

УДК 541.541.41+544.146.5

ЕЛЕКТРОПРОВІДНІСТЬ І ТЕРМОСТІЙКІСТЬ КОМПОЗИТІВ ПОЛІАНІЛІНУ ТА ПОЛІВІНІЛОВОГО СПИРТУ

В. Дутка*, О. Хамар, Я. Ковальський, М. Яцишин

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

Одержано електропровідні композити з плівкоутворювальними властивостями на основі поліаніліну (ПАНІ) та полівінілового спирту (ПВС). Композити синтезували механо-хімічно, змішуючи розраховані кількості ПАНІ та ПВС. Електропровідність зростає за збільшення вмісту електропровідного компонента в композиті до співвідношення ПАНІ–ПВС 50 на 50. Подальше зростання ПВС у композиті приводить до зменшення питомої електропровідності. Дослідження впливу температури на електропровідність композитів дало можливість визначити енергію активації переносу заряду (E_a). Числові значення E_a лежать у межах від 0,371 до 0,981 еВ і залежать від співвідношення ПАНІ–ПВС. Термічний розклад композитів та вихідних компонентів – складний. На кривих зміни маси простежується декілька ділянок, які свідчать про багатостадійність процесу термічного розкладу.

Ключові слова: композити, термічний розклад, електропровідність, полівініловий спирт, поліанілін.

DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.6501.301>

1. Вступ

Полімер-полімерні композити (ППК) з електропровідним та плівкоутворювальними компонентом перспективні для одержання пристроїв для різноманітних цілей [1–4]. Поліанілін (ПАНІ) вважають одним з основних електропровідних полімерів завдяки своїй простоті одержання, низькій вартості, високому виходу і достатньої електропровідності. Полівініловий спирт (ПВС) – вініловий полімер, який володіє плівкоутворювальними властивостями і який широко застосовують для різноманітних цілей у хімічній промисловості. Для успішного застосування таких ППК потрібно мати такі характеристики, як електропровідність та термостійкість [5–8]. Ми у [9, 10] показали, що у ППК існує взаємодія між макромолекулами ПАНІ та ПВС чи ПМАК, яка реалізується через утворення міжмолекулярних водневих зв'язків, які, безумовно, впливатимуть на фізико-хімічні властивості молекул.

Мета нашої праці – отримати ППК ПАНІ та ПВС з різним співвідношенням компонентів та вивчення їхніх властивостей.

2. Матеріали та методика експерименту

У роботі використовували ПВС з молекулярною масою 60 000, визначеною віскозиметрично, а кількість залишкових ацетатних груп становила 3,5 % мас. Поліанілін синтезували у вигляді протонowanego емеральдину за методикою

окиснювальної поліконденсації. Гідрохлорид аніліну окислювали персульфат амонієм у середовищі хлоридної кислоти за температури 273 К у льодяній бані за постійного перемішування [11]. Синтезований полімер випадав у вигляді темно-зелених гранул, одержаний продукт фільтрували та сушили впродовж трьох днів. Гранули полімеру перетирали у ступці для подальшого змішування з порошками інших полімерів.

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

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

З ростом температури опір композита спадає за експоненціальним законом

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

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

Для оцінки термостабільності ППК застосовували дериватографічний аналіз, в основі якого лежить вивчення зміни маси зразка, залежно від температури. Сучасні методи термогравіметрії ґрунтуються на одночасній оцінці кривих: інтегральних (ІТ) 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 °С/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 в табл. 1. У таблиці наведено питомий опір (ρ , $\Omega \cdot m$) та питому електропровідність композитів (σ , См/м).

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 ПВС як 50 : 50 % маси, а далі починає зменшуватись. Цей факт свідчить про сприяння ПВС у провідності зразків завдяки утворенню водневих зв'язків між полімерами, що сприяє електроперенесенню, а також вирівнюванню ПАНІ вздовж каркаса ПВС. Енергія активації переносу заряду лежить у межах 0,914 еВ для композита, що містить 70 % ПВС до 0,371 еВ для композита складу 1 : 1 (ПВС : ПАНІ) (табл. 1). Варто зазначити, що характер зміни електропровідності композита ПВС–ПАНІ подібний до аналогічної залежності ПМАК–ПАНІ (рис. 1).

Енергія активації перенесення заряду за великого вмісту електропровідного компонента ПАНІ лежать у межах від 0,371 до 0,568 еВ. За високого вмісту ПВС 60–80 % енергія активації переносу заряду зростає більш ніж у 2,5 раза (табл. 1).

