

УДК 621.763;547.1r147;547.551.1

Отримання та фізико-хімічні властивості композитів на основі поліаніліну та нанодисперсного оксиду цинку

В.С. Дутка, Н.В. Мацюк

Львівський національний університет імені Івана Франка
6, вул. Кирила і Мефодія, Львів, 79005, Україна
e-mail: vdutka@ukr.net

Методами термогравіметричного аналізу, ІЧ-спектроскопії та растрової електронної спектроскопії вивчено структуру і фізико-хімічні властивості композитів поліаніліну та нанодисперсного оксиду цинку. Показано, що модифікація поверхні оксиду цинку фенілдіазоній тетрафторборатом змінює електропровідність композитів. Введення в композити вуглецевих нанотрубок дає змогу регулювати їхню електропровідність.

Ключові слова: композити, поліанілін, оксид цинку, модифікація, електропровідність, термодеструкція.

Полімер-мінеральні композити мають унікальні властивості, тому вивченню умов їх отримання приділяється значна увага [1, 2]. Особливий інтерес дослідників сконцентрований на композиціях, в яких мінеральною складовою є оксид цинку (ZnO) [3–5]. Такі композити завдяки своїм ексклюзивним електричним, каталітичним та оптичним властивостям можуть знайти застосування в електроніці, сенсорній техніці, каталізі. Наноккомпозити на основі ZnO і полістиролу мають антибактеріальні властивості [6]. Композити із електропровідних полімерів та неорганічних мінералів знаходять широке застосування при конструюванні сенсорів і біосенсорів [7]. З роботи [8] відомо про високу фотокаталітичну активність композиту поліаніліну (ПА) та ZnO. Значний інтерес дослідників викликають наноккомпозити, які крім електропровідного полімеру та мінералу містять вуглецеві нанотрубки (ВНТ) [9, 10]. Так композит ПА – ZnO – ВНТ був використаний як платформа для конструкції амперометричного біосенсора для визначення L-амінокислот [10]. Вивчення особливостей отримання та фізико-хімічних властивостей композитів на основі нанодисперсного ZnO, ПА та ВНТ – на сьогодні дуже актуально. У цій роботі синтезовано і досліджено електропровідні композити ПА та ZnO. Отримання полімер-мінеральних композитів проводили змішуванням розчину ПА в *n*-метилпіролідіноні або етиловому спирті, або суміші цих розчинників з нанорозмірним ZnO. Отримані суміші піддавали обробці ультразвуком протягом 15 хв. і висушували за кімнатної температури у вакуумі. Нанорозмірні зразки ZnO фірми Aldrich з середнім розміром частинок 30 нм модифікували фенілдіазоній тетрафторборатом (ФДТБ). Модифікацію ZnO проводили в ацетонітрилі 0,1 М розчином ФДТБ за методикою [11]. Синтез ФДТБ проводили за методикою [12].

Зразки модифікованого ZnO(M) використовували для отримання електропровідних композитів. Вміст ZnO в досліджуваних композитах змінювали в межах 1–50 % мас. щодо маси ПА. Деякі композити отримували з немодифікованими зразками ZnO. Для регулювання електропровідності композитів у деякі зразки додатково вводили ВНТ.

ВНТ, отримані згідно з ТУ У 24.1-03291669-009:2009, перед застосуванням у композитах висушували у вакуумній шафі за $T = 120$ °С протягом 48 год. Питома поверхня ВНТ становить 200–400 м²/г, а питомий опір стиснутого порошку трубок 0,05–0,15 Ом·см. ПА синтезували за стандартною методикою шляхом окиснення аніліну пероксидисульфатом амонію в кислому середовищі [13].

Вивчення ІЧ-спектрів отриманих полімер-неорганічних композитів проводили на приладі „Specord M-80”. Перед спектроскопічними дослідженнями зразки електропровідних композитів розтирали з KBr і формували таблетки товщиною 1 мм і діаметром 3 мм. Спектри знімали в інтервалі 400–4000 см⁻¹.

