

УДК 541.64:539.2

ВЛИЯНИЕ СТРОЕНИЯ ПОЛИУРЕТАНОВОЙ МАТРИЦЫ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ПОЛИАНИЛИНОВЫХ КОМПОЗИТОВ

© 1999 г. В. А. Виленский, Л. А. Гончаренко

Институт химии высокомолекулярных соединений Национальной академии наук Украины
253160 Киев, Харьковское ш., 48

Поступила в редакцию 27.10.98 г.
Принята в печать 17.03.99 г.

Изучены структура и свойства полимерных композитов, полученных синтезом полианилина на матрицах полиуретанов различного строения. Установлено, что состав композиций и несовместимость между гибкими и жесткими блоками полиуретанов влияют на формирование кристаллической структуры полианилина и особенности электропроводности композитов.

В настоящее время значительное внимание уделяется исследованию органических полимерных проводников, в частности полианилина в различных дипированных формах и его сополимеров [1–5]. Следует отметить, что широкое применение полианилина в электронной, электротехнической, оптической и других отраслях промышленности ограничивается сложностями технологии использования этого полимера. Одним из путей решения проблемы является синтез полианилина на полимерных матрицах, различающихся гидрофильностью, полярностью, равновесной гибкостью цепи и т.д. [6–9]. Одновременного включения перечисленных факторов влияния на структуру, физические и физико-химические свойства полианилина можно достигнуть, если использовать сегментированные полиуретаны в качестве матрицы для его синтеза. С целью проверки этой идеи в настоящей работе синтезировали полианилин в среде полиуретанов, отличающихся строением дизоцианатного фрагмента и удлинителя цепи жестких сегментов и исследовали структуру и свойства соответствующих композиций.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Полианилин синтезировали по методике [10] в присутствии порошкообразных полиуретанов: ПУ-1 на основе олиготетраметиленгликоля с $M = 1000$ (гидрофильная составляющая) и 4,4'-ди-фенилметандиизоцианата и 1,4-бутандиола (гидрофобная составляющая); ПУ-2 на основе олиготетраметиленгликоля с $M = 1000$ (гидрофильная составляющая), смеси изомеров 2,4- и 2,6-толуилендиизоцианата и 3,3'-дихлор-4,4'-ди-

фенилметандиамина (гидрофобная составляющая). Матрицу вносили в реакционную смесь в соотношении 1 : 1, 2 : 1 и 4 : 1 к полианилину, для предотвращения флотационных эффектов порошки полиуретанов вакуумировали в водной среде. Полученные полимерные композиции отмывали дистиллированной водой и сушили при 330 К в вакууме до постоянной массы. Образцы в виде таблеток, спрессованных под давлением 10 МПа при комнатной температуре, исследовали методом рассеяния рентгеновских лучей под большими углами на установке ДРОН-4-07 (CuK_{α} , Ni-фильтр). Электропроводность композиций оценивали в ячейках типа сэндвич [11] с удельным давлением на образец 0.1 МПа, для получения вольтамперограмм использовали микровольтамперметр Ф-316 и цифровой вольтметр В-7-32. Термомеханический анализ образцов проводили на установке, описанной в работе [12], в интервале температур 273–523 К при удельной нагрузке 0.3 МПа в режиме постоянно приложенного напряжения к образцу. Температурную зависимость удельной теплоемкости C_p (кДж/кг К) композиций изучали с помощью микрокалориметра, описанного в работе [13], в температурном интервале 173–423 К, навеска образца составляла 0.1 г, скорость нагревания 2–2.5 град/мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Равновесную жесткость цепи полианилина и полимеров ПУ-1 и ПУ-2 оценивали по выражению [14]

