

УДК 677.027.42

Я.В. Редько¹, О.В. Романкевич²,

¹Киевский национальный университет технологий и дизайна.

²Киевский институт декоративно-прикладного искусства и дизайна им. М. Бойчука

ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИЕ ВОЛОКНИСТЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ПОЛУЧЕННЫЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НАНОТЕХНОЛОГИЙ

В работе представлено получение нового вида электропроводящих волокнистых материалов с использованием гетерокоагуляционного механизма крашения в рамках нанотехнологии, при которой сорбция частиц полианилина волокном осуществляется из наносистемы. Экспериментально установлено влияние условий синтеза наночастиц полианилина на свойства полученного электропроводящего волокнистого материала.

Ключевые слова: полианилин, наносистема, наночастицы, механизм гетерокоагуляции, волокнистый материал, процесс крашения.

Электропроводящие волокнистые материалы получают на основе известных химических волокон: карбонизацией вискозных или ПАН волокон, металлизацией их поверхности. Известно [1] формование вискозных волокон высоконаполненных металлическим никелем с последующим "выжиганием" целлюлозы и получение никелевых электропроводящих волокон. Электропроводящими являются волокна высоконаполненные техническим углеродом или графитом. Одним из направлений является поиск нетрадиционных технологий.

Литературные данные свидетельствуют о широком применении полианилина вследствие его уникальных электрофизических свойств [2]. Частным случаем использования электропроводящих полимеров является синтез полианилина на волокне с созданием электропроводящих волокнистых материалов с использованием гетерокоагуляционного механизма крашения в процессе окислительной конденсации анилина в присутствии поверхностно-активных веществ (ПАВ) [3]. Синтез жесткоцепного полимера – полианилина путем окисления анилина, растворенного в аморфных областях волокна, обуславливает изменение его свойств – вплоть до появления хрупкости [3]. Необходима разработка способа синтеза полианилина на волокне, при котором бы полианилин осаждался на поверхности волокна, но при сохранении достаточной прочности к мокрому и сухому трению.

Цель работы: 1) исследование дисперсии полианилина, получаемого окислением в красильной ванне в присутствии ПАВ [3]; 2) исследование сорбции частиц дисперсии на волокнистом материале; 3) установление влияния технологических параметров процесса синтеза на образование наночастиц полианилина в присутствии анионоактивного ПАВ и волокнистого материала по механизму гетерокоагуляции.

Методы и объекты исследования

В качестве волокнистого материала использовалось трикотажное полиамидное волокно и комплексная полиамидная нить. Дисперсию полианилина получали по способу, соответствующему способу крашения полианилином путем окислительной конденсации анилина в присутствии ПАВ в красильной ванне с целью получения электропроводящих текстильных материалов [3].

Для определения распределения частиц по размерам в работе использовался лазерный седиментограф Mastersizer 2000 (Malvern, UK) с соответствующим программным обеспечением, включающем теорию Ми. Использование прибора позволяет получать кривые распределения по размерам в виде зависимости числовой доли частиц от их размера. Для решения поставленных задач применялись:

классические методы технологии текстильных материалов, метод определения электрофизических характеристик комплексных нитей [3].

Основные результаты и их обсуждения

Прочность связи коллоидной частицы с поверхностью зависит от ее размеров, в пределе, максимум взаимодействия с поверхностью волокна у наноразмерных частиц дисперсной фазы. На рис. 1 и 2 приведены кривые распределения частиц полианилина по размерам в виде зависимости числовой доли частиц от их размеров.

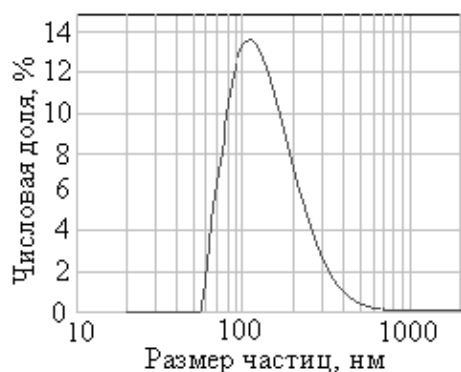


Рис. 1. Дифференциальная кривая распределения частиц по размерам.

