

Wschodnioeuropejskie Czasopismo Naukowe
(Warszawa, Polska)

Czasopismo jest zarejestrowane i publikowane w Polsce. W czasopiśmie publikowane są artykuły ze wszystkich dziedzin naukowych. Czasopismo publikowane jest w języku polskim, angielskim, niemieckim i rosyjskim.

Artykuły przyjmowane są do dnia 30 każdego miesiąca.

Częstotliwość: 12 wydań rocznie.

Format - A4, kolorowy druk

Wszystkie artykuły są recenzowane

Każdy autor otrzymuje jeden bezpłatny egzemplarz czasopisma.

Bezpłatny dostęp do wersji elektronicznej czasopisma.

East European Scientific Journal

(Warsaw, Poland)

The journal is registered and published in Poland.

Articles in all spheres of sciences are published in the journal. Journal is published in **English, German, Polish and Russian.**

Articles are accepted till the 30th day of each month.

Periodicity: 12 issues per year.

Format - A4, color printing

All articles are reviewed

Each author receives one free printed copy of the journal

Free access to the electronic version of journal

Zespół redakcyjny

Redaktor naczelny - Adam Barczuk

Mikołaj Wiśniewski

Szymon Andrzejewski

Dominik Makowski

Paweł Lewandowski

Rada naukowa

Adam Nowicki (Uniwersytet Warszawski)

Michał Adamczyk (Instytut Stosunków Międzynarodowych)

Peter Cohan (Princeton University)

Mateusz Jabłoński (Politechnika Krakowska im. Tadeusza Kościuszki)

Piotr Michalak (Uniwersytet Warszawski)

Jerzy Czarnecki (Uniwersytet Jagielloński)

Kolub Frennen (University of Tübingen)

Bartosz Wysocki (Instytut Stosunków Międzynarodowych)

Patrick O'Connell (Paris IV Sorbonne)

Maciej Kaczmarczyk (Uniwersytet Warszawski)

Dawid Kowalik (Politechnika Krakowska im. Tadeusza Kościuszki)

Peter Clarkwood (University College London)

Igor Dzedzic (Polska Akademia Nauk)

Alexander Klimek (Polska Akademia Nauk)

Alexander Rogowski (Uniwersytet Jagielloński)

Kehan Schreiner(Hebrew University)

Bartosz Mazurkiewicz (Politechnika Krakowska im. Tadeusza Kościuszki)

Anthony Maverick(Bar-Ilan University)

Mikołaj Żukowski (Uniwersytet Warszawski)

Mateusz Marszałek (Uniwersytet Jagielloński)

Szymon Matysiak (Polska Akademia Nauk)

Michał Niewiadomski (Instytut Stosunków Międzynarodowych)

Redaktor naczelny - Adam Barczuk

1000 kopii.

Wydrukowano w «Aleje Jerozolimskie 85/21, 02-001 Warszawa, Polska»

Wschodnioeuropejskie Czasopismo Naukowe

Aleje Jerozolimskie 85/21, 02-001 Warszawa, Polska

E-mail: info@eesa-journal.com , <http://eesa-journal.com/>

CHEMIA - ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ

ВПЛИВ ДІЕЛЕКТРИЧНОЇ ПОЛІМЕРНОЇ МАТРИЦІ НА ВЛАСТИВОСТІ КОМПОЗИТІВ З ЕЛЕКТРОПРОВІДНИМ ПОЛІМЕРНИМ НАПОВНЮВАЧЕМ

Мартинюк Галина Валентинівна

кандидат хімічних наук, доцент

кафедра методики викладання фізики та хімії,

Рівненський державний гуманітарний університет

THE INFLUENCE OF DIELECTRIC POLYMER MATRIX ON THE PROPERTIES OF COMPOSITES WITH CONDUCTIVE POLYMER FILLER

Martinyuk G. V, PhD, Assistant Professor of Chair for Teaching Physics and Chemistry, Rivne State Humanitarian University

АНОТАЦІЯ

При формуванні полімер-полімерних композитів з електропровідним полімерним наповнювачем на основі поліаміноаренів (поліанілін, поліанізидин, політолуїдин) вивчено вплив матричних полімерів різної будови (полівініловий спирт, поліметилметакрилат, полібутилметакрилат, епоксидна смола ЕД-20) на електричні і термомеханічні властивості композитів. Встановлено, що між полімерною матрицею і наповнювачем існує взаємний зв'язок, що впливає як на властивості полімерної матриці, так і на показники транспорту заряду електропровідного полімеру. Це проявляється у зростанні мікротвердості при малих вмістах наповнювача, зміні термомеханічних характеристик, а також низьких значеннях порогу перколяції та збереженні напівпровідникового характеру провідності електропровідного наповнювача.

