

Г.В. Мартинюк¹, О.І. Аксіментьєва²

Особливості транспорту заряду в полімерних композитах поліметилметакрилат - поліанілін

¹Рівненський державний гуманітарний університет, Рівне, Україна, galmart@ukr.net
²Львівський національний університет імені Івана Франка, Львів, Україна, aksimen@ukr.net

Вивчено вплив полімерної матриці поліметилметакрилату (ПММА) на питому електропровідність, поріг перколяції, енергію активації транспорту заряду в полімерних композитах ПММА - поліанілін (ПАН). Встановлено, що в композитах ПММА-ПАН за наявності електропровідного полімеру питома провідність зростає більше ніж на 8 - 9 порядків порівняно з вихідною матрицею ПММА, при цьому концентраційна залежність електропровідності виявляє перколяційну поведінку із низьким значенням порогу перколяції в межах 2 % вмісту ПАН. На основі температурної залежності питомого опору встановлено, що полімерна матриця ПММА не змінює напівпровідникового характеру провідності ПАН в композиті, але чинить вплив на активаційні параметри перенесення заряду. З даних ЕПР спектроскопії встановлено, що наявність полімерної матриці зумовлює значну делокалізацію заряду вздовж макрочастинок діелектричної полімерної матриці.

Ключові слова: полімерні композити, питома провідність, енергія активації провідності, поріг перколяції.

Подано до редакції 20.03.2020; прийнято до друку 15.06.2020.

Вступ

Композиційні матеріали на основі діелектричних полімерних матриць та електропровідних полімерів є перспективними компонентами нового покоління електрооптичних пристроїв: органічних світлодіодів, гнучких дисплеїв, табло, сенсорів моніторингу стану довкілля [1-3]. Поряд з матрицями полівінілового спирту, полівінілхлориду, полікарбонату та іншими [4-6], які застосовують для одержання таких композиційних матеріалів, перспективною полімерною матрицею є поліметилметакрилат (ПММА) [7].

Вибір ПММА як діелектричної полімерної матриці зумовлений високою оптичною прозорістю плівок на його основі, що дає можливість оптичних та електрооптичних застосувань, а саме – отримання плівок з електрохромними властивостями ("розумні вікна"), елементів оптичних сенсорів, різноманітних табло та гнучких дисплеїв, а також електропровідних композитів для антистатичних екранів [7-10].

Цікавим електрохромним матеріалом, який має здатність до зміни кольору (і відповідно спектру) під дією прикладеної напруги, є поліанілін [10, 11], а також його похідні [12-14] з власною електронною провідністю. Такі полімери виступають в композитах з ПММА або іншими матрицями як електропровідні наповнювачі. Необхідною умовою функціонування таких композитів є їхня здатність до перенесення заряду (або електропровідність). Під терміном „механізм електропровідності” розуміють механізм перенесення заряду від однієї частинки наповнювача до іншої [15]. Тому саме ці електропровідні полімери становлять найбільший інтерес для отримання функціональних полімер-полімерних композитів.

В багатьох літературних джерелах дрібнокристалічний ПАН розглядається як мезоскопічний метал ("нанометал") [8, 11]: металічне ядро оточене неметалічною (або напівпровідниковою) оболонкою. Діаметр таких частинок складає 8 – 10 нм. Згідно даних рентгенівської дифракції зразків ПАН [14, 16], розміри "кристалічних" кластерів ПАН становлять

2–3 нм, залежно від типу та рівня легування протонними кислотами. Відомо, що нанорозміри полімерних частинок в композитах, які отримані з застосуванням новітніх нанотехнологій (темплатний і матричний синтез, утворення полімерних “блендів” у спільному розчиннику, полімеризація “in situ” тощо) зберігаються [17, 18].

Вивчення впливу полімерної матриці на закономірності транспорту заряду в наносистемах з електропровідними полімерами представляє цікаву наукову задачу завдяки можливості практичного застосування таких нанокompозитів.

