

УДК 541.64.539.3:537.3

МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ СМЕСЕЙ НА ОСНОВЕ ПОЛИАНИЛИНА И ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ ПОРИСТЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТРИЦ¹

© 1997 г. С. А. Сайфуллина, Л. М. Ярышева, А. Л. Волынский, Н. Ф. Бакеев

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова. Химический факультет
119899 Москва, Воробьевы горы

Поступила в редакцию 09.04.96 г.

Принята в печать 09.07.96 г.

Исследованы механические свойства и электропроводность полимерных смесей, полученных путем синтеза полианилина в высокодисперсных пористых матрицах из ПЭТФ и ПЭ, деформированных в физически активных жидких средах по механизму крейзинга. Электропроводность смесей сопоставима с электропроводностью полианилина, тогда как механические свойства смесей в основном определяются свойствами полимерных матриц. Для электропроводности и механических свойств полимерных смесей характерна анизотропия, которая определяется главным образом анизотропной структурой пористых матриц.

ВВЕДЕНИЕ

Крейзинг полимера в физически активных жидких средах позволяет перевести полимер в высокодисперсное ориентированное состояние и является универсальным способом создания пористости в полимерах [1]. Ранее был предложен подход к созданию полимерных смесей путем полимеризации мономеров в пористых матрицах на основе крейзованных полимеров и описаны структура и механические свойства таких смесей [2].

Этот же подход был использован для создания электропроводящих смесей полимеров [3, 4]. Были получены смеси полиацетилена с ПЭ [3], деформированным по механизму делокализованного крейзинга [5], и смеси полианилина с ПЭ и ПЭТФ [4], деформированными соответственно по механизмам делокализованного и классического крейзинга [1, 5]. Использование матриц, пористая структура которых отличалась (в зависимости от вида крейзинга и условий деформирования полимера в среде) характером распределения пор по объему, общей пористостью и размерами структурных элементов, позволило получить электропроводящие материалы, различающиеся характером распределения, концентрацией и степенью дисперсности электропроводящего компонента в смеси.

В настоящей работе исследованы механические свойства и электропроводность полимерных смесей на основе пористых матриц из ПЭТФ и

ПЭВП, деформированных в физически активных средах, и электропроводящего полимера – полианилина.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения пористых матриц использовали промышленные пленки ПЭВП толщиной 25 мкм и пленки аморфного неориентированного ПЭТФ толщиной 100 мкм. Пленки ПЭ деформировали в толуоле, пленки ПЭТФ – в *n*-бутаноле. Степень вытяжки полимера в среде варьировали от 50 до 300%. Полианилин синтезировали электрохимическим методом в водно-кислотном электролите (в растворе борфтористоводородной или соляной кислот). Механическое поведение смесей, пористых матриц и исходных полимерных пленок изучали на динамометре “Instron 1122”. Деформирование осуществляли в режиме одноосного растяжения с постоянной скоростью. Скорость вытяжки составляла 20 мм/мин для смесей на основе ПЭ и 5 мм/мин для смесей на основе ПЭТФ. Образцы вырубали вдоль и поперек направления вытяжки полимера в среде в виде двусторонних лопаток с размерами рабочей части 4 × 10 мм. Измерения удельной объемной электропроводности σ_v и удельной поверхностной электропроводности σ_s (вдоль и поперек направления вытяжки полимерных пленок в среде) проводили четырехзондовым методом. Удельные поверхностные электропроводности, измеренные вдоль и поперек оси вытяжки полимера, обозначены в работе как σ_s^{\parallel} и σ_s^{\perp} соответственно. Перед измерением электропроводности смеси допировали 1 М водным

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 95-03-09830а).

раствором соляной кислоты. Геометрические размеры образцов измеряли с помощью оптиметра ИЗВ-2 и проектора с 10-кратным увеличением.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Ранее было показано, что полимерные смеси на основе электропроводящих полимеров и пористых матриц, полученных по механизму крейзинга, характеризуются фазовым разделением, непрерывностью обеих фаз и молекулярной ориентацией компонентов. Кроме того, установлено, что вид крейзинга и степень вытяжки полимера в среде определяют характер распределения электропроводящего полимера в смеси [3, 4]. Поэтому исследование механических свойств и электропроводности смесей проводили с учетом возможной анизотропии этих свойств в двух взаимно перпендикулярных направлениях – вдоль и поперек оси вытяжки матричных полимеров в жидкой среде.