$$\sigma^2 = \bar{h}_\theta^2 / nl^2,$$

где \bar{h}_θ^2 – среднеквадратичная длина между концами невозмущенной цепи полимера; n – число связей в повторяющемся звене; \bar{l}^2 – среднеквадратичное значение длины связи в звене полимера. Расчеты показали, что равновесная жесткость цепи полианилина составляет 10.5, в то время как для ПУ-1 и ПУ-2 она равна соответственно 2.06 и 2.09, т.е. указанные полимеры существенно отличаются по данному параметру. Следовало также полагать, что аморфная структура полиуретанов не будет выступать эпитаксиальным фактором влияния на процесс структурообразования в полианилине. В этой связи мы ожидали, что аддитивная форма дифракционной картины на полимерной композиции ПУ : полианилин = 1 : 1 (рис. 1, кривая 2), полученная с учетом объемного вклада аморфного ПУ-2 (кривая 1) и кристаллического полианилина (кривая 3), должна быть близкой к дифракционной кривой реальной композиции. Рисунок показывает, что в полимерной композиции следует ожидать присутствия кристаллических максимумов в областях углов рассеяния $2\theta \sim 7^\circ$, 15° , 20° , 25° и 30° , интенсивность которых вообще должна уменьшаться пропорционально вкладу кристаллической составляющей в композиции. Рисунок 2 позволяет оценить, как изменяется реальная дифракционная картина полимерной композиции в зависимости от строения полиуретанов и состава композиций. Изменения в дифракционных кривых полимерной композиции, в составе которых последовательно увеличивается доля ПУ-1 (кривые 1–3), в целом совпадают с прогнозированными, хотя в композиции ПУ-1 : полианилин = 1 : 1 интенсивность максимумов при $2\theta \sim 20^\circ$ и 25° существенно больше ожидаемой, а ширина максимумов на половине высоты $\Delta\theta/2$ меньше, чем на аддитивной кривой, т.е. ПУ-матрица способствует совершенствованию кристаллитов полианилина в процессе роста и укладки его макроцепей. Уменьшение вдвое доли полианилина в композиции ПУ-1 : полианилин = 2 : 1 (кривая 2) приводит к тому, что дифракционная картина соответствует ожидаемой, но для состава 1 : 1.

Замена ПУ-1 на ПУ-2, полярность жесткого блока которого выше, вызвала значительные изменения в проявлении кристаллической составляющей композиции, как это видно из кривых 4 и 5 на рис. 2. Последовательное увеличение доли ПУ-2 в составе композиции не соответствует постепенному переходу к аморфизации полимерной композиции. В композициях ПУ-2 : полианилин = 1 : 1 и ПУ-2 : полианилин = 2 : 1 (кривые 4, 5) ослабление проявления кристаллической составляющей сопровождается одновременно смещением

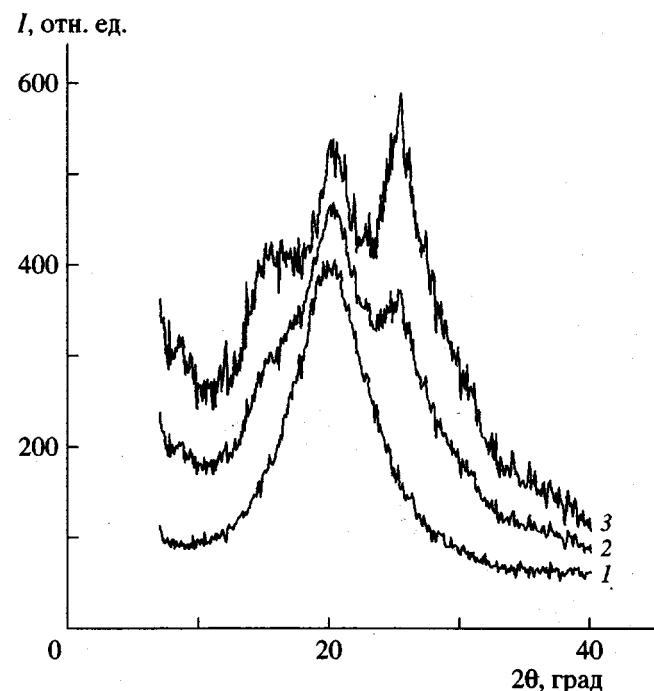


Рис. 1. Дифрактограммы рентгеновских лучей на образцах: 1 – ПУ-2; 2 – ожидаемая кривая дифракции на композиции ПУ-2 : полианилин = 1 : 1; 3 – полианилин.

