

PACS: 61.43.DQ, 68.60.DV, 71.20.RV

ISSN 1729-4428

О.І. Аксіментьєва, О.І. Конопельник, А.М. Українець, М.Я. Гриців, Г.В. Мартинюк

## Анізотропія провідності та перколяційні явища в плівкових композитах спряжених поліаміноаренів з полівініловим спиртом

*Львівський національний університет імені Івана Франка  
вул. Драгоманова, 50, Львів, 79005*

Вивчено електричні властивості композитів полівінілового спирту (ПВС) з електропровідними полімерами (поліанілін, політолуїдин, поліметоксіанілін), одержаними методом полімеризації аміноаренів в матриці ПВС. Показано, що концентраційна залежність електропровідності композитів має перколяційний характер зі значенням «порогу» перколяції на рівні 1,7-2,8 об.%. В досліджених композитах виявлена значна анізотропія провідності, ступінь якої зростає зі збільшенням вмісту електропровідного полімеру. На основі вивчення температурної залежності провідності показано, що за наявності ПВС ефективна енергія активації провідності композиту близька до визначеної для поліаміноарену і становить  $0,47 \pm 0,01$  eV.

**Ключові слова:** поліаміноарени, полівініловий спирт, композити, електропровідність, поріг перколяції, анізотропія провідності.

*Стаття поступила до редакції 19.05.2003; прийнята до друку 12.01.2004.*

### I. Вступ

Струмопровідні плівкові композити на основі спряжених поліаренів і високоеластичних полімерних матриць є представниками нового типу композиційних матеріалів, у яких на відміну від традиційних металічних наповнювачів (струмопровідних компонентів) використовуються спряжені полімери з власною електронною провідністю, зокрема, поліпірол або поліанілін [1-3]. Найбільш важливим застосуванням електропровідних полімерних композитів такого типу є антистатичні та антирадарні покриття, електрохромні дисплеї [1,2].

Одержання композитів спряжених поліаренів з високоеластичними матрицями здійснюють шляхом механічного або ультразвукового диспергування компонентів з наступним пресуванням при підвищених температурах [2,3]. Однак для формування плівкових композитів найбільш придатним є полімеризаційний метод [1,4], коли плівка формується з композиції, отриманої шляхом синтезу електропровідного полімеру в матриці високоеластичного полімеру.

Електричні властивості традиційних полімерних композитів з металічними або вуглецевими наповнювачами визначаються переважно величиною та типом провідності неорганічної дисперсної фази, і при концентраціях, що перевищують порогову, питомий опір композиту визначається опором електропровідного наповнювача [5,6]. При

формуванні полімерних композитів методом пресування двох дисперсних полімерних фаз (провідної і непровідної) питома провідність композиту, як і з неорганічними наповнювачами, може мати перколяційний характер. При вивченні електричних властивостей композитів поліаніліну, сформованих у вигляді плівки, наприклад, з матрицею полікарбонату, спостерігається значна анізотропія провідності [7]. Водночас електричні властивості плівкових композитів спряжених полімерів і ПВС, за винятком [3] майже не вивчені.

Метою даної роботи стало визначення електричних властивостей плівкових полімерних композитів, у яких електропровідний наповнювач отримується шляхом полімеризації аміновмісних аренів (аніліну, метоксіаніліну, толуїдину) в полімерній матриці на основі полівінілового спирту.

### II. Експериментальна частина

Плівкові зразки одержували з композиції, отриманої шляхом синтезу електропровідного наповнювача (спряженого поліаміноарену – поліаніліну (ПАН), поліортотолуїдину (ПоТТ), поліметоксіаніліну (ПоМА)) у розчині ПВС (марка П/2,  $\rho = 1,20-1,30$  г/см<sup>3</sup>) в 0,5 М водній сульфатній кислоті під дією еквімолярної кількості амоній пероксодисульфату згідно [4]. Плівки формували на тефлоновому або скляному субстраті при кімнатній температурі, після чого прогрівали при  $T = 323$  К

протягом 4-6 годин. Товщину плівок вимірювали мікрометром з точністю до 0,01 мм.

