

Высокомолекулярные соединения

Серия Б

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 2001, том 43, № 5, с. 896–900

УДК 541.64:539.2

КОМПОЗИЦИИ ПОЛИАНИЛИН-КРИСТАЛЛИЗУЮЩИЙСЯ ПОЛИУРЕТАН: СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА

© 2001 г. В. А. Виленский, Л. А. Гончаренко, В. И. Штомпель

Институт химии высокомолекулярных соединений Национальной академии наук Украины
02660 Киев, Харьковское ш., 48

Поступила в редакцию 12.04.2000 г.
Принята в печать 06.09.2000 г.

Изучено влияние кристаллизующейся матрицы на структуру полианилин-полиуретановых композиций. Установлено, что особенности изменения теплофизических, термомеханических свойств и электропроводности композиций обусловлены тем, что из взаимодействия компонентов исключена кристаллическая составляющая ПУ.

Ранее при исследовании полимерных композиций на основе полианилина и аморфных ПУ [1, 2] было показано, что структура композиций зависит не только от строения ПУ (полярности, строения и гибкости цепи олигоэфирных сегментов), но и от способности его сегментов к микрофазовому разделению. В то же время известно, что глубину процессов микрофазового разделения можно изменять, вводя в структуру цепи ПУ сегменты (блоки), способные к кристаллизации; в этом случае гетерогенность полимера возрастает до трех основных составляющих: аморфная матрица, ассоциаты жестких блоков (домены) и кристаллы. В этой связи представляло интерес исследовать влияние усиления гетерогенности структуры матрицы (способности к кристаллизации и вероятной изоморфности кристаллических фаз ПУ и полианилина) на теплофизические, термомеханические свойства и на основное свойство композиций – электропроводность.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ПУ на основе 4,4'-дифенилметандизоцианата и олигобутиленгликольдиципината с $M = 2 \times 10^3$ (соотношение компонентов 2 : 1), удлинитель 1,4-бутан-

диол (общее соотношение компонентов 1 : 2 : 1) синтезировали по методике [3]. Полученный полимер сушили на тефлоновой подложке при 333 К до формирования пленки и затем в вакууме при 363 К до постоянной массы. Порошок ПУ (размер частиц 50–100 мкм) получали дроблением фрагментов пленки при температуре жидкого азота в специально сконструированной лабораторной мельнице. Синтез полианилина на ПУ-матрице проводили в соответствии с работой [1], состав композиций приведен ниже.

Композиция, №	1	2	3	4	5	6	7	8
ПУ, мас. %	100	94	80	67	50	33	20	0
Полианилинн, мас. %	0	6	20	33	50	67	80	100

Образцы готовили в виде таблеток, спрессованных под давлением 10 МПа при комнатной температуре. Кристаллическую структуру композиций исследовали методом рассеяния рентгеновских лучей под большими углами на установке ДРОН-4-07 ($\text{Cu}K_{\alpha}$, Ni-фильтр; кривые рассеяния нормировали на коэффициент ослабления и на толщину образца). Электропроводность композиций исследовали в установках типа “сандвич” [4] с удельным давлением на образец 0.1 МПа, для получения вольтамперных характеристик использовали микровольтамперметр Ф-316 и цифро-

E-mail: director@ihvs.kiev.ua (Виленский Владимир Алексеевич).

вой вольтметр В-7-32. Термомеханические кривые снимали в режиме постоянного давления эндентора на образец с удельной нагрузкой 25.6 МПа в интервале 200–500 К при скорости нагревания 2.5–3 град/мин; температурную зависимость удельной теплоемкости C_p (кДж/кг град) полимеров исследовали на микрокалориметре в режиме температурного сканирования со скоростью 3 град/мин, масса образца 0.1 г.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены дифрактограммы полиамилина и ПУ, аддитивная дифрактограмма этих полимеров (кривая 5') и дифрактограмма композиции 5, содержащей равные количества компонентов. Видно, что оба исходных полимера являются кристаллизующимися. Сравнение реальной дифрактограммы композиции 5 и аддитивной кривой позволяет сделать следующее заключение: поскольку максимумы реальной кривой не совпадают с аддитивной ни по угловому положению, ни по интенсивности, эти полимеры не являются изоморфными, а существенное понижение интенсивности основных максимумов в композиции при $2\theta = 21^{\circ}38'$ и $25^{\circ}18'$ указывает на взаимное влияние макромолекул полимеров, в результате которого ослабляется кристаллизационная способность ПУ как более гибкоцепного полимера.