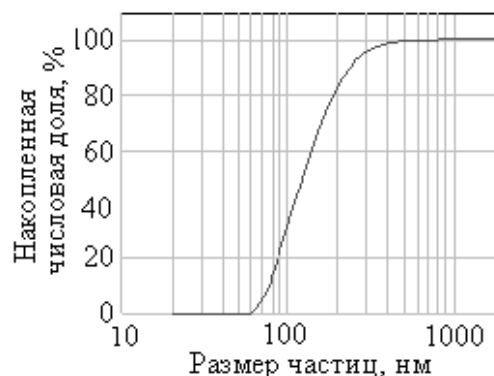


Рис. 2. Интегральная кривая распределения частиц полианилина по размерам.

Исследованная дисперсия относится к наносистеме: частиц с размером до 100 нм около 30%, размер более 80% частиц $60 \div 200$ нм. При среднем размере ≈ 100 нм. Как следствие, при использованных нами режимах окисления анилина [3] диффузия частиц полианилина вглубь волокна невозможна, а основным механизмом крашения в данном случае является гетерокоагуляция наночастиц на поверхности волокна.

Время окисления анилина до полианилина в присутствии полиамидного полотна и ПАВ в пределах $5 \div 15$ минут в зависимости от концентрации анилина, что явно недостаточно для молекулярной диффузии анилина в полиамидное полотно (с последующим окислением) [3]. Это является дополнительным свидетельством возможности получения электропроводящего волокна на основе полианилина при использовании механизма гетерокоагуляции, при отсутствии стадии сорбции красителя или полупродукта в молекулярной форме. В пользу гетерокоагуляции на поверхности волокна свидетельствует также отсутствие изменения физико-механических свойств полиамидного волокна [3].

Если сорбция описывается уравнением Ленгмюра, то считают (например, [4]), что образуется мономолекулярный адсорбционный слой. Однако, известно [5, 6], что осаждение наночастиц на поверхность может происходить в виде монослоев за счет самоорганизации. Представляет интерес уравнение, описывающее сорбцию наночастиц с образованием монослоя. При достаточно слабом взаимодействии частиц с поверхностью волокна (при протекании параллельно взаимно конкурирующих процессов гетерокоагуляции и пептизации) возможно равновесие между процессами гетерокоагуляции и пептизации. В рамках теории ДЛФО [7, 8] подобное равновесие между коагуляцией и пептизацией тем более вероятно, чем меньше глубина второго минимума (обычно $1 < U < 10kT$, U – потенциальная энергия взаимодействия; характеризует «дальнее взаимодействие» [8] или процесс флокуляции по [7]).

Представим равновесие между процессами гетерокоагуляции и пептизации (сорбция – десорбция) коллоидных частиц в виде квазихимической обратимой реакции. Подобный подход достаточно широко используется при исследовании процессов

молекулярной адсорбции [9]. Если максимально возможная концентрация в монослое дисперсных частиц, осевших на поверхность равна C_∞ , а количество занятых мест при концентрации частиц в дисперсии C_D равно C_F , тогда константа равновесия сорбции:

$$K = \frac{C_F}{(C_\infty - C_F) \cdot C_D} \quad \text{и} \quad C_F = C_\infty \frac{KC_D}{(1 + KC_D)} \quad (1)$$

В координатах $1/C_F = f(1/C_D)$ уравнение (1) преобразуется в уравнение прямой:

$$\frac{1}{C_F} = \frac{1}{C_\infty} + \frac{1}{KC_\infty} \cdot \frac{1}{C_D} \quad (2)$$

Анализ уравнений (1) и (2) показывает, что при образовании монослоя частиц дисперсной фазы в процессе гетерокоагуляции изотерма сорбции аналогична по форме уравнению Ленгмюра для мономолекулярной адсорбции на межфазной поверхности.

