

УДК 678.664.526.017:539.537

В. О. Віленський, Л. А. Гончаренко, В. І. Штомпель

ВПЛИВ БУДОВИ ГЕТЕРОЛАНЦЮГОВОЇ МАТРИЦІ  
НА СИНТЕЗ ТА ВЛАСТИВОСТІ АНІЛІНОВІСНИХ КОМПОЗИТІВ

Досліджено структуру та властивості полімерних композитів, одержаних синтезом поліаніліну на матрицях поліуретанів різної будови. Встановлено, що склад композицій та несумісність між гнучкими та жорсткими блоками поліуретану впливають на формування кристалічної структури поліаніліну та особливості електропровідності композитів.

Широке застосування поліаніліну в електронній, електротехнічній та оптичній галузях промисловості обмежується його низькою розчинністю та нетехнологічністю. Одним з напрямків розв'язання цієї проблеми є синтез поліаніліну (ПАН) на полімерних матрицях, макроланцюги яких відрізняються гідрофільністю, полярністю, рівноважною гнучкістю ланцюга та ін. [1—4]. Включення цих факторів впливу на структуру та фізичні і фізико-хімічні властивості полімеру може вирішуватися застосуванням сегментованих поліуретанів як матриць для полімеризації. В зв'язку з цим було проведено дослідження синтезу ПАН у середовищі поліуретанів (ПУ), які відрізнялися природою як діізоціанатного фрагмента, так і подовжувача ланцюга жорстких сегментів.

Поліанілін синтезували за методикою, описаною в [5]. Для синтезу використовували бідистильовану воду, анілін, перегнаний при залишковому тиску 1.33 кПа і температурі 323 К, перекристалізований  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  як окисник. До водного розчину, що містив 0.3 моль  $\text{HCl}$ , 0.1 моль  $\text{H}_2\text{SO}_4$  та 0.1 моль аніліну, додавали водний розчин 0.1 моль  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  і суміш витримували при 273 К 24 год. Композиції ПАН з ПУ синтезували в присутності дрібномелених поліуретанів: ПУ-1 на основі оліготетраметиленгліколю з  $M$  1000 (гідрофільна складова) та 4,4'-дифенілметандіізоціанату і 1,4-бутандіолу (гідрофобна складова); ПУ-2 на основі оліготетраметиленгліколю з  $M$  1000 (гідрофільна складова), суміші ізомерів 2,4- і 2,6-толуїлендіізоціанату і 2,2'-дихлор-4,4'-дифенілметандіаміну (гідрофобна складова). Матрицю вносили в реакційну суміш у співвідношенні 1:1, 2:1 та 4:1 до ПАН, з метою уникнення флотаційних ефектів з поліуретанової матриці у водному середовищі методом вакуумування видаляли повітря. Одержані полімерні композиції (ПК) промивали бідистильованою водою і сушили при температурі близько 330 К під вакуумом до постійної ваги. Зразки у вигляді таблеток, сформованих під тиском 1 МПа при кімнатній температурі, досліджували методами розсіювання рентгенівських променів під великими кутами (ус-

тановки ДРОН-4-07, Сук, Ni-фільтр); термомеханічного аналізу на установці [6] з питомим навантаженням 0.3 МПа в режимі постійно навантаженого зразка; електропровідність ПК оцінювали в ячейках типу "ссндвіч" [7]. Таблетку вміщували між плоскими полірованими електродами з фтористої бронзи з питомим тиском 0.1 МПа. Для одержання ВАХ використовували мікрвольтноамперметр Ф316 і цифровий вольтметр В-7-32.

Розрахунки рівноважної жорсткості ланцюга для вказаних полімерів проведено за виразом [8]

$$\sigma^2 = \bar{\bar{h}}^2 / 2n\bar{l}^2,$$

де  $\bar{\bar{h}}^2$  — середньоквадратична довжина між кінцями незбуреного ланцюга полімеру;  $n$  — число зв'язків у повторюваній ланці полімеру;  $\bar{l}^2$  — середньоквадратичне значення довжини зв'язку в повторюваній ланці полімеру.

