

ANDRZEJ WŁOCHOWICZ, JANUSZ FABIA,
RYSZARD FRYCZKOWSKI

Politechnika Łódzka
Wydział Inżynierii Włókienniczej i Ochrony Środowiska
Instytut Włókienniczy
ul. Willowa 2, 43-309 Bielsko Biała

Otrzymywanie przewodzących kompozytów polianiliny z polipropylenem na drodze przetwarzania termicznego oraz badanie ich struktury i przewodnictwa właściwego

THERMAL PREPARATION OF CONDUCTING POLYANILINE/POLYPROPYLENE COMPOSITES AND STUDIES ON THEIR STRUCTURE AND SPECIFIC ELECTRIC CONDUCTIVITY

Summary — Specific conductivity (Figs. 4, 5) and structure (Figs. 2, 3; Table 3) of conducting composites based on the high-crystalline dielectric polypropylene (PP) matrix and containing phenylphosphonyl acid-doped polyaniline (PPA) and lauryl gallate as compatibilizer, were studied in relation to their composition, morphology and structure as characterized by microscopy and X-ray techniques (WAXS) (Table 1—3). The composites were prepared in the molten phase (180°C); optimum thermal process conditions were established by differential scanning calorimetry. PPA, *i.e.*, the protonating agent, was found to be required in excess, although a limiting proportion was established above which specific conductivity no longer increased (Fig. 4). In attempts at explaining the formation of the conducting phase, expected to occur *via* a rising separation of the components in the matrix (Fig. 5), a correlation was established between the conductivity and the average size of composite crystallites in the PP matrix (Table 3).

Key words: polypropylene, polyaniline, conducting composites, preparation in molten phase, protonating agent, compatibilizer, specific electric conductivity, and structure.

W ostatnich latach wiele prac poświęcono układom przewodzącym otrzymywanym z kompozycji polimerów o sprzężonym układzie wiązań podwójnych z klasycznymi polimerami termoplastycznymi. Przewodnictwo tych układów opisuje się za pomocą teorii transportu w ośrodkach niejednorodnych [1]. Często stosowane metody wytwarzania takich materiałów to elektropolimeryzacja, polimeryzacja chemiczna monomerów rozpuszczonych w matrycy polimerowej oraz otrzymywanie mieszanin przewodzących na drodze przetwarzania z roztworów. Powyższe sposoby w odniesieniu do polianiliny zostały w literaturze dość obszernie opisane [2—5], natomiast niewiele jest publikacji poruszających zagadnienia uzyskiwania kompozytów polianiliny (PAni) z polimerami termoplastycznymi na zasadzie formowania z fazy stopionej [6].

Aby wypełnić tę lukę podjęliśmy badania mające na celu opracowanie termicznej metody wytwarzania przewodzących kompozytów na podstawie mieszanin polimerowych zawierających PAni.

Ze względu na specyfikę obróbki cieplnej, podstawowym kryterium doboru składników takich mieszanin był warunek odporności cieplnej w temperaturze przetwarzania.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

Wykorzystując metody analizy termicznej, określiliśmy substancje mogące stanowić matrycę dielektryczną, fazę przewodzącą oraz kompatybilizator tworzonych mieszanin. Na podstawie wyników przeprowadzonych wstępnie badań, spośród wielu rozważanych wariantów do dalszych prac wytypowano serię kompozytów polimerowych o następującym składzie:

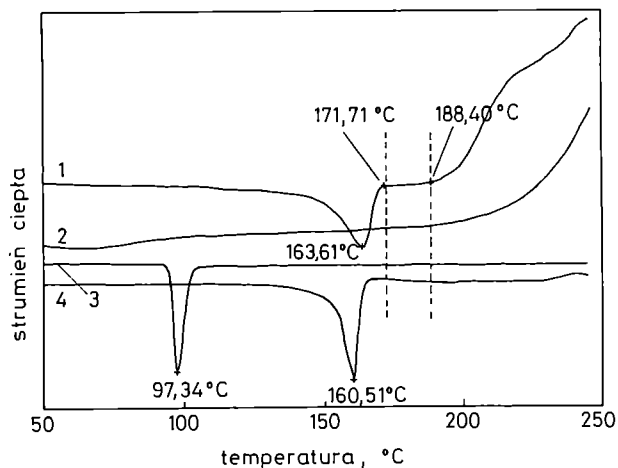
— matryca: polipropylen (PP), proszek niestabilizowany, moduł Younga 1100 MPa, masowy wskaźnik szybkości płynięcia MFR (temp. 230°C/2,1 N), 3,5 g/10 min;

