

О.В. Суберляк, О.М. Гриценко, Х.Я. Гішак

**ПЕРСПЕКТИВИ ОДЕРЖАННЯ ВИСОКОГІДРОФІЛЬНИХ НАПОВНЕНИХ ПОЛІМЕРІВ ІЗ СПЕЦИФІЧНИМИ ВЛАСТИВОСТЯМИ**

Встановлено можливість одержання електропровідних наповнених полімерних гідрогелів на основі кополімерів гідроксietилметакрилату (ГЕМА) з полівінілпіролідом (ПВП). Досліджено вплив природи, кількості наповнювача, вологи та температури на електропровідні характеристики одержаних матеріалів.

Через високий електричний опір полімери використовуються переважно в електротехніці як ізолятори. В ряді випадків, однак, потрібно, щоб полімери були електропровідними. Полімерні електропровідні композиційні матеріали знаходять сьогодні широке використання для виготовлення електронагрівних елементів, йоністорів, екрануючих та антистатичних покриттів, електропровідних клеїв, фарб, паст, елементів повітряних фільтрів, у медицині — для стимулювання росту кісткових тканин, як антитромбогенні імплантанти [1]. Підвищення електричної провідності можна досягнути введенням у композиційний матеріал провідних наповнювачів, наприклад металічних порошків, волокон, різних типів технічного вуглецю, графіту, графітових волокон. Як зв'язаний матеріал найбільшого використання одержали фенолоформальдегідні, епоксидні, фуранові та деякі інші смоли, які в результаті затвердження утворюють тривимірні структури, а також деякі термопласти та каучуки. Однак такі полімерні матеріали та методи їх одержання не завжди забезпечують однорідність наповнення і потрібні властивості. Перспективними матеріалами для згаданих цілей вбачаються швидкозатвердні композиції на основі (мет)акрилатів та полівінілпіролідону, які можуть змінювати свою провідність залежно від вмісту вологи внаслідок високої гідрофільності матриці.

Попередніми дослідженнями, проведеними на кафедрі хімічної технології переробки пластмас НУ "Львівська політехніка", розроблені оптимальні композиційні склади та ефективні ініціюючі системи для полімеризації (мет)акрилатів у присутності полівінілпіролідону (ПВП) [2, 3]. Використання як ініціюючої системи комплексу ПВП- $Me^{n+}$  дало змогу проводити затвердження композицій при кімнатній температурі на повітрі з високою швидкістю (фіксація форми відбувається за 10—30 хв). Час життєздатності таких композицій можна змінювати в широкому інтервалі — від 5 с до 30 хв. Доведена можливість приготування

композицій з наповнювачами різної природи на основі регулювання поверхневої взаємодії між компонентами [4].

Метою даної роботи було встановлення можливостей одержання електропровідних полімерних гідрогелів при допомозі наповнення полімеромономерної композиції на основі (мет)акрилатів, зокрема, гідроксietилметакрилату (ГЕМА) та ПВП і встановлення залежностей електричних властивостей затверджених матеріалів від складу композиції та умов затвердження.

Використовуючи результати попередніх досліджень [2, 3], для синтезу наповнених гідрогелів вибрано полімеризацію в блоці композиції складу ГЕМА : ПВП = 70:30 (мас.ч.) у присутності 0.05 %  $FeSO_4$ . Склад композиції вибраний експериментально на основі залежності швидкості полімеризації від вмісту ПВП і  $FeSO_4$ , а також з аналізу в'язкості, виходячи з умов седиментації частинок наповнювача та необхідності забезпечення високої продуктивності процесу.

Як наповнювачі використані струмопровідні неорганічні речовини різної природи — неметалічні (графіт (ГЛС-3, ГОСТ 5420-74), металічні Fe, стоп Fe-Co, Pb (з розміром частинок  $\delta=50$  нм), Cu (ПМС-1, ГОСТ 4960-75). Затвердження композиції проводили при кімнатній температурі на повітрі при денному світлі. Питомий об'ємний опір одержаних матеріалів визначали згідно з методикою [5].

