

УДК 544.544.6.678.07:537.31

*Володимир ДУТКА, Ельза БІЛОСОРОЧКА, Олена АКСІМЕНТЬЄВА, Галина
ГАЛЕЧКО, Ярослав КОВАЛЬСЬКИЙ*

ТЕРМОМЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ТА ЕЛЕКТРОПРОВІДНІСТЬ ПОЛІМЕР–ПОЛІМЕРНИХ КОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ ПОЛІВІНІЛОВОГО СПИРТУ ТА ПОЛІАНІЛІНУ

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

Досліджено термомеханічні властивості полівінілового спирту (ПВС) та композитів поліаніліну (ПАНІ) з ПВС. Доведено, що збільшення вмісту ПАНІ в композиті приводить до зменшення температури склування. Вивчено електропровідність композитів на основі ПВС і ПАНІ. Зростання вмісту електропровідного компонента в композиті сприяє росту електропровідності. Досліджено залежність електропровідності композитів від температури. Знайдено ефективну енергію активації перенесення заряду.

Ключові слова: полівініловий спирт, поліанілін, термомеханічні властивості, електропровідність, композити.

Полімер-полімерні композити (ППК) на основі полівінілового спирту (ПВС) та поліаніліну (ПАНІ) характеризуються певною електропровідністю, добрими плівкоутворювальними властивостями, що дає змогу використовувати їх для формування еластичних плівок на різних поверхнях. Важливою перевагою таких ППК є простота одержання та можливість регулювання електропровідності [1–3] в широких межах, що важливо на практиці. На властивості таких плівок можуть впливати методи формування та способи одержання ПВС і ПАНІ. Важливою властивістю ППК є їхні термомеханічні властивості, які впливають на експлуатаційні характеристики та довговічність пристроїв сформованих за їхньою участю.

Ми вивчили електропровідність і термомеханічні властивості композитів ППК, одержаних на основі ПВС і ПАНІ.

Для одержання композитів використовували ПВС молекулярною масою 40000 з залишковою кількістю ацетатних груп 3.2%. Поліанілілін одержували реакцією окиснювальної поліконденсації аніліну пероксидисульфатом амонію в кислому середовищі за методикою [4]. Полімерні композити отримували механо-хімічним способом, змішуючи дисперсні порошки ПВС і ПАНІ, за наявності невеликої кількості води. Після ультразвукової обробки протягом 15–20 хв отримані композити, з різним вмістом ПАНІ, висушували у вакуумі та подрібнювали. Термомеханічні властивості ППК вивчали методом сталого навантаження. Порошок композиційного

матеріалу поміщали у вимірюваний блок, який поступово нагрівався, фіксуючи температуру. На спресований ППК діяли вантажем, проводили вимірювання температури, визначаючи деформацію матеріалу. Електропровідність ППК визначали за стандартним двоконтактним методом за температури 293 К. Перед вимірюванням з досліджуваних ППК формувались таблетки. Для вивчення температурної залежності опору виміри проводили в умовах динамічної зміни температури зі швидкістю 5 К/хв. Зразок у вигляді спресованої таблетки поміщали у кварцовий циліндр між двома нікелевими дисковими контактами. Під час вимірювань зразок перебував під навантаженням 10 кг/см². Електричний опір фіксували за допомогою автоматичного імпульсного омметра-вольтметра В7-35, з діапазоном вимірювання 10–10⁹ Ом. Температуру зразка ППК вимірювали за допомогою термопар. Рівномірне нагрівання зразка забезпечувалось нагрівачем, вмонтованим у корпус приладу. Питомий опір (ρ) розраховували, враховуючи висоту та діаметр таблетки ППК. Питому об'ємну провідність (σ) визначали як величину, обернену до питомого опору.

Термомеханічні криві для ПВС і композитів – подібні. Було побудовано та досліджено термомеханічні криві композитів з різним вмістом ПАНІ в матриці полівінілового спирту. Термомеханічна крива ПВС має класичний характер (рис. 1).

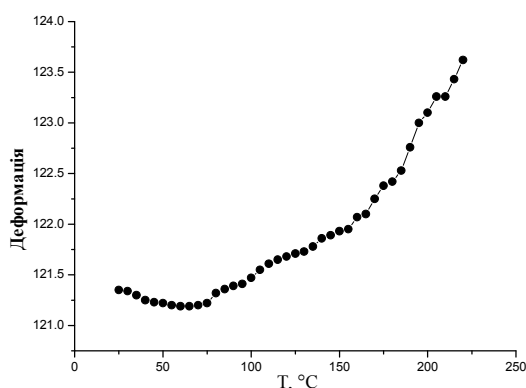


Рис. 1. Термомеханічна крива полівінілового спирту.

Fig. 1. Thermomechanical curve of polyvinyl alcohol.