Метою роботи стало вивчення впливу полімерної матриці на особливості перенесення заряду в полімерних нанокompозитах ПММА–ПАН, отриманих на основі полімерних “блендів” у спільному органічному розчиннику.

I. Методика експерименту

Для формування композитів використано ПММА з молекулярною масою 6×10^5 , температурою деструкції $T_0 = 473$ К. Як електропровідний наповнювач використовували ПАН, легований сульфатною кислотою.

Синтез ПАН проводили методом окисної полімеризації 0,2 М розчину анілін сульфату в 0,5 М розчині сульфатної кислоти з еквімолярною кількістю розчину амоній пероксодисульфату $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (окисник) за кімнатної температури [19]. Процес полімеризації тривав 24 години. В результаті утворювався спряжений полімер у вигляді дрібнокристалічного дисперсного осаду чорного кольору з темно-синім відтінком. Отриманий продукт відфільтрували, промивали дистильованою водою до повного видалення залишків електроліту, нейтралізували 5 % розчином аміаку і сушили в умовах динамічного вакууму до постійної маси за $T = 353$ К протягом 8 годин. В результаті отримували нелеговану форму поліаренів – емеральдинову основу. Легування проводили за витримки певної кількості емеральдинової основи в 1 моль/екв/л розчині сульфатної кислоти протягом 24 годин. Утворений розчин відфільтрували, сушили в умовах динамічного вакууму. Ультразвукове диспергування змішаних у потрібній пропорції розчинів ПММА та ПАН, легованого сульфатною кислотою, у суміші ДМФА-хлороформ (1:1) проводили протягом двох годин. Композити отримували після випаровування органічного розчинника у вакуумі за температур $343 - 363$ К протягом кількох діб [9]. Питома густина композитів становила $1,04 \pm 0,01$ г/см³.

Електропровідність композитів ПММА–ПАН вимірювали двохоконтактним методом за кімнатної температури. Зразки у вигляді циліндрів розмірами ($d = 1,8$ мм, $h = 2$ мм) виготовляли методом термічного пресування під тиском 150 атм за $T = 353$ К.

Температурна залежність питомого опору отриманих композитів вивчена в інтервалі температур $T = 298 - 397$ К як описано в [12]. ЕПР

спектри отримували за допомогою ЕПР спектрометра X-діапазону в Інституті Фізики Польської академії наук (м. Варшава) на порошкових зразках в кварцових ампулах в інтервалі температур 4,2 - 300 К.

II. Результати і обговорення

Електропровідність полімерних композитів з електропровідним наповнювачем суттєво залежить від його вмісту. В традиційних композитах з металічними чи вуглецевими наповнювачами помітні значення провідності досягаються за вмісту наповнювача 50 - 70 % [20, 21], а механізм провідності зумовлюється властивостями тільки електропровідного компонента. Найменша концентрація наповнювача, за якої відбувається різкий стрибок електропровідності, називають порогом перколяції [22].

Встановлено, що в полімерних композитах ПММА-ПАН питома провідність може зростати більше ніж на 9 порядків порівняно з вихідною матрицею ПММА за надзвичайно малого вмісту електропровідного полімеру [23-25]. Концентраційна залежність питомої електропровідності утвореного композиту від вмісту наповнювача (ПАН) має перколяційний характер з низьким “порогом перколяції” в межах 2 об. % вмісту ПАН (рис. 1). Вигляд цієї залежності подібний до перколяційної, встановленої для суміші полівінілхлорид - поліанілін, легований камфорсульфоновою кислотою [26], з “порогом перколяції” 0,8 – 1,0 об. %.

