

Фізична хімія

УДК 541.64

ВПЛИВ ЕЛЕКТРОПРОВІДНОГО ПОЛІМЕРНОГО НАПОВНЮВАЧА НА ТЕРМОМЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОЛІМЕР-ПОЛІМЕРНИХ КОМПОЗИТІВ

Г. Мартинюк¹, О. Аксіментьєва²

¹*Рівненський державний гуманітарний університет,
вул. Платова, 31, Рівне
e-mail: galmart@ukr.net;*

²*Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна
e-mail: aksimen@ukr.net*

Проаналізовано результати термомеханічних досліджень композитів електропровідних полімерів (поліаніліну, поліортотолуїдину, поліанізидину) з діелектричними полімерними матрицями – полівінілового спирту, поліметилметакрилату, полібутилметакрилату, отриманих методом термічного пресування. Для з'ясування температурних параметрів деформаційних перетворень у полімер-полімерних композитах різного складу визначено температури деформаційних переходів, розраховано молекулярну масу кінетичного сегмента. З'ясовано, що введення полімерних наповнювачів на основі поліаміноаренів суттєво впливає на термомеханічні характеристики полімер-полімерних композитів, причому характер цього впливу значною мірою залежить як від типу і вмісту електропровідного наповнювача, так і від структури полімерної матриці.

Ключові слова: полімерні композити, поліаміноарени, діелектрична матриця, термомеханічні криві, молекулярна маса кінетичного сегмента.

DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.5902.355>

Досягнення сучасної науки в галузі фізико-хімії наповнених полімерів зумовили розвиток досліджень, скерованих на пошук нових полімерних наповнювачів для створення композитів з покращеними функціональними характеристиками, в яких оптимально поєднуються бажані властивості компонентів [1]. Особливий інтерес становлять композити на основі діелектричних полімерних матриць (полівініловий спирт, полівінілхлорид, полікарбонат, поліетилентерефталат, поліметилметакрилат, поліакрилова і поліметакрилова кислота та ін. [2–12]) з електропровідними полімерними наповнювачами, що вирізняються високою провідністю, цікавими оптичними та електрохімічними властивостями.

Особливу увагу останнім часом приділяють електропровідним полімерним наповнювачам на основі спряжених поліаміноаренів – поліаніліну (ПАНі) та його похідним – поліортотолуїдину (ПоТі) та полортоанізідину (ПоА), які можна описати загальною структурною формулою, показаною на рис.1.

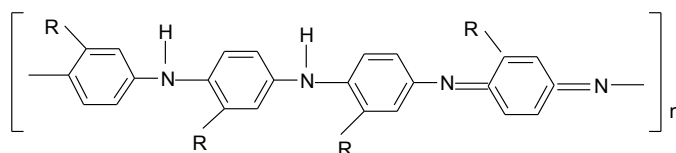


Рис. 1. Структура елементарної ланки поліаміноаренів,
де R – функціональні групи –H, –CH₃; –OCH₃, відповідно, для ПАНі, ПоТі, ПоА
Fig. 1. The structure of the elementary link of polyaminoarenes,
where R is the functional groups –H, –CH₃; –OCH₃, respectively, for PANi, PoTi, PoA

Для формування композитів поліаміноаренів з діелектричними полімерними матрицями застосовують різноманітні методи – термічне пресування [2, 5, 11], окиснювальну полімеризацію аміноаренів у розчині (гелі) полімерної матриці [2, 4, 8], хімічне осадження поліаміноарену на полімерний субстрат [7], механічне введення полімерних наповнювачів у розплави полімерів [4, 10], створення полімерних “блендів” за розчинення компонентів у спільному розчиннику з подальшим його випаровуванням [12]. В таких композитах зберігаються основні електрофізичні, оптичні властивості та напівпровідниковий характер провідності поліаміноаренів [8–11]. Важливим аспектом можливості практичного використання композитів є їхні термодформаційні характеристики. Проте для полімер-полімерних систем отримано мало даних про вплив електропровідних полімерних наповнювачів на термомеханічні та термопластичні властивості композитів. Отримані раніше результати [5, 6, 9, 11] переважно розрізнені, несистематичні.

