

УДК 541.64

**СИНТЕЗ ТА ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ
ЕПОКСИДНО-ПОЛІАНІЛІНОВИХ КОМПОЗИТІВ****В. Закордонський, О. Аксіментьєва, Г. Мартинюк, А. Крупак***Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна*

Вивчено закономірності формування, електричні, механічні та термомеханічні властивості полімерних композитів на основі епоксидної смоли ЕД-20 і поліаніліну (ПАН), легованого тетрафторборатною кислотою HBF_4 (ТФБК), який поєднує властивості кислотного отвердника та електропровідного наповнювача.

Ключові слова: епоксидний полімер, поліанілін, BF_3 , електропровідність, термічна стійкість, термомеханічний аналіз.

Однією із фундаментальних проблем сучасної хімії полімерів є створення струмопровідних полімерних матеріалів [1]. Це завдання розв'язують шляхом введення в полімерну матрицю електропровідного високодисперсного наповнювача – найчастіше графіту або металічного порошку. Одержання електропровідних полімерних композитів шляхом введення металічних наповнювачів має низку суттєвих недоліків, зокрема, високий вміст та вартість металічного наповнювача, швидке розшарування композиції внаслідок седиментації наповнювача, погіршення фізико-механічних властивостей композитів.

Одним із напрямів вирішення проблеми є створення струмопровідних полімер-полімерних композитів, де наповнювачем є електропровідний полімер, зокрема поліанілін (ПАН) та його похідні [2–5]. У зв'язку з цим особливий інтерес становить одержання струмопровідних полімерних композитів на основі епоксидних смол, які володіють високими експлуатаційними характеристиками, хімічною та термічною стійкістю. Крім того, існує можливість використання кислотно-допованого поліаніліну, який поєднуватиме властивості кислотного отвердника та електропровідного наповнювача. З цією метою ми запропонували використати поліанілін, допований тетрафторборатною кислотою HBF_4 (ТФБК) [6]. Відомо використання комплексу анілін- BF_3 як кислотного отвердника епоксидних композицій [7]. Використання BF_3 -допованого поліаніліну для отверднення епоксидних смол у літературі не описано.

У цій праці наведено результати вивчення кінетичних закономірностей одержання та властивостей полімер-полімерних композитів на основі епоксидної смоли ЕД-20 та поліаніліну, допованого ТФБК.

Поліанілін (ПАН) одержали методом окисної полімеризації 0,2 М розчину анілін сульфату в 0,5 М сульфатній кислоті. Як окисник використовували амоній персульфат, взятий в еквімолярній кількості до анілінсульфату за температури 278 К.

Для переведення продукту в основну форму одержаний осад поліаніліну з темно-синім відтінком промивали 5% розчином аміаку. Одержання допованої форми поліаніліну ПАН-BF₃ проводили шляхом обробки лейкомеральдинової основи розчином ТФБК різної концентрації (0,1–1,0 М). Після витримки протягом 24 год продукт відфільтровували, промивали дистильованою водою, сушили в вакуумі при 313–333 К до постійної маси. Ступінь легування синтезованих зразків ПАН-BF₃ обчислювали за результатами термогравіметричного аналізу (дериватограф Q-1500D). Синтезовані зразки ПАН-BF₃ використовували для отверднення епоксидної смоли ЕД-20 (епоксидне число 21,4 %). Вміст ПАН-BF₃ у вихідній олігомерній композиції становив 10 % мас. Отверднення проводили за температури 343–353 К в режимі (60+60) хв. Вимірювання питомої провідності епоксидно-поліанілінових композитів проводили двоконтактним методом згідно з [8], мікротвердість вимірювали на консистометрі Хепплера [9]. Дослідження термомеханічних властивостей одержаних композитів проводили на приладі для визначення теплостійкості полімерних матеріалів в режимі одновісного стиснення циліндричних зразків під навантаженням 10⁶ Н/м² та швидкості нагріву 1,5 К/хв [10].

