

© 1990 г. А. А. Чуйко, В. М. Огенько, Л. Н. Ганюк,  
Л. В. Дубровина

## О ВЗАИМОСВЯЗИ МЕЖДУ КОНФОРМАЦИЕЙ МАКРОМОЛЕКУЛ ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЬАДИПИНАТА И ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬЮ ЕГО СМЕСЕЙ С ГРАФИТОМ

Проведено исследование конформационного состава макромолекул полимера в смеси полиэтиленгликольадипинат — графит в широком диапазоне температур и составов. Конформационный анализ на уровне локальных конформаций мономерного звена макромолекулы осуществляли методом ИК-спектроскопии. Показано, что увеличение содержания *транс*-конформеров гликольного участка мономерного звена макромолекулы полиэтиленгликольадипината ( $\alpha$ -модификация) повышает удельное сопротивление его смеси с графитом.

Электропроводность большинства используемых на практике полимерных композиций обусловлена использованием дисперсных токопроводящих наполнителей. Исследованию влияния твердой фазы на структуру и свойства полимеров, в том числе и кристаллических, посвящено большое число публикаций [1—3]. Тщательно изучают зависимость электропроводности наполненных полимерных композиций от типа полимера и наполнителя, их концентрации, способа получения и переработки [4—6].

Цель настоящей работы — установление взаимосвязи между конформацией макромолекул полимерного связующего в композиции, содержащей электропроводящий наполнитель, и ее удельным сопротивлением.

Объектами исследования служили полиэтиленгликольадипинат (ПЭГА) квалификации ч.д.а. (для хроматографии, ТУ 6-09-4544-77) и скрытокристаллический графит С-1, высушенный при 105° в течение 7 ч. Композиции готовили растиранием ПЭГА с графитом в агатовой ступке до получения однородного порошка, плавил при 100° 1 ч и охлаждали в течение 5 ч при определенной температуре.

Удельное сопротивление образцов измеряли с помощью цифрового омметра Щ-34 с использованием индий-галлиевых электродов. В качестве образцов для этого использовали цилиндры диаметром 5 и высотой 10 мм.

ИК-спектроскопические исследования пленок композиций, приготовленных на пластинках NaCl, проводили на спектрофотометре UR-20. Регистрацию ИК-спектров и измерение удельного сопротивления осуществляли при комнатной температуре.

Известно [7], что ПЭГА диморфен и может кристаллизоваться в  $\alpha$ -модификации (устойчива при температуре выше 40°) и  $\beta$ - (устойчива при температуре ниже 20°). В интервале температур 20—40° обе модификации сосуществуют.  $\alpha$ -Модификация образует игольчатые  $\beta$ -градиальные сферолиты, а их смесь — кольцевые. Полиморфизм ПЭГА носит конформационный характер. Кислотный фрагмент мономерного звена макромолекулы ПЭГА в обеих модификациях имеет вид плоского *транс*-зигзага. В гликольном участке  $\beta$ -форма имеет свернутую *гош*-, а  $\alpha$ -модификация — плоскую *транс*-конформацию. Для конформационного анализа ПЭГА использовали полосы поглощения кристаллической фазы в ИК-спектрах при 793, 985 см<sup>-1</sup> (*транс*-конформер) и 860, 942 и 961 см<sup>-1</sup> (*гош*-конформер), внутренним стандартом при количественных расчетах служил дублет 1463/1468 см<sup>-1</sup> [8, 9].