Для вимірювання електропровідності порошкоподібні зразки полімеру чи композиту пресували у таблетки товщиною близько 2 мм і діаметром 10 мм у металевій пресформі за тиску 150 атм/см² упродовж 10 хв. за температури 20 °С. Таблетки досліджуваних зразків поміщали між посрібленими мідними електродами чарунки для вимірювання електропровідності за компенсаційною схемою. Для забезпечення «full contact» типу з'єднання таблетки та електродів на обидві основи таблетки наносили електропровідну пасту на основі дрібнодисперсного срібла. Під час вимірювань на зразок діяли постійним навантаженням 0,5 кг/см². Товщина таблеток при вимірюванні електропровідності була в межах 1–2 мм і вимірювалась з точністю

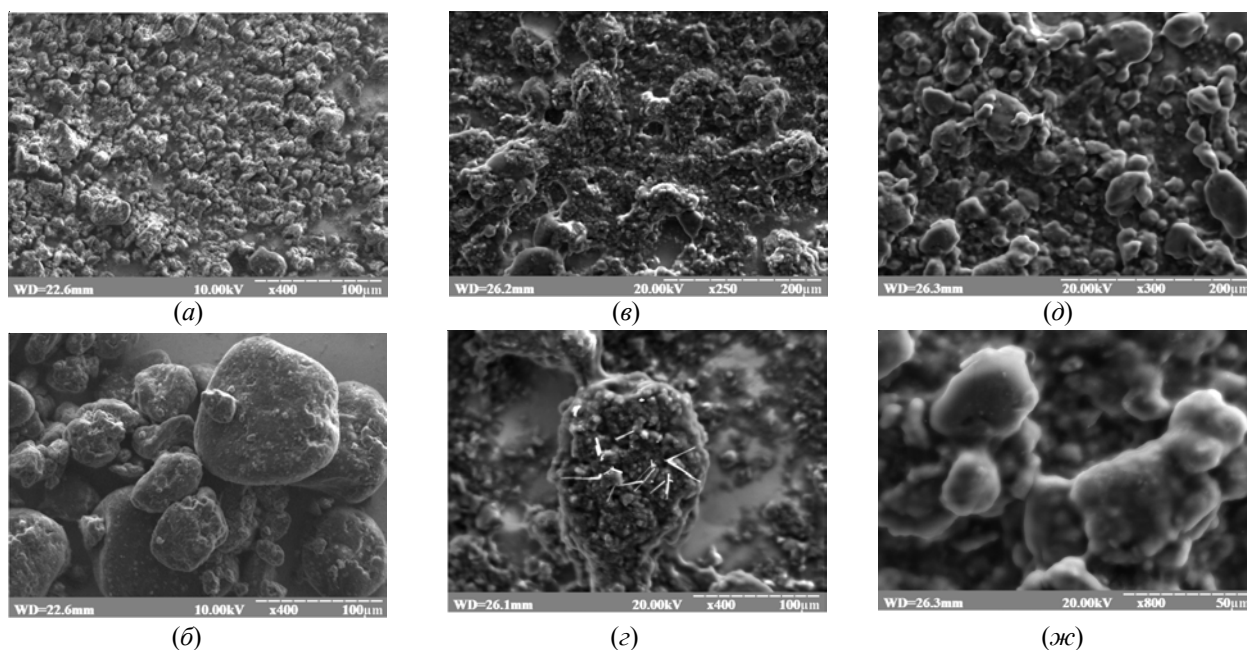


Рис. 1. СЕМ зображення композитів: ZnO-ПА (а); ZnO(M)-ПА (б); ZnO-ПА (в); ZnO(M)-ПА (г); ПА/ZnO/BHT із вмістом ZnO 10% (д) і BHT 10% у C_2H_5OH/n -метилпіролідинон (ж)

0,01 мм. Відносна похибка у визначенні опору для серії паралельних вимірювань не перевищувала 5%. Питому провідність визначали як величину, обернену до питомого опору.

