

УДК 541.64

DOI <https://doi.org/10.32782/pcsd-2023-1-2>

Галина МАРТИНЮК

кандидат хімічних наук, доцент, професор кафедри екології, географії та туризму, Рівненський державний гуманітарний університет, вул. Пластова, 31 в, Рівне, Україна, 33000

ORCID: 0000-0001-6842-5601

Олена АКСІМЕНТЬЄВА

доктор хімічних наук, професор, професор кафедри фізичної та колоїдної хімії, Львівський національний університет імені Івана Франка, вул. Кирила і Мефодія 6/8, м. Львів, Україна, 79005

ORCID: 0000-0003-3836-9607

Бібліографічний опис статті: Мартинюк Г., Аксіментьєва О. (2023). Дослідження електропровідності та термодформаційних властивостей композитів полібутилметакрилат – поліанілін. *Проблеми хімії та сталого розвитку*, 1, 12–17, doi: <https://doi.org/10.32782/pcsd-2023-1-2>

ДОСЛІДЖЕННЯ ЕЛЕКТРОПРОВІДНОСТІ ТА ТЕРМОДЕФОРМАЦІЙНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ КОМПОЗИТІВ ПОЛІБУТИЛМЕТАКРИЛАТ – ПОЛІАНІЛІН

Проаналізовано результати вивчення електричних та термодформаційних властивостей полімерних матеріалів на основі термопластичної полімерної матриці полібутилметакрилату (ПБМА) та електропровідного наповнювача поліаніліну (ПАН).

Показано, що концентраційна залежність питомої електропровідності від вмісту наповнювача має перколяційний характер з низьким «порогом перколяції», розраховано критичні параметри електропровідності, які властиві утворенню нескінченного кластера провідності.

З'ясовано, що характер взаємодії між полімерною матрицею ПБМА і полімерним наповнювачем ПАН проявляється у зростанні мікротвердості при вмісті наповнювача до 10% мас., і відповідно, ущільненні зразків. Про взаємодію компонентів свідчить також характер термомеханічних кривих. Значення питомої провідності добре узгоджується зі змінами мікротвердості, що є підтвердженням підсилюючого характеру взаємодії компонентів при формуванні композиту ПБМА–ПАН.

Ключові слова: полімер-полімерні композити, полімерна матриці, перколяційна залежність, мікротвердість, молекулярна маса кінетичного сегмента.

Galyna MARTYNIUK

Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor, Professor of Department of Ecology, Geography and Tourism, Rivne State Humanities University, Plastova st., 31, Rivne, Ukraine, 33000

Olena AKSIMENTYIEVA

Doctor of Chemical Sciences, Professor, Professor of the Department of Physical and Colloid Chemistry; Ivan Franko National University of Lviv, Kyryla and Mefodia Str., 6, Lviv, Ukraine, 79005

To cite this article: Martyniuk G., Aksimentyeva O. (2023). Doslidzhennia elektroprovodnosti ta termodeformatsiinykh vlastyvostei kompozytiv polibutylmetakrylat – polianilin [Investigation of electrical conductivity and thermodeformation properties of polybuthylmethacrylate – polyaniline composites]. *Problems of Chemistry and Sustainable Development*, 1, 12–17, doi: <https://doi.org/10.32782/pcsd-2023-1-2>

INVESTIGATION OF ELECTRICAL CONDUCTIVITY AND THERMODEFORMATION PROPERTIES OF POLYBUTHYLMETHACRYLATE –POLYANILINE COMPOSITES

The results of the study of the electrical and thermal deformation properties of polymer materials based on the thermoplastic polymer matrix of polybuthylmethacrylate (PBMA) and conducting filler polyaniline (PAN) were analyzed.

It has been shown that the concentration dependence of specific electrical conductivity on the content of fillers has a percolation character with a low «percolation threshold». The critical parameters of electrical conductivity, which are characteristic for the formation of an infinite conductivity cluster, are calculated.

It was found that the nature of the interaction between the PBMA polymer matrix and the polymer filler (PAN) is manifested in the growth of microhardness at a filler content of up to 10% by mass, and accordingly, compaction of samples. The nature of the thermomechanical curves also testifies to the interaction of the components.

The value of the specific conductivity is well consistent with the changes in microhardness, which is a confirmation of the strengthening nature of the interaction of the components during the formation of the PBMA-PAN composite.