Анализ ИК-спектров смесей ПЭГА с графитом, сформированных при 17, 32 и 42°, показал, что в высокотемпературных образцах присутствуют полосы поглощения, характерные только для *транс*-конформера. *Гош*-конформер при этом остается в аморфной фазе — в ИК-спектре исчезает

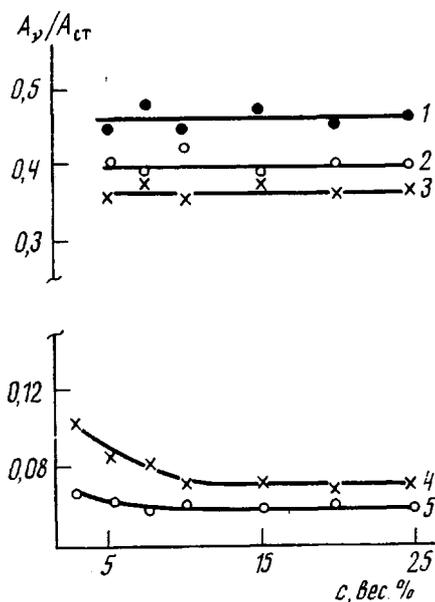


Рис. 1

Рис. 1. Концентрационная зависимость оптической плотности полос 985 (1—3) и 942 см<sup>-1</sup> (4, 5) от концентрации графита *c* в ПЭГА для образцов, сформированных при 42° (1), 32° (2, 5) и 17° (3, 4)

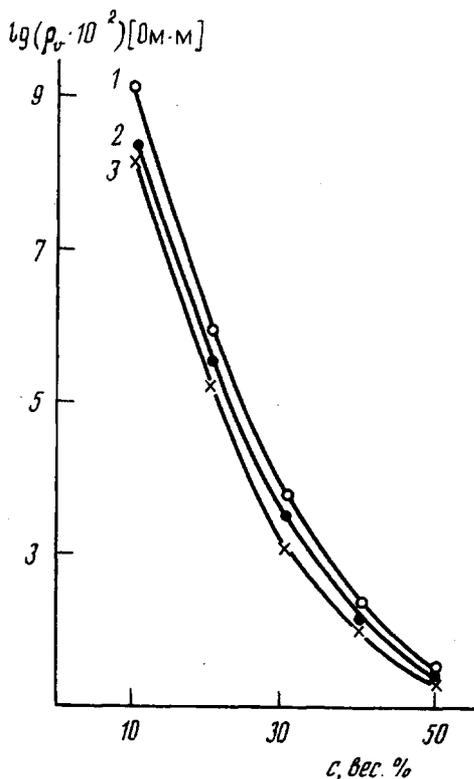


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость удельного сопротивления смесей ПЭГА с графитом от концентрации графита *c* для образцов, сформированных при 42° (1), 32° (2) и 17° (3)

полоса поглощения при 860 см<sup>-1</sup> и вместо дублета 942—961 см<sup>-1</sup> появляется полоса при 955 см<sup>-1</sup>. Образцы, закристаллизованные при 17 и 32°, содержат смесь *транс*- и *гош*-конформеров. Присутствие  $\alpha$ -модификации в низкотемпературных образцах обусловлено, по-видимому, тем, что она успевает образоваться в температурном диапазоне ее существования при охлаждении композиции до заданной температуры.

На рис. 1 представлена зависимость оптической плотности полос поглощения при 942 и 985 см<sup>-1</sup> от концентрации графита. Видно, что введение в ПЭГА более 7 вес. % графита не изменяет конформационный состав макромолекул во всем исследованном диапазоне концентраций. ПЭГА является полярным полимером, и графит не обладает сродством к этому соединению. ИК-спектры расплавов чистого и наполненного графитом ПЭГА свидетельствуют о том, что введение наполнителя не вызывает изменения существующих в системе межмолекулярных связей, поэтому его влияние на структуру закристаллизованного полимера несущественно. Изменение конформационного состава макромолекул ПЭГА определяется температурным режимом формирования смеси: максимальное содержание *транс*-конформера достигается в образцах, закристаллизованных при 42°, т. е. в области существования  $\alpha$ -модификаций. При 17° доля *транс*-конформера минимальна. Образцы, закристаллизованные при 32°, занимают промежуточное положение.

