

УДК 544.544.6.678.07:537.31

ТЕРМОМЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ТА ЕЛЕКТРОПРОВІДНІСТЬ КОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ КОПОЛІМЕРУ СТИРЕНУ З МАЛЕЇНОВИМ АНГІДРИДОМ ТА ПОЛІАНІЛІНУ ТА ПОЛІМЕТАКРИЛОВОЇ КИСЛОТИ ТА ПОЛІАНІЛІНУ

В. Дутка, О. Аксіментьєва, Г. Галечко

*Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна
e.mail: vdutka@ukr.net*

Досліджено термомеханічні властивості кополімеру стирену з малеїновим ангідридом (СМА) та композитів поліаніліну (ПАНІ) з СМА. Показано, що збільшення вмісту ПАНІ в композиті приводить за зменшення температури переходу від склоподібного стану до високоеластичного. Вивчено електропровідність композитів на основі СМА та ПАНІ і поліметакрилової кислоти та ПАНІ. Зростання вмісту електропровідного компонента в композиті веде до росту електропровідності. Досліджено залежність електропровідності композитів від температури. Знайдено ефективну енергію активації перенесення заряду.

Ключові слова: поліметакрилова кислота, кополімер стирену і малеїнового ангідриду, поліанілін, композити, термомеханічні властивості, електропровідність.

DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.6002.395>

1. Вступ

Композити на основі водорозчинних полімерів та електропровідного поліаніліну викликають значний інтерес, оскільки володіють цікавими фізико-хімічними властивостями [1–3]. В літературі як водорозчинний полімер здебільшого застосовували полівініловий спирт, а такі полімери, як поліметакрилова кислота (ПМАК) та кополімер стирену з малеїновим ангідридом (СМА), досліджено недостатньо. Полімер–полімерні композити (ППК) на основі СМА та поліаніліну (ПАНІ) поліметакрилової кислоти (ПМАК) та ПАНІ характеризуються електропровідністю та добрими плівкоутворювальними властивостями, що дає можливість використовувати їх для формування еластичних плівок на різних поверхнях [4, 5]. Важливою перевагою таких ППК є простота одержання та можливість регулювання електропровідності в широких межах, що відіграє велику роль на практиці. На властивості таких плівок можуть впливати як методи формування, так і способи одержання ПВС та ПАНІ. Однією з важливих властивостей ППК є їхні термомеханічні властивості, які впливають на експлуатаційні характеристики та довговічність пристроїв, сформованих за їх участю.

У нашій праці вивчено електропровідність та термомеханічні властивості композитів ППК, одержаних на основі ПМАК та ПАНІ і СМА та ПАНІ.

2. Матеріали та методика експерименту

Для одержання композитів використовували СМА молекулярною масою 66 000, яку визначали візкозиметрично. Поліанілін одержували реакцією окислювальної поліконденсації аніліну пероксидисульфатом амонію в кислому середовищі за методикою [6]. Полімерні композити отримували механохімічним способом, змішуючи тонкодисперсні порошки СМА та ПАНІ, за наявності невеликої кількості води. Ланки малеїнового ангідриду взаємодіють з молекулами води, утворюючи ланки малеїнової кислоти. Подібним способом отримували композити ПМАК та ПАНІ. Після ультразвукової обробки протягом 15–20 хв отримані композити з різним вмістом ПАНІ висушували у вакуумі та подрібнювали. Термомеханічні властивості ППК вивчали методом сталого навантаження. Порошок композиційного матеріалу поміщали у вимірюваний блок, який поступово нагрівався, отже, фіксували температуру та деформацію матеріалу. Електропровідність ППК визначали за стандартним двоконтактним методом за температури 293 К. Перед вимірюванням з досліджуваних ППК формували таблетки. Для вивчення температурної залежності опору виміри проводили в умовах динамічної зміни температури зі швидкістю 5 К/хв. Зразок у вигляді спресованої таблетки поміщали у кварцовий циліндр між двома нікелевими дисковими контактами. Під час вимірювань зразок знаходився під навантаженням 10 кг/см². Електричний опір фіксували за допомогою автоматичного імпульсного омметра-вольтметра В7-35 з діапазоном вимірювання 10–10¹⁹ Ом. Температуру зразка ППК вимірювали за допомогою термопари. Рівномірне нагрівання зразка забезпечувалось нагрівачем, вмонтованим у корпус приладу. Питомий опір (ρ) розраховували, керуючись висотою та діаметром таблетки ППК. Питому об'ємну провідність (σ) визначали як величину, обернену до питомого опору.