Термічну стійкість композитів вивчали на дериватографі Q-1500D у температурному інтервалі 20–800 °C за швидкості нагрівання 10 К/хв., маса навашки становила 100–150 мг. Для проведення досліджень зразки поміщали у платиновий тигель. При цьому як еталонний зразок використовували дрібнодисперсний алюміній оксид.

Вихідний ZnO характеризується значним ступенем полідисперсності, оскільки, згідно з СЕМ зображенням, зразок містить частинки з великим розкидом за діаметром частинок ZnO (рис. 1а). Модифікація мінералу арилдіазонієвими солями призводить до агрегації частинок, при цьому, ймовірно, малі частинки розчиняються, що призводить до зменшення ступеня полідисперсності та росту їхнього радіуса [11] (рис. 1б). В обох випадках макромолекули ПА розподілені між зернами ZnO. СЕМ зображення композиту ZnO(M)-ПА, сформованого з використанням етилового спирту, характеризується чітко вираженими кластерами та дрібнодисперсними частинками електропровідного композиту (рис. 1в, г). При збільшенні масштабу в досліджуваній структурі спостерігали голкоподібні частинки ZnO (рис. 1г). Як і для композитів, зображених на рис. 1а, б, ПА розподілений по всій області композиту. При введенні в систему ZnO(M)-ПА вуглецевих нанотрубок спостерігали яскраво виражені кластери у порівнянні з однорідною структурою композиту, причому BHT розподілені в композиті (рис. 1д, ж). Як і у випадку

рис. 1г, при збільшенні масштабу зображення чітко видно складові ZnO. Отримані СЕМ зображення вказують на взаємодію ПА з поверхнею ZnO.

Дослідження ІЧ-спектрів (рис. 2) підтверджує висновки про взаємодію електропровідного ПА з поверхнею мінералу ZnO. Для вихідного ПА характерні смуги за 800 і 1136 cm^{-1} , що відповідають С–Н-зв'язкам бензольного кільця, 1245 і 1296 cm^{-1} , що відповідають валентним коливанням С–N-зв'язку бензоїдної форми, валентні коливання атомів у зв'язках С=N і С=C для хіноїдної та бензоїдної форм наявні за 1576 і 1487 cm^{-1} [14–18]. У ІЧ-спектрі ZnO простежено широку смугу між

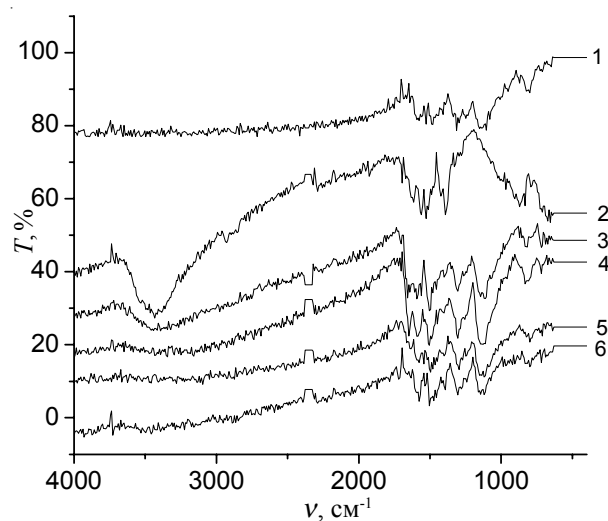


Рис. 2. ІЧ-спектри композитів: ZnO(M)-ПА та ПА (1), ZnO (2). Вміст ZnO(M) у композиті: 50 (3); 20 (4); 5 (5) і 1% мас. (6)

3343 і 3566 см^{-1} , що відповідає молекулам адсорбованої води та поверхневим О–Н-групам. Характер ІЧ-спектрів нанокompозитів змінюється з ростом вмісту неорганічного компонента, що підтверджує наш висновок про взаємодію ПА з поверхнею ZnO. У разі високого (50 %) вмісту ZnO інтенсивність смуги за 3556 см^{-1} істотно спадає. Подальше зменшення вмісту модифікованого ZnO у композиті приводить до зникнення цієї смуги. Для ПА порівняно з композитами спостерігали зміщення відповідних смуг у бік вищих хвильових чисел. Зміни в ІЧ-спектрах свідчать про взаємодію функціональних груп ПА з поверхнею ZnO(M) [14].