Розрахунки показали, що рівноважна жорсткість ланцюга ПАН  $\sigma$  складає 10.5, тоді як жорсткість ПУ-1 і ПУ-2 дорівнює відповідно 2.06 і 2.09, тобто істотно менше. Оскільки ПУ-1 і ПУ-2 є аморфними полімерами, то не варто сподіватися вияву епітаксимального фактора впливу ПУ на процес структуроутворення в ПАН. У зв'язку з цим аддитивна форма дифракційної картини полімерної композиції ПУ:ПАН=1:1 повинна була мати вигляд, як на рис. 1 (крива 2), що одержана з урахуванням об'ємного вкладу аморфного ПУ-2 (крива 1) та кристалічного ПАН (крива 3). Рисунок показує, що в композиціях ПАН з ПУ слід чекати існування кристалічних максимумів в областях кутів розсіювання  $2\theta \sim 7^\circ, 15^\circ, 19^\circ, 25^\circ$  і  $30^\circ$ , інтенсивність яких взагалі мусить зменшуватися пропорційно вкладу кристалічної складової в композицію.

Розглянемо, як змінюється реальна дифракційна картина полімерних композицій ПАН—ПУ залежно від будови ПУ та складу композицій (рис. 2). Зміни в дифракційних кривих композицій, в яких послідовно збільшується частка ПУ-1 (криві 1—3), в цілому збігаються з прогнозованими, хоча в композиції ПУ-1:ПАН=1:1 інтенсивність макси-

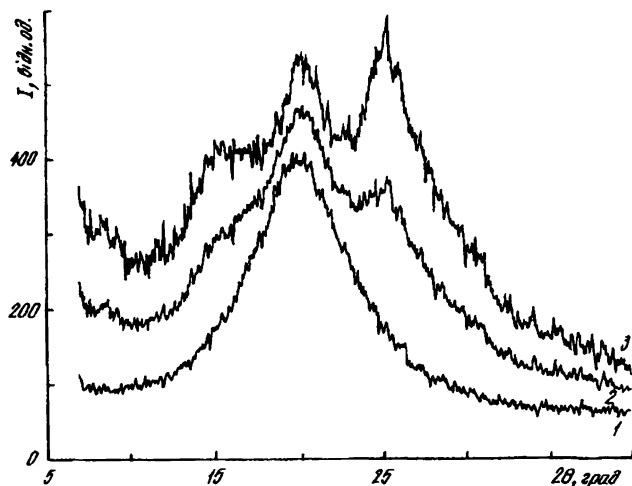


Рис. 1. Дифрактограми рентгенівських променів на зразках: 1 — ПУ-2; 2 — очікувана крива дифракції на композиті ПУ-2: ПАн=1:1; 3 — ПАн.

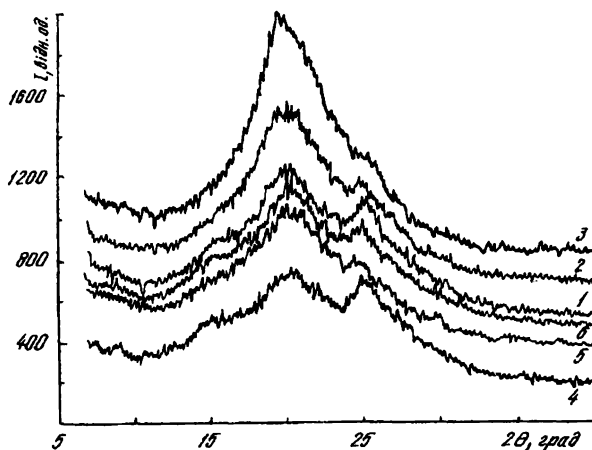


Рис. 2. Дифрактограми рентгенівських променів у великих кутах розсіювання на зразках композитів: 1 — ПУ-1:ПАн=1:1; 2 — ПУ-1:ПАн=2:1; 3 — ПУ-1:ПАн=4:1; 4 — ПУ-2:ПАн=1:1; 5 — ПУ-2:ПАн=2:1; 6 — ПУ-2:ПАн=4:1.

мумів при  $2\theta \sim 19^\circ$  і  $25^\circ$  суттєво більша, а ширина їх на половині висоти ( $\Delta\theta/2$ ) менша, ніж в адитивної, що свідчить про сприяння поліуретанової матриці кристалізації ланцюга ПАн в процесі його синтезу. І лише в композиції ПУ-1:ПАн=2:1 (крива 2) дифракційна картина відповідає збереженій для складу 1:1.

