

ӘӨЖ 620.22-022.532

**ПОЛИАНИЛИН – ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТ НАНОКОМПОЗИТТЕРІНДЕГІ
КОМПОНЕНТТЕРДІҢ ӨЗАРА ӘСЕРЛЕСУІ ЖӘНЕ ӨТКІЗГІШТІГІ**

Әбдіғапар Әлен Әділұлы

abdigaparalen@gmail.com

Л.Н. Гумилев атындағы ЕҰУ, Ядролық физика, жаңа материалдар және
технологиялар кафедрасының 1 курс магистранты, Нұр-Сұлтан, Қазақстан

Ғылыми жетекшісі – Сатаева Г.Е.

Өткізгіш және оқшаулағыш полимерлі матрица негізіндегі полимер нанокөмпозиттері электрооптикалық және сенсорлық құрылғыларда – икемді дисплейлерде, панельдерде, органикалық жарық шығаратын диодтарда, қоршаған ортаны бақылауға арналған сезімтал пленкаларда қолданылатын функционалдық материалдардың перспективалы жаңа буыны болып табылады[1,2]. Бұл аспектіде поливинил спиртінің,

поливинилхлоридтің, поликарбонаттың және басқа полимерлердің диэлектрлік матрицасына енгізілген өткізгіш полимерлерге (пирролидон политиофен, поли(фениленвинилен), полианилин) негізделген композиттерге белсенді зерттеулер жүргізіледі [3-6].

Полианилин (PANI) сияқты өткізгіш полимерлер қарапайым өңдеуіне, қоршаған ортаның жақсы тұрақтылығына және электр өткізгіштігіне байланысты үлкен назар аударылуда. PANI бастапқы бөлшектердің диаметрі 10 және 20 нм [4] аралығындағы мезоскопиялық металл (нанометалл) ретінде қарастырылуы мүмкін. Дегенмен, PANI сәтті пайдалануға қатысты негізгі мәселелер механикалық қасиетінің нашарлығы және сулы және органикалық еріткіштерде төмен ерігіштігі болып табылады. Полиметилметакрилат (PMMA) сияқты термопластикалық полимерлермен араластыру PANI механикалық қасиетін және өңдеуге қабілеттілігін жақсарту үшін қолданылады[4,6]. PMMA оптоэлектроника, сенсорлар және «ақылды терезе» қолданбалары үшін маңызды болып табылатын көрінетін спектрлік диапазондағы жоғары мөлдір қабілетіне байланысты диэлектрлік матрица ретінде таңдалады [7].

1-кесте - PANI композиттерінің PMMA-PANI нанокомпозиттерінің меншікті өткізгіштігіне әсері[13]

PANI көл. үл. %	0	1	2	4	10	20	100
$\sigma_{293,0\text{м}^{-1}} \cdot m^{-1}$	10^{-1}	$7.03 \cdot 10^{-6}$	$8.12 \cdot 10^{-5}$	$5.28 \cdot 10^{-5}$	$2.76 \cdot 10^{-6}$	$2.16 \cdot 10^{-6}$	$3.6 \cdot 10^{-7}$

PANI-PMMA композиттері PMMA хост матрицасының ішіндегі полианилиннің [6,8] коллоидты дисперсиясы болып табылады деп есептеледі. Мұндай полимерлі композиттердегі электрөткізгіштіктің кең диапазонда PANI аз мөлшерімен басқаруға болатыны анықталды (1-кесте). Өткізгіштіктің PANI мазмұнына тәуелділігінің сипаты камфорсульфон қышқылымен легирленген поливинилхлорид/полианилин [6] қоспасы үшін 0,8 – 1,0 % көл. үл. диапазонында өте төмен «бір қосу шегі» бар перколяция пішініне өте ұқсас. PANI. PANI мазмұны 2 көл. үл% жоғарылағанда, PMMA-PANI композиттерінің σ мәндері шамалы ғана төмендейді, ал PANI σ -мәні 10 және 20% көл. үл. арасындағы шаманың бір ретке дерлік төмендейді (1-кестені қараңыз). Өткізгіштіктің мұндай әрекетін композиттердің механикалық беріктігінің төмендеуімен түсіндіруге болады, олардың микроқаттылығының төмендеуімен расталады (2-кесте).