Результаты исследования механических свойств смесей полиамилина с ПЭТФ и ПЭ в сравнении со свойствами исходных и предварительно деформированных в жидкых средах ПЭТФ и ПЭ представлены на рис. 1, 2 и в табл. 1.

Ориентация ПЭТФ и ПЭ в процессе вытяжки в жидкой среде приводит к характерному различию механических характеристик пористых матриц, измеренных при растяжении вдоль и поперек оси его вытяжки. Растяжение вдоль этой оси осуществляется при более высоком уровне напряжения и с меньшими разрывными удлинениями по сравнению с соответствующими характеристиками исходных полимеров (рис. 1, кривая 2; рис. 2а, кривые 2, 3). И наоборот, растяжение поперек оси предварительной вытяжки исходного полимера (рис. 1, кривая 3; рис. 2б, кривые 2, 3) осуществляется при более низком уровне напряжения и с большими разрывными удлинениями по сравнению с соответствующими характеристиками исходных полимеров.

Анизотропия механических свойств характерна и для полимерных смесей, о чем свидетельствует различие между деформационно-прочностными кривыми, соответствующими растяжению смесей вдоль и поперек оси вытяжки матричных полимеров в среде (рис. 1, кривые 4, 5, рис. 2, кривые 4, 5).

Введение жесткоцепного полиамилина в пористые матрицы из ПЭТФ и ПЭ придает полимерным смесям большую жесткость по сравнению с чистыми пористыми матрицами. Это выражается в увеличении модуля упругости полимерных смесей относительно модуля упругости пористых матриц для обоих направлений деформации для всех изучаемых полимерных смесей (табл. 1). Разрывные напряжения полимерных смесей практически

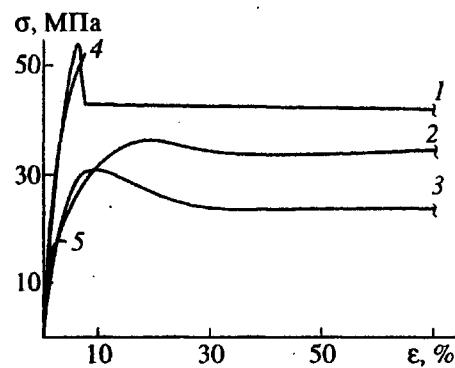


Рис. 1. Деформационно-прочностные кривые для ПЭТФ (1), пористой матрицы ПЭТФ-100 (2, 3) и смеси полиамилина с ПЭТФ-100 (4, 5). 2, 4 – растяжение вдоль оси вытяжки ПЭТФ в бутаноле; 3, 5 – растяжение в перпендикулярном направлении.

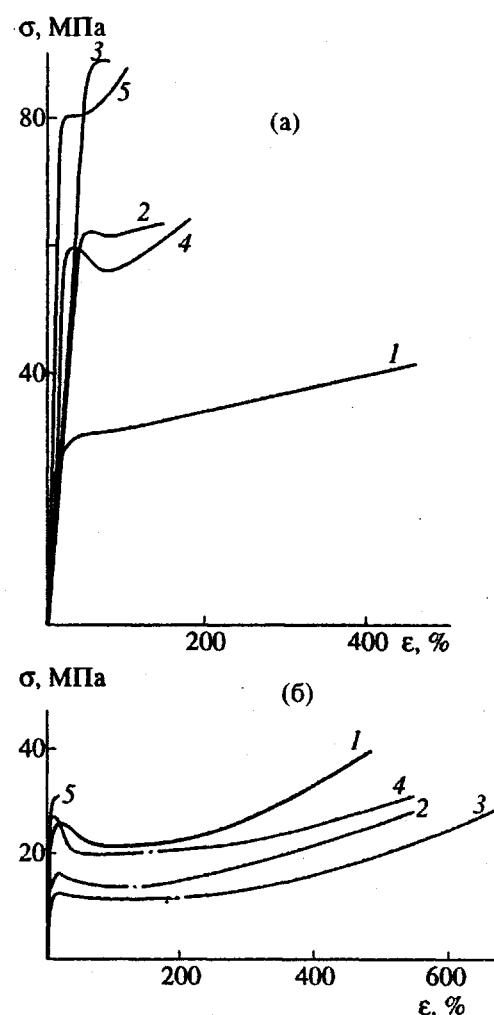


Рис. 2. Деформационно-прочностные кривые для ПЭ (1), пористых матриц ПЭ-100 (2) и ПЭ-200 (3), а также для смесей полиамилина с ПЭ-100 (4) и с ПЭ-200 (5). а – растяжение матрицы или смеси вдоль оси вытяжки ПЭ в толуоле; б – растяжение в перпендикулярном направлении.