На рис. 1 зображено диференціальні криві втрати маси (ДТГ-криві) зразків ПАН-BF₃ з різним ступенем допування (криві 1–3). Для порівняння на рис. 1 нанесено також ДТГ-криву для нелегованої форми поліаніліну (крива 4). Характер одержаних кривих свідчить про поетапний характер процесу термічного розкладання ПАН-BF₃. Чітко ідентифікуються два температурні інтервали швидкої зміни маси: низькотемпературний з максимумом швидкості втрати маси при 94–100 °С та високотемпературний з максимумом швидкості втрати маси при 280–285 °С. ДТГ-максимум в області 94–100 °С, який проявляється для всіх досліджених зразків, пов'язаний з втратою фізично зв'язаної води. ДТГ-максимум при 280–285 °С відповідає десорбції легуючого агента НВF₄. Вище від 400 °С відбувається термічне руйнування (деструкція) основного ланцюга ПАН [11–12]. За величиною втрати маси зразками ПАН-BF₃ в температурному інтервалі 120–250 °С, в якому маса нелегованого зразка ПАН залишається майже незмінною, визначено ступінь легування (% мол.) досліджених зразків ПАН-BF₃ як відношення числа молів ТФБК, зв'язаної з полімерною матрицею, до числа молів ПАН.

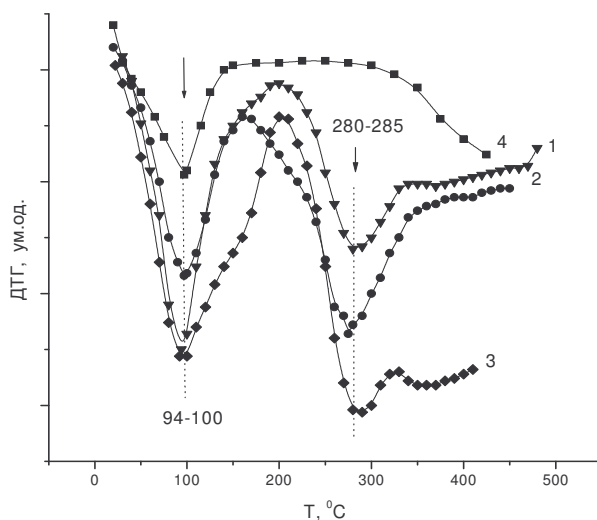


Рис. 1. Диференціальні криві термічного розкладання ПАН-BF₃ з різним ступенем легування (% мол.): 1 – 44; 2 – 36; 3 – 30; 4 – нелегований зразок

Пониження ступеня легування ПАН- BF_3 призводить до зміщення максимуму тепловиділення в область більш високих температур – 150–160 °С. Отже, можна зробити висновок, що комплекс ПАН- BF_3 належить до латентних отвердників епоксидних смол. За площею ДТА-максимуму, обмеженої ДТА-кривою та базовою лінією, обчислено значення ентальпії $\Delta H_{\text{тв}}$ реакції отверднення ЕД-20 під дією ПАН- BF_3 . Значення $\Delta H_{\text{тв}}$ (кДж/моль епоксидних груп) наведено в таблиці. Для порівняння там само наведено значення теплового ефекту розкриття епоксидного циклу під дією амінів (110–118 кДж/моль епоксидних груп залежно від природи системи епоксид-амін) [13]. Як бачимо, порівняно з реакцією епоксидна смола-амін полімеризація епоксидної смоли під дією комплексу ПАН- BF_3 характеризується нижчою енергетикою, а пониження ступеня допування ПАН- BF_3 призводить до зменшення теплового ефекту реакції.

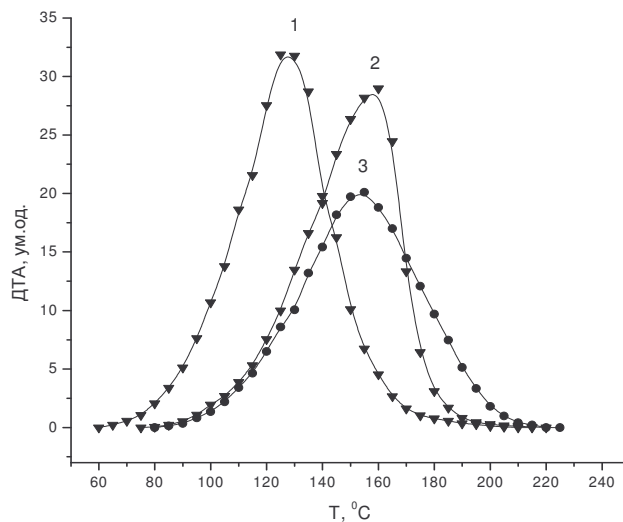


Рис. 2. Диференціальні криві отвердження ЕД-20 ПАН-ВF₃ з різним ступенем допування (% мол.): 1 – 44; 2 – 36; 3 – 30

На рис. 3 наведено результати вимірювання електропровідності епоксидно-поліанілінових композицій з різним вмістом ПАН-ВF₃ (ступінь легування 36 % мол.). Як свідчать результати, питома електропровідність композитів при збільшенні вмісту ПАН-ВF₃ до 10–15 % мас. зростає від $\sim 10^{-15}$ См/м (що відповідає електропровідності ненаповненої епоксиполімерної матриці) до $\sim 10^{-6}$ – 10^{-4} См/м, тобто на 9–11 порядків. Поріг перколяції епоксидно-поліанілінових композитів становить 2,5–5% ПАН-ВF₃. При вмісті ПАН-ВF₃ у межах 12...20 % мас., забезпечується максимальна провідність композитів на рівні $(3,2\text{--}6,3) \cdot 10^{-4}$ См/м.