— faza przewodząca: PANi, syntetyzowana metodą chemicznego utleniania [7] we współpracy z Instytutem Chemii Fizycznej i Technologii Polimerów Politechniki Śląskiej, domieszkowana kwasem fenylfosforylowym (PPA);

— kompatybilizator: ester laurylowy kwasu gallusowego (LG), Aldrich.

Formowanie izotropowych kompozytów

Odważono odpowiednie ilości PANi i PPA, starannie ucierano te składniki, dodawano proszkowy PP oraz, ewentualnie, LG. Następnie całość dokładnie homogenizowano ręcznie i pastylkowano w prasie hydraulicznej (średnica wypraski 12,7 mm = 0,5 cala). Pastylkę poddawano obróbce termicznej (temp. 180°C) pod ciśnieniem 50 MPa. Temperaturę przetwarzania ustalono na podstawie uprzednich badań termicznych DSC, wykonanych za pomocą systemu "TA Instruments — Du Pont 2100" (rys. 1).



Rys. 1. Termogramy DSC poszczególnych składników kompozytów: 1 — PP, 2 — PANi, 3 — LG, 4 — PPA (szybkość ogrzewania 10°C/min)

Fig. 1. DSC thermograms of composite's individual components: 1 — PP, 2 — polyaniline, 3 — lauryl gallate, 4 — PPA (heating rate, 10°C/min)

Charakterystyka kompozytów

Przewodnictwo właściwe mierzono metodą Van der Pauwa [8], za pomocą pikoamperomierza (Kithley typ 487), we współpracy z Zakładem Fizyki Fazy Skondensowanej Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie. Morfologię kompozytów scharakteryzowano za pomocą mikroskopu polaryzacyjnego Polam P-113 wyposażonego w system cyfrowej analizy obrazu. Strukturę kompozytów zbadano metodą rentgenowską (WAXS) przy użyciu dyfraktometru URD 6 firmy Seifert.

WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Tabele 1 i 2 przedstawiają składy badanych kompozytów, odpowiednio bez kompatybilizatora lub z kompatybilizatorem (LG)

Tabela 1. Skład kompozytów bez kompatybilizatora, o zmiennym stosunku PANi/PPA

Table 1. The composition of the composites with no compatibilizer added and varying polyaniline/PP ratios

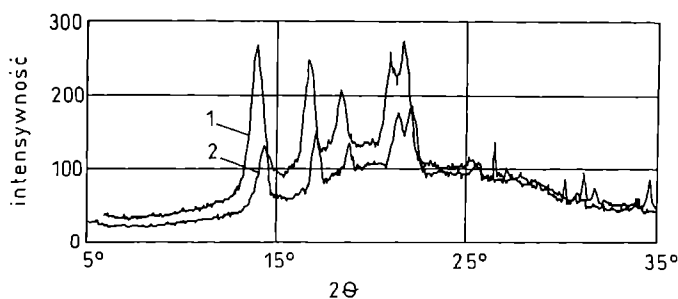
Składnik	Skład, % mas.			
	Seria I	Seria II	Seria III	Seria IV
PAni	10,0%	10,0%	10,1%	9,9%
PPA	4,4%	8,7%	13,5%	17,9%
PP	85,6%	81,3%	76,5%	72,2%
Stosunek molowy PANi/PPA	0,25	0,50	0,77	1,04

Tabela 2. Skład kompozytów o stałym stosunku PANi/PPA, zawierających różne ilości kompatybilizatora

Table 2. The composition of the composites at a fixed polyaniline/PP ratio and varying compatibilizer contents