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

Таблиця 1

Table 1

Dependence of resistivity and electrical conductivity on the ratio of polymer-polymer composites PANI-PVA

Вміст ПАНІ-ПВС, %	ρ , $\Omega \cdot \text{м}$	σ , См/м	E_a , eВ
100-0	2,547	0,428	0,499
90-10	2,899	0,432	0,505
80-20	10,702	0,384	0,559
70-30	12,802	0,379	0,568
60-40	109,06	0,474	0,434
50-50	98,038	0,525	0,371
40-60	97,464	0,287	0,763
30-70	498,46	0,209	0,914
20-80	91,315	0,170	0,981

* E_a визначено з похибкою ± 4 %, ρ визначено з похибкою ± 5 %.

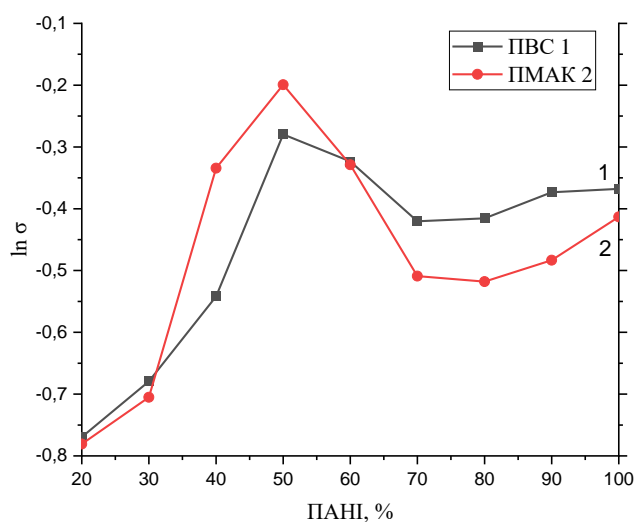


Рис. 1. Залежність $\ln \sigma$ від вмісту ПАНІ у композиті
 Fig. 1. Dependence of $\ln \sigma$ on the PANI content in the composite

Аналіз ТГ-кривих зразка ПМАК, ПВС та ПАНІ свідчить про складні процеси, оскільки під час нагрівання відбуваються перетворення, які свідчать про ступінчастий характер деструкції полімеру (рис. 2). Складний характер термодеструкції мають також ППК. Оскільки під час нагрівання зразків полімерів простежується паралельне перебігання декількох процесів, то аналіз кривих досить складний.