Key words: *polymer-polymer composites, polymer matrix, percolation dependence, microhardness, molecular weight of the kinetic segment.*

Досягнення сучасної науки в галузі фізико-хімії наповнених полімерів зумовили розвиток новітніх досліджень, скерованих на пошук нових полімерних композиційних матеріалів з покращеними механічними, термомеханічними, захисними параметрами (Li S.2010).

За таких умов особливий інтерес становлять композити на основі діелектричних полімерних матриць з електропровідними полімерними наповнювачами, що вирізняються цікавими фізико-хімічними властивостями.

В роботі наведені результати вивчення фізико-хімічних властивостей, а саме електропровідності, мікротвердості та термомеханічних кривих полімер-полімерних композитів на основі термопластичної полімерної матриці полібутилметакрилату (ПБМА) та електропровідного наповнювача поліаніліну (ПАН).

Вибір полімерної матриці був зумовлений комплексом важливих фізико-хімічних властивостей полібутилметакрилату, який широко використовується у виробництві таких матеріалів як клеї, лаки, в'язучі речовини у виробництві шаруватих пластиків, емульсії. Розчин ПБМА в органічних розчинниках широко використовують при реставрації живопису, предметів прикладного мистецтва. Плівки ПБМА характеризуються підвищеною біо-, світло- і хімічною стійкістю (Енцикл. полім. 1972–1977). Надання таким композитним матеріалам електропровідності та механічної стійкості може суттєво розширити їх функціональні застосування. При цьому дуже суттєво знайти оптимальне співвідношення компонентів, яке б забезпечило як хороші фізико-механічні властивості, так і електропровідність утворених композитів.

Для одержання композитів ПБМА–ПАН використовували органічний полімерний наповнювач – поліанілін, легований H_2SO_4 , синтезований у вигляді дрібнодисперсного порошку методом окисної полімеризації під дією окис-

ника $(NH_4)_2S_2O_8$ у 0,5М сульфатній кислоті при температурі 278К (Аксіментьєва О.І. 1998). Рівень легування – 48 мол. %, питома провідність $\sigma = 3,0 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Розмір частинок, за даними седиментаційного аналізу – 1,5–2 мкм (Аксіментьєва О.І. 2003).

Як матричний полімер використовували ПБМА у вигляді дисперсії з середнім розміром частинок ~ 5 мкм (згідно даних оптичної мікроскопії). Зразки композитів ПБМА–ПАН у вигляді високодисперсних порошків електропровідних полімерів, диспергованих у матриці ПБМА, готували методом пресування під тиском 150 кг/см^2 і температурі 343 К (Українець А.М. 2009, Мартинюк Г.В. 2018).

Питома електропровідність пресованих зразків композитів ПБМА–ПАН визначали за стандартним 2-х контактним методом при температурі $T = 293 \text{ К}$.

Питомий опір розраховували, виходячи з формули:

$$R = (\rho \times l) / S, \quad (1)$$

де S – площа поперечного перерізу циліндричного зразка, см^2 ; l – висота, см ; R – виміряне значення опору, Ом ; ρ – питома провідність, $\text{Ом} \cdot \text{см}$.

Питома об'ємна провідність (σ) визначали як величину, обернену до питомого опору. Відносна похибка визначення (σ) для серії паралельних вимірювань не перевищувала 5 %. (Мартинюк Г.В. 2004).

Мікротвердість та граничну мікротвердість визначали використовуючи консістометр Хешплера, виходячи з проникнення (S) конусоподібного стержня в зразок під певним навантаженням і розраховували за рівнянням:

$$F_p = -\frac{G}{S} = \frac{4G10^4}{\pi \cdot h^2} \quad (2)$$

де F_p – мікротвердість, Н/м^2 , при даному навантаженні G , Н ; S – площа опорної поверхні

зануреного у зразок конуса, m^2 ; h – глибина проникнення, м. (Закордонський В.П. 1988).

Термомеханічні властивості композитів ПБМА – ПАН вимірювались при одночасному нагріванні (2 град/хв) та дії навантаження (1кг). (Закордонський В. П 1988, Українець А.М. 2004).

