

УДК 541(64+13):537.8

## ЭЛЕКТРОАКТИВНЫЕ ГИДРОГЕЛИ НА ОСНОВЕ ПОЛИАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ И ПОЛИПИРРОЛА<sup>1</sup>

© 2011 г. М. А. Смирнов\*, Н. В. Боброва\*, И. Ю. Дмитриев\*,  
V. Vukošek\*\*, Г. К. Ельяшевич\*

\*Учреждение Российской академии наук  
Институт высокомолекулярных соединений РАН  
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31

\*\* University of Ljubljana, Faculty for Natural Sciences and Engineering  
Snežniška ul. 5, pp 312, 1001 Ljubljana, Slovenia

Поступила в редакцию 28.04.2010 г.

Принята в печать 12.08.2010 г.

Получены новые композиционные системы, в которых матрицей является гидрогель сшитой полиакриловой кислоты, а электропроводящим компонентом — полипиррол. Изучено влияние условий синтеза проводящего компонента на структуру композиционных систем, их способность к набуханию в воде и механические свойства. Показано, что предложенный метод синтеза позволяет сформировать объемную электропроводящую фазу полипиррола в матрице гидрогеля, и установлено влияние плотности сшивки гидрогеля на характер распределения полипиррола в матрице. Разработанные композиты сочетают электрические свойства полипиррола с высокой эластичностью и способностью к многократному набуханию сшитой полиакриловой кислоты.

### ВВЕДЕНИЕ

При создании материалов нового поколения особый интерес представляют так называемые управляемые системы (stimuli responsible), которые изменяют свои функциональные характеристики при внешнем воздействии или при изменении условий внешней среды. В этой связи все большее внимание исследователей уделяется полимерным гидрогелям, которые характеризуются существенной восприимчивостью к воздействиям различной природы. Гидрогели сшитых полиэлектролитов с высокой степенью набухания способны не только поглощать воду в количествах, в сотни и тысячи раз превышающих их вес, но и удерживать ее при некотором давлении. Значительное изменение объема гидрогелей наблюдается при изменении температуры, рН, химического состава среды, напряжения внешнего электрического поля, поэтому они особо востребованы в качестве разного рода активаторов. С практической точки зрения из всех возможных способов активации особое значение имеет элект-

рическое поле, поскольку оно позволяет эффективно регулировать интенсивность воздействия и компактно интегрировать такой материал в электромеханические системы. Однако низкая собственная проводимость полимерной сетки гидрогеля делает объемный отклик слишком замедленным. Решить данную проблему можно путем создания композиционных систем, состоящих из матрицы гидрогеля и распределенного в его объеме электропроводящего компонента. В качестве последнего наибольший интерес представляют электропроводящие полимеры, которые давно привлекают пристальное внимание исследователей благодаря перспективам их практического применения в качестве компонентов электронных, сенсорных и электромеханических систем [1, 2].

В то же время получение электроактивных гидрогелей, содержащих электропроводящие полимеры, такие как, например, полипиррол и полианилин, затруднено вследствие их полной нерастворимости в воде и термодинамической несовместимости компонентов. Описанные в литературе композиционные системы гидрогель–электропроводящий полимер [3, 4] представляют собой набухающие порошки, чувствительные к изменению температуры, химического состава среды или приложению электрического потенциала. Однако невозможность получения блочных образцов композитов является существенным недостатком предлагаемых методик. Причина возникающих трудностей заключается в

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 07-03-00177 и 10-03-00421) и Программы фундаментальных исследований Российской академии наук, отделение химии и наук о материалах на 2009 г., направление “Электропроводящие и электроактивные полимеры”.

E-mail: smirnov@hq.macro.ru (Смирнов Михаил Александрович).

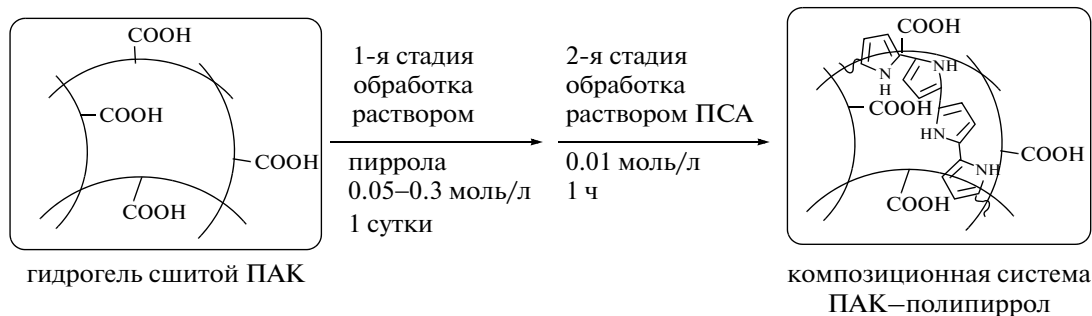


Рис. 1. Схема двухстадийного метода синтеза композиционной системы ПАК–полипиррол.

