

Є. П. Мамуня, О. К. Матковська, М. І. Шандрук,
академік НАН України Є. В. Лебедев

Електричні властивості іонпровідних епоксинеорганічних полімерів

Вперше отримано епоксинеорганічні полімерні системи з високим рівнем іонної провідності. Показано, що величина електропровідності залежить від структурної організації епоксидної системи і може регулюватися в широких межах шляхом гідратації гетерополікислоти, яка є твердником епоксидної смоли і джерелом протонів, що забезпечують перенос заряду в полімерній матриці.

Епоксидні смоли (ЕС) широко застосовуються як адгезиви, зв'язуючі для склопластиків, компаунди для заливу деталей електронних приладів, захисних покриттів електронних схем тощо. В більшості цих застосувань, окрім високих механічних показників, велику роль відіграють і діелектричні характеристики епоксидної смоли, яка є ізолятором з високим значенням питомого опору і прийнятними діелектричними параметрами [1]. Електропровідні композиції на основі епоксидної смоли являють собою двофазні системи, де електропровідний наповнювач, в якості якого використовують дисперсні метали, сажу, вуглецеві волокна та нанотрубки, графіт, утворює провідну фазу (з електронним типом провідності) в ізолюючій епоксидній матриці [2–5]. З іншого боку, все більша потреба виникає в полімерних системах з іонним типом провідності для створення сучасних приладів, наприклад, як матеріалів для твердих електролітів в автономних джерелах струму, роздільних мембран в паливних елементах, сенсорів, електродів в електрохімічних приладах тощо. Найвідомішим полімером такого роду є *нафйон*, що являє собою кополімер тетрафторетилену і комономеру, який має бокові ланцюги перфторованого вінілового ефіру, що закінчуються сульфогрупами [6]. Але його синтез є досить складним, що призводить до високої ціни, яка в десятки разів перевищує вартість звичайних полімерів. Отже, створення полімерної системи з високим рівнем іонної провідності на основі широко розповсюджених полімерів є актуальною задачею.

У даній роботі досліджено електричні властивості полімерних систем з іонною (протонною) провідністю, синтезованих на основі епоксидного олігомеру ЕД-20 і двох типів гетерополікислот (ГПК) — фосфорвольфрамової (ФВК) і фосформолібденової (ФМК), які були твердником епоксидної смоли. Тверднення проходило за механізмом катіонної полімеризації, де гетерополікислота являла собою катализатор, тобто хімічно не вбудовувалася в зростаючу епоксидну сітку і залишалася в матриці у вигляді окремих сольватованих іонів. Отже, така епоксидна система вміщує фазу гетерополікислоти і може вважатися епоксинеорганічним полімером (ЕНП).

Первинна структура цих ГПК (гетерополіаніонів $XMe_{12}O_{40}^{(8-n)-}$) відома як Кеггінова структура. Вона являє собою систему з'єднаних по ребрах 12-ти октаєдрів MeO_6 , об'єднаних в триплети (рис. 1, *a*), які оточують центральний гетероатом. Нейтральний стан молекули ГПК існує завдяки наявності $(8-n)$ протонів навколо гетерополіаніону, де n — заряд центрального гетероатома. Оскільки гетероатомом в ФМК та ФВК є атом фосфору ($n = 5$), то навколо кожного гетерополіаніону є три протони. Вторинна структура твердої