Мета нашої праці – аналіз та узагальнення впливу природи і вмісту компонентів на термомеханічні властивості полімер-полімерних композитів на основі спряжених поліаміноаренів з полімерними матрицями різного типу.

Для формування композитів як полімерні матриці використовували зразки промислових полімерів: полівініловий спирт (ПВС) марки 11/2, молекулярна маса 36 000, $T_{\text{скл}} = 358$ К, $T_{\text{деструкції}} = 503$ К; поліметилметакрилат (ПММА) (Plexiglas), густина 1,19 г/см³, температура розм'якшення $T_{\text{розм}} = 378$ –383 К, температура плавлення $T_{\text{пл}} = 463$ К, коефіцієнт світлопропускання 92 % [13,14]; полібутил-метакрилат (ПБМА), молекулярна маса 80 000, $T_{\text{скл}} = 289$ –291 К, $T_{\text{деструкції}} = 438$ К [11].

Вибір полімерних матриць серед кола таких, що випускає сучасна промисловість, зумовлений притаманним їм властивостям, таким як високо-еластичність, плівкоутворення, прозорість у видимій області спектра, здатність до термопластичної переробки, що може бути використано для отримання плівок і полімерних виробів різноманітної форми на існуючому технологічному обладнанні [1].

Синтез полімерних наповнювачів проводили методом окисної полімеризації 0,2 М розчину відповідного мономера (аніліну, о-толуїдину, о-анізідину) в 0,5 М розчині сульфатної кислоти. Окисником був амоній персульфат, взятий в еквімолярній кількості до мономера. Синтез проводили за температури 278 К упродовж 24 год. Продукт виділяли фільтруванням, промивали і сушили в умовах динамічного вакууму до постійної маси, ретельно перетирали до отримання високодисперсного порошку. Отримували леговані в процесі синтезу сульфатною кислотою сольові (емеральдинові) форми відповідних поліаміноаренів [15, 16].

Формування полімер-полімерних композитів на основі діелектричних полімерних матриць та електропровідних полімерних наповнювачів проводили методом термічного пресування сумішей високодисперсних порошоків електропровідних полімерів та матриць ПВС, ПММА, ПБМА під тиском 150 кг/см^2 за температур, які відповідали температурам розм'якшення полімерних матриць за відомою методикою згідно з [5, 11].

Термомеханічні властивості композицій досліджували за допомогою модифікованого приладу Віка в умовах одновісного стиснення циліндричних зразків за одночасного нагрівання та дії навантаження, як описано раніше в [17]. Модуль високоеластичності розраховували за формулою:

$$E_{\infty} = \frac{Ph}{F\Delta h_0}, \quad (1)$$

де P – навантаження, яке діє на зразок, Н; F – площа поперечного перерізу (зразка або пуансона), до якого прикладене це зусилля, м^2 ; h – початкова висота зразка; Δh_0 – деформація зразка в ділянці високоеластичності.

Молекулярна маса кінетичного сегмента (M_c) визначає весь комплекс фізико-хімічних властивостей полімеру (міцність, твердість, релаксаційні властивості тощо) й характеризує густину зшивки полімерного ланцюга [17,18]. Вона визначається за формулою:

$$M_c = \frac{3\rho RT}{E_{\infty}}, \quad (2)$$

де E_{∞} – модуль високоеластичності; ρ – густина полімеру; R – газова стала; T – температура, К.

Вплив природи і вмісту електропровідного полімерного наповнювача на термомеханічні властивості композитів вивчали на прикладі композитів з полімерною матрицею ПВС. Термомеханічна крива такої матриці є типовою для лінійних полімерів з високою температурою склування ($T_c = 353\text{--}358 \text{ К}$), до яких належить ПВС [13, 14]. Високоеластичний стан композитів на основі ПВС простежується за температур, вищих 430 К [5]. Уведення полімерного наповнювача впливає на термомеханічні властивості композиційних зразків, а саме на температуру високоеластичної деформації (T_{ec}), значення модуля високоеластичності, (E_{∞}) та молекулярну масу кінетичного сегмента (M_c) порівняно з ненаповненим полімером (табл. 1).

