

© 1990 г. М. А. Москвина, А. В. Волков, В. Д. Занегин,  
А. Л. Волынский, Н. Ф. Бакеев

ПОЛУЧЕНИЕ И СТРУКТУРА ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИХ  
КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРОВ,  
ОРИЕНТИРОВАННЫХ В ЖИДКИХ СРЕДАХ,  
И СУЛЬФИДА МЕДИ

Получены электропроводящие композиции на основе полимеров, ориентированных в жидкких средах (ПП, ПЭВП, ПА-6) и сульфида меди путем осаждения низкомолекулярного вещества непосредственно в пористой структуре ориентированной полимерной матрицы с использованием противоточной диффузии растворов реагирующих компонентов — сульфата меди и сульфида натрия. Переход изолятор — проводник для всех полимерных композиций происходит в области составов 10—20 об.% CuS. Минимальное удельное сопротивление составляет 1—10 Ом·м при содержании CuS 20—40 об.%. Методами электронной микроскопии и рентгеновского рассеяния показано, что CuS в порах полимера образует непрерывную кристаллическую фазу с некоторой ориентацией относительно оси вытяжки образца.

Проведение химических реакций в структурированных полимерных системах представляет большой интерес как с научной точки зрения в связи с изучением влияния особенностей высокодисперсного состояния на физико-химические свойства таких систем, так и с практической — в плане получения наполненных композиций с целевыми свойствами [1]. Поэтому является перспективным проведение реакций в стеклообразных и аморфно-кристаллических полимерных матрицах, в которых путем предварительного деформирования в жидкких средах (адсорбционно-активных (AAC) и пластифицирующих) удается реализовать фибрillярно-диспергированную структуру, характеризуемую высокоразвитой поверхностью (до 100 м<sup>2</sup>/г) и обладающую системой узких (1—10 нм) сообщающихся пор, ориентированных относительно оси растяжения образца [2].

Как известно, получение систем полимер — низкомолекулярное вещество возможно путем вытяжки полимеров в жидккой среде, содержащей растворенную добавку [2]. При этом удается полностью обойти проблему термодинамической несовместимости компонентов. Однако такой способ введения наполнителя может иметь существенные ограничения применительно к созданию композиций, содержащих нерастворимые добавки (например, металлы, окислы), а также для получения высоконаполненных систем с малорасторимым компонентом (сульфиды металлов). Этого недостатка лишен метод противоточной диффузии, подробно рассмотренный в работе [3] и основанный на проведении химических реакций между низкомолекулярными веществами непосредственно внутри полимерных матриц.

В настоящей работе были исследованы высоконаполненные полимерные композиции, полученные путем реакции осаждения сульфида меди, обладающего электропроводящими свойствами (удельное сопротивление  $\rho_y \sim 10^{-4} - 10^{-5}$  Ом·м [4]), в пористой структуре полимерных матриц (ПА-6, ПП, ПЭВП), деформированных в жидккой среде.

Использовали промышленные цепочки неориентированных полимеров — ПА-6, ПЭВП, неотожженного и отожженного ПП толщиной 100, 75 и 100 мкм соответственно. В качестве жидкких сред использовали AAC пропанол для ПП и диоксан для ПА-6, а также пластифицирующую среду гептан для ПЭВП. Степень вытяжки полимерных матриц составляла 80% в случае ПА-6, 200% ПЭВП и ПП, что соответствовало максимальной пористости образцов [5, 6]. Осаждение в структуре полимера осуществляли путем противоточной диффузии водных растворов сульфата меди и сульфида натрия, используя не высушенную после вытяжки в жидккой

