham hozirda PANIning mexanik va elektrofizik xossalarni yaxshilashga qaratilgan ilmiy tadqiqotlarga e'tibor katta. PANI tarkibiga turli birikmalar kiritish orqali u asosidagi kompozitsiyalarni olish, mazkur polimerning xossalarni maqsadli ravishda o'zgartirish usullaridan biri hisoblanadi [2, 3, 4]. PANI tarkibiga turli metall va metall oksidlarini kiritish orqali superotkazuvchanlik [5], fototermik adsorbentlik [6], katilitik [7], antibakterial [8] va boshqa bir qator xossalarga ega materiallar hamda turli sensorlar [9, 10], antikorrozion qoplamalar [11, 12] olish mumkinligi ko'rsatib berilgan. Bundan tashqari, PANI asosidagi kompozitlarning degradatsiyaga chidamliligi [13] hamda mexanik mustaxkamligi ham [14] polimernikidan yuqoriroq ekanligi aniqlangan. Shuning uchun ham PANI asosida turli kompozitsiyalar olishga bag'ishlangan tadqiqotlar soni yildan yilga ortib, bu ushbu sohada izlanishlarning dolzarb ekanligini ko'rsatadi.

Mazkur tadqiqot ishining maqsadi PANI tarkibiga NiO zarrachalarini kiritish orqali, turli tarkibga ega PANI/NiO kompozitlarini olish hamda ularning elektr o'tkazuvchanligini o'rganish hisoblanadi.

Foydalanilgan reagentlar va tajribalar olib borish metodikasi. Foydalanilgan reaktivlar. Anilin (ANI) – C₆H₅NH₂, (ACS reagent, Sigma-Aldrich), foydalanishdan oldin ikki marta haydash orqali tozalandi. Ammoniy persulfat (APS) – (NH₄)₂S₂O₈, (ACS reagent, Sigma-Aldrich) "analitik toza" markali bo'lgani uchun ham to'g'ridan to'g'ri ishlatildi.

Polianilin sintezi. Anilinni polimerlash jarayoni 0-5 °C xarorat oralig'ida 2 soat davomida olib borildi. Hosil bo'lgan polimerdan oligomerlarni ajratish maqsadida avval astseton va etanol so'ngra distillangan suv bilan bir necha marta yuvildi. Olingan PANI namunalari quritish shkafida 2 soat davomida 85 – 90 °C haroratda massasi o'zgaray qolgunicha quritildi.

PANI/NiO kompozitsiyasini olish. Kompozitsiya olish jarayoni 2 bosqichda amalga oshirildi. Dastlab 5 ml ANI 50 ml 1 M HCl eritmasida eritildi va ushbu eritmaga ma'lum miqdordagi NiO qo'shilib magnitli aralashtirgichda 10-15 daqiqa aralashtirildi. Ushbu aralashmaga APSning 50 ml 1 M li eritmasi oksidlovchi sifatida qo'shilishi natijasida ANI-HCl ning oksidlanishli polimerlanishi kuzatildi. Polimer hosil bo'lish jarayonida eritma rangining binafsha rangga kirishi kuzatiladi. Polimerlanish jarayoni 2 soat davomida intensiv ravishda aralashtirib turgan holda amalga oshirildi. So'ngra reaksiyon aralashma 24 soat davomida xona xaroratida qoldirildi. Bunda reaksiyon aralashma ikki fazaga, suyuq faza va to'q yashil rangli kompozitsiya cho'kmasiga ajraladi. Ushbu cho'kma eritmadan sentrifugalash yordamida ajratib olinib, turli erituvchilar bilan yuvilgach 2 soat davomida 85 – 90 °C haroratda quritildi. Kompozitsiya olish jarayonining umumiy sxemasi 1-rasmda keltirilgan.



1-rasm. PANI/NiO kompozitsiyasini olish jarayonining sxemasi

Polimerning tok o'tkazuvchanligi voltampermetriya usulida M2000.1 markali mikroampermetr (Germaniya) va V5-9 markali Voltmetr (Rossiya) uskunalaridan foydalangan holda aniqlandi.

