

УДК 541.64:536.7

ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ТОЛСТЫХ ПЛЕНОК АНИЛИН-ФОРМАЛЬДЕГИДНОГО СОПОЛИМЕРА И ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА

© 2007 г. Vinodini Shaktawat, Neeraj Jain, N. S. Saxena, Kananbala Sharma, T. P. Sharma

Semiconductor and Polymer Science Laboratory, Department of Physics,
University of Rajasthan
Jaipur 302 004

Поступила в редакцию 30.10.2006 г.
Принята в печать 26.04.2007 г.

Изучены температурные зависимости комплексного модуля упругости и фактора механических потерь ($\tan \delta$) для толстых пленок из анилин-формальдегидного сополимера и ПММА, полученных путем диспергирования в ПММА порошка сополимера, играющего роль наполнителя, при двух значениях концентрации. Показано, что комплексный модуль уменьшается с повышением температуры вследствие теплового расширения пленок. Кроме того, $\tan \delta$ возрастает до определенной характеристической температуры, выше которой наблюдается тенденция к его снижению вплоть до момента плавления. Обнаружено, что температура перехода (T_c) образца S₁ (чистого ПММА) составляет 80°C. У образца S₂ (содержащего 1 мас. % сополимера) пик $\tan \delta$ при более низкой температуре (66°C) соответствует T_c матрицы ПММА, а пик при более высокой температуре (107.8°C) – T_c полимерных цепей, ограниченных частицами наполнителя. Дальнейшее увеличение концентрации частиц наполнителя (до 10 мас. %) приводит к образованию более компактной структуры, и происходит смещение температурного перехода к более высокой температуре (122.2°C). Это смещение температуры перехода толстых пленок смесей сополимера и ПММА зависит от концентрации частиц наполнителя в образцах.

ВВЕДЕНИЕ

Проводящие полимеры, особенно на основе ароматических соединений, в последние годы привлекают внимание многих исследователей из-за возможности их технологического применения [1, 2] в различных областях (оптика, защита от коррозии, электро-хроматические дисплеи, оптоэлектроника, микроэлектроника, перезаряжаемые батареи, проводящие покрытия для текстильной промышленности и т.д.) [3–6]. Разработка атмосферо-, химически и электрически устойчивых перерабатываемых проводящих полимеров открывает возможности нового применения для полимеров.

Среди проводящих полимеров наибольший интерес у исследовательского сообщества вызывают полианилин и его производные, смеси и сополимеры на его основе. Основной недостаток данного проводящего полимера – плохие механические

свойства. Плохие механические свойства полианилина и полипиррола, издавна известных как полимеры с наибольшими значениями внутренней проводимости, стали отправной точкой для существенного развития в области композиционных материалов [7], в которых эти проводящие полимеры диспергировались в матрице из другого полимера с хорошими механическими свойствами.

В настоящем исследовании толстые пленки из ПММА и анилин-формальдегидного сополимера были получены при помощи диспергирования частиц сополимера в матрице ПММА. В последние годы значительные усилия были направлены на разработку новых методов синтеза полианилина и смесей на основе его производных для достижения лучших механических свойств при сохранении высокой проводимости. Исследования механических свойств, таких как модуль и температура перехода, имеют большое значение, поскольку они дают ценную информацию об условиях переработки и возможности применения в разных об-

E-mail: s_vinodini@rediffmail.com (Vinodini Shaktawat).

ластих. ПММА – крупнотоннажный термопластичный полимер, и его использование является предпочтительным по сравнению с другими полимерами вследствие его низкой стоимости и легкой перерабатываемости. Однако не многие исследователи сосредоточивали свое внимание на механических свойствах пленок смесей такого проводящего полимера с ПММА. Цель данного исследования – изучение влияния дисперсии частиц анилин-формальдегидного сopolимера на механические свойства матрицы ПММА.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение материалов

Получение сopolимера. Сopolимер анилина и формальдегида синтезировали окислением анилин-формальдегидного конденсата с помощью FeCl_3 в кислой среде при комнатной температуре. Анилин-формальдегидный конденсат получали реакцией анилина и формальдегида, как описано в работе [8].

В этом синтезе 0.1 моля анилина добавляли к 37%-ному формальдегидному раствору в стехиометрическом соотношении. Конденсацию проводили в течение 2 суток, пока цвет раствора не становился темно-красным. При непрерывном перемешивании добавляли кислый раствор FeCl_3 (0.5 моля) для окисления анилин-формальдегидного конденсата. Затем перемешиваемую смесь нейтрализовали 10%-ным раствором NaOH с получением нерастворимого осадка сopolимера анилина и формальдегида. Осадок промывали дистиллированной водой и высушивали под динамическим вакуумом в течение 6 ч [9].