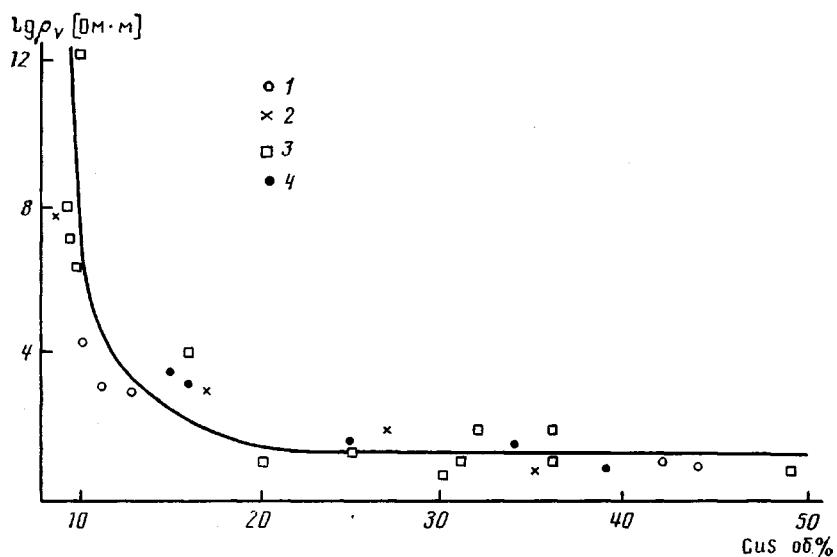


Рис. 1. Зависимость удельного сопротивления полимерных композиций на основе ПА-6 (1), ПЭВП (2), неотожженного (3) и отожженного ПП (4) от объемного содержания CuS.

среде пористую полимерную матрицу в качестве мембранны. В результате осаждения CuS полимерные пленки приобретали темный цвет. Сопротивление полученных образцов измеряли цифровым вольтметром (при постоянном напряжении 10 В), поджимая пленки между двумя металлическими электродами с помощью пресса. Удельное сопротивление рассчитывали по формуле:  $\rho_v = RS/l$ , где  $R$  — сопротивление образца,  $S$  — площадь контакта пленки и электрода,  $l$  — толщина пленки. Точность определения  $\rho_v$  составляла  $\sim 50\text{--}60\%$ .

Рентгеноструктурные исследования проводили на дифрактометре URD-6, излучение  $\text{Cu}K_{\alpha}$  ( $\lambda = 0,154$  нм), фильтрированное Ni. Съемку осуществляли на пропускание. Размеры кристаллитов CuS в порах полимера определяли по формуле Шеррера  $B = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}$  где  $B$  — размер кристаллита вдоль нормали к соответствующей кристаллографической плоскости,  $\lambda$  — длина волны,  $\beta$  — ширина рефлекса (в радианах) на половине высоты при  $2\theta = 47,92^\circ$ ,  $K$  — коэффициент формы кристаллита, равный  $\sim 0,9$ .

Электронно-микроскопические снимки получали на сканирующем электронном микроскопе «Hitachi S-520». Образцы готовили методом хрупкого скола параллельно оси растяжения.

Механические испытания полимерных образцов проводили на автоматическом динамометре «Instron-1100» в режиме одноосного растяжения со скоростью 5 мм/мин. Образцы готовили в виде лопаток с размерами рабочей части  $2,5 \times 5$  мм.

Выделение твердой фазы в полимере происходит в результате взаимодействия растворенных низкомолекулярных компонентов ( $\text{CuSO}_4$  и  $\text{Na}_2\text{S}$ ). Регулируя скорость диффузионных потоков низкомолекулярных веществ с одной и с другой стороны мембранны путем подбора концентраций реагентов, можно добиться осаждения целевой добавки непосредственно в объеме полимерной матрицы. В предварительных опытах было показано, что при прочих равных условиях (толщина образца, температура) количество захваченного матрицей CuS определяется концентрацией растворов реагентов и временем осаждения. Варьируя время осаждения в интервале от нескольких часов до нескольких суток, а концентрацию реагентов — от  $10^{-1}$  до  $10^{-3}$  моль/л, можно получить композиции с различным содержанием CuS от нескольких объемных процентов до 30—40 об. %.