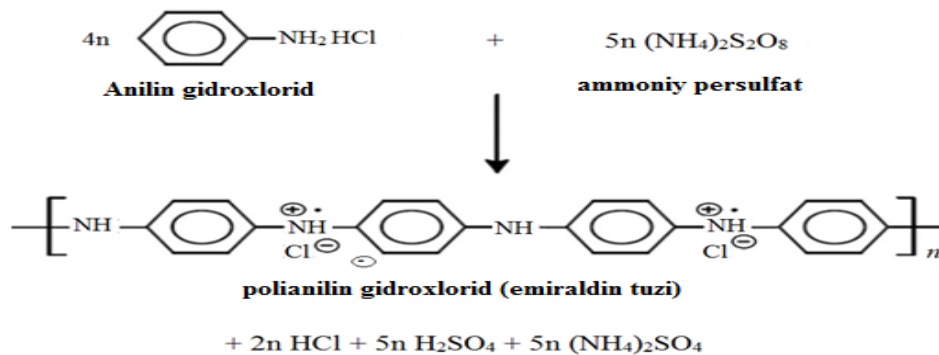
Polimerlarning tok o'tkazuvchanliklarini quyida keltirilgan tenglama yordamida xisoblandi:

$$\sigma(f) = c(f - fp)t$$

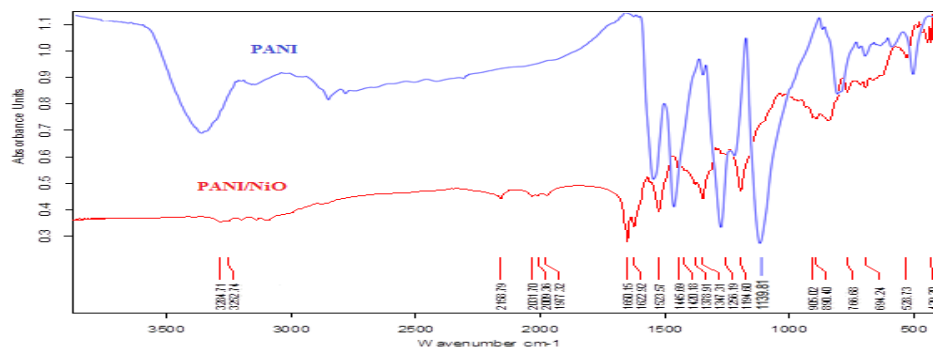
$$\sigma = IR$$

σ – elektr o'tkazuvchanlik; f – elektr o'tkazuvchi materialning xajmiy ulushi; c – konstanta; t – kritik daraja. R – elektr qarshilik.

Olingan natijalar va ularning taxlili. Suvli eritmada anilinni APS ta'sirida oksidlanishli polimerlanishining umumiy reaksiya mexanizmini quyidagicha ifodalash mumkin:



Jarayon kation polimerlanish mexanizmidan boradi. PANI va PANI/NiO kompozitsiyasi, qora kukunsimon moddalar bo'lib, suvda va organik erituvchilarning ko'pchiligida erimaydi. Olingan polimer va kompozitsiyaning identifikatsiyasi ularning IQ- va Raman spektrlarini taxlil qilish orqali amalga oshirildi. 2-rasmda PANI va PANI/NiO ning IQ-spektrlari keltirilgan.



2-rasm. PANI va PANI/NiO (tarkibida 10% NiO tutgan)ning IQ- spektrlari.

2- rasmda keltirilgan spektrlarni taxlili natijalari 1 jadvalda keltirilgan.

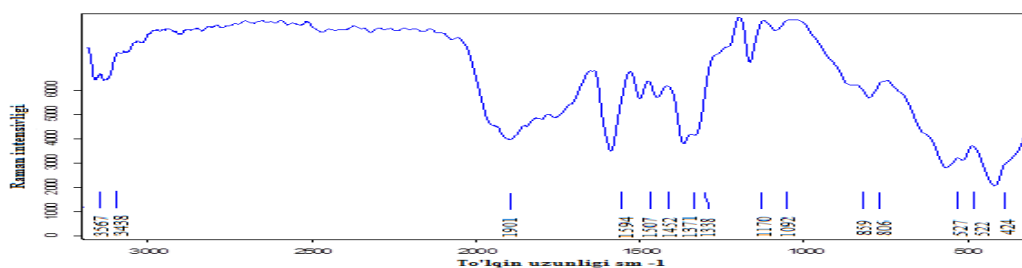
PANI va PANI/NiO ning IQ- spektri taxlili natijalari

