

УДК 541.64+541.128.7

*Віктор ЗАКОРДОНСЬКИЙ, Олена АКСИМЕНТЬЄВА, Андрій КРУПАК*

## **ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ОСНОВИ СИНТЕЗУ ТА ВЛАСТИВОСТІ ЕПОКСИДНО-ПОЛІАНІЛІНОВИХ КОМПОЗИТІВ**

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

*Вивчено механізм формування та фізико-хімічні властивості епоксидно-поліанілінових композитів, одержаних з використанням як отвердника поліаніліну, легованого тетрафторборатною кислотою PAni-BF<sub>3</sub>. Проаналізовано чинники, які визначають механізм отвердіння та властивості композитів. Показано, що поєднання в комплексі PAni-BF<sub>3</sub> властивостей отвердника та електропровідного компонента дає змогу суттєво спростити процес одержання електропровідного епоксидного полімеру. За порівняно невисокого вмісту PAni-BF<sub>3</sub> (10–15 % мас.) синтезовані полімер-полімерні композити характеризуються електропровідністю на рівні 10<sup>-6</sup>–10<sup>-4</sup> См/см. Вивчено вплив PAni-BF<sub>3</sub> та ступеня його легування на термічну стійкість та термомеханічні властивості епоксидно-поліанілінових композитів.*

*Ключові слова: поліанілін, ЕД-20, НВF<sub>4</sub>, PAni-BF<sub>3</sub>, епоксидно-поліаніліновий композит, отвердник, електропровідність, термічна стійкість, термомеханічні властивості.*

### **1. ВСТУП**

Сучасні тенденції науково-технічного розвитку стимулюють пошук і створення матеріалів, які би поєднували високу технологічність (process ability) з широким набором функціональних можливостей [1–2]. Одним із шляхів розв'язання цієї проблеми є широке використання гібридних матеріалів на основі композицій синтетичних полімерів з іншими компонентами органічної та мінеральної природи. Яскравим прикладом перспективності такого підходу є відкриття та використання полімерів з власною провідністю (intrinsically conducting polymers, ICPs) – так званих електропровідних полімерів. Володіючи унікальним комплексом фізичних і хімічних властивостей, ці матеріали широко застосовуються у різноманітних сферах науки та техніки [3–5]. Серед електропровідних полімерів перспективними є полімери, молекулярна структура яких містить систему спряжених π-зв'язків, що обумовлює делокалізацію електричного заряду вздовж полімерного ланцюга та створює умови для формування в об'ємі полімеру електропровідних ланцюжків [6, 7]. До таких полімерів належать поліацетилен, поліанілін, поліпірол, політіофен, поліпарафенілен, поліпарафенілен вінілен та деякі інші. Електропровідність ICPs має металічний характер, тому їх часто називають синтетичними металами.

Особливо перспективним з погляду комплексу фізико-хімічних властивостей і практичного застосування є поліанілін (PAni) і його похідні [8–10]. Простота синтезу, низька вартість, досить висока електропровідність і екологічна стабільність, роблять цей полімер перспективним для практичного використання в електронних пристроях,

сенсорах, антикорозійних покриттях, захисту від електромагнітного випромінювання, вторинних джерел струму, накопичувачів інформації тощо

Поліанілін, як і інші ICPs-полімери, легко піддається хімічному легуванню (допуванню), що відкриває широкі можливості для його функціоналізації [3]. Особливо значний теоретичний і практичний інтерес представляє Н-легування (протонування) поліаніліну, що дає змогу різко підвищити електропровідність полімеру. Серед форм поліаніліну найбільш електропровідною є Н-легована форма – емеральдинова сіль. Як легуючі компоненти поліаніліну зазвичай використовують сильні неорганічні та органічні кислоти [3, 5, 6, 8, 10].

Перспективним напрямом використання поліаніліну є одержання композицій на основі непровідного полімеру як матриці з диспергованим у ній ICPs-полімером. Як полімерні матриці використовують широку гамму термопластичних та термо-реактивних полімерів [12–15]. Актуальним в цьому плані є отримання композитів на основі поліаніліну та епоксидних полімерів [16]. Епоксидні полімери є одним із найбільш ефективних класів конструкційних матеріалів органічної природи [17–19]. Вперше композит на основі епоксидної смоли та поліаніліну був одержаний Kathirgamanathan'ом [20] шляхом механічного змішування допованого толуолсульфоновою кислотою PANi з епоксидним олігомером та подальшим отвердненням суміші тетрагідрофталеvim ангідридом.

Запропоновано низку препаративних методів, які дають змогу отримати композит у вигляді ICPs-полімеру, диспергованого у матриці епоксидного полімеру. Найчастіше використовують метод прямого диспергування готового порошкоподібного ICPs в епоксидній матриці [5, 6, 21–23]. Ефективним у цьому випадку є диспергування порошкоподібного ICPs в органічному розчиннику за допомогою ультразвуку та змішування отриманої дисперсії з епоксидним олігомером [25–30]. Перспективним є синтез ICPs *in situ* в середовищі епоксидного олігомеру з наступним отвердненням олігомерної композиції [24, 31–34]. Цей метод дає змогу забезпечити вищу, порівняно з методами механічного змішування, сумісність PANi з епоксидним полімером та більш рівномірний розподіл частинок в матриці.

Полімерні композити на основі поліаніліну та епоксидного полімеру демонструють комплекс унікальних властивостей, що робить їх перспективними та конкурентоздатними матеріалами в окремих сферах прикладного застосування, зокрема при виготовленні прозорих антистатичних покриттів [5, 35–36], електропровідних адгезивів, елементів електронних пристроїв [13–15, 20, 24], матеріалів для захисту від електромагнітних полів [31, 29, 37–39] тощо. Як один з перспективних напрямків використання ICPs- та ICPs/полімерних композитів на сьогодні розглядається антикорозійний захист металічних поверхонь [16, 26, 30, 34, 40–43].

Практичне використання поліаніліну та композитів на його основі пов'язано передусім з електропровідним характером цих матеріалів. Електропровідність епоксидно-поліанілінових (ЕРО/PANi) – композитів залежить від низки молекулярно-структурних і технологічних чинників. Визначальними з них є власна електропровідність PANi [8, 10], спосіб введення електропровідного компонента в епоксидну матрицю та характер розподілу його частинок [13, 24, 28, 44–45], розмір і форма частинок поліаніліну [27, 38–39, 44–50]. Критичним параметром, який визначає електричні властивості композиту, є природа отвердника епоксидної смоли. Використання аліфатичних амінів, які широко використовують як низькотемпературні отвердники епоксидних смол, є небажане, оскільки використання їх провокує

процес депротонізації поліаніліну і спричинює пониження електропровідності композита [14, 21, 24].

Уникнути процесу депротонізації РAnі можна у випадку використання отвердників кислотної природи. Типовими кислотними отвердниками епоксидних смол є ангідриди дикарбонових кислот. Найчастіше використовують ангідриди тетра- та гексагідрофталевої кислот [20, 22, 29, 31]. Взаємодія ангідриду карбонової кислоти з епоксидною групою відбувається лише за підвищених температур. Тому процес зшивання епоксидних смол з участю ангідридів проводиться зазвичай у присутності прискоювачів (каталізаторів), в якості яких використовуються речовини з протонодонорними властивостями – спирти, феноли, карбонові кислоти [51, 52], та найбільш поширеним є використання третинних амінів [53].

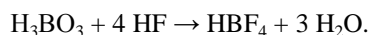
В ряді публікацій повідомляється про використання як отвердника епоксидно-поліанілінових композицій кислот Льюїса у вигляді каталітичного комплексу  $\text{BF}_3$  з амінами [21, 23, 25, 27–29, 44].  $\text{BF}_3$  – комплекс належить до отвердників кислотного типу. Однак, на відміну від ангідридів дикарбонових кислот, при дії яких отвердження епоксидного олігомеру розглядають як поліконденсаційний процес, формування епоксиполімерної сітки під дією  $\text{BF}_3$ -комплексу відбувається за механізмом реакції полімеризації катіонного типу [19].  $\text{BF}_3$ -комплекс характеризується відносно високою активністю і в окремих випадках за його допомогою було отримано композити з достатньо високим рівнем провідності та відмінними фізико-механічними властивостями [21, 27].

Метою цієї роботи є синтез і вивчення властивостей епоксидно-поліанілінового композиту, одержаного з використанням в якості отвердника епоксидного олігомера поліаніліну, легованого тетрафторборатною кислотою. При виборі типу отвердника ми виходили з того, що включення в структуру поліанілінового ланцюга  $\text{BF}_4$ -фрагментів дасть змогу отримати продукт, який поєднуватиме властивості ефективного отвердника та електропровідного полімерного наповнювача епоксидної матриці. Проведені нами дослідження підтвердили правомірність такого підходу [54, 55].

## 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

### 2.1. Вихідні речовини та матеріали

Епоксидна смола ЕД-20, продукт поліконденсації епіхлоргідрину та дифенілпропану. Вміст епоксидних груп – 21,4 %, гідроксильних груп – 1,5 %, М. м. – 380–420 г/моль. Анілін  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$  марки «ч», двічі перегнаний у вакуумі. Кислота сульфатна  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , «х.ч.» Фтороводнева кислота HF – 35 % р-н. Борна кислота  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , «ч.д.а». Персульфат амонію  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ , «ч.д.а».  $\text{HBF}_4$  отримували шляхом взаємодії борної та фтороводневої кислот згідно з рівнянням



Синтез допованого тетрафторборною кислотою поліаніліну РAnі- $\text{BF}_3$  проводили шляхом обробки емеральдинової основи поліаніліну водним розчином  $\text{HBF}_4$ . Синтезовані зразки РAnі- $\text{BF}_3$  використовували для отвердження епоксидної смоли ЕД-20. Вміст РAnі- $\text{BF}_3$  у вихідній олігомерній композиції змінювали від 5 до 30 % мас. Отвердження проводили в тефлонових формах при температурі 70 та 80 °С в режимі (60+60) хв.

## 2.2. Методи дослідження

Дослідження термічної стійкості одержаних епоксидно-поліанілінових композитів проводили за допомогою дериватографа Q-1500D (система Паулік-Паулік-Ердей, Венгрія) в температурному інтервалі 20–700 °С та швидкості нагріву 10 К/хв. Як еталон використовували  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Вимірювання термомеханічних властивостей проводили методом одновісного стиснення на модифікованому приладі для вивчення теплостійкості полімерних матеріалів (Heskert, Німеччина) у температурному інтервалі 20–300 °С при швидкості нагріву 1,6 град./хв та навантаженні  $1 \cdot 10^6 \text{ Н/м}^2$ . Температуру зразка вимірювали низько інерційною стандартною термопарою ХК. Деформацію зразка у вигляді циліндра розміром  $8 \times 10 \text{ мм}$  вимірювали за допомогою нуля-індикатора з точністю до 0,01 мм [56].