Питома електропровідність плівок визначали як величину, обернену до опору, і вимірювали в двох напрямках – перпендикулярно до площини плівки ( $\sigma_{\perp}$ ) і паралельно до неї ( $\sigma_{\parallel}$ ). При цьому використано 4-х контактний метод та 2-х контактний метод із застосуванням спеціально сконструйованої комірки [8]. Ця ж комірка з нікелевими контактами використана для вивчення температурної залежності електропровідності в інтервалі  $T = 293-503$  К. Контроль температури здійснювали за допомогою термопарі хромель-копель.

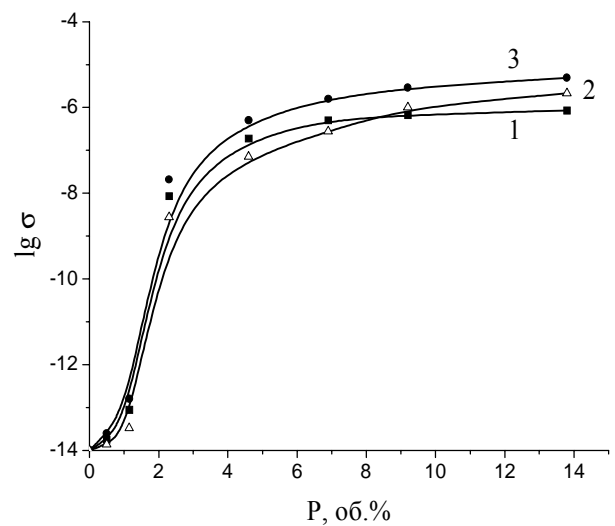
### III. Результати та їх обговорення

При введенні в полімерну матрицю електропровідних наповнювачів методом механічного або ультразвукового диспергування залежність електропровідності  $\sigma$  від об'ємного вмісту наповнювача  $P$  є нелінійною [3,5-7]. При малому вмісті електропровідного компонента величина  $\sigma$  близька до провідності чистої полімерної матриці ( $\sigma_0$ ). Збільшення вмісту наповнювача призводить до різкого переходу з непровідного у провідний стан при вмісті наповнювача, що дорівнює порогу перколяції  $P = P_c$ . При деякому значенні  $P$  досягається граничний вміст наповнювача в полімерній матриці, а композиція має максимальну провідність.

Показано, що максимальна провідність композитів в значній мірі залежить від розміру частинок, ефективності змішування і однорідності розподілу електропровідного наповнювача в полімерній матриці, характеру взаємодії компонентів непровідної і провідної фаз [6]. При формуванні полімерних композитів методом матричної полімеризації встановлено, що отримана композиційна плівка стає електропровідною тільки після досягнення певної концентрації мономеру у вихідній суміші. Ця критична концентрація становить для поліаніліну – 0,005 М, о-метоксіаніліну – 0,003 М, для о-толуїдину – 0,010 М. Знайдено, що при наявності матриці ПВС відбувається зменшення швидкості реакції окисного сполучення аміновмісних аренів, внаслідок чого електропровідний полімер (легована форма) утворюється у вигляді тонкої субмікронної дисперсії з розмірами частинок 300-500 нм, а попередньо розчинений високоеластичний полімер виступає в ролі стабілізатора, підвищуючи седиментаційну стійкість такої дисперсії [9,10].

Враховуючи, що реакція окисної полімеризації ароматичних амінів при еквімолярному вмісті окисника перебігає з виходом 95-98%, можна припустити, що кількість електропровідного полімеру, який утворився в цих умовах, віднесена до його питомої густини ( $\rho = 1,20-1,24$  г/см<sup>3</sup>) відповідає  $P_c$  – найменшому об'ємному вмісту струмопровідної домішки, при якому композит стає провідним. При

досягненні  $P_c$  відбувається різкий перехід від ізолятора до електропровідного матеріалу (рис. 1). При цьому питома провідність одержаних композитів зростає від  $10^{-14}$  Ом<sup>-1</sup>см<sup>-1</sup> (питома провідність ПВС) до порогового значення  $\sigma_c = 10^{-8}$  Ом<sup>-1</sup>см<sup>-1</sup>, досягаючи максимальної провідності  $\sigma_m$  на рівні  $10^{-6}$  Ом<sup>-1</sup>см<sup>-1</sup>. Значення  $P_c$  відповідають об'ємному вмісту електропровідного полімеру в плівковому композиті і становлять для поліаніліну 2,1, поліметоксіаніліну – 1,7, поліортотолуїдину – 2,8 об.%. Такі низькі значення порогу перколяції характерні для композитів з електропровідною полімерною фазою [2,3]. Можна припустити, що електропровідний наповнювач формує власну полімерну сітку всередині полімера “господаря” і таким чином утворюється неперервна електропровідна полімерна матриця, яка рівномірно розподіляється по всьому об'єму полімерного композиту.