На рис 1 подана крива залежності логарифма питомої провідності (σ) від вмісту полімерного наповнювача для полімер-полімерних композитів ПБМА–ПАН. (Мартинюк Г.В. 2015).

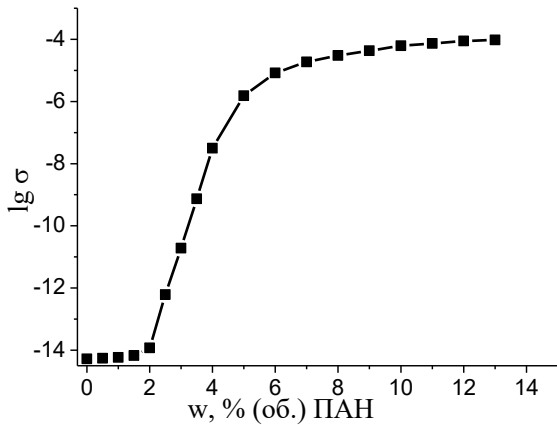


Рис. 1. Залежність логарифму питомої провідності композитів ПБМА–ПАН від вмісту електропровідного наповнювача. Поріг перколяції –2,5 об. %. (Мартинюк Г.В. 2015)

Встановлено, що крива залежності питомої провідності полімерних композитів на основі ПБМА від об’ємного вмісту полімерного наповнювача ПАН (рис. 1) характеризуються перколяційною залежністю з невеликим порогом перколяції, що становить 2,5% об. Використовуючи скейлінговий закон (модель Кіркпатріка) за нахилом кривих залежності $lg\sigma - lg(\varphi - \varphi_c)$ і $lg\sigma - lg(\varphi_c - \varphi)$ до і після порогу перколяції відповідно, було визначено критичні параметри провідності «s» і «t» (Aksimentyeva O.I. 2021), які становили відповідно «s»=0,67, «t» = 5,28. Типові залежності наведені на рис. 2.

З’ясовано, що розраховане значення критичного параметра «s» для досліджуваних композитів ПБМА–ПАН становить $s \approx 0,67$, що узгоджується з універсальними значеннями $s \approx 0,67-0,76$. Натомість значення критичного індекса «t» = 5,28 суттєво відрізняється від універсального значення, що можна пояснити особливостями взаємодії полімерної матриці з поліаміноареном, умовами формування нескінченного кластера провідності для композиту ПБМА–ПАН (Aksimentyeva O.I. 2021).

На основі експериментально визначених критичних параметрів можна стверджувати, що існує дуже вузька критична область, де виконується скейлінгове рівняння. Величина цього критичного проміжку залежить від типу та фазового складу полімерної матриці, а також електропровідності наповнювача (Aksimentyeva O.I. 2021).

Наступним кроком у наших дослідженнях був аналіз впливу вмісту компонентів на термодеформаційні властивості полімер-полімерних композитів ПАН та полімерної матриці ПБМА.