Електропровідність полімерних композитів визначали стандартним двоконтактним методом [57] при температурі 20 °С за допомогою автоматичного імпульсного омметра Ц-306 з діапазоном вимірювання  $10\text{--}10^9 \text{ Ом}$ . Для високоомних зразків використовували тераомметр Е6-13А. Вимірювання електропровідності проводили на циліндричних зразках розміром  $2 \times 10 \text{ мм}$ , які виготовляли шляхом пресування наважки 200 мг порошкоподібного зразка під тиском 150 атм. Тривалість витримки зразка в пресформі становила 10 хв.

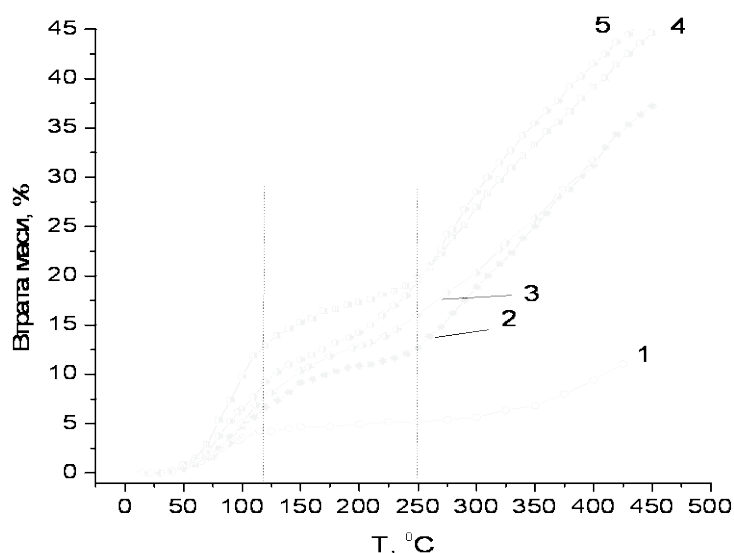
## 3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

### Синтез та фізико-хімічні властивості поліаніліну $\text{PAni-BF}_3$

Поліанілін  $\text{PAni}$  одержали методом окиснювальної полімеризації 0,2 М розчину аніліну в 0,5 М сульфатній кислоті при 5 °С. Як окисник використовували  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ . Для переведення продукту в основну форму одержаний осад поліаніліну промивали 5 % розчином  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Для одержання легованої тетрафторборатною кислотою поліаніліну  $\text{PAni-BF}_3$  отриману емеральдинову основу обробляли при постійному перемішуванні водним розчином  $\text{HBF}_4$  різної концентрації (0,1–1,0 М). В процесі обробки осад  $\text{PAni}$  набував темно-зеленого забарвлення, що свідчило про утворення емеральдинової солі. Після витримки протягом 24 год продукт відфільтровували, промивали дистильованою водою, сушили у вакуумі при 50 °С до постійної маси.

Ступінь легування синтезованих зразків  $\text{PAni-BF}_3$  визначали методом термогравіметричного аналізу [54]. На рис. 1 показані інтегральні криві втрати маси (ТГ-криві)  $\text{PAni-BF}_3$  в залежності від температури. Для порівняння на рис. 1 нанесено також ТГ-криву нелегованої форми поліаніліну (крива 1). При температурах, які відповідають десорбції фізично зв'язаної (адсорбованої) води (95–100 °С), втрата маси нелегованим зразком  $\text{PAni-BF}_3$  становить 5 % і зростає до 10–15 % зі збільшенням ступеня легування. За величиною втрати маси  $\text{PAni-BF}_3$  в температурному інтервалі 120–250 °С, в якому маса нелегованого зразка поліаніліну залишається практично незмінною, визначено ступінь легування ( $\alpha$ , % мол.) досліджених зразків  $\text{PAni-BF}_3$  як відношення числа молів  $\text{HBF}_4$ , зв'язаних з полімерною матрицею, до числа основних молів поліаніліну. Ступінь легування синтезованих зразків  $\text{PAni-BF}_3$   $\alpha$  становила 30, 36, 40 та 48 % мол.

Електричну провідність синтезованих зразків  $\text{PAni-BF}_3$  показано в таблиці 1. Середньоквадратичне відхилення електропровідності для серії із 5 таблетованих зразків заданого ступеня легування становить 22–28 %. Такий відносно низький ступінь відворюваності електропровідності є загалом характерний для Н-легованих форм поліаніліну [8, 10].



**Рис. 1.** ТГ-криві PANi-BF<sub>3</sub> з різним ступенем легування, % мол.:  
1 – нелегований зразок; 2 – 30; 3 – 36; 4 – 44; 5 – 48.

Таблиця 1

**Електропровідність PANi-BF<sub>3</sub> залежно від ступеня легування**

Ступінь легування, % мол.	48	44	36	30
Електропровідність, См/см	0,72	0,28	0,21	0,23

Електропровідність поліаніліну залежить не тільки від ступеня легування та природи легуючого компонента, але також значною мірою від способу синтезу поліаніліну, його морфології, умов пресування при виготовленні таблетованих зразків (тиску, тривалості витримки під тиском) та інших чинників. Справедливим є твердження, що існує стільки поліанілінів, скільки людей його отримали (there are as many polyanilines as number of people who prepare them [10]). Порівняння отриманих нами результатів з літературними даними [13, 21, 44] свідчить, що електропровідність синтезованого нами PANi-BF<sub>3</sub> є того ж порядку, що й електропровідність промислових зразків поліаніліну, легованого додецилбензойною кислотою, хоча поступається максимальним значенням електропровідності поліаніліну, легованого HCl [10].

Була вивчена також часова стабільність електричних параметрів синтезованих зразків PANi-BF<sub>3</sub>. Для цього зразки витримували при кімнатній температурі протягом тривалого часу – 3, 6, та 12 місяців. Перед вимірюванням зразки піддавали нормалізації в ексикаторі над прожареним CaCl<sub>2</sub> при температурі 20 °C протягом 24 год.

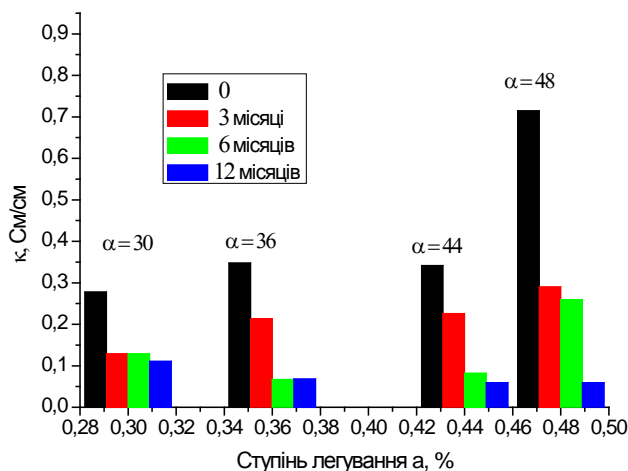
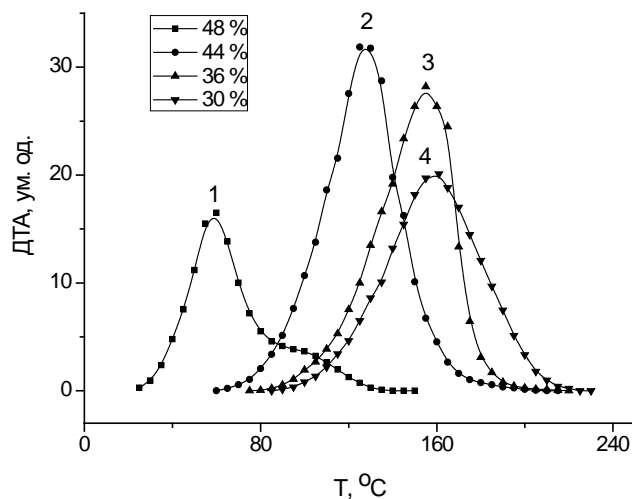


Рис. 2. Гістограма електропровідності PANi-BF<sub>3</sub> залежно від ступеня легування та тривалості зберігання.

Отримані результати зображено на рис. 2 у вигляді гістограми. З наведених даних видно, що в процесі зберігання електропровідність зразків PANi-BF<sub>3</sub> загалом знижується. Причиною цього може бути структурна та морфологічна нестабільність емеральдинової солі. Крім того, враховуючи відносно високе значення тиску насиченої пари HF при кімнатній температурі ( $T_{\text{кип}} = 19,9 \text{ }^\circ\text{C}$  при  $P = 760 \text{ мм. рт. ст.}$  [59]), не варто виключати можливість зниження ступеня легування PANi-BF<sub>3</sub> внаслідок десорбційних процесів. Найпомітніше зниження електропровідності спостерігається для максимально легуваних (44–48 % мол.) зразків PANi-BF<sub>3</sub>. Електропровідність витриманих протягом тривалого часу в 6–12 місяців зразків PANi-BF<sub>3</sub> незалежно від ступеня легування стабілізується на рівні 0,05–0,1 См/см, що свідчить про те, що в процесі зберігання поліаніліну відбувається досягнення деякого рівноважного стану та стабілізація його структурно-морфологічних і фізико-хімічних параметрів.

#### Термохімічні та кінетичні закономірності синтезу епоксидно-поліанілінового композиту ED-20/PAni-BF<sub>3</sub>

Процес отверднення епоксидної смоли ED-20 комплексом PANi-BF<sub>3</sub> досліджували методом диференціального термічного аналізу (DTA) за допомогою дериватографа Q-1500D. На рис. 3 показано DTA-криві процесу отверднення ED-20 під дією PANi-BF<sub>3</sub> з різним ступенем легування. Вміст PANi-BF<sub>3</sub> у композиції становив 10 % мас. Процес отверднення епоксидного олігомера комплексом PANi-BF<sub>3</sub> з максимальним ступенем легування 48 % мол. (рис. 3, крива 1) відбувається за порівняно низьких температурах з двома ділянками тепловиділення. Перший DTA – максимум при 60 °C відповідає температурному інтервалу реакції з участю BF<sub>3</sub>–комплексу [21]. Другий невеликий максимум в околі 100 °C властивий процесам з участю аміних отвердників [60].