ABSTRACT

In the formation of polymer-polymeric composites with conductive polymer filler based on polyaminoarenes (polyaniline, poly anisidine, polytoluidine) was studied an influence of matrix polymers of different nature - poly(vinyl alcohol), poly(methyl methacrylate, polybutylmethacrylate) and epoxy oligomer ED-20 on their electrical and thermomechanical properties. It has been found that between polymer matrix and conductive polymer filler is a mutual connection which affect both – properties of dielectric matrix and parameters of charge transport of conducting polymer. It manifests itself in an increase of microhardness at low filler contents, variation in thermomechanical characteristics, also as in low threshold values of percolation at saving of semiconductor nature of conductivity of polymer filler.

Ключові слова: електричні і термомеханічні властивості полімерна діелектрична матриця, поліаміноарени, поріг перколяції, мікротвердість

Key words: electrical and thermomechanical properties, polymer dielectric matrices, polyaminoarenes, percolation of threshold, microhardness

Постановка проблеми. Інтерес до електропровідних полімерних матеріалів зумовлений розвитком нових галузей науки і техніки, зокрема, органічної або «пластичної» електроніки, сенсорики, гнучких перетворювачів енергії, антистатичного захисту [1-3].

Використання композиційних полімерних матеріалів у цих галузях вимагає знань про їхні фізико-механічні властивості, зокрема такі як механічна міцність, здатність до термопластичної деформації, електропровідність, тощо. Властивості композитів визначатимуться не тільки характеристиками компонентів, що входять до складу композиту, але й у великій мірі – взаємодією компонентів між собою, способом виготовлення композиту, ступенем його дисперсності або кристалічності.

Однак широке практичне використання електропровідних полімерів стримується через їх недосконалі механічні властивості, погану здатність до термопластичної обробки, що можна усунути шляхом створення їх композитів з промисловими пластичними полімерами [4, 5]. Електропровідні полімери можуть замінити відомі дисперсні наповнювачі (сажа, металічні порошки) та забезпечити елек-

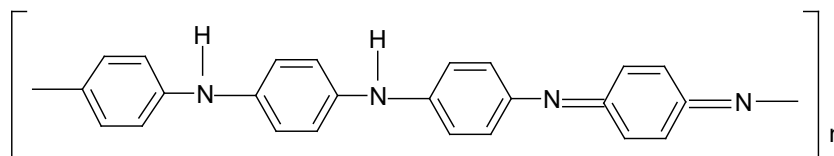
тропровідність матеріалів при нижчих вмістах (2-10%) наповнювача.

Виділення раніше не вирішених частин загальної проблеми. Проте незважаючи на широке дослідження електрофізичних, теплофізичних і механічних властивостей композитів із струмопровідними наповнювачами [6], для полімер-полімерних систем отримано мало даних про вплив діелектричної полімерної матриці на фізико-механічні і термопластичні характеристики композитів, про їхній зв'язок з електричними властивостями.

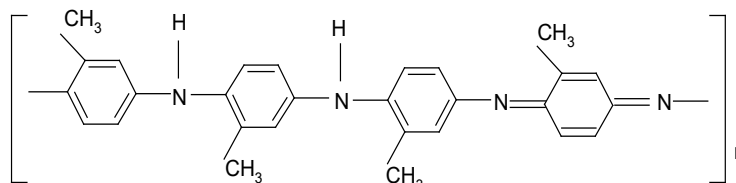
Метою наших досліджень було встановити вплив полімерної діелектричної матриці на електричні і термомеханічні властивості композитів з поліаміноаренами.