Результати визначення питомого опору  $\rho_v$  та електропровідності  $\gamma_v$  для композицій, залежно від природи наповнювача, приведені в табл. 1. Як видно з отриманих результатів, ненаповнені полімерні гідрогелі, одержані блочним методом на основі кополімерів ГЕМА—ПВП, не є струмопровідними. Введення електропровідного наповнювача приводить до появи електропровідності цих кополімерів. Електропровідність суттєво залежить від природи наповнювача. Найменшим питомим опором, а отже, найвищою провідністю, володіють графітонаповнені гідрогелі ( $\rho_v=29.5$  Ом·м). Ком-

Т а б л и ц я 1

## Вплив природи наповнювача на електропровідність гідрогелів

Гідро-гель	Наповнювач	$\rho_v$ , Ом·м	$\gamma_v$ , Ом <sup>-1</sup> ·м <sup>-1</sup>
1	—	$>10^9$	$<10^{-9}$
2	Графіт	29.5	$3.4 \cdot 10^{-2}$
3	Fe-Co	$13.7 \cdot 10^2$	$7.3 \cdot 10^{-4}$
4	Cu	$18.6 \cdot 10^2$	$5.4 \cdot 10^{-4}$
5	Pb	$91.5 \cdot 10^2$	$1.1 \cdot 10^{-4}$
6	Co	$39.1 \cdot 10^6$	$2.5 \cdot 10^{-8}$

П р и м і т к и. Вміст наповнювача — 50 % мас. від маси композиції. Умови полімеризації: ГЕМА : ПВП = 70:30 мас.ч.,  $[\text{FeSO}_4] = 0.05\%$ ;  $T = 293\text{ K}$   $\rho_v$  — питомий опір, Ом·м;  $\gamma_v$  — питома електропровідність, Ом<sup>-1</sup>·м<sup>-1</sup>.

позиції, які містять дрібнодисперсні мідь, свинець та стоп Fe-Co характеризуються порівняно однаковою провідністю, яка лежить в межах  $10^{-4}$  Ом<sup>-1</sup>·м<sup>-1</sup>. Найменшу провідність мають композиції з кобальтом.

Електропровідність досліджуваних композиційних матеріалів залежить від форми частинок наповнювача. Так, графіт має розвинуту поверхню, частинки ж металічні мають гладку сферичну форму. В процесі полімеризаційного наповнення композиція заповнює вільний об'єм навколо частинок наповнювача. Металічні частинки стають розділені одна від одної плівкою зв'язуючого матеріалу, яка зменшує кількість їх контактів. Тому для підвищення електропровідності необхідно вводити до складу композиції більше наповнювача.

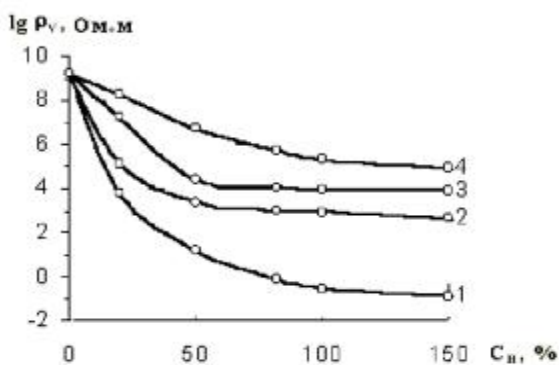


Рис. 1. Залежність питомого опору  $\rho_v$  гідрогелів від вмісту наповнювача  $C_H$ : 1 — графіт; 2 — Cu; 3 — Pb; 4 — Co. Умови полімеризації: ГЕМА : ПВП = 70:30 мас.ч.,  $[\text{FeSO}_4] = 0.05\%$ ,  $T = 293\text{ K}$ .

За рахунок рихлої та неправильної форми частинок графіту кількість контактів є високою і електропровідність не знижується.

На рис. 1 приведені результати з визначення впливу кількості наповнювача на питомий опір гідрогелів. Як видно з результатів досліджень, зростання вмісту різних за природою наповнювачів по-різному впливає на питомий опір гідрогелів, а, отже, на їх провідність. Так, при збільшенні концентрації графіту з 50 до 200 %, питомий опір композита зменшився у 184 рази (з 29.5 до 0.16 Ом·м), при збільшенні ж вмісту Co з 50 до 200 % — на три порядки (з  $39 \cdot 10^6$  до  $36 \cdot 10^3$  Ом·м).