На термомеханічній кривій (ТМК) зміна деформації від температури спостерігається за 75°C, яка свідчить про перехід від склоподібного стану до високоеластичного. Для промислових зразків ПВС такий перехід відбувається за 75–80°C [5]. Для ППК з вмістом ПАНІ 5% мас. термомеханічна крива зображена на рис. 2. Залежність деформації ППК від температури має складний характер. На ТМК спостерігається два переходи – один у межах 40–65°C, інший за 75–80°C (рис. 2). Зі збільшенням вмісту ПАНІ в композиті температура першого переходу зменшується. Отримані результати свідчать про взаємодію ПАНІ з макромолекулами ПВС. Очевидно макромолекули ПАНІ чинять розпушуючий вплив на матрицю ПВС. Температура переходу для композита з вмістом ПАНІ 5% становить 52°C, а з

вмістом 20% – близько 40°C. Другий перехід на ТМК для ППК в інтервалі температур 75–80°C відповідає зміні склоподібного стану до високоеластичного для ПВС не зв'язаного з електропровідним компонентом – ПАНІ.

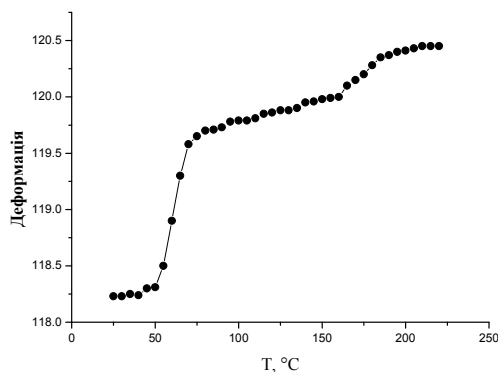


Рис. 2. Термомеханічна крива композиту на основі ПВС з вмістом ПАНІ 5% мас.

Fig. 2. Thermomechanical curve of composite of polyvinyl alcohol and polyaniline 5%.

Термомеханічні дослідження засвідчують те, що температура першого переходу суттєво змінюється від введення в матрицю ПВС невеликої кількості електропровідного ПАНІ. Для композитів, які містять понад 20% ПАНІ температура переходу не змінюється.

Важливою характеристикою ППК є їхня електропровідність. Результати дослідження електропровідності композитів на основі поліаніліну та полівінілового спирту наведено в таблиці. Відомо, що, вводячи в полімерну матрицю електропровідного наповнювача, залежність електропровідності σ від об'ємного вмісту φ є нелінійною [6 – 8]. Якщо малий вміст наповнювача, то величина σ близька до провідності чистого полімеру (σ_0), в цьому випадку частинки або агрегати частинок ізольовані одна від одної. Збільшення вмісту наповнювача приводить до різкого переходу з непровідного у провідний стан на порозі перколяції $\varphi = \varphi_c$ (з відповідним значенням провідності σ_c) внаслідок формування провідного нескінченного кластера. У цьому значенні φ досягається граничний вміст наповнювача в полімерній матриці, усі частинки стають провідними, а композиція має максимальну провідність σ_m .

Як і варто було очікувати, збільшення вмісту ПАНІ в композиті приводить до суттєвого зростання електропровідності.

З'ясовано, що питомий опір для всіх композитів з різним вмістом ПАНІ від температури описується експоненціальним законом

$$\rho = \rho_0 \exp(\varepsilon_\sigma / 2kT),$$

де ε_σ – енергія активації перенесення заряду, ρ_0 – стала.

Температурна залежність електропровідності композиту, який містить 70% поліаніліну та 30% ПВС, зображена на рис. 3. Збільшення температури приводить до росту електропровідності. За тангенсом кута нахилу була розрахована енергія активації електропровідності (ε_σ), яка становить 0,128 еВ. Для композита, який

містить 40% ПАНІ та 60% ПВС, залежність подібна, а числове значення ε_{σ} близьке до композита, який складається з 70% ПАНІ та 30% ПВС і становить 0,156 еВ.

Таблиця 1

Залежність опору та електропровідності полімер-полімерних композитів від вмісту ПАНІ

Table 1

The dependence of resistance and electrical conductivity of polymer-polymer composites on the content of PANI

Вміст ПАНІ (%)	l (мм)	R (Ом)	ρ (Ом·см)	σ (См/см ⁻¹)
2	11,1	51400	38000	$2,63 \cdot 10^{-5}$
5	7,25	16800	19000	$5,26 \cdot 10^{-5}$
10	8,50	18900	18200	$5,48 \cdot 10^{-5}$
20	8,90	67,8	62,5	$1,60 \cdot 10^{-2}$
40	9,50	7,75	6,69	$1,49 \cdot 10^{-1}$
70	7,10	1,17	1,35	$7,41 \cdot 10^{-1}$

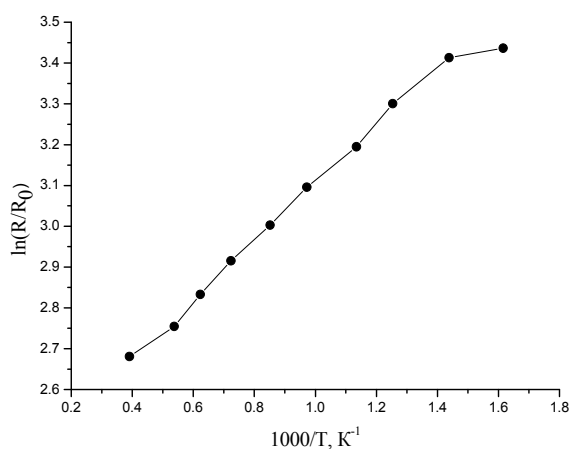


Рис. 3. Залежність електропровідності композита на основі ПВС (30%) та ПАНІ (70%) від температури.