Як відомо, полімер-мінеральні композити широко застосовують як платформи, на основі яких конструюють хемо- або біосенсори. Важливим параметром для успішного застосування таких композитів є їхня електропровідність. Інтерес до електропровідних композитів зумовлений великою практичною цінністю таких матеріалів. У монографіях [19–21] розглянуто ряд аспектів отримання та дослідження фізико-хімічних властивостей електропровідних полімерних композитів. Результати дослідження електропровідності отриманих у нашій роботі композитів наведені в табл. 1. Збільшення вмісту мінеральної складової в композиті призводить до істотного зменшення питомої електропровідності (K_0). Відношення K_0 вихідного ПА до електропровідності композиту (K) вказує, що зростання вмісту немодифікованого ZnO у композиті від 0 до 50 % мас. призводить до зменшення K більш як у $2 \cdot 10^6$ разів. Також зміна кількості модифікованого ZnO(M) у композиті призводить до зменшення K в 14530 разів (табл. 1). Слід відзначити, що органічний розчинник, який застосовували при формуванні композиту, впливає на його електропровідність. Використання при формуванні композиту тільки етилового спирту призводить до істотного зменшення електропровідності при введенні 50 % ZnO (композит-II), тоді як за цих же умов використання

Таблиця 1. Питомі електропровідності (K) композитів на основі нанодисперсного оксиду цинку та поліаніліну

Вміст ZnO, % мас.	*Композит-I		**Композит-II		***Композит-III	
	$K \cdot 10^4$, См/см	K_0/K	$K \cdot 10^4$, См/см	K_0/K	$K \cdot 10^4$, См/см	K_0/K
0	4940	-	4940	-	4940	-
1	1510	3,27	446	11,1	1970	2,51
5	422	11,7	32,1	154	246	20,1
10	73,2	67,5	4,9	1008	9,33	529
20	15,5	319	0,215	22900	3,89	1270
50	0,34	14530	$0,24 \cdot 10^{-2}$	$2,06 \cdot 10^6$	0,106	46600

*Композит-I формували з модифікованого ZnO(M) з суміші етиловий спирт – *n*-метилпіролідинон.

**Композит-II формували з немодифікованого ZnO з етилового спирту.

***Композит-III формували з немодифікованого ZnO з суміші етиловий спирт – *n*-метилпіролідинон.

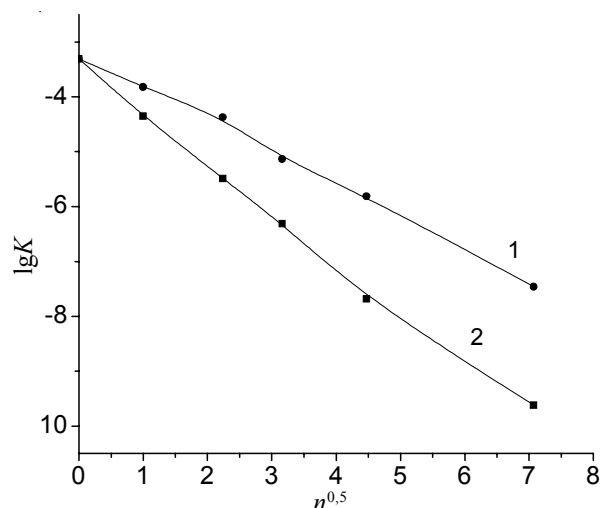


Рис. 3. Залежність питомої електропровідності композитів від вмісту ZnO (в координатах $\lg K$ від $n^{0,5}$). 1 – композит-I; 2 – композит-II

суміші етиловий спирт – *n*-метилпіролідинон (композит-III) зменшення електропровідності значно менше (табл. 1).