Доказательством того, что указанные полимеры не являются изоморфными, служат результаты сравнения изменения углового положения базовых рефлексов полиамилина, использованные нами в работе [5] с таковыми для ПУ и полимерной композиции 6, приведенные в табл. 1. В принципе, как показано в работе [6], при определенных условиях возможна прививка полиамилина к вторичным аминогруппам жесткого блока ПУ. Однако, как видно из табл. 1, постоянство углового положения основных рефлексов в полиамилине и композиции 6 сохраняется, следовательно, кристаллическая структура полиамилина при данных условиях синтеза не претерпевает значительных изменений.

Увеличение доли ПУ в композиции приводит к доминированию его кристаллитной структуры над полиамилином, и для образца 2 она близка к исходному ПУ.

Если данные рентгенографии позволяют оценить состояние кристаллитной структуры при взаимодействии компонентов, то исследование теплоемкости дает возможность распространить эту оценку на аморфные области и характер упаковки макромолекул компонентов в целом. На рис. 2 приведены кривые температурной зависи-

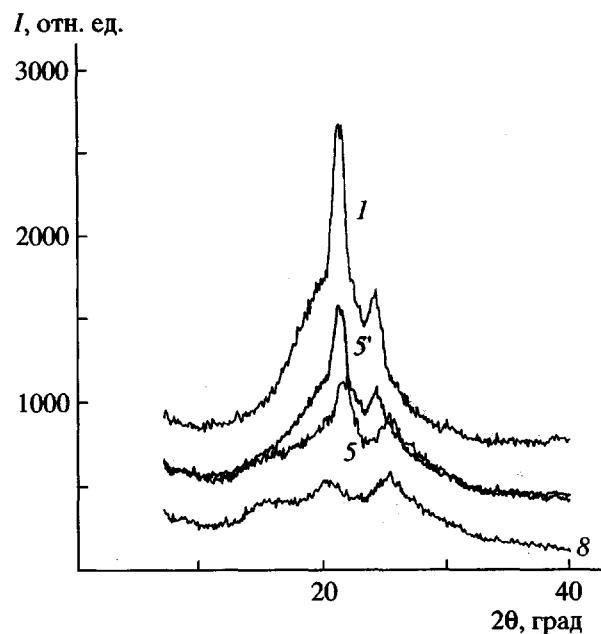


Рис. 1. Дифрактограммы ПУ (I), композиции 5 (5 – реальная, 5' – ожидаемая), полиамилина (8). Здесь и на рис. 2–6 номера кривых соответствуют номерам композиций.

мости удельной теплоемкости ПУ и композиций на его основе. Прежде всего следует отметить постоянство положения на температурной шкале основных максимумов, относящихся к фазовому переходу кристалл–жидкость для ПУ при 313 К и конформационному переходу полиамилина при 400 К [5]. Это обстоятельство подтверждает вывод о неизоморфности кристаллитов компонентов, в то же время непропорциональное уменьшение интенсивности пика фазового перехода с из-

Таблица 1. Угловое положение (интенсивность) основных рефлексов на дифрактограммах полиамилина, ПУ и композиции 6

Полиамилин [5]	ПУ	Композиция 6
8°38' (сл)	–	8°27' (сл)
13°38'	–	–
15°06'	–	–
15°24' (ср)	–	15°52' (ср)
20°18'	19°51'	19°
21°14' (с)	21°20'	21°48' (с)
–	22°19'	–
–	24°24'	–
25°20' (ос)	25°43'	25°19' (ос)
–	–	26°55'
29°08' (сл)	–	29° (ср)
30°10'	30°02'	30°42'
35°44'	–	–