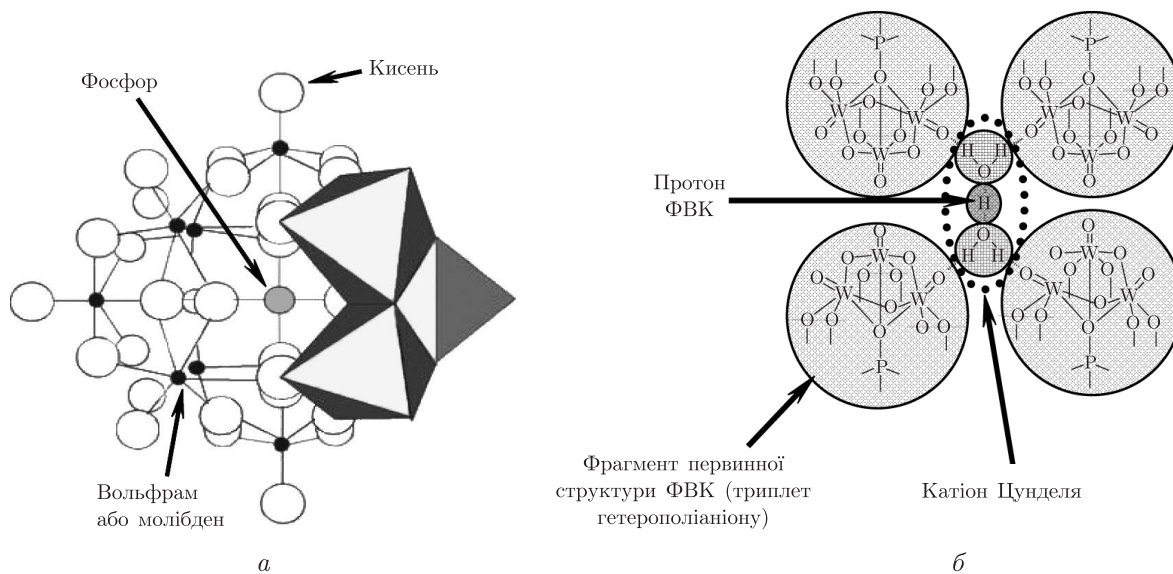


Рис. 1. Структура гетерополікислоти: *a* — первинна, згідно [7]; *б* — вторинна (для випадку ФВК)

гетерополікислоти формується завдяки координації протонів кислоти, зв'язаних з гідратованою водою (H_5O_2^+) на гетерополіаніонах (ГПА), внаслідок чого ГПА поєднуються у кластер (рис. 1, *б*). Стабільна форма є гексагідратом $3(\text{H}_5\text{O}_2^+) \cdot [\text{PMe}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$, тобто на кожен гетерополіаніон припадає три гідратовані протони. Протони утворюють комплексні іони з молекулами води завдяки водневим зв'язкам і формують агрегати, так звані катіони Цунделя H_5O_2^+ (позначено пунктиром на рисунку). Протони гетерополікислоти H^+ і катіони Цунделя H_5O_2^+ є переносником заряду в ЕНП при прикладанні електричного поля. Такі властивості гетерополікислот дозволяють використовувати їх як провідний компонент в деяких полімерних системах, але вони не беруть участі в синтезі полімеру і не впливають на формування його структури [7–9].

Гетерополікислота вводилася в епоксидний олігомер двома шляхами — або у сухому вигляді (дрібнодисперсні частинки), або у вигляді водного розчину ГПК/вода різної концентрації. Молекули води виконують дві функції у системі ЕС/ГПК. По-перше, вода є активною відносно реакції полімеризації і обриває утворення поперечних зв'язків в епоксидній сітці. Тобто зменшення концентрації водного розчину ГПК (збільшення вмісту води при постійному співвідношенні ЕС/ГПК) веде до утворення сітки епоксидного полімеру з більшою величиною молекулярної маси M_c між вузлами зшивки або до зменшення густини зшивання. По-друге, молекули води є переносником протонів як у складі катіонів Цунделя, так і іонів гідроксонію.

Протони передаються не у вільній формі, а утворюють комплексні іони з молекулами води завдяки водневим зв'язкам, найпростішим з яких є іон гідроксонію H_3O^+ . Перенесення протонів відбувається згідно з двома паралельними механізмами: 1) дифузійним, коли іон гідроксонію дифундує крізь середовище і 2) естафетним (механізм Гротгуса), коли іон гідроксонію зв'язується водневими зв'язками з іншими молекулами води і утворює агрегати, такі, наприклад, як катіони Цунделя H_5O_2^+ [10]. Протон може “перескакувати” від однієї молекули води до іншої в ті моменти, коли є можливим утворення катіону Цунделя. Схема переносу протона в епоксидній матриці наведена на рис. 2.

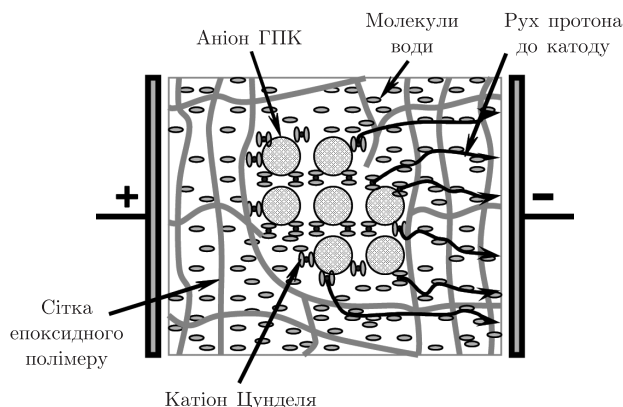


Рис. 2. Схема переносу заряду в епоксидній матриці, яка містить аніони ГПК і молекули води