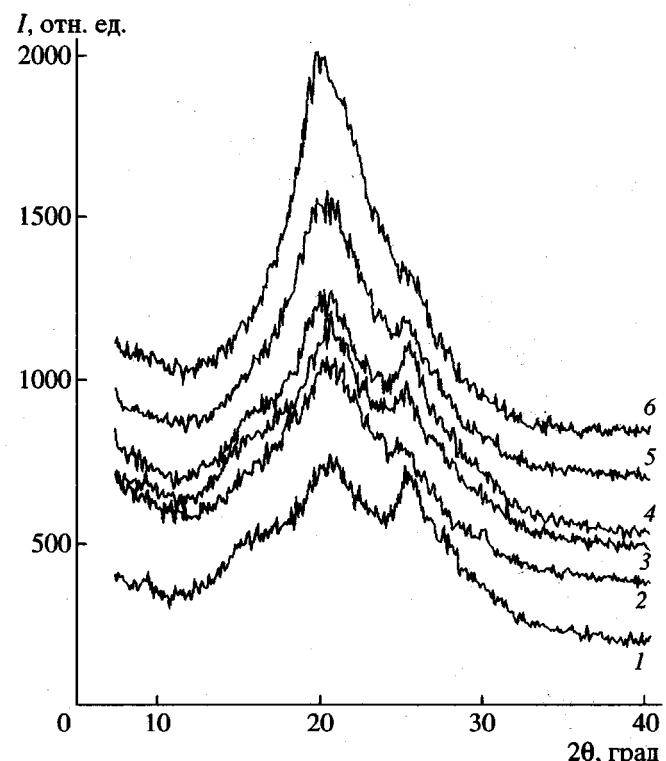


Рис. 2. Дифрактограммы рентгеновских лучей в больших углах на образцах полимерных композиций ПУ-1 : полианилин = 1 : 1 (1), 2 : 1 (2), 4 : 1 (3) и ПУ-2 : полианилин = 1 : 1 (4), 2 : 1 (5) и 4 : 1 (6).

