

УДК 541.541.41+544.146.5

ТЕРМОСТІЙКІСТЬ ТА ЕЛЕКТРОПРОВІДНІСТЬ КОМПОЗИТІВ ПОЛІАНІЛІНУ ТА ПОЛІМЕТАКРИЛОВОЇ КИСЛОТИ

В. Дутка*, О. Хамар, Г. Галечко, Я. Ковальський

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

Одержано електропровідні композити з плівкоутворювальними властивостями на основі поліаніліну (ПАНІ) та поліметакрилової кислоти (ПМАК). Композити синтезували механохімічно, змішуючи розраховані кількості ПАНІ та ПМАК. Електропровідність зростає за збільшення вмісту електропровідного компонента в композиті. Дослідження впливу температури на електропровідність композитів допомогло визначити енергії переносу заряду (E_a). Числові значення E_a лежать у межах від 0,205 до 1,056 еВ і залежать від співвідношення ПАНІ–ПМАК. Термічний розклад композитів та вихідних компонентів – складний. На кривих зміни маси простежується декілька ділянок, які свідчать про багатостадійність процесу термічного розкладу.

Ключові слова: композити, поліметакрилова кислота, поліанілін, термічний розклад, електропровідність.

DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.6401.282>

1. Вступ

Полімер-полімерні (ППК) композити з електропровідним та плівкоутворювальним компонентом перспективні для одержання пристроїв для різноманітних цілей [1–6]. Поліанілін (ПАНІ) вважають одним з основних електропровідних полімерів завдяки своїй простоті одержання, низькій вартості, високому виходу і достатньої електропровідності. Поліметакрилова кислота (ПМАК) – іоногенний полімер, який володіє плівкоутворювальними властивостями. Композити на основі ПМАК маловивчені, однак їх можна застосовувати для отримання сенсорів для аналізу амінокислот [7]. Подібні за своїми властивостями є композити на основі ПАНІ та полівінілового спирту [8, 9]. Такі композити можна успішно застосовувати для багатьох цілей. У праці [10] показано, що між компонентами композита можуть формуватися міжмолекулярні водневі зв'язки, які впливають на фізико-хімічні властивості ППК [11].

Важливими характеристиками композитів, які впливають на їхні експлуатаційні властивості, є їхня електропровідність та термостійкість. У нашій статті наведено результати дослідження термостабільності та електропровідності ППК з різним вмістом ПАНІ.

2. Матеріали та методика експерименту

У роботі використовували ПМАК з молекулярною масою 45 000. Синтезували ПМАК при 353 К методом радикальної полімеризації: в діоксані розчиняли метакрилової кислоти; як ініціатор використовували пероксид бензоїлу. Під час полімеризації ПМАК випадала в осад у вигляді білих пластівців. Молекулярну масу ПМАК визначали віскозиметрично. Поліанілін синтезували у вигляді протонованого емеральдину за методикою окиснювальної поліконденсації. Гідрохлорид аніліну окиснювали пероксидисульфатом амонію (ПСА) у кислотному середовищі хлоридної кислоти за температури 273 К у льодяній бані за постійного перемішування [12]. Одержаний продукт випадав у вигляді темно-зелених гранул, які фільтрували та сушили впродовж трьох днів. Гранули полімерів перетирали у ступці для подальшого змішування.

Композити одержували механо-хімічним методом. Полімери перетирали і змішували у відповідних відсоткових пропорціях. Вміст ПАНІ в композиті змінювався від 10 до 100 %. Після одержання композит висушували у вакуумній шафі за температури 50 °С. Висушені композити подрібнювали і досліджували.

Електропровідність ППК у пресованих зразках визначали за стандартним двоконтактним методом залежно від температури. Для вивчення температурної залежності опору виміри проводили у умовах динамічної зміни температури зі швидкістю 5 К/хв.

