

УДК 541.64

<https://doi.org/10.37827/ntsh.chem.2020.60.014>

Галина МАРТИНЮК¹, Олена АКСИМЕНТЬЄВА²

ВПЛИВ ЕЛЕКТРОПРОВІДНОГО ПОЛІМЕРНОГО НАПОВНЮВАЧА НА МІКРОТВЕРДІСТЬ КОМПОЗИТІВ З ДІЕЛЕКТРИЧНИМИ ПОЛІМЕРНИМИ МАТРИЦЯМИ

¹*Рівненський державний гуманітарний університет,
вул. Пластова, 31 в, 33000 Рівне, Україна
e-mail: galmart@ukr.net*

²*Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6/8, 79005 Львів, Україна
e-mail: aksimen@ukr.net*

Вивчено вплив кислотно-легованого поліаніліну (ПАН) як електропровідного полімерного наповнювача на мікротвердість його композитів з полімерними матрицями різної будови – полівініловий спирт (ПВС), поліметилметакрилат (ПММА), полібутилметакрилат (ПБМА), епоксидна смола ЕД-20 (ЕС). З'ясовано, що характер взаємодії між полімерною матрицею і електропровідним полімерним наповнювачем залежить від його вмісту та будови матриці, що виявляється у зростанні мікротвердості для композитів ПБМА–ПАН і ЕС–ПАН та її зменшенні для композитів ПВС–ПАН, ПММА–ПАН у вмісті наповнювача ПАН = 5–20 %. Значення питомої провідності отриманих композитів добре корелюють зі змінами мікротвердості, що є підтвердженням підсилюючого або розпушуючого характеру взаємодії між полімерною матрицею та електропровідним полімерним наповнювачем

Ключові слова: полімерна діелектрична матриця, електропровідний полімерний наповнювач, поліанілін, мікротвердість.

Вступ

Прогрес у сучасних галузях науки і техніки обумовлює потребу у створенні нових полімерних композиційних матеріалів, які мали би комплекс корисних функціональних властивостей, зокрема таких: електропровідність, термічна стабільність, гнучкість, механічна стійкість та ін. [1–3]. Особливою увагою користуються так звані smart-materials або інтелектуальні матеріали, які мають здатність цілеспрямовано змінювати свої фізичні та фізико-хімічні властивості залежно від зміни зовнішніх умов [4, 5].

Серед широкого різноманіття таких матеріалів велике зацікавлення становлять електропровідні спряжені полімери – поліанілін і його похідні, які можуть змінювати свої властивості у відповідь на зовнішню дію – виявляти сенсорну чутливість, електрохромний, термохромний та сольватохромні ефекти [6–8]. Водночас спря-

жені полімери мають невисоку міцність і низькі фізико-механічні характеристики. Значно поліпшити ці властивості вдається, створивши їхні композити з промисловими полімерними матрицями [9, 10], тобто полімер-полімерні композити. У цьому випадку важливо визначити фізико-механічні властивості, зокрема мікротвердості як характеристики міцності матеріалу.

Незважаючи на широке дослідження фізико-хімічних властивостей композитів із електропровідними наповнювачами, для полімер-полімерних композитів отримано мало даних про вплив природи полімерної матриці на механічні та термомеханічні характеристики утворених композитів [9]. Одне з нерозв'язаних до кінця питань у розробці електропровідних композиційних полімерних матеріалів є питання впливу хімічної структури і вмісту електропровідного наповнювача та полімерної матриці на фізико-хімічні властивості композитів, зокрема їхня міцність та мікротвердість.

Мета праці – вивчити вплив електропровідного полімерного наповнювача, а саме – кислотно-легованого поліаніліну, на механічні властивості його композитів з діелектричними полімерними матрицями різної природи.

Як діелектричні полімерні матриці було обрано ПВС, ПММА, ПБМА, епоксидна смола ЕД-20. Вибір полімерних матриць зумовлений тим, що такі полімери виробляють промислово, широко використовують для отримання струмопровідних адгезивів, герметиків, заливних композицій та антистатичних покриттів на металічних і неметалічних поверхнях.

Молекулярна структура елементарних ланок полімерних матриць і деякі їхні фізико-хімічні властивості наведено у табл. 1.