Składniki	Skład, % mas.				
	Seria I	Seria II	Seria III	Seria IV	Seria V
PAni	10,0	10,0	10,3	9,9	10,9
PPA	8,7	8,9	8,9	8,7	9,9
PP	81,3	70,8	59,6	52,6	44,0
LG	0,0	10,3	21,2	28,8	35,2
Stosunek molowy PANi/PPA	0,50	0,51	0,50	0,50	0,50

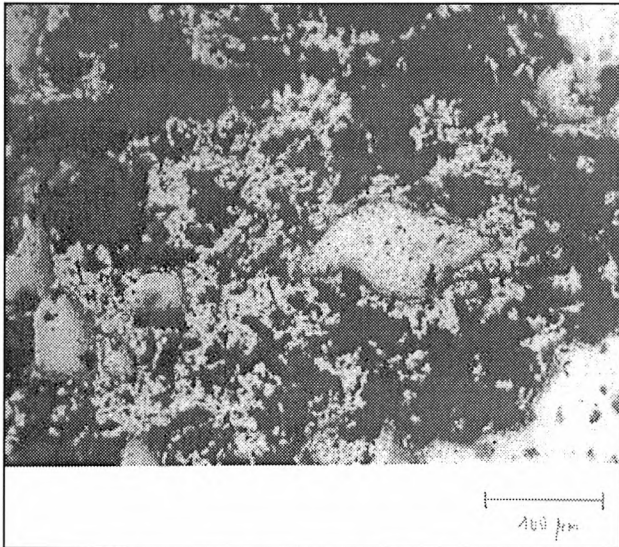
Zhomogenizowane kompozycje przed obróbką termiczną są kruche, o zielono-białym zabarwieniu, pod mikroskopem widać dobre wymieszanie składników. Po stopieniu przybierają one jednolitą, ciemnogrąnatową barwę, mają gładką powierzchnię i stają się elastyczne.



Rys. 2. Dyfraktogramy WAXS mieszanin PP/PAni: 1 — bez dodatku LG (seria I w tabeli 2), 2 — 28,8% LG (seria IV w tabeli 2)

Fig. 2. WAXS patterns of PP/polyaniline blends: 1 — no lauryl gallate added (series I, Table 2); 2 — 28.8% lauryl gallate added (series IV, Table 2)

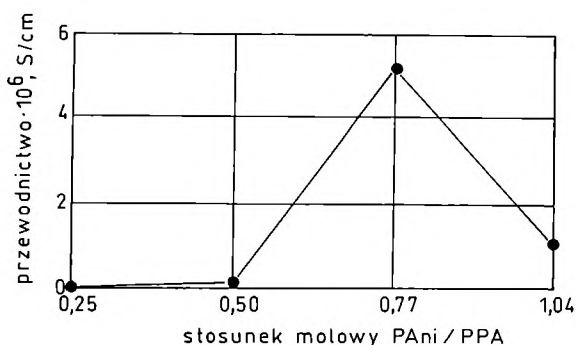
Na zdjęciach mikroskopowych w świetle odbitym wi- dać dobre zdyspersgowanie PANi, a w świetle spolaryzo- wanym można zaobserwować występujące różnice w stopniu krystaliczności polipropylenu. Potwierdzenie tego faktu stanowi analiza dyfraktogramów WAXS (rys. 2), przeprowadzona metodą Hindeleha-Johnsona zmodyfikowaną przez Rabieja i Włochowicza [9]; wskazuje ona na stopień krystaliczności zmieniający się w przedziale 27—35%. Wyraźnie widoczne są również tzw. "ścieżki przewodzące", utworzone w matrycy w wy- niu obróbki termicznej (rys. 3, połączone pola ciemne).