З ростом температури опір композита спадає за експоненціальним законом, за допомогою якого ми вираховували енергію активації перенесення заряду:

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

де E_a – енергія активації перенесення заряду; ρ_0 – наведений опір; k – стала Больцмана; T – температура.

Для оцінки термостабільності застосовували метод дериватографічного аналізу, в основі якого лежить вивчення зміни маси зразка залежно від температури. Сучасні методи термогравіметрії ґрунтуються на одночасній оцінці кривих: інтегральних (ТГ) та диференціальних (ДТГ) кривих та зміни маси зразка.

Термічний аналіз порошкоподібних зразків виконували за допомогою дериватографа марки Q1500-D в температурному інтервалі 20–800 °С зі швидкістю нагрівання 10 град/хв у атмосфері повітря з використанням корундових тиглів та еталона Al_2O_3 . Маса зразка становила 200 мг.

3. Результати досліджень та їх обговорення

Результати дослідження електропровідності синтезованих полімер-полімерних композитів подано у табл. 1, де наведено дані з питомого опору (ρ , Ом*м) та питомої електропровідності (σ , См/м) композитів на основі поліаніліну та поліметакрилової кислоти. Величина l – товщина композита у вимірній камері.

З наведених даних залежності питомої електропровідності композита можна зробити висновок, що електропровідність збільшується зі збільшенням кількості ПАНІ та набуває найбільшого значення за співвідношення ПАНІ до ПМАК 50:50 % мас, а далі починає зменшуватись. Цей факт свідчить про сприяння ПМАК у провідності зразків. Енергія активації переносу заряду лежить у межах 1,747 еВ для композита, що містить 90 % ПМАК до 0,205 еВ для композита складу: (ПМАК : ПАНІ) (табл. 1).

Таблиця 1

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

Table 1

Dependence of specific resistance and electrical conductivity of polymer-polymer composites
on the ratio of PANI-PMAA

Вміст ПАНІ-ПМАК, %	l , мм	ρ , Ом·м	σ , См/м	E_a , eВ
70–30	3,5	3,21	0,311	1,056
60–40	3	0,13	7,434	0,345
50–50	4	0,07	13,505	0,205
40–60	3	0,14	7,245	0,283
30–70	4,5	0,42	1,314	0,567
20–80	4,5	3,64	0,0004	0,294
10–90	5	1539,5	0,00002	1,747

Аналіз ТГ-кривих зразка ПМАК свідчить про складні процеси, оскільки під час нагрівання відбуваються перетворення, які свідчать про ступінчастість деструкції полімеру (рис. 1).

Полімерна матриця поліметакрилової кислоти демонструє достатню термічну стабільність приблизно до 180 °С та в інтервалі температур 180–240 °С простежується втрата маси, що відповідає першому процесу деградації. Перша стадія яка простежується в межах 30–130 °С, пов'язана із втратою адсорбованою матрицею ПМАК води-розчинника і сягає близько 11,4 % маси. Друга стадія пов'язана з відривом молекули води з двох сусідніх ланок метакрилової кислоти з утворенням внутрішньо- та міжмолекулярних ангідридних зв'язків. Цей процес відбувається при 170–230 °С. За температур вищих 330 °С починається повний розклад полімеру, який перебігає за паралельними механізмами деполімеризації та деструкції. Ця стадія перебігає в інтервалі температур 315–540 °С, де відбувається деструкція полімеру, яка починається із декарбоксілювання частини груп –COOH, із утворенням CO₂, далі відбувається руйнування ланцюга, яке супроводжується виділенням CO, CO₂ й утворенням невеликої кількості сажі, цей момент чітко простежується на ДТГ-кривій і відповідає 450–540 °С.