Таблица 1. Механические характеристики пористых матриц ПЭТФ и ПЭ и полимерных смесей с полианилином на их основе

Матрица или полимерная смесь	$\lambda, \%$	$c, \%$	$E, \text{МПа}$	$\sigma_p, \text{МПа}$	$\epsilon_p, \%$	$E, \text{МПа}$	$\sigma_p, \text{МПа}$	$\epsilon_p, \%$
			вдоль оси вытяжки в среде			поперек оси вытяжки в среде		
ПЭТФ	100	—	690	48	190	660	34	380
ПЭТФ–полианилин	100	40.8	1210	51	7	1000	17	4
ПЭ	100	—	310	64	150	360	29	550
ПЭ–полианилин	100	26.6	730	64	180	650	31	550
ПЭ	200	—	320	88	80	280	28	680
ПЭ–полианилин	200	42.2	930	86	90	870	30	5

Примечание. λ – степень вытяжки полимера в среде, c – содержание полианилина в смеси, E – модуль упругости, σ_p – разрывное напряжение, ϵ_p – разрывное удлинение.

не изменяются по сравнению с соответствующими характеристиками пористых матриц для обоих направлений растяжения. Исключение составляют смеси на основе ПЭТФ, деформированного в среде на 100% (ПЭТФ-100): при их растяжении поперек оси вытяжки ПЭТФ в *n*-бутаноле разрушение происходит при напряжении, которое в 2 раза ниже, чем разрывное напряжение пористой матрицы ПЭТФ-100 (табл. 1).

Результаты механических испытаний полимерных смесей на основе матриц из ПЭ показывают, что введение в ПЭ жесткого наполнителя приводит к возрастанию разрывных удлинений при растяжении вдоль оси предшествующей вытяжки в среде (рис. 2а, кривые 4, 5). Этот результат согласуется с наблюдавшимся ранее увеличением разрывных удлинений при введении стеклообразных наполнителей (ПММА и ПС) в пористые матрицы из ПЭВП [6] и ПП [7], деформированных по механизму крейзинга. Авторы предполагают, что в такого рода полимерных композитах обе взаимопроникающие высокодисперсные фазы способны деформироваться в основном вследствие изменения формы структурных элементов.

При растяжении смесей на основе ПЭ, деформированного в среде на 100% (ПЭ-100), поперек оси предварительной вытяжки разрывная деформация не изменялась по сравнению с таковой для пористых матриц ПЭ-100. Однако при высоких концентрациях полианилина в пористых матрицах ПЭ-200 значительно снижается способность смесей к деформации поперек оси предварительной ориентации. Такое поведение смесей можно объяснить, исходя из представлений о сеточной модели строения полимеров, жесткой фиксацией каркаса ПЭ-матрицы молекулами наполнителя. Фиксация делает невозможной усадку пленки и переориентацию макромолекул матрицы. С другой стороны, при меньших концентрациях полианилина в пористых матрицах ПЭ-200 сохраня-

ются высокие разрывные деформации смесей. Вероятно, жесткая фиксация каркаса матрицы молекулами наполнителя возможна только при определенной концентрации последнего.

Введение полианилина в ПЭТФ-100, деформированный в среде по механизму классического крейзинга, приводит к росту хрупкости материала для обоих направлений растяжения. Очевидно, повышенная хрупкость смесей объясняется тем, что полианилин сконцентрирован в крейзах, а не распределен равномерно по объему матрицы, как в смесях на основе ПЭ, деформированного по механизму делокализованного крейзинга, как это схематически представлено на рис. 3. Вследствие такого распределения полианилина его концентрация в крейзах значительно выше средней величины, и механическое поведение смесей будет определяться в основном свойствами хрупкого наполнителя.

Таким образом, результаты механических испытаний показали следующее: при введении полианилина происходит ожесточение пористых матриц из ПЭТФ и ПЭ; в полимерных смесях сохраняется анизотропия механических свойств, характерная для пористых матриц на основе крейзованных полимеров; при высоких концентрациях полианилина в матрице наблюдается значительное охрупчивание материала; полимерные смеси на основе полианилина и матриц из ПЭ имеют высокие значения деформационно-прочностных характеристик, которые определяются свойствами полимерных матриц.