**Рис. 3.** ДТА-криві ЕД-20/PAni-BF<sub>3</sub>. Ступінь легування PAni-BF<sub>3</sub>, % мол.: 1 – 48; 2 – 44; 3 – 36; 4 – 30. Вміст PAni-BF<sub>3</sub> в композиції – 10 % мас.

Ймовірно, що полімерний комплекс PAni-BF<sub>3</sub> завдяки наявності аміних (поліанілін) і тетрафторборатних груп (BF<sub>4</sub><sup>-</sup>) виступає комплексним отвердником, завдяки тому, що третинний нітроген поліаніліну промотує процес активації епоксидного кільця, а тетрафторборат-аніони беруть безпосередню участь у процесі формування полімерної матриці за механізмом реакції катіонної полімеризації. Завдяки цьому отверднення епоксидного олігомера відбувається за невисоких температур. Пониження ступеня легування PAni-BF<sub>3</sub> призводить до зміщення максимуму тепловиділення в область більш високих температур (рис. 4, криві 2–4), внаслідок чого процеси отверднення з участю тетрафторборатних та аміних груп накладаються і асиметричність ДТА-максимуму вироджується. За площею ДТА-максимуму, обмеженого ДТА-кривою та базовою лінією, розраховано значення ентальпії ΔH<sub>отв</sub> отверднення ЕД-20 під дією PAni-BF<sub>3</sub>. Значення T<sub>макс</sub> та ΔH<sub>отв</sub> полімеризації досліджених композицій подано в табл. 2.

Таблиця 2

**Термохімічні та активаційні характеристики отверднення ЕД-20 залежно від ступеня легування та вмісту PAni-BF<sub>3</sub>**

α, % мол.	Вміст, % мас.	T <sub>макс</sub> , °C	ΔH <sub>отв</sub> , кДж/моль еп.гр.	E <sub>a</sub> , кДж/моль еп.гр
48	10	60	39,4	91,6
44	10	128	82,4	98,6
36	5	175		
36	10	158	75,9	100,5
36	15	156	73,0	
36	20	150	63,0	
30	10	161	67,3	108,8

Зауважимо, що значення теплового ефекту розкриття епоксидної групи олігомеру під дією отвердників амінного типу становить 110–118 кДж/моль епокс. груп залежно від природи системи епоксид–амін [51]. Як бачимо, у випадку використання як отвердника комплексу PAni-BF<sub>3</sub> процес формування епоксидної матриці характеризується значно нижчою енергетикою порівняно з енергетикою процесу при використанні традиційних аміних отвердників.

Причиною цього може бути відмінність поліконденсаційного – у випадку аміних отвердників і полімеризаційного – у випадку PAni-BF<sub>3</sub> механізмів формування епоксиполімерної сітки [19]. З іншого боку, низьке значення  $\Delta H_{\text{отв}} = 39,4$  кДж/моль еп.гр., зафіксоване для композицій з використанням PAni-BF<sub>3</sub> з максимального ступеня легування (48 % мол.), може свідчити про глибоку незавершеність процесу формування епоксиполімерної матриці та низький ступінь використання епоксидних груп. Причиною цього очевидно є структурно-дифузійний чинник, пов'язаний з високою швидкістю наростання ступеня структурованості та в'язкості системи уже на початкових стадіях формування епоксиполімерної сітки. Це призводить до пониження дифузійної здатності функціональних груп і переводить процес в дифузійно-контрольовану область, що обумовлює різке гальмування реакції та, відповідно, зменшення ступеня конверсії епоксидних груп [61, 62]. Підвищення вмісту PAni-BF<sub>3</sub> (ступінь легування 36 % мол.) у вихідній олігомерній композиції призводить до незначного зміщення максимуму тепловиділення в область нижчих температур без суттєвої зміни характеру цих кривих (рис. 4), а величина теплового ефекту  $\Delta H_{\text{отв}}$  в межах похибки експерименту  $\pm 5$  кДж/моль теж залишається практично незмінною (див. табл. 2).

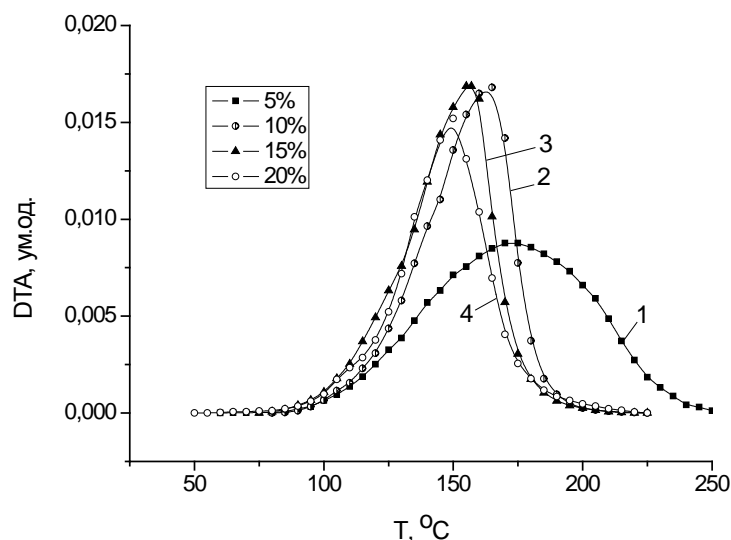


Рис. 4. DTA-криві ЕД-20/ PAni-BF<sub>3</sub>. Ступінь легування PAni-BF<sub>3</sub> – 36 % мол. Вміст PAni-BF<sub>3</sub> в композиції, % мас: 1 – 5; 2 – 10; 3 – 15; 4 – 20.

Використовуючи отримані ДТА-криві (рис. 3), розраховано кінетико-активаційні параметри неізотермічного отверднення композиції ЕД-20/PAni-BF<sub>3</sub>. Розра-



хунок проводили методом Борхарда-Даніельса [63]. Враховуючи автокаталітичний характер реакції отверднення епоксидних олігомерів під впливом комплексів  $\text{BF}_3$ , розрахунок констант швидкості проведено для початкової ділянки висхідної гілки ДТА-кривої, де вкладом автокаталітичної складової в сумарний процес тепловиділення можна до деякої міри знехтувати. Значення енергії активації  $E_a$  процесу отверднення ЕД-20 комплексом  $\text{PAni-BF}_3$  розраховані на підставі температурної залежності константи швидкості в лінеаризованих координатах рівняння Арреніуса  $\ln k - 1/T$  (рис. 5). Одержані значення  $E_a$  наведено в табл. 2. Як бачимо, зменшення ступеня легування  $\text{PAni-BF}_3$  супроводжується слабко вираженою тенденцією до збільшення енергії активації  $E_a$ . Зауважимо, що досліджений процес отверднення епоксидного олігомеру ЕД-20 за допомогою  $\text{PAni-BF}_3$  – комплексу характеризується значно нижчим значенням енергії активації  $E_a = 99\text{--}109$  кДж/моль порівняно зі значенням  $E_a = 275\text{--}290$  кДж/моль реакції отверднення епоксидного олігомеру поліанілін-сульфатом [36].

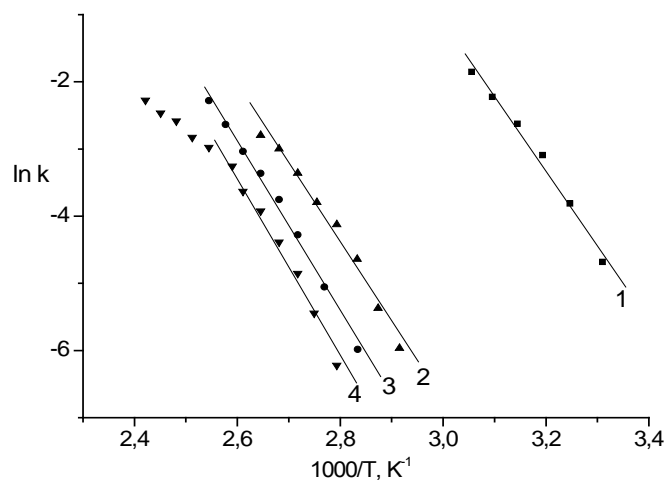
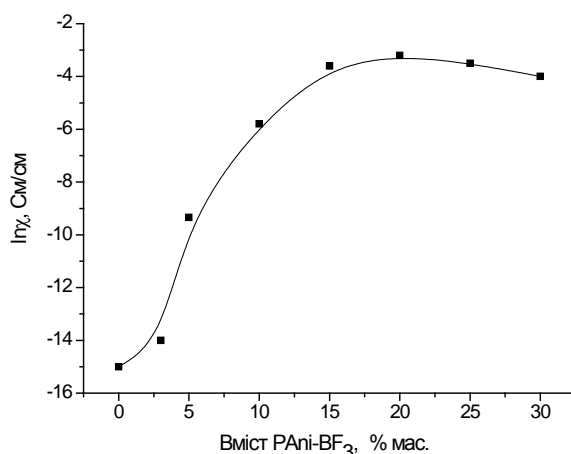


Рис. 5. Залежність  $\ln k$  від  $1/T$  для композицій ЕД-20/  $\text{PAni-BF}_3$ . Ст. лег.  $\text{PAni-BF}_3$  (% мол): 1 – 48; 2 – 44; 3 – 36; 4 – 30. Вміст  $\text{PAni-BF}_3$  – 10 % мас.

### 3.3. Електропровідність композитів ЕД-20/ $\text{PAni-BF}_3$ . Вплив температури.

Проведений нами комплекс фізико-хімічних досліджень свідчить, що синтезований нами поліанілін  $\text{PAni-BF}_3$  проявив себе не тільки як активний отвердник епоксидних композицій, але також як ефективний електропровідний наповнювач. Ефективність наповнювача як електропровідного компонента композиції визначається так званим порогом перколяції-концентрацією, за якої кожна частинка наповнювача контактує щонайменше з двома сусідніми, утворюючи електропровідний ланцюжок [64]. Визначальним є дисперсність і форма частинок поліаніліну. Зазвичай підвищення дисперсності  $\text{PAni}$  та рівномірності його розподілу в епоксидній матриці сприяє зменшенню порогу перколяції [13, 24, 28, 38, 44].