**Рис. 1.** Залежність логарифму питомої провідності композитів від вмісту електропровідного наповнювача: 1 – поліаніліну, 2 – поліортотолуїдину, 3 – поліметоксіаніліну.

Знайдено, що в залежності від типу струмопровідного полімеру, питома провідність композитів суттєво відрізняється. Найвищу питому провідність виявляють композити ПВС-поліметоксіанілін (ПОМА), що можливо пов'язано з особливостями формування електропровідної полімерної сітки [11], внаслідок наявності в структурі цього полімеру метоксильного замісника, що має “пластифікуючу дію”.

Вигляд залежності питомої провідності плівок від об'ємного вмісту полімерного наповнювача (рис. 1) свідчить про перколяційний характер провідності в досліджуваних композитах: вже при вмісті спряженого полімеру біля 1,8-2 об.%(провідність зростає на 6 десяткових порядків). Залежність питомої провідності композитів від об'ємного вмісту електропровідного наповнювача в області  $P$ , вищого за поріг перколяції  $P_c$ , може бути

описана рівняннями [3]:

$$\sigma = |P - P_c|^t, \quad (1)$$

де  $t$  – критичний параметр, який для композитів з дисперсною неорганічною фазою в середньому може приймати значення від 1,6 до 1,9 [6].

Представлення залежностей (1) в логарифмічних координатах дозволило знайти для провідності полімерних композитів  $\sigma_{\perp}$  значення  $t = 1,2-1,4$ . Зменшення значення  $t$  порівняно з метал-наповненими композитами можуть бути наслідком певної структурної організації частинок в полімер-полімерному композиті, відмінної від організації систем з дисперсними металічними або вуглецевими наповнювачами [5-7].

Знайдено, що отримані плівкові композити мають значну анізотропію провідності – значення опору, виміряного у напрямку, паралельному до площини плівки,  $\sigma_{\parallel}$ , є набагато меншим порівняно з опором, виміряним у перпендикулярному напрямку,  $\sigma_{\perp}$ . Як можна бачити з даних, наведених у таблиці, ступінь анізотропії, мірою якої є співвідношення ( $\sigma_{\parallel}/\sigma_{\perp}$ ), зростає при збільшенні концентрації струмопровідного полімеру.

Очевидно, анізотропія провідності досліджуваних плівкових композитів обумовлюється особливостями структури електропровідних полімерів (ЕПП), їх здатністю перебувати у низькорозмірному стані. Кореляція між електропровідністю й механічними властивостями ЕПП була виявлена та продемонстрована для поліалкілтіофену, поліацетилену та інших електропровідних полімерів [12]. В системах з 1D електронною структурою провідність визначається високою рухливістю носія вздовж полімерного

ланцюга [13]. Електропровідність стає тримірною, коли зростає ймовірність дифузії електрона між сусідніми ланцюгами.

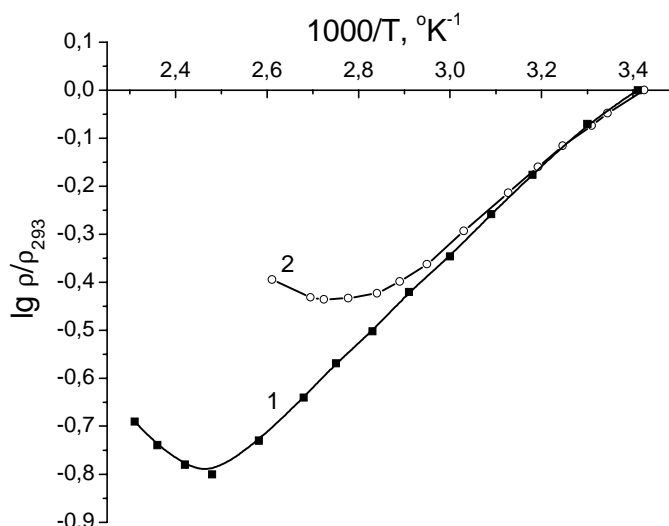
Проведені дослідження свідчать [14,15], що чисельне значення співвідношення  $\sigma_{\parallel}/\sigma_{\perp}$  коливається від 6:1 до 150:1. При покращенні впорядкованості значення  $\sigma_{\parallel}$ , як і співвідношення  $\sigma_{\parallel}/\sigma_{\perp}$  зростає. Одержані дані підтверджують, що при формуванні плівкових композитів спряжених поліаміноаренів з полівініловим спиртом упорядкування ланцюгів спряженого полімеру переважно відбувається паралельно до площини плівки. Наявність полівінілового спирту в композиті не порушує напівпровідникового характеру провідності спряженого полімеру, а навпаки, навіть дещо покращує показники транспорту заряду. Проте, зокрема, може свідчити температурна залежність питомого опору композиту, представлена на рис. 2.