Заміна поліуретану ПУ-1 на полімер з більш полярним жорстким блоком привела до суттєвих змін в кристалічній будові полімерних композицій, як видно з рис. 2 (криві 4—6). Це виявляється в тому, що поступове збільшення частки ПУ-2 в складі композицій не відповідає послідовному переходу до аморфного стану. В композиціях ПУ-2:ПАн=1:1 та ПУ-2:ПАн=1:1 (криві 4, 5) послаблення вияву кристалічної складової супроводжується одночасно зміщенням максимумів розсіювання при  $2\theta \sim 15^\circ$  і  $25^\circ$  в малокуту область. Але суттєвим є те, що в композиції ПУ-2:ПАн=4:1 (крива 6) знову підсилюється вияв кристалічної фази в складі композиції. Причину такого результату ми бачимо у включенні механізму мікрофазового розділу в системі несумісних полімерів. Відомо, що при поєднанні несумісних високомолекулярних складових композицій утворюються міжфазні шари, до складу яких входять як окремі сегменти компонентів, так і елементи внутрішньо-ланцюгової несумісності самих складових. Також відомо, що ПУ-1 внаслідок суттєвої різниці в будові гідрофільної та гідрофобної складових є одним з найбільш характерних представників сегментованих полімерів з яскраво вираженим ефектом несумісності. Проте близький до нього за будовою ПУ-2 через високу полярність жорсткого блоку схильний до утворення сильної міжланцюгової зшивки, ініційованої атомами хлору, внаслідок чого

має слабо виражений характер міжфазної несумісності. Виявом такої різниці в мікрофазовому розділі полімерів ми пояснюємо особливості формування структури композицій ПАн з ПУ-1 та ПУ-2.

Необхідно було дослідити, як позначається синтез ПАн в поліуретановій матриці на основній характеристиці поліаніліну — провідності. Для цього вольтамперні характеристики (ВАХ) ПАн та його композицій з поліуретанами знімали в двох інтервалах напруги — від 0 до 0.18 та від 0 до 18 при кімнатній температурі. Вимірювання при таких значеннях напруги обумовлено було бажанням дослідити вияв електронних пасток різної глибини і їх вплив на форму кривої ВАХ.

На рис. 3, а і 3, б наведено ВАХ композицій ПАн з ПУ-2. Висока провідність ПАн не дозволяє навести його ВАХ на рисунку, проте попередні вимірювання показали, що її хід відповідає закону Ома. Характерними особливостями ВАХ розглянутих композицій є те, що для композиції ПУ-2:ПАн=1:1 (крива 1, рис. 3, а) вона відтворює квадратичну залежність струму від напруги з точками перегину при 0.05 та 0.08 В, що вказує на існування заповнених пасток електронів [9]. Для композицій ПУ-2:ПАн=2:1 та ПУ-2:ПАн=4:1 (криві 2, 3) характерна поява глибоких пасток, які утворюють бар'єри провідності при відповідно 0.01 і 0.03 В, а самі ВАХ мають форму, яка відповідає процесам з існуванням струму насичення. Перехід до більших величин напруги змінює форму кривих ВАХ композицій. Композиція ПУ-2:ПАн=1:1 (крива 1, рис. 3, б) виявляє квадратичну залежність зміни струму від напруги з перегином при 0.2 В, що вказує на перехід до стану заповнення пасток електронів. Композиція ПУ-2:ПАн=4:1 (крива 3) виявляє відповідність закону Ома, а композиція

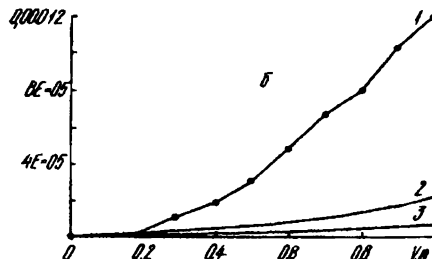
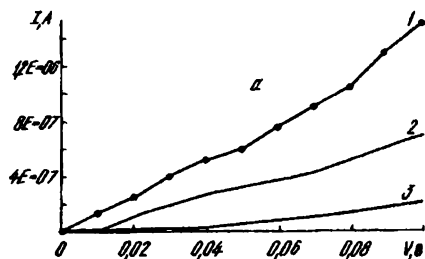


Рис. 3. Вольтамперні характеристики композитів ПУ-2 при напрузі до 0,1 (а) і 1 В (б): 1 — ПУ-2:ПАН=1:1; 2 — ПУ-2:ПАН=2:1; 3 — ПУ-2:ПАН=4:1.

ПУ-2:ПАН=2:1 (крива 2) займає проміжне становище і відповідає стану поступового заповнення пасток вільних електронів.