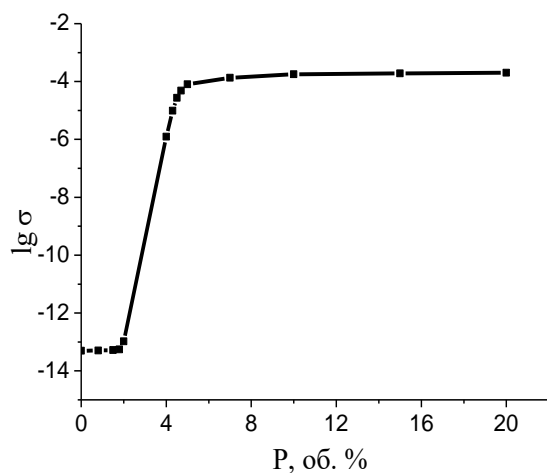


Рис. 1. Залежність логарифму питомої провідності композитів ПММА–ПАН від вмісту полімерного наповнювача.

Якщо вміст ПАН стає вищим за 2 об. %, значення питомої електропровідності композиту ПММА–ПАН перевищує значення провідності полімерної матриці ПММА на 8-9 порядків, після чого залишається майже постійною. Цікавим є той факт, що питома електропровідність композиту ПММА–ПАН за вмісту наповнювача 2 - 15 % дещо перевищує

Таблиця 1

Залежність питомої провідності від вмісту полімерного наповнювача для ПММА-ПАН композитів

ω (об.) ПАН, %	0	1	2	4	10	20	100
$\sigma_{298}^{-1}, \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{ м}^{-1}$	10^{-14}	$7.03 \cdot 10^{-6}$	$8.12 \cdot 10^{-5}$	$5.28 \cdot 10^{-5}$	$2.76 \cdot 10^{-5}$	$2.16 \cdot 10^{-6}$	$3.60 \cdot 10^{-6}$

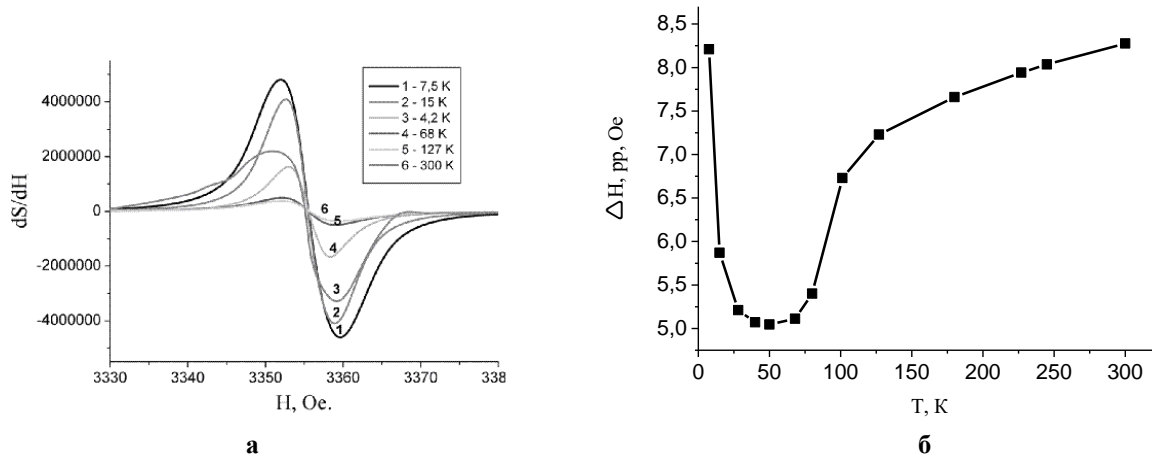


Рис. 2. (а) Спектри ЕПР для композиту ПММА – 10 % ПАН за різних температур; (б) Залежність ширини сигналу ΔH_{pp} (відстань між піками) від температури для композиту ПММА– 10 % ПАН.

значення провідності чистого ПАН (табл. 1).