часто встречающемся “охлаждающем” действии электропроводящих полимеров на содержащие их композиционные материалы. Плохие механические свойства – один из основных недостатков полисопряженных полимеров, накладывающий существенные ограничения на их использование в технике.

Целью настоящей работы является разработка метода получения электроактивных композитов непосредственно в блочном состоянии с применением *in situ* полимеризации пиррола внутри гидрогелевой матрицы полиакриловой кислоты (ПАК), изучение структуры полученных систем, определение их электрических характеристик и способности к набуханию в водных средах с разными рН. Для решения поставленной задачи были выбраны гели ПАК, преимущество которых перед гидрогелями другой химической природы состоит в том, что они являются одними из наиболее чувствительных материалов к изменению рН. Еще одно достоинство ПАК – относительная простота ее получения, а также то, что мономеры для синтеза ПАК менее токсичны, чем, например, такой широко применяемый для синтеза гидрогелей мономер, как акриламид.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объекты и методы исследования

Гидрогели полиакриловой кислоты получали стандартным методом радикальной сополимеризации акриловой кислоты (АК) (“Aldrich”) с N,N'-метиленабисакриламидом (сшиватель) (“Aldrich”). В качестве инициатора использовали систему пероксидисульфат аммония (ПСА) (“Aldrich”)–N,N,N',N'-тетраметилэтилендиамин (“Aldrich”). Мольное соотношение АК : сшиватель равно 300 : 1. Были получены образцы ПАК двух типов, отличающиеся заданной при синтезе концентрацией акриловой кислоты, которая составляла 25 мас. % для ПАК-1 и 15 мас. % для ПАК-2.

Композиционные системы ПАК–полипиррол синтезировали двухстадийным методом (рис. 1), аналогичным методу получения взаимопроника-

ющих полимерных сеток полиакриламида с полианилином, описанному в работах [5, 6]. На первой стадии проводили сорбцию гидрогелем мономера (пиррола, “Fluka”) из водных или водно-метанольных растворов различной концентрации.

На второй стадии образцы гидрогелей с сорбированным мономером помещали в водный раствор ПСА с концентрацией 0.01 моль/л; полимеризацию проводили 1 ч. Массовое содержание электропроводящего компонента полипиррола *x* определяли гравиметрически по формуле

$$x = \frac{m_{\text{компози́та}} - m_{\text{ПАК}}}{m_{\text{компози́та}}}$$

Гидрогелевые матрицы были охарактеризованы степенью набухания в воде и растворе соляной кислоты с концентрацией 1 моль/л (табл. 1). Данные по набуханию в кислоте использовали для расчета эффективной степени сшивки по уравнению Флори для равновесно набухшего геля.

Величину набухания *Q* гидрогелей ПАК и композитов определяли гравиметрически и рассчитывали следующим образом:

$$Q = \frac{m_{\text{наб}} - m_{\text{сух}}}{m_{\text{сух}}}$$

где *m<sub>сух</sub>* – масса образца в высушенном состоянии, а *m<sub>наб</sub>* – масса равновесно набухшего образца.

Морфологические особенности сколов композиционных систем изучали методом электронной микроскопии (JSM-35 и JSM-6060LV, JEOL, Япония) на образцах, подвергнутых лиофильной

Таблица 1. Характеристики матричных гидрогелей ПАК

Образец	Степень набухания, г/г		Степень сшивки*
	в воде	в 1 М HCl	
ПАК-1	10	6.4 ± 0.3	70 ± 10
ПАК-2	40	9.0 ± 0.5	150 ± 20

\* Число звеньев на одну сшивку.

сушке для сохранения структуры полимера в набухшем состоянии.

Механические свойства исследовали в режиме сжатия (DMA Q800, TA Instruments, Delaware, США). Для испытаний готовили образцы в виде квадратных пластин (10 × 10 мм) толщиной 2–3 мм, набухшие до равновесного состояния. Эксперимент проводили в статическом режиме с одновременной регистрацией усилия и перемещения площадок при скорости их сближения 1 мм/мин и температуре эксперимента  $25.0 \pm \pm 0.5^\circ\text{C}$ . Результаты измерений представлены в виде зависимостей напряжения  $\sigma$  (МПа) от относительной деформации  $\varepsilon$  (%). Модуль упругости  $E$  (МПа) определяли по наклону начального участка деформационных кривых, который остался линейным до значений  $\varepsilon = 5\text{--}8\%$ .

Электрические свойства изучали только на высушенных образцах, поскольку измерение электропроводности композитов ПАК–полипиррол в набухшем состоянии представляет существенные трудности, связанные с необходимостью учитывать такие факторы, как ионная составляющая электропроводности, размер и форма образцов и электродов.

Измерения выполняли при комнатной температуре с использованием сплава индия с галлием в качестве контактного материала. Электропроводность в постоянном поле определяли с помощью измерения сопротивления палочкообразных высушенных образцов диаметром 2 и длиной 20 мм и рассчитывали по формуле

$$\sigma = \frac{l}{SR}$$

где  $l$  – длина,  $S$  – площадь сечения,  $R$  – электрическое сопротивление образца.