Действие ПАВ в красильной ванне многогранно: с одной стороны ПАВ влияет на диспергирование плохо растворимого в воде анилина в красильной ванне, с другой стороны – на дисперсную структуру полианилина, образующегося в процессе синтеза, а с третьей – за счет адсорбции на поверхности волокна на возможность осуществления процесса гетерокоагуляции и на прочность взаимодействия частиц дисперсной фазы с поверхностью волокнистого материала. В связи с этим исследовалось: влияние анионоактивного ПАВ на сорбцию наночастиц полианилина на поверхности волокнистого материала по механизму гетерокоагуляции и на величину электрического сопротивления полиамидного трикотажного полотна; влияние концентрации разных типов ПАВ на сорбцию наночастиц полианилина на поверхности волокнистых материалов. Характер и степень влияния ПАВ, которые используются в качестве текстильно-вспомогательных веществ (ТВВ) в процессах химической технологии волокнистых материалов, во многом зависят от первой критической концентрации мицеллообразования (ККМ). Растворы полианилина в серной кислоте подчиняются закону Ламберта-Буггера-Бэра, как следствие, оптическая плотность раствора окрашенного волокнистого материала пропорциональна концентрации красителя на волокне. Введение анионоактивного ПАВ – сульфонола (рис. 3) уже при концентрациях порядка 0,05 – 0,1 г/л (меньше ККМ) обуславливает резкое увеличение количества полианилина на волокне.

Анализ зависимости на рис. 3 показывает, что эффективная концентрация сульфонола находится в пределах, на порядок величины меньше первой ККМ (до 0,3 ÷ 0,5 г/л). Насыщение достигается при введении добавок анионоактивного ПАВ с концентрацией 0,01 ÷ 0,2 г/л, то есть, когда ПАВ существуют в виде молекулярного раствора, и при концентрации ПАВ, которая равна ККМ и превышает ее: 0,4 ÷ 1 г/л, то есть, когда ПАВ существует в виде мицеллярного раствора.

На рис. 4 приведена оценка зависимости сопротивления полоски полиамидного полотна, окрашенного полианилином, от концентрации сульфонола в красильной ванне. Зависимость на рис. 4 показывает, что величины электрического сопротивления полиамидных полотен, окрашенных полианилином, достигают предельной величины при концентрации сульфонола в пределах 0,5 ÷ 1,0 г/л.

Прямая линия на кривой зависимости электрического сопротивления полиамидного полотна от концентрации сульфонола (рис. 4) показывает, что последующее увеличение концентрации ПАВ приводит к уменьшению сопротивления полотна, а именно, к изменению характера распределения полианилина в структуре волокнистого материала (количество полианилина на волокне при изменении содержания ПАВ в красильной ванне в этих пределах не изменяется – рис. 3).

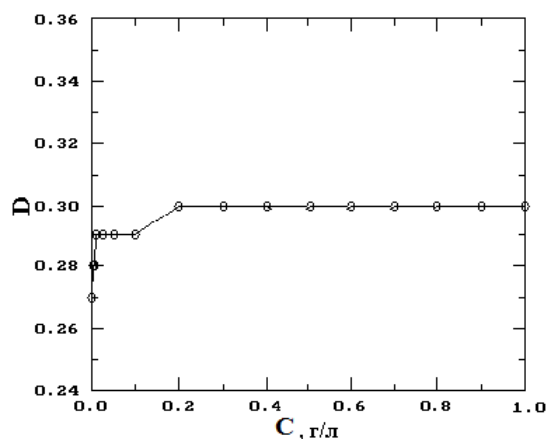


Рис. 3. Зависимость оптической плотности растворов полиамидных материалов (D), окрашенных полианилином, от концентрации сульфанола (C).

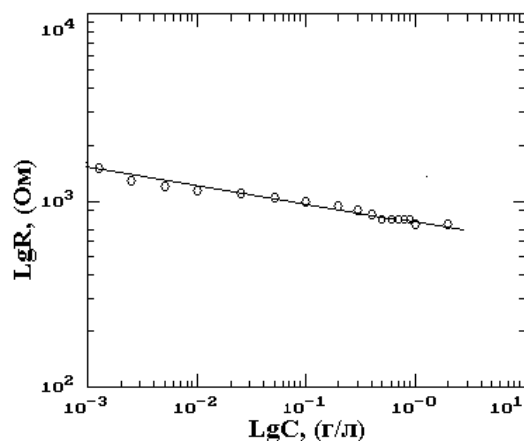


Рис. 4. Оценка сопротивления полиамидного полотна (R), окрашенного полианилином, в зависимости от концентрации сульфанола (C).

