

УДК 541.64

ОПТИЧНІ ТА ЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КОМПОЗИТІВ СПРЯЖЕНИХ ПОЛІАМІНОАРЕНІВ З ПОЛІМЕРНИМИ ЕЛЕКТРОЛІТАМИ

О. Євчук, О. Аксіментьєва, Ю. Горбенко

*Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна*

Електропровідні полімерні композити синтезовано полімеризацією *o*-толуїдину або аніліну у водних розчинах поліакрилової та поліметакрилової кислот. На підставі вивчення оптичних та електричних властивостей отриманих композитів з'ясовано, що під час утворення композитів зберігається напівпровідниковий характер провідності та оптичного поглинання спряжених поліаміноаренів.

Ключові слова: поліаміноарени, полімерні композити, оптичні спектри, електропровідність, перенесення заряду.

Композити електропровідних полімерів і еластичних полімерних матриць необхідні для отримання нових матеріалів сучасної електроніки – антистатичних покриттів, гнучких екранів, сенсорів та ін. [1–3]. На відміну від відомих методів формування композитів механічним диспергуванням компонентів і пресуванням одержаної дисперсії за підвищених температур [4], ми застосували метод синтезу полімер-полімерних композитів *in situ* [5] з використанням «м'яких темплатів». Цим методом отримують полімер-полімерні композити з упорядкованою структурою, а також нанорозмірні композити, які не можна отримати з готових полімерів унаслідок нерозчинності одного з них [6–9]. До таких полімерів належать і спряжені поліаміноарени – поліортотолуїдин (ПоТІ) та поліанілін (ПАН), нерозчинні у воді та в більшості органічних розчинників. М'якими темплатами для синтезу поліаміноаренів можуть бути макромолекули полімерних електролітів – поліакрилової (ПАА) та поліметакрилової кислот (ПМАК), здатних утворювати з аміноаренами досить стійкі молекулярні комплекси [3, 5, 7], а також відігравати роль легувальних агентів спряженого полімерного ланцюга [8]. Наша мета – вивчення впливу іонних полімерних матриць на фізико-хімічні властивості їхніх композитів з поліаміноаренами.

Реакційна суміш містила поліметакрилову або поліакрилову кислоту, мономерну сполуку (анілін, *o*-толуїдин), окисник – пероксодисульфат амонію, розчинені у 0,5 М водній сульфатній кислоті. Після полімеризації утворювались забарвлені полімерні дисперсії, стабільні до осідання протягом кількох місяців. Плівкові композити формували на тефлонових поверхнях за температури 323–333 К. Оптичні спектри плівкових зразків (товщиною $0,7 \pm 0,05$ мм) знімали на спектрофотометрі СФ-46 за температури 293 К. Питому провідність композитів і температурну залежність питомого опору вимірювали двоконтактним методом у кварцовій комірці з вмонтованою термopарою згідно з [4, 9]. Похибка паралельних вимірювань не перевищувала 2 %. Морфологію зразків вивчали за допомогою мікроскопа “Micro-med” з цифровою фотокамерою “Nicon-2500”.

Отримані полімер-полімерні композити утворюють гнучкі, прозорі плівки (рис. 1, *a, б*). Дослідження морфології отриманих плівкових композитів засвідчило їхню доволі упорядковану структуру (див. рис. 1, *б*).

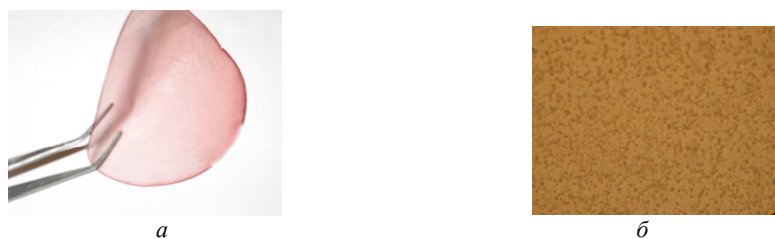


Рис. 1. Плівкові композити на основі ПМАК та ПоТІ за вмісту електропровідного полімеру 2,5 мас. % $\times 600$ (*б*)

Вигляд оптичних спектрів поглинання отриманих композитів (рис. 2) суттєво залежить від типу полімерної матриці, використаної як плівкоутворювач. Наприклад, для композитів ПоТІ–ПАК спостерігають дві смуги поглинання, одна – в інтервалі довжин хвиль $\lambda = 400\text{--}420$ нм ($\pi\text{-}\pi^*$ -перехід у забороненій зоні поліаміноарену) та інша – при $750\text{--}850$ нм (поглинання в поляронній зоні). Для композитів ПоТІ з ПМАК другу смугу спостерігають в інтервалі $\lambda = 550\text{--}600$ нм, що характерне для електронних переходів у бензохіноїдних фрагментах поліаміноаренів [10]. Отже, в оптичних спектрах отриманих композитів виявлено головні риси, характерні для органічних напівпровідників на основі спряжених полімерів.