Таблиця 1

Структура та фізико-хімічні властивості полімерних матриць

Table 1

Structure and physico-chemical properties of polymer matrices

<p>Полівініловий спирт (ПВС) Молекулярна маса 36000, T(скл) = 353 К, T_D = 503 К</p>	$\left(\text{-- CH}_2 \text{-- } \underset{\text{OH}}{\text{CH}} \text{--} \right)_n$
<p>Поліметилметакрилат (ПММА) Молекулярна маса 600 тис., T(скл) = 383 К, T_D = 493 К</p>	$\left(\text{-- CH}_3 \text{-- } \underset{\text{C--OOCCH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}} \text{--} \right)_n$
<p>Полібутиметакрилат (ПБМА) Молекулярна маса 80000, T(скл) = 289–291 К, T_D = 438 К</p>	$\left(\text{-- CH}_2 \text{-- } \underset{\text{C--OOC}_4\text{H}_9}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}} \text{--} \right)_n$
<p>Епоксидна смола ЕД-20 Молекулярна маса 380–400, T(скл) = 343 К</p>	$\text{-- CH}_2 \text{-- } \underset{\text{O}}{\text{CH}} \text{-- CH -- O --} \left[\text{-- C}_6\text{H}_4 \text{-- } \underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}} \text{-- C}_6\text{H}_4 \text{--} \right]_n \text{-- O -- } \underset{\text{O}}{\text{CH}} \text{-- CH -- CH}_2 \text{--}$

Всі зазначені полімерні матриці можуть бути основою для отримання полімер-полімерних композитів нового покоління, де полімерними наповнювачами є спря-

жені полімери з власною електронною провідністю. Значення питомої електропровідності спряжених полімерів зазвичай перебуває в межах 10^{-1} – 10^{-9} См/см [6, 7] залежно від рівня їхнього легування і типу використаного допанта (протонної кислоти).

Серед родини електропровідних полімерів велике зацікавлення викликає поліанілін (ПАН), який відрізняється достатньо високою стабільністю та простотою синтезу [6]. Кислотне (протонне) легування цього полімеру дає змогу отримувати електропровідні полімери з досить високим значенням питомої провідності, причому у вигляді плівки та високодисперсного порошку. Структура елементарної ланки ПАН зображена на рис. 1.

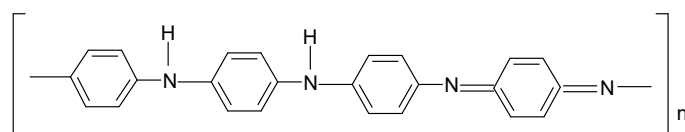


Рис. 1. Молекулярна структура елементарної ланки поліаніліну.

Fig. 1. Molecular structure of the elementary unit of polyaniline.

Методика експерименту

Синтез електропровідного наповнювача на основі поліаніліну (ПАН) проводили методом окисної полімеризації 0,2 М розчину анілін сульфату в 0,5 М розчині сульфатної кислоти за температури 278 К. Як окисник використали амоній пероксодисульфат, взятий в еквімолярній кількості до анілін сульфату. Синтез проводили протягом 24 годин, неперервно перемішуючи. Продукт виділяли фільтруванням, промивали і сушили в умовах динамічного вакууму до сталої маси, потім ретельно перетирали до отримання високодисперсного порошку. Отримували леговану сульфатною кислотою сольову (емeraldинову) форму поліаніліну.

Для синтезу поліаніліну, легованого тетрафторборатною кислотою (ПАН–BF₄) спочатку одержували нелеговану форму (емeraldинову основу) поліаніліну шляхом нейтралізації сульфатно-легованого емеральдину 5 % розчином аміаку. Отриманий продукт обробляли 1 М розчином тетрафторборатної кислоти (ТФБК) протягом 24 годин, промивали дистильованою водою, сушили у вакуумі за T = 313–333 К до сталої маси. Синтезовані зразки ПАН–BF₄ використовували як отвердник і одночасно як електропровідний наповнювач для композитів на основі епоксидної смоли ЕД-20 [11, 12].

Зразки полімер-полімерних композитів у вигляді циліндричних зразків (d = 8 мм, h = 12 мм) виготовляли методом пресування порошку електропровідного полімеру (ПАН), диспергованого у матрицях ПВС, ПММА або ПБМА. Диспергування виконували методом ретельного розтирання суміші порошків ПАН і полімерної матриці заданого складу у порцеляновій ступці протягом не менше 4-х годин, що забезпечувало достатню однорідність структури композитів (за даними оптичної мікроскопії). Формування композитів виконували пресуванням отриманих порошків під тиском 150 кг/см² за температур 343–348 К (ПБМА), 433 К (ПММА) і 473 К для ПВС.