Электрическое сопротивление образцов в переменном электрическом поле измеряли двухэлектродным методом на высушенных пленочных прямоугольных образцах толщиной 400 мкм с помощью импедансметра (Z-1000, Общество с ограниченной ответственностью “Элинс”, Москва) в диапазоне частот  $1\text{--}10^5$  Гц при амплитуде напряжения 100 мВ.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### *Приготовление композитов*

Используемые в работе гидрогелевые матрицы были охарактеризованы эффективной (наблюдаемой) степенью сшивки, которую определяли по уравнению Флори, измеряя набухание образцов ПАК в водном растворе соляной кислоты с концентрацией 1 моль/л. Выбор такого растворителя обусловлен тем, что в кислой среде подавляется диссоциация карбоксильных групп ПАК и при проведении расчетов оказывается возможным пренебречь разностью осмотических давлений малых противоионов внутри и снаружи гидроге-

ля. В этом случае необходимо учитывать только энергию смешения полимера с растворителем и энергию упругости сетки, которые уравновешивают друг друга в образце, набухшем до равновесной степени набухания. Полученные значения эффективной степени сшивки представлены в табл. 1. Более плотная сшивка для ПАК-1 обусловлена тем, что ее полимеризация проводилась в более концентрированном растворе, вследствие чего появилась возможность для образования дополнительных узлов сшивки за счет переплетений образующихся цепей ПАК.

Как известно, выбор полимеризационной среды существенно влияет на характеристики проводящего полимера [7, 8] и распределение его в матричном материале. Растворители, позволяющие получать проводящие композиты с высокими значениями электропроводности – это метанол, вода и их смеси [9]. В данной работе были проведены пробные синтезы, в которых в качестве растворителя для сорбции пиррола использовали воду и ее смесь с метанолом в соотношении 1 : 1 по объему. Оказалось, что образцы, синтезированные в водных растворах, имеют слой проводящего полимера в основном только на поверхности матричного гидрогеля. При использовании смешанного растворителя полипиррол, напротив, образуется в объеме матрицы и равномерно распределяется в композите, поэтому в ходе дальнейшей работы синтез композиционных систем ПАК–полипиррол проводили в водно-метанольных растворах пиррола.

Электронные микрофотографии набухших образцов ПАК, подвергнутых лиофильной сушке (рис. 2), показывают, что объем пор в ПАК-2 больше, чем в ПАК-1, что обусловлено меньшей величиной реальной степени сшивки в ПАК-2. На снимках набухших систем ПАК–полипиррол (рис. 3) видно, что в случае ПАК-2–полипиррол (рис. 3б) фаза полипиррола в большей степени непрерывная и гомогенная, чем в образце ПАК-1–полипиррол (рис. 3а). В последнем имеются отдельные участки матрицы, не покрытые полипирролом и разделенные достаточно большими промежутками ПАК.

Снимки набухших систем ПАК–полипиррол, полученные при большем увеличении (рис. 3в, 3г), демонстрируют типичную для полипиррола морфологическую структуру, сформированную сферическими частицами (глобулами) полипиррола размером 0.5–1.5 мкм, которые расположены на внутренней поверхности пор геля. На приведенных рисунках видно, что частицы полипиррола имеют практически одинаковые размеры в матрицах слабо и сильно сшитого гидрогеля. Таким образом, морфологические элементы проводящей фазы не зависят от структуры матрицы гидрогеля, но в то же время при проведении синтеза полипиррола в более слабо сшитой матрице

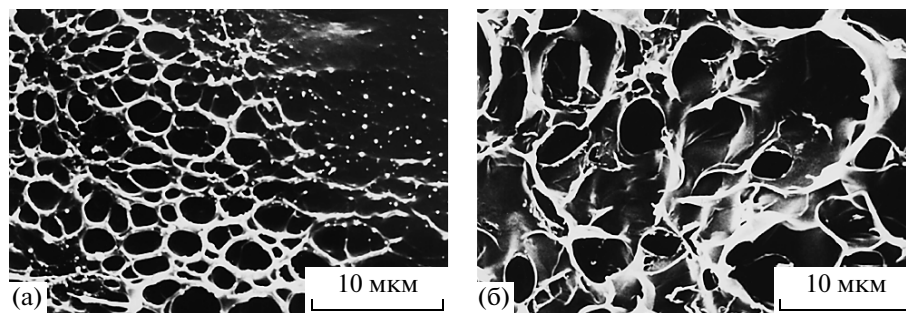


Рис. 2. Электронные микрофотографии матричных гидрогелей ПАК-1 (а) и ПАК-2 (б). Увеличение 3000.

