

О. І. Аксіментьєва, В. М. Богатирьов*, Г. В. Мартинюк, І. Б. Оленич,
Ю. Горбенко, Л. Кім**
Львівський національний університет імені Івана Франка
***Інститут хімії поверхні імені акад. А. А. Чуйка НАН України, м. Київ**
****Рівненський державний гуманітарний університет, м. Рівне**

УДК 544.64

СИНТЕЗ І ЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КОМПОЗИТІВ ПОЛІАНІЛІНУ З НАНОЧАСТИНКАМИ СИЛІЦІЙ(IV) ОКСИДУ

Останнім часом спостерігається зростаючий інтерес до композитів спряжених полімерів з неорганічними наповнювачами – карбоновими нанокластерами (фулерени, нанотрубки, графени) [1–3], металічними наночастинками [4], нанокластерами кремнеземів – силіцій-оксидними матеріалами [5–7]. Введення нанорозмірних наповнювачів до складу композитів з електропровідними полімерами дає змогу одержувати полімери з конкретними електричними властивостями, сенсорною чутливістю та іншими фізико-хімічними характеристиками.

Більшість відомих робіт в галузі отримання полімер-силіцій оксидних композитів присвячена використанню як наповнювача пірогенного аеросилу [6–9] – наночастинок силіцій(IV) оксиду з немодифікованою поверхнею. Водночас показано, що використання модифікованих оксидами металів наночастинок силіцій(IV) оксиду у складі гібридних полімерних композитів може не тільки змінити їх структуру, але й спричинити покращення механічних характеристик [9]. Натомість електричні властивості таких композитів з спряженими полімерами вивчені на даний час недостатньо.

Метою роботи стало вивчення впливу модифікованих оксидом титану та трихлоридом фосфору наночастинок силіцій(IV) оксиду на електричні властивості їх композитів з електропровідним полімером – поліаніліном (ПАН).

Методика експерименту

Як наповнювачі композитів використовували нанодисперсний силіцій(IV) оксид (аеросил-300, питома поверхня 256 м²/г), модифікований титан(IV) оксидом силіцій(IV) оксид (титанаеросил, марка ТАС-7, питома поверхня 90 м²/г) та модифікований фосфор(III) хлоридом силіцій(IV) оксид (марка Ф-2.1, питома поверхня 124 м²/г). Всі зразки наповнювачів були надані Інститутом хімії поверхні НАН України, технологія їх отримання і властивості описані в [10–12]. Перед проведенням синтезу композиту наважку порошку силіцій(IV) оксиду в кількості 1.4 г додавали до 60 мл 1М розчину HCl і обробляли ультразвуком протягом 8 год. Отримували стійку колоїдну дисперсію SiO₂, яку в подальшому використовували для отримання композитів.

Формування гібридних композитів поліаніліну з частинками силіцій(IV) оксиду було проведено з використанням одного з нанохімічних підходів, а саме – полімеризаційного наповнення «in situ», що передбачає формування композиту шляхом окисної полімеризації мономеру за наявності у реакційному середовищі нанорозмірного наповнювача [1, 6, 7].

Для одержання зразків до 50 мл 1М розчину HCl при неперервному перемішуванні додавали розраховану кількість колоїдної дисперсії силіцій(IV) оксиду та 2 мл перегнаного аніліну. Розчин охолоджували до 5°C і при перемішуванні по краплям додавали 50 мл розчину персульфату амонію (2.5 г) в 1М HCl. Утворювалась забарвлена реакційна суміш (зелена-темно зелена), яку на 24 год. залишали для завершення процесу. Отриманий продукт відфільтровували, промивали водою на фільтрі, сушили до постійної маси. Всі зразки отримували у вигляді порошку.