Для отримання композитів на основі епоксидної смоли ЕД-20 синтезовані зразки ПАН–BF₄ використовували як отвердник і одночасно електропровідний наповнювач згідно з [11, 12].

Механічні властивості композитів вивчали методом вимірювання мікротвердості та граничної мікротвердості на консистометрі Хепплера. Мікротвердість визначали, враховуючи проникнення (S) конусоподібного стержня в зразок під певним навантаженням і обчислювали за рівнянням

$$F_p = -\frac{G}{S} = \frac{4G \cdot 10^4}{\pi \cdot h^2}, \quad (1)$$

де F_p – мікротвердість, Н/м², у цьому навантаженні G , Н; S – площа опорної поверхні зануреного у зразок конуса, м²; h – глибина проникнення, м.

Визначення питомої електропровідності композитів у пресованих зразках визначали за стандартним двоконтактним методом за температури $T = 293$ К. Зразок у вигляді спресованої таблетки ($d = 2$ мм, $h = 3$ мм) поміщали у кварцовий циліндр між двома нікелевими дисковими контактами. Під час вимірювань зразок був під навантаженням 10 кг/см². Електричний опір фіксували за допомогою автоматичного імпульсного омметра-вольтметра В7-35, з діапазоном вимірювання 10 – 10^9 Ом. Питомий опір розраховували, враховуючи формулу

$$R = \rho \cdot l / S, \quad (2)$$

де S – площа поперечного перерізу циліндричного зразка; l – висота; R – виміряне значення опору; ρ – питомий опір.

Питому об'ємну провідність визначали як величину, обернену до питомого опору. Відносна похибка визначення для серії паралельних вимірювань не перевищувала 5 %.

Результати та обговорення

На рис. 2 зображено типові залежності мікротвердості зразків (F_p) від навантаження (G) для композитів різного складу зі збільшенням вмісту полімерного наповнювача. Як можна бачити, залежність F_p – $f(G)$ виходить на ділянку “плато”, де спостерігається гранична мікротвердість F_∞ за певного навантаження. Визначені величини F_∞ , як граничної точки текучості для досліджуваних композитів наведено у табл. 2.

Аналізуючи одержані результати, можна побачити, що значення мікротвердості залежить від вмісту полімерного наповнювача та від будови полімерної матриці. Для композитів на основі ПВС і ПММА після зростання мікротвердості при невеликих вмістах ПАН спостерігається поступове її зменшення зі зростанням вмісту електропровідного наповнювача (див. табл. 2), яке найбільш помітне для композитів на основі ПВС (майже вдвічі). Можливо в цьому випадку формується окрема мікрофаза ПАН, що спричиняє розпушуючу дію [12] і тому мікротвердість зменшується. Для індивідуальних полімерів ПБМА й епоксидної смоли ЕД-20 значення мікротвердості менші порівняно з наповненими композитами і становлять $4,51 \cdot 10^9$ Н/м² і $9,05 \cdot 10^9$ Н/м². Введення наповнювача ПАН збільшує мікротвердість до $7,6 \cdot 10^9$ Н/м² і $10,2 \cdot 10^9$ Н/м² у 20 % вмісту струмопровідного полімеру, відповідно, що свідчить про дію ПАН як активного наповнювача, що підсилює механічну міцність отриманих композитів.