На рис. 6 показано результати вимірювання електропровідності епоксидно-поліанілінових композитів залежно від вмісту PAni-BF<sub>3</sub> (ступінь легування 36 % мол.).



**Рис. 6.** Залежність електропровідності ED-20/PAni-BF<sub>3</sub> від вмісту PAni-BF<sub>3</sub>.

Як бачимо, питома електропровідність композитів зі збільшенням вмісту PAni-BF<sub>3</sub> до 10–15 % мас. зростає від  $\sim 10^{-15}$  См/см, що відповідає електропровідності ненаповненої епоксиполімерної матриці, до  $\sim 10^{-6}$ – $10^{-4}$  См/см, тобто на 9–11 порядків. Максимальна провідність композитів досягається при вмісті PAni-BF<sub>3</sub> в межах 12...20 % мас. і становить  $(3,2\text{--}6,3) \cdot 10^{-4}$  См/см. Поріг перколяції електропровідності епоксидно-поліанілінових композитів досягається при введенні 2,0–2,5 % мас. PAni-BF<sub>3</sub>.

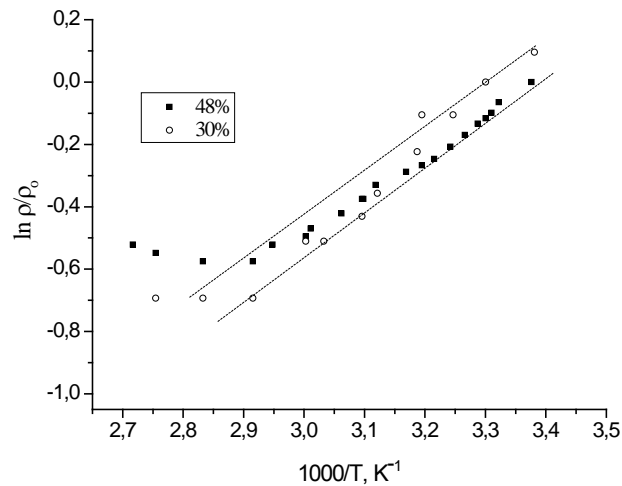
Високі значення питомої провідності та низький рівень перколяційного порогу отриманих композитів порівняно з системами на основі поліаніліну, протонованою *p*-толуолсульфоновою, додецилбензенсульфоновою та деякими іншими кислотами [13, 20, 21, 36, 48] зумовлені, з одного боку, високою власною провідністю комплексу PAni-BF<sub>3</sub>, а з іншого – можливим утворенням структури, подібної до системи взаємопроникних сіток, де поряд із зшитою полімерною матрицею формується власна сітка полімерного наповнювача [65]. Зі збільшенням вмісту PAni-BF<sub>3</sub> понад 25 % значення питомої провідності епоксидно-поліанілінових композитів дещо зменшуються, що можливо пов'язано з кластеризацією частинок PAni та явно вираженими процесами міжфазового розшарування та гетерогенізації структури композиту, про що наголошується в [16, 25, 27, 31,45, 49].

Дослідження впливу температури на електропровідність спряжених полімерів становить значний теоретичний інтерес, оскільки дає змогу оцінити природу електропровідності зразка залежно від температури, структури зразка, методу легування, концентрацію та механізм перенесення носіїв заряду [3]. Відомо, що полімерні провідники мають від'ємний температурний коефіцієнт опору ( $d\rho/dT < 0$ ) і температурна залежність питомого опору  $\rho$  в області температур  $T > 273$  К може бути описана активаційним рівнянням Арреніусівського типу

$$\rho = \rho_0 e^{\frac{\varepsilon_a}{2kT}}, \quad (1)$$

де  $\rho_0$  – питома електропровідність зразка за деякої температури  $T_0$ ;  $\varepsilon_a$  – енергія активації, яка в термінах зонної теорії провідності розглядається як енергія утворення носіїв заряду і виражається в еВ [66].

Результати вивчення впливу температури на питомий опір композитів ED-20/PAni-BF<sub>3</sub> зі ступенем легування 30 та 48 % мол, нормований до опору  $\rho_0$  при  $T_0 = 293$  К, показані на рис. 7. Як бачимо, отримані результати в інтервалі 303–373 К знаходяться у вузькому коридорі розсіювання і можуть бути описані температурною залежністю в вигляді рівняння (1) зі значенням  $\varepsilon_a = 0,21$ – $0,31$  еВ.



**Рис. 7.** Температурна залежність питомого опору композицій ED-20/PAni-BF<sub>3</sub>. Вміст PAni-BF<sub>3</sub> – 20 % мас., ступінь легування – 30 та 48 % мол.

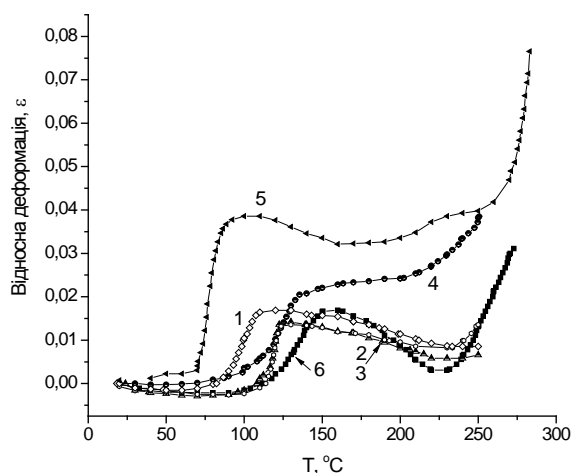
Отримані результати свідчать про збереження напівпровідникового характеру провідності PAni-BF<sub>3</sub> в матриці епоксидного полімеру [3], що дає підстави розглядати отримані композити як перспективні матеріали органічної електроніки.

### 3.4. Термомеханічні властивості ED-20/PAni-BF<sub>3</sub> – композитів

У цьому розділі подано результати термомеханічного аналізу отриманих епоксидно-полі-анілінових композитів залежно від вмісту PAni-BF<sub>3</sub> та його ступеня легування. Метод термомеханічного аналізу [67] є високоефективним методом вивчення механічної поведінки полімеру в умовах комплексної дії механічних навантажень і температури.

На рис. 8 показано термомеханічні криві (ТМА-криві) ED-20/PAni-BF<sub>3</sub> композитів у вигляді температурної залежності відносної деформації  $\varepsilon$  ( $\varepsilon = \Delta h/h$ , де  $h$  – початковий розмір зразка,  $\Delta h$  – зміна розмірів зразка під час деформації). Для порівняння на рис. 8 нанесена ТМА-крива епоксидного полімеру ED-20, одержано-

го за допомогою традиційного амінного отвердника ПЕПА – поліетиленполіаміну [68] (вміст 12 %, крива 5) та комплексу An-BF<sub>3</sub>, (вміст 10 %, крива 6).

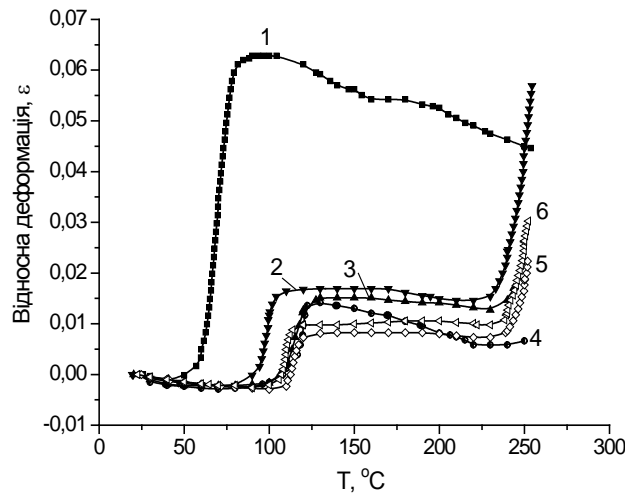


**Рис 8.** ТМА-криві ED-20/PAni-BF<sub>3</sub> – композитів. Ступінь легування PAni-BF<sub>3</sub>, % мол.: 1 – 30; 2 – 36; 3 – 44; 4 – 48; 5 – ПЕПА; 6 – An-BF<sub>3</sub>.

На одержаних ТМА-кривих можна виділити три характерні для просторово зшитих полімерів температурні ділянки: початкова ділянка склоподібного стану, ділянка високоеластичності і високотемпературна ділянка термомеханічної деструкції. Крута висхідна ділянка термомеханічної кривої відповідає структурному переходу полімеру зі склоподібного стану у високоеластичний і є результатом розторможування рухливості кінетичних сегментів полімерної матриці ( $\alpha$ -релаксаційний процес). Екстраполяцією цієї ділянки ТМА-кривої на Т-вісь можна визначити одну з важливих структурно-релаксаційних характеристик полімеру – температуру склування  $T_c$ .

Зменшення величини деформації в області високоеластичності з підвищенням температури, яке особливо помітно проявляється для композиту, де отвердником є комплекс An-BF<sub>3</sub>, має ентропійну природу [67], а саме: підвищення кінетичної рухливості полімерних сегментів під впливом температури спричиняє посилення опору полімерної матриці прикладеному навантаженню. Певну роль у посиленні жорсткості полімеру в цій області відіграють процеси доотверднення, які супроводжуються формуванням додаткових вузлів зшивки полімерної матриці [68]. Загалом використання поліаніліну, допованого HBF<sub>4</sub>, як і комплексу An-BF<sub>3</sub>, приводить до помітного посилення жорсткості (міцності) полімерної матриці. Це виявляється через суттєве пониження відносної деформації  $\varepsilon$  зразка та зміщення області високоеластичності в область вищих температур. Завершальна гілка ТМА-кривої в області ~250–300 °C, для якої властиве різке наростання деформації полімеру у вузькому температурному інтервалі і яка набуває незворотного характеру – полімер «тече» – відповідає області термомеханічної деструкції полімерної матриці, яка характеризується температурою термомеханодеструкції  $T_d$ .

На рис. 9 зображено термомеханічні криві епоксидно-поліанілінових композитів з різним вмістом PAni-BF<sub>3</sub> (ступінь легування 36 % мол.). Як видно, збільшення вмісту отвердника приводить до помітного зростання жорсткості полімерної матриці, що виявляється у підвищенні температури переходу полімеру зі склоподібного у високоеластичний стан, а також у пониженні відносної деформації  $\varepsilon$ .



**Рис. 9.** ТМА-криві ED-20/PAni-BF<sub>3</sub> композитів. Вміст PAni-BF<sub>3</sub> (ст. лег. 36 % мол.), % мас.: 1 – 5; 2 – 10; 3 – 15; 4 – 20; 5 – 25; 6 – 30.

