

УДК 541(64+13)

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА КОМПОЗИТА ПОЛИПИРРОЛА И ПОЛИИМИДА

© 1993 г. К. Л. Левин, В. Н. Згонник, В. И. Фролов

Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук

199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31

Поступила в редакцию 29.03.93 г.

Проводящий композит полипиррола и полииимида ПМ получен окислительной электрохимической полимеризацией пиррола в полииimidной матрице. В зависимости от преобладания аксиальной либо тангенциальной составляющей процесса роста зародышей пиррола рассмотрены разные типы композитных пленок, проводимость которых повышается в зависимости от количества содержания проводящего полимера. Устойчивость электрических свойств композита при хранении на воздухе и термостабильность выше, чем чистого полипиррола.

Интерес, проявляемый к проводящим полимерам, связан с возможностью их использования в аккумуляторах [1], электрохромных устройствах [2], солнечных батареях [3], газоселективных мембранах [4] и в некоторых других областях. Полипиррол отличается от остальных полимеров сравнительной простотой получения, достаточно высокой электропроводностью и хорошей стабильностью на воздухе. Наряду с этим у электро-полимеризованных пленок имеется существенный недостаток, ограничивающий область их применения, — низкая механическая прочность. Известно несколько путей улучшения механических характеристик полипиррола: выбор соответствующего допанта [5], подбор материала электрода [6], механическая ориентационная вытяжка пленок [7], сополимеризация пиррола с другими мономерами [8], электрополимеризация в присутствии латексов [9] и, что наиболее эффективно, электрополимеризация пиррола в полимерных матрицах, таких как поливинилхлорид [10] и поливинилалкоголь [11]. К последнему типу также относятся композиты с нитрильным каучуком [12], полифенилтерфталамидом [13], полиуретаном [14], N-винилкарбазолом [15]. Известно приготовление композиции с иономерной мембранным типа "нафион" [16].

Полииimid на основе пиromеллитового диангидрида и 4,4'-диаминодифенилоксида, известный как полииimid ПМ, обладает совокупностью хороших диэлектрических свойств, термостойкостью и радиационной стойкостью, химической и электрохимической стойкостью, поэтому его композит с полипирролом представляет несомненный интерес.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

28%-ный раствор полиамидокислоты в ДМФА наносили на электрод из нержавеющей стали и

высушивали при 60°C в течение 12 ч. Далее тонкую бесцветную пленку полиамидокислоты имидизовали химически погружением в раствор, содержащий равные части пиридина и уксусного ангидрида. В результате на электроде образовывалась тонкая оранжевая пленка полииимида, плотно соединенная с его поверхностью. Толщина пленок во всех случаях составляла около 30 мкм. Полученная таким образом пленка полииимида проницаема для мономера, растворителя и ионов электролита, что является необходимым условием для электрохимического осаждения в ней полипиррола.

Рабочий электрод диаметром 3 см, изготовленный из нержавеющей стали, служил дном электрохимической ячейки. В качестве корпуса ячейки использовали стакан из тефлона. В тефлоновой крышке плотно крепили противоэлектрод, который заменяли после каждого эксперимента, и серебряный псевдоэлектрод сравнения.

Электрохимический синтез проводили в контакте с раствором, содержащим по 0.1 моль/л пиррола и LiClO₄ в сухом перегнанном ацетонитриле. Таким образом, LiClO₄ служил фоновым электролитом и поставлял анионы допанта. Цель размыкали после гальваностатического прохождения заданного количества электричества при плотности тока, постоянной в интервале 0.125 - 0.5 мА/см² при напряжении 0.6 - 0.8 В относительно Ag. Пленку отделяли от электрода с помощью лезвия бритвы, промывали в ацетонитриле и сушили в вакууме при 25°C в течение 1 ч. Сопротивление пленки с двух сторон измеряли четырехзондовым методом. В дальнейшем нижней стороной композитной пленки будем называть сторону, в процессе электролиза обращенную к электроду.

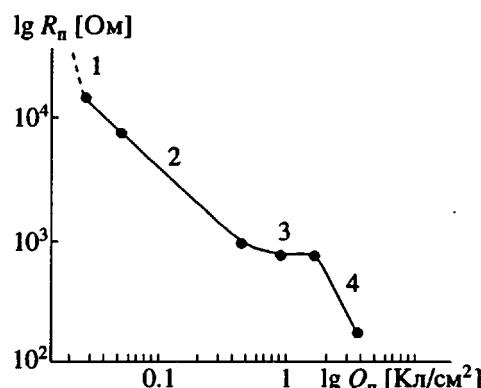


Рис. 1. Зависимость удельного поверхностного сопротивления R_n композитных пленок от прошедшего количества электричества Q_n . Цифры у кривой соответствуют номерам стадий электролиза.

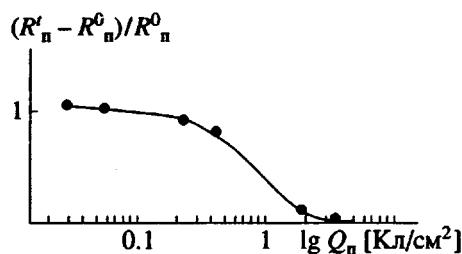


Рис. 2. Относительное изменение сопротивления композитных пленок через 30 дней после их получения в зависимости от прошедшего количества электричества. Измерено с нижней стороны.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Получены композитные пленки полипиррола в матрице полимида с минимальным удельным объемным сопротивлением 0.5 Ом см. Зависимость удельного поверхностного сопротивления

Таблица. Термическая стабильность сопротивления пленок после прогревания на воздухе при 100°C в течение 1 ч

| Тип пленки | R_n^0 , Ом | R'_n , Ом | R_n^0/R'_n |
|-----------------------------------|----------------|-------------------|--------------|
| | до прогревания | после прогревания | |
| Полипиррол | 26.7 | 115 | 4.30 |
| Композит, 0.02 Кл/см ² | 55200 | 67300 | 1.22 |
| Композит, 1.0 Кл/см ² | 482 | 576 | 1.20 |
| Композит, 4.0 Кл/см ² | 245 | 314 | 1.28 |

R_n от прошедшего количества электричества Q_n показана на рис. 1.