Сорбция частиц полианилина из коллоидного раствора на положительно заряженном полиамидном волокнистом материале по механизму гетерокоагуляции наиболее эффективно происходит в присутствии анионоактивного ПАВ (рис. 5). Уравнения (1) и (2), совпадающие по форме с уравнением Ленгмюра, выведенные в предположении обратимого образования монослоя частиц дисперсии на поверхности, описывает процесс гетерокоагуляции для неионогенного и катионоактивного ПАВ, используемых в качестве ТВВ при синтезе полианилина (рис. 6). Таким образом, уравнение, совпадающее по форме с уравнением Ленгмюра, может описывать различные механизмы крашения (растворение [3] и гетерокоагуляция [7]), а применимость уравнения Ленгмюра в его классическом виде не может быть доказательством мономолекулярной адсорбции на поверхности.

При синтезе полианилина при рН красильной ванны порядка 2 – 3 в присутствии сульфанола отрицательно заряженные частицы полианилина осаждаются на положительно заряженной поверхности волокна. Электростатическое взаимодействие частиц в данном случае достаточно интенсивно для необратимости процесса. Как следствие, при использовании сульфанола в качестве стабилизатора зависимость количества красителя на волокне от концентрации анилина в ванне не описывается уравнением, совпадающим по форме с уравнением Ленгмюра.

Таким образом, установлено, что сорбция полианилина текстильным материалом осуществляется из наносистемы, а основным механизмом крашения с образованием полианилина в процессе окисления анилина является гетерокоагуляция наночастиц полианилина на поверхности волокна.

Для установления влияния параметров процесса крашения на образование наночастиц полианилина в присутствии анионоактивного ПАВ и волокнистого материала по механизму гетерокоагуляции, первой частью решения задачи стало определение зависимости скорости образования полианилина от температуры крашения. Синтез проводился при температурах от 0°С до 25°С [3]. Как показано ранее [3], окисление анилина до полианилина сопровождается существенным экзотермическим эффектом. Как следствие, понижение температуры синтеза должно смещать равновесие реакции в сторону образования целевого продукта – полианилина.

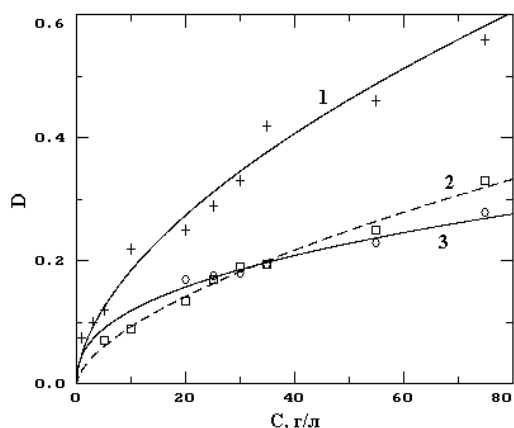


Рис. 5. Зависимость оптической плотности растворов окрашенных волокнистых материалов (D) от концентрации анилина (C) в присутствии: 1) сульфанола; 2) препарата ОС-20; 3) алкамона ОС-2. Принята пропорциональность концентрации полианилина концентрации анилина до синтеза.

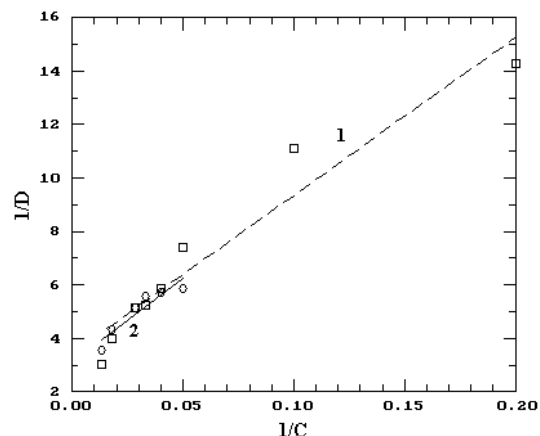


Рис. 6. Зависимость оптической плотности растворов окрашенных волокнистых материалов (D) от концентрации анилина (C) в присутствии: 1) препарата ОС-20 и 2) алкамона ОС-2 в координатах уравнения Ленгмюра.