Из приведенных на рис. 2 концентрационных зависимостей удельного сопротивления смесей ПЭГА — графит, сформированных при разных

### Изменение удельного сопротивления смесей ПЭГА с графитом

Содержание графита в смеси с ПЭГА, %	Удельное сопротивление $\rho_v$ (Ом·м) образцов, приготовленных при температуре, °С	
	42	17
20	$5,9 \cdot 10^3 / 4,3 \cdot 10^3$	$1,7 \cdot 10^3 / 1,5 \cdot 10^3$
30	$6,2 \cdot 10^3 / 2,9 \cdot 10^3$	$1,1 \cdot 10^3 / 8,9$
40	$2,1 / 1,0$	$0,9 / 0,8$

*Примечание.* В числителе даны значения для исходных образцов, в знаменателе — для образцов после выдержки в течение 10 сут при 17°.

температурах, следует, что повышение температуры кристаллизации образцов увеличивает их удельное сопротивление. Следовательно, рост доли *транс*-конформера в ПЭГА понижает электропроводность композиции.

С повышением содержания графита  $\rho_v$  смесей падает и по мере приближения концентрации наполнителя к критической (~50 вес.%) различия в электропроводности образцов нивелируются. Это обусловлено, по-видимому, тем, что при достижении наполнителем критической концентрации электропроводность материала определяется контактами между частицами графита.

Выдержка образцов при 17°, т. е. в области существования  $\beta$ -модификации, приводит к уменьшению удельного сопротивления смесей ПЭГА — графит (таблица). В ИК-спектрах при этом наблюдается уменьшение интенсивности полос *транс*-конформера. Как видно из таблицы, изменение электропроводности минимально в образцах, полученных при 17°, где доля *транс*-конформера невелика. Полиморфные переходы в чистом ПЭГА [7] происходят без изменения внешнего вида сферолитов. В то же время графит не обладает способностью к структурированию и распределяется по объему композиций равномерно [6]. Следовательно, можно предположить, что изменение удельного сопротивления образцов при изменении температуры связано с конформационными переходами в макромолекулах ПЭГА.

Таким образом, в результате проведенных исследований было установлено, что удельное сопротивление ПЭГА, наполненного графитом, зависит от конформации его молекул. При увеличении концентрации графита относительная доля кристаллических областей в ПЭГА уменьшается незначительно [10], однако электропроводность композиций при высоком содержании наполнителя определяется контактами графитовых частиц, поэтому максимальное влияние конформации макромолекул полимера проявляется в докритической области содержания графита. Изменяя температуру, т. е. конформационный состав макромолекул ПЭГА, можно направленно влиять на электропроводность композиций на его основе.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Липатов Ю. С. Физическая химия наполненных полимеров. М., 1977. С. 304.
2. Соломко В. П. Наполненные кристаллизующиеся полимеры. Киев, 1980. С. 264.
3. Липатов Ю. С. Коллоидная химия полимеров. Киев, 1984. С. 344.
4. Электрические свойства полимеров / Под ред. Сажина Б. И. Л., 1986. С. 224.
5. Гуль В. Е., Шенфиль Л. Э. Электропроводящие полимерные композиции. М., 1984. С. 240.
6. Василенок Ю. И. Предупреждение статической электризации полимеров. Л., 1981. С. 208.
7. Тейтельбаум Б. Я., Палихов Н. А., Маклаков Л. И., Аношина Н. П., Муртазина И. О., Коваленко В. И. // Высокомолек. соед. А. 1967. Т. 9. № 8. С. 1672.
8. Грибов Л. А. Теория инфракрасных спектров полимеров. М., 1977. С. 240.
9. Липатов Ю. С., Семенович Г. М., Дубровина Л. В. // Докл. АН УССР. В. 1981. № 12. С. 42.
10. Привалко В. П., Липатов Ю. С., Керча Ю. Ю. // Высокомолек. соед. А. 1970. Т. 12. № 6. С. 1340.

Институт химии поверхности  
АН УССР

Поступила в редакцию  
14.03.90