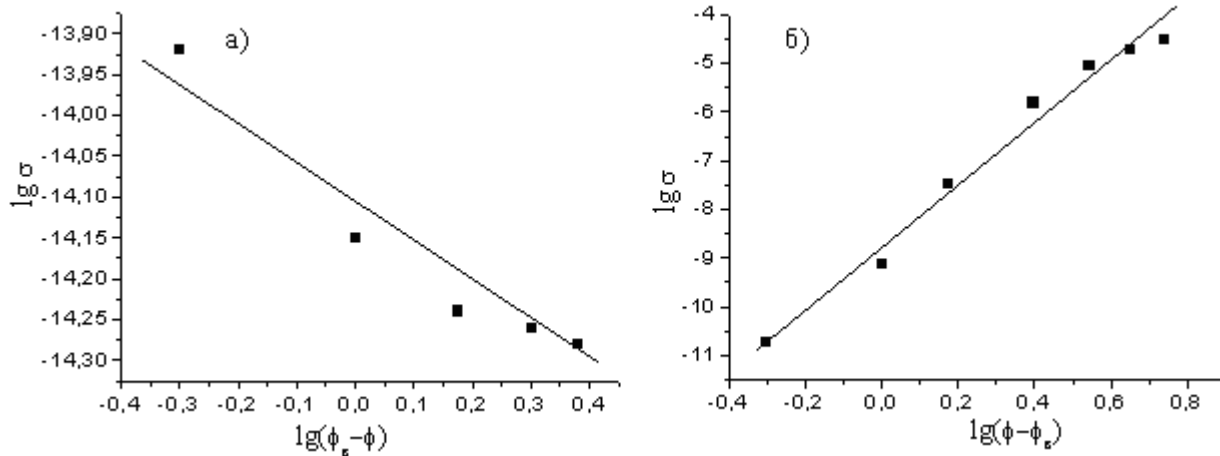


Рис. 2. Логарифмічна залежність питомої електропровідності від вмісту електропровідного наповнювача для композитів ПБМА–ПАН; (а) до досягнення порогу перколяції; (б) після досягнення порогу перколяції

На рис. 3 наведено залежності мікротвердості зразків (F) від навантаження (G) для різних співвідношень компонентів полімерних композитів. Як видно, залежність $F - f(G)$ виходить на ділянку «плато», де спостерігається гранична мікротвердість F_{∞} при певному навантаженні. (Мартинюк Г., 2020).

Аналіз одержаних результатів свідчить, що зростання вмісту наповнювача призводить і до зростання мікротвердості. Так, мікротвердість для чистого полімеру ПБМА становить $4,51 \cdot 10^9$ Н/м² (рис. 3, крива, 1). А введення наповнювача ПАН збільшує мікротвердість до $7,5 \cdot 10^9$ Н/м² за 15% вмісту струмопровідного полімеру. Введення полімерного наповнювача спричинює зростання мікротвердості, тим самим відіграючи роль підсилюючого компонента в композиті ПБМА–ПАН. Поєднання цих двох полімерів покращує механічні властивості композитів, можливо, внаслідок міжсегментальної взаємодії між наповнювачем і полімерною матрицею, що призводить до ущільнення композиту, збільшуючи його мікротвердість майже у 1,7 рази. (Мартинюк Г. 2020).

Для композитів ПБМА–ПАН було досліджено вплив природи і вмісту електропровідного полімерного наповнювача на термомеханічні властивості в умовах одноосного стиснення циліндричних зразків при одночасному нагріванні і дії навантаження. Були одержані термомеханічні криві у вигляді залеж-

ності відносної деформації від температури для композитів ПБМА–ПАН, які подані на рис. 4. (Українець А.М. 2009, Мартинюк Г. 2018). На цій основі розраховано модуль високоеластичності та молекулярну масу кінетичного сегмента (M_c) для ПБМА–ПАН.

Одержані криві мають вигляд, характерний для лінійних полімерів і за малого вмісту ПАН (2 %) подібні до чистого ПБМА (рис 3, крива 2). При вмісті ПАН 10% і 15% (рис 4., криві 5, 6) чітко виділяються три характерні ділянки для залежності $\varepsilon = f(T)$: область склоподібного, високоеластичного і в'язкотекучого стану. Температурний інтервалі 40–60°C відповідає структурному переходу композиту із склоподібного у високоеластичний стан. При $T > 80^\circ\text{C}$ – перехід композиту до в'язкотекучого стану. Варто зазначити, що для зразків, що містять 1% та 5% ПАН область високоеластичності не визначається. В таблиці 1 наведені основні характеристичні температури переходів для композитів ПБМА–ПАН.

Аналізуючи результати, подані в таблиці 1, можна відзначити про очевидний вплив поліаміліну на термомеханічні показники утворених композитів. Особливо це помітно для температури течіння, високоеластичної деформації і незначно для температури склування.

Порівнюючи результати, наведені в таблиці 1, слід відзначити, що підвищення вмісту струмопровідного наповнювача ПАН

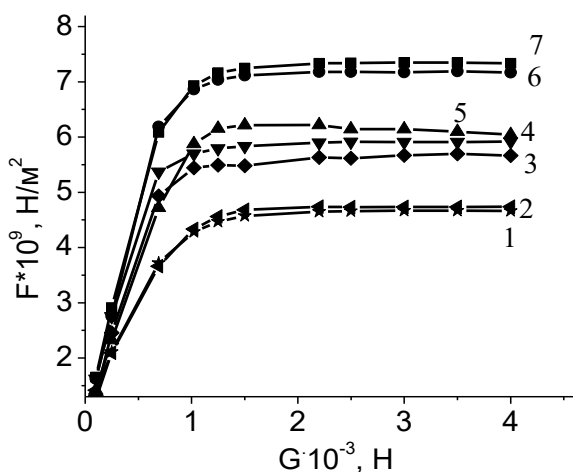


Рис. 3. Залежність мікротвердості від навантаження для композитів ПБМА–ПАН при різному вмісті полімерного наповнювача % мас.: 1–0; 2– 2; 3–3; 4–5; 5–7; 6–10; 7–15 (Мартинюк Г. 2020)