Результати дослідження та їх обговорення

Як встановлено за допомогою оптичної мікроскопії (мікроскоп “Micromed” з цифровою фотокамерою „Nicon-2500”), при осадженні дисперсії силіцій(IV) оксиду на тверду поверхню формується рівномірне, щільне покриття (рис. 1,а). В ході полімеризаційного наповнення утворюється композит переважно глобулярної структури, частинки силіцій(IV) оксиду огортаються полімерною оболонкою ПАН (рис. 1,б). Яскраво-зелений колір отриманих композитів свідчить про те, що спряжений полімер перебуває у вигляді кислотно-легованого поліаніліну – емеральдинової солі хлоридної кислоти [6].

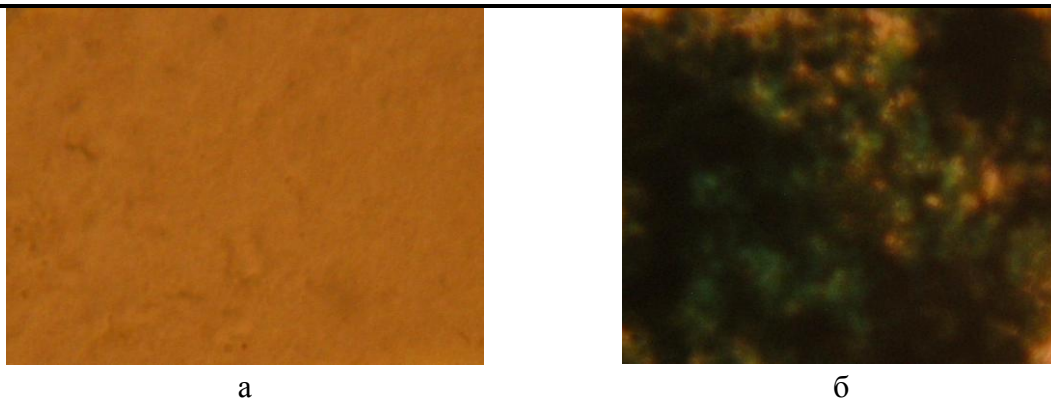


Рис. 1. Світлини колоїдної дисперсії модифікованого силіцій(IV) оксиду марки ТАС-7 (а) та композиту поліанілін–ТАС-7(б). Вміст силіцій(IV) оксиду 4 % (мас). Збільшення 150.

Електропровідність полімерних композитів вивчали у пресованих зразках за стандартним 2-х контактним методом при температурі $T = 293\text{K}$, температурну залежність опору – згідно [13] в інтервалі температур 293–373 К. Для вивчення впливу вологи на опір зразків проводили їх експозицію у герметичних камерах з контрольованою вологістю в інтервалі від 0% до 100%, яка створювалась над розчинами сульфатної кислоти різної концентрації.

Для вивчення впливу наповнювача на електричні властивості композитів були синтезовані зразки з різним вмістом немодифікованого аеросилу (АЕ) та модифікованих титан(IV) оксидом та фосфор(III) хлоридом зразків. Вимірювання питомого опору отриманих композитів при кімнатній температурі (ρ_{293}) показало, що при вмісті SiO_2 в межах 0,8–2,4 мас.% відбувається зменшення опору композиту порівняно з полімером без наповнювача (ПАН-НСІ), а при вмісті SiO_2 3,2–4 мас.% – деяке його зростання. При концентраціях SiO_2 більших за 4 % відбувається різке зростання опору (табл. 1).