Припускаємо, що високі значення питомої провідності (σ) при перевищенні порогу перколяції для композитів ПММА–ПАН зумовлені утворенням власної провідної сітки всередині полімеру-господаря і таким чином формуванням неперервної електропровідної фази, яка рівномірно розподіляється по всьому об'єму полімерного композиту, тобто утворюється безперервний кластер провідності [22, 23].

Як показав Б. Вессінг і співавтори [8], провідність в термопресованих композитах ПАН, легованих d,l-камфорсульфоновою кислотою з ПММА, що містить 40 % ПАН, може бути вищою порівняно з чистим ПАН. Ймовірною причиною такого явища може бути додаткове легування поліаніліну функціональними групами ПММА поблизу температури топлення. З іншого боку, діелектрична полімерна матриця може впливати на ступінь спряження структури електропровідного полімеру, орієнтуючи макроланцюги в одному напрямку з утворенням одновимірних 1D структур. [9]. Наявність структур такого типу забезпечує збереження фізико-механічних властивостей високополімерних матриць, не порушуючи напівпровідникового характеру провідності спряженого поліаміноарену, а інколи навіть покращується транспорт заряду, впливаючи на його електронну структуру, що призводить до зміни концентрації поляронних носіїв заряду. Можливо, у цьому випадку проявляється структурний матричний ефект [24-26], який полягає у здатності полімерної матриці впливати на довжину і хімічну будову ланцюгів поліаміноарену, в тому числі на їхню просторову структуру

За допомогою ЕПР-спектроскопії в інтервалі $T = 4,2 - 300 \text{ K}$ встановлено, композити ПММА–ПАН дають чіткий ЕПР-сигнал вже за кімнатної температури зі значенням g-фактора $2,0025 \pm 0,0002$ (рис. 2, а).

Згідно аналізу температурної залежності ЕПР можна припустити, що в синтезованих нанокompозитах має місце значна делокалізація носіїв заряду вздовж макроланцюгів діелектричної полімерної матриці ПММА, що зумовлює підвищені значення питомої електропровідності (табл. 1). Про це свідчить також зміна форми ЕПР-сигналу, а саме значне його розширення – відстань між піками ΔH_{pp} зростає до 5,05 - 8,29 Oe для композиту ПММА (рис. 2, б), а порівняно з ненаповненим ПАН (3,1 – 3,4 Oe) Таке зростання значення ΔH_{pp} для композиту ПММА-ПАН порівняно з ПАН підтверджує делокалізацію електронної густини електропровідного наповнювача в матриці ПММА. [9, 27, 28].

Крім того, температурна залежність ΔH_{pp} для композиту ПММА–ПАН характеризується наявністю мінімуму в області температур 30 - 60 K, що може свідчити про реорганізацію електронної структури і прояву ефектів магнітних взаємодій [28, 29]. Близька кореляція між параметрами ЕПР (ширина лінії, відношення висоти піків), дає підстави припустити існування як мобільних, так і фіксованих спінів в електронній структурі отриманих композитів. Тобто, в межах температур 4,2 - 300 K електронна густина рівномірно розподілена в матриці композиту, що і зумовлює зростання провідності композитів ПММА–ПАН порівняно з чистим ПАН.

Отже, при формуванні композитів ПММА-ПАН спостерігаються специфічні ефекти, які пов'язані з

особливостями утворення полімерних наноструктур. Такі ефекти не спостерігаються у механічних сумішах, а властиві переважно наносистемам. Результати Раманівської спектроскопії підтвердили, що в процесі утворення композитів ПММА-ПАН макромолекули ПММА вступають у слабку міжмолекулярну взаємодію з молекулами ПАН за рахунок координаційних або донорно-акцепторних зв'язків [9, 23].

Згідно літературних даних [14, 29], для кислотного легованого ПАН температурна залежність електропровідності зумовлюється двома внесками: (а) чисто металічною провідністю, яка лімітується квантовими розмірами металічного ядра і (б) процесом термоактивованого тунелювання між первинними частинками. Важливим фактором впливу на залежність електропровідності від температури є природа полімеру, тип і концентрація наповнювача.