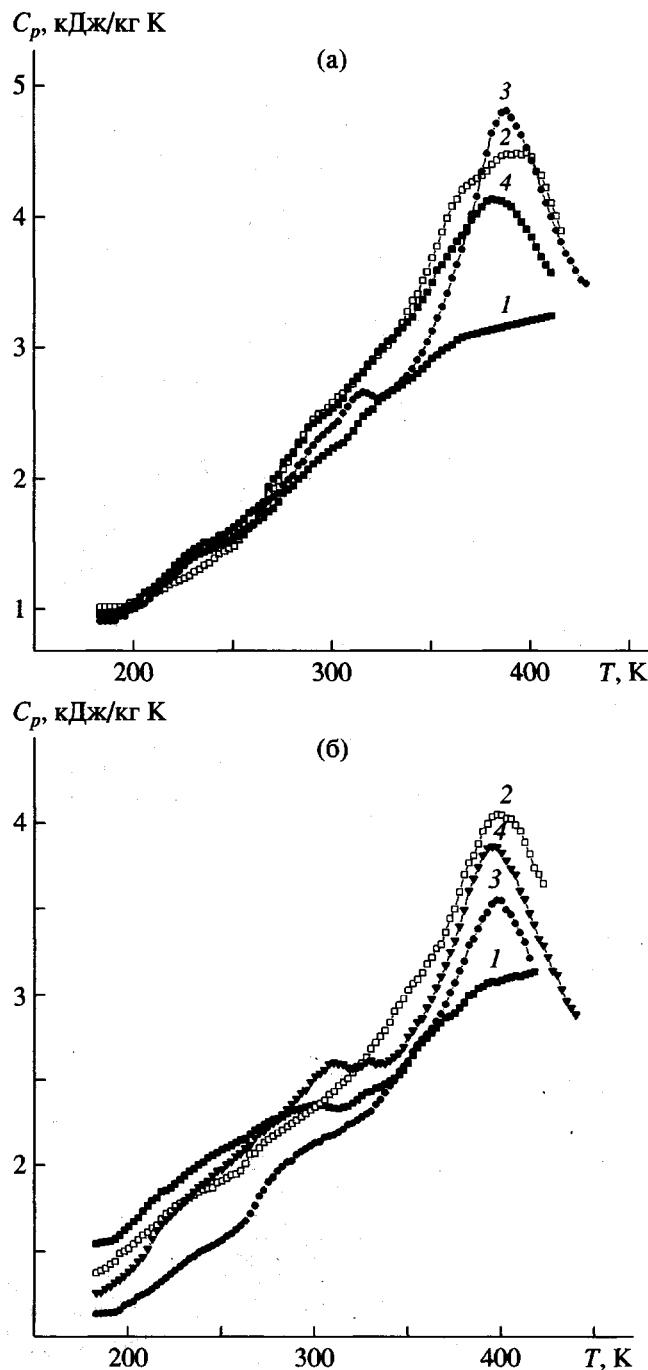


Рис. 3. Температурная зависимость удельной теплоемкости образцов ПУ-1 (а) и ПУ-2 (б): 1 – ПУ, 2–4 – ПУ : полианилин = 1 : 1 (2), 2 : 1 (3) и 4 : 1 (4).

максимумов рассеяния $2\theta \sim 15^\circ$ и 25° в малоугловую область. Существенно, однако, что в композиции ПУ-2 : полианилин = 4 : 1 (кривая б) вновь усиливается проявление кристаллической фазы. Причину этого мы видим во включении механизма микрофазового разделения в системе несовместимых полимеров, где в состав межфазных слоев вхо-

дят не только отдельные сегменты компонентов, но и элементы внутрицепной несовместимости самих составляющих. Известно, что ПУ-1 вследствие существенного различия в строении гидрофильной и гидрофобной составляющих является одним из наиболее характерных представителей сегментированных полимеров с ярко выраженным эффектом несовместимости.

Близкий к нему по строению ПУ-2 вследствие высокой полярности жесткого блока склонен к образованию физической межцепной сшивки, инициированной атомами хлора, что ослабляет проявление межфазной несовместимости в ПУ-2. Этот фактор объясняет особенности формирования структуры композиций полианилина с ПУ-1 и ПУ-2.

Необходимо было исследовать, как отражается состав композиций на их удельной теплоемкости C_p . На рис. 3а приведены температурные зависимости удельной теплоемкости полимерной композиции на основе ПУ-1 в интервале 173–423 К. Кривая 1 характеризует изменения C_p матрицы композита, на которой в области 190–230 К имеется температурный переход, характеризующий сегментальную релаксацию олигоэфирной составляющей ПУ-1, а интервал 313–363 К свидетельствует о релаксации переходных слоев полиуретана. Появление полианилина в составе композиции не изменяет теплоемкость гибкой составляющей ПУ и, напротив, существенно влияет на теплоемкость переходных слоев и жесткой составляющей, что выражается в четком проявлении переходов, связанных с релаксацией сегментов в переходных слоях, а также в смещении начала процесса расстекловывания с 273 до 323 К. На кривых 2–4 в температурной области 340–390 К наблюдается эндотермический максимум, подобный максимуму для индивидуального полианилина [15]. Понятно, что такие изменения являются следствием соотношения данных полярных полимеров и их взаимодействия в композиции.