Получение толстых пленок из смеси сopolимер–ПММА. В типичном случае образец S_1 (чистый ПММА) получали поливом раствора 2 г ПММА в ацетоне и высушиванием под лампой в течение 2–3 суток. Образец S_2 (содержащий 1 мас. % сopolимера) готовили поливом раствора 2 г ПММА в ацетоне (5 мл) и оставляли на ночь. В этой смеси диспергировали 0.02 г порошка сopolимера, после чего ее высушивали под лампой в течение 2–3 суток. Полученную пленку использовали для механических измерений. Образец S_3 (содержащий 10 мас. % сopolимера) готовили тем же способом при изменении количества порошка сopolимера (0.2 г) в соответствии со стехиометрией.

Способы измерений

Динамический механический анализ (DMA) является чувствительным методом определения механического отклика материалов при помощи слежения за изменением свойств в зависимости от температуры и частоты приложенного синусоидального напряжения. В этом методе к образцу прикладывается усилие и измеряются амплитуда и фаза результирующего смещения. DMA использует линейный исполнительный механизм, в котором приложенное к образцу усилие (напряжение) рассчитывается из сигнала, подаваемого на электромагнитные катушки двигателя [10]. Синусоидальное напряжение, которое прикладывается к образцу, создает синусоидальную деформацию или смещение. Это прикладываемое напряжение (усилие) выбирается таким малым, чтобы не изменить анализируемый материал. Измеряя как амплитуду деформации в пике синусоидальной волны, так и разность фаз между синусоидальными волнами напряжения и деформации, можно рассчитать такие величины, как модуль, вязкость и затухание. Когда отклик материала на приложенное колебание является совершенно упругим, входной сигнал находится в фазе с выходным, т.е. фазовое запаздывание $\delta = 0^\circ$, в то время как вязкий отклик дает расхождение фаз, т.е. $\delta = 90^\circ$. Вязкоупругие материалы находятся между этими двумя предельными случаями, т.е. $0^\circ < \delta < 90^\circ$ [10, 11].

Данный метод разделяет динамический отклик материалов на две различные части – упругую часть E' и вязкостную компоненту E'' : $E^* = E' + iE''$, где комплексный модуль E^* определяется как мгновенное отношение фазового или упругого отклика E' (который пропорционален восстановимой или запасенной энергии) к вязкостному отклику E'' (который пропорционален невосстановимой или рассеянной энергии).

Тангенс угла механических потерь $\tan \delta$ – еще один полезный параметр для сравнения вязкоупругих откликов различных материалов: $\tan \delta = E''/E'$, где $\tan \delta$ (фактор затухания) является отношением диссирированной и запасенной энергий. Данный метод завоевал большую популярность вследствие его быстроты и высокой точности, а также способности сканировать материалы в широкой области температур и частот.

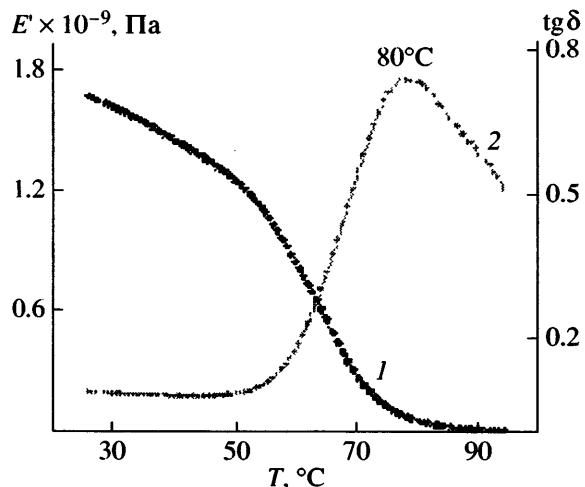


Рис. 1. Температурные зависимости динамического модуля E' (1) и фактора потерь $\operatorname{tg}\delta$ (2) для образца S_1 .

Образцы для ДМА были нарезаны из пленок. Их ширина 4–6 мм и длина 20 мм соответствовали размерным ограничениям для зажимов, работающих в режиме изгиба одиночной консоли. Средняя толщина каждого образца основывалась на раздельных измерениях, полученных на двух его концах.