Rys. 3. Mikrofotografia kompozytu PP/PAni (seria I w ta- beli 2) po obróbce termicznej; PP — 81,3%, PAni — 10,0%, PPA — 8,7%

Fig. 3. Microphotograph of a selected PP/polyaniline composite (series I, Table 2) after a thermal process; PP, 81.3%; polyaniline, 10.0%; PPA, 8.7%

Z pomiarów przewodnictwa wynika, że wraz ze wzrostem stosunku molowego PAni/PPA w zakresie od 0,25 do 0,77 rośnie przewodnictwo próbek (od $7,13 \cdot 10^{-11}$ do $5,11 \cdot 10^{-6}$ S/cm) i nieco zmniejsza się (do



Rys. 4. Zależność przewodnictwa właściwego od stosunku molowego PAni/PP

Fig. 4. Specific conductivity in relation to the protonation degree (polyaniline/PP mole ratio)

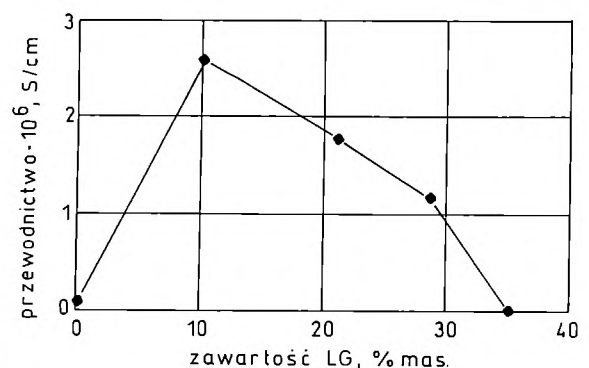
$1,03 \cdot 10^{-6}$ S/cm), gdy stosunek ten wynosi 1,04 (rys. 4). Budowa chemiczna PAni (w postaci poliemeraldyny) warunkuje maksymalny możliwy do osiągnięcia (niezależnie od wyjściowego stosunku molowego PAni : PPA) stopień sprotonowania równy 0,5. Odpowiada temu przewodnictwo wynoszące tylko $7,07 \cdot 10^{-8}$ S/cm, zatem największe przewodnictwo obserwowane w przypadku wartości stosunku molowego PAni : PPA równej 0,77 potwierdza tezę, że domieszkowanie w fazie stopionej jest procesem trudnym i mało efektywnym, więc należy stosować znaczny nadmiar czynnika protonującego, chociaż istnieje określona zawartość tego czynnika, po przekroczeniu której dalsze zwiększenie jego ilości nie powoduje już wzrostu przewodnictwa.

Wyznaczone doświadczalnie wartości elektrycznej przewodności właściwej kompozytów w funkcji zawartości kompatybilizatora (uśrednione w ramach każdej

T a b e l a 3. Wyniki badań strukturalnych WAXS kompozytów PP/PAni o różnej zawartości kompatybilizatora (serie z tabeli 2)
T a b l e 3. WAXS structural data for polyaniline/PP composites of differing compatibilizer contents (cf. series 2, Table 2)

Zawartość LG, % mas.	Średni wymiar krystalitu PP, nm	Stopień krystaliczności %	Położenie refleksu pl. (110)	Przewodnictwo właściwe, S/cm
0	12,8	35,3	13,95°	$7,07 \cdot 10^{-8}$
21,2	18,4	29,7	14,10°	$1,76 \cdot 10^{-6}$
28,8	15,0	29,8	14,30°	$1,16 \cdot 10^{-6}$
35,2	14,8	35,6	14,45°	$2,13 \cdot 10^{-10}$

serii o różnej zawartości LG) zmieniają się w szerokim zakresie wartości od $2,6 \cdot 10^{-6}$ (seria II w tabeli 3) do $2,1 \cdot 10^{-10}$ S/cm (seria V w tabeli 2) (rys. 5). W porównaniu z kompozytami nie zawierającymi dodatku homogenizującego (seria I w tabeli 2, przewodnictwo $7,07 \cdot 10^{-8}$ S/cm) obserwuje się znaczny wzrost konduktywności w przypadku próbek zawierających 10,3% LG (seria II). Dalsze zwiększanie zawartości kompatybilizatora powoduje już systematyczny i wyraźny spadek wartości



Rys. 5. Zależność przewodnictwa kompozytów od zawartości kompatybilizatora (LG)

Fig. 5. Specific conductivity of the composites in relation to lauryl gallate (compatibilizer) content

przewodnictwa właściwego do $2,13 \cdot 10^{-10}$ S/cm (seria V w tabeli 2, 35,2% LG).