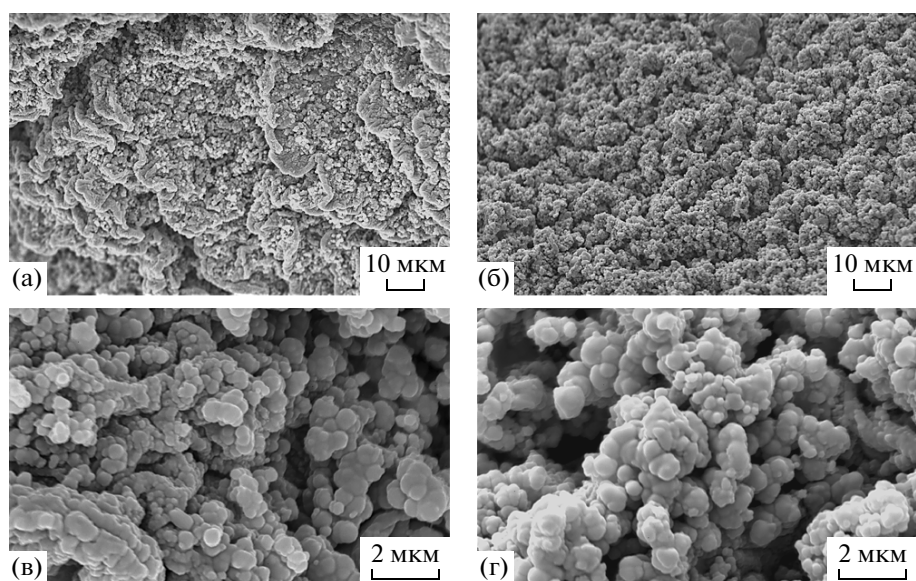


Рис. 3. Электронные микрофотографии набухших композиционных систем ПАК-1—полипиррол (а, б) и ПАК-2—полипиррол (в, г), подвергнутых лиофильной сушке. Увеличение 1000 (а, б) и 8000 (в, г).

(ПАК-2—полипиррол) удается сформировать непрерывную фазу проводящего компонента (рис. 3б), что непосредственным образом влияет на электрические свойства композита.

*Влияние условий синтеза на состав, механические свойства и набухание композитов*

Для образцов ПАК—полипиррол, в которых полипиррол синтезировали в водно-метанольных растворах пиррола, было исследовано влияние условий синтеза на состав композиционной системы и ее свойства. Концентрацию пиррола на первой стадии варьировали от 0.05 до 0.30 моль/л, сохраняя концентрацию окислителя на второй стадии постоянной (0.01 моль/л). На рис. 4 показаны типичные зависимости содержания проводящего полимера в композиционных системах от концентрации пиррола. Во всех проведенных экспериментах содержание полипиррола в композитах на основе ПАК-2 было выше, чем в ком-

позитах ПАК-1—полипиррол. Электронно-микроскопические фотографии (рис. 2) свидетельствуют о том, что это может быть обусловлено большим объемом пор в ПАК-2 по сравнению с ПАК-1. Зависимости, представленные на рис. 4, показывают, что увеличение  $c_{\text{пиррол}}$  вплоть до 0.2 моль/л приводит к росту содержания проводящего полимера в обеих исследуемых композиционных системах. В то же время при  $c_{\text{пиррол}} > 0.2$  моль/л наблюдается снижение содержания полипиррола. Отмеченный характер зависимостей позволяет сделать вывод о появлении изменений в структуре сетчатой матрицы ПАК при формировании в ней полипиррола.

Влияние содержания пиррола на структуру образцов прослеживается и при исследовании их механических свойств в режиме деформации сжатия. При сравнении деформационного поведения исходных матриц ПАК (рис. 5, кривые 1 и 2; табл. 1) видно, что образцы ПАК-1 обладают

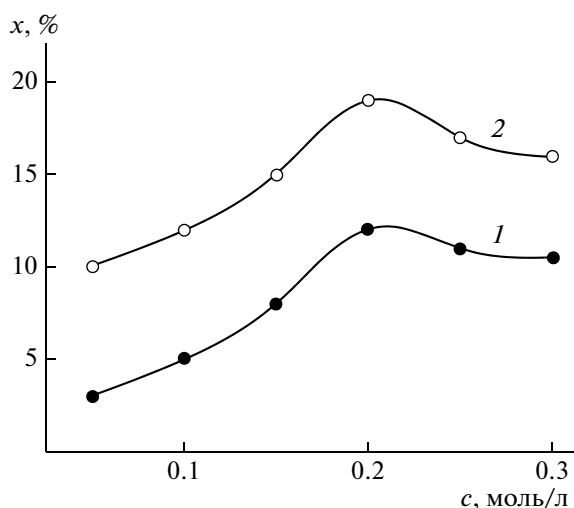


Рис. 4. Зависимость содержания полипиррола  $x$  от концентрации пиррола на первой стадии синтеза для композиционных систем ПАК-1–полипиррол (1) и ПАК-2–полипиррол (2).