Одной из важнейших характеристик смесей, содержащих полианилин, является их электропроводность. Для сравнения с электропроводностью смесей были измерены электропроводности чистого полианилина, синтезированного в условиях, аналогичных условиям получения смесей, и спрессованного в виде таблеток. Удельная электропроводность полианилина после допирования 1 M HCl составила 4–7 Ом⁻¹ см⁻¹.

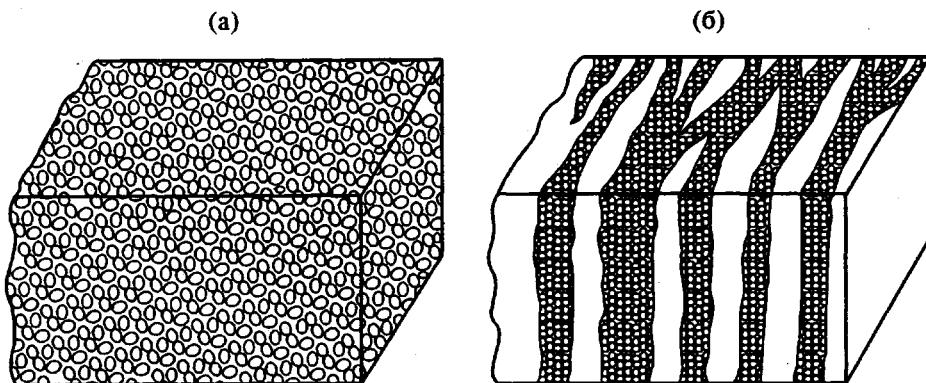


Рис. 3. Схема распределения компонентов в смесях полианилин–ПЭ (а) и полианилин–ПЭТФ (б).

В табл. 2 представлены результаты измерения удельных электропроводностей смесей на основе полианилина и пористых матриц из ПЭТФ и ПЭ различных степеней вытяжки. Анализ этих результатов позволяет говорить о том, что на электропроводность смесей влияют тип аниона кислоты, используемой для получения электролита, вид крейзинга, реализуемого в матрице, а также степень вытяжки полимера в среде и связанная с ней концентрация полианилина.

Полимерные смеси как с матрицей из ПЭТФ (степень вытяжки $\lambda = 100\%$), так и с матрицей из ПЭ ($\lambda = 200\%$), имеют более высокие значения объемной и поверхностной электропроводности при полимеризации анилина в присутствии анионов BF_4^- , чем при его полимеризации в присутствии анионов Cl^- . Согласно литературным данным, влияние аниона может быть связано с наличием сшивок, образующихся при полимеризации анилина в среде HCl [8, 9], что нарушает сопряжение в цепи полианилина и тем самым снижает величину электропроводности.

В целом полимерные смеси имеют более высокие объемные и поверхностные электропроводности при использовании матриц, деформированных по механизму делокализованного крейзинга (ПЭ-200), чем при использовании матриц, деформированных по механизму классического крейзинга (ПЭТФ-100). В данном случае были выбраны разные степени вытяжки (200% для ПЭ и 100% для ПЭТФ) с целью сравнения электропроводностей смесей с близкими значениями пористости матриц и с максимальными концентрациями и степенями заполнения пор полианилином [4]. Поэтому наблюдаемое различие в электропроводности смесей может быть объяснено, видимо, только различием в характере распределения пор в матрицах и соответственно электропроводящего полимера в смеси.

В зависимости электропроводности от степени вытяжки матричного полимера основная роль принадлежит структуре матрицы, определяющей характер распределения электропроводящего полимера в смеси (рис. 3), и тем структурным перестройкам, которые она претерпевает в процессе

Таблица 2. Удельные электропроводности смесей полианилина с ПЭТФ и ПЭ

Смесь	Кислота	$\lambda, \%$	$c, \%$	$\sigma_v, \Omega^{-1} \text{ см}^{-1}$	$\lambda_s^\perp, \Omega^{-1} \text{ см}^{-1}$	$\sigma_s^{\parallel}, \Omega^{-1} \text{ см}^{-1}$
ПЭТФ–полианилин	HBF_4	50	29.2	1.6×10^{-3}	3.7×10^{-2}	5.4×10^{-3}
		100	40.8	2.2×10^{-2}	3.7×10^{-1}	2.7×10^{-2}
		200	39.4	7.2×10^{-5}	1.0×10^{-1}	4.7×10^{-2}
		300	12.8	—	7.5×10^{-4}	3.7×10^{-3}
	HCl	100	40.8	4.8×10^{-3}	2.9×10^{-2}	3.6×10^{-3}
		200	42.2	5.4×10^{-2}	8.8×10^{-1}	7.8×10^{-1}
	HCl	100	26.6	2.9×10^{-2}	5.4×10^{-2}	3.9×10^{-2}
		200	42.2	2.3×10^{-2}	2.4×10^{-1}	1.6×10^{-1}

* После допиривания смеси полианилина с ПЭ в отличие от смесей с ПЭТФ были отожжены с целью уменьшения интенсивности усадочных явлений, характерных для этих смесей. Такая процедура снижает электропроводность смесей почти в 2 раза.