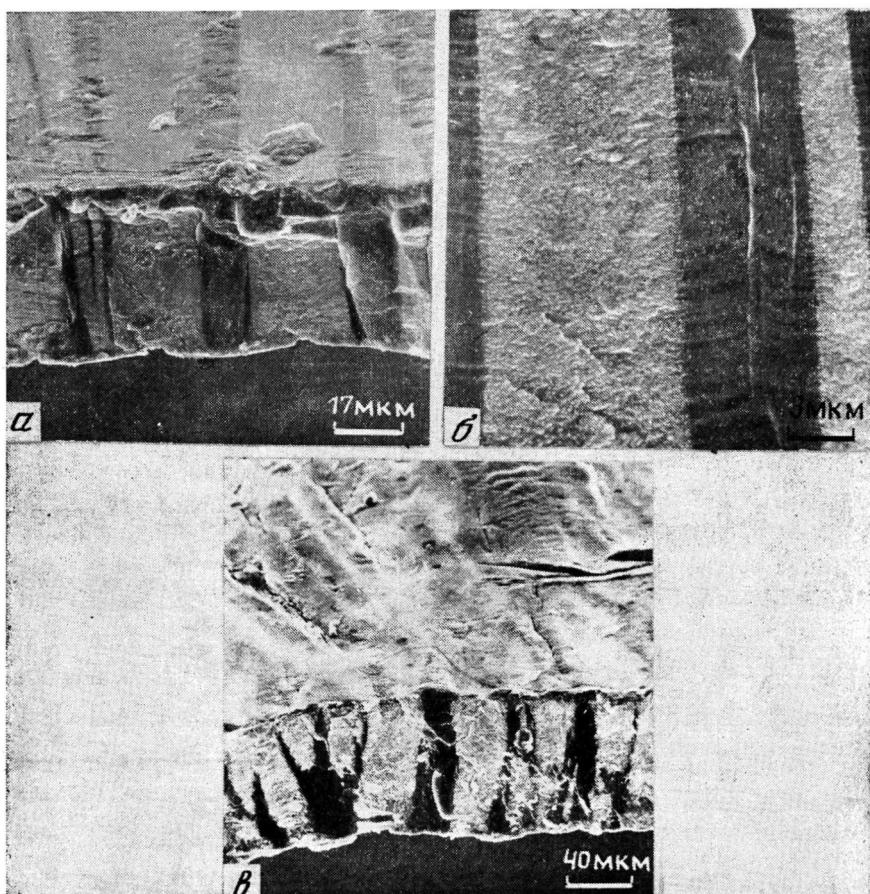


Рис. 2. Электронно-микроскопические снимки наполненных матриц ПА-6 (а, б) при разном увеличении и неотожженного ПП (в). Скол перпендикулярен оси вытяжки образца

На рис. 1 приведена зависимость удельного сопротивления композиций от концентрации CuS. Как видно, для всех исследованных систем характерен эффект перколяции — резкое падение  $\rho_U$  в довольно узком интервале концентраций наполнителя — в области 10—20 об. %. Удельное сопротивление композиций с содержанием CuS > 20 об. % независимо от природы полимерной матрицы составляет  $\sim 10-10^2$  Ом·м, что на 12—14 порядков меньше соответствующих значений  $\rho_U$  для исходных полимеров ( $\rho_U$  сульфида меди, полученного нами при взаимодействии растворов CuSO<sub>4</sub> и Na<sub>2</sub>S, равно  $\sim 1$  Ом·м). Надо отметить, что минимальное заполнение ПП сульфидом меди (20 об. %), достаточное для обеспечения величины  $\rho_U$  в области плато (рис. 1), достигается в течение  $\sim 5$  ч противоточной диффузии растворов CuSO<sub>4</sub> (0,02 моль/л) и Na<sub>2</sub>S (0,04 моль/л). Таким образом, в отличие от наполненных систем, полученных традиционным способом [7, 8] (смешение компонент при различных условиях), предварительно структурированные полимерные матрицы практически не влияют на положение перколяционного порога и характер зависимости  $\rho_U$  от состава композиции, что позволяет рассматривать их как инертную пористую среду.