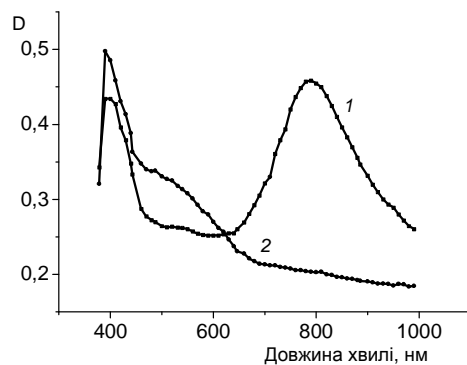


Рис. 2. Оптичні спектри поглинання плівкових композитів поліортотолуїдину з матрицями ПАК (1) та ПМАК (2) за вмісту електропровідного полімеру 2,5 мас.%

Залежність питомого опору композитів від вмісту електропровідного полімеру має доволі складний характер (див. таблицю). Якщо питомий опір сухих матриць ПАК і ПМАК доволі високий і без домішок $\rho = 10^{14}\text{--}10^{15}$ Ом \cdot м, то за наявності близько 2 % поліаміноарену опір різко зменшується (на вісім–десять порядків). Зі збільшенням концентрації поліаміноарену питома провідність ($\sigma = 1/\rho$) спочатку зростає, досягаючи максимуму при 6–8 % вмісті ПоТІ (див. таблицю), після чого зменшується. Імовірно, що за такого вмісту електропровідного компонента в композиті забезпечений належний контакт між частинками з утворенням неперервного

кластера провідності [9]. Зменшення σ зі збільшенням вмісту ПоТІ пов'язане з погіршенням механічних властивостей, оскільки спряжений полімер чинить розпушувальну дію [4, 9].

Залежність питомого опору композитів від вмісту поліортотолуїдину

Полімерна матриця	Вміст ПоТІ мас. %	ρ , Ом*м ($T = 294$ К)	$\sigma * 10^3$, См/м
ПАК	2,2	530	1,9
	4,2	204	4,9
	6,2	184	5,4
	8,1	413	2,4
	9,9	472	2,1
ПМАК	2,5	584	1,7
	4,8	434	2,3
	7,1	224	4,5
	9,3	300	3,3
	11,4	493	2,0
Без матриці	100	418	2,4

Як можна побачити з даних, наведених у таблиці, формування полімер-полімерних композитів ПоТІ з іон-провідними матрицями у деяких випадках спричиняє підвищення питомої провідності у півтора–два рази порівняно з полімером, синтезованим без ПАК або ПМАК. Отже, полімерні електроліти є додатковими легувальними агентами поліортотолуїдину, що ми спостерігали раніше для композитів на основі ПАН [9].

У ході дослідження температурної залежності питомого опору отриманих композитів, нормованого до опору, виміряного за кімнатної температури (ρ/ρ_{293}), виявлено, що для всіх досліджених композитів, як і для більшості органічних напівпровідників, на початковій ділянці підвищення температури питомий опір зразків зменшується за експоненціальним законом. Лінійний характер залежності $\ln(\rho/\rho_{293}) - 1/T$ у певному інтервалі температур (рис. 3) дає змогу розрахувати значення енергії активації провідності (E).

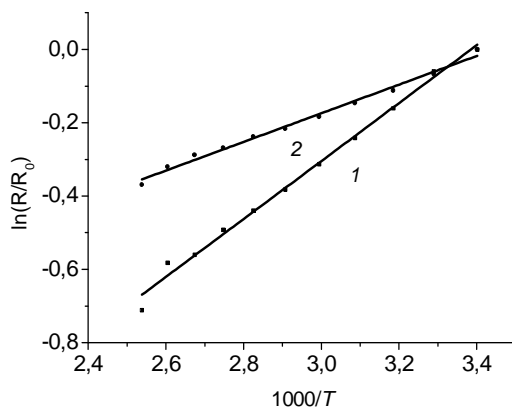


Рис. 3. Температурна залежність питомого опору композитів на основі ПАК (1), ПМАК (2) та поліаніліну (вміст ПАН = 2,5 мас. %)

Як бачимо з рис. 3, у композитах не порушується напівпровідниковий характер електропровідності, однак простежується вплив будови полімерної матриці на активаційні параметри перенесення заряду. Зокрема, значення енергії активації, визначене в інтервалі температур $T = 293\text{--}358$ К для композитів поліаніліну з ПАК, $E = 0,144 \pm 0,021$ еВ, тоді як для композитів з ПМАК за такого ж вмісту ПАН $E = 0,067 \pm 0,012$ еВ. Для композитів на основі ПоТІ значення E дещо вищі й становлять $0,173\text{--}0,305$ еВ залежно від складу композита.