Таблиця 1

Електричні властивості гібридних композитів поліанілін-аеросил

Вміст силіцій(IV) оксиду, мас.%	Питомий опір, ρ_{293} , Ом·м		
	Аеросил 380	Титан-аеросил ТАС-7	Фосфор-аеросил Ф -2.1
0.8	58.7	39.6	14.0
2.4	25.4	17.3	2.3
3.2	36.1	23.0	5.8
4.0	41.5	29.5	9.3
10	$1.5 \cdot 10^6$	$9.8 \cdot 10^5$	$1.1 \cdot 10^5$

При застосуванні модифікованих кремнеземів як нанорозмірних наповнювачів для формування композитів спостерігаються аналогічні концентраційні залежності (див. табл. 1). Однак зменшення питомого опору композитів відбувається більш помітно порівняно з опором ненаповненого ПАН-НСІ ($\rho_{293} = 107 \pm 2$ Ом·м) і при вмісті наповнювача 2.4 % опір спадає (порівняно з ПАН-НСІ) майже в 5 разів для композиту з ТАС-7 і в 50 разів для композиту з Ф-2.1. Такий вплив модифікованих частинок наповнювачів може бути зумовлений їх електрофізичними властивостями [11, 12] і, відповідно, меншим питомим опором порівняно з немодифікованим аеросилом.

Отримані гібридні композити поведуть себе як типові напівпровідники, а саме – зі збільшенням температури їхній опір спадає (рис.2).

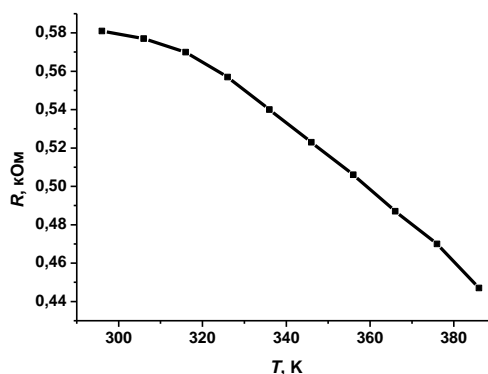


Рис. 2. Температурна залежність опору композиту ПАН–аеросил. Вміст наповнювача 0.8%.

Представлення цих даних в координатах активаційного рівняння $\rho = \rho_0 \exp(E_a/2kT)$ як залежності логарифму питомого опору від оберненої температури ($1/T$) дає змогу розрахувати значення енергії активації перенесення заряду (E_a) на лінійній ділянці цієї залежності. Як показали розрахунки, значення енергії активації перенесення заряду в композитах становить 0.117–0.132eV (табл. 2), тобто змінюється у невеликій мірі порівняно з ненаповненим полімером ПАН-НСІ ($E_a = 0.127 \pm 0.005$ eV).

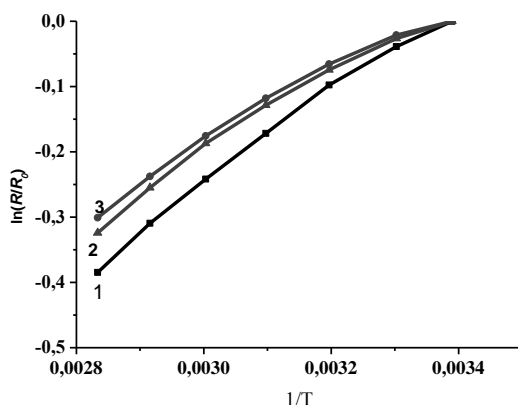


Рис. 3. Залежність логарифму нормованого опору від оберненої температури для зразків ПАН-НСІ (1), ПАН-НСІ-ТЕС-7 (2) і ПАН-НСІ-2.1 (3). Вміст наповнювача 4 мас. %

Таблиця 2

Параметри провідності гібридних композитів поліанілін-силіцій(IV) оксид з вмістом наповнювача 2.4 %.

Зразок	ρ_{293} , Ом·м	ρ_0 , Ом·м	E , eV
ПАН-НСІ	107.1	9.07	0.127±0.005
ПАН-НСІ-АЕ	25.4	3.82	0.124±0.005
ПАН-НСІ-ТЕС7	17.3	1.03	0.132±0.005
ПАН-НСІ-Ф2.1	2.3	0.29	0.107±0.004

Встановлений факт підвищення електропровідності поліаніліну, легованого НСІ, за наявності силіцій(IV) оксиду може бути зумовлений утворенням наноструктурованих ланцюжків провідності у спряженому полімері, що зумовлено процесами структурування колоїдної дисперсії силіцій(IV) оксиду з утворенням просторової трьохмірної сітки [14].