3. Результати досліджень та їх обговорення

Термомеханічні властивості композитів є важливою характеристикою полімерних матеріалів, а їхня поведінка під час нагрівання впливає на електропровідність та експлуатаційні властивості. На рис. 1 наведено результати дослідження зміни деформації зразка СМА від температури.

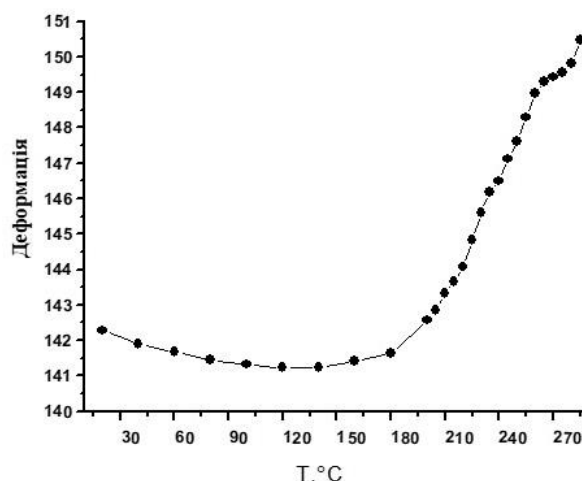


Рис. 1. Термомеханічна крива кополімеру СМА

Fig. 1. Thermomechanical curve of copolymer styrene-maleic anhydride

Збільшення температури в інтервалі від 20 до 180 °С практично не призводить до зміни деформації. В інтервалі температур 180–185 °С простежується перехід СМА від склоподібного стану до високоеластичного. Термомеханічна крива СМА має класичний характер. Додавання ПАНІ привело до зміни форми термомеханічних кривих. Як приклад, на рис. 2 наведено ТМК з вмістом ПАНІ 20 % мас. На ТМК простежується два перегини. Температура першого перегину на ТМК композиту СМА з ПАНІ з вмістом поліаніліну 5 % становить близько 90 °С, з вмістом електропровідного полімеру 20 % – 75 °С. (рис. 2). Таке зменшення температури за зростання вмісту ПАНІ в композиті свідчить про сильну взаємодію між макромолекулами.

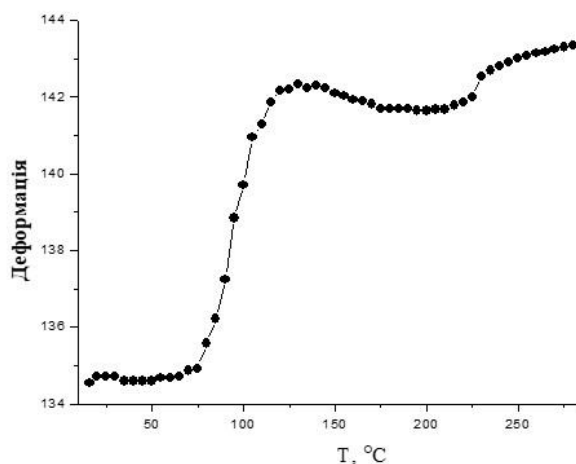


Рис. 2. Термомеханічні криві композита з вмістом ПАНІ 20 %
Fig 2. Thermomechanical curve of composite with copolymer PANI (20 %)

Взаємодія між макромолекулами СМА та ПАНІ перебігає внаслідок утворення водневих зв'язків. У праці [7] показано, що макромолекула ПАНІ сильно поляризована, що сприяє взаємодії карбоксильних груп СМА з функціональними групами електропровідного полімеру.

Залежність температури першого переходу для композитів з різним вмістом поліаніліну наведено на рис. 3.

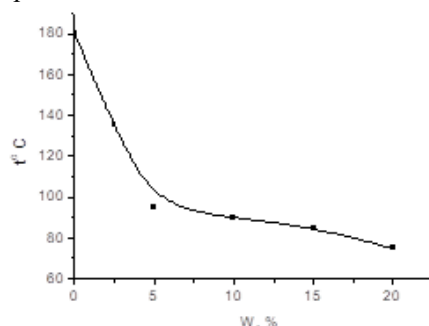


Рис. 3. Залежність температури першого переходу на термомеханічних кривих від вмісту ПАНІ (% мас.)