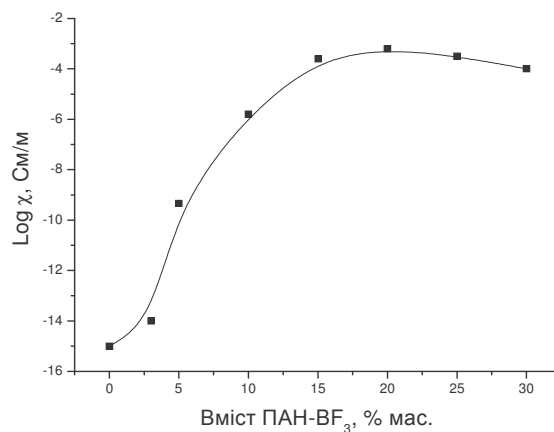


Рис. 3. Залежність питомої провідності епоксидно-поліанілінових композитів від вмісту ПАН-ВF₃ (ступінь легування 36 % мол.)

Дослідження мікротвердості отриманих композитів також показало, що при вмісті ПАН-BF₃ 10...15 % мас. досягається максимальне значення мікротвердості епоксидно-поліанілінових композитів (рис. 4). При подальшому збільшенні вмісту поліаніліну мікротвердість композитів помітно зменшується.

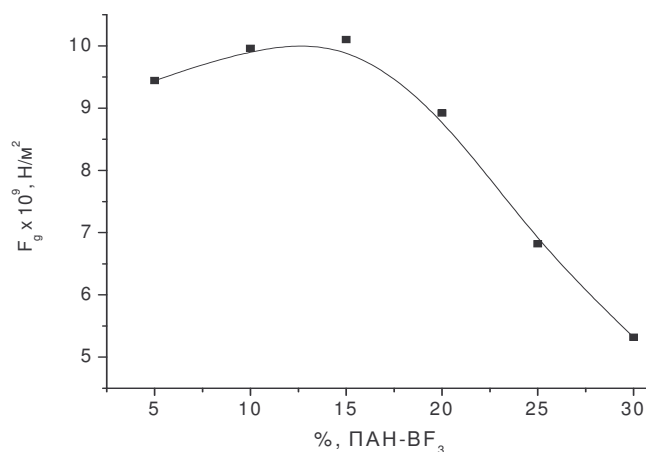


Рис. 4. Залежність мікротвердості епоксидно-поліанілінових композитів від вмісту ПАН-BF₃ (ступінь легування 36 % мол.)

На рис. 5 наведено результати термомеханічного аналізу епоксидно-поліанілінових композитів у вигляді залежності відносної деформації ϵ від температури ($\epsilon = \Delta h/h_0$, де Δh – деформація зразка; h_0 – початковий розмір зразка). Одержані термомеханічні криві (ТМА-криві) мають вигляд, типовий для просторово-зшитих полімерів [14].

На початкових стадіях прогріву простежується деяке збільшення лінійних розмірів зразка (від'ємна деформація), що пов'язано з температурним ефектом лінійного розширення зразка. Крута висхідна ділянка термомеханічної кривої є результатом розторможування рухливості кінетичних сегментів полімерної матриці (α -релаксацийний процес) і переходу системи в область високоеластичності. Екстраполяцією цієї ділянки ТМА-кривої на Т-вісь визначено температури скловання T_g досліджених систем. Значення T_g наведено в таблиці.

Термохімічні та структурно-молекулярні характеристики епоксидно-поліанілінових композитів (вміст ПАН-BF₃ – 10 % мас.)