большими значениями модуля упругости и меньшей относительной деформацией при разрушении, чем ПАК-2. Очевидно, что образцы ПАК-2, имея меньшую, чем ПАК-1, реальную степень сшивки, ведут себя более податливо при сжатии. Как видно из табл. 2, для модуля упругости композитов ПАК-1–полипиррол и ПАК-2–полипиррол сохраняется такая же закономерность, однако нельзя не отметить специфический характер влияния концентрации пиррола на механические свойства композита. Эксперименты показали, что для композитов ПАК–полипиррол, полученных при  $c_{\text{пиррол}} = 0.05$  моль/л, модуль упругости выше, чем для исходных образцов – матриц ПАК. Однако он оказывается таким же, как у исходных гидрогелей, или даже более низким для образцов ПАК–полипиррол, синтезированных при  $c_{\text{пиррол}} = 0.2–0.3$  моль/л. Кроме того, для образцов ПАК-2–полипиррол, основанных на матрице с меньшей исходной степенью сшивки и имеющих большее содержание полипиррола (рис. 4, кривая 2), понижение модуля упругости начиная с  $c_{\text{пиррол}} = 0.2$  моль/л проявляется более выражено,

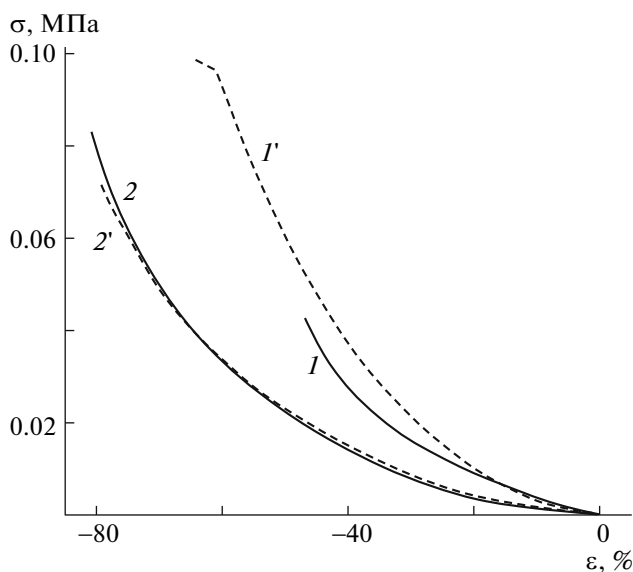


Рис. 5. Кривые напряжение–деформация матричных гидрогелей ПАК-1 (1), ПАК-2 (2) и композиционных систем ПАК-1–полипиррол (1') и ПАК-2–полипиррол (2').

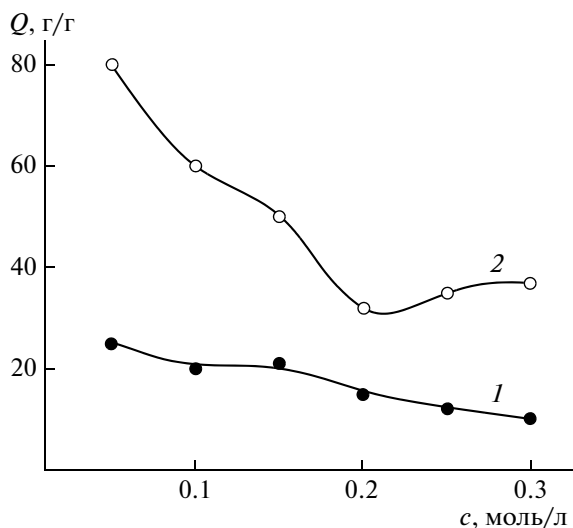
чем для образцов ПАК-1–полипиррол. В то же время зависимости напряжение–деформация для образцов ПАК–полипиррол, полученных при  $c_{\text{пиррол}} = 0.2$  моль/л (рис. 5, кривые 1' и 2'), в целом повторяют ход кривых, соответствующих исходным матрицам ПАК (кривые 1 и 2). При анализе деформационного поведения следует учитывать, что исследуемые образцы отличаются не только степенью сшивки, но и разными значениями содержания полипиррола и степени набухания. Тем не менее характер зависимостей содержания полипиррола в композитах и их механических свойств от концентрации полипиррола позволяет предположить, что в процессе синтеза часть сшивок геля разрушается под действием активного окислителя ПСА.

Для всех полученных образцов была измерена степень набухания в воде (рис. 6). Оказалось, что по степени набухания композиты с небольшим содержанием полипиррола даже превосходят исходные гидрогелевые матрицы в обоих случаях (табл. 1). Это подтверждает предположение о частичном разрушении гелевой основы композита в

Таблица 2. Модуль упругости  $E$  гидрогелей ПАК и композитов ПАК–полипиррол

Гидрогель	$E$ , кПа	Композит	$E$ (кПа) при $c_{\text{пиррол}}$ , моль/л		
			0.05	0.20	0.30
ПАК-1	$40 \pm 5$	ПАК-1–полипиррол	$55 \pm 5$	$40 \pm 5$	$36 \pm 5$
ПАК-2	$24 \pm 6$	ПАК-2–полипиррол	$30 \pm 5$	$10 \pm 4$	$5 \pm 2$