Fig. 3. Dependence of temperature on first crossing on thermomechanical curve on the contents of PANI (%)

Невеликі доданки ПАНІ до СМА викликають суттєве зниження температури першого переходу, причому другий перехід на ТМК простежується в інтервалі температур, характерних для чистого кополімеру. Очевидно, макромолекули електропровідного полімеру розпушувально впливають на матрицю СМА.

За введення в полімерну матрицю електропровідного наповнювача залежність електропровідності σ від об'ємного вмісту φ нелінійна [8, 9]. За малого вмісту наповнювача величина σ близька до провідності чистого полімеру (σ_0) у цьому випадку частинки або агрегати частинок ізольовані одна від одної. Збільшення вмісту наповнювача приводить до різкого переходу з непровідного у провідний стан на порозі перколяції $\varphi = \varphi_c$ (з відповідним значенням провідності σ_c) внаслідок формування провідного нескінченного кластера. За такого значення φ досягається граничний вміст наповнювача в полімерній матриці, усі частинки стають провідними, а композиція має максимальну провідність σ_m . Залежність опору та електропровідності полімер-полімерних композитів від вмісту СМА вивчено у [10]. Питомий опір композита СМА-ПАНІ змінюється в широких межах від $8,5 \cdot 10^{14}$ до $2,5 \cdot 10^4$ Ом*см. Поріг перколяції простежується за наповнення ~ 10 %. Після досягнення 10 % наповнення ПАНІ в матриці СМА, збільшення вмісту електропровідного полімеру провідність композита різко зростає. З одержаних результатів бачимо, що електропровідність одержаних композитів є низькою і зменшується зі збільшенням вмісту стиромалю.

Результати з дослідження електропровідності композитів на основі ПМАК та ПАНІ наведені в табл. 1. Як і варто було очікувати, збільшення вмісту ПАНІ в композиті приводить до росту електропровідності.

Таблиця 1

Залежність питомого опору та електропровідності полімер-полімерних композитів ПМАК та ПАНІ

Table 1

Dependence of specific resistance and conductivity of composites on the contents of PANI

Вміст ПАНІ (%)	l (мм)	R (кОм)	ρ (Ом·см)	σ (См/см)
2	5,35	$3,33 \cdot 10^3$	$5,10 \cdot 10^6$	$1,95 \cdot 10^{-7}$
5	4,04	$2,70 \cdot 10^3$	$5,48 \cdot 10^6$	$1,83 \cdot 10^{-7}$
10	5,20	$9,73 \cdot 10^2$	$1,53 \cdot 10^6$	$6,53 \cdot 10^{-7}$
20	4,35	$7,20 \cdot 10^1$	$1,34 \cdot 10^5$	$7,46 \cdot 10^{-6}$
40	3,80	$1,30 \cdot 10^1$	$2,90 \cdot 10^4$	$3,45 \cdot 10^{-5}$
70	3,80	8,50	$1,80 \cdot 10^4$	$5,55 \cdot 10^{-5}$

Зміна електропровідності для композитів на основі ПМАК та ПАНІ з ростом вмісту електропровідного компонента збільшується всього на два порядки (табл. 1), тоді як для композитів на основі СМА такий ріст значно більший. Як і у випадку композитів на основі СМА, за досягнення 10 % вмісту ПАНІ в матриці ПМАК електропровідність композита значно зростає. Одержані дані засвідчують, що електропровідність синтезованих композитів не висока. Це може бути пов'язано з тим, що СМА та ПМАК є діелектриками, які містять карбоксильні групи, і в композиті частково блокують групи, які відповідальні за електропровідність.

Важливою характеристикою композитів є залежність питомого опору композитів від температури. З ростом температури опір поліаренів та їх композитів описано рівнянням:

$$\rho = \rho_0 \exp(E_a/2kT),$$

де E_a – енергія активації перенесення заряду, ρ_0 – приведений опір, k - стала Больцмана, T – температура. Залежність електропровідності композитів на основі ПМАК, з вмістом 30 % та ПАНІ, з вмістом 70 % від температури наведено на рис. 4.