На рис. 7 представлена зависимость электропроводности окрашенных комплексных полиамидных нитей (связана с количеством полианилина) от температуры крашения. Понижение температуры при синтезе полианилина приводит к увеличению его степени полимеризации [2], как следствие, возрастает длина участков с сопряженными двойными связями в структуре макромолекулы и возрастает электропроводность. Таким образом, уменьшение температуры оказывает двоякое влияние (количественное и качественное): увеличивается количество электропроводящего полианилина, и за счет роста степени полимеризации обеспечивается повышение электропроводности окрашенного полиамидного волокнистого материала. На рис. 8 приведена зависимость электропроводности полотен с синтезированным полианилином от длительности синтеза при температуре крашения 0°C . Электропроводность измерялась в течение 1 часа через каждые 10 минут. Экспериментальные данные, представленные на рис. 8, описываются уравнением с коэффициентом корреляции 0,999:

$$\lg \sigma = a(1 - \exp(-bt)) \quad (3)$$

где t - продолжительность синтеза; $a = 1.9297$, $b = 0.1033$. Данные, приведенные на рис. 8, могут рассматриваться в качестве свидетельства о завершении процесса синтеза нанодисперсного полианилина при 0°C в течение $45 \div 55$ мин.

Анионоактивное ПАВ стабилизирует дисперсию в процессе синтеза полианилина, предотвращая коагуляцию частиц при синтезе за счет адсорбции ПАВ на их поверхности. Однако, при гетерокоагуляции частицы полианилина осаждаются на поверхности волокна совместно с адсорбированным ПАВ, причем прослойки ПАВ между частицами полианилина могут в дальнейшем влиять на электропроводность волокна. Поэтому в работе был проведен анализ влияния промывки окрашенного полиамидного волокнистого материала в водных растворах органического растворителя на увеличение электропроводности в результате удаления ПАВ. Промывка текстильного материала проводилась водными растворами ацетона при

варьировании концентраций от 15 до 100 г/л, что отразилось на электропроводности полиамидных нитей, окрашенных наночастицами полианилина (рис. 9).

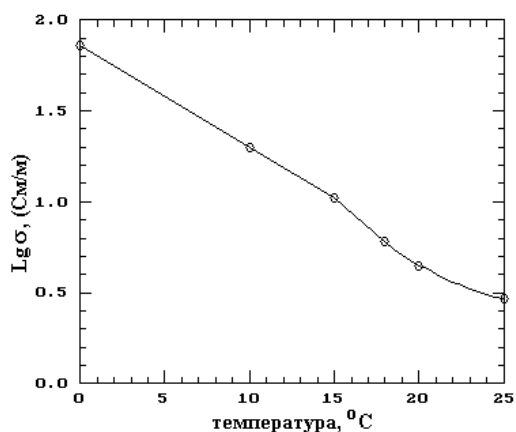


Рис. 7. Зависимость электропроводности полиамидных нитей от температуры синтеза.

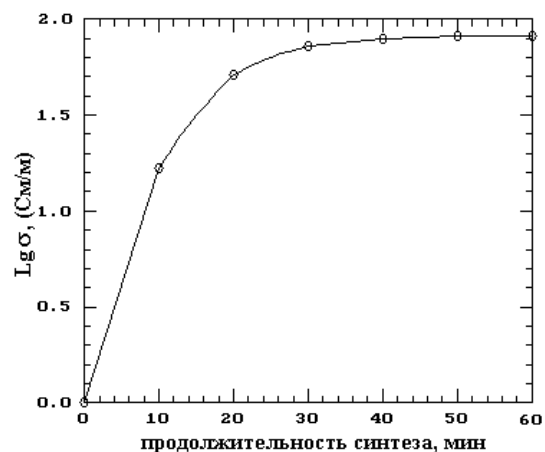


Рис. 8. Зависимость электропроводности волокнистых материалов от продолжительности синтеза при температуре 0°C.

Экспериментальные данные (рис. 9) показывают, что удельная электропроводность комплексных полиамидных нитей, окрашенных полианилином, при промывке водным раствором ацетона с концентрацией 15 г/л повышается более чем в два раза. Количество полианилина на волокнистом материале после промывки не зависит от концентрации ацетона в промывной ванне, величина оптической плотности растворов изменяется незначительно. Таким образом, увеличение электропроводности волокон с осажденными на поверхности наночастицами полианилина обусловлено удалением прослойки адсорбированного ПАВ между частицами.