Подтверждением этого служат данные о температурной зависимости удельной теплоемкости композиций полианилина с ПУ-2 (рис. 3б). Сравнение кривых 2–4 рис. 3а и 3б показывает, что полианилин, взаимодействуя с ПУ-2, влияет на изменение теплоемкости композита во всем исследованном температурном интервале. Увеличение доли полиуретана в полимерной композиции не только изменяет температуру расстекловывания гибкой составляющей, но и повышает плотность ее упаковки под влиянием взаимодействия с макромолекулами полианилина. Усиление полярности жестких блоков в ПУ-2 изменяет последовательность максимумов переходов в сравнении с композициями ПУ-1 : полианилин, однако не влияет на температурный интервал их проявления. Сходство кривой 3 на рис. 3а и кривой 4 на рис. 3б

с калориметрической кривой индивидуального полианилина свидетельствует о том, что в композициях ПУ-1 : полианилин = 2 : 1 и ПУ-2 : полианилин = 4 : 1 микрофазовое разделение достигает максимума.

Необходимо было изучить, как отражаются особенности структуры и свойств композиций, полученных синтезом полианилина на ПУ-матрицах, на его основном свойстве – проводимости. Для этого вольтамперные характеристики полианилина и полимерных композиций снимали в двух интервалах напряжения – от 0 до 0.1 В и от 0 до 1 В при комнатной температуре. Выбор интервала напряжения продиктован был необходимостью исследовать существование электронных ловушек различной глубины и их влияние на форму кривой вольтамперных характеристик. На рис. 4 приведены такие характеристики композиций ПУ-2 : полианилин. Высокая проводимость последнего не позволяет привести его вольтамперные характеристики на рисунке, однако предварительные измерения показали, что ее ход отвечает закону Ома. Кривая 1 (ПУ-2 : полианилин = 1 : 1) на рис. 4а отражает квадратичную зависимость тока от напряжения с точками перегиба при 0.05 и 0.08 В, что указывает на наличие ловушек. Для композиций ПУ-2 : полианилин = 2 : 1 и ПУ-2 : полианилин = 4 : 1 (кривые 2, 3) характерно существование глубоких ловушек, образующих барьеры проводимости при соответственно 0.01 и 0.03 В, а вольтамперные характеристики этих композиций имеют форму, свойственную процессам с током насыщения.

Переход к большим величинам напряжения изменяет форму кривых вольтамперных характеристик композиций. Кривая 1 на рис. 4б (ПУ-2 : полианилин = 1 : 1) отражает квадратичную зависимость тока от напряжения с перегибом при 0.2 В; это свидетельствует о заполнении ловушек электронов. Кривая 3 (ПУ-2 : полианилин = 4 : 1) проявляет соответствие закону Ома, а композиция ПУ-2 : полианилин = 2 : 1 занимает промежуточное положение и отвечает состоянию постепенного заполнения ловушек носителей тока.

Измерения вольтамперных характеристик в режиме циклического изменения напряжения (гистерезис тока) показали, что для всех композиций характерны более высокие величины тока для одних и тех же значений напряжения при обратном его ходе. Так как для индивидуального полианилина характерна линейная зависимость тока от напряжения, а для композиций – отвечающая закону Чайлда, способность создавать ловушки и удерживать в них свободные электроны, т.е. приобретение композицией свойств электрета, связана с взаимодействием полиуретана с полианилином в процессе роста его макроцепей.