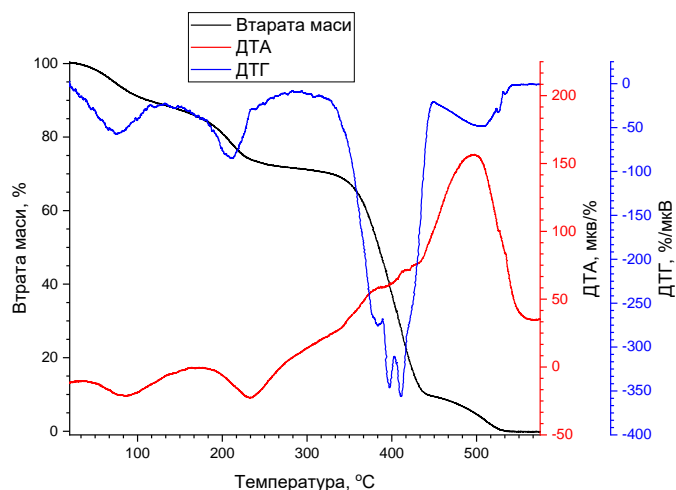


Рис. 1. ТГ-, ДТА- і ДТГ-криві зразка чистої поліметакрилової кислоти
Fig. 1. TG-, DTA- and DTG-curves of pure polymethacrylic acid sample

Під час нагрівання зразка ПАНІ відбувається поетапне зменшення маси завдяки таким процесам: на першій стадії випаровується фізично зв'язана (адсорбована вода); на другій – відбувається втрата допанту, процес зшивання макромолекул і початок термоокиснювальної структурної деструкції макромолекул; на третій – термоокиснювальна деструкція електропровідного полімеру, яка супроводжується випаровуванням легких продуктів карбонізацією та горінням твердих чи осмолених продуктів деструкції (рис. 2).

На першій стадії, яка є в межах від 30 до 130 °С, зразок ПАНІ втрачає 11,5 % маси у зв'язку із випаровуванням води. Між першою і другою стадією в межах 130–180 °С, які можна чітко виділити завдяки кривим ДТГ, простежується незначна втрата маси зразками ~4,9 %, що відповідає видаленню залишків води разом із незначною кількістю кислоти-допанту. Як бачимо з ТГ-кривих, друга стадія починається без чіткого вираження стадійності на ДТГ-кривих і простежується в межах ~220–280 °С, під час якої відбувається втрата 15,0 % маси через повне видалення допанту HCl. Третя стадія починається практично зразу ж від 290 °С. Під час цієї стадії відбувається декілька складних процесів, результатом яких є повна термодеструкція полімерного ланцюга і розпад його на летючі частинки в межах 290–610 °С. На ДТГ-кривій чітко бачимо початок першого процесу в межах 293–350 °С, а саме розпаду поліаніліну на простіші структури, такі як: анілін, п-фенілендіамін, N-феніланілін, N-феніл-1,4-бензидіамін та виділення аміаку. Далі продукти розпаду полімеру розкладаються на аміак, вуглекислий газ та воду [13, 14].

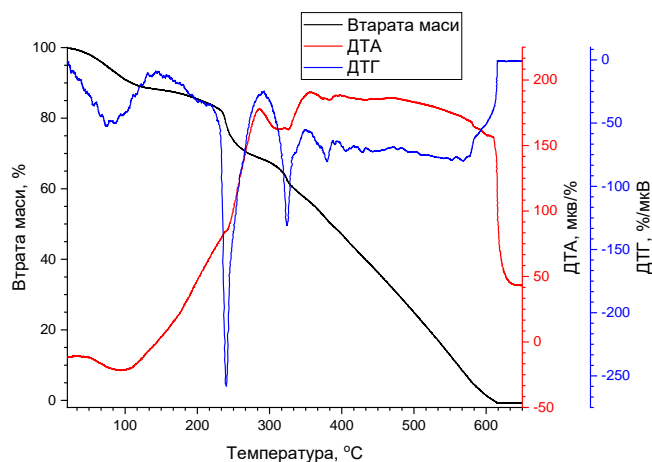


Рис. 2. ТГ-, ДТА- і ДТГ-криві зразку чистого поліаніліну
Fig. 2. TG-, DTA- and DTG-curves of pure polyaniline sample