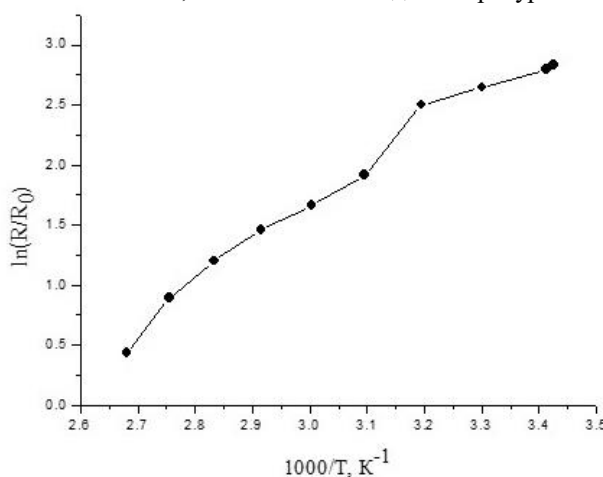


Рис. 4 Залежність електропровідності композитів на основі ПМАК (30 %) та ПАНІ (70 %) від температури
Fig. 4. Temperature dependence of conductivity of composites based on PMAA. Contents PMAA – 30 %, PANI – 70 %

Залежність електропровідності для композита з вмістом ПАНІ 70 %, а ПМАК – 30 % є лінійною, що дозволило знайти E_a , яка чисельно дорівнює $0,509 \pm 0,05$ еВ. Подібна залежність для композиту СМА – ПАНІ, характеризується числовим значенням E_a , що дорівнює $0,36 \pm 0,04$ еВ. Для композитів на основі полівінілового спирту E_a становить $0,156$ еВ [11]. Залежності електропровідності композитів з вмістом ПМАК 50 % та 50 % ПАНІ подібні. Визначені параметри енергії активації перенесення заряду свідчать, що досліджувані у праці композити на основі ПАНІ СМА, ПМАК та ПВС є типовими органічними напівпровідниками [12, 13], параметри перенесення заряду залежать як від будови полімерної матриці, так і від типу легування. Енергія активації перенесення заряду, яка становить приблизно половину ширини забороненої зони напівпровідника [13], не перевищує $0,32$ еВ, що свідчить про низький енергетичний бар'єр провідності, для досліджуваних композитів.

4. Висновки

Отже, для досліджуваних композитів простежено взаємодію між матрицями СМА та ПАНІ, яка призводить до зміни термомеханічних властивостей композитів. Вивчення електропровідності свідчить про значний вплив міжмолекулярної взаємодії в досліджуваних композитах. Одержані композити мають задовільну електропровідність та можуть бути використані як платформи для одержання хемо- та біосенсорів.