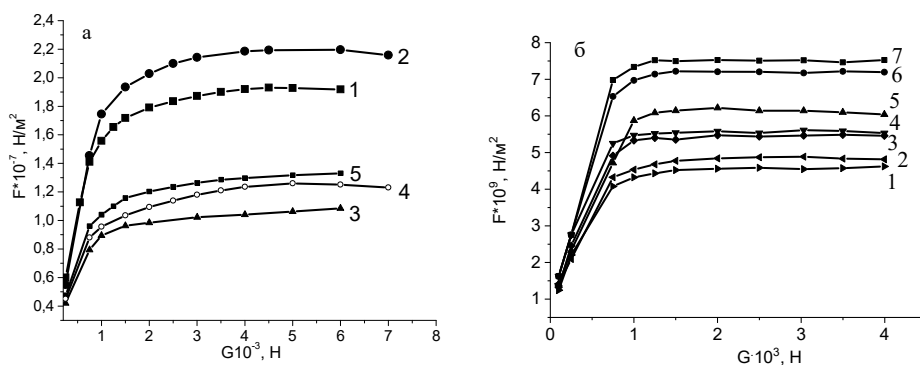


Рис. 2. Залежність конічної точки текучості від навантаження для композитів ПВС–ПАН (а), ПБМА–ПАН (б). Вміст електропровідного наповнювача, %:
(а) 1 – 0; 2 – 3,2; 3 – 5,7; 4 – 10,7; 5 – 15,1; 6 – 18,2;
(б) 1 – 0; 2 – 2; 3 – 3,2; 4 – 5,7; 5 – 7; 6 – 10,7; 7 – 15,1.

Fig. 2. Dependence of the conical yield point on the load for composites PVA–PANi (a), PBMA–PANi (b). The content of conductive filler, %:
(a) 1 – 0; 2 – 3,2; 3 – 5,7; 4 – 10,7; 5 – 15,1; 6 – 18,2;
(b) 1 – 0; 2 – 2; 3 – 3,2; 4 – 5,7; 5 – 7; 6 – 10,7; 7 – 15,1.

Таблиця 2

Залежність граничної мікротвердості від вмісту ПАН для композитів

Table 2

Dependence of limited microhardness on the content of PANi for composites

Вміст наповнювача, % (об.)	Мікротвердість (за Хеплером), Н/м ² для композицій			
	ПВС–ПАН, F _∞ ·10 ⁻⁷ , Н/м ²	ПБМА–ПАН, F _∞ ·10 ⁻⁹ , Н/м ²	ПММА–ПАН, F _∞ ·10 ⁻⁸ , Н/м ²	ЕД-20–ПАН, F _∞ ·10 ⁻⁹ , Н/м ²
0	1,90 ± 0,10	4,51 ± 0,10	2,05 ± 0,10	9,1 ± 0,10
3,2	2,13 ± 0,10	5,45 ± 0,10	1,83 ± 0,10	9,3 ± 0,10
5,7	1,49 ± 0,10	5,53 ± 0,10	1,82 ± 0,10	9,6 ± 0,10
10,7	1,21 ± 0,10	7,22 ± 0,10	1,83 ± 0,10	9,9 ± 0,10
15,1	1,09 ± 0,10	7,52 ± 0,10	1,76 ± 0,10	10,1 ± 0,10
18,2	1,04 ± 0,10	–	1,74 ± 0,10	10,2 ± 0,10
20	–	–	1,73 ± 0,10	10,2 ± 0,10

В усіх випадках питома провідність композитів зростає з введенням полімерного наповнювача порівняно з ненаповненим полімером (табл. 3). Позаяк у великих вмістах полімерного наповнювача питома провідність зменшується. Аналізуючи криві мікротвердості, можна зробити висновок, що в цьому випадку зменшується щільність упаковки. Розрихлення структури спричиняє погіршення контакту між частинками електропровідного полімеру і, відповідно, зменшення провідності.

Цікавим є той факт, що поліанілін відіграє роль підсилюючого компонента в композиті ПБМА–ПАН незважаючи на те, що мікротвердість чистого ПАН є меншою за мікротвердість чистого ПБМА. Поєднання цих двох полімерів поліпшує

механічні властивості композитів, можливо, внаслідок міжсегментальної взаємодії між макромолекулами наповнювача та полімерною матрицею, що призводить до ущільнення композита і збільшує його мікротвердість майже у 1,7 раза. У добрій кореляції з цими спостереженнями є залежність питомої провідності композитів ПБМА–ПАН від вмісту електропровідного наповнювача (табл. 3).

Таблиця 3

Вплив вмісту полімерного наповнювача на питому провідність полімер-полімерних композитів

Table 3

The effect of the content of the polymeric filler on the specific conductivity of polymer-polymer composites