З вольтамперограм ми бачили, що поліуретан у складі композиції не тільки створює пастки для вільних електронів, але й утримує їх у цих пастках. Про стабільність утримання можна судити з характеристик зміни струму при циклічній зміні напруги (гістерезису напруги). Для всіх зразків композицій характерними є більші величини струму для однакових значень напруги при її зворотньому ході. Оскільки для чистого ПАН властива металічна залежність струму при циклічній зміні напруги у вказаному інтервалі, то накопичення носіїв струму в пастках, утворених поліуретаном, надає композиції нових властивостей збереження та утримання заряду, тобто властивостей електрету.

Описані вище результати досліджень полімерних композицій показують, що вони не втрачають основної властивості ПАН — провідності, а фізична взаємодія між ПАН та ПУ обумовлює структурні зміни в композиціях та надає їм нехарактерних для вихідних полімерів властивостей. У зв'язку з цим необхідно було дослідити здатність полімерних композицій до в'язкоплинності за даними термомеханічного аналізу. Зразки у вигляді таблеток досліджували у температурному інтервалі від 0 до 250 °С при постійному навантаженні з питомою величиною 0,3 МПа.

На рис. 4 наведено термомеханічні криві досліджених композицій. Насамперед слід зазначити, що полярність жорстких блоків та їх здатність до сегрегації вплинула не лише на температуру в'язкої плинності поліуретанів ПУ-1 та ПУ-2 (криві 1 та 1' відповідно), але й на композиції з максимальним вмістом ПУ (криві 3 та 3' відповідно). З рисунка видно, що взаємодія ПАН з ПУ-2 привела до появи зшивки в композиції, внаслідок чого вона втрачає здатність до деформації та плинності. Менша полярність жорстких блоків в ПУ-1 обумовлює меншу розвиненість фізичної зшивки в композиції, внаслідок чого вона виявляє еластичні властивості і здатна для зміни форми вже в інтервалі від 70 до 150 °С. З рисунка видно, що в композиціях на основі поліуретану з неполярними жорсткими блоками, в яких поліанілін відіграє роль активного наповню-

вача, пластичність зростає симбатно із збільшенням вмісту високоеластичного компоненту (криві 2, 3). Навпаки, сильна взаємодія складових композиції, як для випадку жорстких блоків ПУ-2 з ПАН, приводить до утворення стійких угруповань, температура руйнування яких зміщується від 200 °С для вихідного ПУ-2 (крива 1') до 230—240 °С для композицій з ПАН (криві 2', 3'). Такого результату можна досягти, якщо в міжмолекулярне середовище поліуретану ввести ліганд, здатний координувати групи атомів з донорними властивостями. В принципі роль ліганда можуть грати кристали ПАН, макроланцюг якого утворюють послідовності з  $\pi$ - та  $\sigma$ -електронів. Неспроможність ПАН до топлення обумовить і температурну стійкість полімерної композиції, вузлами зшивки якої виступають частинки ПАН із скоординованими полярними групами жорстких блоків ПУ-2.

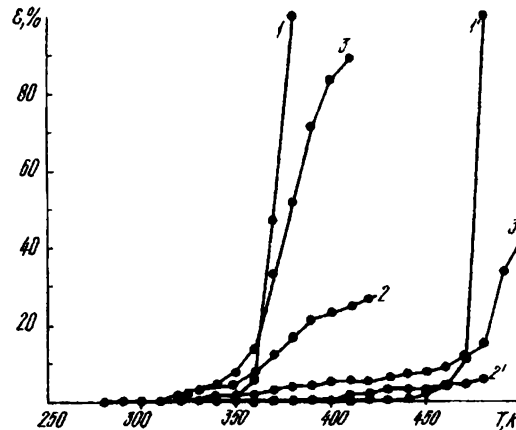


Рис. 4. Термомеханічні криві ПУ та композицій на їх основі: 1 — ПУ-1; 1' — ПУ-2; 2 — ПУ-1:ПАН=1:1; 3 — ПУ-1:ПАН=4:1; 3' — ПУ-2:ПАН=4:1.

Таким чином, дослідження полімерних композицій, одержаних синтезом поліаніліну на поліуретанових матрицях різної будови, дозволили встановити, що структура створених ПУ залежить від будови поліуретану та здатності сегментів (блоків), що його утворюють, до мікрофазового розділу. Електропровідність композиції ПУ—ПАН залежить не тільки від складу, але й від змін в структурі

поліаніліну під впливом ПУ, які виявляються в утворенні пасток вільних електронів. Накопичення пасток надає композитам здатності до акумулювання заряду, тобто електретних властивостей. Жорсткість та полярність ланцюга ПАН обумовлюють його роль в композиції як активного наповнювача, присутність якого забезпечує підвищення температурної стійкості композиції на 30—40 °С.