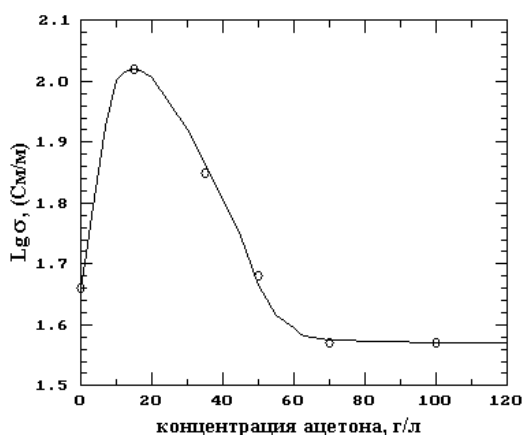


Рис. 9. Зависимость электропроводности полиамидных нитей, окрашенных полианилином, от концентрации ацетона в промывной ванне.

Применение полимеров для получения покрытия способом последовательного нанесения монослоев (слой на слой) было предложено ранее [6, 10]. Матрица последовательно погружалась в растворы с противоположно заряженными полиэлектролитами. С тех пор были предложены различные вариации данного подхода – использовались различные типы полимеров, заменяли один или более слоев полимеров коллоидными частицами [5, 6, 10]. Использование в качестве матрицы

коллоидных частиц обеспечивает значительно большие удельные площади поверхности, чем плоские поверхности, что существенно для их применения.

Выше было показано, что гетерокоагуляция наночастиц полианилина на поверхности волокна протекает с образованием монослоя наночастиц полианилина. По-видимому, ПАВ препятствует отложению многослойного покрытия на поверхности волокна полианилина. В качестве рабочей гипотезы было высказано предположение о возможности проведения многостадийного синтеза с использованием на каждой стадии ПАВ, образующих мицеллы с зарядом противоположным заряду поверхности волокнистого материала. На рис. 10 приведена зависимость электропроводности волокнистого материала от количества стадий осаждения полианилина при реализации процесса многостадийного крашения при синтезе полианилина. Каждая последующая стадия осаждения проводилась со сменой типа ПАВ, и как следствие, со сменой заряда наночастиц полианилина. Таким образом, в процессе осаждения осуществлялся процесс классической гетерокоагуляции [8, 9], когда в процессе гетерокоагуляции участвуют разноименно заряженные поверхности (в нашем случае поверхности частиц полианилина и волокнистого материала) С увеличением количества осажденных слоев растет электропроводность материала: практически в 300 раз.

На рис. 11 приведена зависимость электропроводности волокнистого материала от количества стадий осаждения полианилина при реализации процесса многостадийного крашения при синтезе полианилина с использованием только анионноактивного ПАВ (сульфонол). Использование только анионноактивного ПАВ на различных стадиях осаждения не приводит к пропорциональному увеличению электропроводности при увеличении количества стадий осаждения наночастиц полианилина на поверхности волокнистого материала.

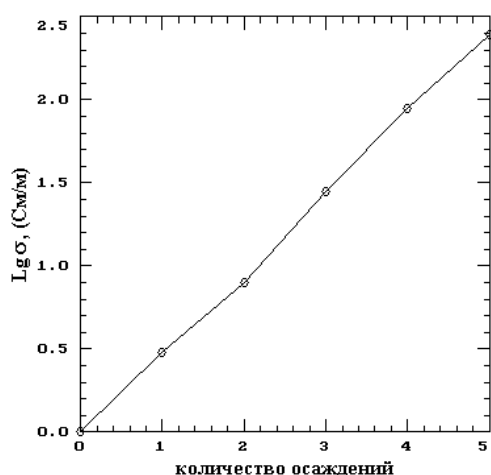


Рис. 10. Зависимость электропроводности волокна от количества стадий осаждения наночастиц полианилина.