Для всіх досліджуваних композитів, як і для більшості органічних напівпровідників, на початковій ділянці питомий опір зразків зменшується за експоненціальним законом з підвищенням температури. А лінійний характер залежності $\lg(\rho/\rho_{293}) - 1/T$ для цієї ділянки свідчить про термоактиваційну природу провідності і дає змогу розрахувати значення енергії активації транспорту заряду (ϵ_a) в цьому інтервалі температур залежно від вмісту ПАН (рис. 3).

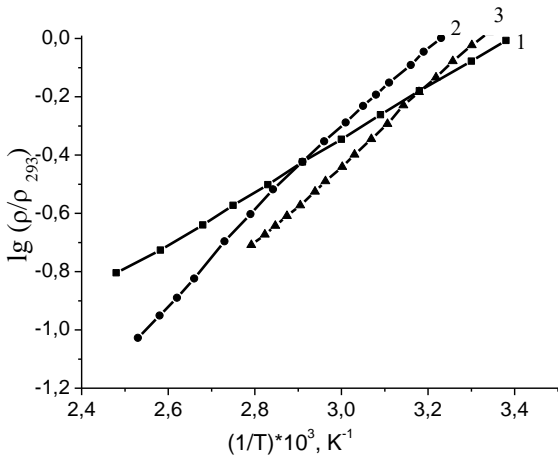


рис. 3. Температурна залежність логарифму нормованого опору композиту ПММА-ПАН. Вміст ПАН: 1 – 100 %; 2 – 2 %; 3 – 10 %.

Як видно з рис. 3, у композитах не порушується напівпровідниковий характер електропровідності, але простежується вплив полімерної матриці на активаційні параметри перенесення заряду.

Встановлено, що ефективна енергія активації провідності композиту залежить від вмісту ПАН і перебуває в інтервалі $(0,26 - 2,16) \pm 0,04$ eV в залежності від вмісту електропровідного наповнювача (рис. 4). Зі збільшенням вмісту ПАН відбувається суттєве пониження значення енергії активації провідності (ϵ_a). Одержані результати підтверджують наявність в композитах ПММА-ПАН неперервної полімерної сітки з власною провідністю, що можливо забезпечує вищі значення питомої

провідності σ порівняно з дрібнокристалічним наповнювачем. Це дає змогу припустити, що при зростанні вмісту ПАН в композиті зростає кількість перколяційних містків, внаслідок чого створюються додаткові канали для перенесення заряду, що і зумовлює зниження енергії активації провідності та збільшення довжини вільного пробігу носіїв заряду [23].

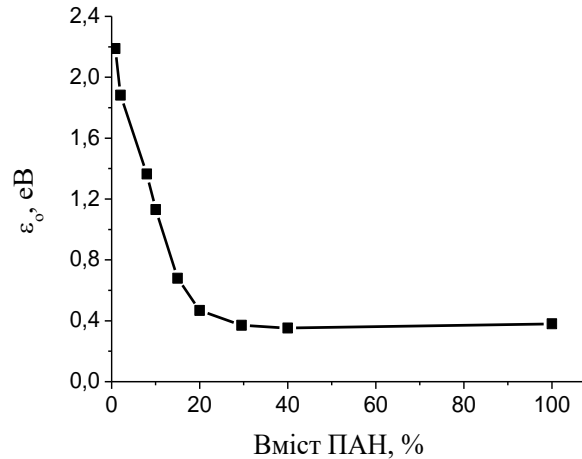


рис. 4. Залежність енергії активації транспорту заряду для композитів ПММА-ПАН від вмісту електропровідного наповнювача.

Аналізуючи одержані результати, можна припустити, що досліджувані композити після досягнення порогу перколяції поведуть себе як типові органічні напівпровідники.