Рассмотрим структурные особенности полученных полимерных систем, наполненных CuS. На рис. 2 приведены электронно-микроскопические снимки для композиций, содержащих 20—40 об. % CuS.

На микрофотографии наполненного ПА-б (рис. 2, а) можно видеть чередующиеся полосы светлого и темного материала, соответствующие микротрецинам, заполненным CuS, и областям полимера без наполнителя. При большем увеличении (рис. 2, б) хорошо видна зернистая структура участков полимера, содержащих поликристаллическую фазу CuS (светлые области). Следовательно, CuS в процессе осаждения из раствора может полностью заполнять взаимопроникающие поры в микротрецинах полимерной матрицы, образуя кристаллическую фазу вдоль всего поперечного сечения образца. Аналогичная картина характерна для структуры наполненного неотожженного ПП (рис. 2, в), предварительно ориентированного в жидкой среде.

При небольшом содержании CuS в полимере ( $\sim 10$  об. %) картину, представленную на рис. 2, наблюдать не удается, так как количества наполнителя, по-видимому, недостаточно для образования протяженных проводящих каналов вдоль всего поперечного сечения полимерной матрицы.

В случае отожженного ПП, в котором деформация в ААС, в отличие от ПА-б и неотожженного ПП, происходит по иному механизму [9], ориентированный полимер представляет собой однородный мелкопористый материал. Поэтому при введении в такую полимерную матрицу наполнителя увидеть отдельные области, заполненные CuS, не удается, т. е. наполненный полимер достаточно однороден по сечению. Учитывая сравнительно низкие значения  $\rho_v$  для композиции отожженный ПП — CuS, можно заключить, что и в этом случае CuS полностью заполняет микропоры полимеры, реализуя таким образом непрерывную токопроводящую среду.

В исследованных системах выделение твердой фазы CuS в результате реакции осаждения происходит в микротрецинах (крайзах) полимера, состоящих из системы ориентированных фибрill, разделенных микропустотами. Можно полагать, что выделяемый в процессе реакции низкомолекулярный компонент определенным образом ориентирован относительно оси вытяжки образца, т. е. процесс кристаллизации CuS предопределяется структурой крейзованной полимерной матрицы. Ранее было показано [2], что как органические, так и неорганические низкомолекулярные вещества, введенные в растворенном либо в расплавленном состоянии в пористую структуру ориентированных полимеров, способны кристаллизоваться с образованием высокоупорядоченных текстур.

В наших системах наблюдается лишь слабая ориентация CuS, осаждаемого из раствора в процессе химической реакции в порах полимера. Это следует из анализа дифрактограмм систем полимерная матрица (ПП ПЭВП) — CuS (по фоторентгенограммам выявить ориентацию CuS не удается). Интенсивность рассеяния при  $2\theta = 47,92^\circ$ , в меньшей степени при  $2\theta = 31,76^\circ$  и  $32,84^\circ$ , неодинакова для двух взаимно перпендикулярных положений образца (ось вытяжки образца параллельна или перпендикулярна гониометрической оси дифрактометра). На рис. 3 приведена типичная дифрактограмма для системы ПЭВП — CuS в области углов рассеяния  $2\theta = 47—48^\circ$ , согласно которой отношение интенсивностей излучения (определенное по площадям под соответствующими кривыми) для двух взаимоперпендикулярных направлений образца составляет  $\sim 70\%$ . Поперечный размер кристаллитов CuS, лимитируемый диаметром пор полимерной матрицы, равен  $\sim 6$  нм (расчет по дифрактограмме 1), размер в направлении оси вытяжки —  $\sim 10$  нм (согласно дифрактограмме 2). Аналогичные размеры кристаллитов CuS (соответственно 7 и 9 нм) получены для матрицы неотожженного ПП.