Вивчення поведінки полімеру в високоеластичному стані дає змогу оцінити структурно-молекулярні параметри просторової сітки: рівноважний модуль високоеластичності  $E_\infty$  та молекулярну масу міжвузлового сегмента  $M_c$ . В рамках статистичної теорії пружності молекулярної сітки просторово зшитих полімерів залежність модуля високо еластичності  $E_\infty$  від густини зшивки (величини  $M_c$ ) описується рівнянням [69]

$$E_\infty = \frac{3\gamma\rho RT\nu}{M_c\nu_0} \quad (2)$$

де  $E_\infty$  – модуль високоеластичності, Н/м<sup>2</sup>;  $\gamma$  – структурний коефіцієнт, значення якого залежить від природи та топології сітки;  $\rho$  – густина полімеру;  $\nu_0$  – загальна кількість поперечних зв'язків;  $\nu$  – кількість фізично ефективних зв'язків, які утворюють просторову структуру;  $M_c$  – молекулярна маса кінетичного сегмента, кг/кмоль;  $R$  – газова стала;  $T$  – температура, К.

Кількісна перевірка цього співвідношення досить складна, оскільки невідомою є частка функціональних груп, які беруть участь в утворенні фізично активних зв'язків. Ще більша невизначеність пов'язана з оцінкою структурного коефіцієнта  $\gamma$ . За умови  $E_\infty \leq 6 \cdot 10^7$  Н/м<sup>2</sup> можна прийняти, що  $\nu = \nu_0$ ,  $\gamma = 1$  [70], обчислення за рівнянням (2) суттєво спрощується. Модуль високоеластичності  $E_\infty$  розраховуємо за рівнянням

$$E_{\infty} = \frac{P}{F \cdot \varepsilon_0}, \quad (3)$$

де  $P$  – навантаження на зразок, Н;  $F$  – площа поперечного перерізу зразка, м<sup>2</sup>;  $\varepsilon_0$  – відносна деформація зразка в області високоеластичності.

В табл. 3 наведені значення характеристичних параметрів досліджених епоксидно-поліанілінових композитів  $T_c$ ,  $T_d$ ,  $E_{\infty}$  та  $M_c$ . Одержані результати засвідчують, що використання комплексу PANi-BF<sub>3</sub> дає змогу суттєво покращити термомеханічні характеристики епоксидного полімеру. Збільшення ступеня легування поліаніліну та його вмісту в композиті приводить до помітного зростання  $T_c$  та  $E_{\infty}$ , що свідчить про поліпшення термодформаційних характеристик полімерної матриці в умовах дії механічних навантажень, а зменшення параметра  $M_c$  засвідчує збільшення сумарної концентрації активних вузлів зшивки просторової сітки полімеру. Водночас використання PANi-BF<sub>3</sub> з максимальним (48 % мол.) ступенем легування спричиняє зміщення  $T_d$  в область нижчих температур. Це може свідчити про деяке зниження термомеханічної стійкості епоксидного полімеру при використанні високолегованих зразків PANi-BF<sub>3</sub>.

Таблиця 3

Термомеханічні параметри епоксидно-поліанілінових композитів

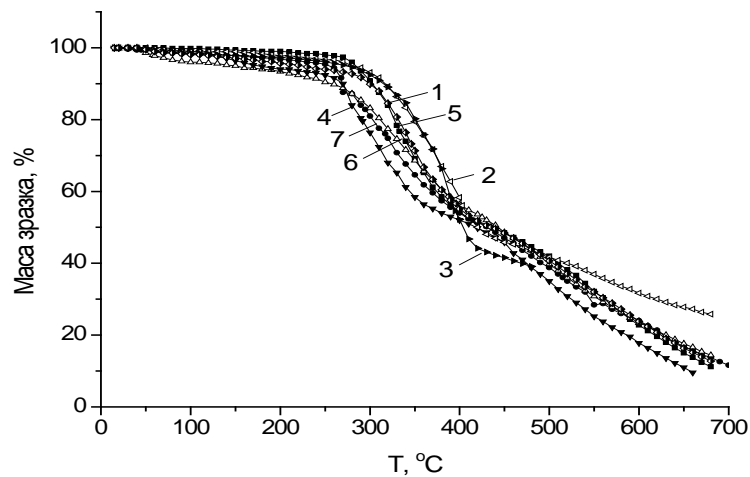
Отвердник, ступінь легування (%), вміст (%)	$T_c$ , К	$T_d$ , К	$E_{\infty} \cdot 10^{-7}$ , Н/м <sup>2</sup>	$M_c$ , кг/кмоль
АН-КТБ (вміст 10)	118	232	5,13	223
ПЕПА (вміст 12)	72	> 250	2,02	502
ПАН-BF <sub>3</sub> (48, 10)	103	218	4,79	302
ПАН-BF <sub>3</sub> (44, 10)	113	232	6,97	153
ПАН-BF <sub>3</sub> (36, 10)	104	234	6,50	170
ПАН-BF <sub>3</sub> (30, 10)	81	> 250	5,42	205
ПАН-BF <sub>3</sub> (36, 5)	60	> 250	1,57	635
ПАН-BF <sub>3</sub> (36, 15)	110	236	6,33	172
ПАН-BF <sub>3</sub> (36, 20)	114	236	5,81	174
ПАН-BF <sub>3</sub> (36, 25)	112	243	9,4	110
ПАН-BF <sub>3</sub> (36, 30)	108	240	10,2	97

#### 4.5. Термічна стійкість ED-20/PANi-BF<sub>3</sub> – композитів

Зроблені висновки стосовно впливу легованого HBF<sub>4</sub> поліаніліну на стійкість епоксидно-поліанілінових композитів в умовах одночасної дії механічного та температурного полів загалом добре узгоджуються з результатами, які одержані при вивченні термічної (термоокиснювальної) деструкції композитів методом диференціальної термогравіметрії.

На рис. 10 показано інтегральні криві втрати маси (ТГ-криві) ED-20/PANi-BF<sub>3</sub> залежно від ступеня легування та вмісту PANi-BF<sub>3</sub>. Як видно, процес термічної деструкції ED-20/PANi-BF<sub>3</sub> – композитів незалежно від ступеня легування PANi-BF<sub>3</sub> та його вмісту описується подібними за формою ТГ-кривими. В дослідженому

температурному діапазоні на ТГ-кривих можна умовно виділити три ділянки, що свідчить про стадійність процесу деструкції ED-20/PAni-BF<sub>3</sub> композитів. При температурах < 250 °С маса зразка залишається практично незмінною.



**Рис. 10.** ТГ-криві термічної деструкції ED-20/PAni-BF<sub>3</sub> композитів.

Криві (1–3) – вміст 10 % мас., ст. лег., % мол.: 1 – 30; 2 – 36 %; 3 – 48 %; 4 – Ani-BF<sub>3</sub>.

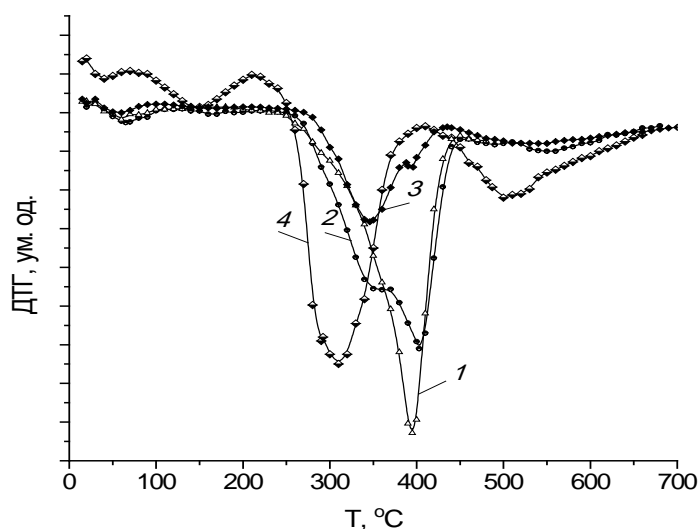
Криві (5–7) – ст. лег. 36 % мол., вміст % мас: 5 – 5; 6 – 15; 7 – 25.

Незначне – менше 5 % мас. зменшення маси зразка, яке спостерігається у цьому температурному діапазоні, пов'язано очевидно з десорбцією фізично зв'язаної вологи. Найбільш характерним є температурний інтервал 250 (275) – 400 °С, де простежується інтенсивна втрата маси зразка. Очевидно, що втрата маси в цьому температурному інтервалі пов'язана з початком руйнування PAni-ланцюга та десорбцією молекул допанта. Про це свідчить температурне положення та характер ТГ-кривої епоксидного полімеру ED-20, одержаного при використанні як отвердника комплексу анілін-BF<sub>3</sub> (рис. 10, крива 4). Температурний інтервал T > 400 °С, для якого характерним є монотонна втрата маси досліджуваних зразків, пов'язаний з глибокими деструктивними процесами руйнування полімерних ланцюгів епоксидної матриці [71].

Попри це, зміщення ТГ-кривих по температурній шкалі залежно від ступеня легування та вмісту PAni-BF<sub>3</sub>, свідчать про його вплив на конверсійні характеристики композитів. Можна говорити, що використання PAni-BF<sub>3</sub> з високим ступенем легування призводить до зміщення розкладу полімеру в область вищих температур (рис. 10, криві 2, 3), а отже, – до покращення термічної стійкості епоксидно-поліанілінового композита. Навпаки, збільшення вмісту PAni-BF<sub>3</sub> (ступінь легування 36 %) в композиції спричиняє протилежний ефект: температура початку руйнування епоксиполімерної матриці з виділенням летких продуктів має тенденцію до пониження, що може свідчити про погіршення термічної стійкості полімеру. Можна припустити, що причиною цього є структурний чинник, який пов'язаний з вищим ступенем гетерогенізації структури полімеру внаслідок введення значної кількості

порошкоподібного отвердника у вигляді дисперсної фази [71, 72]. Певну негативну роль може відігравати хімічний чинник, який пов'язаний з неповним використанням функціональних груп у процесі формування епоксиполімерної матриці. Показано [73, 74], що незадіяні функціональні групи епоксидного олігомеру або отвердника можуть бути центрами генерації вільних радикалів, здатних ініціювати процес руйнування полімерної матриці.