Висновки

Отже, на основі результатів експериментальних досліджень встановлено, що між полімерною матрицею ПММА і наповнювачем ПАН існує сильна взаємодія, яка проявляється в низьких значеннях порогу перколяції для даних композитів, що пояснюється утворенням просторової провідної сітки. З іншого боку, діелектрична полімерна матриця може впливати на структуру спряженого поліаміноарену, а отже і на кількість непарних спінів, які відповідають концентрації носіїв заряду. Підтвердженням даного припущення є результати ЕПР спектроскопії, згідно яких при утворенні композиту ПММА-ПАН електронна структура матеріалу зазнає суттєвих змін, що може свідчити про формування композиту з молекулярним ступенем дисперсності, іншими словами – нанокompозиту [16, 23].

Мартинюк Г.В. – к.х.н., доцент; доцент кафедри екології, географії та туризму,
Аксіментьєва О.І. – д.х.н., професор; головний науковий співробітник, професор кафедри фізичної та колоїдної хімії.

- [1] J. A.M. Mazrouaa, M. Y. Abed, N. A. Mansour, M. G. Mohamed, *J. Mat. Sci. Eng.* 1(1), 1 (2012) (<http://dx.doi.org/10.4172/2169-0022.1000103>).
- [2] T. Le, Y. Kim, H. Yoon, *Polymers* 9, 150 (2017) (<https://doi.org/10.3390/polym9040150>).
- [3] M. Ates, A. S. Sarac, T. Karazehira, *Current Physical Chemistry* 2(3), 224 (2012) (<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.42.207>).
- [4] O.I. Аксіментьєва, Г.В. Мартинюк, О.М. Євчук, І.В. Мартинюк, *Наукові записки Тернопільського національного педагогічного університету імені Володимира Гнатюка. Серія "Хімія"* (20), 46 (2013).
- [5] H. Wang, G. Xie, M. Fang, Z. Ying, Y. Tong, Y. Zeng, *Composites Part B: Engineering* 79, (2014) (<https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2015.05.011>).
- [6] M. Müller, K.H. Liebscher, D. Lellinger, I. Alig, P. Pötschke, *Materials (Basel)* 10(5), 545 (2017) (<https://doi.org/10.3390/ma10050545>).
- [7] Г. Мартинюк, О. Аксіментьєва, О. Конопельник, Д. Польовий, *Вісник Львів. ун-ту. Сер. хім.* (51), 336 (2010).
- [8] D. Mecerreyes, R. Marcilla, E. Ochoteco, *Electrochim. Acta* 49, 3555 (2004) (<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2004.03.032>).
- [9] O. Aksimentyeva, O. Konopelnyk, G. Martyniuk, et al., *Rev. Adv. Mater. Sci.* (23), 30 (2010).
- [10] U. Ali, Khairil Juhanni Bt. A. Karim, Nor Aziah Buang, *Polymer Reviews* (55), 678 (2015). (<https://doi.org/10.1080/15583724.2015.1031377>).
- [11] P.J.S. Foot, R. Simon, *Journal of Physics D: Applied Physics* 22(11), 1598 (1989) (<https://doi.org/10.1088/0022-3727/22/11/005>).
- [12] O.I. Konopelnyk, O.I. Aksimentyeva, M.Ya. Grytsiv, *Materials Science* 20 (4), 49 (2002).
- [13] O.I. Aksimentyeva, O.I. Konopelnyk, M.Ya. Grytsiv, G.V. Martyniuk, *Functional Materials* 11(2), 300 (2004).
- [14] O.I. Аксіментьєва, *Електрохімічні методи синтезу та провідність спряжених полімерів* (Світ, Львів, 1998).
- [15] А. Помогайло, А. Розенберг, И. Уфлянд, *Наночастицы металлов в полимерах* (Химия, Москва, 2000).
- [16] O.I. Aksimentyeva, O.I. Konopelnyk, G.V. Martynyuk, *Molec. Cryst. Liq. Cryst.* 427, 37 (2005).
- [17] T. Liu, C. Burger, B. Chu. *Progr. Polym. Sci.* 28, 5 (2003) (www.elsevier.com/locate/ppolysci).