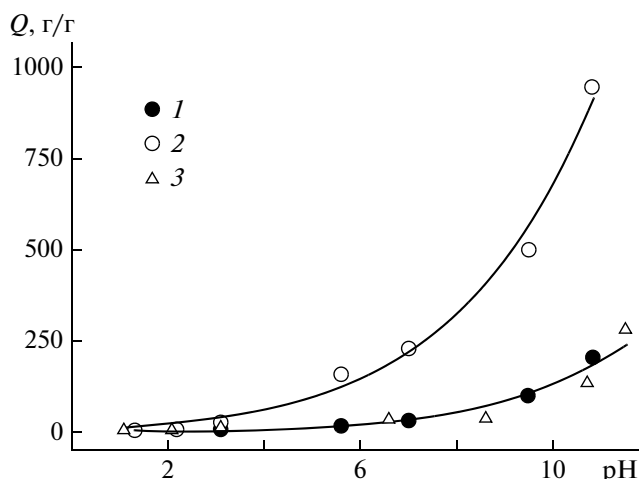
Примечание.  $c_{\text{пиррол}}$  – содержание полипиррола на первой стадии.



**Рис. 6.** Зависимость степени набухания в воде  $Q$  от концентрации пиррола для образцов сшитых композиционных систем ПАК-1–полипиррол (1) и ПАК-2–полипиррол (2).

процессе полимеризации под действием ПСА. Увеличение концентрации проводящего полимера приводит к закономерному уменьшению степени набухания, что связано с влиянием жесткого каркаса проводящей фазы, затрудняющей изменение размеров системы. Таким образом, проводящий полимер оказывает сложное влияние на упругие свойства геля: с одной стороны, он фиксирует структуру геля в набухшем состоянии, а с другой – вызывает частичное разрушение сшивок.

Исследование зависимости степени набухания композитов от величины рН показало (рис. 7),



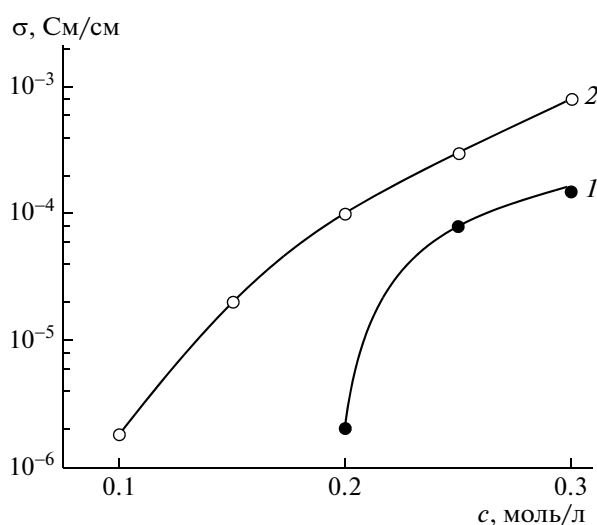
**Рис. 7.** Зависимость степени набухания  $Q$  от рН среды для композиционных систем ПАК-1–полипиррол (1), ПАК-2–полипиррол (2) и матрицы ПАК-1 (3).

что степень набухания композитов резко увеличивается в щелочных средах (до 900 г/г для образцов на основе ПАК-2) с возрастанием рН среды. Ход зависимостей аналогичен таковому для исходных гидрогелевых матриц, степень набухания для композитов несколько выше, чем для исходных гидрогелей во всем исследованном диапазоне рН, что также связано с частичным разрушением гидрогелевой матрицы при формировании в ней фазы жесткоцепного компонента. Отметим, что снижение массы матрицы ПАК за счет вероятного разрушения части сшивок и вымывания образующейся гель-фракции приводит к занижению определяемого гравиметрически содержания проводящего полимера.

*Электрические свойства композитов*

Данные по электропроводности высушенных композитов, полученных при концентрации ПСА 0.01 моль/л, представлены на рис. 8. Видно, что увеличение  $c_{\text{пиррол}}$  приводит к росту электропроводности, что представляется закономерным, поскольку, как было установлено ранее (см. рис. 4), этот фактор сопутствует общему повышению содержания проводящей фазы в композиционной системе. В области  $c_{\text{пиррол}} > 0.2$  моль/л для ПАК-2–полипиррол и  $c_{\text{пиррол}} > 0.25$  моль/л для ПАК-1–полипиррол отмечается плавное уменьшение наклона зависимостей на рис. 8, что, скорее всего, связано с насыщением композитов полипирролом, которое имеет место в этих диапазонах  $c_{\text{пиррол}}$  (рис. 4).

Для образцов, синтезированных при концентрации ПСА 0.02 моль/л, зависимости имели такой же характер, как на рис. 8, однако абсолют-



**Рис. 8.** Электропроводность композиционных систем ПАК-1–полипиррол (1) и ПАК-2–полипиррол (2), полученных при концентрации окислителя 0.01 моль/л и вариации концентрации мономера.