Виклад основного матеріалу. Для досліджень використані діелектричні полімерні матриці поліметилметакрилату (ПММА), мол. маса 600000, полівінілового спирту (ПВС), мол. маса 38000, полібутилметакрилату, мол. маса 82000, епоксидної смоли ЕД-20 (мол. маса 420). Як електропровідні полімерні наповнювачі використано поліаміноарени різної будови. Структура елементарної ланки наведена нижче:

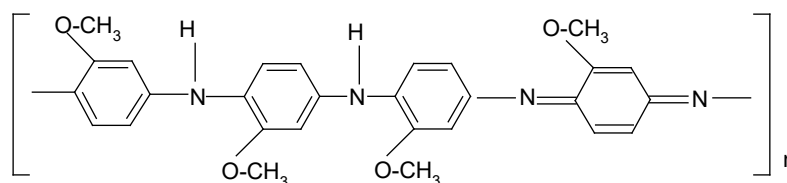
Поліанілін (ПАН)



Поліортотолуїдин (ПоТІ)



Поліортоанізин (ПоА)



Композити у вигляді дисперсних зразків отримували методом термічного пресування [7], окисною полімеризацією аміноаренів у полімерних матрицях [8], ультразвуковим диспергуванням полімерів у спільному розчиннику [4], реакційному наповненні епоксидної матриці провідним полімером [9].

Електричні властивості композитів вивчали вимірюванням електричного опору (R) з наступним перерахунком його на питомий, виходячи з розмірів зразків. Питому об'ємну провідність (σ) визначали як величину, обернену до питомого опору, виміряного за двох контактним методом при кімнатній температурі згідно [7, 9]. Механічні властивості композитів вивчали методом вимірювання мікротвердості на консистометрі Хепплера, а термомеханічні властивості вимірювали при використанні модифікованого приладу Віка при одночасному нагріванні (2 град/хв) та дії навантаження (1кг) як описано в [4, 7].

Результати дослідження та їх обговорення.

Вигляд залежності питомої провідності плівок від об'ємного вмісту полімерного наповнювача (Рис.1а, б, в, г) досить складний в усіх випадках і свідчить про перколяційний характер провідності в досліджуваних композитах. При невеликих вмістах спряженого полімеру (1,7-2,8 об.% для композитів на основі ПВС, 2 об. % - ПММА-ПАН, 2-5% -ТФБК-ПАН, 4-% ПБМА-ПАН) провідність зростає на 6-10 десяткових порядків.