При малом содержании CuS в порах полимера ( $\sim 9$  об. %) ориентацию кристаллитов наполнителя не наблюдали. Этот факт согласуется с полученными ранее результатами [10] для систем крейзована полимерная матрица — органическое низкомолекулярное соединение (жирная кис-

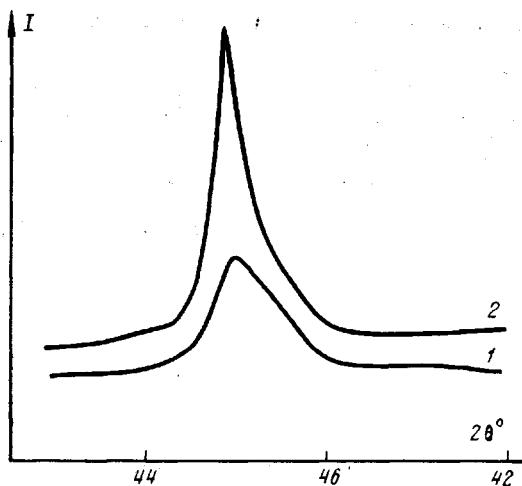


Рис. 3

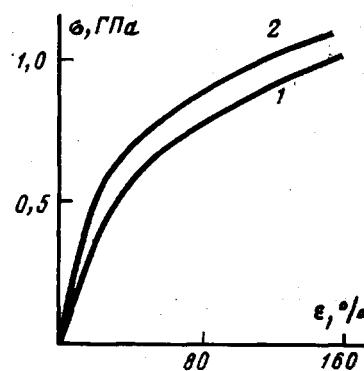


Рис. 4

Рис. 3. Дифрактограмма ПЭВП, содержащего CuS. Ось вытяжки параллельна (1) и перпендикулярна (2) направлению регистрации рентгеновского рассеяния.

Рис. 4. Кривые растяжения на воздухе неотожженного ПП, предварительно ориентированного в пропаноле (1), и неотожженного ПП, наполненного CuS (2). Содержание CuS 25 об. %. Степень предварительной деформации образцов 200%

лота, спирт), для которых имела место зависимость степени ориентации низкомолекулярного вещества от его содержания в полимере.

Как известно, введение наполнителя в полимерные матрицы может приводить к существенным изменениям их механических свойств, зависящих от природы компонентов, их взаимодействия, размера и формы частиц наполнителя, а также от его распределения и содержания в полимере [11]. В настоящей работе была проведена оценка механических свойств композиций, в которых наполнитель — кристаллиты CuS, заполняющие микропоры полимерной матрицы, разделены фибрillами полимера размером  $\sim 10$  нм [2]. Так, при испытаниях на воздухе пленок ПП, содержащих 20–30 об. % CuS ( $\rho_v \sim 10^1 - 10^2$  Ом·м), было показано, что начальный модуль упругости при деформации вдоль оси предварительной ориентации возрастает в 1,5–2 раза, а предел прочности и относительное удлинение при разрыве практически не меняются по сравнению с соответствующими величинами для ненаполненного крейзованного полимера той же степени вытяжки (рис. 4). Следовательно, наполнение сульфидом меди полимерных матриц, обладающих специфической фибрillлярно-диспергированной структурой, не приводит к ухудшению их механических характеристик.

Таким образом, осаждение сульфида меди непосредственно в пористой структуре ориентированных полимерных матриц позволяет получить достаточно прочные полимерные композиции с электропроводящей непрерывной кристаллической фазой низкомолекулярного компонента, обладающего некоторой степенью ориентации относительно оси вытяжки полимера.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Calvert P., Mann St. // J. Mater. Sci. 1988. V. 23. P. 3801.
2. Волынский А. Л., Бакеев Н. Ф. Высокодисперсное ориентированное состояние полимеров. М., 1984. 192 с.
3. Гениш Г. Выращивание кристаллов в гелях. М., 1973. 112 с.
4. Физико-химические свойства полупроводниковых веществ. Справочник. М., 1979.
5. Уколова Е. И. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ, 1989.
6. Шматок Е. А., Козлова О. В., Ярышева Л. М., Волынский А. Л., Бакеев Н. Ф. // Докл. АН СССР. 1988. Т. 302. № 6. С. 1428.