1-jadval

To'lqin uzunligi, sm^{-1}		Asosiy funksional guruhlar tavsifi
PANI	PANI/NiO	
1579	1523	Fenazin xalqasiga oid simmetrik valent tebranish
3625-3443	3284	N-H bog'ning assimetrik valent tebranishi
2922	3095	NH^+ ga xos valent tebranish
1579-1494	1650-1622	Ikkilamchi aminlarga xos deformatsion tebranish
1494	1523	Aromatik xalqadagi C=C bog'iga xos tebranishi
1374	1378	C-H simmetrik defarmatsion tebranishshi
1300	1445	C-N bog'ining valent tebranishi
1254	1256	Ikkilamchi aromatik aminga xos C-N bog'ning tebranishi
1139	1194	Benzol xalqasidagi 1,4 o'rin almashgan C-H bog'iga xos valent tebranishi
819	890	Aromatik xalqadagi 1,4 o'rin almashgan C-H bog'iga xos deformatsion tebranishi
730	766	Mono almashgan aromatik birikmalarga xos valent tebranish.
-	905	NiO dagi Ni-O ga xos bo'lgan assimetrik valent tebranishi
-	429	NiO dagi Ni-O bog'iga xos simmetrik valent tebranish

1-Jadvalda keltirilgan ma'lumotlardan ko'rinib turibdiki, PANI va PANI/NiO kompozitsiyning IQ- spektrlarida sezilarli farqlar mavjud. Kompozitsiya spektrida PANIga xos ba'zi bir cho'qqilarni to'lqin uzunligi siljiganini kuzatish mumkin. Shu bilan birgalikda kompozitsiyaning IQ-spektrida 905 va 429 sm^{-1} soxalarida cho'qqilar mavjud bo'lib, ular Ni-O bog'iga xos xisoblanadi. Bu kompozitsiya tarkibida NiO zarrachalari mavjudligini ko'rsatadi. Kompozitsiya tarkibida PANI ga xos barcha cho'qqilarning saqlanib qolganligi polimer va NiO orasida kimyoviy bog'lanish mavjud emasligini ko'rsatadi. Ba'zi bir cho'qqilarning to'lqin uzunligini siljishi esa komponentlar orasida kuchsiz elektrostatik yoki boshqa fizik ta'sirlar mavjudligini anglatadi.

Kompozitsiyalarning tarkibi shuningdek yana bir zamonaviy fizikaviy tadqiqot usuli Raman spektrlarini taxlil qilish orqali ham amalga oshirildi (3-rasm). Chunki Raman spektroskopiyasi "barmaq izi" sohasidagi o'zgarishlarni yanada aniqroq tushunishga yordam berib, kompozitsiyalar tarkibini aniqlashda samaralidir.



3-rasm. PANI/NiO kompozitining Raman spektri

2-jadval

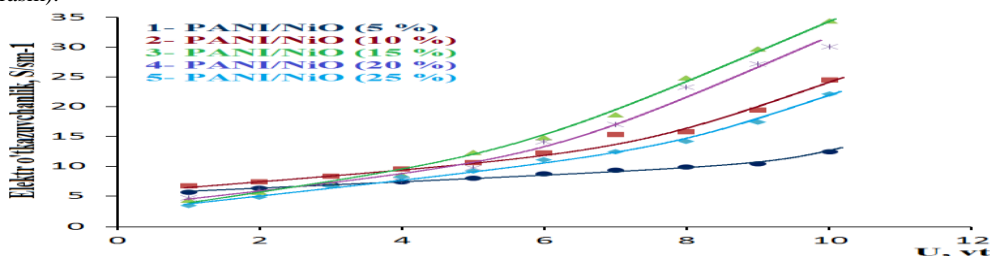
PANI/NiO ning Raman- spektri taxlili natijalari