Вміст наповнювача, %	Питома провідність, См/см			
	ПВС–ПАН	ПБМА–ПАН	ПММА–ПАН	ЕД-20–ПАН
0	$1,6 \cdot 10^{-12}$	$2 \cdot 10^{-14}$	10^{-14}	10^{-15}
3,2	$5,7 \cdot 10^{-7}$	$8,4 \cdot 10^{-14}$	$8,12 \cdot 10^{-5}$	$3,98 \cdot 10^{-12}$
5,7	$2,0 \cdot 10^{-5}$	$1,5 \cdot 10^{-8}$	$5,28 \cdot 10^{-5}$	$1,58 \cdot 10^{-9}$
10,7	$5,5 \cdot 10^{-5}$	$3,2 \cdot 10^{-7}$	$2,76 \cdot 10^{-5}$	$1,59 \cdot 10^{-6}$
15,1	$2,4 \cdot 10^{-3}$	$3,1 \cdot 10^{-3}$	$1,64 \cdot 10^{-4}$	$2,51 \cdot 10^{-4}$
18,2	$6,7 \cdot 10^{-4}$	–	$1,38 \cdot 10^{-4}$	$5,01 \cdot 10^{-4}$
20,0	$3,7 \cdot 10^{-5}$	–	$2,12 \cdot 10^{-5}$	$6,31 \cdot 10^{-4}$

Знайдено, що тільки у вмісті ПАН понад 7–10 % спостерігається значне зростання провідності композиту ПБМА–ПАН. Зміна вмісту ПАН від 10 до 15 % призводить до збільшення питомої провідності майже на чотири порядки, що обумовлено, ймовірно, значним поліпшенням контакту між частинками електропровідного наповнювача внаслідок ущільнення композиту.

Отже, значення питомої провідності композитів зумовлюється силою і природою взаємодії між провідним наповнювачем та полімерними матрицями. Для ПВС та ПММА наповнювач здебільшого має розпушуючу дію [13], тоді як для ПМБА та ЕД-20 ця дія підсилююча. В цьому випадку можна припустити наявність суттєвої взаємодії між полімерною матрицею і електропровідним наповнювачем. З іншого боку, можливо формується полімерна сітка типу «матриця-наповнювач», вузлами якої є молекули наповнювача [14]. Створення такої сітки призводить до обмеження рухливості кінетичних сегментів полімерної матриці і, відповідно, зростанню щільності композиту.

Висновки

Досліджуючи фізико-механічні властивості отриманих композитів, з'ясували, що введення електропровідного полімерного наповнювача (ПАН) в діелектричні полімерні матриці суттєво впливає на мікротвердість полімер-полімерних композитів, причому характер цього впливу значною мірою залежить від типу полімеру та від його вмісту.

Доведено, що між функціональними групами діелектричних полімерних матриць і електропровідним полімерним наповнювачем існує певна взаємодія, про що свідчить добра кореляція між питомою електропровідністю та мікротвердістю утворених полімер-полімерних композитів. Діелектрична полімерна матриця забезпечує збереження властивостей, притаманних високополімерам (високоеластичності, термопластичності) та напівпровідникового характеру електропровідності, властивого спряженим полімерам.