7. Гуль В. Е., Шенфиль Л. З. Электропроводящие полимерные композиции. М., 1984. 240 с.
8. Carmona F. // Physica. A. 1989. V. 157. № 1. P. 461.
9. Волынский А. Л., Уколова Е. И., Шматок Е. А., Аржакова О. В., Ярышева Л. М., Луковкин Г. М., Бакеев Н. Ф. // Докл. АН СССР. 1990. Т. 310. № 2. С. 380.
10. Москвина М. А., Волков А. В., Гроговская Т. Е., Волынский А. Л., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 11. С. 2369.
11. Липатов Ю. С. Физическая химия наполненных полимеров. М., 1977. 304 с.

Московский государственный  
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию  
17.04.90

УДК 541.64 : 536.7

© 1990 г. М. Е. Соловьев, А. Р. Басаев, А. Н. Привалов,  
Г. В. Королев, Л. И. Махонина, Н. А. Буданов,  
Ю. Е. Шапиро

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ УЗЛОВ ФИЗИЧЕСКОЙ СЕТКИ СПИТАХ АКРИЛОВЫХ СОПОЛИМЕРОВ

На основании теоретических и экспериментальных данных проведена оценка термодинамических параметров узлов физической сетки (энергии и энтропии) спицового сополимера нонилакрилата и акриловой кислоты. При увеличении концентрации акриловой кислоты в сополимере растет микроблоочность сополимера и появляются высокоэнергетические узлы со степенью блочности больше двух. Отмечено явление «замораживания» физических узлов, вызванное наложением химической сетки. Оценена зависимость прочности сополимера при одностороннем растяжении от параметров структуры сетки.

Сетчатые эластомеры, имеющие помимо химических углерод-углеродных связей физическую сетку, образованную локальными межмолекулярными взаимодействиями, обладают рядом особенностей механических свойств [1] и набухания [2]. Создание сетки физических связей может быть осуществлено введением в состав сополимера групп, способных к образованию сильных межмолекулярных связей типа водородных. Ранее [3] были исследованы термодинамические параметры физической сетки линейных сополимеров нонилакрилата (НА) с акриламидом. Поскольку в отсутствие химической сетки полимеры не обладают равновесной упругостью, для определения концентрации узлов в этой работе был предложен специальный метод, основанный на анализе кривых стационарной ползучести полимера в условиях обратимого разрушения межмолекулярных связей.

Цель настоящей работы — экспериментальное исследование физической сетки спицового сополимера нонилакрилата с акриловой кислотой (АК).

Возможность создания физических узлов определяется способностью звеньев АК к образованию сильных водородных связей (с энергией ~50 кДж/моль). Сополимеры НА и АК с содержанием АК 0; 5; 6,15; 8,48 и 10,1 вес.% получали по ранее разработанной методике [4, 5].

Исследованные сополимеры имеют  $\bar{M}_n \approx 5,5 \cdot 10^5$  и  $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 3,5$ .

Для получения химической сетки сополимеры подвергали  $\gamma$ -облучению ( $^{60}\text{Co}$ ) с дозой 2; 3,3; 5; 6 и 8 Мрад. Образцы в форме колец прямоугольного сечения испытывали на растяжение с постоянной скоростью  $10^{-4} \text{ с}^{-1}$  на малоинерционном динамометре. На основании предварительных результатов исследования релаксационных свойств эластомеров, не подвергнутых облучению, установлено, что данная скорость деформации