Для кожного наповнювача існує граничний його вміст у композиції, при якому композиція ще зберігає текучість. При подальшому додаванні наповнювача композиція стає нетехнологічною. Використавши можливість одержання ГЕМА-ПВП кополімерів у розчині та здатність перебування отриманих матеріалів у твердому та набряклому станах, можна підвищити вміст наповнювача із збереженням текучості вихідної композиції. Так, використавши полімерну композицію для полімеризації в масі з вмістом наповнювача  $C_1$ , одержимо після затвердження зразок з електропровідністю  $\gamma_1$  (табл. 1). Провівши полімеризацію в розчині (у воді) з тією ж концентрацією наповнювача  $C_1$  і одержаний зразок висушивши до постійної маси, отримаємо електропровідність  $\gamma_2$ . Для досліджень використали композицію ПВП: ГЕМА = 7:3, наповнювач — графіт. Результати досліджень із застосуванням полімеризації в розчині зведені в табл. 2, з даних якої випливає, що питомий опір гідрогелів, одержаних в розчині (позиція 2), у 24 рази менший за опір такого ж матеріалу, одержаного в блоці (позиція 1), електропровідність сухих зразків значно перевищує електропровідність набряклих. Зростання електропровідності відбувається через внутрішні напруження, що виникають в результаті процесів усадки, і які приводять до формування додаткових контактів між частинками.

Для повної характеристики розроблених наповнених струмопровідних гідрогелів та для встановлення додаткових можливостей їх використання цікавим є дослідження поведінки таких матеріалів у вологому середовищі, оскільки ПВП-вмісні матеріали відзначаються високим водопоглинанням. Для досліджень були використані зразки полімерів однакової товщини з наповнювачами різної природи: графітом та кобальтом.

Дані зразки були гідратовані в дистильованій

Т а б л и ц я 2

**Вплив кількості наповнювача (графіт) та розчинника (H<sub>2</sub>O) на електропровідність гідрогелів, одержаних в розчині (умови полімеризації наведені в табл. 1)**

Гідрогель	Наповнювач, %	H <sub>2</sub> O, мас.ч.	$\rho_v$ , Ом·м		$\gamma_v$ , Ом <sup>-1</sup> ·м <sup>-1</sup>	
			в набряклому стані	в сухому стані	в набряклому стані	в сухому стані
1	50	—	—	29.49	—	0.03
2	50	50	3.72	1.23	0.3	0.8
3	50	100	1.00	0.48	1.0	2.1
4	300	150	0.11	0.03	9.4	33.3
5	500	200	0.08	0.05	12.6	20.0

воді. Через певні проміжки часу визначали їх водовміст та електропровідність. Як показують результати досліджень (табл. 3), гідрогелі з наповнювачами різної природи мають різний характер зміни електропровідності при набряканні. У випадку неметалічного наповнювача (графіт) при збільшенні водовмісту питомий опір за першу годину набрякання зростає. Очевидно, це пов'язано із розбуханням полімерної матриці і зменшенням кількості контактів між частинками наповнювача. Із подальшим збільшенням кількості води у структурі кополімеру, імовірно через присутність йонів заліза та йонізованих вільних ланцюгів ПВП, провідність гідрогелю дещо зростає. Для композитів, наповнених порошком кобальту, питомий опір зменшується постійно при

Т а б л и ц я 3

**Залежність питомого опору наповнених гідрогелів від вмісту вологи (умови полімеризації наведені в табл. 1)**

Тривалість гідратації, год	Наповнювач *					
	Графіт			Кобальт		
	H <sub>2</sub> O, %	$\rho_v$ , Ом·м	$\gamma_v \cdot 10^3$ , Ом <sup>-1</sup> ·м <sup>-1</sup>	H <sub>2</sub> O, %	$\rho_v$ , Ом·м	$\gamma_v \cdot 10^3$ , Ом <sup>-1</sup> ·м <sup>-1</sup>
0	0	29.5	33.9	0	$39.1 \cdot 10^6$	$2.5 \cdot 10^{-5}$
1	8.6	1048.7	0.95	10.8	$10.9 \cdot 10^4$	$9.1 \cdot 10^{-3}$
3	14.1	927.3	1.1	18.6	1003.6	1.0
9	22.5	699.9	1.4	29.6	282.8	3.5
24	35.3	165.7	6.0	42.4	152.8	6.6

\* Вміст наповнювача — 50 % від маси композиції.

сорбції води і через 24 год (рівноважне набрякання) є у  $2.5 \cdot 10^5$  разів меншим у порівнянні із сухим матеріалом.

Представляє інтерес, як визначення однієї з технічних характеристик розроблених матеріалів, дослідження температурної залежності електропровідності ( $\rho_v = f(t)$  або  $\gamma_v = f(t)$ ).