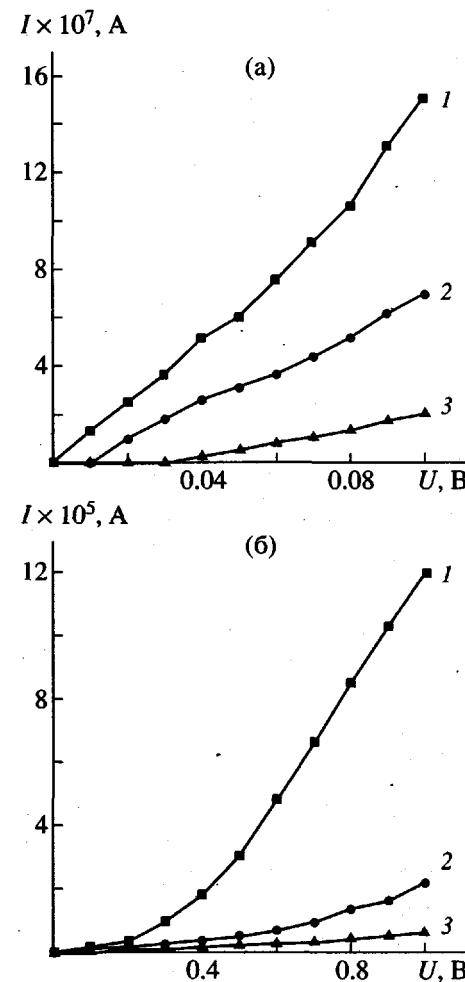


Рис. 4. Вольтамперные характеристики композиций ПУ-2 : полианилин при напряжении до 0.1 (а) и 1 В (б). ПУ-2 : полианилин = 1 : 1 (1), 2 : 1 (2) и 4 : 1 (3).

Поскольку исследования показали высокую чувствительность полианилина к строению полиуретановой матрицы, что, как показано выше, отражается на структуре и упаковке макроцепей полимерной композиции, представлялось необходимым изучить способность композиций ПУ-полианилин к вязкому течению по результатам термомеханического анализа. На рис. 5 представлены термомеханические кривые исходных ПУ и композиций на их основе. Прежде всего следует отметить, что полярность жестких блоков и их способность к сегрегации влияет не только на температуру вязкого течения ПУ-1 и ПУ-2 (кривые 1 и 1' соответственно), но и на термомеханическое поведение композиций с максимальным содержанием ПУ (кривые 3 и 3' соответственно). Из рисунка видно, что взаимодействие полианилина с ПУ-2 привело к частичной сшивке композиции, вследствие чего она теряет способность к деформации и течению. Меньшая полярность

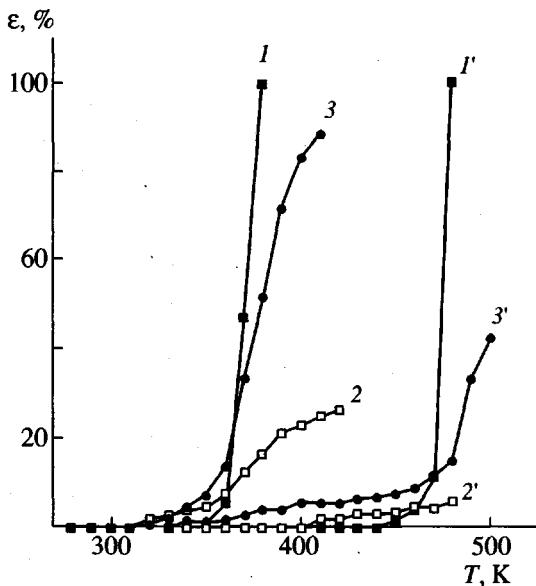


Рис. 5. Термомеханические кривые ПУ-1 (1), ПУ-2 (1'), композиций ПУ-1 (2, 3) и ПУ-2 (2', 3') с полиамилином состава 1 : 1 (2, 2') и 4 : 1 (3, 3').

ПУ-1 обуславливает слабое развитие физической сшивки в композиции, поэтому она сохраняет эластичные свойства исходного ПУ, а способность к высокоэластическому изменению формы расширяется на интервал 320–420 К. Анализ термомеханических кривых полимерной композиции, в соответствии с которыми изменяется как положение плато высокоэластичности, так и способность композитов к деформации, позволяет утверждать, что полиамилин играет роль активного наполнителя, а пластичность композиции растет с увеличением содержания высокоэластичного компонента. Напротив, сильное взаимодействие составляющих композиции на основе ПУ-2 приводит к образованию устойчивых физических связей между полиамилином и жесткими доменами; при этом температура течения образца повышается от 473 К для исходного ПУ-2 до 500–515 К для его композиций с полиамилином. Такой результат достигается обычно, когда в полимер вводят активный наполнитель, либо в межмолекулярное пространство ПУ вводят лиганд, способный координировать группы атомов с донорными свойствами. В данном случае роль лиганды могут играть кристаллиты полиамилина. Отсюда можно предположить, что в основе повышения температуры текучести композиций и уменьшения их способности к деформации лежат два указанных выше фактора, преимущественное влияние которых будет определяться строением и свойствами ПУ.