Stwierdzona na podstawie analizy obrazów mikroskopowych poprawa stopnia ujednoczenia kompozytów wraz ze wzrostem udziału dodatku homogenizującego jest cechą przeciwną do przewodnictwa właściwego. Kompozyty zawierające 35,2% LG stają się, praktycznie biorąc, dielektrykami.

Próbę wyjaśnienia istoty zmian przewodnictwa właściwego kompozytów w funkcji zawartości kompatybilizatora podjęliśmy na podstawie wyników badań rentgenowskich WAXS (tabela 3). Analiza parametrów strukturalnych wskazuje na pewną zależność wartości przewodnictwa kompozytów ze średnim wymiarem krystalitów utworzonych w matrycy polipropylenowej. Wymiar ten wyznaczono prostopadle do rodziny płaszczyzn sieciowych (110). Wzrost wymiarów krystalitów powoduje na ogół tendencję do zwiększenia przewodnictwa kompozytów PP/PAni.

Uwzględniając fakt, iż otrzymywanie termoplastycznych mieszanin przewodzących na podstawie PP i PAni jest możliwe i daje interesujące rezultaty, podjęliśmy dalsze prace dotyczące możliwości praktycznego wykorzystania kompozytów uzyskanych w toku badań opisanych w niniejszym artykule.

PODSUMOWANIE

Otrzymaliśmy i poddaliśmy wstępnym badaniom izotropowe polimerowe kompozyty przewodzące zawierające domieszkowaną polianilinę. Na uwagę zasługuje fakt prowadzenia reakcji protonowania badanych układów w fazie stałej oraz w fazie stopionej (dotychczas domieszkowanie realizowano głównie w roztworach). Należy podkreślić, że nasze wyniki potwierdzają możliwość otrzymywania układów polimerowych o stosunkowo dużym przewodnictwie właściwym metodą przetwarzania termicznego. W przypadku kompozytów na podstawie PP i domieszkowanej heterogenicznie PAni zaobserwowaliśmy poprawę ukształtowania przestrzennego fazy przewodzącej, zachodzącą prawdopodobnie na skutek zwiększonej separacji składni-

ków w objętości matrycy wraz ze wzrostem średniego wymiaru utworzonych w niej krystalitów PP.

Z przedstawionych wyników i poczynionych obserwacji należy wnioskować, że postulowane przyszłościowe prace badawcze powinny zmierzać w następujących kierunkach:

— polepszenia samego procesu domieszkowania oraz poszukiwania efektywniejszych czynników protonujących,

— modyfikacji matrycy w celu poprawy fizycznej mieszalności polimerów,

— zapewnienie lepszych właściwości reologicznych kompozytów w procesach przetwórczych.

Praca finansowana przez KBN — grant 3T09B 071 11.

Autorzy składają podziękowanie prof. Stanisławowi Niziołowi z Zakładu Fizyki Fazy Skondensowanej Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie za umożliwienie wykonania badań przewodnictwa.

LITERATURA

1. Kryszewski M., Jeszka J. K., Ulański J., Tracz A.: *Pure Appl. Chem.* 1983, **56**, 365.
2. Praca zbiorowa: "Chemia polimerów" (red. Florjańczyk Z., Penczek S.), tom III, Of. Wyd. Pol. Warsz., Warszawa 1998.
3. Włochowicz A.: *Przegl. Włók.* 1997, **3**, 3.
4. Zagórska M., Kulszewicz-Bajer I., Proń A., Nizioł J.: Komunikat na konferencji "International Conference on Synthetic Metals", Montpellier (Francja), lipiec 1998.
5. Zagórska M., Kulszewicz-Bajer I., Proń A., Nizioł J.: Opracowanie w ramach proj. 3T09B 071.
6. Laska J., Proń A., Zagórska M., Łapkowski M., Lefrant S.: *Synth. Met.* 1995, **69**, 113.
7. Cao Y., Andreatta A., Heeger J., Smith P.: *Polymer* 1989, **30**, 2305.
8. Van der Pauw L. J.: *Philips Res. Repts.* 1958, **13**, 1.
9. Rabiej S., Włochowicz A.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1992, **46**, 1205.

Otrzymano 29 IX 1999 r.