З цією метою досліджувались зразки однакового композиційного складу, але з наповнювачами різної природи. Як струмопровідні наповнювачі вибрали графіт та дрібнодисперсний свинець. Опір визначали в процесі повільного нагрівання до температури 175 °С і подальшого повільного охолодження. Результати досліджень представлені на рис. 2. Як бачимо, різні наповнювачі (за природою, формою частинок, взаємодією з полімерною матрицею), по-різному впливають на температурну залежність електричної провідності. Питомий опір металонаповненого гідрогелю при нагріванні до 175 °С зменшується в 4.5 рази і після охолодження зразка є меншим, порівняно з початковим значенням. Крива  $\rho_v = f(t)$  проходить через дві екстремальні точки.  $\rho_v$  зменшується до температури 50 °С, після чого зростає до 100 °С і в подальшому різко зменшується. Зменшення питомого опору на початковому етапі, очевидно, пов'язане з ростом внутрішніх напружень, які приводять до створення тісніших контактів між частинками наповнювача. Подальше зростання  $\rho_v$  свідчить про інший процес. Можливо, макромолекули полімеру або ділянки макромолекул, не зшиті в просторову сітку, внаслідок теплового руху проникають у порожнини між частинками свинцю, які утворюються при підвищенні температури.

При зшиванні їх поперечними хімічними зв'язками із сусідніми молекулами в зазорі утворюється ізолююча плівка. Зростання  $\rho_v$  продовжується до температури розм'якшення матеріалу ( $T_B = 99$  °С). Подальше різке зменшення питомого опору пов'язане з ростом внутрішнього руху при тривалому прогріванні ком-

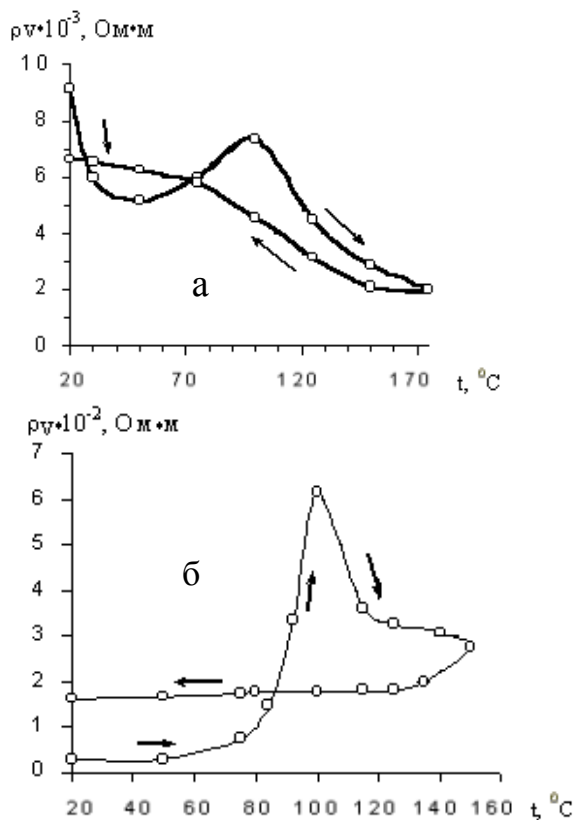


Рис. 2. Вплив температури на питомий опір наповнених гідрогелів. Наповнювач (50 % від маси композиції): а — Рb; б — графіт. Умови полімеризації: ГЕМА : ПВП = 70:30,  $[FeSO_4]=0.05\%$ ,  $T=293\text{ K}$  (те ж на рис. 3).

позиції і, можливо, за рахунок тунельного ефекту [1]. Як показує теорія електричних контактів, проходження струму можливе не тільки при безпосередньому контакті двох провідників, але й тоді, коли між ними є повітряний прошарок або плівка діелектрика. Більшість авторів останнім часом вважають тунельний ефект найбільш імовірним механізмом перенесення заряду в електропровідних композиціях [1]. Тунельний опір є експоненційною функцією товщини зазору. Як бачимо (рис. 3), при температурі вище  $T_B$  величина  $\lg \rho_v$  є лінійною функцією термічного розширення полімеру.

Отже, між  $\rho_v$  та термічним розширенням полімеру існує експоненційна залежність. Якщо прийняти, що зміна відстані між частинками Рb прямопропорційна лінійному розширенню полімеру, то з цього припущення слідує, що  $\rho_v$  є експоненційною функцією відстані між частинками. А це характерно для тунельного механізму проходження електронів через потенціальний бар'єр. Таким чином, можна припустити, що в розглянутій системі температурам  $T > T_B$  відповідає тунельний

механізм електропровідності. Порушення лінійної залежності при  $T < T_B$  пов'язане, імовірно, із провідністю за рахунок безпосередніх контактів між частинками, а також за рахунок зростання внутрішніх напружень у системі.