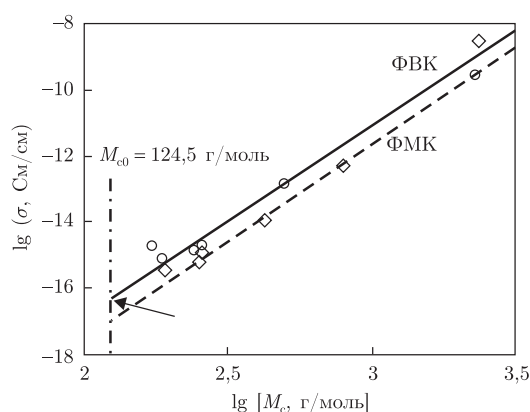


Рис. 3. Залежність електропровідності σ від величини молекулярної маси між вузлами зшивки M_c для епокси-неорганічних полімерів, що містять ФВК і ФМК

Дослідження епокси-неорганічного полімеру методом ТМА [11] показали, що варіюванням концентрації водного розчину обох видів ГПК — фосфоровольфрамої і фосформолібденової кислот, можна в широких межах регулювати величину молекулярної маси ланцюга M_c між вузлами зшивки (і, відповідно, густину зшивки). З рис. 3 видно, що при зростанні величини M_c у 18 разів ($\lg M_c$ збільшується від 2,10 до 3,35) електропровідність епокси-неорганічного полімеру σ зростає на дев'ять десятичних порядків (електропровідність вимірювалася на постійному струмі за допомогою тераомметра Е6-13 А). Розрахована мінімальна величина M_c , яка відповідає максимальній густині зшивання з урахуванням хімічної будови ланцюга епоксидної смоли ЕД-20, становить $M_{c0} = 124,5$ г/моль. Цій величині відповідають мінімальні значення електропровідності σ_0 для епоксинеорганічного полімеру з ФВК і для полімеру з ФМК, які дорівнюють $6 \cdot 10^{17}$ і $1 \cdot 10^{17}$ См/см відповідно. Причиною того, що провідність полімеру з ФВК вища, ніж з ФМК, є те, що ФВК є найсильнішою гетеропо-лікислотою [12] і, відповідно, зв'язок протонів (носіїв заряду) з аніоном є слабшим, ніж у випадку ФМК.

Лінійна залежність провідності від величини M_c в логарифмічних координатах (див. рис. 3)

$$\lg \sigma = \lg \sigma_0 + n \lg M_c$$

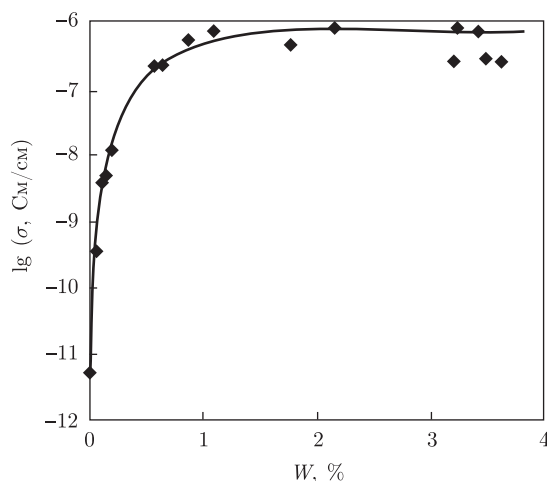


Рис. 4. Залежність електропровідності від кількості сорбованої води в системі ЕНП/ФВК при експозиції у парах води

вказує на те, що між величинами електропровідності σ і молекулярної маси M_c існує степенева залежність

$$\sigma = \sigma_0 M_c^n,$$

де показник степеня $n = 6$. Таке високе значення показника степеня, яке свідчить про надзвичайно сильну залежність провідності від молекулярної маси між вузлами зшивки, може бути результатом спільної дії трьох факторів: по-перше, зростання молекулярної рухливості ланцюга при збільшенні M_c підвищує рухливість зарядів; по-друге, зростання кількості ОН-груп в епоксидних ланцюгах зі збільшенням вмісту води в реакційній суміші приводить до полегшення міграції протона; і, по-третє, зростає швидкість утворення катіонів Цунделя в епоксидній матриці, що покращує умови перенесення носіїв заряду.

Зміна електропровідності при сорбції парів води для епоксинеорганічної системи, де твердником була фосфорвольфрамова кислота (тверднення сухою ФВК), показана на рис. 4. Електропровідність швидко зростає на п'ять десятих порядків і досягає максимуму при 1% вмісту сорбованої води. З подальшою експозицією величина електропровідності залишається незмінною, тоді як кількість сорбованої води продовжує зростати. Такий характер зміни електропровідності можна пояснити утворенням електроліту при взаємодії води з частинками твердої гетерополікислоти в епоксидній матриці, тобто відбувається дисоціація гетерополікислоти з вивільненням протонів, для чого достатньо невеликої кількості води. Міграція протонів (за механізмом Гротгуса або дифузійним) крізь полімерну сітку, насичену молекулами води, забезпечує величину провідності на рівні 10^{-6} См/см.