При цьому встановлено, що наявність такої сітки зумовлює значне підвищення стабільності питомого опору зразків в умовах дії вологи, найбільш суттєва стабілізація опору відбувається при використанні модифікованих фосфор(III) хлоридом зразків марки Ф-2.1 (рис. 4).

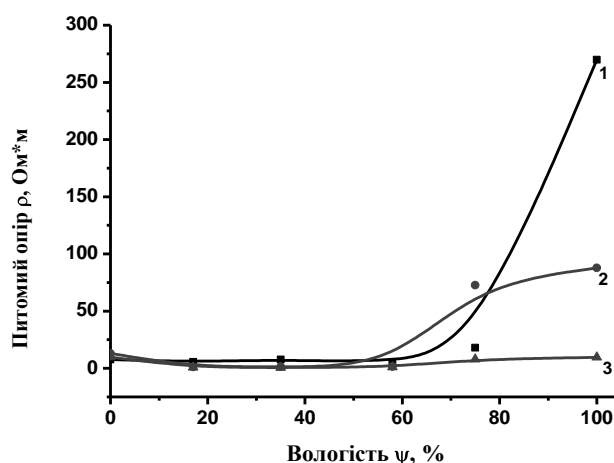


Рис. 4. Залежність питомого опору зразків при кімнатній температурі від вологості: 1) ПАН-НСІ, 2) ПАН-ТАС-7, 3) ПАН-Ф-2.1. Вміст $\text{SiO}_2 = 4$ мас %

В інтервалі вологості (0–100%) зміна питомого опору композиту не перевищує $\pm 2\%$, що дозволяє рекомендувати отриманий модифікований матеріал для використання в резистивних газових сенсорах [15].

Висновки

Отже, введення силіцій(IV) оксиду до складу композитів з поліаніліном в межах 1.0–4.0 мас.% спричиняє зменшення їх питомого опору порівняно з полімером, та сприяє його стабілізації в умовах підвищеної вологості. Підвищення електропровідності поліаніліну за наявності силіцій(IV) оксиду може бути зумовлено процесами структурування колоїдної дисперсії силіцій(IV) оксиду з утворенням просторової трьохмірної сітки, в яку включаються ланцюги електропровідного полімеру. .

РЕЗЮМЕ

Методом полімеризаційного наповнення отримано гібридні композити поліаніліну з наночастинками силіцій(IV) оксиду та вивчено їх електричні та вологосорбційні властивості. Показано, що при вмісті силіцій(IV) оксиду в межах 1–4 мас.% відбувається збільшення питомої електропровідності композитів, при цьому введення модифікованих наночастинок SiO₂ сприяє стабілізації питомого опору поліаніліну в умовах підвищеної вологості.

РЕЗЮМЕ

Методом полимеризационного наполнения получены гибридные композиты полианилина с модифицированными частицами кремний(IV) оксида и изучены их электрические свойства. Показано, что при содержании кремния(IV) оксида 1–4% происходит рост удельной электропроводности композитов, при этом введение наночастиц SiO₂ способствует стабилизации удельного сопротивления полианилина в условиях повышенной влажности.

SUMMARY

Hybrid composites of polyaniline modified by silica particles were obtained by the method of polymerization filling and their electrical properties were studied. It is shown that the silica content of 1-4% causes an increasing of composite conductivity; moreover the introduction of silica contributes to the stabilization of the polyaniline resistivity in high humidity.