Таблиця 1

Залежність довжини кінетичного сегмента від вмісту полімерного наповнювача для композитів на основі ПВС

Table 1

Dependence of the length of the kinetic segment on the content of polymeric filler for PVA-based composites

Вміст наповнювача, φ , %	Молекулярна маса кінетичного сегмента, M_c , Кг/моль		
	ПАНі	ПоТі	ПоА
0	894	894	894
3,2	461	549	416
5,7	717	578	663
10,7	811	572	649
15,1	1 016	397	693
18,2	1 318	486	625

Визначено, що характер впливу полімерного наповнювача на термомеханічні властивості композитів залежить від природи замісника бензольного кільця в молекулі поліаміноарену. Під час застосування ПАНі як електропровідного наповнювача за малих його концентрацій (φ) до 6 % мас. простежується зменшення відносної деформації композитів, тобто ПАНі діє як активний наповнювач, підвищуючи міцність композита. За перевищення цієї концентрації відносна деформація композитів зростає (рис. 2, крива 1), а за $\varphi > 12$ % навіть перевищує цей показник для полімерної матриці ПВС.

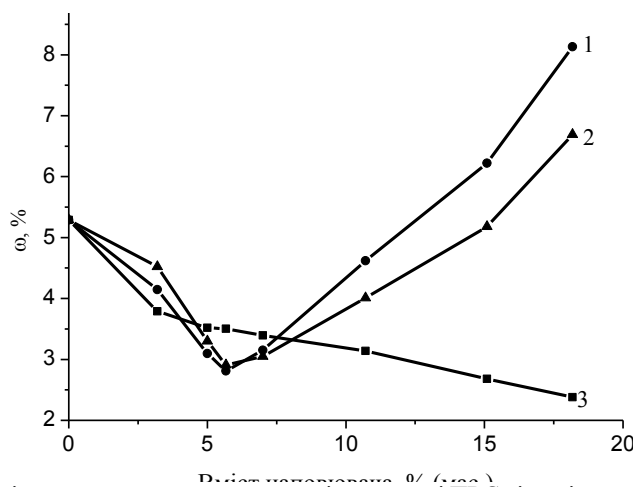


Рис. 2. Залежність відносного стиснення композитів на основі ПВС від вмісту наповнювача: 1 – ПАНі; 2 – ПоА; 3 – ПоТі

Fig. 2. Dependence of relative compression of composites on the basis of PVA from the content of the filler: 1 – PANi; 2 – PoA; 3 – PoTi

Для композитів ПВС–ПоТі простежується поступове зменшення значень відносного стиснення (ω) зі збільшенням вмісту наповнювача (рис. 2, крива 3). Це може свідчити про підвищення механічної міцності композитів порівняно з чистим ПВС. Для композитів ПВС–ПоА простежуються закономірності, подібні до ПВС–ПАНі (рис. 2, крива 2), проте значення термомеханічних параметрів – відносної деформації, довжини кінетичного сегмента – суттєво менші (див. табл. 1).

Можливим поясненням спостережених змін у композитах ПВС зі спряженими поліаміноаренами є наявність взаємодії між залишковими ацетатними групами полімерної матриці та аміногрупами полімерного наповнювача. Існування такої взаємодії спричиняє суттєвий вплив на весь комплекс фізико-хімічних властивостей композитів, особливо – термодіформацийних. Для ПоА і ПоТ наповнювачів, які містять електрон-донорний замісник в орто-положенні до аміногрупи, характерна більш сильна взаємодія з функціональними групами ПВС порівняно з ПАНі, про що свідчать значення довжини кінетичного сегмента (див. табл. 1) порівняно з матрицею ПВС і відповідного підвищення частоти зшивки (N), розрахованої для однакового ступеня наповнення $\varphi = 10,7\%$: $N = 1,75 \cdot 10^{-3}$ (ПоТі), $N = 1,47 \cdot 10^{-3}$ (ПоА), $N = 1,23 \cdot 10^{-3}$ (ПАНі).

Як відомо з літератури [19, 20], внаслідок окиснювальної полімеризації аніліну та його похідних утворюються полімери з середньочисельними молекулярними масами 45 000 – 50 000 для ПАНі [20] і 10 000 – 12 000 – для ПоА і ПоТі [19]. Це пояснює той факт, що кількість кінцевих аміногруп, які здатні утворювати хімічні зв'язки з функціональними групами матриці ПВС, у три–чотири рази вища для ПоА і ПоТі порівняно з ПАНі. Тому й утворення просторових сітчастих структур для композитів ПВС–ПАНі менш характерне. Водночас зростання величини відносної деформації понад значення ω , властивих матриці ПВС, свідчить про “розпушуючу” дію електропровідного наповнювача за його високих концентрацій.