Таблица 3. Характеристики анизотропии удельной поверхностной электропроводности смесей полианилин-ПЭТФ и полианилин-ПЭ

Смесь	Степень вытяжки полимера λ , %	Анизотропия электропроводности	
		$\sigma_s^{\perp}/\sigma_s^{\parallel}$	$\sigma_s^{\parallel}/\sigma_s^{\perp}$
Полианилин-ПЭТФ	50	6.8	4.9
	100	13.7	
	200	2.1	
	300		
Полианилин-ПЭ	100	1.4	4.9
	200	1.5	

вытяжки. Для смесей на основе матриц, полученных по механизму делокализованного крейзинга, где полианилин равномерно распределен по объему матрицы, влияние степени вытяжки на электропроводность менее выражено, чем для смесей на основе матриц, полученных по механизму классического крейзинга, где полианилин сконцентрирован в крейзах.

На начальных этапах вытяжки ПЭТФ в жидкой среде ($\lambda = 50$ и 100%) объемная электропроводность повышается с увеличением степени вытяжки вследствие роста пористости матрицы и соответственно концентрации полианилина в смеси. При дальнейшем увеличении степени вытяжки ($\lambda = 200\%$) объемная электропроводность резко снижается. Известно, что именно в этом интервале степеней вытяжки для пленок ПЭТФ с исходной толщиной 100 мкм начинается коллапс высокодисперсной структуры [10]. Для смесей на основе матриц ПЭТФ-300 объемная электропроводность еще ниже и требует специальных методов измерения, применяемых для диэлектриков. Очевидно, образующийся в результате коллапса слой, состоящий из агрегатов ориентированных фибрillard ПЭТФ, препятствует равномерному образованию полианилина по всей толщине матрицы и тем самым приводит к снижению объемной электропроводности.

Таким образом, на электропроводность полученных полимерных смесей влияют различные факторы, главными из которых являются структура самого полианилина, определяемая в нашем случае анионом кислоты электролита, и структура пористых матриц, обусловленная видом крейзинга и степенью вытяжки матричного полимера.

В отличие от смесей ПЭ с полиацетиленом, для которых характерна высокая степень ориентации макромолекул полиацетилена и связанная с ней анизотропия поверхностной электропроводности [3], в смесях с полианилином ориентация макромолекул полианилина мала [4]. Поэтому обнаружен-

ная для смесей с полианилином анизотропия поверхностной электропроводности обусловлена в основном анизотропной структурой пористых матриц.

Результаты исследования анизотропии поверхностной электропроводности смесей с полианилином при разных степенях вытяжки матричных полимеров в среде представлены в табл. 3 в виде отношения $\sigma_s^{\perp}/\sigma_s^{\parallel}$, если электропроводность выше при измерениях перпендикулярно оси вытяжки полимера или в виде $\sigma_s^{\parallel}/\sigma_s^{\perp}$, если электропроводность выше при измерениях вдоль оси вытяжки полимера. Результаты интерпретированы с точки зрения влияния на величины σ_s^{\perp} и σ_s^{\parallel} характера распределения электропроводящего полимера, а также характера распределения и размеров диэлектрических элементов матрицы.

При использовании матриц из ПЭ, в которых реализован делокализованный крейзинг, в соответствии с равномерным распределением по объему матрицы взаимосвязанных пор распределение электропроводящего полимера также является равномерным. Поэтому анизотропия поверхностной электропроводности смесей незначительна.

При использовании матриц из ПЭТФ, в которых реализован классический крейзинг, анизотропия поверхностной электропроводности смеси зависит от степени вытяжки ПЭТФ в жидкой среде. На начальных этапах вытяжки ПЭТФ ($\lambda = 50$ и 100%) распределение электропроводящего полимера и диэлектрических элементов в объеме матрицы является сильно анизотропным: полианилин сконцентрирован в узких каналах, расположенных перпендикулярно оси вытяжки ПЭТФ. В направлении, параллельном оси вытяжки ПЭТФ, "проводящие каналы" разделены диэлектрическими участками монолитного полимера, которые увеличивают сопротивление смесей в указанном направлении. Эти участки однако не простираются через все поперечное сечение образца вследствие слияния и ветвления крейзов в процессе их развития, что объясняет достаточно высокую поверхностную электропроводность смесей вдоль оси вытяжки ПЭТФ. Такой характер распределения электропроводящего полимера и диэлектрика в смесях на основе матриц из ПЭТФ определяет анизотропию поверхностной электропроводности смесей.