To'lqin uzunligi sm^{-1}	Asosiy funksional guruhlar tavsifi
424,5	Ni-O dagi simmetrik valent tebranishiga xos bir fononli LO tarqalish rejimi
527-522	Ni-O dagi assimetrik valent tebranishlarga xos bir fononli TO tarqalish rejimi
859-806	Polianilin halqa tuzilishidagi C-H bog'larining xalqa tekisligidan tashqari tebranishlariga
1092	polianilindagi C-N cho'zilgan tebranishlari
1170	polianilin zanjiridagi C-C cho'zilgan tebranishlari
1371	polianilin halqa tuzilishidagi C-H bog'lariga
1337	Delokallashgan C-N ⁺ polaron tuzilishiga xos tebranish
1452	Xinoid halqasidagi C=N bog'iga xos valent tebranish
1594	Xinoid halqasidagi C=C bog'iga xos valent tebranish
1507	Xinoid halqasidagi N-H bog'iga xos valent tebranish
1901-1850	NiO dagi Ni-O cho'zilgan tebranishlari
3567	polianilin strukturasiidagi N-H cho'zilgan tebranishlari

NiO ga xos bo'lgan 424 sm^{-1} soha bir fononli bo'ylama optik fonon usuli (LO) va ko'ndalang optik fononlar usuli (TO) tarqalish bilan bog'liq. 1092 sm^{-1} diapozonidagi cho'qqilar 2 LO tarqalish uchun xos. 1500 sm^{-1} diapozonidagi cho'qqi Ni-O kuchli bog'lanishning 2 magnonli (2M) tarqalishi bilan bog'liq.

PANI/NiO polimer kompozitning 1300-1500 sm^{-1} sohadagi cho'qqilar mavjudligi bu PANIning asosiy kimyoviy tuzilishida o'zgarish yo'qligini va 424, 527, 1901 sm^{-1} soxalardagi cho'qqilar xam NiOni polimer tarkibida mavjud ekanligini tasdiqlaydi.

Polianilinng asosiy xossalardan biri uning elektr toki o'tkazuvchanligidir. Shuning uchun xam olingan kompozitning elektr o'tkazuvchanligi tarkibida turlicha massa % larda NiO bo'lgan PANI/NiO kompozitlari siklik voltampermetriya usulida o'rganildi (4-rasm).



4-rasm. PANI/NiO kompozitsiyalarining elektr o'tkazuvchanliklari.

Olingan natijalardan ko'rish mumkinki, tarkibida turlicha massa % da NiO tutgan PANI/NiO polimer kompozitsion materiallar orasida, kompozitsiya tarkibida 15 % NiO tutgan namunalarning elektr o'tkazuvchanligi eng yuqori qiymatga ega

ekanligi aniqlandi. Elektr o'tkazuvchanligining bunday yaxshilanishi NiO zarralarining PANI ning o'tkazuvchanlik xususiyatlariga sinergik ta'siri bilan bog'liqdir. Kompozitsiya tarkibida NiO miqdorining yana oshirilishi natijasida elektr o'tkazuvchanligini yana pasaytirib yuborishi ma'lum bo'ldi.

Xulosalar. Shunday qilib suvli eritmada oksidlanishli polimerlanish usulida PANI/NiO kompozitsiyasi sintez qilindi. Sintezda monomerga nisbatan 5, 10, 15, 20, 25 % (mol nisbatlarda) MeO olindi. Sintez qilingan polimer kompozitsion materialning spektroskopiya usuli yordamida IQ va Raman spektrlari olindi. IQ spektrlaridagi 905, 429 cm^{-1} va Raman spektridagi 424, 527, 1901 cm^{-1} soxalardagi cho'qqilardan polimer matritsasida NiO ning muvofaqiytali kiritilganligi aniqlandi. Tarkibida monomerga nisbatan 15 % massa ulushda NiO tutgan PANI/NiO kompozitsiyalarining elektr o'tkazuvchanligi eng yuqori ko'rsatgichga ega ekanligi aniqlandi. Umuman olganda, ushbu tadqiqot PANI/NiO kompozit materiallaridagi struktura-xossa munosabatlarini tushunishga yordam beradi va moslashtirilgan elektr xususiyatlariga ega ilg'or materiallarni ishlab chiqarish uchun qimmatli tushunchalarni beradi.