Таким чином, в епоксинеорганічному полімері на основі епоксидної смоли, отвердженої гетерополікислотою, реалізується іонний (протонний) тип провідності, що досягає величини $\sigma = 10^{-6}$ См/см. Джерелом протонів є гетерополікислота, аніони якої локалізовані в епоксидній матриці, а молекули води сприяють переносу протонів крізь сітку епоксидного полімеру.

1. *Энциклопедия полимеров*. Т. 3. – Москва: Совет. энциклопедия, 1977. – 999 с.
2. *Matunya Ye. P., Davydenko V. V., Pissis P., Lebedev E. V.* Electrical and thermal conductivity of polymers filled with metal powders // *Europ. Pol. J.* – 2002. – **38**. – P. 1887–1897.

3. Lazarenko O., Vovchenko L., Matzui L., Peters V. Ju. The electronic transport properties of the composites with nanosized carbon fillers // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* – 2011. – **536**. – P. 304–312.
4. Moisala A., Li Q., Kinloch I. A., Windle A. H. Thermal and electrical conductivity of single – and multi-walled carbon nanotube-epoxy composites // *Compos. Sci. Techn.* – 2006. – **66**. – P. 1285–1288.
5. Chekanov Yu., Ohnogi R., Asai S., Sumita M. Electrical properties of epoxy resin filled with carbon fibers // *J. Mater. Sci.* – 1999. – **34**. – P. 5589–5592.
6. Siroma Z., Kakitsubo R., Fujiwara N. et al. Depression of proton conductivity in recast Nafion film measured on flat substrate // *J. Power Sourc.* – 2009. – **189**. – P. 994–998.
7. Kim Yu. S., Wang F., Hickner M. et al. Fabrication and characterization of heteropolyacid (H₃PW₁₂O₄₀) / directly polymerized sulfonated poly(arylene ether sulfone) copolymer composite membranes for higher temperature fuel cell applications // *J. Membr. Sci.* – 2003. – **212**. – P. 263–282.
8. Kukovec A., Balogi Zs., Kónya Z. et al. Synthesis, characterisation and catalytic applications of sol-gel derived silica-phosphotungstic acid composites // *Appl. Catal. A: Gen.* – 2002. – **228**. – P. 83–94.
9. Colicchio I., Wenb F., Keula H. et al. Sulfonated poly(ether ether ketone) – silica membranes doped with phosphotungstic acid. Morphology and proton conductivity // *J. Membr. Sci.* – 2009. – **326**. – P. 45–57.
10. Kreuer K-D., Paddison S. J., Spohr E., Schuster M. Transport in proton conductors for fuel-cell applications: simulations, elementary reactions, and phenomenology // *Chem. Rev.* – 2004. – **104**. – P. 4637–4678.
11. Матковська О. К., Мамуня Є. П., Шандрук М. І. та ін. Структурні характеристики та провідність епоксидно-неорганічних полімерів, отриманих затвердженням гетерополікислотами // *Полімер. журн.* – 2012. – **34**, № 1. – С. 16–21.
12. Кожевников И. В. Успехи в области катализа гетерополикислотами // *Усп. химии.* – 1987. – **56**, вып. 9. – С. 1417–1443.

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, Київ

Надійшло до редакції 01.06.2012

Е. П. Мамуня, О. К. Матковская, М. И. Шандрук,
академик НАН Украины **Е. В. Лебедев**

Электрические свойства ионпроводящих эпоксинеорганических полимеров

Впервые получены эпоксинеорганические полимерные системы с высоким уровнем ионной проводимости. Показано, что величина электропроводности зависит от структурной организации эпоксидной системы и может регулироваться в широких пределах путем гидратации гетерополикислоты, которая служит отвердителем эпоксидной смолы и является источником протонов, обеспечивающих перенос заряда в полимерной матрице.

Ye. P. Mamunya, O. K. Matkovska, M. I. Shandruk,
Academician of the NAS of Ukraine **E. V. Lebedev**

Electrical properties of ion-conductive epoxy-inorganic polymers

Epoxy-inorganic polymer systems with high level of the ionic conductivity are obtained. It is shown that the value of conductivity depends on the structural organization of the epoxy system and can be regulated in a wide range due to the hydration of a heteropolyacid. The heteropolyacid is a hardener of epoxy resin and the source of protons, which provide the charge transfer in the polymer matrix.