На рис. 11 показано диференціальні криві (ДТГ-криві) термічної деструкції композитів ED-20/PAni-BF<sub>3</sub> залежно від ступеня легування PAni-BF<sub>3</sub>. Вміст PAni-BF<sub>3</sub> становив 10 % мас.



**Рис. 11.** ДТГ-криві термічної деструкції ED-20/PAni-BF<sub>3</sub> (вміст PAni-BF<sub>3</sub> – 10 % мас.). Ст. лег. PAni-BF<sub>3</sub>, % мол.: 1 – 48; 2 – 36; 3 – 30; 4 – анілін-BF<sub>3</sub>.

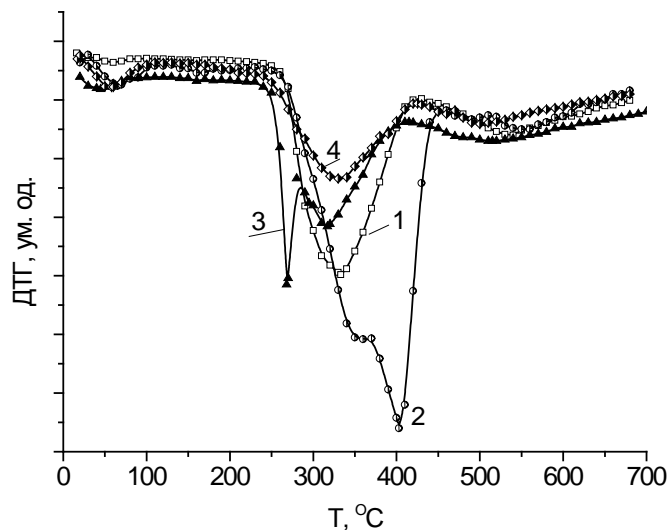
Порівняльний аналіз ДТГ-кривих дає змогу зробити низку важливих висновків. Форма ДТГ-кривої суттєво залежить від природи отвердника. Зокрема, ДТГ-крива термічного розкладу епоксидного полімеру, одержаного за допомогою комплексу анілін-BF<sub>3</sub> (рис.11, крива 4), має складний характер. Крім основного ДТГ-максимуму в інтервалі 250–400 °C та слабо вираженого максимуму при 150 °C, пов'язаного з десорбією фізично адсорбованої вологи та низькомолекулярних компонентів епоксидного олігомеру, при ~500 °C спостерігається ще один розмитий додатковий ДТГ-максимум. Все це свідчить про енергетичну, а можливо й про структурну гетерогенність полімерної матриці, сформованої під дією анілін-BF<sub>3</sub>.

Використання PAni-BF<sub>3</sub> як отвердника призводить до зміщення ДТГ-максимуму в область температур 350–400 °C (рис. 11, криві 1–3), що однозначно свідчить про покращення термічної стійкості епоксидного полімеру. Водночас збільшення ступеня легування PAni-BF<sub>3</sub> призводить до звуження температурного інтервалу швидкої втрати маси і, відповідно, до зростання швидкості втрати маси при фіксованому значенні температури, що особливо помітно для композитів, отриманих з використанням PAni-BF<sub>3</sub> зі ступенем легування 48 % мол. (рис. 11, крива 1). Ступінь легування



PA<sub>ni</sub>-BF<sub>3</sub> впливає також на характер ДТГ-кривих. Для низьколегованих зразків (30–36 % мол.) ДТГ-максимум можна розглядати як такий, що складається з двох квазіелементарних максимумів, пов'язаних з паралельними процесами руйнування полімерних ланцюгів епоксидної матриці та поліаніліну. Для високолегованого зразка PA<sub>ni</sub>-BF<sub>3</sub> (рис. 11, крива 1) внаслідок високої швидкості руйнування полімерних ланцюгів ці два процеси накладаються і бімодальний характер ДТГ-максимуму вироджується.

На рис. 12 показано ДТГ-криві термодеструкції ED-20/PA<sub>ni</sub>-BF<sub>3</sub>-композитів, з різним вмістом PA<sub>ni</sub>-BF<sub>3</sub> зі ступенем легування 36 % мол. Вміст PA<sub>ni</sub>-BF<sub>3</sub> змінювали від 5 до 25 % мас. Цілком очевидно, що збільшення вмісту отвердника приводить загалом до пониження швидкості втрати маси. З одного боку, це свідчить про покращення термічної стійкості епоксиолімерного ланцюга. А з іншого – це може бути виявом високої термічної стійкості самого поліаніліну, вміст якого в полімерній матриці збільшується.



**Рис. 12.** ДТГ-криві термічної деструкції ED-20/PA<sub>ni</sub>-BF<sub>3</sub> (ст. лег. 36 % мас.) в залежності від вмісту PA<sub>ni</sub>-BF<sub>3</sub> (% мас.): 1 – 5; 2 – 10; 3 – 15; 4 – 25.

Дані, наведені на рис. 11 та 12, засвідчують те, що незалежно від ступеня легування та вмісту PA<sub>ni</sub>-BF<sub>3</sub> основний вклад у руйнування полімерної матриці з виділенням летких продуктів вносять процеси, які відбуваються в температурному інтервалі 300–400 °C. Ймовірно що це процеси, які пов'язані з дегідратацією оксипропіленової ланки епоксидного ланцюга [71].

Для оцінки термічної стійкості полімерів зазвичай використовують конверсійні характеристики – відносну втрату маси за деякої температури  $\alpha_T$ , або значення температур, які відповідають певним характеристичним ділянкам термогравіметричної кривої, зокрема температури максимальної швидкості деструкції  $T_{\text{макс}}$ , температури початку  $T_{\text{поч}}$  і температури кінця швидкої деструкції  $T_{\text{кін}}$ . Термічну

стійкість полімерних композитів часто характеризують так званою умовною температурою деструкції IDPD (integral procedural decomposition temperature) [75], значення якої розраховують за спеціальною процедурою, що потребує строгої стандартизації умов проведення процесу. Для оцінки термічної стабільності епоксидно-амінних полімерів запропоновано [76] використати величину так званої приведеної температури деструкції  $T_{np}$ , яка розглядається як інтегральний показник, який враховує температурні і масово-конверсійні характеристики процесу і яку можна оцінити на основі прямих експериментальних даних згідно з рівнянням

$$T_{np} = (1 - \alpha_{кин})(T_{кин} - T_{поч}) + T_{поч} \quad (4)$$

Значення  $T_{поч}$ ,  $T_{кин}$  та  $\alpha_{кин}$  оцінюють на підставі ДТГ- та ТГ-кривих для області швидкої деструкції, температурне положення якої визначається положенням ДТГ-максимуму. Конверсійні та температурні характеристики процесу деструкції епоксидно-поліанілінових композитів подано в табл. 4.

Таблиця 4

Конверсійні та температурні параметри термічної деструкції ED-20/PAni-BF<sub>3</sub> в залежності від ступеня легування та вмісту PAni-BF<sub>3</sub>

Ст. лег. % мол.	Вміст % мас	$T_{поч}$ °C	$T_{макс}$ °C	$T_{кин}$ °C	$\alpha_{макс}$	$\alpha_{кинц}$	$\alpha_{600}$	$T_{np}$ °C
Ani-BF <sub>3</sub>	10	256	310	408	0,28	0,47	0,82	333
30	10	276	346	426	0,28	0,49	0,76	352
36	10	264	358 (395)	444	0,22 (0,46)	0,52	0,68	347
48	10	253	395	437	0,48	0,58	0,73	332
36	5	264	334	430	0,33	0,48	0,78	360
36	10	261	353	444	0,41	0,52	0,68	350
36	15	248	316	396	0,33	0,47	0,77	330
36	25	251	330	420	0,25	0,52	0,77	332

Як випливає з цих даних, результати термогравіметричного аналізу та сукупність конверсійних і температурних параметрів, які характеризують вплив ступеня легування поліаніліну та його вмісту в композиції, спричиняє помітний вплив на термічну деструкцію епоксидно-поліанілінових композитів. Підвищення ступеня легування поліаніліну загалом призводить до деякого погіршення термічної стійкості епоксидно-поліанілінових композитів, що відображається у помітному зменшенні величини приведеної температури деструкції  $T_{np}$ . Визначальним чинником є зміщення початку термодеструкційного процесу в область нижчих температур. Збільшення вмісту отвердника в олігомерній композиції призводить в цілому теж до погіршення термічної стійкості одержаного композиту.

Термічна стійкість епоксидних полімерів визначається головню міцністю немічних зв'язків полімерної матриці та їхнім розподілом за енергіями [73]. Варто врахувати той факт, що завдяки своїй складності процес катіонної полімеризації епоксидного олігомеру супроводжується формуванням дефектної полімерної сітки [19]. За умов високої концентрації вузлів зшивки та високої щільності упаковки полімерних ланцюгів, дефектність структури полімеру спричиняє зростання напруженості зв'язків і призводить до збільшення ймовірності його руйнування під дією тепло-

вих та механічних навантажень. З іншого боку, надлишкові (незв'язані у вузлах просторової полімерної сітки) функціональні групи отвердника й епоксидного олігомеру при високих температурах можуть бути центрами генерації активних радикалів й ініціювати процес термічної деструкції полімерного ланцюга.

Наведені в таблиці дані свідчать про існування оптимального співвідношення вмісту PAni-BF<sub>3</sub> та його ступеня легування, при яких забезпечується максимальна термічна стійкість епоксидно-поліанілінового композита. У випадку використання PAni-BF<sub>3</sub> зі ступенем легування 36 %, максимальне значення приведеної температури деструкції  $T_{пр}$  досягається при вмісті 5–10 % мас. PAni-BF<sub>3</sub>.

#### 4. ВИСНОВКИ

Отже, отримані результати свідчать про ефективність використання легованого тетрафторборатною кислотою поліаніліну PAni-BF<sub>3</sub> як отвердника епоксидних смол. Поєднання в одному комплексі PAni-BF<sub>3</sub> властивостей отвердника та електропровідного компонента дає змогу суттєво спростити процес одержання електропровідного епоксидного полімеру, одержати за порівняно невисокого вмісту PAni-BF<sub>3</sub> (10–15 % мас.) епоксидно-поліанілінові композити, які характеризуються питомою електропровідністю на рівні  $10^{-6}$ – $10^{-4}$  См/см та високими термічними та фізико-механічними властивостями.