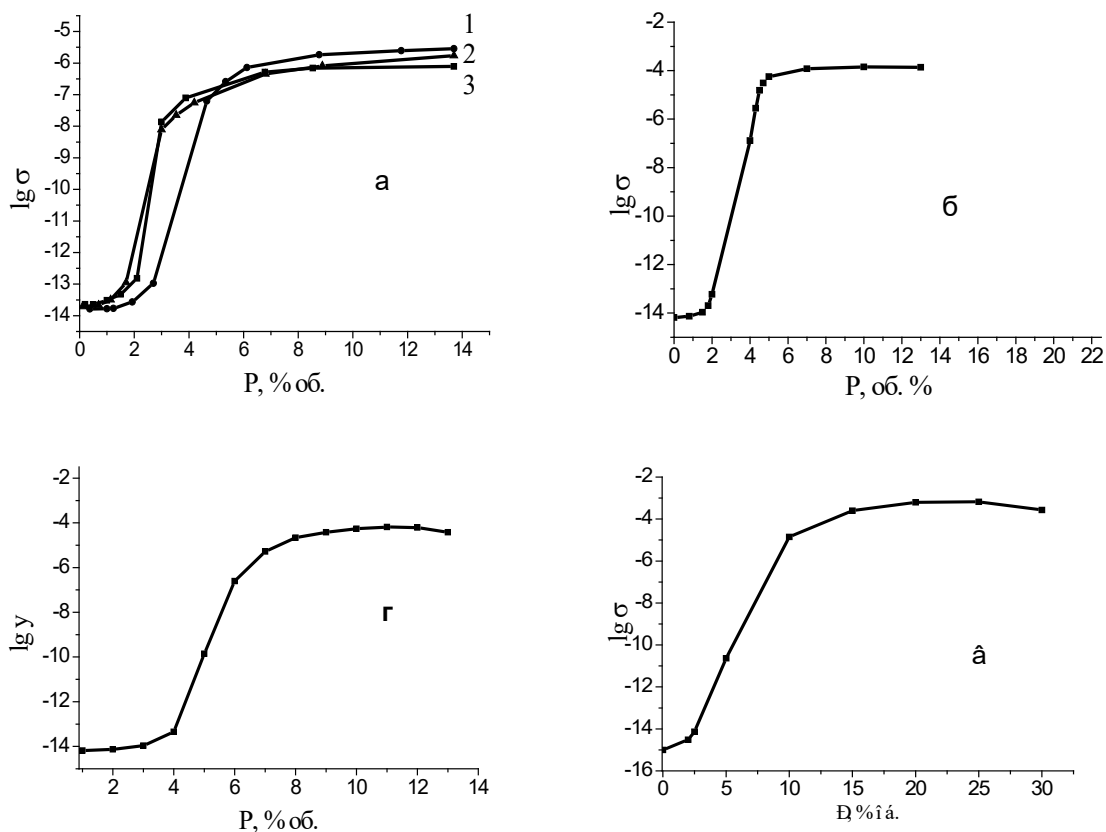


Рис.1 Залежність логарифму питомої провідності композитів від вмісту електропровідного наповнювача для матриць: а) ПВС для наповнювачів: ПАН (1), поріг перколяції - 2,1 об.%, ПоТі (2), поріг перколяції - 2,8 об.%. ПоА(3), поріг перколяції - 1,7 об.%; б) ПММА -ПАН, поріг перколяції - 2 об.%; в) ПБМА – ПАН, поріг перколяції 2-5 об.%; г) ЕД-20 – ПАН, поріг перколяції 4 об.%.

Такі високі значення питомої провідності і низькі значення порогу перколяції характерні для композитів з електропровідною полімерною фазою [3,4,8] і обумовлені утворенням структури, подібної до формування ВПС, де поряд із зшитою полімерною матрицею формується власна сітка полімерного наповнювача. Можна припустити, що таким чином утворюється неперервна електропровідна полімерна матриця (кластер провідності) [10], яка рівномірно

розподіляється по всьому об'єму полімерного композиту. Одержані дані підтверджують, що при формуванні полімер-полімерних композитів наявність полімерної матриці не порушує напівпровідникового характеру провідності спряженого полімеру, а навпаки, навіть дещо покращує показники транспорту заряду. Про це, зокрема, можуть свідчити температурні залежності питомого опору композитів, представлена на рис.2.а, б

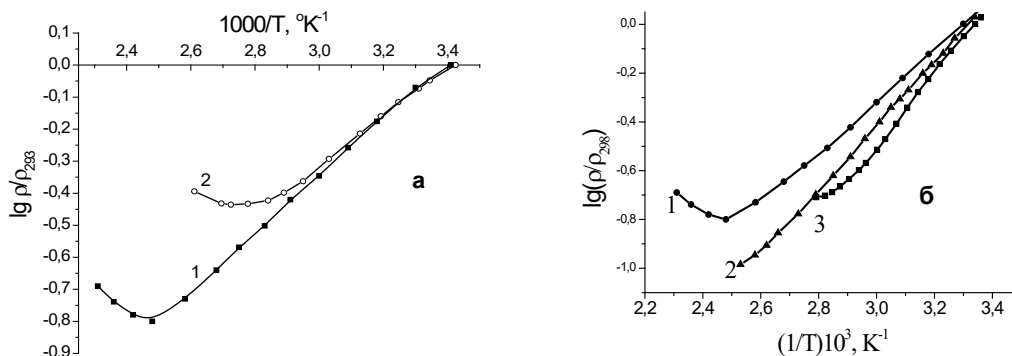


Рис.2. (а) Температурна залежність питомого опору ПАН (1), плівкового композиту ПВС – ПАН (2) Вміст ПАН – 13,8 об. %; (б) композиту ПММА –ПАН. Вміст ПАН об.:%: 1-100; 2-2,8;3 -20.

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. 2) дає змогу розрахувати значення енергії активації провідності (E_a).

Як видно з рис.2, у композитах не порушується напівпровідниковий характер електропровідності, але простежується вплив будови полімерної матриці на активаційні параметри перенесення заряду. Так, значення енергії активації провідності (E_a) в інтервалі температур $T = 293-358$

K для ПАН становить $0,49 \pm 0,01$ eВ; для композитів ПАН-ПВС, ПММА-ПАН – $(0,47 \pm 0,01)$ eВ та $(0,26 - 2,16) \pm 0,04$ eВ відповідно.