Fig. 3. Dependence of conductivity of composite on the basis of PVA (30%) and PANI (70%) on temperature.

Визначені параметри перенесення заряду свідчать, що досліджувані в праці композити на основі ПАНІ та ПВС є типовими органічними напівпровідниками [8, 9], параметри перенесення заряду залежать від будови полімерної матриці та від

типу легування. Енергія активації перенесення заряду, яка становить приблизно половину ширини забороненої зони напівпровідника [9], не перевищує 0,32 еВ, що свідчить про низький енергетичний бар'єр провідності для таких композитів.

Отже, композити на основі ПВС і ПАНІ володіють електропровідністю, яку можна змінювати, та добрими плівкоутворювальними властивостями. Зі зміною вмісту ПАНІ в композиті та збільшенні температури можна цілеспрямовано керувати його електропровідністю.

ЛІТЕРАТУРА

1. *Sarhani Adhikari, Banerji P.* Polyaniline composite by in situ polymerization on a swollen PVA gel // *Synthetic Metals* – 2009. – Vol. 159, P. 2519 – 2524.
Doi: 10.1016/j.synthmet.2009.08.050.
2. *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. – 56. P. 857 – 861. Doi: org/10.1016/j.compositesb.2013.09.010.
3. *Mirmohseni A., Wallace G.* Preparation and characterization of processable electroactive polyaniline-polyvinyl alcohol composite // *Polymer*. – 2003. – P. 3523–3528.
Doi.org/10.1016/S0032-3861(03)00242-8.
4. *Stejskal J., Gilbert R.G.* Polyaniline. Preparation of a conducting polymer // *Pure Appl. Chem.* – 2002. - Vol. 74, No 5. P. 857 – 867. Dx.doi.org/10.1351/pac200274050857.
5. *Nikolayev A.F., Ochrimenko G.I.* Water-soluble polymers. L.: *Chimija* 1979 -144 p. (in Russian).
6. *Elektroactive polymeric materials / Mamuniya Ye., Iurzenko M., Lebedev E. et all.* – Kyiv. – 2013 – 402 c. (in Ukrainian).
7. *Foot P. J. S., Simonb R.* Electrochemical polymerization and electrochromic properties of polyanilines / P. J. S. Foot // *J. Phys. D: Appl.Phys.* – 1988. – Vol. 22. – P. 1598–1603.
Doi.org/10.1088/0022-3727/89/111598.
8. *Aksimentyeva O.I., Grytsiv M.Ya., Konopelnik O.I.* Temperature dependence of resistance and thermal stability of doped polyaniline // *Functional Materials*. – 2002. – Vol. 9, N 2. – P. 251–254.
9. *Choi S.-J., Park S.* Electrochemistry of conducting polymers. XXVI. Effect of Electrolytes and Growth Methods on Polyaniline Morphology // *J. Electrochem. Soc.* – 2002. – Vol. 149, N 2. – E26 – E34. doi:10.1149/1.1432675.

SUMMARY

*Volodymyr DUTKA, Elza BILOSOROCHKA, Olena AKSIMENTYIEVA,
Halyna HALECHKO, Yaroslav KOVALSKYI*

THERMOMECHANICAL PROPERTIES AND ELECTRICAL CONDUCTIVITY OF POLYMER-POLYMER COMPOSITES BASED ON POLYVINYL ALCOHOL AND POLYANILINE

*Ivan Franko National University of Lviv
Kyryla and Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine
e-mail: vductka@ukr.net*

The mechanic-chemical method used to produce polyvinyl alcohol (PVA) and polyaniline (PANI) composites. For synthesis, PVAs with a molecular weight of $40.0 \cdot 10^3$ and a residual amount of acetate groups

of 3.2% were used. Polyaniline obtained by reaction of oxidation polycondensation of aniline with ammonium peroxydisulphate in sulfate acid medium. The thermomechanical properties of polyvinyl alcohol and composites of polyaniline from PVA were investigated. It was shown that the increase in the content of PANI in the composite results in a decrease in the glass transition temperature. The conductive polymer of PANI acts on the macromolecule of PVA, which results in a decrease in the transition temperature of the glassy state - highly elastic. Electrical conductivity of composites based on PVA and PANI was studied. The growth of the content of the conductive component in the composite leads to an increase in electrical conductivity. With increasing content of PANI from zero to 70% mass electric conductivity increases by four orders of magnitude. The dependence of the conductivity of composites on temperature is investigated. The energy of activation of charge transfer is found.

Keywords: polyvinyl alcohol, polyaniline, thermomechanical properties, electrical conductivity, composites.

Стаття надійшла: 25.08.2018.
Після доопрацювання: 25.09.2018.
Прийнята до друку: 28.09.2018.