#### ЛІТЕРАТУРА

1. Волков С.В., Ковальчук Е.П., Огенко В.М., Решетняк О.В. Нанохимия. Наносистемы. Наноматериалы. –К.: Наук. Думка, 2008. – 424 с..
2. Коллоидно-химические основы нанонауки /под ред. Шпак А.П., Ульберг З.З. –К.: Академперіодика, 2005. – 462 с.
3. Акіментьєва О.І. Електрохімічні методи синтезу та провідність спряжених полімерів. – Львів: Світ, 1998. – 154 с.
4. Wessling B. Dispersion as link between basic research and commercial applications of conductive polymers (polyaniline) // Synthetic Metals. –1998. – Vol. 93. – P.143–154.
5. Feast W.J.J., Tsibouklis P.K.L., Groenendal L., Maijer E.W. Synthesis, processing and material properties of conjugated polymers. // Polymer – 1996 – Vol. 37 (22) – P. 5017–5047.
6. Heeger A.J. Nobel Lecture. Semiconducting and metallic polymers: The fourth generation of polymeric materials // Reviews of Modern Physics. – 2001. – Vol. 73. – P. 681–699.
7. Shirikawa H., Ikeda S. Infrared Spectra of Poly(acetylene) // Polymer Journal. – 1971. Vol. 2, № 2. – P. 231–244.
8. Bhadra S., Khastgir D., Singha N.K., Lee J.H. Progress in preparation and applications of polyaniline // Progress in Polymer Science. – 2009. – Vol. 34. – P. 783–810.
9. Ćirić-Marjanović G. Recent advances in polyaniline research: Polymerisation mechanisms, structural aspects, properties and applications // Synthetic Metals. – 2013. – Vol. 177. – P. 1–47.
10. Stejskal J., Gilbert R.G. Polyaniline. Preparation of Conducting Polymer // Pure Appl. Chem. – 2002. – Vol. 74, № 5. – P. 857–867.
11. Angelopoulos V., Patel, M., Shaw J.M., Labianca N.C. Rishton S.A. Water soluble conducting polyanilines: application in lithography // J. Vac. Sci. Technol. B. – 1993. – Vol. 11. – P. 2794–2797.

12. Jayanty S., Prasad G.K., Sreedhar B., Radhakrishnan T.P. Polyelectrolyte templated polyaniline-film morphology and conductivity // *Polymer*. – 2003. – Vol. 44. – P. 7265–7270.
13. Tsotra P., Friedrich K. Thermal, mechanical and electrical properties of epoxy resin/polyaniline-dodecylbenzenesulfonic acid blends // *Synthetic Metals*. – 2004. – Vol. 143. – P. 237–242.
14. Yang X., Zhao T., Yu Y., Wei Y. Synthesis of conductive polyaniline/epoxy composites: doping of the interpenetrating network // *Synthetic Metals*. – 2004. – Vol. 142. – P. 57–61.
15. Chwang C.-P., Liu C.-D., Yuang S.-W., Chaj D.-Y., Lee S.-N. Synthesis and characterization of high dielectric constant polyaniline/polyurethane blends // *Synthetic Metals*. – 2004. – Vol. 142. – P. 275–281.
16. Mir I. A., Kumar D. Development of Polyaniline/Epoxy Composite as a Prospective Solder Replacement Material. *Inter // J. Polym. Mat.* – 2010. – Vol. 59. – P.994–1007.
17. Лу Х., Невилл К. Справочное руководство по эпоксидным смолам. – М.: Энергия, 1973. – 453 с.
18. Пакен А.М. Эпоксидные соединения и эпоксидные смолы. – Л.: Госхимиздат, 1962. – 963 с.
19. Зайцев Ю.С., Кочергин Ю.С., Пактер Н.К., Кучер П.В. Эпоксидные олигомеры и клеевые композиции. – К.: Наук. Думка, 1990. – 200 с.
20. Kathirgamanathan P. Curable electrically conductive resins with polyaniline fillers // *Polymer*. – 1993. – Vol. 34, № 13. – P. 2907–2908.
21. Tsotra P., Gatos K.G., Gryshchuk O., Fridrich K. Hardener type as critical parameter for the electrical properties of epoxy resin/polyaniline blends // *J. of Mater. Sci.* – 2005. – Vol. 40. – P. 569–574.
22. Oyharcabal M., Olinga T., Foulc M.-P., Vigneras V. Polyaniline/clay nanostructured conductive filler for electrically conductive epoxy composites. Influence of filler morphology, chemical nature of reagents and curing conditions on composite conductivity // *Synthetic Metals*. – 2012. – Vol. 162. – P. 555–562.
23. Tiitu M., Talo A., Forsen O., Ikkala O. Aminic epoxy resin hardeners as reactive solvents for conjugated polymers: polyaniline base/epoxy composites for anticorrosion coatings // *Polymer*. – 2005. – Vol. 46. – P. 6855–6861.
24. Soares B.G., Celestino M.L., Magioli M., Moreira V. X., Khastgir. D. Synthesis of conductive adhesives based on epoxy resin and polyaniline. DBSA using the in situ polymerization and physical mixing procedures // *Synthetic Metals*. – 2010. – Vol. 160. – P. 1981–1986.
25. Abd Razak Saiful I., Wan Aizan W.A.R., Yahya M. Y. Hybrid composites of short acetylated fiber and conducting polyaniline nanowires in epoxy resin // *J. of Composites. Materials*. – 2013. – Vol. 1. – P. 1–10.
26. Akbarinezhad E., Ebrahimi M., Faridi H.R. Corrosion inhibition of steel in sodium chloride solution by undoped polyaniline epoxy blend coating // *Progress in Organic Coatings*. – 2009. – Vol. 64. – P. 361–364.
27. Tsotra P., Friedrich K. Short carbon reinforced epoxy resin/polyaniline blends: their electrical and mechanical properties // *Composite Science and Technology*. – 2004. – Vol. 64. – P. 2385–2391.
28. Tsotra P., Gryshchuk O., Friedrich K. Morphological Studies of Epoxy/Polyaniline Blends // *Macromolecul. Chem. and Phys.* – 2005. – Vol. 206. – P. 787–793.
29. Belaabed B., Lamouri S., Naar N., Bourson P., Hamady S.O.S. Polyaniline-doped benzene sulfonic acid/epoxy resin composites: structural, morphological, thermal and dielectric behaviors // *Polymer J.* – 2010. – Vol. 42. – P. 546–554.

30. *Bagherzadeh M.R., Mahdavi F., Ghazemi M., Shariatpanahi H., Faridi H.R.* Using nano-emeraldine salt-polyaniline for preparation of a new anticorrosive water-based epoxy coating // *Progress in Organic Coatings*. – 2010. – Vol. 68. – P. 319–322.
31. *Lu J., Moon K.-S., Kim B.-K., Wong C.P.* High dielectric constant polyaniline/epoxy composites via in situ polymerization for embedded capacitor applications // *Polymer*. – 2007. – Vol. 48. – P. 1510–1516.
32. *Shreepathi S., Holz R.* Spectrochemical Investigations of Soluble Polyaniline Synthesized via New Inverse Emulsion Pathway // *Chem. Mater.* – 2005. – Vol. 17. – P. 4078–4085.
33. *Jeevananda T. Palaniappan S., Siddaramaiah.* Spectral and thermal Studies on Polyaniline-Epoxy Novolac Resin Composite Materials // *J. of Appl. Polym. Sci.* – 1999. – Vol. 74. – P. 3507–3512.
34. *Li Y., Yang L., Gao X., Zeng Z.* Polyaniline / Epoxy Composite Emulsion Coatings for Anticorrosion to Mild Steel // *Adv. Mater. Res.* – 2011. – Vol. 152–153. – P. 1890–1893.
35. *Peltola J., Cao Y., Smith P.* Epoxy adhesives made with inherently conducting polymers // *Adhesives Age*. – 1995. – Vol. 38. – P. 18–20.
36. *Palaniappan S., Sreedhar B., Nair Smitha M.* Polianiline as a Curing Agent for Epoxy Resin: Cure Kinetics by Differential Scanning Calorimetry // *Macromolec. Chem. Phys.* – 2001. – Vol. 202. – P. 1227–1231.
37. *Singh P.B.P., Choudhary V., Saini P., Pande S., Singh V.N., Mathur R.B.* Enhanced microwave shielding and mechanical properties of high loading MWCNT-epoxy composites // *J. Nanopart. Res.* – 2013. – Vol. 15. – P. 1554.
38. *Ting T.-H., Wu K.-H.* Synthesis and electromagnetic wave-adsorbing properties of BaTiO<sub>3</sub>/polyaniline structured composites in 2-40 GHz // *J. Polymer Res.* – 2013. – Vol. 20:217. – P. 1–6.
39. *Oyharcabal M., Olinga T., Foulc M.-P., Lacomme S., Contier E., Vigneras V.* Influence of morphology of polyaniline on the microwave adsorption properties of epoxy polyaniline composites // *Composites Sci. and Technology*. – 2013. – Vol. 74. – P. 107–112.
40. *Ge C. Y., Yang X. G., Hou B. R.* Synthesis of polyaniline nanofiber and anticorrosion property of polyaniline-epoxy composite coating for Q235steel // *J. Coat. Techn. Res.* – 2012 – Vol. 9, № 1. – P. 59–69.
41. *Shao Y., Huang H., Zhang T., Meng G., Wang F.* Corrosion protection of Mg-5Li alloy with epoxy coatings containing polyaniline // *Corrosion Sci.* – 2009. – Vol. 51. – P. 2906–2915.
42. *Yeh J.-M., Liou S.-J., Chiung-Yu L., Wu P.-C.* Enhancement of Corrosion Protection Effect in Polyaniline via the Formation of Polyaniline-Clay Nanocomposite Materials // *Chem. Mater.* – 2001. – Vol. 13. – P. 1131–1136.
43. *Armelin E., Aleman C., Iribarren J.I.* Anticorrosion performances of epoxy coatings modified with polyaniline. A comparison between the emeraldine base and salt forms // *Progress in Organic Coatings*. – 2009. – Vol. 65. – P. 88–93.
44. *Tsoira P., Friedrich K.* Electrical and dielectric properties of epoxy resin/polyaniline – DBSA // *J. of Materials Sci.* – 2005. – Vol. 40. – P. 4415–4417.
45. *Liu C.-D., Lee S.-M., Ho C.-H., Han J.-L., Hsieh K.-H.* Electrical Properties of Well-Dispersed Nanopolyaniline/Epoxy Hybrids Prepared Using an Adsorption-Transferring Process // *J. Phys. Chem. C.* – 2008. – Vol. 112. – P. 16956–15960.
46. *Jang J., Bae J., Lee K.* Synthesis and characterization of polyaniline nanorods as curing agent and nanofiller for epoxy composite // *Polymer*. – 2005. – Vol. 46. – P. 3677–3684.
47. *Jia Q.M., Li J.B., Wang L.E., Zhu J.W., Zheng M.* Electrically conductive epoxy resin composites containing polyaniline with different morphologies // *Materials Sci. and Engineering A*. – 2007. – Vol. 448. – P. 356–360.
48. *Luo K., Guo X., Shi N., Sun C.* Synthesis and characterization of core-shell nanocomposites of polyaniline and carbon black // *Synthetic Metals*. – 2005. – Vol. 151. – P. 293–296.