Температурна залежність питомого опору композиту ПАН-ПВС (рис. 2), виміряного у перпендикулярному напрямку і нормованого до опору, визначеного при кімнатній температурі ( $\rho/\rho_{293}$ ), в інтервалі  $T = 293-773$  К в загальному повторює хід кривої, отриманої для ПАН. В обох випадках ця залежність складається з ділянки зменшення опору, перехідної області та ділянки зростання опору, пов'язаної з початком термічної деструкції електропровідного полімеру [8]. На першій ділянці опір поліаніліну та композиту ПВС-ПАН змінюється за відомим експоненціальним законом  $\rho = \rho_0 \exp(\epsilon_{\sigma}/2kT)$ , де  $\epsilon_{\sigma}$  – енергія активації транспорту заряду,  $\rho_0$  – стала. На основі температурної залежності питомого опору, представленої в координатах  $\lg \rho - 1/T$ , розраховані значення енергії активації провідності. Знайдено, що

**Таблиця 1**

Вплив концентрації електропровідного полімеру на питому провідність та ступінь анізотропії полімерних композитів

Вміст ЕПП, % об.	Товщина плівки, мм	Питома провідність, $\sigma_{\perp} * 10^8, \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$	Питома провідність, $\sigma_{\parallel} * 10^8, \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$	Ступінь анізотропії, $\sigma_{\parallel}/\sigma_{\perp}$
0	0,26±0,02	$10^{-14}$	–	–
2,3 ПАН	0,32±0,03	1,0±0,1	1,1±0,2	1
4,6 ПАН	0,29±0,01	1,1±0,1	14±2	13
6,9 ПАН	0,32±0,01	1,2±0,1	29±1	24
9,2 ПАН	0,33±0,05	2,2±0,2	76±2	35
13,8 ПАН	0,33±0,07	3,6±0,2	210±4	58
2,3 ПОМА	0,36±0,01	2,9±0,1	3,0±0,2	1
4,6 ПОМА	0,36±0,01	3,9±0,1	21±2	5
6,9 ПОМА	0,35±0,01	8,7±0,1	150±5	17
13,8 ПОМА	0,42±0,01	29±0,1	823±8	28



**Рис. 2.** Температурна залежність питомого опору ПАН (1) та плівкового композиту ПАН-ПВС (2). Вміст електропровідного наповнювача (ПАН) – 13,8 об. %.

значення  $\epsilon_{\sigma}$  в інтервалі  $T = 293-358$  К для композиту ПАН-ПВС становить  $0,47 \pm 0,1$  еВ, тоді як для сульфатно-легованої форми поліаніліну  $\epsilon_{\sigma} = 0,49 \pm 0,01$  еВ.

#### IV. Висновки

Виявлені особливості електропровідності мають ряд ознак, які дають змогу віднести композити спряжених поліаміноаренів і ПВС до полімерних сіток [11]. При цьому як матричний полімер (або як дисперсійне середовище) виступає ПВС, тоді як в процесі полімеризації мономерних сполук (аніліну та його похідних) формується електропровідний

дисперсний наповнювач, який може утворювати власну полімерну сітку. Підтвердженням цього факту є надзвичайно низькі значення порогу перколяції для даних композитів (біля 2%), анізотропія провідності, ступінь якої зростає зі збільшенням концентрації електропровідного полімеру. Наявність структур такого типу забезпечує збереження як високоеластичних властивостей, притаманних матриці ПВС [10], так і напівпровідникового характеру електропровідності, властивого спряженим полімерам.