ЛІТЕРАТУРА

1. Polymer composite materials. Properties Structure. Technologies. Pod red. Berlina A. A. SPb.: Professiya, 2009. 560 p. (in Russian).
2. Novak D. S., Kuznetsov P. O., Bereznenko N. M. The current state of creation of conductive polymeric materials. Visnyk KNUTD. 2010. No. 4. P. 81–93. (in Ukrainian).
3. Sokolovs'kyj A. L., Ivicz'k'j I. I. Method of Accounting Wall Slip Polymer in Modeling Channel Processing Equipment. Modern Scientific Research and their Practical application. 2014. Vol. J 21410. P. 137–140.
4. Uorden. K. New intelligent materials and designs. Properties and Applications. Moskva: Tehnosfera, 2006. 224 p. (in Russian)
5. Sivec'kyj V. I., Sokolovs'kyj O. L., Ivicz'kyj I. I., Kolosov O. Ye., Kury'lenko V. M. Methods and devices for manufacturing products from intelligent polymer composite materials. Visnyk NTU "KhPI" Ser. Mechanical and technological systems and complexes. 2016. No. 4. P. 95–101 (in Ukrainian).
6. Aksiment'yeva O.I. Electrochemical methods of synthesis and conductivity of conjugated polymers. Lviv: Svit, 1998. 153 p. (in Ukrainian).
7. Mamunya Ye. P., Yurzhenko M. V., Lebedyev Ye. V., Levchenko V. V., Chervakov O. V., Matkovs'ka O. K., Sverdlikovs'ka O. S. Electroactive polymeric materials. Kiev: Alfa Reklama, 2013. 402 p. (in Ukrainian).
8. Stepura A., Aksiment'yeva O. Solvatochromic effect in polyorthotoluidine solution. Visnyk Lviv Univ., Ser. Khim. 2018. Vol. 59(2). P. 407–413 (in Ukrainian) (<https://doi.org/10.30970/vch.5902.407>).
9. Marty'nyuk G. V., Aksiment'yeva O. I. Influence of electrically conductive polymeric filler on thermomechanical properties of polymer-polymer composites. Visnyk Lviv Univ., Ser. Khim. 2018. Vol. 59(2). P. 355–362 (in Ukrainian) (<https://doi.org/10.30970/vch.5902.355>).
10. Marty'nyuk G. Influence of dielectric polymer matrix on properties of composites with electrically conductive polymeric filler. East European Scientific Journal Wschodnioeuropejskie Czasopismo Naukowe. 2015. Vol. 3. P. 73–77 (in Ukrainian).
11. Aksiment'yeva O. I., Zakordons'kyj V. P., Marty'nyuk G. V., Krupak A. I. The method of obtaining a conductive epoxy composition. Patent of Ukraine for a utility model № 24145, Application 28.12.06; Publ. 25.06.2007. Bulletin No. 9. (in Ukraine).
12. Zakordons'kyj V. P., Aksiment'yeva O. I., Marty'nyuk G. V., Krupak A. I. Synthesis and physicochemical properties of epoxy-polyaniline composites. Visnyk Lviv Univ., Ser. Khim. 2008. Vol 49(2). P. 118–125 (in Ukrainian).
13. Lipatov Y. Interfacial phenomena in polymers. Kiev: Naukova dumka, 1980. 260 p. (in Ukrainian).
14. Anisimov Yu. N., Savin S. N. Kinetics of formation, spatial structure and strength characteristics of semi-mutually penetrating polymer networks based on epoxy resins and oligoester acrylates. Ukr. him. zhur. 2000. Vol. 66(4). P. 117–121 (in Ukrainian).

SUMMARY

*Galyna MARTYNIUK¹, Olena AKSIMENTYIEVA²***INFLUENCE OF CONDUCTIVE POLYMER FILLER ON ELECTRICAL CONDUCTIVITY AND MICROHARDNESS OF COMPOSITES WITH DIELECTRIC POLYMERIC MATRICES**

¹*Rivne State Humanities University,
Plastova st., 31e, 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*

Nowadays special attention is given to the so-called “smart-materials” or “intellectual” materials, which have the ability to purposefully change their physical and physical-chemical properties depending on changing external conditions. Conductive conjugated polymers–polyaniline (PANi) and its derivatives may alter their properties in response to external action–exhibit sensory sensitivity, electrochromic, thermochromic and solvatochromic effects. When creating PANi composites with industrial polymer matrices, an important issue is to determine the physical and mechanical properties, in particular, the microhardness as a material strength characteristic.

The composite samples were obtained by the method of thermal pressing of highly dispersed powders of the conductive polymers dispersed in the polymer matrices. The mechanical properties of the composites were studied by the method of measuring microhardness and boundary microhardness on a Heppler consistometer. The determination of the electrical conductivity of the composites in the molded samples was determined by the standard 2-contact method at a temperature $T = 293$ K.

The influence of the acid doped polyaniline (PANi) as a conductive polymer filler on the microhardness of composites with polymer matrices of different structure (polyvinyl alcohol (PVA), polymethyl methacrylate (PMMA), polybutyl methacrylate (PBMA), epoxy resin ED-20) was studied. It is found that the nature of the interaction between the polymer matrix and the conductive polymer filler depends on its content and the structure of the matrix, which is manifested in the growth of microhardness for composites PBMA–PANi and ED-20–PANi and its reduction for composites PVA–PANi at the contents of the filler 5–20 %.

The dielectric polymer matrix preserves the properties inherent in both high polymers (high elasticity, thermoplasticity) and the semiconductor nature of the electrical conductivity inherent in the conjugated polymers. The value of the specific conductivity of the composites obtained well correlated with changes in microhardness, which is a confirmation of the enhancing or loosening nature of the interaction between the polymer matrix and the conductive polymeric filler.

Keywords: dielectric polymeric matrices, conductive polymer filler, polyaniline, microhardness.

Стаття надійшла 24.01.2020.
Після доопрацювання 10.02.2020.
Прийнята до друку 25.02.2020.