Ступінь легування, % мол.	-ΔН, кДж/моль епоксидних груп	T _с , °C	T _{ве} , °C	T _р , °C	10 ⁻⁷ E _∞ , Н/м ²	M _с , г/моль
30	66	81	110	>250	6,1	189
36	73	104	123	235	7,4	164
44	83	113	123	233	7,7	157
ЕД-20 – ПЕПА (12% мас.) [10]	110–118	72	92	>250	2,0	502

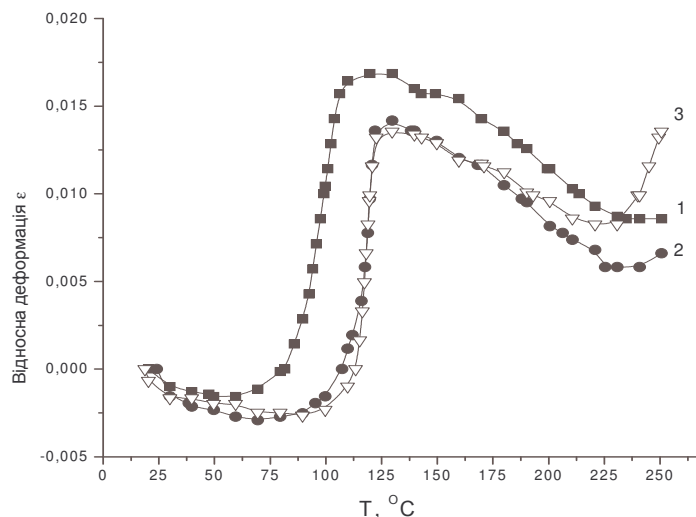


Рис. 5. ТМА-криві композитів, отверджених ПАН- BF_3 (10% мас.) з різним ступенем легування (% мол.): 1 – 30; 2 – 36; 3 – 44

У таблиці також наведено значення температури переходу епоксидно-поліанілінових композитів у високоеластичний стан $T_{\text{вс}}$, температури початку термічного розкладання полімерної матриці T_p . На основі даних ТМА обчислено структурно-молекулярні параметри просторової сітки полімеру у високоеластичному стані: рівноважний модуль високоеластичності E_{∞} та молекулярну масу міжвузлового сегмента M_c . Значення E_{∞} (Н/м²) та M_c (г/моль) наведено в таблиці.

Для порівняння там само наведено також термомеханічні характеристики епоксидного полімера ЕД-20, отвердженого аміним отвердником поліетиленполіаміном (ПЕПА) [10]. Одержані результати свідчать про те, що використання комплексу ПАН- BF_3 для отвердження епоксидної смоли ЕД-20 дає змогу суттєво поліпшити термомеханічні характеристики епоксидного полімеру.

Як видно з даних таблиці, збільшення вмісту ПАН- BF_3 в композиті призводить до помітного зростання температури скловання та температури високоеластичності, що свідчить про поліпшення термодформаційних характеристик полімерної матриці в умовах дії механічних навантажень. Варто зауважити, що використання ПАН- BF_3 з порівняно високим ступенем легування спричинює зміщення початку розкладання епоксидного полімеру (T_p) в область нижчих температур. Це може свідчити про деяке зниження термічної стійкості епоксидного полімеру при використанні високолегованих зразків ПАН- BF_3 .

Як відомо, термічна стійкість епоксидних полімерів визначається головню міцністю хімічних зв'язків полімерної матриці та їхнім розподілом за енергіями [15]. Підвищення жорсткості та напруженості зв'язків призводить зазвичай до зниження термічної стійкості полімеру. Саме з впливом цього чинника ми пов'язуємо зниження термомеханічної стійкості епоксидних полімерів, одержаних при використанні високолегованих зразків ПАН- BF_3 . Підвищення температури скловання T_c , збільшення модуля високоеластичності E_{∞} та зменшення довжини міжвузлового сегмента M_c свідчать про збільшення густини ефективних вузлів зшивки та щільності упаковки полімерних ланцюгів у структурі полімерної матриці. З іншого боку, варто брати до

уваги той факт, що завдяки своїй складності процес катіонної полімеризації епоксидних груп супроводжується формуванням дефектної полімерної сітки [7]. За умови високої концентрації вузлів зшивки та високої щільності упаковки полімерних ланцюгів дефектність структури полімеру спричинює зростання напруженості зв'язків і призводить до збільшення ймовірності його руйнування під дією теплових та механічних навантажень.