После закрепления образца в зажиме одиночной консоли открывали печь и проводили сканирование в температурной области от комнатной до 180°C. Образец выдерживали при этой температуре в течение 5 мин. Скорость нагревания/охлаждения составляла 2 К/мин для всех измерений. Частота колебаний была фиксированной (1 Гц), а амплитуда деформации (0.01 мм) лежала в области линейной вязкоупругости. Во время этих испытаний были определены модуль накопления E' , модуль потерь E'' и фактор механических потерь $\operatorname{tg}\delta$ в зависимости от температуры.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Температурные зависимости динамического модуля и фактора механических потерь чистого для ПММА (т.е. образца S_1) показаны на рис. 1. Модуль первоначально демонстрирует небольшое уменьшение с ростом температуры до ~50°C. При дальнейшем увеличении температуры модуль резко снижается, а затем достигает постоянного значения при более высокой температуре. Это является следствием того факта, что молеку-

лы могут рассматриваться как ансамбль подвижных сегментов, имеющих определенную степень свободного движения. При более низкой температуре молекулы твердого материала имеют более низкие значения кинетической энергии, и вследствие этого факта, что их колебания относительно среднего положения малы, материал является сильно сжатым. Поэтому в данном состоянии недостаток свободного объема ограничивает возможность движения в различных направлениях, и, следовательно, молекулы не способны отвечать на приложенную нагрузку (напряжение), которой подвергается образец [10], что дает высокое значение модуля (большую жесткость). Однако при повышенной температуре свободный объем сегментов цепей возрастает, приводя к увеличению подвижности молекулярных сегментов. Движение таких цепей создает большую деформацию в образце с приложенной нагрузкой, поэтому модуль образца снижается от 1.7 ГПа до почти 17.7 МПа в области 30–95°C.

Из температурной зависимости $\operatorname{tg}\delta$ следует, что $\operatorname{tg}\delta$ для чистого ПММА возрастает до максимального значения 0.75, а затем уменьшается при дальнейшем увеличении температуры выше характеристической температуры, которая идентифицируется как температура стеклования T_c (или как температура α -перехода). T_c представляет основной переход для многих полимеров, когда материал трансформируется из твердого стеклообразного состояния в вязкое [10]. Было установлено, что для чистого ПММА T_c составляет 80°C. Однако в литературе [6, 12] описано, что T_c для обычного ПММА находится вблизи 105°C. Такое различие в значениях T_c может быть объяснено следующим образом. Обычно во время процедур отливки и сушки большая часть ацетонового раствора удаляется из образцов, и они становятся сухими. Однако вследствие образования водородных связей вдоль остова полимерной цепи формируются рыхлые структуры. Это приводит к пластификации образца, что сдвигает данный переход к более низкой температуре по сравнению с температурой, наблюдавшейся разными исследователями в случае толуола в качестве растворителя [12].

В настоящей работе мы хотели исследовать влияние предельных составов сополимера на матрицу ПММА. Диспергирование порошка сополи-

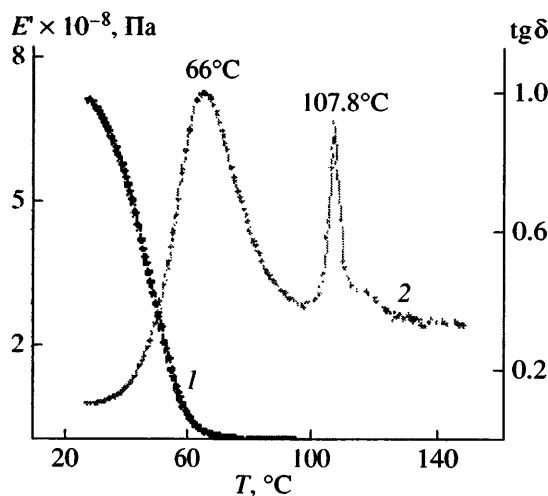


Рис. 2. Температурные зависимости динамического модуля E' (1) и фактора потерь $\text{tg}\delta$ (2) для образца S_2 .

мера в матрицу ПММА приводит к изменению модуля толстой пленки. Зависимости модуля и $\text{tg}\delta$ от температуры для образца S_2 показаны на рис. 2. Величина модуля при комнатной температуре у образца S_2 (0.72 ГПа) ниже, чем у чистого ПММА (1.77 ГПа). Поскольку смеси сополимера с ПММА являются несовместимыми, дисперсия сополимера снижает модуль или жесткость образца лишь незначительно, что приписывается уменьшению числа конформаций цепей на межфазной границе и энергетическому взаимодействию цепей с поверхностью. Следовательно, гибкость цепей на поверхности должна понижаться из-за конформационного сопротивления, создаваемого частицами, вызывая снижение модуля [13].