2-кесте - PMMA-PANI нанокомпозиттерінің микроқаттылығы және термомеханикалық сипаттамалары[13]

PANI үлесі, wt.%	Шыны ауысу температурасы, T_g, K	Ағын температурасы, T_f, K	Микроқаттылық, $F_{\infty} \cdot 10^{-8}, \text{H}/\text{m}^2$
0	383	412	2.05 ± 0.10
1	381	414	1.87 ± 0.10
2	379	420	1.88 ± 0.10
4	382	425	1.81 ± 0.10
10	384	428	1.83 ± 0.10

PANI нанобөлшектерінің PMMA матрицасына әсері шыны ауысу температурасының (T_g) төмен PANI үлесінде 1-ден 4К-ге дейін төмендеуінен (2-кесте) және жоғары үлесінде артуынан тұрады.

T_g жоғарылауы да, азаюы да матрица мен бөлшектердің өзара әрекеттесуінен туындады [8,11]. Осындай өзара әрекеттесу нәтижесінде композиттердің микроқаттылығының біршама

төмендеуі байқалады (F_{∞} мәні $2,05 \cdot 10^8$ -ден $1,83 \cdot 10^8$ Н/м²-ге дейін өзгереді) (2-кесте). Мұндай өзгерістер PMMA-PANI композиттері үшін шыны ауысу температурасының концентрацияға тәуелділігіне жақсы сәйкес келеді (2-кесте).

Полимер бөлшектерінің наноөлшемдері нанотехнологиялық әдістермен алынған полимер композиттерінде сақталатыны белгілі (шаблондар мен матрицалық өңдеу, полимерлерді еріткіште араластыру, өздігінен құрастыру, «in situ» полимерлеу және т.б.) [3,8]. Мұндай наножүйелердегі электрондарды тасымалдау механизмі үлкен қызығушылық тудыратын тақырып болып табылады [4-6]. Біз PANI және PMMA араластыру арқылы алынған полимерлік нанокомпозиттердің электрлік, термомеханикалық қасиеттері мен молекулалық құрылымын олардың аралас еріткіште сұйылтылған ерітіндісінде зерттелінді.

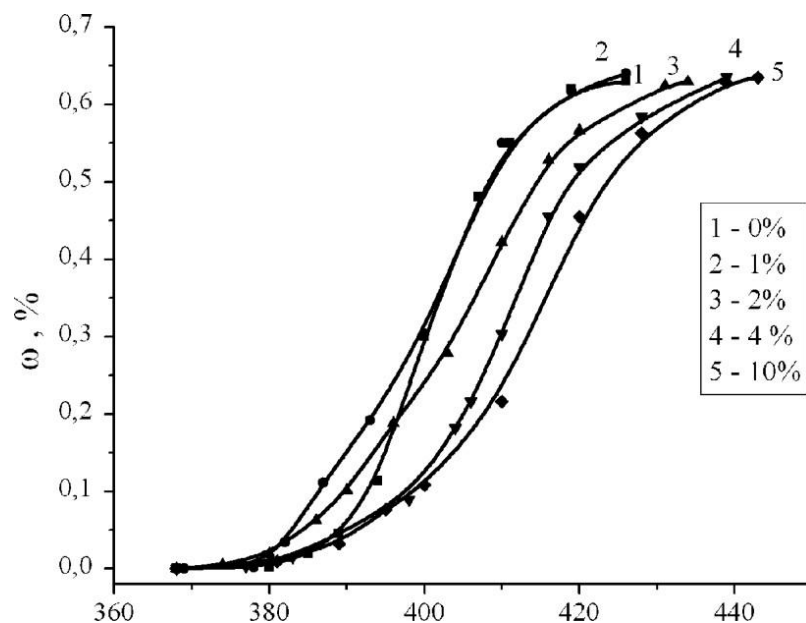
Күкірт қышқылымен легирленген PANI дисперсиясы [9] сәйкес 0,5 М күкірт қышқылы ерітіндісінде аммоний персульфатымен анилинді тотықтырғыш полимерлеу арқылы дайындалды. Күкірт қышқылымен легирленген PANI үлестік тығыздығы $1,224$ г/см³, бөлме температурасында өлшенген меншікті көлемдік өткізгіштік $\sigma_{293} = 3,6 \cdot 10^{-7}$ Ом⁻¹·м⁻¹. Молекулярлық массасы 600000 моль/г диэлектрлік PMMA матрицасы шыныға ауысу температурасы $T_g = 383$ К, бұзылу температурасы $T_D = 473$ К сипатталады. PANI-PMMA композиттері PANI және PMMA ерітіндісін 24 сағат бойы ультрадыбыстық өңдеу кезінде аралас толуол – диметил сульфоксид – хлороформ еріткішінде араластыру арқылы дайындалды. Еріткіш динамикалық вакуум жағдайында $T=323$ К температурада 3 күн ішінде буланған.

