

## SUMMARY

Problem of description of non-stationary mode of functioning of perfect-mixing continuous reactor owing to harmonic perturbations of inlet concentration of reagent at passing of irreversible consecutive reaction  $v_1A_1 \rightarrow v_2A_2 \rightarrow v_3A_3$  is analytically solved. Amplitude-frequency characteristics of system «reactor + reaction» are calculated. It is proved that at rather high frequencies stationarity of mode of operation practically will not be disturbed.

## ЛІТЕРАТУРА

1. Лучейко І. Д. Малі збурення концентрації реагенту в реакторі ідеального витиснення (реакція  $v_1A_1 \rightleftharpoons v_2A_2$ ) / І. Д. Лучейко, М. П. Ямко // Наукові записки Тернопільського національного педагогічного університету ім. Володимира Гнатюка. Серія: Хімія. – 2005. – № 9. – С. 57–65.
2. Лучейко І. Частотні характеристики проточного реактора ідеального змішування при малих збуреннях концентрації реагенту (реакція  $A_1 \rightleftharpoons \alpha A_2$ ) / І. Лучейко, М. Ямко, Я. Гумницький // Вісник Тернопільського державного технічного університету. – 2006. – Т. 11, № 3. – С. 195–204.
3. Лучейко І. Д. Перехідний процес в системі проточний реактор ідеального змішування – реакція  $A_1 \rightleftharpoons \alpha A_2$  при гармонічному збуренні концентрації  $A_1$  на вході / І. Д. Лучейко // Наукові записки Тернопільського національного педагогічного університету ім. Володимира Гнатюка. Серія: Хімія. – 2006. – № 10. – С. 53–58.
4. Лучейко І. Особливості перехідного режиму роботи проточного реактора ідеального змішування при гармонічному збуренні концентрації реагенту у випадку оборотної реакції  $A_1 \rightleftharpoons \alpha A_2$  / І. Лучейко, М. Ямко, В. Гетманюк // Вісник Тернопільського державного технічного університету. – 2007. – Т. 12, № 1. – С. 103–111.
5. Лучейко І. Д. Розрахунок статичних параметричних чутливостей системи «проточний реактор ідеального змішування + реакція  $A_1 \rightleftharpoons \alpha A_2$ » як перетворювача сигналу концентрації / І. Д. Лучейко // Наукові записки Тернопільського національного педагогічного університету ім. Володимира Гнатюка. Серія: Хімія. – 2007. – № 11. – С. 43–45.
6. Лучейко І. Д. Стійкість системи «проточний реактор змішування + паралельна реакція  $A_1 \rightarrow \alpha_i A_{i+1}$ » щодо збурення вхідної концентрації реагенту / І. Д. Лучейко // Наукові записки Тернопільського національного педагогічного університету ім. Володимира Гнатюка. Серія: Хімія. – 2008. – № 13. – С. 59–64.
7. Лучейко І. Д. Дезактивація каталізатора в системі «реакція  $A_1 \rightleftharpoons \alpha A_2$  + реактор ідеального витиснення» / І. Д. Лучейко // Наукові записки Тернопільського національного педагогічного університету ім. Володимира Гнатюка. Серія: Хімія. – 2008. – № 14. – С. 58–65.

*Поступило до редакції 20.05.2009 р.*

***А. М. Українець, Г. М. Мельник, О. М. Євчук, О. І. Аксіментьєва***  
***Львівський національний університет ім. Івана Франка***

УДК 544.164

## ФІЗИКО-МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КОМПОЗИТІВ ПОЛІБУТИЛМЕТАКРИЛАТУ І ПОЛІАНІЛІНУ

Полімерні композити на основі електропровідних полімерів і діелектричних полімерних матриць є представниками нового типу композиційних матеріалів, у яких на відміну від традиційних струмопровідних компонентів (сажа, металічні порошки та їх оксиди) використовуються полімерні наповнювачі з власною електронною провідністю [1, 2]. Полімерні композити на основі спряжених поліаміноаренів, зокрема, поліаніліну, характеризуються високою питомою провідністю, доступні за собівартістю. Плівкові композити поліаміноаренів з полівініловим спиртом, полікарбонатами, поліметилметакрилатом та іншими полімерними матрицями здатні змінювати питому провідність, а також спектральні характеристики під дією електричного поля або температури [3, 4]. Для формування таких композитів застосовують методи, які передбачають утворення електропровідного полімеру безпосередньо в діелектричній матриці полімеру [4, 5], а також методи ультразвукового диспергування та термічного пресування [3, 6]. Досліджень в галузі створення полімер-полімерних струмопровідних композитів на основі термопластичного полімеру - полібутилметакрилату досить небагато, і вони, як правило, мають пошуковий і несистематичний характер.