Обычно для несовместимых смесей температурные кривые $\text{tg}\delta$ показывают наличие двух пиков потерь, соответствующих температурам переходов индивидуальных полимеров [14]. С другой стороны, для полностью совместимых смесей данная кривая показывает одиничный пик между температурами переходов полимерных компонентов. На рис. 2 наблюдается два пика $\text{tg}\delta$ при 66 и 107.8°C для двух различных полимеров. Следовательно, пик $\text{tg}\delta$ при более низкой температуре (66°C) соответствует T_c матрицы ПММА с небольшим количеством дисперсии сополимера, тогда как пик $\text{tg}\delta$ при более высокой температуре (107.8°C) отвечает T_c жестких структур полимер-

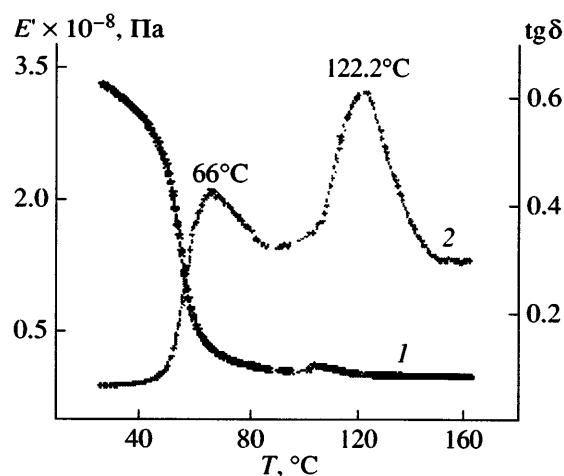


Рис. 3. Температурные зависимости динамического модуля E' (1) и фактора потерь $\text{tg}\delta$ (2) для образца S_3 .

ных цепей, ограниченных частицами наполнителя сополимера [15]. Более высокое значение $\text{tg}\delta$ при 66°C (1.0) показывает преобладание характеристик матрицы ПММА в данном образце, а резкий пик T_c сополимера, объединенного с цепями ПММА, имеет более низкое значение $\text{tg}\delta$.

Аналогично образец S_3 демонстрирует дальнейшее снижение модуля вплоть до 0.325 ГПа и наличие двух температурных переходов при 66 и 122.2°C , как показано на рис. 3. Еще большее снижение модуля происходит из-за большого количества частиц наполнителя (дисперсной фазы) в пленке, что повышает конформационное сопротивление и в свою очередь снижает модуль пленки. Более высокое значение $\text{tg}\delta$ при 122.2°C (0.62) приписывается наличию α -перехода. Интенсивность пиков $\text{tg}\delta$ при температуре стекловидования отражает степень подвижности сегментов макромолекулярных цепей при этой температуре [14]. Увеличение интенсивности пика $\text{tg}\delta$ ПММА в образце S_2 по сравнению с образцом S_3 является следствием увеличения свободного объема, что повышает подвижность (поскольку она меньше ограничивается присутствием частиц наполнителя) молекулярных сегментов ПММА в образце S_2 .

Чтобы исследовать необычный “двойной пик $\text{tg}\delta$ полимерных смесевых композитов”, Tsagaropoulos и Eisenburg [16] предложили модель фазово-разделенной морфологии. Согласно этой мо-

дели, пик $\text{tg}\delta$ полимерной пленки при более низкой температуре соответствует T_c полимерной матрицы, а пик при более высокой температуре – T_c полимерной цепи, ограниченной наполнителем. Следовательно, температура перехода при 66°C, отвечающая ПММА в пленке, является номинально одной и той же независимо от концентрации наполнителя (1 или 10 мас. %). Однако различия в концентрации частиц наполнителя влияют на интенсивность и природу пика $\text{tg}\delta$. При более низкой концентрации частицы наполнителя разбросаны по матрице в толстой пленке, увеличивая подвижность, а также интенсивность пика $\text{tg}\delta$. Более низкая концентрация частиц наполнителя приводит к несколько более компактной структуре образца, и, следовательно, переход сдвигается к температуре 107.8°C. Большая концентрация наполнителя в пленке ведет к снижению подвижности и интенсивности $\text{tg}\delta$, а также образованию более компактной структуры. Это результат того, что частицы наполнителя, добавленные к матрице ПММА в более высокой концентрации, выделяются с образованием локализованной плотной системы. Поэтому температура перехода T_c сдвигается в сторону более высоких температур (т.е. 122.2°C).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Свободный объем сегментов цепей возрастает с повышением температуры, что приводит к увеличению их подвижности и, следовательно, к снижению модуля упругости. При введении частиц сополимера появляется два пика $\text{tg}\delta$, что было объяснено на основе модели фазово-разделенной морфологии. Уширение пика $\text{tg}\delta$ в случае более высокой концентрации частиц наполнителя в матрице ПММА является следствием более высокого ограничения подвижности полимерных цепей.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают признательность фирме “DRDO” (New Delhi) за финансовую поддержку