- [1] Morita Mitsuyuki. Effects of solvent and electrolyte on the electrochromic behavior and degradation of chemically prepared polyaniline-poly(vinyl alcohol) composite films // *J. Polym. Sci.: Part B. Polymer Physics*, **32**, pp.231-242 (1994).
- [2] J. Laska, R. Zak, F. Pron Conducting blends of polyaniline with conventional polymers.// *Proceeding of ICSM'96.- Praha, Paper N3863*, pp.117-118 (1996).
- [3] M. Grosh, A. arman, S.K. De, S. Chatterjee Low temperature electrical conductivity of polyaniline-polyvinyl alcohol blends // *Solid State Commun.*, **103**(11), pp.629-633 (1997).
- [4] Спосіб одержання струмопровідних полімерних композитів. Заявка № 2002032669 (UA). /О.І. Аксментьєва, А.М. Українець, О.І. Конопельник, О.М. Євчук –Заяв. 26.03.2002.- Позит.ріш. від 10.10.02.- 8 с
- [5] J.N. Coleman, S. Curran, A.B. Dalton, et al. Percolation-dominated conductivity in a conjugated polymer-carbon nanotube composite // *Phys.Rev.B.*, **58**(12), pp.R7492-R7495 (1998).
- [6] Є.П. Мамуна Структура і властивості полімерних композицій з електропровідними наповнювачами. Автореф.дис.докт.фіз.-мат.наук.-Київ,2003.- 35 с.
- [7] X.H. Yin, K. Yoshiko, K. Hashizume, I. Isa Preparation and electrical properties of conducting polyaniline-polycarbonate composite films // *Jpn.J.Appl.Phys.*, **36**, pp.3537-3540 (1997).
- [8] О.І. Аксментьєва, М.Я. Grytsiv, О.І. Konopelnik Temperature dependence of resistance and thermal stability of doped polyaniline // *Functional Materials*, **9**(2), pp.251-254 (2002).

- [9] P.R. Somani Synthesis and characterization of polyaniline dispersion // *Materias Chem. And Phys.*, **77**, pp.81-85 (2002).
- [10] О.І. Аксіментьєва, А.М. Українець, О.І. Конопельник, О.М.Євчук Синтез електрохромних речовин в полімерних матрицях // Тези доп. XIX Укр.конф. з органічної хімії.-Львів,-с.287 (2001).
- [11] Л. Сперлинг *Взаимопроникающие полимерные сетки и аналогичные материалы*. Мир, М. с.12-27 (1984).
- [12] A.J. Heeger, P. Smith In *Conducting Polymers*; Bredas J.L., Silbey R., Eds.; Kluver Academic Publishers Dordrecht, p.236 (1991).
- [13] *Аморфные полупроводники* / под ред. М.М. Бродски., 419с. (1982).
- [14] E.M. Conwell, H.A. Mizes Conductivity in metallic trans-polyacetylene // *Synth.Met.*, **38**, pp.319-329 (1990).
- [15] Y.W. Park, C.O. Yoon, C.H. Lee, H. Shirakawa, Y. Suezaki, K. Akagi, Conductivity and thermoelectric power of the newly processed polyacetylene // *Synth.Met.*, **28**(3), pp. D27-D34 (1989).

O.I. Aksimentyeva, O.I. Konopelnyk, A.M. Ukrainets, M.Ya. Grytsiv, G.V. Martyniuk

## **Anisotropy of Conductivity and Percolation Phenomena in Film Composites of Conjugated Polyaminoarenes and Polyvinylalcohol**

*'Ivan Franko' Lviv National University  
50, Dragomanov Str., Lviv, 79005, Ukraine*

Electrical properties of polyvinylalcohol (PVA) composites with conducting polymers (polyaniline, polytoluidine, polymethoxyaniline), obtained by polymerization of aminoarenes in PVA matrix were studied. It has been shown the composite conductivity dependence on concentration exhibits a percolation character with "threshold" in the range 1.6-2.6%. In the studied composites the significant anisotropy of conductivity was manifested, a degree of anisotropy increases with increasing of conducting polymer content. On the base of temperature dependence of conductivity it is shown the effective activation energy of charge transport is similar to calculated for polyaminoerene and is  $0.47 \pm 0.01$  eV.