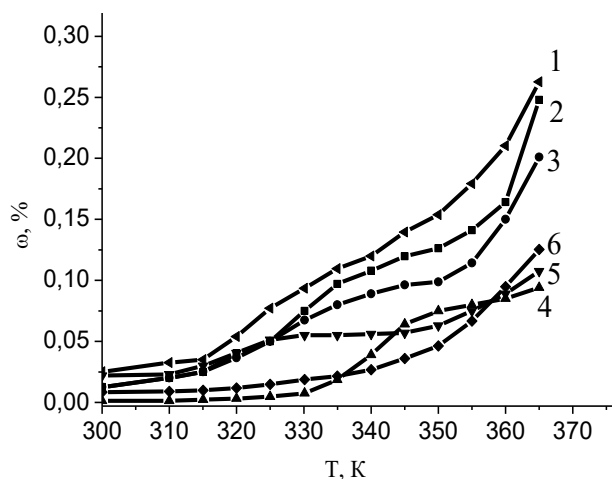


Рис. 4. Термомеханічні криві композитів ПБМА–ПАН за різного вмісту полімерного наповнювача % мас.: 1 – 0; 2 – 1; 3 – 5; 4 – 7; 5 – 10; 6– 15 (Українець А.М. 2009)

Таблиця 1
Основні характеристичні температури переходів для композитів ПБМА–ПАН

Вміст ПАН, %	$T_{\text{склув}},$ С	$T_{\text{теч}},$ С	$M_c,$ г/моль	$F_{\infty} \cdot 10^{-9},$ Н/м ²
0	44	46	–	4,51±0,10
5	42	45	–	5,53 ±0,10
7	39	87	–	6,23±0,10
8	41	85	510	–
10	45	80	360	7,22±0,10
15	46	85	310	7,52±0,10

більше 7%, призводить до збільшення модуля високоеластичності (мікротвердості) (F_{∞}) і зменшення молекулярної маси міжвузлового (кінетичного) сегмента. (M_c). Зниження параметра M_c свідчить про збільшення міжмолекулярних контактів, наслідком чого відбувається утворення більш щільної сітки композиту, вузлами якої є молекули наповнювача (Freund M.S. 2007). Створення такої сітки призводить до обмеження рухливості кінетичних сегментів полімерної матриці, і є фактором який зумовлює зростання температури течіння.

Отримані результати добре узгоджуються зі змінами електропровідності в заданому інтер-

валі концентрації (рис. 1) Показано, що при зростанні вмісту наповнювача до 10% спостерігається значне зростання провідності, що обумовлено значним покращенням контакту між частинками електропровідного наповнювача внаслідок ущільнення композиту. (Мартинюк Г. 2018).

На основі вивчення термодформаційних і електричних характеристик композитів ПБМА–ПАН встановлено, що між полімерним електропровідним наповнювачем ПАН і термопластичною діелектричною матрицею ПБМА існує полімер-полімерна взаємодія, яка призводить до збільшення міжмолекулярних зв'язків і відповідно ущільнення утворених композитів. А це в свою чергу зумовлює покращення їх механічних властивостей.

Для отриманих композитів ПБМА–ПАН зростання провідності добре узгоджується зі зміною мікротвердості та молекулярної маси кінетичного сегмента (M_c). Вказані закономірності добре корелюють з механічними, термомеханічними та електричними властивостями композитів на основі ПАН та ПБМА, що дає змогу розширити сферу використання таких композитів (Мартинюк Г. 2018).