Модифікація ФДТБ поверхні ZnO приводить до блокування частини поверхневих гідроксильних груп, які можуть реагувати з допантом, тому електропровідність таких композитів вища (табл. 1). Крім того, поверхнева обробка мінеральної складової приводить до кращої сумісності ПА та ZnO.

Залежність електропровідності отриманих композитів від вмісту ZnO – лінійна в координатах $\lg K$ від $n^{0,5}$ (рис. 3). Залежність електропровідності від ступеня наповнення можна описати рівнянням:

$$\ln K = \ln K_0 - B \cdot n^{0,5},$$

де: K_0 – питома електропровідність ПА; B – константа, яка характеризує взаємодію молекул ПА з поверхнею ZnO. Числове значення сталої B для композиту (I) з модифікованим ZnO(M) становить 0,592, тоді як для композиту (III) з немодифікованою мінеральною складовою B становить 0,685. Слід відзначити, що використання тільки етилового спирту при формуванні композитів (II) істотно зменшує числове значення до 0,897.

У монографії [22] наведено залежність електропровідності композицій натурального каучуку від вмісту сажі, яка має складний характер. У монографії [21] описано складну залежність електропровідності від об'ємної частки ВНТ у нанокompозиціях з полівінілхлоридом. Отримані залежності добре спрямляються в логарифмічних координатах залежності електропровідності від об'ємної частки наповнювача. В роботі [23] нами встановлено, що залежність швидкості полімеризації стирулу прямопропорційна ступеню наповнення ($n^{0,5}$). Залежність електропровідності композитів чи швидкості полімеризації від $n^{0,5}$ свідчить про вплив поверхні мінерального наповнювача на вказані фізико-хімічні параметри.

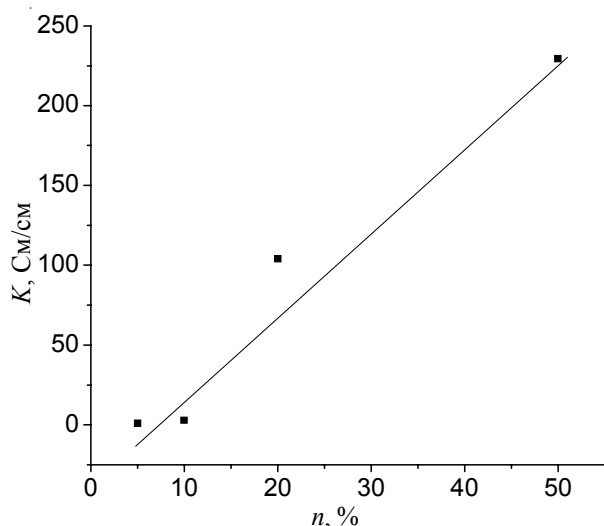


Рис. 4. Залежність питомої електропровідності від вмісту ВНТ (n , %) у композиті. Вміст ZnO(M) 10 %. Композит формували з суміші етанол – n -метилпіролідинон

Однією з вимог до електропровідних композитів, які використовують як платформи для біосенсорів, є регулювання їхньої електропровідності. Керувати електропровідністю композитів можна введенням ВНТ при їх формуванні. Залежність питомої електропровідності від кількості ВНТ наведено на рис. 4. Отримані дані вказують, що введення ВНТ у композити приведе до зростання K , причому залежність електропровідності від вмісту ВНТ близька до лінійної. Таким чином, змінюючи кількість ВНТ у композиті можна впливати на його електропровідність.

Результати дослідження термічної стабільності отриманих композитів наведені в табл. 2. Отримані результати вказують на складний характер терморозкладу досліджуваних композитів [11]. Термодеструкція мінерал-полімерних композитів перебігає за декількома механізмами одночасно. Композит-1, отриманий з використанням ZnO(M), має нижчу стабільність ніж зразки, при формуванні яких застосовували немодифікований мінерал (композит-ІІ та композит-ІІІ). Так, за $T = 300\text{ }^{\circ}\text{C}$ зміна маси композиту-І становить 21,9 %, тоді як для композиту-ІІ та композиту-ІІІ зміна маси в ході нагрівання рівна 17,0 і 17,9 % відповідно. Очевидно, в інтервалі температур 300–500 $^{\circ}\text{C}$ активно розкладається органічна компонента, яка зв'язана з поверхнею ZnO(M). Після досягнення температури 500 $^{\circ}\text{C}$ втрата маси в композитах І–ІІІ практично однакова (табл. 2).