Өткізгіштікті зерттеуге арналған үлгілер $T=353$ К кезінде 150 атмосфераның қуатында цилиндрдің көлемді үлгілеріндегі ($d = 1,8$ мм, $h = 2$ мм) PANI-PMMA композиттерін басу арқылы дайындалды. PMMA-PANI композиттерінің электр өткізгіштігі ауадағы бөлме температурасында екі зондты әдіспен өлшенді. Термомеханикалық қисықтар цилиндр үлгілерінің бір осьті сығу жағдайында ($d=8$ мм, $h=8-11$ мм) бір мезгілде 2 градус/мин жылдамдықпен қыздыру кезінде алынды [10]. Композиттердің микроқаттылығы Гепплер консистометрімен сипаттамалық қуатта шектеулі аққыштық нүктесі (F_{∞} , Н/м²) ретінде өлшенді [10]. Композиттердің Раман спектрлері бөлме температурасында T64000 спектрометрінде (Ar лазері 514,5 нм) алынды.

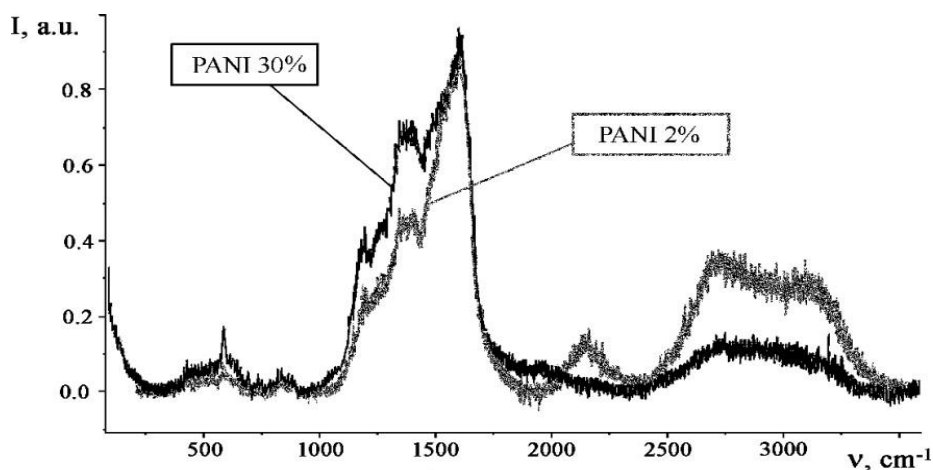
Өткізгіш полимер нанобөлшектерінің диэлектрлік полимер матрицасының қасиеттеріне, әсіресе оның термомеханикалық сипаттамаларына әсері көп зерттелмеген. Бұл бейорганикалық толтырғыштардың (наносаз, нанотүтікшелер, коллоидты кремний қос тотығы) полимер нанокомпозиттерінің шыныға өту температурасына (T_g) әсері ғылыми көздерде жиі сипатталған [8]. Алынған PMMA-PANI композиттеріндегі төмен «перколяция шегін» ескере отырып, олардың механикалық және термомеханикалық қасиеттері PANI құрамындағы 1-10% көл.үл. кезінде зерттелінген.

Тізбек басқа фазаның бірнеше нанометрінде болғанда полимердің шыны ауысуына оның ортасы әсер етеді [8]. 1-суреттен көрініп тұрғандай, әртүрлі PANI мазмұнындағы PMMA және композиттер үшін термомеханикалық қисықтардың жалпы пішіні ұқсас.

PMMA-PANI композиттері үшін ағын температурасы бос PMMA матрицасымен салыстырғанда PANI мазмұнының жоғарылауымен айтарлықтай туындайды (1-сурет, 2-кесте). Зерттелетін композиттердегі PANI қоршаған орта температурасында PMMA макротізбектерімен әрекеттесетін «белсенді» толтырғыш ретінде әрекет етеді, бұл араласпаған PMMA-мен салыстырғанда композиттердің ағынының жоғары температурасына әкеледі.



1-сурет Өртүрлі PANI мазмұнындағы PMMA-PANI композиттері үшін салыстырмалы деформацияның температураға тәуелділігі[13]



2-сурет - PMMA-PANI нанокомпозиттерінің раман спектрлері[13]

Басқа PANI мазмұнында алынған композиттердің Раман спектрлері 2-суретте көрсетілген. PANI макротізбегіндегі ($2500-3500 \text{ cm}^{-1}$) азот атомына сәйкес келетін жолақтарда және композиттердегі PANI мөлшері артқан сайын PMMA-ға жататын күрделі эфир оттегінде елеулі өзгерістер байқалатыны көрсетілген. Демек, бұл деректер өткізгіш және оқшаулағыш полимерлердің функционалды топтары арасындағы өзара әрекеттесу PMMA-PANI ($1270-1200 \text{ cm}^{-1}$ және 2180 cm^{-1}) композиттерінде жүретінін растайды. Мұндай өзара әрекеттесу PANI қосымша легирлеуінің себебі болуы мүмкін.