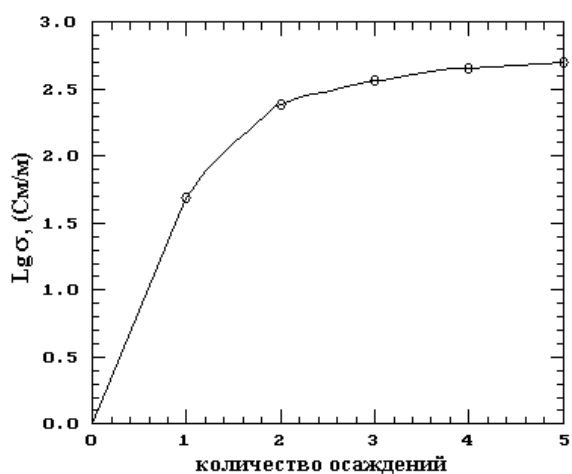


Рис. 11. Зависимость электропроводности волокна от количества стадий осаждения наночастиц полианилина с использованием анионноактивного ПАВ.

Зависимость электропроводности окрашенного волокнистого материала от количества стадий осаждения полианилина в присутствии различных типов ПАВ (рис. 10) свидетельствует о том, что разноименно заряженные наночастицы полианилина, стабилизированные поочередно анионноактивным и катионноактивным ПАВ, образуют электропроводящие слои за счет осуществления механизма самоорганизации наночастиц путем образования многослойного покрытия на поверхности волокна.

Таким образом, авторами разработана технологическая схема крашения для многостадийного синтеза наночастиц полианилина на полиамидном волокнистом материале по полунепрерывному способу [11]. Для реализации процесса многостадийного крашения предложенная схема многократно повторяется.

Выводы:

- установлено, что сорбция полианилина текстильным материалом осуществляется из наносистемы;
- в предположении обратимости коагуляции и пептизации получено уравнение (2), которое аналогично по форме уравнению Ленгмюра; классическая гетерокоагуляция разноименно заряженных частиц дисперсной фазы и поверхности волокна приводит к необратимой коагуляции – процесс не описывается уравнением (2);
- зависимость электропроводности окрашенного волокнистого материала от количества стадий осаждения полианилина в присутствии различных типов ПАВ свидетельствует о реализации механизма самоорганизации наночастиц полианилина, которые образуют многослойное покрытие на поверхности полиамидного волокнистого материала; впервые получены многослойные покрытия из наночастиц полианилина на полиамидном волокнистом материале по механизму гетерокоагуляции. Установлено, что, многостадийный процесс синтеза способствует повышению удельной электропроводности окрашенных волокнистых материалов.

ЛИТЕРАТУРА:

1. **Левит Р.М.** Электропроводящие химические волокна. – М.: Химия, 1986. – 200 с.
2. **Stejskal J., Gilbert R. G.** Polyaniline. Preparation of a conducting polymer // Pure Appl. Chem. 2002. Vol.74. № 5. P. 857–867.
3. **Редько Я.В.** Получение электропроводящих свойств текстильных материалов в процессе отделки: дис. ... к-та. техн. наук/ К., 2008. – 158 с.
4. **Кричевський Г.Е.** Диффузия и сорбция в процессах крашения и печатания. – М.: Легкая индустрия, 1981. – 208 с.
5. Self-Organized Morphology in Nanostructured Materials // Ed. **K. Al-Shamery and J. Parisi.** – Berlin – Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2008. – 175 p.
6. **Travas-Sejdic J., Soman R., Peng H.** Self-assembled polyaniline thin films: Comparison of poly(styrene sulphonate) and oligonucleotide as a polyanion // Thin Solid Films. 2006. Vol. 497. P. 96–102.
7. **Зонтаг Г., Штрэнге К.** Коагуляция и устойчивость дисперсных систем. – Л.: Химия, 1973. – 152 с.
8. **Фридрихсберг Д. А.** Курс коллоидной химии. – Л.: Химия, 1984. – 368 с.
9. **Герасимов Я. И.** Курс физической химии. – М.: Химия, 1964. – 624 с.
10. **Li D., JiagY., Wu X.** Self-assembly of polyaniline ultrathin films based on doping-induced deposition effect and applications for chemical sensors // Sens. Actuators. B. 2000. Vol. 66. P. 125–127.
11. Пат. 102413 (UA), МПК D06M 15/00. Спосіб отримання електропровідного волокнистого матеріалу / О.В. Романкевич О.В., Я.В. Редько (Україна). – № a201106310; заявл. 19.05.2011; опубл. 10.07.2013, Бюл. № 13. – 6 с.