Метою даної роботи стало вивчення механічних і термомеханічних властивостей полімер-полімерних композитів на основі полібутилметакрилату (ПБМА) з різним вмістом електропровідного наповнювача – поліаніліну (ПАН).

Для одержання композитів використовувався поліанілін, легований сульфатною кислотою, синтезований у вигляді дрібнодисперсного порошку методом окисної полімеризації під дією пероксодисульфату амонію у 0.5 М сульфатній кислоті. Рівень легування полімеру, одержаного в даних умовах, становив 48 мол. %, питома провідність  $\sigma = 3 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ . Розмір частинок, згідно даних седиментаційного аналізу становив 1.5-2 мкм. Матричний полімер – ПБМА використовували у вигляді дисперсії з середнім розміром частинок біля 5 мкм (згідно даних оптичної мікроскопії). Пресування зразків проводили при 343К під тиском 150 кг/см<sup>2</sup>.

Електричні властивості композитів ПБМА-ПАН вивчали вимірюванням електричного опору (R) з наступним перерахунком його на питомий, виходячи з розмірів зразків. Питому об'ємну провідність ( $\sigma$ ) визначали як величину, обернену до питомого опору, виміряного двоконтактним методом при кімнатній температурі згідно [3]. Механічні властивості композитів ПБМА та ПАН вивчали методом вимірювання мікротвердості на консистометрі Хепплера, згідно методики [7]. Термомеханічні властивості композитів на основі ПБМА та ПАН вимірювались з використанням модифікованого приладу Віка при одночасному нагріванні (2 град/хв) та дії навантаження (1 кг) як описано в [7, 8].

На рис.1 наведено залежності мікротвердості зразків (F) від навантаження (G) для різних співвідношень компонентів полімерних композитів. Як видно, залежність  $F - f(G)$  виходить на ділянку «плато», де спостерігається гранична мікротвердість  $F_{\infty}$  при певному навантаженні. Мікротвердість розраховували за формулою:

$$F = \frac{4 \cdot G \cdot 10^4}{\pi \cdot s^2} \quad (1)$$

де  $F$  – мікротвердість, Н/м<sup>2</sup>,  $G$  – навантаження, Н;  $S$  – глибина проникнення конуса, см.

Значення  $F$  для різного ступеня наповнення наведені в табл. 1. Аналіз одержаних результатів засвідчує, що значення мікротвердості для чистого полімеру ПБМА є найменшим і становить  $4.51 \cdot 10^9 \text{ Н/м}^2$ . Введення наповнювача ПАН збільшує мікротвердість до  $7.5 \cdot 10^9 \text{ Н/м}^2$  за 15% вмісту струмопровідного полімеру.

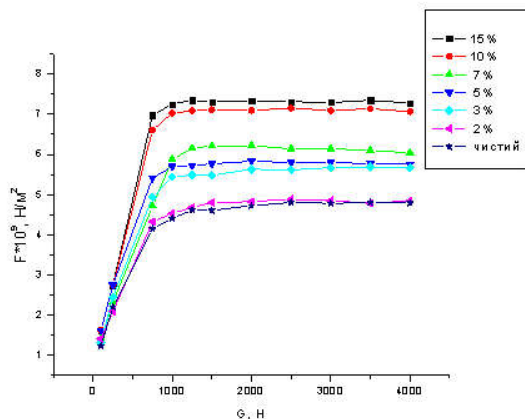


Рис.1. Залежність мікротвердості композитів ПБМА - ПАН від навантаження при різному вмісті полімерного наповнювача

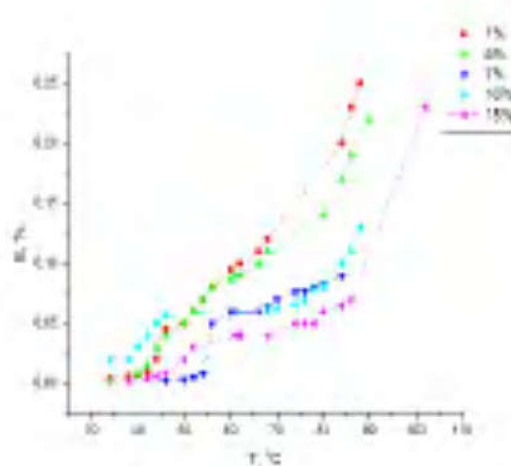


Рис.2. Термомеханічні криві композитів на основі ПБМА-ПАН при різному вмісті полімерного наповнювача

Встановлений ефект вказує на те, що поліанілін відіграє роль підсилюючого компонента в композиті, незважаючи на те, що мікротвердість чистого ПАН є меншою ніж мікротвердість чистого ПБМА. Поєднання цих двох полімерів покращує механічні властивості композитів, можливо, внаслідок міжсегментальної взаємодії між наповнювачем і полімерною матрицею, що призводить до ущільнення композиту і збільшує його мікротвердість майже у 1.7 рази.