Для вивчення впливу хімічної структури полімерної матриці на термомеханічні характеристики композитів з поліаміноаренами наповнювачем обрано поліанілін для всіх досліджуваних полімерних матриць. Одержані термомеханічні криві у вигляді залежності відносної деформації від температури для композитів ПММА–ПАНі, ПБМА–ПАНі зображено на рис. 3.

Як і у випадку композитів з матрицею ПВС, за малих вмістів наповнювача (1 і 5 %) ТМ-криві загалом мають вигляд, подібний до кривих самих матриць ПММА і ПБМА (рис. 3, а, б). Отримані за вищих вмістів наповнювача термомеханічні криві, а також характеристичні температури деформаційних переходів (табл. 2) свідчать про очевидний вплив наповнювача (ПАНі) на термомеханічні властивості композиційних зразків. Особливо це помітно для температури високоеластичності ($T_{в.е.}$) та температури текучості $T_{меч.}$ меншою мірою для температури склування (T_c).

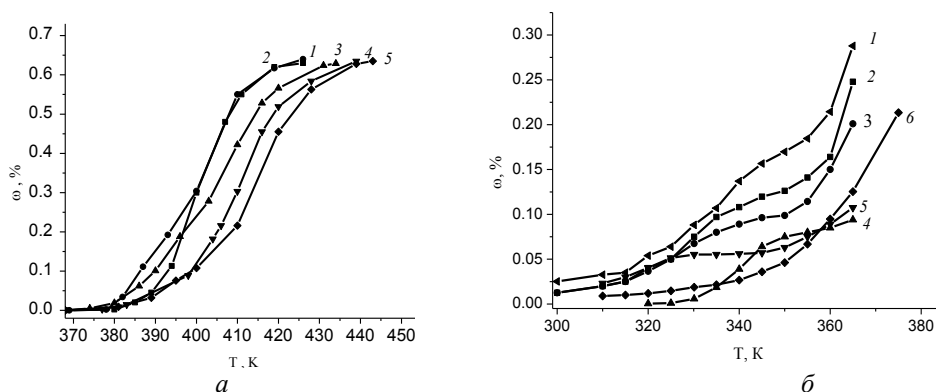


Рис. 3. Залежність деформації від температури для композитів ПММА – ПАНі за різного вмісту ПАНі: 1 – 0 (ПММА); 2 – 1 %; 3 – 2 %; 4 – 4 %; 5 – 10 % (а)

Термомеханічні криві композитів ПБМА–ПАНі за різного вмісту полімерного наповнювача: 1 – 0 (ПБМА); 2 – 1 %; 3 – 5 %; 4 – 7 %; 5 – 10 %; 6 – 15 % (б)

Fig. 3. Dependence of deformation on temperature for PMMA–PANi composites for different contents of PANi: 1 – 0 (PMMA); 2 – 1 %; 3 – 2 %; 4 – 4 %; 5 – 10 % (а)

Thermomechanical curves of PBMA-PANi composites for different contents of polymeric filler: 1 – 0 (PBMA); 2 – 1 %; 3 – 5 %; 4 – 7 %; 5 – 10 %; 6 – 15 % (б)

Як бачимо з табл. 2, температури високоеластичності для ПММА–ПАНі композитів зростають порівняно з полімерною матрицею. Ймовірно, що за температур понад 410 К, де ПММА перебуває в текучому стані, може відбуватись взаємодія полімерів, що веде до ущільнення структури і підвищення $T_{в.е.}$

Для композитів ПБМА–ПАНі за зростання вмісту електропровідного наповнювача ПАНі більше за 7 % відбувається збільшення модуля високоеластичності і зменшення молекулярної маси кінетичного сегмента. Унаслідок цього збільшується кількість міжмолекулярних контактів і утворюється більш щільна композиційна сітка, вузлами якої є молекули наповнювача [17, 18]. Створення такої сітки призводить до обмеження рухливості кінетичних сегментів полімерної матриці, отже, є фактором, який спонукає до підвищення температури текучості.