ЛІТЕРАТУРА

1. Paul D. R. Nanotechnology: Nanocomposites / D. R. Paul, L. M. Robeson // Polymer. – 2008. – Vol. 49. – P. 3187–3204.
2. Supercapacitors Based on Composite Polyaniline / Reduced Graphene Oxide with Network Nanocomposite Polymer Electrolyte / O. V. Yarmolenko, S. A. Baskakov, Y. M. Shulga [et al] // Proceedings of the Int. Conf. “Nanomaterials: applications and properties”. – 2013. – Vol. 2, N. 4, 04 NEA 09(3pp).
3. Hernández J. J. Influence of preparation procedure on the conductivity and transparency of SWCNT-polymer nanocomposites / J. J. Hernández, M. C. García-Gutiérrez, A. Nogales [et al] // Compos. Sci. and Technol. – 2009. – Vol. 69. – P. 1867–1872.
4. Abd-El-Aziz A. S. Transition metal-containing macromolecules: En route to new functional materials / A. S. Abd-El-Aziz, E. A. Strohm // Polymer. – 2012. – Т.53. – P. 4879–4921.
5. Філоненко О. В. Структура та властивості нанокластерів кремнезему (Огляд) / О. В. Філоненко, В. В. Лобанов // Фіз. хім. тв. тіл. – 2010. – Т. 11, N. 1. – С. 138–149.
6. Liu P. Preparation and characterization of conducting polyaniline/silica nanosheet composites / P. Liu // Cur. Op. Sol. St. Mater. Sci. – 2008. – Vol. 12. – P. 9–13.
7. Остапович Б. Полімеризація аніліну на поверхні дисперсного оксиду кремнію / Б. Остапович, Ю. Семенюк // Вісник Львів. Ун-ту, Серія хім. – 2008. – Вип. 49, Ч. 2. – С.112–117.
8. Li X. Surface modification of nano-SiO₂ particles using polyaniline / X. Li, G. Wang, X. Lib // Surf. Coat. Technol. – 2005. – Vol. 197. – P. 56–60.
9. Старокадомський Д. Л. Дисперсность кремнезема и модифицирование его поверхности как факторы усиления эпоксиполимерного композита / Д. Л. Старокадомський, С. В. Головань, И. Г. Телегеев и др. // Полимер. журн. – 2011. – Т. 33, N. 2. – С. 140–148.
10. Богатырев В. М. Влияние условий синтеза на структурные характеристики оксидных нанокompозитов NiO/SiO₂ / В. М. Богатырев, Л. И. Борисенко, Е. И. Оранская и др. // Поверхность. – 2010. – Вып. 2 (17). – С. 178–189.
11. Зарко В. И. Структурные и электрофизические характеристики титаносодержащих диоксида кремния / В. И. Зарко, А. В. Гетте, Г. М. Козуб, А. А. Чуйко // Изв. АН СССР. Неорган. Материалы. – 1983. – Т. 19, N. 2. – С. 239–241.
12. Богатырев В. М. Взаимодействие треххлористого фосфора с дегидратированным аэросилом на его поверхности / В. М. Богатырев, А. А. Чуйко // Укр. хим. журн. – 1984. – Т. 50, N. 8. – С. 831–835.
13. Aksimentyeva O. I. Temperature dependence of resistance and thermal stability of doped polyaniline / O. I. Aksimentyeva, M. Ya. Grytsiv, Kopornik O. I. // Func. Mater. – 2002. – Vol. 9, N. 2. – P. 251–254.
14. Гончарук О. В. Структуроутворення в дисперсіях пірогенного кремнезему в присутності неіндиферентних електролітів / О. В. Гончарук, М. Л. Малишева, В. І. Зарко, В. Ф. Гриценко // Наночастиці, нанокластери, нульмерные объекты. – 2010. – N. 1. – С.1623.
15. Оленич І. Б. Вологочутливі структури на основі поруватого кремнію / І. Б. Оленич, Л. С. Монастирський, О. І. Аксіментьєва, Б. С. Соколовський // УФЖ. – 2011. – Т. 56, N. 11. – С. 1199–1203.

Поступило до редакції 28.01.2015 р.