

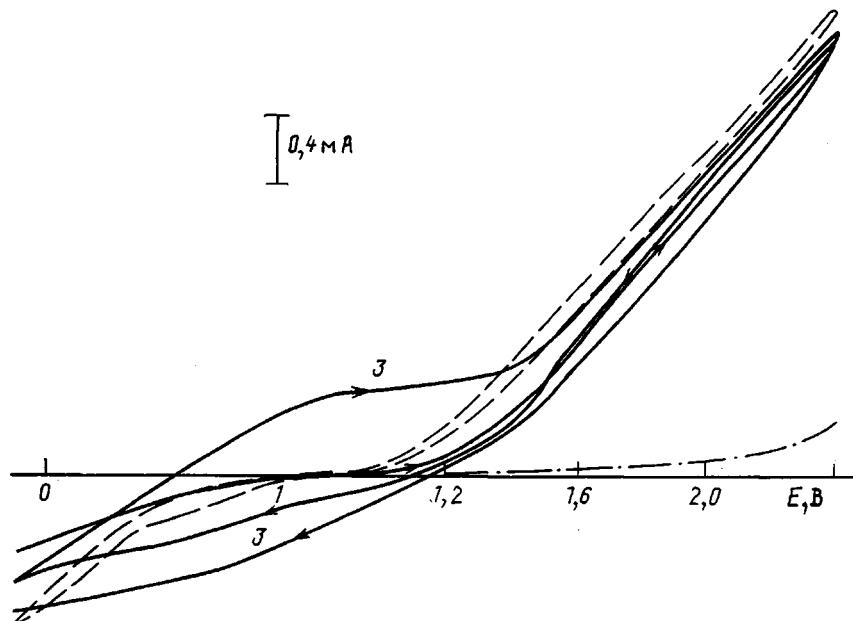
© 1991 г. Л. М. Гольденберг, И. Б. Назарова, О. Н. Ефимов,
О. С. Рощупкина, Р. Н. Любовская, А. Н. Титков

ЭЛЕКТРОСИНТЕЗ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ПОЛИ(*n*-ФЕНИЛЕНА) НА МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОДЛОЖКАХ

В системе $\text{CH}_2\text{Cl}_2 - \text{Bu}_4\text{NBF}_4$ – олеум анодным окислением бензола получены пленки поли(*n*-фенилена) на электродах из Pt, Ni, Ti, Al и нержавеющей стали. Проводимость пленок достигает 10^{-2} См/см. По данным ИК-спектроскопии, пленки содержат неразветвленные цепи поли(*n*-фенилена) с числом звеньев 20–75.

Химические методы синтеза поли(*n*-фенилена) (ППФ) позволяют получать жесткие порошки полимера, которые с трудом поддаются переработке спеканием при высокой температуре. Развитие методов электрохимической полимеризации (ЭП) позволило получить практически сплошные покрытия на электродах, которые могут быть в ряде случаев сняты с поверхности в виде свободной гибкой пленки. Оптимальные для этой цели электролиты, как правило, содержат четвертичную аммониевую соль и добавку кислоты Брэнстеда ($\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$) или Льюиса (AlCl_3 , $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)$) [1] в растворителе с низким донорным числом. Для увеличения длины полимерных цепей и связанного с этим повышения качества пленок (проводимость, гибкость, сплошность) Лаказ с сотр. [2] предложили проводить ЭП в жидком SO_2 при пониженных температурах.

Мы обнаружили, что сходные по свойствам пленки и покрытия можно получать при обычной температуре в электролите Bu_4NBF_4 – олеум – CH_2Cl_2 . Пленки получали электроокислением бензола (10 об. %) на электродах из различных металлов (Pt, Ni, Al, нержавеющая сталь) в растворе хлористого метилена, содержащем 0,05 моль/л Bu_4NBF_4 и добавку 60% олеума в количестве 0,02–0,04 г на 1 мл электролита.



Циклическая вольтамперограмма 0,05 м. раствора Bu_4NBF_4 в CH_2Cl_2 10 об.% бензола, 0,02 г/см³ 60% олеума, скорость развертки 10 мВ/с. Штриховая линия – без бензола, штрихпунктирная – без бензола и олеума, сплошные – циклы 1 и 3

Для электролиза использовали бездиафрагменную ячейку объемом 3 см³, вспомогательным электродом служил Pt, электродом сравнения — Ag/AgCl.

Окисление бензола происходит в области потенциалов 1,5—1,6 В в условиях разряда электролита (рисунок). В области потенциалов 0,5—0,9 В наблюдается рост тока, связанный с *p*-допированием (окисление до полимерного катион-радикала с одновременной интеркаляцией аниона BF₄⁻). Однако при ограничении конечного потенциала развертки до 1,1 В рост тока прекращается, что подтверждает необходимость поддержания более высокого анодного потенциала (>1,6 В) для окисления бензола и роста пленки. Олеум промотирует не только рост пленки, но также и ее *p*-допирование, так как в электролите, не содержащем бензол и олеум, окисление пленки происходит только при потенциалах 1,6—1,8 В.

Гибкие, гладкие, плотные пленки черного цвета могут быть получены электролизом при постоянном потенциале 2,4 В или при постоянном токе 2,5 мА/см². Поверхность пленки на электронной микрофотографии имеет полусферические выступы размером 0,5—3 мкм. Проводимость пленки равна 10⁻² См/см, и по данным ИК-спектроскопии она содержит неразветвленные цепи, длину которых в соответствии с работой [2] можно оценить в 20—70 звеньев (по частоте 690 см⁻¹) в зависимости от режима электролиза.

Пленки такого же качества могут быть получены на никеле и титане; на алюминии образуется пленка с теми же свойствами, полностью покрывающая электрод, на нержавеющей стали образуется не сплошное покрытие порошкообразного типа.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yamamoto K., Asada T., Niscide H., Tsuchida E. // Bull. Chem. Soc. Japan. 1988. V. 61. P. 1731.
2. Soubiran S., Aeiyach S., Aaron J. J., Delamar M., Lacaze P. C. // J. Electroanalyt. Chem. 1988. V. 251. P. 89.

Отделение Института химической
физики АН СССР

Поступила в редакцию
18.04.91

УДК 541.64:542.954

© 1991 г. Л. А. Лайус, Т. И. Жукова, Н. П. Кузнецов,

В. В. Кудрявцев, В. М. Светличный, Б. В. Симаков,
В. И. Островский, Н. М. Растиоргueva, Г. Н. Никифорова

ПОЛИИМИДЫ НА ОСНОВЕ ДИАНГИДРИДА 2,2-бис-(ДИКАРБОКСИФЕНИЛ)ГЕКСАФТОРПРОПАНА

Исследована серия полиимидных пленок, полученных на основе диангидрида 2,2-бис-(дикарбоксифенил)гексафторпропана и ароматических диаминов. Найдены оптимальные условия термообработки пленок, определены показатели механических, диэлектрических и ряда других свойств. Изучена кинетика изменения деформационно-прочностных характеристик пленок в условиях щелочного гидролиза. Показано, что полиимиды указанной структуры обладают повышенной гидролитической стойкостью по сравнению с промышленной полиимидной пленкой.

Среди полиимидов разного химического строения значительный интерес вызывают фторсодержащие полиимиды [1—5]. Этот интерес обусловлен тем, что наличие фтора в цепи придает полимерам особые качеств-