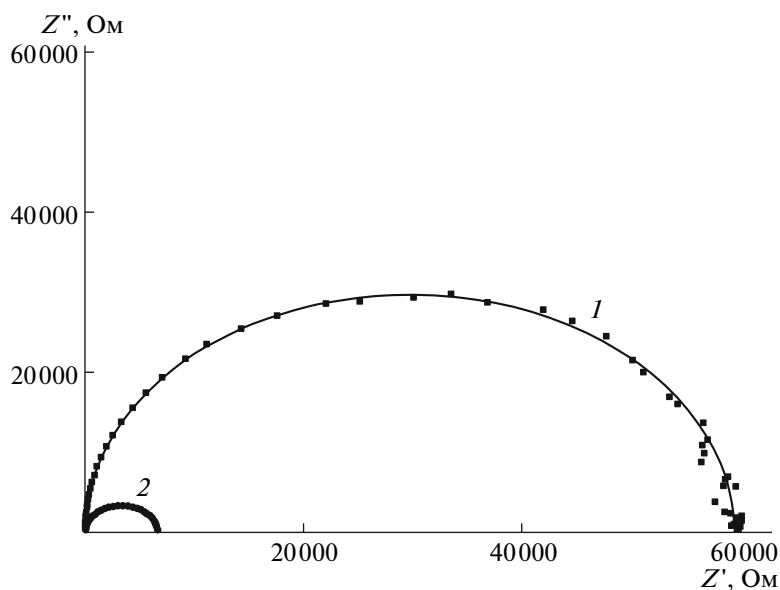


Рис. 9. Годографы электрического импеданса для образцов композиционных систем на основе ПАК-1 (1) и ПАК-2 (2), полученных при  $c_{\text{пиррол}} = 0.25$  моль/л. Точки – экспериментальные данные, линии – расчет по эквивалентной схеме.

ные значения проводимости у них были на порядок ниже, чем у композитов, полученных при 0.01 моль/л. Образцы, синтезированные при концентрации ПСА 0.05 моль/л, обладали электропроводностью на уровне или ниже предела измерений используемого прибора (около  $10^{-6}$  См/см). Наблюдаемое отрицательное воздействие повышения концентрации раствора на второй стадии синтеза на электропроводящие характеристики композитов является еще одним подтверждением того, что предельное содержание фазы полипиррола определяется деструктивным действием раствора окислителя на сетчатую структуру геля.

Следует отметить, что достигнутые в настоящей работе величины электропроводности  $10^{-2}$ – $10^{-3}$  См/см сопоставимы со значениями для композитов данного типа, описанных в литературе [10–12]. Кроме того, композиты с наибольшим уровнем электропроводности характеризуются весьма высокими для таких систем значениями степени набухания в воде, которые достигают 40.

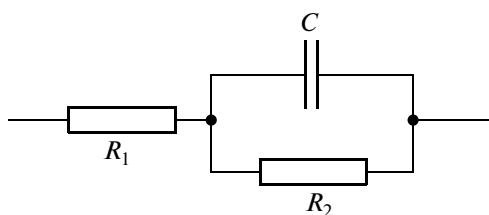


Рис. 10. Эквивалентная схема для расчета параметров переноса заряда.

Для изучения механизма переноса заряда в композитах был использован метод импедансной спектроскопии. Представленные на рис. 9 годографы электрического импеданса (иначе называемые диаграммами Найквиста) для композитов на основе различных матриц ПАК представляют собой почти идеальные полуокружности с центром, лежащим на оси абсцисс, и несколько смещенные вправо по реальной оси. Подобный вид импедансных кривых свидетельствует о наличии в системе релаксационного процесса, близкого к дебаевской модели. Механизм переноса заряда, соответствующий наблюдаемой зависимости, может быть смоделирован в виде электрической схемы, состоящей из последовательного соединения резистора  $R_1$  с параллельно связанными резистором  $R_2$  и конденсатором  $C$  (рис. 10). Для проверки адекватности выбранной эквивалентной схемы был проведен расчет параметров  $R_1$ ,  $R_2$  и  $C$  с помощью специализированной программы EIS-Spectrum Analyzer. На рис. 9 показано, что полученные из эксперимента и построенные с использованием эквивалентных схем годографы совпадают.

Согласно работе [13], электрическая цепь, представленная на рис. 10, является простейшей моделью аморфного полупроводника с прыжковым механизмом переноса заряда. Величина сопротивления  $R_1$  определяется по пересечению левого (высокочастотного) конца полуокружности с осью  $Z'$ , однако визуально эта точка не заметна в представленных на рис. 9 годографах, поскольку для всех образцов соответствующие ей значения сравнительно невелики и составляют 0.05–0.10 Ом. Резистор  $R_1$  предположительно описывает

общий объемный перенос заряда через композит. Для всех образцов значение  $R_1$  оказывается сопоставимым с собственным сопротивлением чистого полипиррола ( $10^{-3}$ – $10^{-1}$  Ом см), что позволяет предполагать наличие в образцах сквозной объемной проводящей фазы. В то же время необходимо учитывать возможный вклад в данную величину контактных эффектов на границе электрод–образец.