настоящей работы. Один из авторов, Vinodini Shaktawat, благодарен также Vibhav K. Saraswat, Vimal Kishore, Dinesh Patidar и Rashmi Saxena за их разнообразную помощь.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Nalwa H.S. Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers. New York: Wiley, 1997. V. 2.
2. Wessling B. // Synth. Met. 1998. V. 93. P. 143.
3. Chehimi M.M., Abdeljalil E. // Synth. Met. 2004. V. 145. P. 15.
4. Yoneyama H., Wakamoto K., Tamura H. // J. Electrochem. Soc. 1985. V. 132. P. 2414.
5. Thackeray J.W., White H.S., Wrighton M.S. // J. Phys. Chem. 1985. V. 89. P. 5133.
6. Fried J.R. Polymer Science and Technology. New Delhi: Prentice Hall India, 1999. P. 289, 461.
7. Diaconu I., Coman P., Robila G. // Proc. 43rd Int. Scientific Colloquium, 2004.
8. Kuo P.L., Wey B.S., Chen W.H. // J. Appl. Polym. Sci. 1993. V. 48. P. 1953.
9. Jain N., Shaktawat V., Kishore V., Sharma K., Saxena N.S. // Proc. XV National Symp. on Thermal Analysis. Jaipur, India, 2006. P. 243.
10. Menard K. // Dynamic Mechanical Analysis. A Practical Introduction. Boca Raton: CRC Press LLC. 1999. Ch. 4, 5. P. 61, 94.
11. Kampf G. Characterization of plastic by physical method, experimental technique and practical application. Munich: Hanser, 1986.
12. Blackwell R.I., Mauritz K.A. // Polymer. 2004. V. 45. P. 3457.
13. Chand N., Vashishtha S.R. // Bull. Mater. Sci. 2000. V. 23. № 2. P. 103.
14. Perera M.C.S., Rowen C.C. // Polymer. 2000. V. 41. P. 323.
15. Sung Y.T., Kum C.K., Lee H.S., Byon N.S., Hoon H.G., Kim W.N. // Polymer. 2005. V. 46. № 15. P. 5656.
16. Tsagaropoulos G., Eisenburg A. // Macromolecules. 1995. V. 28. P. 6067.

Thermomechanical Investigation of a Thick Film of Aniline–Formaldehyde Copolymer and Poly(methyl methacrylate)

Vinodini Shaktawat, Neeraj Jain, N. S. Saxena, Kanabala Sharma, and T. P. Sharma

Semiconductor and Polymer Science Laboratory, Department of Physics,
University of Rajasthan,
Jaipur 302 004, India
e-mail: s_vinodini@rediffmail.com

Abstract—A thick film of aniline–formaldehyde copolymer and PMMA is synthesized via dispersion of aniline–formaldehyde copolymer powder as filler particles in PMMA with two different concentrations. Variation of the complex elastic modulus and mechanical loss factor ($\tan\delta$) with temperature is studied. It is observed that the complex elastic modulus decreases with temperature owing to thermal expansion of films. On the other hand, $\tan\delta$ increases up to a characteristic temperature beyond which it shows a decreasing trend toward melting. Transition temperature T_g of sample S_1 (pure PMMA) is found to be 80°C. In sample S_2 (1 wt % aniline formaldehyde copolymer), the peak of $\tan\delta$ at a lower temperature (66°C) corresponds to glass transition temperature T_g of the PMMA matrix, while the peak of $\tan\delta$ at a higher temperature (107.8°C) corresponds to T_g of a polymer chain restricted by filler particles of aniline–formaldehyde copolymer. A further increase (10 wt % aniline–formaldehyde copolymer) in the concentration of filler particles of aniline–formaldehyde copolymer results in a more compact structure and a shift of T_g to a higher temperature, 122.2°C. This shift in the glass transition temperature of thick films of aniline–formaldehyde copolymer and PMMA is dependent upon the concentration of filler particles in the sample.