Отже, наявність іон-провідних матриць не змінює напівпровідникового характеру електропровідності та оптичного поглинання, властивого електропровідним полімерам на основі спряжених поліаміноаренів, забезпечуючи значення питомої провідності на рівні 10^{-3} См/м, достатньому для застосування синтезованих композитів для виготовлення антистатичних покриттів, екранів та ін.

1. *Tarkuc S., Sahin E., Toppare L. et al.* Synthesis, characterization and electrochromic properties of a conducting copolymer of pyrrole functionalized polystyrene with pyrrole // *Polymer*. 2006. Vol. 47. P. 2001–2009.
2. *Dispenza C., Lo Presti C., Belfiore C. et al.* Electrically conductive hydrogel composites made of polyaniline nanoparticles and poly (N-vinyl-2-pyrrolidone) // *Polymer*. 2006. Vol. 47. P. 961–971.
3. *Smirnov M. A., Bobrova N. V., Dmitriy I. Yu. et al.* Electroactive Hydrogels Based on Poly(acrylic acid) and Polypyrrole // *Polymer Science. Ser. A*. 2011. Vol. 53. N 1. P. 67–74.
4. *Українець А.М., Аксіментьєва О.І., Мартинюк Г.В.* та ін. Термомеханічні і електричні властивості композитів спряжених поліаміноаренів з полівініловим спиртом // *Вопр. химии и хим. технол.* 2004. № 3. С. 132–135.
5. *Hoа C. H., Liub C. D., Hsieha C. H. et al.* High dielectric constant polyaniline/poly(acrylic acid) composites prepared by in situ polymerization // *Synthetic Metals*. 2008. Vol. 158. P. 630–637.
6. *Кабанов В. А., Панисов И. М.* Высокомолекулярные соединения, сер. А. 1979. Т. 21. № 2. С. 243–281.
7. *Saboktakin M. R., Maharramov A., Ramazanov M.A.* Synthesis and characterization of hybride polyaniline/polymethacrylic acid/ Fe_3O_4 nanocomposites // *Nature and Science*. 2007. Vol. 5. N 3. P. 67–71.
8. *McCarthy P. A., Huang J., Yang S. C., Wang H. L.* Synthesis and Characterization of Water-Soluble Chiral Conducting Polymer Nanocomposites // *Langmuir*. 2002. Vol. 18. P. 259–263.
9. *Aksimentyeva O., Konopelnyk O., Opatnych I. et al.* Interaction of components and conductivity in polyaniline–polymethyl-methacrylate nanocomposites // *Rev. Adv. Mater. Sci.* 2010. Vol. 23. P. 30–34.
10. *Свердлова О. В.* Электронные спектры в органической химии. Л.: Химия, 1985.

**OPTICAL AND ELECTRICAL PROPERTIES OF THE CONJUGATED
POLYAMINOARENE COMPOSITES WITH POLYMER ELECTROLYTES****O. Yevchuk, O. Aksimentyeva, Yu. Horbenko***Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla & Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine*

Conducting polymer composites were synthesized by polymerization of *o*-toluidine or aniline in aqueous solutions of polyacrylic and polymethacrylic acids. On the base of investigation of optical and electrical properties of the obtained composites it has been established, that at composite formation it reserved a semiconductor behavior of conductivity and optical absorption of conjugated polymers.

Key words: polyaminoarenes, polymer composites, optical spectra, conductivity, charge transport.

**ОПТИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ
СОПРЯЖЕННЫХ ПОЛИАМИНОАРЕНОВ С ПОЛИМЕРНЫМИ
ЭЛЕКТРОЛИТАМИ****О. Евчук, Е. Аксiментьєва , Ю. Горбенко***Львовский национальный университет имени Ивана Франко,
ул. Кирилла и Мефодия, 6, 79005 Львов, Украина*

Проводящие полимерные композиты синтезировано путем полимеризации *o*-толуидина или анилина в водных растворах полиакриловой и полиметакриловой кислот. На основании изучения оптических и электрических свойств полученных композитов установлено, что при образовании композитов сохраняется полупроводниковый характер проводимости и оптического поглощения, свойственный сопряженным полимерам.

Ключевые слова: полиаминоарены, полимерные композиты, оптические спектры, электропроводность, перенос заряда

Стаття надійшла до редколегії 21.10.2011

Прийнята до друку 21.12.2011