С увеличением степени вытяжки ($\lambda = 200\%$) уменьшается доля и протяженность диэлектрических участков монолитного полимера между крейзами, поэтому поверхностная электропроводность вдоль оси вытяжки ПЭТФ увеличивается. Кроме того, в результате коллапса фибрillardно-пористой структуры крейзов начинают образовываться агрегаты фибрillard, которые способны

увеличивать сопротивление смесей поперек оси вытяжки ПЭТФ. Как следствие, поверхностная электропроводность смесей в этом направлении уменьшается при увеличении степени вытяжки матричного полимера до 200%, несмотря на близкие значения концентрации полианилина (табл. 2). Указанные процессы определяют резкое снижение величины анизотропии поверхностной электропроводности смесей.

Выше некоторого значения степени вытяжки (240–250%) практически весь материал участков монолитного полимера переходит в фибрillизованное состояние. При этом влияние диэлектрических участков недеформированного полимера на поверхностную электропроводность смесей вдоль оси вытяжки ПЭТФ снижается. С другой стороны, вследствие коллапса пористой структуры и образования крупных агрегатов фибрилл, возрастают влияние диэлектрических элементов на поверхностную электропроводность смесей поперек оси вытяжки ПЭТФ. В результате таких структурных перестроек поверхностная электропроводность поперек оси вытяжки ПЭТФ становится ниже поверхностной электропроводности вдоль этой оси, и анизотропия поверхностной электропроводности изменяется на противоположную.

Таким образом, для полимерных смесей на основе полианилина, деформированных по механизму крейзинга пористых матриц, характерна анизотропия электропроводности, которая определяется главным образом анизотропной струк-

турой пористых матриц. Последняя в свою очередь зависит от вида крейзинга и степени вытяжки полимеров в физически активных средах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф. Высокодисперсное ориентированное состояние полимеров. М.: Химия, 1984.
2. Advances in Interpenetrating Polymer Networks / Ed. by Klempner D., Frisch K.C. Lancaster–Basel: Technomic Publishing Co. Inc., 1991. V. 3. P. 53.
3. Ярышева Л.М., Сайфуллина С.А., Розова Е.А., Сизов А.И., Булычев Б.М., Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 2. С. 363.
4. Сайфуллина С.А., Ярышева Л.М., Волков А.В., Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 7. С. 1172.
5. Волынский А.Л., Шматок Е.А., Уколова У.М., Аржакова О.В., Ярышева Л.М., Луковкин Г.М., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 5. С. 1004.
6. Волынский А.Л., Штанчаев А.Ш., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 4. С. 831.
7. Лопатина Л.И. Дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ, 1986.
8. Lapkowski M. // Synth. Met. 1990. V. 35. P. 169.
9. Neoh K.G., Tan K.L., Tan T.C., Kang E.T. // J. Macromol. Sci., Chem. 1990. V. 27. № 3. P. 347.
10. Волынский А.Л., Аржакова О.В., Ярышева Л.М., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 12. С. 2673.

Mechanical Properties and Electrical Conductivity of the Blends Based on Polyaniline and Highly Disperse Porous Polymeric Matrices

S. A. Saifullina, L. M. Yarysheva, A. L. Volynskii, and N. F. Bakeev

Faculty of Chemistry, Moscow State University, Vorob'evy gory, Moscow, 119899 Russia

Abstract—For the polymer–polymer blends prepared by *in situ* polymerization of polyaniline in the highly disperse porous matrices of PET and HDPE prepared by tensile drawing in the presence of physically active liquid environments via the mechanism of solvent crazing, the mechanical properties and electrical conductivity were studied. The electrical conductivity of the polymer–polymer blends was shown to be comparable with that of polyaniline, whereas the mechanical properties of the blends were found to be primarily controlled by the properties of the solvent-crazed polymeric matrices. The polymer–polymer blends were characterized by the anisotropy of electrical conductivity and mechanical properties, which is primarily associated with the anisotropic structure of porous matrices.