49. *Jia W., Tchudakov R., Segal E., Joseph R., Narkis M. Sigemann A.* Electrically conductive composites based on epoxy resin with polyaniline - DBSA fillers // *Synthetic Metals*. – 2003. – Vol. 132. – P. 269–278.
50. *Peliskova M., Vilcakova J., Moucka R., Saha P., Stejkal J., Quadrat O.* Effect of coating of graphite particles with polyaniline base on charge transport in epoxy –resin composites // *J. Mater. Sci.* – 2007. Vol. 42. – P. 4942–4944.
51. *Розенберг Б.А.* Кинетика и механизм отверждения эпоксидных олигомеров. В сб. Композиционные полимерные материалы. – К.: Наук. Думка, 1975. – P.39–59.
52. *Tanaka Y., Kakiuchi H.* Study of epoxy compounds. Part VI. Curing reactions of epoxy resin and acid anhydride with amine, acid, alcohol and phenol as catalysts // *J. Polym. Sci.* – 1964. – Vol. 2, № 8. – P. 3405–3430.
53. *Сорокин М.Ф., Шоде Л.Г., Германова Э.Л.* Каталитические реакции отверждения эпоксидных смол ангидридами карбоновых кислот. Лакокрасочные материалы и их применение. – 1967. – Т. 5. – С. 67–71.
54. *Закордонський В., Аксіментьєва О., Мартинюк Г. Крупак А.* Синтез і фізико-хімічні властивості епоксидно-поліанілінових композитів // *Вісн. Львів. ун-ту. Серія хім.* – 2008. – Вип. 49. Ч. 2. – С. 118–125.
55. *Аксіментьєва, О.І., Закордонський, В.П., Мартинюк, Г.В., Крупак, А.І.* Спосіб одержання струмопровідної епоксидної композиції / Патент на корисну модель № 24145 (Україна). Опубл. 25.06.07. – Бюл. 9. –5 с.
56. *Закордонський, В.П., Крупак, А.І., Аксіментьєва, О.І.* Термічна стійкість епоксидно-поліанілінових композитів // *Вісн. Львів. ун-ту. Серія хім.* – 2009. – Вип. 50. – С. 271–279.
57. *Aksimentyeva O.I., Grytsiv M.Ya., Konopelnik, O.I.* Temperature dependence of resistance and thermal stability of doped polyaniline // *Functional Materials*. – 2002. – Vol. 9, № 2. – P. 251–254.
58. *Abella L., Pomfreta S., Adamsa P., Monkmana A.* Thermal studies dopped polyaniline // *Synthetic.Metals*. – 1997. – Vol. 84. – P. 127–12.
59. *Справочник химика. Т. 1. – М.: Химия, 1966. – С. 607.*
60. *Закордонский В.П., Аксиментьєва Е.И., Мартинюк Г.В.* Термохимические и кинетические особенности отверждения эпоксидно-аминных покрытий в присутствии наполнителей // *Композицион. полимерн. материалы*. – 1989. – Т. 43. – С. 25–29.
61. *Складанюк Р.В., Закордонский В.П.* Влияние физического структурирования на кинетику реакции эпоксид-амин в наполненных системах // *Высокомолек. Соед. А.* – 2004. – 47, № 1. – С. 34–43.
62. *Zakordonskiy V.P., Skladanyuk R.V.* Rheology and Kinetics of Epoxy – Amine Reactions during Epoxy Polymer Formation // *Polymer Science A*. – 1998. – Vol. 40, № 7. – P. 669–674.
63. *Borchard F.J., Daniels F.* Application of differential thermal analysis to study of reaction kinetics // *Eur. Polym. J.* – 1957. – Vol. 79. – P. 41–46.
64. *Гуль В.Е., Шенфиль Л.З.* Электропроводящие полимерные композиции.: – М.:Химия, 1984. – 240 с.
65. *Анисимов Ю.Н., Савин С.Н.* Кинетика формирования, пространственная структура и прочностные характеристики полувзаимнопроникающих полимерных сеток на основе эпоксидных смол и олигоэфиракрилатов // *Укр. хім. журн.* – 2000. – Т. 66, № 4. – С. 117–121.
66. *Инокути Х., Алатау Х.* Электропроводность органических полупроводников. – Москва Изд. Иностран. Лит, 1963. – 216 с.
67. *Тейтельбаум Б.Я.* Термомеханический анализ полимеров. – М.: Наука, 1979. – 233 с.

68. *Закордонский В.П.* Термомеханические свойства наполненных эпоксиполимеров // Журн. прикл. химии. – 1995. – Т. 68, № 9. – С. 1532–1538.
69. *Гуль В.Е., Кулезнев В.Н.* Структура и механические свойства полимеров.: М.: Высш. шк. 1972. – 320 с.
70. *Тростянская Е.Б., Бабаевский П.Г.* Формирование сетчатых полимеров // Успехи химии, – 1971. – Т. 40, № 1. – С. 117–141.
71. *Закордонський В., Гнатишин С., Складанюк Р.* Деякі аспекти впливу високодисперсних наповнювачів на термічну стійкість епоксидного полімеру ЕД-20 // Праці наукового товариства ім. Шевченка. Хімія і Біохімія. – 2007. – Т. XVIII. – С. 118–132.
72. *Деев И.С., Кобец Л.П.* Структурообразование в наполненных термореактивных полимерах // Коллоидн. журн. – 1999. – Т. 61, №5. – С. 650–660.
73. *Петько И.П., Батог А.Е., Зайцев Ю.С.* Влияние химического строения эпоксидолигомеров на тепло- и термостойкость полимеров // Композицион. полимерн. материалы. – 1987. – Т. 34. – С. 10–17.
74. *Закордонский В.П., Гнатишин С.Я., Солтыс М.М.* Влияние высокодисперсных минеральных наполнителей на термическую стабильность эпоксидных композитов // Журн. прикл. химии. – 1988. – Т. 71, № 9. – С. 1524–1528.
75. *Райх Л., Леви Д.* Динамический термогравиметрический анализ при деструкции полимеров. сб. Новое в методах исследования полимеров. – М.: Мир, 1968. – С. 148–199.
76. *Zakordonskiy V.P., Hnatyshin S.Y., Soltys M.M.* Thermal degradation of epoxy polymer. Method of the evaluation of kinetic parameters on the base of thermogravimetric data // Polysh. J. Chem. – 1998. – Vol. 72. – P. 2610–2620.

#### SUMMARY

**Victor ZAKORDONSKY, Olena AKSIMENTYEVA, Andriy KRUPAK**

#### PHYSICO-CHEMICAL PRINCIPLES OF SYNTHESIS AND PROPERTIES OF EPOXY-POLYANILINE COMPOSITES

*Ivan Franko National University of Lviv,  
Kyryla & Mefodiya Str. 6, 79005 Lviv, Ukraine  
e-mail: vzakordonskiy@ukr.net*

Using the methods of the oxidative polymerization of aniline and treating the synthesized leuco-base by tetrafluoroboric acid  $\text{HBF}_4$  as a doping substance, it was obtained the polyaniline  $\text{PANI-BF}_3$  complex with the degree of doping of 30–48 mol%. Electrical conductivity of the samples  $\text{PANI-BF}_3$  depends on the degree of doping and is in the range 0,23–0,72 S/cm.

It has been shown that polyaniline doped with  $\text{HBF}_4$  ( $\text{PANI-BF}_3$ ) is an active hardener of epoxy oligomer. Increasing the degree of doping is accompanied by a substantial increase in activity of  $\text{PANI-BF}_3$  as a hardener of epoxy compounds. It is studied the mechanism of formation and the physicochemical properties of epoxy composites using polyaniline complex  $\text{PANI-BF}_3$ . The factors that determine the kinetics of curing were calculated and thermochemical and activation parameters of the curing of composition ED-20 -  $\text{PANI-BF}_3$  were analyzed.

By differential thermogravimetry, thermomechanical analysis and measurement of conductivity the electrical, thermal and mechanical properties of the epoxy-polyaniline composites have been studied. It found that the percolation threshold of electrical conductivity of the composites reached at 2.0–2.5% (by weight) of  $\text{PANI-BF}_3$ . Electrical conductivity of composites when the content of  $\text{PANI-BF}_3$  is 12–20% wt. achieved  $(3.2–6.3) \cdot 10^{-4}$  S/cm.

Thermomechanical properties and thermal stability of the epoxy-polyaniline composites were studied depending on the degree of doping of  $\text{PANI-BF}_3$  and its content in the composite. Shown to increase the degree of alloying and content of  $\text{PANI-BF}_3$  is accompanied by a substantial increase in the glass transition

temperature and higher elasticity modulus, indicating an increase in thermal deformation characteristics of the polymer matrix in integrated effects of temperature and mechanical stress.

By differential thermogravimetry was shown that increase the degree of doping shifts the process of thermal oxidative degradation of the composite in the direction of higher temperatures. There is an optimal relationship ED 20 / PAni-BF<sub>3</sub>, and the degree of doping PAni-BF<sub>3</sub>, at which achieved the maximum thermal stability of the composite.

Thus it is shown that combination in PAni-BF<sub>3</sub> the properties of the hardener and conductive component can greatly simplify the process of obtaining a conductive epoxy polymer at the relatively low content of PAni-BF<sub>3</sub> (10–15 % wt.). Polymer-polymer composites are characterized by the specific conductivity at the level of 10<sup>-6</sup>–10<sup>-4</sup> S/cm, high thermal and physico-mechanical properties.

Keywords: epoxy polyaniline composite, PAni-BF<sub>3</sub>, conductivity, curing mechanism, kinetic parameters, thermomechanical properties, thermal degradation.

Стаття надійшла 08.12.2013.  
Після доопрацювання 26.03.2014.  
Прийнята до друку 09.06.2014.