Таблиця 2

Результати термомеханічних досліджень композитів

Table 2

Results of thermomechanical studies of composites

ПММА–ПАНі			ПБМА–ПАНі		
ПАНі, %	T _c , К	T _{в.е.} , К	ПАНі, %	T _c , К	T _{теч.} , К
0	383	412	0	317	319
1	381	414	5	315	318
2	379	420	7	312	360
3	380	421	8	314	358
4	382	410	10	318	353
10	384	428	15	319	358

Аналіз отриманих результатів дав підстави для висновку, що введення полімерних наповнювачів на основі поліаміноаренів суттєво впливає на термомеханічні властивості полімер-полімерних композитів, причому характер цього впливу значною мірою залежить як від типу полімеру, так і від його вмісту. Між полімерним наповнювачем і полімерними матрицями існує певна взаємодія, що проявляється у зростанні температур текучості та зменшенні довжини кінетичного сегмента. Як показали результати термомеханічних вимірювань, для композитів ПММА–ПАНі та ПБМА–ПАНі визначено наявність термопластичності і текучості, що робить їх придатними до термопластичної переробки.

1. *Berlin A. A.* Polymer composite materials. Properties Structure. Technologies. St. Petersburg: Profession, 2011. (in Russian).
2. *Aksimentyeva O. I., Konopelnyk O. I., Martyniuk G. V., Yevchuk O. M.* Chapter 9. Synthesis and physical-chemical properties of composites of conjugated polyaminoarenes with dielectric polymer matrices / Eds.: O. V. Reshetnyak, G. E. Zaïkov // Computational and Experimental Analysis of Functional Materials. Toronto : Apple Academic Press, 2017. P. 331–370.
3. *Mamunya Ye. P., Yurzhenko M. V., Lebedev, Ye. V. et al.* Electroactive polymer materials. Kyiv: Alfa Advertising, 2013. (in Ukrainian).
4. *Conducting Polymer Hybrids* / Eds.: V. Kumar, S. Kalia, H. C. Swart. // Springer Series of Conducting Polymers and Composites. Springer, 2016.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1007/978-3-319-46458-9>
5. *Ukrainets A. M., Aksimentyeva O. I., Martiniyuk G. V., Konopelnyk O. I., Evchuk O. M.* Thermomechanical and electrical properties of composite of conjugated polyaminoarenes with polyvinyl alcohol // Problems of Chemistry and Chemical Technologies. 2004. No. 3. P. 132–135 (in Ukrainian).

