

О.М. Гриценко, В.Й. Скорохода, Я.Т. Лозинський, О.І. Мількович  
Національний університет “Львівська політехніка”,  
кафедра хімічної технології переробки пластмас

## НОВІ СТРУМОПРОВІДНІ КОМПОЗИЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ НА ОСНОВІ ПОЛІМЕРНИХ ГІДРОГЕЛІВ

©Гриценко О.М., Скорохода В.Й., Лозинський Я.Т., Мількович О.І., 2005

**Встановлено можливість одержання електропровідних наповнених полімерних гідрогелів на основі кополімерів гідроксіетилметакрилату (ГЕМА) з полівінілпіролідонном (ПВП). Досліджено вплив природи, кількості наповнювача, вологи на електропровідні характеристики одержаних матеріалів.**

**It was determined the possibility of conducting filled polymer hydrogels on the basis of co-polymers of hydroethylenemethacrylate (HEMA) with polyvinylpyrrolidone (PVP) obtaining. The effect of nature, filler quantity, moisture and temperature on conducting characteristics of obtained materials was investigated.**

**Постановка проблеми і її зв'язок з важливими науковими завданнями.** Електричний опір полімерів звичайно дуже високий і в електротехніці вони ефективно використовуються як ізолятори. У 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, в медицині – для стимулювання росту кісткових тканин, як антитромбогенні імплантанти [1]. Підвищення електричної провідності можна досягнути введенням в композиційний матеріал провідних наповнювачів, наприклад металічних порошків, волокон, різних типів технічного вуглецю, графіту, графітових волокон.

Як зв'язне 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, швидкість отримання композиту, потрібні його властивості, енерго- та трудомісткі, дорогі у виконанні, тривалі в часі, з дорогим апаратурним оформленням. Перспективними матеріалами для згаданих цілей вбачаються полімерні гідрогелі на основі кополімерів ПВП з (мет)акрилатами.

**Аналіз останніх досліджень.** Попередніми дослідженнями, проведеними на кафедрі хімічної технології переробки пластмас НУ “Львівська політехніка”, розроблено оптимальні композиційні склади та ефективні ініціюючі системи для полімеризації (мет)акрилатів у присутності ПВП [2, 3]. Використання як ініціюючої системи комплексу ПВП- $Me^{n+}$  дало змогу проводити синтез кополімерів при кімнатній температурі на повітрі з високою швидкістю (час життєздатності – 5 с–30 хв). Доведена можливість приготування композицій з наповнювачами різної природи [4].

**Мета роботи.** Встановлення можливостей одержання електропровідних полімерних гідрогелів наповненням полімер-мономерної композиції під час її полімеризації.

**Результати досліджень та їх обговорення.** 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 %  $FeSO_4$ . Даний склад композиції вибраний з огляду на високу швидкість полімеризації та підвищену в'язкість, що перешкоджатиме осіданню частинок наповнювача та забезпечить високу продуктивність процесу.

Як наповнювачі, використані струмопровідні неорганічні речовини різної природи – неметалеві (графіт (ГЛС-3, ГОСТ 5420-74), металеві (Fe (з розміром частинок  $\delta = 0,05$  мкм, Co ( $\delta = 1...3$  мкм),

сплав Fe-Co ( $\delta = 0,05\text{мкм}$ ),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $\delta = 2\dots5\text{ мкм}$ ), Cu (ПМС-1, ГОСТ 4960-75), Pb ( $\delta = 2\dots5\text{ мкм}$ ). Синтез проводили за кімнатної температури на світлі у присутності кисню повітря. Питомий об'ємний опір визначали згідно з методикою [5].

В табл. 1 наведено результати визначення питомого опору  $\rho_v$  та електропровідності  $\gamma_v$  для композицій з вмістом наповнювачів 50 %. Як бачимо з отриманих результатів, полімерним гідрогельним матеріалам, одержаних блоковим методом на основі кополімерів ГЕМА-ПВП без наповнювача, електропровідність не властива. Введення електропровідного наповнювача призводить до появи електропровідності наповнених полімерних композицій. Найменший питомий опір мають графітонаповнені гідрогелі ( $\rho_v = 29,5\text{ Ом}\cdot\text{м}$ ). Композиції, які містять дрібнодисперсні мідь, свинець та сплав Fe-Co, характеризуються порівняно однаковою провідністю, яка знаходиться в межах  $10^{-4}\text{ Ом}^{-1}\cdot\text{м}^{-1}$ . Найменшу провідність мають композиції з кобальтом.

Таблиця 1

**Вплив природи наповнювача на електропровідність гідрогелів**  
**(ГЕМА : ПВП = 70:30 мас.ч.,  $[\text{FeSO}_4] = 0,05\%$ ;  $T = 293\text{ K}$ )**  
**Вміст наповнювача – 50 % від маси композиції**

№ з/п	Наповнювач	$\rho_v$ , Ом·м	$\gamma_v$ , Ом <sup>-1</sup> ·м <sup>-1</sup>
1	Графіт	29,5	3,4
2	Fe-Co	$13,7 \times 10^2$	$7,3 \times 10^{-4}$
3	Cu	$18,6 \times 10^2$	$5,4 \times 10^{-4}$
4	Pb	$91,5 \times 10^2$	$1,1 \times 10^{-4}$
5	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$34,2 \times 10^4$	$2,9 \times 10^{-6}$
6	Co	$39,1 \times 10^6$	$2,5 \times 10^{-8}$

Примітки:  $\rho_v$  – питомий опір, Ом·м;  $\gamma_v$  – питома електропровідність, Ом<sup>-1</sup>·м<sup>-1</sup>.