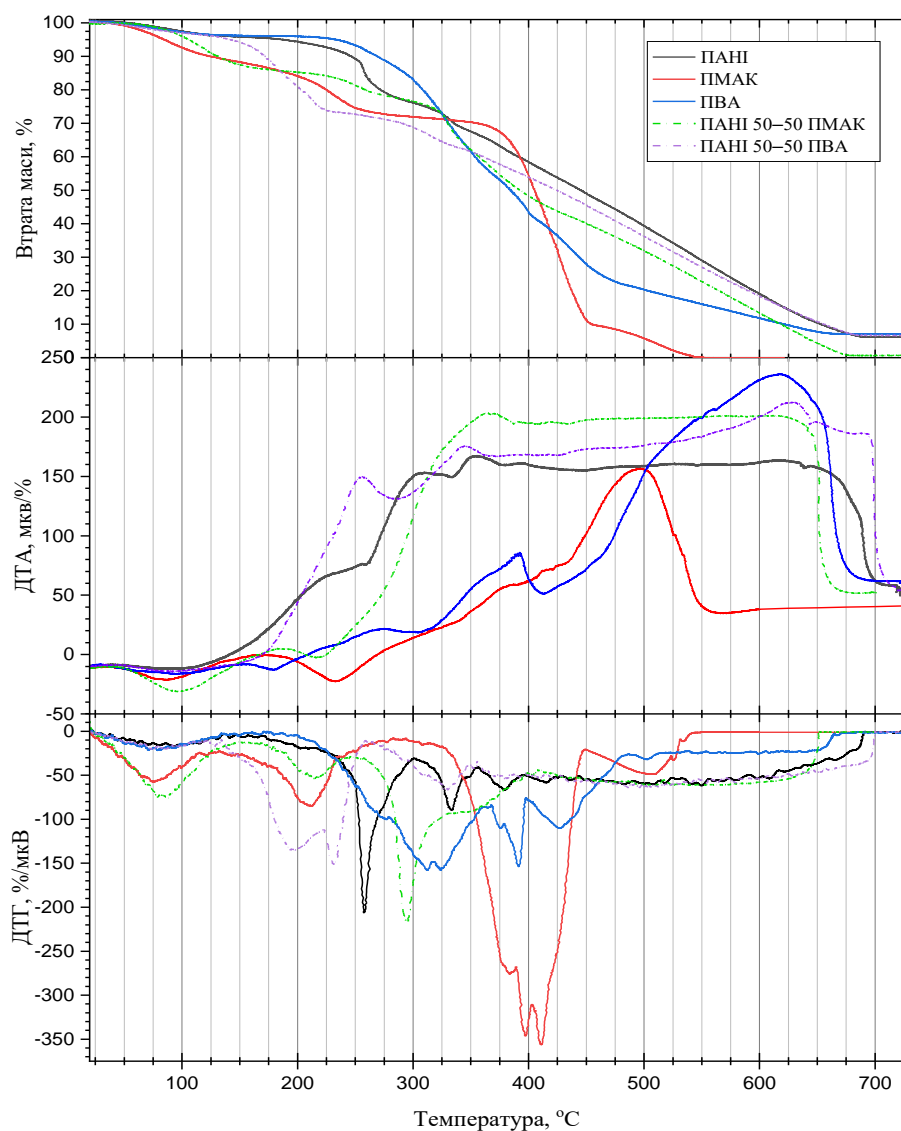


Рис. 2. ТГ-, ДТА- і ДТГ-криві композитів ПАНІ-ПМАК та ПАНІ-ПВС у різних співвідношеннях

Fig. 2. TG, DTA and DTG curves of PANI-PMAA and PANI-PVA composites in different ratios

Результати ТГ-аналізу для полімеру та композита ПВС показали першу невелику втрату маси до 100°C і відповідають 3 % ваги, що пов'язано з випаровуванням води через гідрофільну природу ПВС. Деградація ПВС відбувається в три етапи з температурним піком ДТГ при 330 °C, і далі із піком при 385 °C, що відповідає втраті маси від 97 до 40 %, і невеликим піком ДТГ при 430 °C (залишається близько 25 % маси). Наприкінці експерименту (від 650 °C) залишається крихтний карбонізований залишок із вмістом 8 % маси. Основними в температурному проміжку між 330 та 385 °C є реакції дегідратації основного ланцюга ПВС, тоді як невеликий пік при 430 °C пов'язаний із початком термодеструкції полієнового залишку [12].

На ДТА волокна з ПВС простежується чотири основні ендотермічні піки. Термограма ДТА демонструє перший ендотермічний широкий пік з центром приблизно при 76 °C, що відповідає температурі склування ПВС відповідно до даних [13]. Нижче температури склування не простежується жодних інших піків. Другий ендотермічний пік, що відповідає температурі кристалічного плавлення ПВС, простежувався при 180 °C. Третій і четвертий піки при 320 і 410 °C пов'язані з деструкцією С-С головного ланцюга ПВС, елімінацією гідроксильних груп у вигляді води та утворенням макромолекул полієнів. Однак наявність двох виразних піків з таких близьких температур може свідчити про наявність деструкції зшитого бічного ланцюга [14].

У випадку ППК макромолекули ПМАК збільшують термічну стійкість ПАНІ [15]. У праці [16] описано складний характер термічного розкладу композитів на основі поліаніліну та поліметакрилової кислоти.

Відносно висока температура деструкції композита ПАНІ-ПВС порівняно із ПАНІ-ПМАК свідчить про вищу термічну стабільність волокон завдяки вищій орієнтації та кристалічності, яку забезпечує конфігурація волокон, або через можливу реакцію зшивання під час приготування волокон.

4. Висновки

Електропровідність полімер-полімерних композитів залежить від складу композита. Максимальна питома електропровідність простежується за співвідношення ПАНІ та ПВС 1 : 1. Знайдено енергії активації переносу заряду, на які також впливає співвідношення між компонентами. Процеси терморозпаду як вихідних полімерів, так і їхніх композитів – складні. Під час розкладу паралельно відбуваються декілька процесів.

5. Подяка

Автори хочуть подякувати Юлії Горбенко, кандидату хімічних наук, старшому науковому співробітнику, за підтримку в проведенні електрохімічних досліджень.