Термомеханічні криві для досліджуваних композитів у вигляді залежності відносної деформації ( $\epsilon$ ) від температури (T) зображені на рис. 2. Одержані криві мають вигляд, характерний для лінійних полімерів

і при малих вмістах ПАН змінюються мало порівняно з чистим ПБМА. На кривих з вмістом поліаніліну 7, 10 і 15 мас. % можна виділити три характерні ділянки залежності деформації ( $\epsilon$ ) полімерних зразків від температури: область склоподібного, високоеластичного і в'язкотекучого стану. Зростання величини деформації в інтервалі 40-60°C відповідає структурному переходу композиту із склоподібного стану у високоеластичний. При  $T > 80^\circ\text{C}$  спостерігається перехід композиту до в'язкотекучого стану. Слід також відзначити, що для зразків з малим вмістом поліаніліну (1 і 5%) область високоеластичного стану відсутня.

Одержані термомеханічні криві, а також характеристичні температури переходів (табл. 1) вказують на очевидний вплив наповнювача (ПАН) на фізико-механічні властивості композиційних зразків. Особливо це помітно для температури течії, високоеластичної деформації і меншою мірою для температури склування.

Міцність і релаксаційні характеристики, як полімерів так і композитів на їх основі, залежать від густини зшивки (концентрації ефективних вузлів, як хімічної так і фізичної природи) і довжини міжвузлового фрагменту просторової сітки ( $M_c$ ). Подібні закономірності пояснюють формуванням фізичної сітки, вузлами якої є молекули наповнювача [9, 10]. Створення такої сітки призводить до обмеження рухливості кінетичних сегментів полімерної матриці, а отже є фактором, який спонукає до підвищення температури течії. Зростання вмісту ПАН призводить до збільшення кількості полімер-полімерних зв'язків, а відтак до обмеження рухливості сегментів.

Таблиця 1

Температурні та термомеханічні параметри композитів ПБМА-ПАН

Вміст ПАН, %	$T_c$ , °C	$T_t$ , °C	$F_\infty \cdot 10^{-9}$ , Н/м <sup>2</sup>	$M_c$ , г/моль	Питома провідність, Ом <sup>-1</sup> ·см <sup>-1</sup>
0	44	46	4.51	—	$2 \cdot 10^{-14}$
5	42	45	5.53	—	$8.4 \cdot 10^{-14}$
7	48	87	5.73	510	$1.5 \cdot 10^{-8}$
10	45	80	7.22	360	$3.2 \cdot 10^{-7}$
15	46	85	7.52	310	$3.1 \cdot 10^{-3}$

Довжину ланцюга ( $M_c$ ), що знаходиться між вузлами структурної сітки полімеру, розраховували за формулою:

$$M_c = \frac{3 \cdot \rho \cdot R \cdot T}{E_\infty}, \quad (2)$$

де  $\rho$  - густина полімеру,  $R$  — газова стала,  $T$  - температура,  $E_\infty$  - модуль високоеластичності:

$$E_\infty = \frac{P \cdot h}{F \cdot \Delta h_0}, \quad (3)$$

де  $P$  - навантаження, яке діє на зразок, Н;  $F$  - площа поперечного перерізу (зразка або пуансона), до якого прикладене це зусилля, м<sup>2</sup>;  $h$  - початкова висота зразка;  $\Delta h_0$  - деформація зразка в ділянці високоеластичності.

Аналіз результатів експериментальних термомеханічних досліджень дозволяє відзначити, що підвищення вмісту струмопровідного наповнювача ПАН більше 7%, призводить до збільшення модуля високоеластичності і зменшення молекулярної маси міжвузлового сегмента. Зниження параметра  $M_c$  свідчить про збільшення міжмолекулярних контактів і утворення більш щільної композиційної сітки.