ЛІТЕРАТУРА:

1. Li S., Lin M.M., Toprak M.S., Kim D.K., Muhammed M. Nanocomposites of polymer and inorganic nanoparticles for optical and magnetic applications. *Nano Reviews*. 2010. Vol. 1. P. 5214. DOI: 10.3402/nano.v1i0.5214.
2. Енциклопедія полімерів.: В 3 т.– М.: Рад. Енцикл., 1972–1977. Т. 1–3.
3. Аксіментьєва О.І. Електрохімічні методи синтезу та провідність спряжених полімерів. Л.: Світ, 1998. 153 с.
4. Аксіментьєва О.І., Українець А.М., Конопельник О.І., Євчук О.М. Спосіб одержання струмопровідних полімерних композитів. Патент № 53159 А (UA). Опубл.15.01.2003. Бюл. № 1.6 с.
5. Українець А.М., Мельник Г.М., Євчук О.М., Аксіментьєва О.І. Фізико-механічні властивості композитів полібутилметакрилату і поліаніліну. *Наукові записки Тернопільського національного педагогічного університету імені В. Гнатюка. Серія хімія*. 2009. № 15. С. 64–67.
6. Мартинюк Г., Аксіментьєва О. Вплив електропровідного полімерного наповнювача на термомеханічні властивості полімер-полімерних композитів. *Вісник Львівського університету. Серія хімічна*. 2018. Випуск 59(2). С. 355–362.
7. Аксіментьєва О.І., Конопельник О.І., Українець А.М., Гриців М.Я., Мартинюк Г.В. Анізотропія провідності та перколяційні явища в плівкових композитах спряжених поліаміноаренів з полівініловим спиртом. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2004. Т. 5(1). С. 142–146.
8. Закордонський В. П., Марковська Р. П., Українець А. М. Методичні вказівки до вивчення реології полімерів. Львів: ЛДУ. 1988. 16с.
9. Українець А.М., Аксіментьєва О.І., Мартинюк Г.В. [та ін.]. Термомеханічні і електричні властивості композитів спряжених поліаміноаренів з полівініловим спиртом. *Вопросы химии и химической технологи*. 2004. Т.3. С. 132–135.
10. Мартинюк Г.В. Вплив діелектричної полімерної матриці на властивості композитів з електропровідним полімерним наповнювачем. *East European Scientific Journal Wschodnioeuropejskie Czasopismo Naukowe*. 2015. № 3. С. 73–77.
11. Aksimentyeva O.I., Martyniuk G.V. Percolation phenomena in the composites with conducting polymer filler. *Physics and chemistry of solid state*. 2021. Vol. 22(4). P. 811–816. DOI: 10.15330/pcss.22.4.811-816.

12. Мартинюк Г., Аксментьєва О. Вплив електропровідного полімерного наповнювача на мікротвердість композитів з діелектричними полімерними матрицями. Праці Наукового товариства ім. Шевченка. Хім. науки. 2020. Т. LX. С. 14–21. DOI: <https://doi.org/10.37827/ntsh.chem.2020.60.014>
13. Freund M.S., Deore B.A. Self-doped conducting polymers. *Technology and Engineering*. 2007. 338 p.
14. Aksimentyeva O.I. Chapter 9. Synthesis and Physical–Chemical Properties of Composites of Conjugated Polyaminearenes with Dielectric Polymeric Matrixes / O. I. Aksimentyeva, O. I. Konopelnyk, G. V. Martyniuk, and others. eds.: O. V. Reshetnyak, G. E. Zaikov. *Computational and Experimental Analysis of Functional Materials*. – Toronto: Apple Academic Press. 2017. P. 331–370. ISBN: 978-1-771883-42-9.

REFERENCES:

1. Li S., Lin M.M., Toprak M.S., Kim D.K., Muhammed M. (2010). Nanocomposites of polymer and inorganic nanoparticles for optical and magnetic applications. *Nano Reviews*. Vol. 1. P. 5214. DOI: 10.3402/nano.v1i0.5214. [in English].
2. Entsyklopediia polimeriv (1972–1977): [Encyclopedia of polymers]. In 3 vols.– M.: Rad. Encycl. Vol. 1–3. [in Ukrainian].
3. Aksimentyeva O. I. (1998). *Elektrokhimichni metody syntezu ta providnist spriazhenykh polimeriv [Electrochemical methods of synthesis and conductivity of conjugated polymers]*. Lviv: Svit, 153 [in Ukrainian].
4. Aksimentyeva O.I., Ukrainets A.M., Konopelnyk O.I., Yevchuk O.M. (2003). Sposib oderzhannia strumoprovodnykh polimernykh kompozytiv. [The method of obtaining conductive polymer composites]. Patent № 53159 A (UA). Opubl.15.01.2003. Biul. № 1. 6 s. [in Ukrainian].
5. Ukrainets A.M., Melnyk H.M., Yevchuk O.M., Aksimentyeva O.I. (2009). Fyzyko-mekhanichni vlastyvoli kompozytiv polibutylmetakrylatu i polianilinu [Physico-mechanical properties of polybutyl methacrylate and polyaniline composites]. *Naukovi zapysky Ternopil'skoho natsionalnoho pedahohichnoho universytetu imeni V. Hnatiuka. Seriiia khimiia. – Scientific notes of Ternopil National Pedagogical University named after V. Hnatiuk. Chemistry series, 15, 64–67* [in Ukrainian].
6. Martyniuk H., Aksimentyeva O. (2018). Vplyv elektroprovodnoho polimernoho napovniuvacha na termomekhanichni vlastyvoli polimer-polimernykh kompozytiv [Influence of the conductive polymer filler on thermomechanical properties of the polymer-polymer composites]. *Visnyk Lviv u-tu. Ser khimichna. – Bulletin of Lviv University. Chemistry series, 59(2), P. 355 3622* [in Ukrainian].
7. Aksimentyeva O. I., Konopelnyk O.I, Ukrainets A.M., Hrytsiv M.Ia. Martyniuk H. (2004). Anizotropiia providnosti ta perkoliatsiini yavyshecha v plivkovykh kompozytakh spriazhenykh poliaminoareniv z polivinilovym spyrtom [Conduction anisotropy and percolation phenomena in film composites of conjugated polyaminoarenes with polyvinyl alcohol]. *Fizyka i khimiia tverdogo tila – Solid state physics and chemistry, 5(1), 142 – 146*. [in Ukrainian].
8. Zakordonskyi V. P., Markovska R. P., Ukrainets A. M. (1988). Metodychni vkazivky do vyvchennia reolohii polimeriv. [Methodical instructions for studying the rheology of polymers]. Lviv: LDU, 16 [in Ukrainian].
9. Ukrainets A.M., Aksimentyeva O.I, Martyniuk H.V. [ta in.] (2004). Termomekhanichni i elektrychni vlastyvoli kompozytiv spriazhenykh poliaminoareniv z polivinilovym spyrtom [Thermomechanical and electrical properties of composites of conjugated polyaminoarenes with polyvinyl alcohol]. *Voprosy khymyy u khymycheskoi tekhnolohy – Questions of chemistry and chemical technology, 3, 132–135*. [in Ukrainian].
10. Martyniuk H.V. (2015). Vplyv dielektrychnoi polimernoi matrytsi na vlastyvoli kompozytiv z elektroprovodnym polimernym napovniuvachem. *East European Scientific Journal Wschodnioeuropejskie Czasopismo Naukowe. № 3. P. 73–77*. [in Ukrainian].
11. Aksimentyeva O.I., Martyniuk G.V. (2021). Percolation phenomena in the composites with conducting polymer filler. *Physics and chemistry of solid state*. Vol. 22. No. 4. P. 811–816. DOI: 10.15330/pcss.22.4.811-816. [in English].
12. Martyniuk Galyna, Aksimentyeva Olena (2020). Vplyv elektroprovodnoho polimernoho napovnyuvacha na mikrotverdist kompozytiv z dielektrychnymy polimernymy matrycyamy.[Influence of the conductive polymer filler on thermomechanical properties of the polymer-polymer composites]. *Praci NTSh. Xim. nauky. T. LX, 14–21* [in Ukrainian].
13. Freund M.S., Deore B.A (2007). Self-doped conducting polymers. *Technology and Engineering*. 338 p. [in English].
14. Aksimentyeva O.I. Chapter 9. Synthesis and Physical–Chemical Properties of Composites of Conjugated Polyaminearenes with Dielectric Polymeric Matrixes / O. I. Aksimentyeva, O. I. Konopelnyk, G. V. Martyniuk, and others. eds.: O. V. Reshetnyak, G. E. Zaikov. *Computational and Experimental Analysis of Functional Materials*. – Toronto: Apple Academic Press. 2017. P. 331–370. ISBN: 978-1-771883-42-9. [in English].