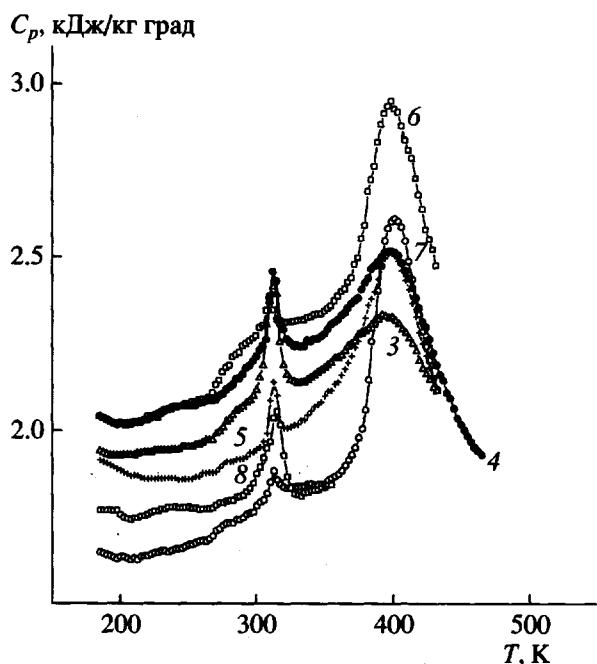


Рис. 2. Температурная зависимость удельной теплоемкости образцов ПУ и композиций 3–7.

менением доли ПУ в композиции доказывает взаимодействие указанных полимеров. Это и неудивительно, поскольку полианилин активно взаимодействует с водородными связями ПУ, что в

свою очередь приводит к исключению части сегментов гибкого блока ПУ из процесса кристаллизации.

С целью проверки данного положения были рассчитаны энталпии плавления (рис. 3) $\Delta H_{\text{пл}}$ кристаллической фазы в композициях с полианилином и определены значения удельной теплоемкости C_p композиций при $T = T_{\text{пл}} + 50^\circ$. В качестве эталона приняли бензойную кислоту с величиной энталпии плавления 141.9 Дж/г. Из рис. 3 следует, что реальная величина $\Delta H_{\text{пл}}$ (рис. 3, кривая 1) существенно меньше ожидаемой. Это свидетельствует о том, что с увеличением полярного компонента доля кристаллической фазы ПУ уменьшается не по аддитивному закону. Еще более существенные выводы можно сделать из концентрационной зависимости C_p при $T = T_{\text{пл}} + 50^\circ$ (рис. 3, кривая 2). Как видно, до содержания полианилина в композиции 33 мас. % экспериментальные значения C_p изменяются по аддитивному закону. Повышение содержания полианилина приводит к уменьшению величины C_p , что адекватно увеличению плотности упаковки макромолекул в композиции. Такой результат может быть достигнут, если жесткие сегменты макромолекул полианилина, проникая в аморфную фазу ПУ, будут связывать ее взаимодействием первичных и вторичных аминогрупп с донорными группами макроцепей ПУ. В этом случае становится понятным отклонение от аддитивного закона доли кристаллической фазы ПУ.

Представляло интерес оценить, как взаимодействие между полианилином и аморфной составляющей ПУ отразится на основном качестве данных композиций – проводимости. На рис. 4 приведены вольтамперные характеристики представленных образцов, обнаруживающие два типа проводимости в зависимости от концентрации проводящего компонента. Первый – в соответствии с законом Ома для композиций, в которых доля ПУ равна или существенно меньше доли полианилина, и второй тип проводимости в соответствии с законом Чайлда ($U \sim I^2$) для композиций, в которых доля ПУ преобладает. Понятно, что увеличение концентрации полярного диэлектрика сопровождается генерацией ловушек свободных электронов, роль которых выполняют группы систем водородных и дисперсионных связей. Однако большой радиус кривизны вольтамперных характеристик композиций 3 и 4 свидетельствует о том, что скорость генерации ловушек незначительна, а отсутствие тока насыщения – о небольшой их глубине. Подтверждением этому являются и результаты измерения гистерезиса тока в композициях 3 и 7 (рис. 5) при циклическом изменении потенциала на плоскостях таблеток. Из ри-