1. Syed J. A. Water Soluble Polyaniline-Polyacrylic Acid Composites as Efficient Corrosion Inhibitors for 316SS // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2015. Vol. 54, No. 11. P. 2459–2459. DOI: <https://doi.org/10.1021/ie5046395>
2. Homma T., Kondo M., Kawahara M., Shimamura M. Polyaniline / polyacrylic acid / composite film: A promising material for enzyme-aided electrochemical sensors // *Eur. Polym. J.* 2015. Vol. 62, No. 1. P. 139–144. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2014.11.017>

3. *Panigiram 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. *Hussim H. A., Ramli M. M., Montar M. N., Khaman A. A.* Synthesis and conductivity Studies of polymethylmethacrylate (PMMA) by copolymerization and blending with polyaniline (PANI) // *Polymers (Basel).* 2021. No. 13(12). P. 1939. DOI: [10.3390/polym13121939](https://doi.org/10.3390/polym13121939)
5. *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.
6. *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>
7. *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>
8. *Sarbani A., Banerji P.* Polyaniline composite by in situ polymerization on a swollen PVA gel // *Synth. Met.* 2009. Vol. 159. P. 2519–2524. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2009.08.050>
9. *Dutka V. S., Kovalskiy 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>
10. *Dutka V., Kovalskiy 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: [10.30970/vch.6401.282](https://doi.org/10.30970/vch.6401.282)
11. *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>
12. *Jia X., Li Y., Cheng Q., Zhang S., Zhang B.* Preparation and properties of poly(vinyl alcohol)/silica nanocomposites derived from copolymerization of vinyl silica nanoparticles and vinyl acetate // *Eur. Polym. J.* 2007. Vol. 43. P. 1123–1131. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2007.01.019>
13. *Mohsin, M., Hossin, A., Haik, Y.* Thermal and mechanical properties of poly(vinyl alcohol) plasticized with glycerol // *J. Appl. Polym. Sci.* 2011. Vol. 122. P. 3102–3109. DOI: <https://doi.org/10.1002/app.34229>
14. *Bhat S. A., Zafar F., Mondal A. H., Mirza A. U., Haq Q. M. R., Nishat N.* Efficient removal of Congo red dye from aqueous solution by adsorbent films of polyvinyl alcohol/melamine-formaldehyde composite and bactericidal effects // *J. Clean. Prod.* 2020. Vol. 255. P. 120062. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.120062>
15. *Dutka V., Khamar O., Halechko H., Kovalskiy Ya.* Heat resistance and electrical conductivity of polyaniline and polymethacrylic acid composites // *Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem.* 2023. Iss. 64. P. 282–289. DOI: [10.30970/vch.6401.282](https://doi.org/10.30970/vch.6401.282)
16. *Yahya A. I., Faiz M., Afaq A.* Synthesis, Electrical Conductivity, Spectral and Thermal Stability Studies on Poly(aniline-co-o-nitroaniline) // *J.M.S. Pure Appl. Chem. [DE-600].* 2011. Vol. 48. P. 952–961. DOI: <https://doi.org/10.1080/10601325.2011.614871>

ELECTRICAL CONDUCTIVITY AND HEAT RESISTANCE OF POLYANILINE AND POLYVINYL ALCOHOL COMPOSITES

V. Dutka^{*}, O. Khamar, Ya. Kovalskyi, M. Yatsyshyn

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

The aim of our work was to obtain polyaniline (PANI) and polyvinyl alcohol (PVA) with different component ratios and study their properties. We obtained conductive composites with film-forming properties based on polyaniline and polyvinyl alcohol. The composites were synthesized mechanochemical by mixing calculated amounts of PANI and PVA. The electrical conductivity was studied by the standard two-contact method as a function of temperature, and the thermal stability of the composites was investigated by derivatographic analysis. The electrical conductivity increases with an increase in the content of the conductive component and reaches a maximum at a 50–50 ratio of PANI–PVA composite. This fact indicates that PVA contributes to the conductivity of the samples due to the formation of hydrogen bonds between the polymers, which facilitates electrical transmission, as well as the alignment of PANI along the PVA backbone. A further increase in the PVA content in the composite leads to a decrease in the specific electrical conductivity. The study of the effect of temperature on the electrical conductivity of composites made it possible to determine the activation energy of charge transfer (E_a). The numerical values of E_a lie in the range of 0.371 to 0.981 eV and depend on the ratio of PANI to PVA. The thermal decomposition of composites and starting components is complex. Several areas are observed on the mass change curves, which indicate a multi-stage thermal decomposition process. The relatively high degradation temperature of the PANI–PVC composite compared to PANI–PMAA indicates a higher thermal stability of the fibers due to the higher orientation and crystallinity provided by the fiber configuration or due to a possible crosslinking reaction during the preparation of the fibers.

Keywords: composites, thermal decomposition, electrical conductivity, polyvinyl alcohol, polyaniline.

Стаття надійшла до редколегії 01.11.2023
Прийнята до друку 09.09.2024