Література

1. Волков С.В., Ковальчук С.П., Огенко В.М., Решетняк О.В. Нанохімія. Наносистеми. Наноматеріали. – Київ: Наук. думка, 2008. – 424 с.
2. Воронов С.А., Варваренко С.М. Пероксидовані макромолекули на межі розділу фаз. – 2011. – 312 с.

Таблиця 2. Втрата маси досліджуваних композитів із вмістом 10 % ZnO у ході термічної деструкції

T , $^{\circ}\text{C}$	Втрата маси композиту (Δm), %			
	Композит І	Композит ІІ	Композит ІІІ	*Композит ІV
100	3,0	3,7	4,1	1,3
150	6,9	7,1	10,0	2,9
200	12,7	9,68	12,1	6,77
250	18,9	13,7	14,5	9,74
300	21,9	17,0	17,9	11,4
350	26,6	21,5	12,8	15,2
400	30,7	26,5	27,6	18,6
450	35,6	32,5	33,6	23,3
500	40,3	40,2	39,3	27,5
550	48,3	49,7	46,6	32,6
600	50,9	51,1	51,4	35,9
650	53,4	52,9	54,8	40,2
700	56,3	55,9	59,3	43,6
750	59,7	61,1	64,5	47,8
800	63,1	65,4	67,2	52,1

*Композит-ІV формували з модифікованого ZnO(M) із суміші етиловий спирт – n -метилпіролідинон з додаванням 10 % ВНТ.

Введення в композит ZnO(M) і вуглецевих нанотрубок (композит-ІV) у всіх випадках характеризується підвищеною термічною стабільністю. Так, за $T = 300\text{ }^{\circ}\text{C}$ втрата маси становить тільки 11,4 %, а за $T = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$ – 27,5 %, тобто нижча, ніж для всіх інших композитів.

Використовуючи метод Фрімена-Керола [24], на основі результатів термогравіметрії було розраховано сумарну енергію активації та формальний порядок реакції (α) терморозкладу досліджуваних композитів. Як і слід було очікувати, розраховані сумарні енергії активації ($E_{ак}$) виявилися невисокими (у межах 20–35 кДж/моль), при цьому похибка у визначенні $E_{ак}$ значна і становить ± 10 –15 кДж/моль. Формальний порядок реакції терморозкладу досліджуваних композитів виявився невисоким і дробовим 0,56–0,63. Числові значення $E_{ак}$ та α підтверджують висновок про складний, багатостадійний процес терморозкладу композитів.

Отже, запропонований спосіб отримання композитів на основі оксиду цинку, поліаніліну та вуглецевих нанотрубок дає змогу в широких межах регулювати їхню електропровідність. Модифікація поверхні оксиду цинку фенілдіазоній тетрафторборатом впливає на електропровідність композитів і зменшує їхню термостабільність.

3. Anzlovar A., Crnjak Z., Zigon M. // Eur. Polym. J. – 2010. – 46, N 3. – P. 1216-1224.
4. He Y. // Powder Technology. – 2004. – 147. – P. 59-63.
5. Толстов А.Л., Гресь Е.В. // Теорет. и эксперим. химия – 2012. – 48, № 6. – С. 331-344.