Механічні властивості композитів вивчали методом вимірювання мікротвердості та граничної мікротвердості на консистометрі Хеплера. Нижче подані типові залежності мікротвердості від навантаження для композитів різного складу (Рис.3)

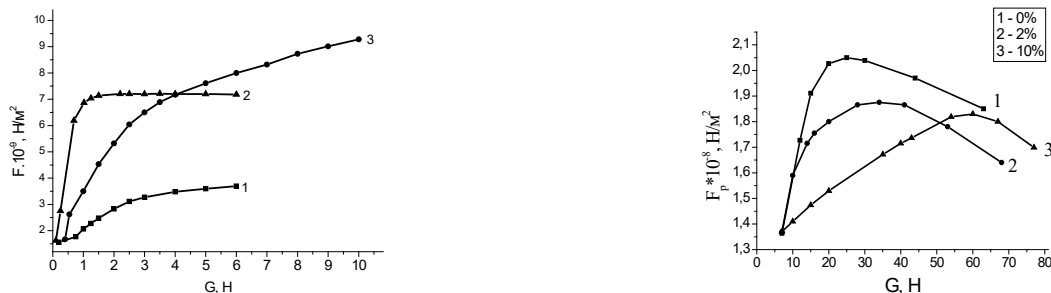


Рис. 3. Залежність мікротвердості від навантаження для композитів: (а) 1- ПВС –ПоА (10%), 2- ПБМА- ПАН, 3- ЕД -20 –ПАН при вмісті ПАН -10%; б - залежність мікротвердості від навантаження для композитів ПММА-ПАН при різному вмісті ПАН.

На основі графічних даних знайдено граничну мікротвердість при даному навантаженні та співствлено ці значення з мікротвердістю полімерної матриці. Введення електропровідного полімеру впливає на весь комплекс фі-

зико-хімічних властивостей, викликаючи не тільки появу електропровідності (σ), але й зміну мікротвердості композиту (F_k) порівняно з полімерною матрицею (F_p). (Табл. 1.)

Таблиця 1.

Фізико-хімічні властивості полімерних композитів при 10% вмісті ПАН як електропровідного наповнювача

Полімерна матриця	Питома провідність, $\sigma, \text{Ом}^{-1} \text{см}^{-1}$	Зміна мікротвердості F_k/F_p , рази	Молекулярна маса кінетичного сегмента, M_c , кг/моль	Зміна температури течіння, T_k/T_m , рази
ПБМА	$3,20 \cdot 10^{-7}$	1,60	360	1,75
ЕД-20	$1,72 \cdot 10^{-6}$	1,11	450	1,26
ПММА	$2,76 \cdot 10^{-5}$	0,91	502	1,15
ПВС	$2,40 \cdot 10^{-3}$	0,63	580	0,94

Вивчення термомеханічних властивостей полімерних композитів показало, що введення полімерного наповнювача в загальному не змінює вигляд термомеханічних кривих (див. рис. 4), однак впливає на температуру течіння і значення молекулярної маси кінетичного сегмента (M_c) порівняно з індивідуальною полімерною матрицею.

Як можна бачити з даних таблиці 1, залежно від природи полімерної матриці спостерігається як підсилююча (ПБМА, ЕД-20), так і розпушуюча (ПВС) дія електропровідного полімеру (ПАН), при цьому найбільші значення провідності (σ) та молекулярної маси кінетичного сегмента M_c характерні для композитів ПВС-ПАН.

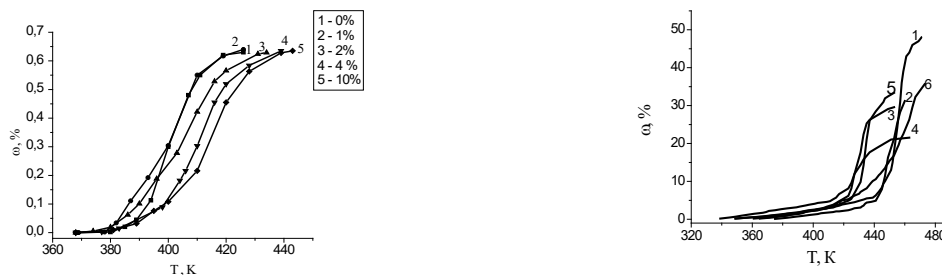


Рисунок 4. (а) Залежність деформації від температури для композитів ПММА-ПАН. Вміст ПАН позначено на вставці. (б) Термомеханічні криві полімер-полімерних композитів ПВС - ПАН при вмісті ПАН %: 1 -3,2; 2 – 5,7; 3 - 15,09; 4 – 18,18; 5 – 10,7; 6 – ПВС