ADABIYOTLAR

1. Kang E. T., Neoh K. G., Tan K. L. Polyaniline: a polymer with many interesting intrinsic redox states //Progress in polymer science. – 1998. – Vol. 23. – №. 2. – p. 277-324.
2. Sapurina I. Y., Stejskal J. The effect of pH on the oxidative polymerization of aniline and the morphology and properties of products //Russian Chemical Reviews. – 2010. – Vol. 79. – №. 12. – p. 1123.
3. Sapurina I., Riede A., Stejskal J. In-situ polymerized polyaniline films: 3. Film formation //Synthetic Metals. – 2001. – Vol. 123. – №. 3. – p. 503-507.
4. Filho V. F. L. et al. Effect of TiO₂ nanoparticles on polyaniline films electropolymerized at different pH //The Journal of Physical Chemistry C. – 2016. – Vol. 120. – №. 27. – p. 14977-14983.
5. Yesuraj J., Padmaraj O., Suthanthiraraj S. A. Synthesis, characterization, and improvement of supercapacitor properties of NiMoO₄ nanocrystals with polyaniline //Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials. – 2020. – T. 30. – p. 310-321.
6. Wang, J., Tan, X., Pang, X., Liu, L., Tan, F., & Li, N. MoS₂ quantum dot@ polyaniline inorganic-organic nanohybrids for in vivo dual-modal imaging guided synergistic photothermal/radiation therapy //ACS applied materials & interfaces. – 2016. – T. 8. – №. 37. – p. 24331-24338.
7. Gemeay, A. H., Mansour, I. A., El-Sharkawy, R. G., & Zaki, A. B. Preparation and characterization of polyaniline/manganese dioxide composites via oxidative polymerization: Effect of acids //European polymer journal. – 2005. – T. 41. – №. 11. – p. 2575-2583.
8. Boomi P., Prabu H. G., Mathiyarasu J. Synthesis, characterization and antibacterial activity of polyaniline/Pt-Pd nanocomposite //European journal of medicinal chemistry. – 2014. – T. 72. – p. 18-25.
9. Azharudeen, A. M., Karthiga, R., Rajarajan, M., & Suganthi, A. Fabrication, characterization of polyaniline intercalated NiO nanocomposites and application in the development of non-enzymatic glucose biosensor //Arabian Journal of Chemistry. – 2020. – T. 13. – №. 2. – p. 4053-4064.
10. Bera, S., Kundu, S., Khan, H., & Jana, S. Polyaniline coated graphene hybridized SnO₂ nanocomposite: Low temperature solution synthesis, structural property and room temperature ammonia gas sensing //Journal of Alloys and Compounds. – 2018. – T. 744. – p. 260-270.
11. Olad A., Rashidzadeh A. Preparation and characterization of polyaniline/CaCO₃ composite and its application as anticorrosive coating on iron //Iran J Chem Eng. – 2008. – Vol. 5. – №. 2. – p. 45-54.
12. Alam J. et al. Corrosion-protective performance of nano polyaniline/ferrite dispersed alkyd coatings //Journal of Coatings Technology and Research. – 2008. – Vol. 5. – №. 1. – p. 123-128.
13. Xueying Chang, Zhiyin Yang, Ailun Huang, Yuto Katsuyama, Cheng-Wei Lin, Maher F. El-Kady, Chenxiang Wang, Richard B. Kaner, Understanding the Degradation Mechanisms of Conducting Polymer Supercapacitors, //Macromolecular Rapid Communications, 2023. –Vol: 45, –№. 1., P. 237-244. <https://doi.org/10.1002/marc.202300237>
14. X. Sun, W. J. Li, X. G. Li, C. J. Mi, C. F. Zhang, "Mechanical Properties of Polyaniline/Polyvinyl Alcohol Composite Gels Utilized in Strain Sensor", //Advances in Materials Science and Engineering, 2022, –vol. Article ID 2178499, 6 pages, 2022. <https://doi.org/10.1155/2022/2178499>