6. Tang E.M, Dong S. // Colloid Polym. Sci. – 2009. – **287**. – P. 1025 - 1072.
7. Ковальчук Є.П., Остапович Б.Б., Ковалишин Я.С. Хімічна та біологічна сенсорика. – Львів: Вид-во Львів. ун-ту, 2012. – 340 с.
8. Pei Z., Ding L., Lu M., Fan Z., Weng S., Hu J., Liu P. // J. Phys. Chem. – 2014. – 118. – P. 9570–9577.
9. Singh R., Verma R., Sumana G., Srivastava A. K., Sood S., Gupta R. K., Malhotra B.D. // Bioelectrochemistry. – 2012. – 86. – P. 30–37.
10. Lata S., Batra B., Singala N., Pundir C.S. // Sensors and Actuators B. – 2013. – 188. – P. 1080-1088.
11. Мацюк Н., Дутка В., Ковальчук Є. Перевізник О. // Вісник Львів. ун-ту. Сер. Хім. – 2013. – **54**, Ч 2. – С. 383–289.
12. Дерябина Г.И., Нечаева О.Н., Потапова И.А. Практикум по органической химии. Часть II. Реакции органических соединений. – Самара: Универс групп, 2007. – 171 с.
13. Stejskal J., Gilbert R.G. // Pure Appl. Chem. – 2002. – **74**, N 5. – P. 857-867.
14. Chang M., Cao X. L., Zeng H., Zhang L. // Chem. Phys. Letters. – 2007. – **446**. – P.370-373.
15. Singla M. L., Sehrawat R., Rana N., Singh K. // J. Nanopart. Res. – 2010. – **13**, Is.5. – P. 2109-2116.
16. Sharma B.K., Khare N., Dhawan S.K. Gupta H.C. // J. of Alloys and Compounds. – 2009. – **477**. – P.370-373.
17. Yongjun He // Appl. Surface Sci. – 2005. – **249**. – P.1-6.
18. Sharma B.K., Gupta A.K., Khare N., Dhawan S.K., Gupta H.C. // Synt. Metals. – 2009. – **159**. – P.391-395.
19. Гуль В.Е., Шенфиль Л.З. Электропроводящие полимерные композиции. – М.: Химия, 1984. – 240 с.
20. Блайт Э.Р., Блур Д. Электрические свойства полимеров. Пер. с англ. – М: Физматлит, 2008. – 376 с.
21. Мамуня Є.П., Юрженко М.В., Лебедєв Є.В., Левченко В.В., Черваков О.В., Матковська О.К., Сverdlikovska O.S. Электроактивные полимерные материалы. – Київ: Альфа-реклама, 2013. – 402 с.
22. Сажин Б.И. Электрические свойства полимеров. – Л.: Химия, 1977. – 192с.
23. Дутка В.С. // Полімер. журн. – 2010. – **32**, № 2. – С. 166 - 170.
24. Куренкова. В.Ф. Практикум по химии и физике полимеров. – М.: Химия, 1990. – 304 с.

Надійшла до редакції 2014 р.

Получение и физико-химические свойства композитов на основе полианилина и нанодисперсного оксида цинка

В.С. Дутка, Н.В. Мацюк

Львовский национальный университет имени Ивана Франко
6, ул. Кирилла и Мефодия, Львов, 79005, Украина

Методами термогравиметрического анализа, ИК-спектроскопии и растровой электронной спектроскопии изучены структура и физико-химические свойства композитов полианилина и наноструктурированного оксида цинка. Показано, что модификация поверхности оксида цинка фенилдиазоний тетрафторборатом меняет электропроводность композитов. Введение в композиты углеродных нанотрубок позволяет в широких пределах изменять их электропроводность.

Ключевые слова: композиты, полианилин, оксид цинка, модификация, электропроводность, термодеструкция.

Obtaining and physic-chemical properties of composites based on polyaniline and nanodispersed zink oxide

V.S. Dutka, N.V. Matsyk

Ivan Franko National University of Lviv
6, Kyryla & Mefodiya str., Lviv, 79005, Ukraine

The structure and physicochemical properties of polyaniline composites and nanostructured ZnO have been investigated using methods of thermogravimetric analysis, infrared spectroscopy and scanning electron microscopy. It was shown that the modification of zinc oxide surfaces with phenyldiazonium tetrafluoroborate changes conductivity of composites. Add to composites of carbon nanotubes allows widely change the electrical conductivity of composites.

Key words: Composites, polyaniline, zinc oxide, modification, electrical conductivity, thermodestruction.