Таким образом, исследования полимерных композиций, полученных синтезом полиамилина на ПУ-матрицах, позволили показать, что структура полученных материалов зависит от строения ПУ и способности его сегментов (блоков) к микрофазовому разделению. Электропроводность композиции ПУ–полиамилин зависит не только от состава, но и от изменений в ее структуре под влиянием матрицы, проявляющихся в создании ловушек свободных электронов. Накопление ловушек позволяет композитам аккумулировать заряд и придает им элекетретные свойства. В зависимости от строения жесткого блока ПУ полиамилин может играть роль либо активного наполнителя, либо лиганда, образующего устойчивые связи с жесткими доменами, в результате чего композиция приобретает способность к высокоэластической деформации, а ее температурная устойчивость повышается на 30–40 К в сравнении с ПУ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Boudreaux D.S., Chance R.R., Wolf J.F. // J. Chem. Phys. 1986. V. 85. № 8. P. 4584.
2. Походенко В.Д., Крылов В.А. // Теорет. и эксперим. химия. 1994. Т. 30. № 3. С. 111.
3. Genies Eugene, Pierre Gerard, Santier Christian, Tsintavis Constantin. Pat. 2545494 France. 1984.
4. Kogan Ya.I., Fokeyeva L.S., Savchenko V.I. // Synth. Met. 1990. V. 37. № 1–3. P. 75.
5. Jeanine A. Conklin, Shu-Chuan Huang, Shiou-Mei Huang, Tiali Wen, Richard B. Kaner // Macromolecules. 1995. V. 28. № 19. P. 6522.
6. Pallab Banerjee, Broja M. Mandal // Macromolecules. 1995. V. 11. № 28. P. 3940.
7. Terlemezyan L., Ivanova B., Tacheva S. // Eur. Polym. J. 1993. V. 29. № 7. P. 1019.
8. Sybramaniam C.K., Kaiser A.B., Gilbert P.W., Wessling B. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1993. V. 31. № 11. P. 1425.
9. Сайфуллина С.А., Ярышева Л.М., Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 3. С. 456.
10. Syohey Tamura. Pat. 61-266435 Jpn. 1985.
11. Иванов-Шиц А.К., Цветнова Л.А., Боровков В.С. // Электрохимия. 1978. Т. 14. № 11. С. 1689.

12. Виленский В.А., Файнерман А.Е., Керча Ю.Ю. // Физические методы исследования полимеров. Киев: Наукова думка, 1981. С. 71.
13. Годовский Ю.К. Теплофизические методы исследования полимеров. М.: Химия, 1976.
14. Привалко В.П. Молекулярное строение и свойства полимеров. Л.: Химия, 1986.
15. Laridjani M., Pouget J.P., Scherr E.M., MacDiarmid A.G., Jozefowicz M.E., Epstein A.J. // Macromolecules. 1992. V. 25. № 16. P. 4106.

Effect of the Structure of Polyurethane Matrix on the Structure and Properties of Polyaniline Composites

V. A. Vilenskii and L. A. Goncharenko

*Institute of Macromolecular Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine,
Kharkovskoe sh. 48, Kiev, 253160 Ukraine*

Abstract—The structure and properties of polymer composites obtained by synthesizing polyaniline on polyurethane matrices of variable structure were studied. It was established that the composition of composites and the incompatibility between the flexible and rigid blocks of polyurethanes affect the crystalline structure of polyaniline and the electric conductivity of the composites.