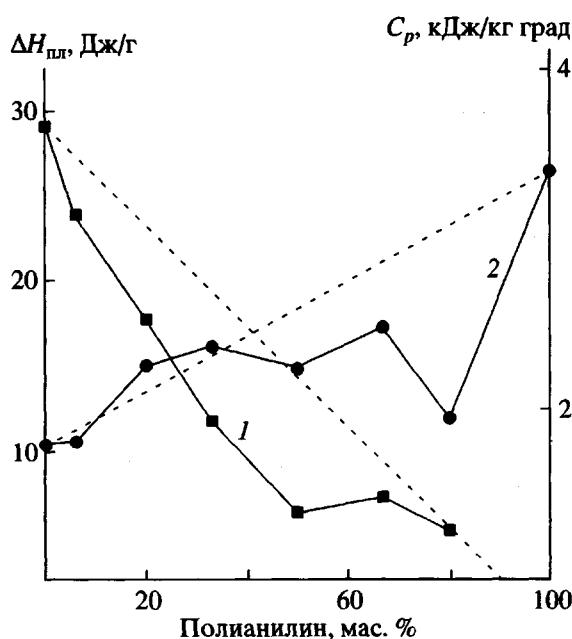


Рис. 3. Зависимость энталпии плавления (1) и удельной теплоемкости (2) от содержания полианилина в его композициях с ПУ.

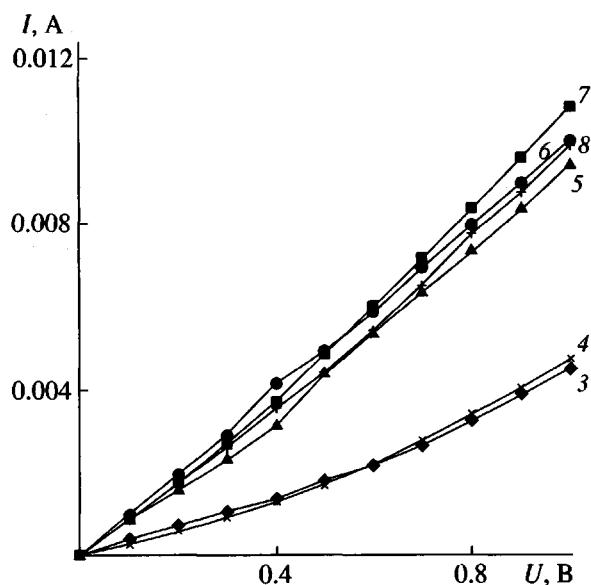


Рис. 4. Вольтамперные характеристики полианилина и композиций 3–7.

сунка следует, что обратная кривая тока проходит выше прямой, т.е. захваченные свободные электроны удерживаются в ловушках, и композиции таким образом приобретают свойства электрета. С другой стороны, близкие значения $\Delta I = I_{\text{об}} - I_{\text{пр}}$ для композиций 3 и 7, существенно различающихся по составу, указывают на то, что ловушки располагаются в аморфных областях ПУ.

Поскольку основной целью настоящего исследования было придание возможности переработки при сохранении проводимости полимерной композиции, представлялось необходимым оценить изменение температурной и деформационной устойчивости образцов. На рис. 6 представлены термомеханические кривые исходных полимеров и композиций на их основе. Видно, что плавление кристаллической составляющей ПУ приводит к вязкой текучести полимера. Наблюдаемый для полианилина в области 360–410 К переход совпадает с конформационным переходом и приводит к появлению слабой способности к деформации. Следует обратить внимание, что для всех композиций появление отрицательных значений на кривых деформации обусловлено протеканием процессов сегментальной релаксации в образцах. Величина температурного расширения полимера и интервал его проявления зависит от доли ПУ в композиции. Из рис. 6 также видно, что повышение содержания полианилина в композиции приводит к уменьшению способности к деформации, что, как мы отмечали выше, следует связывать с физической сшивкой, однако поли-

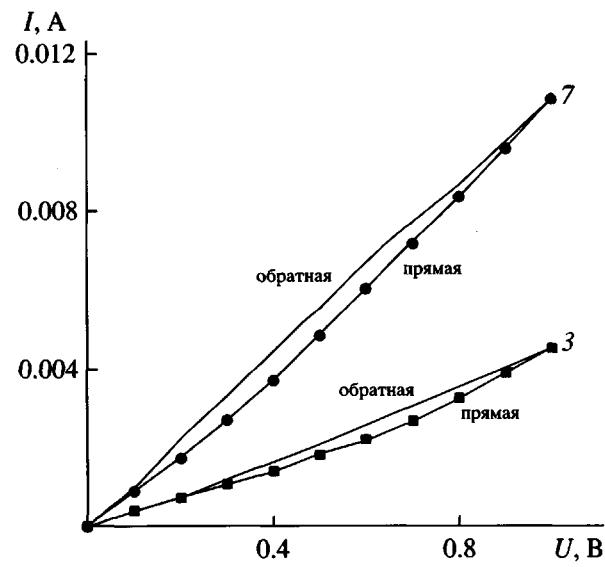


Рис. 5. Зависимость тока от циклического изменения потенциала композиций 3 и 7.