6. *Aksimentyeva O. I., Konopelnyk O. I., Tsihz B. R., Chokhan M. I.* Flexyble elements of the optical sensors based on conjugated polymer systems // *Sensor Electronics and Microsystem Technology*. 2011. V. 2(8). No. 2. P. 34–39 (in Ukrainian).
7. *Tabellout M., Fatyeyeva K., Baillif P.-Y., Pud A. A.* The influence of the polymer matrix on the dielectric and electrical properties of conductive polymer composites based on polyaniline // *J. Non-Cryst. Solids*, 2005. Vol. 351. No. 33–36. P. 2835–2841. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2005.04.085>
8. *Yevchuk O., Aksimentyeva O., Horbenko Yu.* Optical and electrical properties of composite conjugated polyaminoarenes with polymeric electrolytes // *Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem.* 2012. Vol. 53. P. 352–356 (in Ukrainian).
9. *Martiniyuk G.* Effect of dielectric polymer matrix on the properties of composite with conducting polymer fillers // *East European Scientific Journal*. 2015. No. 3. P. 73–77.
10. *Kaur G., Adhikari R., Cass P., Bown M., Gunatillake P.* Electrically conductive polymers and composites for biomedical applications // *RSC Adv.* 2015. Vol. 5. P. 37553–37567. DOI: <https://doi.org/10.1039/C5RA01851J>
11. *Ukrainets A. M., Melnyk G. M., Yevchuk O. M., Aksimentyeva O. I.* Physico-mechanical properties of composites of polybutylmethacrylate and polyaniline // "Scientific notes" of the Ternopil National Pedagogical University named after Volodymyr Hnatyuk. Ser. Chem. 2009. No. 15. P. 64–67 (in Ukrainian).
12. *Aksimentyeva O., Konopelnyk O., Opaanych I., Tzish B., et al.* Interaction of components and conductivity in polyaniline–polymethylmethacrylate nanocomposites // *Rev. Adv. Mater. Sci.* 2010. Vol. 23. P. 30–34.
13. <https://ru.wikipedia.org/wiki>
14. *Encyclopedia of Polymers.* - Moscow: Soviet Encyclopedia, 1972. V. 1–3. (in Russian)
15. *Patil A. O., Ikenoue Y., Basescu N., Colaneri N., et al.* Self-doped conducting polymers // *Synth. Metals*. 1987. Vol. 20. Is. 2. P. 151–159. DOI: [https://doi.org/10.1016/0379-6779\(87\)90554-6](https://doi.org/10.1016/0379-6779(87)90554-6)
16. *Freund M. S., Deore B. A.* Self-doped conducting polymers // *Technology & Engineering*. 2007. 338 p.
17. *Zakordonskyi V.P., Skladanyuk R. V.* Thermomechanical properties and structure of epoxy resin nets formed in the presence of aerosil // *Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem.* 2000. Vol. 39. P. 303–309 (in Ukrainian).
18. *Maslennikova L. D., Fabulyak F. G.* Evaluation of molecular interactions in polyvinyl acetate mixtures – the vulcanizate of polyisoprene by changing the density of nodes of a spatial grid // *Katalis and Petrochemistry*. 2001. No. 7. P. 69–71. (in Ukrainian)
19. *Aksimentyeva O. I.* Electrochemical methods of synthesis and conductivity of conjugated polymers. Lviv : Svit, 1998. (in Ukrainian).
20. *Vilensky V., Keivan I.* Influence of nature of solvent upon structure degradation and conductivity of polyaniline // *Function Materials*. 1998. Vol. 5. No. 3. P. 395–397.

INFLUENCE OF THE CONDUCTIVE POLYMER FILLER ON THERMOMECHANICAL PROPERTIES OF THE POLYMER-POLYMER COMPOSITES

G. Martiniyuk¹, O. Aksimentyeva²

¹ Rivne State Humanitarian University,
Plastova Str., 31, 33000 Rivne, Ukraine
e-mail: galmart@ukr.net;

² Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla i Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine
e-mail: aksimen@ukr.net

The polymer-polymeric composites based on conductive polymers and dielectric polymer matrices have promise application in the electronic and sensory engineering, since they retain the basic electrophysical, optical properties and semiconductor conductivity of the polyaminoarenes. An important aspect of the practical use of composites with conducting polymer filler is their thermo-deformation characteristics, which for today have not been studied sufficiently. In the present work, the thermomechanical properties of composites based on the conducting polymers – polyaniline (PANi), polyorthotoluidine (PoT), polyanisidine (PoA) with dielectric polymer matrices – polyvinylalcohol (PVA), polymethylmethacrylate (PMMA), and polybutylmethacrylate (PBMA), obtained by thermal compression, were studied. Thermomechanical curves were constructed to find out the temperature parameters of deformation transformations in polymer-polymeric composites of different composition and the molecular mass of the kinetic segment were calculated. When applying PANi as conductive filler at its small concentrations up to 6 % there is a decrease in the relative deformation of composites. When this concentration is exceeded, the relative deformation of the composites increases. For PVA–PoT and PVA–PoA composites, a gradual decrease in the relative compression values is observed with increasing content of the filler. For composites of PANi with dielectric polymer matrices PMMA and PBMA the increase of temperature of flow is observed, while a value of glass temperature changes to a smaller degree. For PBMA–PANi composites, when the content of the electroconductive filler of the PANi increases by more than 7 %, an increase in the modulus of high elasticity and a decrease in the molecular mass of the kinetic segment is observed. Thus, it was established that the introduction of polymeric fillers based on polyaminoarenes significantly influences the thermomechanical characteristics of polymer-polymer composites, and the nature of this influence depends to a large extent on the type and content of the conductive filler, and on the structure of the polymer matrix.

Keywords: polymer composites, polyaminoarenes, dielectric matrix, thermomechanical properties, molecular mass of the kinetic segment.

Стаття надійшла до редколегії 31.10.2017
Прийнята до друку 11.04.2018