Параллельно расположенные элементы  $R_2$  и  $C$  относятся к процессам переноса заряда между глобулами полипиррола и зависят как от их размера, так и от характера их распределения в объеме композиционной системы. Очевидно, что соответствующие элементам  $R_2$  и  $C$  процессы дают основной вклад в общее электрическое сопротивление композита. Резистор  $R_2$  отвечает реальной составляющей сопротивления, обусловленной перескоками носителей заряда между электропроводящими островками полипиррола, тогда как емкость  $C$  соответствует мнимой составляющей импеданса, связанной с поляризуемостью непроводящих промежуточных зон в переменном электрическом поле.

Величину  $R_2$  можно определить из экспериментальной кривой годографа (рис. 10) как пересечение правого (низкочастотного) конца полуокружности с осью  $Z'$ . Емкость  $C$  подчиняется соотношению

$$C = \frac{1}{2\pi f_{max} R_2},$$

где  $f_{max}$  – частота электрического тока, соответствующая точке на вершине полуокружностей (рис. 9).

Результаты обработки годографов импеданса и эквивалентной схемы приведены в табл. 2. Более высокое значение  $R_2$  для композиционной системы ПАК-1–полипиррол, чем для ПАК-2–полипиррол, объясняется тем, что содержание электропроводящей фазы полипиррола в ней меньше, чем в образцах ПАК-2–полипиррол. Примечательно, что величина активного сопротивления  $R_2$  исследуемых образцов отличается почти в 10 раз, тогда как массовое содержание полипиррола в композитах различается не более, чем на 100%. Данное явление, возможно, связано с проявлением порога перколяции проводимости, который наблюдается для подобных систем при содержании электропроводящей фазы порядка 15–30% [14]. Заметим, что величина  $R_2$  практически совпадает с измеренным статическим сопротивлением образцов (на постоянном токе).

Значение емкости  $C$ , отражающее реактивное сопротивление, несколько выше для образца ПАК-1–полипиррол, чем для ПАК-2–полипиррол (табл. 3). Эта величина, скорее всего, находится в сложной зависимости от морфологических характеристик матриц ПАК-1 и ПАК-2 и распределения частиц полипиррола в композитах

**Таблица 3.** Содержание полипиррола  $x$  в композиционных системах ПАК–полипиррол и параметры соответствующей им эквивалентной электрической схемы, рассчитанные по рис. 9

Образец	$x$ , %	$R_2$ , кОм	$C$ , пкФ
ПАК-2– полипиррол	18	6.6	39
ПАК-1– полипиррол	10	59.4	47

на их основе (рис. 3). Интерпретация процессов, отвечающих за вклад в величину  $C$  для данных композиционных систем, требует дополнительных исследований структуры систем и релаксационных процессов.

Таким образом, разработанный способ формирования электропроводящей фазы в объеме гидрогеля позволил получить композиционные системы, сочетающие электропроводность полипиррола и способность ПАК к значительному изменению размеров в процессе набухания в воде. Установлено, что в ходе синтеза полипиррола происходят изменения в матрице ПАК, связанные с частичным разрушением ее сетчатой структуры. Показано, что полипиррол формируется в виде сферических частиц, распределенных во всем объеме гидрогеля ПАК. Характер распределения полипиррола и его объемное содержание зависят от степени сшивки исходной матрицы ПАК и оказывают определяющее влияние на набухание композитных гидрогелей и их электропроводность.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ali T.O.* // Surf. Coat. Technol. 2006. V. 200. № 12–13. P. 3918.
2. *Guo M.Y., Wei Y., MacDiarmid A.G., Lelkers P.I.* // Biomaterials. 2006. V. 27. № 13. P. 2705.
3. *Han G., Shi G.* // Thin Solid Film. 2007. V. 515. P. 6986.
4. *Wu Y., Alici G., Sprinks G.M., Wallace G.G.* // Synth. Met. 2006. V. 156. № 16–17. P. 1017.
5. *Tang Q., Lin J., Wu J., Zhang C., Hao S.* // Carbohydr. Polym. 2007. V. 67. № 3. P. 332.
6. *Tang Q., Wu J., Sun H., Fan S., Hu D., Lin J.* // Carbohydr. Polym. 2008. V. 73. № 3. P. 473.
7. *Rapi S., Bocchi V., Gardini G.P.* // Synth. Met. 1988. V. 24. № 3. P. 217.
8. *Machida S., Miyata S., Techagumpuch A.* // Synth. Met. 1989. V. 31. № 3. P. 311.
9. *Смирнов М.А.* Дис. ... канд. хим. наук. СПб.: ИВС РАН, 2007.
10. *Gangopadhyay R., De A.* // Synth. Met. 2002. V. 132. № 1. P. 21.
11. *Chakraborty M., Mukherjee D.C., Mandal B.M.* // Synth. Met. 1999. V. 98. № 3. P. 193.
12. *Zoppi R.A., Paoli M.-A.D.* // Polymer. 1996. V. 37. № 10. P. 1999.
13. *Dyre J.C.* // J. Appl. Phys. 1988. V. 64. P. 2456.
14. *Ho C.-H., Liu C.-D., Hsieh C.-H., Hsieh K.-H., Lee S.-N.* // Synth. Met. 2008. V. 158. P. 630.