У добрій кореляції з цими спостереженнями є залежність питомої провідності композитів ПБМА-ПАН від вмісту електропровідного наповнювача (табл. 1). Знайдено, що лише вміст ПАН більш ніж 7-10% зумовлює значне зростання провідності. Слід відзначити, що існує область оптимального співвідношення ПАН-ПБМА (10-15% ПАН), за якого спостерігається покращення механічних і термомеханічних властивостей композитів. Подальше підвищення вмісту струмопровідного наповнювача утруднює формування зразків.

Отже, на основі вивчення механічних та термомеханічних властивостей композитів на основі полібутилметакрилату і поліаніліну можна зробити висновок, що полімер-полімерна взаємодія між ПАН і ПБМА призводить до ущільнення зразків і покращення їх механічних властивостей. Підвищення вмісту електропровідного наповнювача призводить до пониження величини міжвузлового сегмента  $M_c$ , що вказує на збільшення міжмолекулярних зв'язків. Вказані закономірності добре узгоджуються з механічними, термомеханічними та електричними властивостями композитів на основі поліаніліну і полібутилметакрилату.

## РЕЗЮМЕ

Досліджено механічні, термомеханічні та електричні властивості композитів полібутилметакрилату та поліаніліну, отриманих шляхом термічного пресування дисперсного полібутилметакрилату з різним вмістом електропровідного полімерного наповнювача. Показано, що полімер-полімерна взаємодія між наповнювачем і полімерною матрицею призводить до ущільнення зразків і покращення механічних властивостей композитів.

## РЕЗЮМЕ

Исследованы механические, термомеханические и электрические свойства композитов полибутилметакрилата и полианилина, полученных путем термического прессования дисперсного полибутилметакрилата с различным содержанием проводящего полимерного наполнителя. Показано, что полимер-полимерное взаимодействие между наполнителем и полимерной матрицей приводит к уплотнению образцов и улучшению их механических свойств.

## SUMMARY

The mechanical, thermomechanical and electrical properties of the composites based on polybutylmethacrylate and polyaniline obtained by thermal pressing of the polybutylmethacrylate dispersion with different content of conducting polymer filler were studied. It has been shown that polymer-polymer interaction between the filler and polymer matrix leads to sample packing and improving the mechanical properties of composites.

## ЛІТЕРАТУРА

1. Paul D. R. Polymer nanotechnology: Nanocomposites / D. R. Paul, L. M. Robeson // *Polymer*. – 2008. – Vol. 49. – P. 3187–3204.
2. Mirmchseni A. Preparation and characterization of processable electroactive polyaniline– polyvinyl alcohol composite / A. Mirmchseni, G. G. Wallace // *Polymer*. – 2003. – Vol. 44. – P. 3523– 3528.
3. Анізотропія провідності і перколяційні явища в плівкових композитах поліаміноаренів з полівініловим спиртом / О. І. Аксіментьєва, О. І. Конопельник, А. М. Українець [та ін.] // *Фізика і хімія твердого тіла*. – 2004. – Т. 5, № 1. – С.142–146.
4. Konopelnik O. I. Effect of temperature on the optical properties of conducting polyaminoarenes and their composites with elastic polymer matrix / O. I. Konopelnik, O. I. Aksimentyeva, G. V. Martynyuk // *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology*. – 2005. – Vol. 427. – P. 37–46.
5. Masdarolomoor F. Electrochemical synthesis and characterisation of polyaniline/poly(2-methoxyaniline-5-sulfonic acid) composites / F. Masdarolomoor, P. C. Innis, G. G. Wallace // *Electrochimica Acta*. – 2008. – Vol. 53. – P. 4146– 4155.
6. Патент №53159 А (UA). Спосіб одержання струмопровідних полімерних композитів / О. І. Аксіментьєва, А. М. Українець, О. І. Конопельник, О. М. Євчук / Опубл. 15.01.03. – Бюл. № 1.
7. Закардонський В. П. Методичні вказівки до вивчення реології полімерів / В. П. Закардонський, Р. П. Марковська, А. М. Українець. – Львів: ЛДУ, 1988. – 16 с.
8. Термомеханічні і електричні властивості композитів спряжених поліаміноаренів з полівініловим спиртом / А. М. Українець, О. І. Аксіментьєва, Г. В. Мартинюк [та ін.] // *Вопросы химии и химической технологии*. – 2004. – №3. – С.132–135.
9. Брык М.Т. Полимеризация на твердой поверхности неорганических веществ / М.Т. Брык. – К.: Наукова думка., 1981. – 288 с.
10. Liu T. Nanofabrication in polymer matrixes / T. Liu, B. Christian, B. Chu // *Progress in Polymer Science*. – 2003. – Vol. 28. – P. 5–26.

*Поступило до редакції 10.02.2009 р.*