мерные композиции, как видно из рис. 6, приобретают способность к высокоэластичному поведению и вязкому течению.

В заключение рассмотрим влияние старения на основную характеристику исследуемых композиций – проводимость. Образцы композиций в виде таблеток подвергали старению в течение

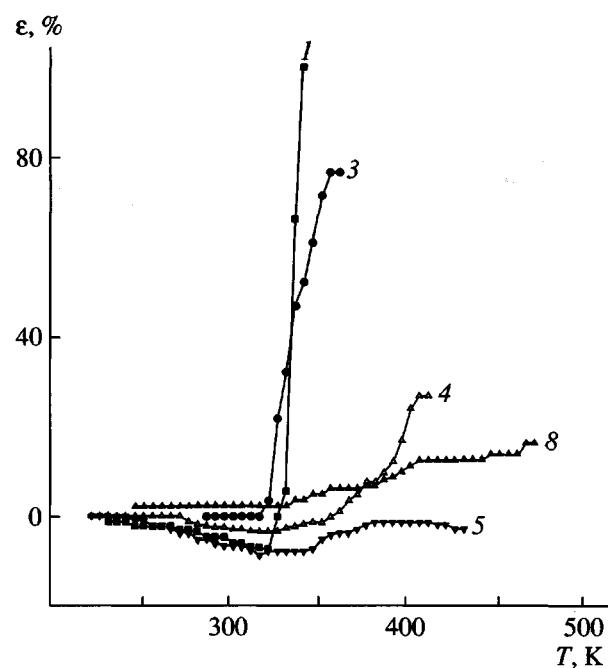


Рис. 6. Термомеханические кривые полианилина, ПУ и композиций 3–5.

Таблица 2. Проводимость полианилина и композиций ПУ : полианилин при физическом старении

Образец	Проводимость $\sigma \times 10^{-2}$, См/см	
	исходного образца	после 2 лет старения
Композиция 7	0.53	0.51 (96 %)
Композиция 3	0.61	0.42 (69 %)
Полианилин	1.2	0.41 (34 %)

двух лет при 10–25°C при нормальном давлении и влажности. Результаты приведены в табл. 2. Как видно, синтез полианилина в ПУ-матрице ограничивает доступ кислорода воздуха к полианилину и способствует сохранению проводимости (композиция 7). По мере увеличения доли полианилина в композиции, например при переходе к композиции 3, его контакт с кислородом воздуха увеличивается, что приводит к частичной потере проводимости. Исходный же полианилин за это время существенно утрачивает проводимость.

Таким образом, проведенные исследования показали, что существующие взаимодействия между компонентами композиций обусловлены взаимодействием макроамина, каким является полианилин, с аморфной составляющей ПУ. Варьирование композиционного состава позволяет изменять характер проводимости, обусловленный формированием ловушек свободных электронов, находящихся в аморфных областях ПУ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Виленский В.А., Гончаренко Л.А. // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 10. С. 1636.
2. Віленський В.О., Гончаренко Л.А., Кейван І.Б. // Доповіді НАН України. 1999. № 5. С. 153.
3. Виленский В.А., Керча Ю.Ю., Штомпель В.И., Хасанов М.Х. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 7. С. 1377.
4. Иванов-Шиц А.К., Цветнова Л.А., Боровков В.С. // Электрохимия. 1978. Т. 14. № 11. С. 1689.
5. Купорев Б.А., Виленский В.А., Гончаренко Л.А. // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 5. С. 829.
6. Виленский В.А., Купорев Б.А., Кейван И.Б., Капшук А.А. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 8. С. 1391.

Poly(aniline)-Crystallizable Poly(urethane) Composites: Synthesis, Structure, and Some Properties

V. A. Vilenskii, L. A. Goncharenko, and V. I. Shtompel¹

*Institute of Macromolecular Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine,
Kharkovskoe sh. 48, Kiev, 02660 Ukraine*

Abstract—The effect of crystallizable matrix on the structure of poly(aniline)-poly(urethane) composites was studied. It was demonstrated that the thermal and physical characteristics, thermomechanical behavior, and electric conductivity of composites are attributed to the fact that the crystallizable constituent of poly(urethane) is excluded from interaction.