Аналіз композитів з різним співвідношенням між ПАНІ та ПМАК зручно проводити у вигляді окремо розділених ТГ-, ДТГ- та ДТА-кривих полімерів із різним відсотковим співвідношенням, як це наведено на рис. 3. На рисунку ДТГ-кривих можна чітко розібрати характерні стадії процесу термодеструкції. Перша стадія є характерною для всіх зразків полімерів та композита у будь-якому співвідношенні, вона відповідає втраті розчинника – води – і є в межах 26–130 °С. Цьому процесу відповідає втрата 12–14 % маси, однак зразок із співвідношенням ПАНІ до ПМАК як 80:20 втрачає близько 18 % мас. Варто звернути увагу, що відсоток втрати допantu є не лінійним і, починаючи зі співвідношення ПАНІ:ПМАК як 60:40 % маси втрати допantu, не відповідає його синтезованому вмісту, що свідчить про вимивання HCl і заміну її ПМАК як допуючого реагенту, що також свідчить про утворення водневих зв'язків між полімерами. Четверта стадія відповідає процесу повної термодеструкції композитів від 290 °С, для чистого ПАНІ і композита зі співвідношенням ПАНІ:ПМАК як 80:20, для решти зі 300 °С. Крива ДТГ засвідчує, що для зразків із вмістом ПМАК 50 % маси і вище процес втрати допantu перетинається із початком повної термічної деструкції та завершується при 640 °С. Останню стадію можна розбити умовно на деструкцію скелета поліаніліну та поліметакрилової кислоти. ДТГ-криві мають нам можливість оцінити вплив різного співвідношення композита на черговість і межі процесів розпаду. На рисунку ДТГ-кривих для композитів розклад починається зі зразка 80:20 % маси розкладом ПАНІ і на всій ділянці чіткого виділення початку розпаду ПМАК не має, це пояснюють його низьким вмістом і несуттєвим впливом його розкладу порівняно із ПАНІ. Для зразка зі співвідношенням 60:40 % маси у проміжку 320–390 °С простежується часткове перекривання процесів розкладу, без чітко виділених етапів, але характерне частковій деструкції ПМАК, подальша деструкція збігається із попереднім зразком. Для зразків 50:50 та 40:60 % маси ПАНІ до ПМАК можна чітко простежити сходинкоподібну криву ДТГ у діапазоні 355–405 °С, якій передує розпад –COOH групі ПМАК, вони відповідають поетапному розпаду ПМАК і включають паралельне

розкладання скелета ПАНІ, і виходять на паралельний розклад залишків полімерів, характерний для попередніх зразків, також композит зі співвідношенням ПАНІ до ПМАК як 50:50 % маси є найбільш термостійким, що знову свідчить про формування взаємодії між полімерами. Зразок зі співвідношенням маси 20:80 % ПАНІ до ПМАК демонструє чітку межу між процесами втрати допantu, деструкції кислотної групи ПМАК та початком повного скелетного розпаду ПМАК. При 320 °C простежується характерний для ПМАК процес утворення сажі, паралельно процесу розпаду ПАНІ, яка почне розкладатися при 520 °C з утворенням продуктів розкладу.