Знайдені особливості електропровідності та фізико-механічних властивостей мають ряд ознак, які дають змогу віднести композити спряжених поліаміноаренів з діелек-

тричними полімерними матрицями до взаємопроникаючих полімерних сіток [11], схематично показаних на рис.5.



Рис. 5. Схематичне зображення взаємопроникаючої полімерної сітки

Структура такого типу забезпечує збереження високоеластичних властивостей, притаманних досліджуваній матриці, і їх наявність не змінює напівпровідникового характеру електропровідних полімерів на основі спряжених поліаміноаренів. Ймовірно, тут проявляється структурний матричний ефект, який полягає у здатності полімерної матриці впливати на довжину і хімічну будову ланцюгів дочірнього полімеру (поліаміноарену), в тому числі на їхню просторову структуру. Наявність такої структури спричиняє певний вплив на температуру високоеластичного стану полімерної композиції, а також на значення температури течіння.

Висновки. На основі експериментальних даних можна зробити висновок, що між полімерною матрицею і наповнювачем існує певна взаємодія, яка проявляється в низьких значеннях порогу перколяції для даних композитів, зростанні мікротвердості при малих вмістах наповнювача, збільшенні (або зменшенні) температури високонластичної деформації та течіння.

Література

1. Aksimentyeva, O.I., Konopelnyk, O.I., Grytsiv, M.Ya., Martyniuk, G.V. Charge transport in electrochromic films of polyorthotoluidine /O.I. Aksimentyeva// Functional Materials. –2004, 11(2).– P.300-304.
2. V. Saxena, B. D. Malhotra. Prospects of conducting polymers in molecular electronics/ V. Saxena // Current Applied Physics.–3 (2003). – P. 293–305.
3. Konopelnyk O.I., Aksimentyeva O.I., Martyniuk G.V. Effect of temperature on the optical properties of conducting polyaminoarenes and their composites with elastic polymer matrix / O.I. Konopelnyk //Molec.Cryst.Liq.Cryst. – 2005. –

Vol. 427. – P. 37-46.

4. O. Aksimentyeva, O.Konopelnyk, I.Opaynych, B.Tzish, A.Ukrainets, G. Martuniuk. Interaction of components and conductivity in polyaniline-polymethyl-methacrylate nanocomposites / O. Aksimentyeva// Rev.Adv.Mater.Sci. – 2010. – Vol.23. – P.30-34.

5. Bessiere A., Duhamel C., Badot J.-C., Lucas V., Certiat M.-C. Study and optimization of a flexible electrochromic device based on polyaniline / A Bessiere// Electrochimica Acta. – 2004. – Vol. 49. – P. 2051–2055.

6. Мамуня Є. П. Структура і властивості полімерних композицій з електропровідними наповнювачами. Автореф. дис. докт. фіз.-мат. наук. –Київ. – 2003. –35 с.

7. Українець А.М., Аксіментьєва О.І., Мартинюк Г.В., Конопельник О.І., Євчук О.М. Термомеханічні і електричні властивості композитів спряжених поліаміноаренів з полівініловим спиртом / А.М. Українець// Вопросы химии и хим. технологи. –2004. –№3. – С. 132–135.

8. Патент № 53159 А (UA). Спосіб одержання струмопровідних полімерних композитів /Аксіментьєва О.І., Українець А.М., Конопельник О.І., Євчук О.М. / Опубл.15.01.2003.– Бюл.№ 1. –6с.

9. 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. – 5с.

10. Тарасевич Ю.Ю. Перколяція. Теорія. Приложение. Алгоритмы. М. : Химия .–2002. – 110с.

11. Сперлинг Л. Взаимопроникающие полимерные сетки и аналогичные материалы. Пер.с англ.. – М.: Мир: –1984. –С.12–27.