**РЕЗЮМЕ.** Исследована 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.

**SUMMARY.** The structure and properties of polymeric composites prepared by synthesis of polyaniline on polyurethane matrices with different structures were investigated. It was shown, that the constitution of composites and incompatibility of soft and

hard blocks of polyurethanes affect on the formation of polyaniline crystalline structure and electroconductivity features of composites.

1. Banerjee P., Mandal B. // *Macromolecules*. -1995. -28. -P. 3940—3943.
2. Terlemezyan L., Ivanova B., Tacheva S. // *Eur. Polym. J.* -1993. -29, № 7. -P. 1019—1023.
3. Subramaniam C. K., Kaiser A. B., Gilbert P. W., Wessling B. // *J. Polym. Sci.; P.B.: Polym. Phys.* -1993. -31. -P. 1425—1430.
4. Сайфуллина С. А., Ярышева Л. М., Вольнский А. Л., Бакеев Н. Ф. // *Высокомолекуляр. соединения. Сер. А.* -1997. -39, № 3. -С. 456—461.
5. Pt 61-266435, Japan / S. Tamura.
6. Виленский В. А., Файнерман А. Е., Керча Ю. Ю. // *Физические методы исследования полимеров.* -Киев: Наук. думка, 1981. -С. 71—79.
7. Иванов-Шуц А. К., Цветнова Л. А., Боровков В. С. // *Электрохимия.* -1978. -11. -С. 1689—1692.
8. Привалко В.П. Молекулярное строение и свойства полимеров. -Ленинград: Химия, 1986.
9. Lampert M. A., Mark P. Current Injection in solids. -New York; London: Acad. Press, 1970.

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, Київ

Поступила 14.04.98

УДК 678.046: 677.057.6

М. И. Шандрук, Л. И. Костюк

## ВЛИЯНИЕ КРЕМНИЙУРЕТАНОВЫХ АППРЕТОВ НА СВОЙСТВА ПОЛИУРЕТАНОВ, НАПОЛНЕННЫХ КВАРЦЕМ

Изучено влияние кремнийуретановых аппретов на свойства наполненных полиуретанов. Показано, что введение кремнийуретановых аппретов, нанесенных на дисперсный кварцевый наполнитель, повышает физико-механические свойства полиуретанов; эффективность аппретов зависит от химического строения и содержания в композиции.

На свойства наполненных полимеров оказывают влияние многие факторы: тип наполнителя, его химическая природа, фазовое состояние полимера и др. [1]. Поэтому важное значение приобретает разработка новых аппретов, с помощью которых можно сохранить или улучшить физико-механические свойства наполненной композиции, увеличить процент наполнителя в полимере.

Разработанные новые бифункциональные кремнийуретановые аппреты содержат функциональные простые эфирные, уретановые и силанольные группы.

Объектом исследования был полиуретан, синтезированный на основе 4,4-дифенилметандиизоцианата, полиокситетраметилгликоля (ОТМГ) ( $M$  1000) и 1,4-бутандиола в качестве удлинителя макроцепи в молярном соотношении 2:1:1. На первой стадии получали изоцианатный компонент взаимодействием диизоцианата и части полиэфира. Массовая доля NCO групп составляла 17,3 %. На второй стадии изоцианатный компонент вводили

при интенсивном перемешивании в полиэфирную составляющую, которая представляет собой смесь наполнителя, оставшегося полиэфира и удлинителя макроцепи. В качестве наполнителя применяли дисперсный кварц, который перед употреблением сушили в вакуумном сушильном шкафу при температуре 150 °С в течение 2,5—3 ч. Использовали фракцию с частицами 9—16 мкм и удельной поверхностью 0,15 м<sup>2</sup>/г. В качестве аппретов были взяты симметричные олигомерные соединения, синтезированные на основе уретанового предполимера и  $\gamma$ -аминопропилтриэтоксисилана.

Симметричные олигомерные кремнийсодержащие аппреты уретано-бис-мочевинотриэтоксисиланы синтезировали из  $\gamma$ -аминопропилтриэтоксисилана и изоцианатных форполимеров, полученных взаимодействием олигоэфиров с диизоцианатами в мольном соотношении 1:2. В качестве олигоэфиров использовали полиоксипропиленгликоль с  $M$  1000 (ПОПГ-1000) и  $M$  2000 (ПОПГ-2000), полиокситетраметилгликоль  $M$  1000 (ПФ-1000). В качестве

© М. И. Шандрук, Л. И. Костюк, 2000