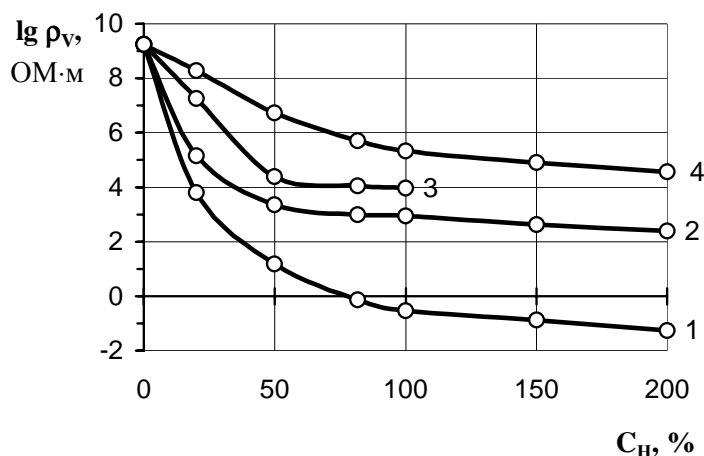
Електропровідність досліджуваних композиційних матеріалів залежить від форми частинок наповнювача. Так, графіт має розвинуту поверхню, активна питома поверхня його становить 2–3 м<sup>2</sup>/г. Частинки ж металеві мають гладку округлу форму. Під час полімеризаційного наповнення композиція заповнює вільний об'єм навколо частинок наповнювача. Металеві частинки стають розділені одна від одної плівкою зв'язного, яка зменшує кількість їх контактів. Тому для підвищення електропровідності необхідно вводити до складу композиції більше наповнювача. За рахунок рихлої та неправильної форми частинок графіту кількість контактів є високою і електропровідність не втрачається.

На рисунку наведено результати щодо 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 в 184 рази (з 29,5 до 0,16 Ом·м).

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 здатні набухати у воді і відзначаються високим водопоглинанням. Для досліджень були використані зразки гідрогелів однакової товщини з наповнювачами різної природи: графітом та кобальтом.

Ці зразки були гідратовані в дистильованій воді. Через певні проміжки часу визначали їх водовміст та електропровідність. Результати досліджень подано в табл. 2.

Як показують результати, гідрогелі з наповнювачами різної природи мають різний характер зміни електропровідності при набуханні. У випадку неметалевого наповнювача (графіт) у разі збільшення водовмісту питомий опір за першу годину набухання 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  $\text{FeSO}_4$ , провідність гідрогелю дещо зростає.



Залежність питомого опору  $\rho_v$  гідрогелів від вмісту наповнювача  $C_H$ .  
ГЕМА : ПВП = 70 : 30 мас. ч.,  $[FeSO_4] = 0,05 \%$ ,  $T = 293 \text{ K}$ . Наповнювач:  
1 – графіт; 2 – Si; 3 – Pb; 4 – Co

Таблиця 2

Залежність питомого опору наповнених гідрогелів від вмісту вологи  
(ГЕМА : ПВП = 70:30 мас. ч.,  $[FeSO_4] = 0,05 \%$ ;  $T = 293 \text{ K}$ )  
Вміст наповнювача – 50 % від маси композиції

№ з/п	Тривалість гідратації, год	Наповнювач					
		графіт			кобальт		
		W, %	$\rho_v$ , Ом·м	$\gamma_v \times 10^3$ , Ом <sup>-1</sup> ·м <sup>-1</sup>	W, %	$\rho_v$ , Ом·м	$\gamma_v \times 10^3$ , Ом <sup>-1</sup> ·м <sup>-1</sup>
1	0	0	29,5	33,9	0	$39,1 \times 10^6$	$2,5 \times 10^{-5}$
2	1	8,6	1048,7	0,95	10,8	$10,9 \times 10^4$	$9,1 \times 10^{-3}$
3	3	14,1	927,3	11,1	18,6	1003,6	1,0
4	9	22,5	699,9	1,4	29,6	282,8	3,5
5	24	35,3	165,7	6,0	42,4	152,8	6,6

Для композитів, наповнених порошком кобальту, питомий опір значно зменшується вже у перші години набрякання і через 24 год  $\rho_v$  є у  $2,5 \times 10^5$  разів меншим, порівняно із сухим матеріалом.

**Висновки.** Отже, в результаті проведеної роботи встановлено можливість одержання електропровідних наповнених полімерних гідрогелів на основі кополімерів гідроксіетилметакрилату з полівінілпіролідом, досліджено вплив природи та кількості наповнювача на електропровідні характеристики композитів. Встановлено, що композиції, які містять неметалевий наповнювач графіт, характеризуються значно вищою електропровідністю, ніж металонаповнені гідрогелі у співрозмірних концентраціях.

1. Гуль В. Е., Шенфиль Л. З. Электропроводящие полимерные композиции. – М.: Химия, 1984. – 240 с. 2. Суберляк О.В., Скорохода В.Й., Гриценко О.М. Наукові аспекти розроблення технології синтезу гідрофільних кополімерів ПВП // Вопросы химии и хим. технологии. – 2000. – № 1. – С. 236–238. 3. Гриценко О.М., Гавло І.І., Скорохода В.Й., Суберляк О.В. Дослідження полімеризації ПВП-(мет)акрилатних композицій, ініційованої  $Fe^{n+}$  // Вісн. Нац. ун-ту “Львівська політехніка”. – 2001. – № 426. – С. 68–70. 4. Гриценко О.М., Орлова А.М., Скорохода В.Й. Дослідження експлуатаційних властивостей наповнених гідрогелевих матеріалів // Вісн. Нац. ун-ту “Львівська політехніка”. – 2003. – № 488. – С. 300–303. 5. Луццейкин Г.А. Методы исследования электрических свойств полимеров. – М.: Химия, 1988. – 158 с.