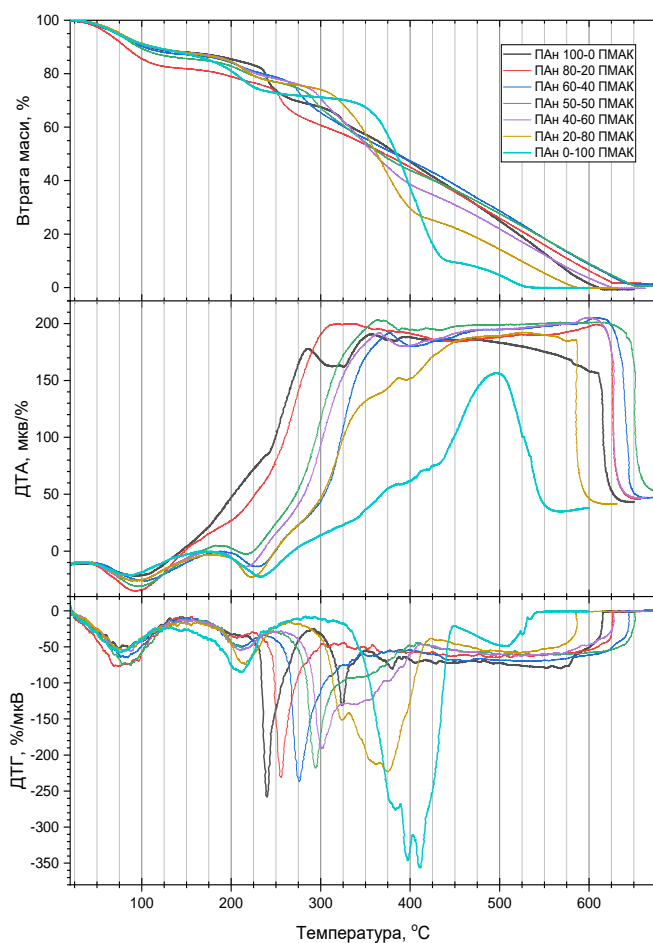


Рис. 3. ТГ-, ДТА- і ДТГ-криві зразків ППК за різних співвідношень між компонентами ПАНІ-ПМАК

Fig. 3. TG-, DTA- and DTG-curves of PPC samples with different ratios between PANI-PMAA components

Криві ДТГ та ТГ засвідчують, що композити мали меншу швидкість втрати маси і повний розпад композитів, за винятком зразка зі співвідношенням 20:80 % маси ПАНІ до ПМАК, який відбувається за температури на 10 °C і більше,

ніж розклад чистих полімерів, що свідчить про їхню взаємодію і більшу стійкість порівняно із чистими полімерами. Отже, додавання ПМАК до композита збільшує термостійкість ППК.

Розбивання даних термогравіметрії на окремі стадії дало змогу розрахувати енергії активації (E_T) процесів, які відбуваються за термодеструкції чистих полімерів та композитів з відомим співвідношенням між компонентами. Числові значення E_T лежать у досить широких межах від 69,22 до 249,54 кДж/моль.

4. Висновки

Синтезовано електропровідні композити на основі поліаніліну та поліметакрилової кислоти. Збільшення ПАНІ в композиті приводить до зростання електропровідності. Вивчення термічної стабільності засвідчує, що зростання вмісту ПМАК у композиті збільшує його термостійкість.

5. Подяка

This work was partly supported by the Simons Foundation (Award Number: 1037973).

1. *Homma T., Kondo M., Kawahara M., Shimamura M.* Polyaniline/poly(acrylic acid) composite film: A promising material for enzyme-aided electrochemical sensors // *Europ. Polym. J.* 2015. Vol. 62, No. 1. P. 139–144.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2014.11.017>
2. *Gupta B., Parkach K.* Synthesis and processible doped polyaniline polyacrylic acids // *J. Appl. Polym.* 2009. Vol. 114, No. 2. P. 874–882.
DOI: <https://doi.org/10.1002/app.30554>
3. *Panigirani M.* Chemically synthesized polyacrylic acid/polyaniline/MWCNT nanocomposite // *Int. j. novel Res. phys. chem. Mathematics.* 2022. Vol. 9, No. 2. P. 55–62. DOI: <https://doi.org/10.5281/zenodo.7023012>
4. *Syed J. A.* Water-soluble polyaniline-polyacrylic acids composites as efficient corrosion inhibitors for 316SS // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2015. Vol. 54, No. 11. P. 2459–2459. DOI: [10.1021/ie5046395](https://doi.org/10.1021/ie5046395)
5. *Hussim H. A., Ramli M. M., Montar M. N., Khaman A. A.* Synthesis and conductivity Studies of polymethylmetacrylate (PMMA) by copolymerization and blending with polyaniline (PANI) *Polymers (Basel)*. 2021. 13(12). 1939.
DOI: <https://doi.org/10.3390/polym13121939>
6. *Zhang L., Peng H., Kilmartian P. A. et al* Polymeric acid doped nanotubes for oligonucleotide sensors // *Electroanalysis.* 2007, Vol. 19, No. 7–8, P. 870–975.
7. *Homma T., Kondo M., Kuwahara T., Simomura 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>
8. *Sarbani 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>
9. *Arenas M. C., Sandez G., Martinez-Alvarez O., Castano V. M.* Electrical and morphological properties of polyaniline polyvinyl alcohol in situ nanocomposites // *Composites: Part B.* 2014. 56. P. 857–861.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2013.09.010>