Крива  $\rho_v = f(t)$  для графітонаповненого гідрогелю відрізняється від попередньо розглянутої. В даному випадку (рис. 2, б) електропровідність на початковому етапі (до  $T_B$ ) різко падає (відбувається зростання  $\rho_v$ ). На проміжку температур більших за  $T_B$   $\rho_v$  дещо зменшується. Вказані відмінності в зміні електропровідності можуть бути пов'язані з різним механізмом переносу зарядів. Залежність  $\rho_v = f(t)$  для графітонаповненого матеріалу є типовою для матеріалів, в яких транспорт носіїв зарядів здійснюється по сітці контактуючих одна з одною частинок провідного наповнювача, розповсюдженого в непровідній матриці. Оскільки коефіцієнт теплового розширення полімерного середовища на декілька порядків є вищим, ніж у наповнювача, при підвищенні температури теплове розширення матриці приводить до зменшення площі контактів між частинками графіту або навіть до розривання ділянок суцільного кластера на ізольовані кластери, що проявляється в суттєвому зменшенні електропровідності композиту. Контактні плями на частинках графіту в процесі нагріву покриваються плівкою полімеру, чим пояснюється неспівпадіння кривих нагріву та охолодження.

Таким чином, в результаті проведених досліджень встановлено можливість та запропоновано методи одержання чутливих до вологи і температури електропровідних наповнених полімерних гідрогелів на основі кополімерів гідроксіетилметакрилату з полівінілпіролідом, досліджено вплив природи та кількості наповнювача на електропро-

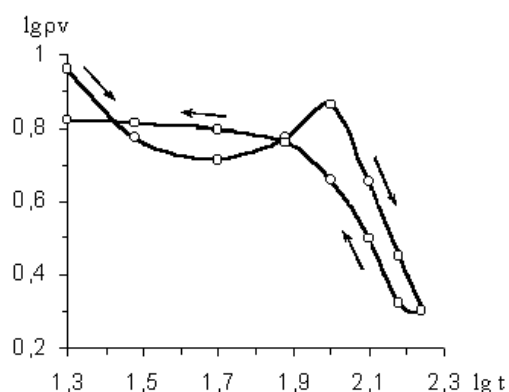


Рис. 3. Логарифмічна залежність питомого опору наповненого гідрогелю від температури. Наповнювач — Рb (50 % від маси композиції).

відні характеристики композитів. Встановлено, що композиції, які містять неметалічний наповнювач графіт, характеризуються значно вищою електропровідністю, ніж металонаповнені гідрогелі у співрозмірних концентраціях, але характер зміни цієї електропровідності від вмісту вологи є відмінний. Результати досліджень показали різний вплив температури на метало- та графітонаповнені гідрогелі, дали можливість встановити імовірний механізм електропровідності для наповнювачів різної природи.

**РЕЗЮМЕ.** Установлена возможность получения электропроводящих наполненных полимерных гидрогелей на основе сополимеров гидроксиптилметакрилата (ГЭМА) с поливинилпирролидоном (ПВП). Исследовано влияние природы, количества наполнителя, влаги и температуры на электропроводящие характеристики полученных материалов.

**SUMMARY.** The dependence of electric characteristics of hydrogel compositions materials on the basis of

hydroxyethylenemethacrylate and polyvinylpyrrolidone on co-polymers synthesis conditions, quantity and nature of conducting powder filler, moisture content and ambient temperature change is determined. The quantity of absorbed moisture differently effect the hydrogels conductivity, dependently on filler nature, particularly for graphite-filled materials the resistance is increasing, and for metal-filled ones — is decreasing, that can be used for moisture gages production.

1. Гуль В.Е., Шенфиль Л.З. Электропроводящие полимерные композиции. -М.: Химия, 1984.
2. Суберляк О.В., Скорохода В.Й., Гриценко О.М. // Вопросы химии и хим. технологии. -2000. -№ 1. -С. 236—238.
3. Гриценко О.М., Гавло І.І., Скорохода В.Й., Суберляк О.В. // Вісн. НУ "Львівська політехніка". Хімія, технол. речовин та їх застосування. -2001. -№ 426. -С. 68—70.
4. Гриценко О.М., Орлова А.М., Скорохода В.Й. // Там же. -2003. -№ 488. -С. 300—303.
5. Луццейкин Г.А. Методы исследования электрических свойств полимеров. -М.: Химия, 1988.

Національний університет "Львівська політехніка"

Надійшла 13.06.2007