Полианилин жоғары өткізгіштікке негізінен күшті протонды қышқылдарды қоспа ретінде пайдаланған жағдайда қол жеткізетіні белгілі[11]. Бұл полимерде ықтимал заряд тасымалдаушылар ретінде оң полярондар (катион-радикалдар) қарастырылады. Жұпталмаған спиндер азот атомдарында локализацияланады, ал оң заряд полимер магистралінің конъюгацияланған пи-электрондық жүйесі бойымен делокализацияланады [12]. ESR зерттеуінде[5,9] PMMA матрицасы ESR сигналының желінің еніне (ΔH_{pp}) айтарлықтай әсер ететіні анықталды: ол 3,5 Oe (PANI) 8,3 Oe (PMMA-10%PANI) дейін кеңейеді. Бұл композиттердің өткізгіштігін арттырудың ықтимал себептерінің бірі болуы мүмкін PMMA диэлектрлік полимер матрицасы әсер еткен PANI-дағы заряд тасымалдаушылардың күштірек

локализациясын растайды.

Екінші жағынан, PMMA-PANI композиттеріндегі өткізгіштіктің жоғарылауы біріншілік қышқылмен легирленген PANI-ның «екінші реттік қоспасынан» туындауы мүмкін [12]. Мұндай сұйылту PANI (CSA) құрамындағы кейбір еріткіштердің (m-крезол, N,N-метил пирролидон) әсерінен өтетіндіктен, PANI макротізбек конформациясының «ықшам катушқадан» «ұзартылған орамға» өзгеруіне әкеледі [12]. PANI катушқасының конформациясының түзуленуін тудыратын PMMA-PANI қоспаларындағы "екінші" қоспа өткізгіштік осындай әсер етеді деп саналады.

Қорытынды

Алынған нәтижелер құрамдастардың өзара әрекеттесу композиттердің түзілу процесінде жүреді және PMMA диэлектрлік матрицасы мен PANI өткізгіш полимер негізіндегі полимерлі композиттерде қоршаған орта температурасында маңызды болады деп болжауға мүмкіндік береді. PANI нанобөлшектерінің PMMA макротізбектерімен күшті әрекеттесуі композиттік ағын температурасын 412-ден 428К-ге дейін арттырады. Бұл әсер PMMA эфирінің функционалдық тобымен PANI имин азотының кейбір қосымша қоспаларымен байланысты болуы мүмкін.

Мұндай сұйылту араласпаған PANI-мен салыстырғанда композитте жоғары электр өткізгіштікке әкеледі. Термомеханикалық өлшеулердің нәтижелері бойынша алынған композиттер өткізгіш және термопластикалық өңдеуге жарамды, олар антистатикалық экрандар, электроникаға арналған элементтер және т.б. алу үшін қолданылуы мүмкін.

Пайдаланылған әдебиеттер тізімі

1. D. Mecerreyes, R. Marcilla, E. Ochoteco // *Electrochimica Acta*. 49. 2004, P. 3555.
2. M. Matsuguchi, A. Okamoto, Y. Sakai // *Sensors and Actuators B* 94., 2003 P. 46.
3. T. Liu, B. Christian, B. Chu // *Progress in Polymer Science* 28, 2003 P. 5.
4. D. Srinivasan, T.S. Natarajan, G. Rangajaran, S.V. Bhat, B. Wessing // *Solid State Communications* 110, 1999, P. 503.
5. O.I. Aksimentyeva, O.I. Konolpelnyk, V.V. Yurkiv, G.V. Martiniuk, V.A. Shapovalov // *Molecular Crystals and Liquid Crystals* 468, 2007, P. 309.
6. H. Namazi, R. Kabiri, A. Entezami // *European Polymer Journal* 38, 2002, P. 771.
7. F. Carpi, D. De. Rossi // *Optics & Laser Technology*. 38, 2006, P. 292.
8. D.R. Paul, L.M. Robeson // *Polymer*. 49, 2008, P. 3187.
9. O. I. Aksimentyeva, B.R. Tsizh, O.I. Konopelnyk, A.M. Ukrainets, V.A. Shapovaov, *Nanosystems and Nanotechnology* 5, 2007, P. 269.