10. Dutka V. S., Kovalskyi Ya. P. Molecular modeling of polyaniline macromolecules and physic-chemical properties of composites on their basis // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 2023. Vol. 750, No. 1. P. 42–49. DOI: <https://doi.org/10.1080/15421406.2022.2073035>
11. Dutka V., Kovalskyi Ya., Kachmaryk V., Khamar O., Halechko H. Intermolecular interaction between macromolecules of polymethacrylic acid and polyaniline in a polymer composite // *Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem.* 2022. Iss. 63. P. 308–315. DOI: <http://dx.doi.org/10.30970/vch.6301.308>
12. 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>
13. Kolodiy M., Vereshagin O., Yatsyshin M., Reshetnyak O. Thermal analysis of polyaniline and cellulose/polyaniline composites // *Proc. Shevchenko Sci. Soc. Chem. Sci.* 2019. Vol. 56. P. 152–168. DOI: <https://doi.org/10.37827/ntsh.chem.2019.56.152>
14. Yahya A. I., Faiz M., Afaq A. Synthesis, Electrical Conductivity, Spectral and Thermal Stability Studies on Poly (aniline-co-o-nitroaniline) // *J. Macromol. Sci. Chem. A.* 2011. Vol. 48. P. 952–961. DOI: [10.1080/10601325.2011.614871](https://doi.org/10.1080/10601325.2011.614871)

HEAT RESISTANCE AND ELECTRICAL CONDUCTIVITY OF POLYANILINE AND POLYMETHACRYLIC ACID COMPOSITES

V. Dutka*, O. Khamar, H. Halechko, Ya. Kovalskyi

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

Power conductive composites with film-forming properties based on polyaniline (PANI) and polymethacrylic acid (PMAA) were obtained. Composites synthesized mechanically, mixing the calculated quantities of PANI and PMAA. The electrical conductivity increases with grows the content of the electrical component in the composite and is of the most importance in the ratio of the PANI to PMAA as 50:50 % of masses, and then begins to decrease. This indicates the assistance of PMAA in the conductivity of samples. The study of the impact of temperature on the electrical conductivity of composites has made it possible to determine the energy of charge transfer (E_c). The number values lie in the range of 0.205 to 1.056 eV and depend on the ratio of the PANI–PMAA. The thermal decomposition of composites and original components is involved. There are several areas on the curves of change in mass, which indicate the long-term process of thermal decomposition. The heat resistance of PMAA and PANI is different. PMAA thermal decomposition runs on two parallel mechanisms: depolymerization and destruction. When introduced into the PMAA composite, the heat resistance of the composite increases, which indicates the stabilizing effect of PMAA on the macromolecules of the PANI. The energy of activation of the processes of thermal decomposition of pure polymers and composites (E_T) is calculated. Numerical values lie in the range of 69.22 to 249.54 kJ/mol.

Keywords: composites, polymethacrylic acid, polyaniline, thermal decomposition, electrical conductivity.

Стаття надійшла до редколегії 01.11.2022

Прийнята до друку 17.05.2023