Отже, отримані результати свідчать про ефективність використання поліаніліну, допованого тетрафторборною кислотою як отвердника епоксидних смол. Поєднання в одному комплексі ПАН- BF_3 властивостей отвердника та електропровідного компонента дає змогу суттєво спростити процес одержання електропровідного епоксидного полімеру, одержати за порівняно невисокого вмісту ПАН- BF_3 (10–15 % мас.) епоксидно-поліанілінові композити, які характеризуються питомою електропровідністю на рівні 10^{-6} – 10^{-4} См/м, високими термічними та фізико-механічними властивостями, що дає змогу використовувати такі композити для виготовлення антистатичних покриттів, електропровідних адгезивів, електродів тощо [6].

-
1. Аксіментьєва О.І. Електрохімічні методи синтезу та провідність спряжених полімерів. Львів: Світ, 1998.
 2. Tsotra P., Friedrich K. Thermal, mechanical, and electrical properties of epoxy resin/polyaniline-dodecylbenzenesulfonic acid blends // Synth. met. 2003. Vol. 143. P. 237–242.
 3. Tsotra P., Friedrich K. Electrical and dielectric properties of epoxy resin/polyaniline-DBSA blends // Journal of materials science. 2005. Vol. 40. P. 4415–4417.
 4. Xiaojun Yang, Tong Zhao, Yunzhao Yu, Yen Wei. Synthesis of conductive polyaniline/epoxy resin composites: doping of the interpenetrating network // Synth. Met. 2004. Vol. 142. P. 57–61.
 5. Paligova M., Vilcakova J., Salia P., Kresalek V., Srejskal J., Quadrat O. Electromagnetic shielding of epoxy resin composites containing carbon fibers coated with polyaniline base // Physica. 2004. Vol. 335. P. 421–429.
 6. Аксіментьєва О.І., Закордонський В.П., Мартинюк Г.В., Крупак А.І. Спосіб одержання струмопровідної епоксидної композиції / Патент на корисну модель № 24145 (Україна). Опубл. 25.06.07. Бюл. № 9.
 7. Зайцев Ю.С., Кочергин Ю.С., Пактер Н.К., Кучер Р.В. Эпоксидные олигомеры и клеевые композиции. Киев: Наукова думка, 1990.
 8. Aksimentyeva O.I., Grytsiv M.Ya., Konopelnik O.I. Temperature dependence of resistance and thermal stability of doped polyaniline // Functional Materials. Vol. 9. N 2. P. 251–254.
 9. Закордонський В.П., Марковська Р.П., Українець А.М. Методичні вказівки до вивчення реології полімерів. Львів: ЛДУ, 1988.
 10. Закордонський В.П., Складанюк Р.В. Термомеханические свойства наполненных эпоксиполимеров // Журн. прикл. химии. 1995. Т. 68. № 9. С. 1532–1538.
 11. Abella L., Pomfreta S., Adamsa P., Monkmana A. Thermal studies of doped polyaniline // Synth. Met. 1997. Vol. 84. N 1–3. P. 127–128.
 12. Wolter A., Rabmou P., Travers J., Gilles B., Djurado D. Model for aging in HCl protonated polyaniline: Structure, conductivity, and composition studies // Phys. Rev. B. 1998. Vol. 58. N 12. P. 7637–7647.

13. Rozenberg B.A. Kinetics, Thermodynamics and Mechanism of Reactions of Epoxy Oligomers with amines // Epoxy Resins and Composites II. 1986. Vol. 23. P. 113–165.
14. Тейтельбаум Б.Я. Термомеханический анализ полимеров. М.: Наука, 1979.
15. Петько И.П., Батог А.У., Зайцев Ю.С. Влияние химического строения эпоксиолигомеров на тепло- и термостойкость полимеров // Композиц. полим. материалы. 1987. Вып. 34. С. 10–17.

SYNTHESIS AND PHYSICAL-CHEMICAL PROPERTIES OF EPOXY-POLYANILINE COMPOSITES

V. Zakordonskyi, O. Aksimentyeva, G. Martinyuk, A. Krupak

*Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla and Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine*

The process of formation, electrical, thermal and mechanical properties of epoxy resin/polyaniline composites, based on epoxy resin ED-20 and polyaniline (PAN), doped with tetrafluorine boron acid (TFBA), acting as the acid hardener and conducting filler, has been investigated. On the base of concentration dependence of electrical conductivity of composites, their hardness and mechanical characteristics on the PAN–TFBA content it has been found the optimal area of PAN–TFBA concentration (10...20 mass. %), provided the conductivity, thermal and mechanical properties, which is enough to practical application of such composites.

Key words: epoxy polymer, polyaniline, BF_3 , electrical conductivity, thermal stability, thermomechanical analysis.

Стаття надійшла до редколегії 31.10.2007
Прийнята до друку 03.01.2008