- [18] D.R. Paul, L.M. Robeson. *Polymer* 49 (15), 3187 (2008) (<https://doi.org/10.1016/j.polymer.2008.04.017>).
- [19] Способ получения полианилина А.С.1772110. СССР, МПК С08G73/00 /Аксиментьєва Е.И., Закордонский В.П., Ковальчук Е.П. и др., Заяв. 0.1.07.90, Опубл. 30.10.92. Б.И. N 40 3с.
- [20] В.Е. Гуль, Л.З. Шенфиль, *Электропроводящие полимерные композиции* (Химия, Москва, 1984).
- [21] С.П. Мамуня [та ін.], *Електроактивні полімерні матеріали* (Альфа. Реклама, Київ, 2013).
- [22] Ю.Ю. Тарасевич, Перколяция. Теория. Приложение. Алгоритмы (Химия, Москва, 2002).
- [23] O.I. Aksimentyeva, O.I. Konopelnyk, G.V. Martyniuk, O.M. Yevchuk, *Computational and experimental analysis of functional materials. Chapter 9* (Apple Academic Press, Toronto, 2017).
- [24] O.I. Aksimentyeva, O.I. Konopelnyk, V.V. Yurkiv, G.V. Martyniuk, and V.A. Shapovalov, *Molec.Cryst. Liq. Cryst.* 486, 309 (2007).
- [25] G.V. Martynyuk, *East European Scientific Journal Wschodnioeuropejskie Czasopismo Naukowe* 4(3), 73 (2015).
- [26] S. Adhikary, P. Banerji, *Synthetic metals* 159, 2519 (2009) (<https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2009.08.050>).
- [27] M. Lapkowski, E.M. Geniès, *J Electroanal. Chem.* 279(1-2), 157 (1990) ([https://doi.org/10.1016/0022-0728\(90\)85173-3](https://doi.org/10.1016/0022-0728(90)85173-3)).
- [28] D. Srinivasan, T.S Natarajan, S.V. Bhat, B. Wessling, *Solid State Communications* 2(5), 503 (1999).
- [29] P.K. Kahol, J.C. Ho, Y.Y. Chen, C.R. Wang, S. Neeleshwar, B. Tsai, C. Wessling, *Synth. Metals.* 151(1), 574 (2005) (<https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2005.03.017>).

G.V. Martynyuk¹, O.I. Aksimentyeva²

Features of Charge Transport in Polymer Composites Polymethylmethacrylate - Polyaniline

¹Rivne State Humanitarian University, Rivne, Ukraine, galmart@ulr.net

²Ivan Franko National University of Lviv, Lviv, Ukraine, aksimen@ukr.net

The influence of polymer matrix of polymethyl methacrylate (PMMA) on the specific conductivity, percolation threshold, energy of activation of charge transport in polymer composites PMMA – polyaniline (PAN) was studied. Concentration dependence of the electrical conductivity of composites reveals percolation behavior with the low value of percolation threshold within 2 % content of polyaniline. It is found that in the polymer composites PMMA-PAN the specific conductivity increases by more than 8–9 orders of magnitude compared to the original matrix. On the base of temperature dependence of the specific conductivity of the obtained composites, it is concluded that PMMA polymer matrix does not change the semiconductor nature of PAN conductivity in the composite but effects on the activation parameters of the charge transport. From ESR spectra, it found that the presence of a polymeric matrix causes significant delocalization of the charge along the macrochains of the dielectric polymeric matrix.

Key words: polymer composites, electrical conductivity, specific conductivity, polymer nanosystems, activation energy of charge transport, value of percolation.