В процессе электролиза происходит электрохимический синтез полипиррола, додирование и осаждение его в матрице полимида. Четыре участка зависимости $\lg R_n - \lg Q_n$ соответствуют образованию композитов четырех типов и соответственно существованию четырех стадий электролиза.

1. $Q_n \leq 0.02$ Кл/см². Зародыши полипиррола, разбросанные в разных точках соприкосновения пленки с электродом, настолько малы, что не соприкасаются друг с другом. Пленка остается непроводящей с обеих сторон.

2. $0.02 \leq Q_n \leq 0.25$ Кл/см². Происходит преимущественный рост зародышей в направлении, тангенциальном к поверхности пленки, что приводит к их перекрыванию. Пленка становится проводящей с нижней стороны.

3. $0.25 \leq Q_n \leq 2.0$ Кл/см². Неизменность R_n с увеличением Q_n в данном интервале Q_n свидетельствует о преобладании нормального роста зародышей над тангенциальным. С верхней стороны пленка по-прежнему незлектропроводна.

4. $Q_n > 2.0$ Кл/см². Содержание полипиррола в композите достигает максимальной величины, определяемой главным образом пористостью полимида. Проводящий полимер прорастает сквозь полимидинную матрицу, верхняя сторона которой становится поверхностью вторичного электрода; эта сторона пленки становится проводящей.

Сопротивление всех пленок, хранившихся на воздухе, повторно измерено через 30 дней после их получения (рис. 2). Наибольшее повышение сопротивления заметно для второй стадии электролиза: оно того же порядка, что и для полипиррола вне композита [17]. Наибольшая стабильность электросопротивления наблюдается для пленок четвертого типа. Относительное возрастание сопротивления в этом случае составило не более 0.5% по сравнению со 105% для пленок второго типа. Такое различие обусловлено, по-видимому, потерей проводимости той частью слоя полипиррола, которая соприкасается с кислородом воздуха, и значительно более высокой стабильностью полипиррола внутри пленки.

Стабильность электрического сопротивления композитов оценивали измеряя R_n после нагревания на воздухе в течение 1 ч при 100°C (таблица). Видна их более высокая стабильность по сравнению с чистым полипирролом.

Полученный композит представляет несомненный интерес, поскольку он сочетает хорошие механические характеристики полимида, с одной стороны, и относительно высокую проводимость полипиррола и повышенную ее стабильность на воздухе, с другой стороны. Второй тип композита сочетает проводимость с прозрачнос-

тью; его получение электрохимическим способом значительно проще, чем химическим [14].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Panero S., Prosperi P., Bonino F., Scrosati B. // *Electrochim. acta*. 1987. V. 32. No. 7. P. 1107.
2. Diaz A.F., Kanazawa K.K. // *Extended Linear Chain Compounds*. 1983. V. 3. P. 417.
3. Li C., Song Z. // *Synth. Met.* 1991. V. 44. P. 159.
4. Zhong C., Doblhofer K.D., Weinberg G. // *Faraday Discuss. Chem. Soc.* 1989. V. 88. P. 307.
5. Diaz A.F., Hall B.S. // *IBM J. Res. Develop.* 1983. V. 27. P. 342.
6. Bloor D., Stevens J.C. // *Polymer*. 1988. V. 29. P. 1709.
7. Ogasawara M., Funahashi K., Demura T. // *Synth. Met.* 1986. V. 14. P. 61.
8. Nazzal A., Street G.B. // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1985. P. 375.
9. Jasne S.J., Chiklis C.K. // *Synth. Met.* 1985. V. 15. P. 175.
10. De Daoli M.A., Waltman R.J., Diaz A.F., Bargon J. // *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* 1985. V. 23. P. 1687.
11. Lindsey S.E., Street J.B. // *Synth. Met.* 1984. V. 10. P. 67.
12. Osaka T., Naori K. // *J. Electr. Soc.* 1989. V. 136. P. 1385.
13. Geiselman M.B., Reinolds J.R. // *Macromolecules*. 1990. V. 23. P. 3118.
14. Bi X., Pey Q. // *Synth. Met.* 1987. V. 22. P. 145.
15. Gueissler U., Hallensleben M.L., Toppare L. // *Synth. Met.* 1991. V. 40. P. 239.
16. Fan F.-R.F., Bard A.J. // *J. Electr. Soc.* 1986. V. 133. P. 310.
17. Bender K., Cogu E., Henneg I. // *Synth. Met.* 1987. V. 18. P. 85.

Electrochemical Preparation of Polypyrrole–Polyimide Composite and Its Properties

K. L. Levin, V. N. Zgonnik, and V. I. Frolov

*Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences,
Bol'shoi pr. 31, St. Petersburg, 199004 Russia*

Abstract – Current-conducting polypyrrole–polyimide composite was synthesized by oxidative electrochemical polymerization of pyrrole in a polyimide matrix. Depending on the prevalence of either an axial or tangential component of pyrrole nucleus growth, various types of composite films were studied; the electrical conductivity of those films increased with the content of the conducting polymer. The stability of the electrical properties of the composite kept in air, and also its thermal stability are higher than those of the pure polypyrrole.