1. *Sarhani A., Banerji P.* Polyaniline composite by in situ polymerization on a swollen PVA gel // *Synthetic Metals*. 2009. Vol. 159. P. 2519–2524.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2009.08.050>
2. *Arenas M. C., Sandez G., Martinez-Alvares O., Castano V. M.* Electrical and morphological properties of polyaniline polyvinyl alcohol in situ nanocomposites // *Composites: Part B*. 2014. Vol. 56. P. 857–861.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2013.09.010>
3. *Mirmohseni A., Wallace G.* Preparation and characterization of processable electroactive polyaniline–polyvinyl alcohol composite // *Polymer*. 2003. Vol. 44. P. 3523–3528. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(03\)00242-8](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(03)00242-8)
4. *Zhang L., Peng H., Klimartin P. A., Soeller C., Taravas-Sejdic J.* Polymeric acid doped polyaniline nanotubes for oligonucleotide sensors // *Electroanalysis*. 2007. Vol. 19, No. 7–8. P. 870–875. DOI: <https://doi.org/10.1002/elan.200603790>
5. *Homma T., Kondo M., Kawahara T., Simamura M.* Electrochemical polymerization of aniline in the presence of poly(acrylic acid) and characterization of the resulting films // *Polymer*. 2012. Vol. 53. P. 223–228.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2011.11.038>
6. *Stejskal J., Gilbert R.G.* Polyaniline. Preparation of a conducting polymer // *Pure Appl. Chem*. 2002. Vol. 74, No. 5. P. 857–867.
DOI: <https://doi.org/10.1351/pac200274050857>
7. *Dutka V., Aksimentyva O., Kovalskiy Ya., Halechko G.* Molecular modeling of the electronic properties and structure of polyaniline molecules // *Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem*. 2018. Iss. 59. P. 444–449 (in Ukrainian).
DOI: <https://doi.org/10.39070/vch.5902/444>
8. Elektroactive polymeric materials / Mamuniya Ye., Iurzenko M., Lebedev E. et al Kyiv. 2013. 402 p. (in Ukrainian).
9. *Pomogaylo A.D.* Polymer–immobilised nanoscale and cluster metal particles // *Russian Chemical Reviews*. 1997. Vol. 66, No. 8. P. 679–720.
DOI: <https://doi.org/10.1070/RC1997v66n08ABEN000283>
10. *Aksimentyva O., Dutka V., Horbenko Yu., Martynyuk H., Riy U., Galechko H.* Composites of the Conductive polyaminoarenes in the matrix of styromal // *Proc. Shevchenko Sci. Soc. Chem. Sci*. 2017. Vol. 53. P. 7–16 (in Ukrainian).
11. *Dutka V., Bilosorochka E., Aksimentyva O., Halechko G., Kovalskiy Ya.* Thermomechanical Properties and Electrical Conductivity of Polymer-Polymer Composites Based on Polyvinyl Alcohol and Polyaniline // *Proc. Shevchenko Sci. Soc. Chem. Sci*. 2018. Vol. LIII. P. 164–169 (in Ukrainian).
12. *Aksimentyeva O. I., Grytsiv M. Ya., Konopelnik O. I.* Temperature dependence of resistance and thermal stability of doped polyaniline // *Functional Materials*. 2002. Vol. 9, No. 2. P. 251–254.
13. *Choi S.-J., Park S.* *Electrochemistry* of conducting polymers. XXVI. Effect of Electrolytes and Growth Methods on Polyaniline Morphology // *J. Electrochem. Soc*. 2002. Vol. 149, No. 2. P. 26–37.

**THE THERMOMECHANICAL PROPERTIES AND CONDUCTIVITY
COMPOSITES BASED ON COPOLYMER STYRENE AND MALEIC
ANHYDRIDE AND POLYANILINE AND POLYMETHACRILIC ACID AND
POLYANILINE**

V. Dutka*, O. Aksimentyeva, H. Halechko

*Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla i Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine
e.mail: vdutka@ukr.net*

The mechanic-chemical method obtain polymer-polymeric polyaniline compounds (PANI) with copolymer styrene with maleic anhydride and PANI with polymethacrylic acid (PMMA). Thermomechanical properties, electrical conductivity and dependence of electrical conductivity on temperature were studied for the composites obtained. The thermomechanical properties of styrene and maleic anhydride (SMA) and composites of polyaniline (PANI) from SMA been investigated. The transition temperature from glass-to-high-elastic state for SMA is observed at 185 ° C and corresponds to literary data. It shown that the increase in the content of PANI in the composite results in a decrease in the glass transition temperature. The conductive polymer of PANI acts on the macromolecule of SMA, which results in a decrease in the transition temperature of the glassy state - highly elastic. Electrical conductivity of composites based on SMA and PANI was study. The growth of the content of the conductive component in the composite leads to an increase in electrical conductivity. With increasing content of PANI from 0 to 70 % mass electric conductivity increases by four orders of magnitude. The dependence of the conductivity of composites PANI polymethacrylic acid (PMAA) on temperature is investigated. The growth of the content of PANI in the composite of PMAA leads to increase electrical conductivity. For PANI - PMAA composites, the growth of PANI content up to 10 % does not substantially change electrical conductivity. An increase in the content of the conductive component from 20 % and above leads to an increase in electrical conductivity. The energy of activation of charge transfer is finding. The activation energy of the electron transfer of the SMA-PANI composite is characterized by a numerical value of E_a equal to 0.36 ± 0.04 eV. For the PANI-PMAA composite, E_a , is numerically 0.509 ± 0.05 eV. The numerical values of the activation energy of charge transfer indicate that the investigated composites are typical of organic semiconductors. The resulting polymer-polymer materials may be promising for receiving chemo- and biosensors.

Keywords: copolymer styrene and maleic anhydride, polymethacrylic acid, polyaniline, thermomechanical properties, electrical conductivity, composites

Стаття надійшла до редколегії 01.11.2018

Прийнята до друку 23.01.2019