

Высокомолекулярные соединения

Серия Б

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 1999, том 41, № 2, с. 363–367

УДК 541.64.537.3:543.422.4

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОЛУЧЕНИЕ ПРОВОДЯЩИХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СЛОЕВ СЕРЕБРА В ПОЛИИМИДНЫХ ПЛЕНКАХ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ, А ТАКЖЕ ИК-СПЕКТРОВ КОМПОЗИТОВ

© 1999 г. К. Л. Левин, В. И. Фролов, Ю. М. Боярчук, Т. И. Борисова

Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31

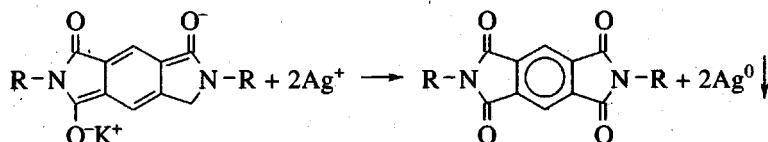
Поступила в редакцию 23.03.98 г.

Принята в печать 07.07.98 г.

В различных условиях электрохимического восстановления получены композиты металлического серебра в химически имидизованной полииimidной матрице – серебро в поверхностных порах и серебро в объеме полииimidной пленки. Зависимости электрического сопротивления от количества прошедшего в процессе электролиза электричества различны для двух типов композитов. Это связано с доминированием тангенциального роста зародышей металлического серебра в композитах первого типа и радиального роста зародышей в композитах второго типа. ИК-спектры пленок показывают, что в процессе электролиза композитов, содержащих серебро в объеме, имеет место дополнительная имидизация остаточной полiamидокислоты.

ПИ обладают хорошими электроизоляционными характеристиками, высокой термической стойкостью, радиационной и химической стойкостью, имеют высокие электроизоляционные показатели, характеризуются хорошими термомеханическими и пленкообразующими свойствами [1]. Обычно ПИ получают из растворимого полимера-предшественника – полiamидокислоты (ПАК) пу-

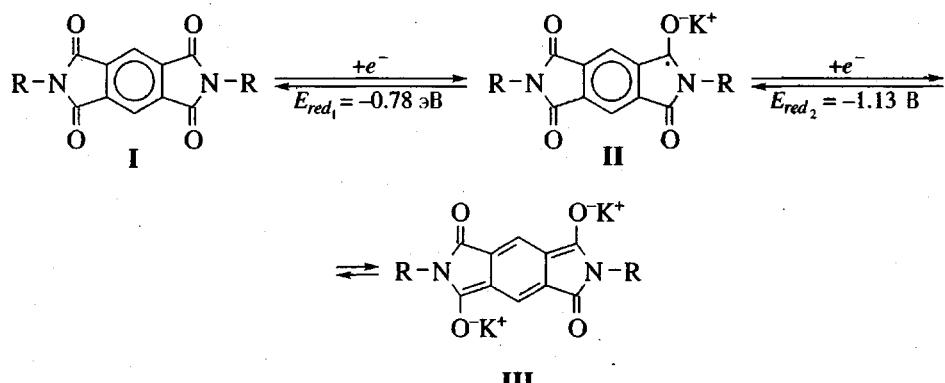
тем внутримолекулярной термической циклизации или воздействием химических дегидратирующих агентов. Упрощенная схема превращения предшественника, синтезированного из пиromеллитового диангидрида (ПМДА) и оксидаанилина (ОДА) в соответствующий ПИ (ПМ), представлена на схеме



Известно, что ароматические ПИ обладают электрохимической активностью. Пленки из ПИ, нанесенные на рабочий электрод электрохимической ячейки, при определенных услови-

ях способных обратимо акцептировать электроны с электрода с образованием стабильных анион-радикалов, а при повышенных отрицательных потенциалах – с образованием ста-

бильных дианионов [2–4]. Ниже приведена схема электрохимических равновесий в системе

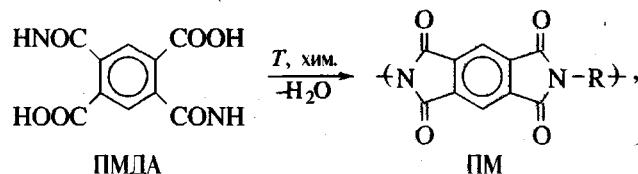


Необходимым условием протекания электрохимического процесса является проницаемость пленки для катионов и анионов. Поэтому обычно используют ПИ, полученный химической имидацией ПАК, так как он имеет более пористую структуру [3].

Анион-радикалы II и дианионы III могут быть использованы для восстановления ионов некоторых металлов (Ag^+ , Cu^{2+} , Au^+ и т.д.) до нуль-валентного состояния, которые осаждаются в зависимости от условий электролиза на поверхности или в объеме пленки ПИ в виде более или менее плотных металлических слоев. Схема электрохимической реакции восстановления ионов серебра в присутствии ПИ из раствора, содержащего

металлический электрод–ПИ-пленка–электролит

электроактивное вещество AgBF_4 , представлена ниже.



где $R = \text{—} \bigcirc \text{—O—} \bigcirc \text{—}$ (остаток диамина).

Оказалось возможным [2–4] получать ПИ-пленки с проводящим металлическим слоем на поверхности, в объеме, в виде более или менее четких металлических интерслоев и в виде дендритов (рис. 1).

Цель настоящей работы – получение проводящих композитов и исследование зависимости поверхностного сопротивления от количества пропущенного в процессе электролиза электричества, а также изучение свойств композитов ИК-спектроскопии.

Электрическое сопротивление измеряли стандартным четырехзондовым методом при постоянном токе. ИК-спектры отражения в области $4000\text{--}600\text{ cm}^{-1}$ были измерены на приборе “Perkin–Elmer 580” с использованием стандартных приставок. Значения коэффициента отражения определяли относительно алюминированного зеркала.

ПРИГОТОВЛЕНИЕ КОМПОЗИТОВ

Нанесение пленки на электрод

28%-ный раствор полиамидокислоты (ПАК–ПМ) в DMAA наносили на рабочий электрод (катод) из нержавеющей стали (площадь 7 cm^2). После испарения растворителя и высушивания DMAA

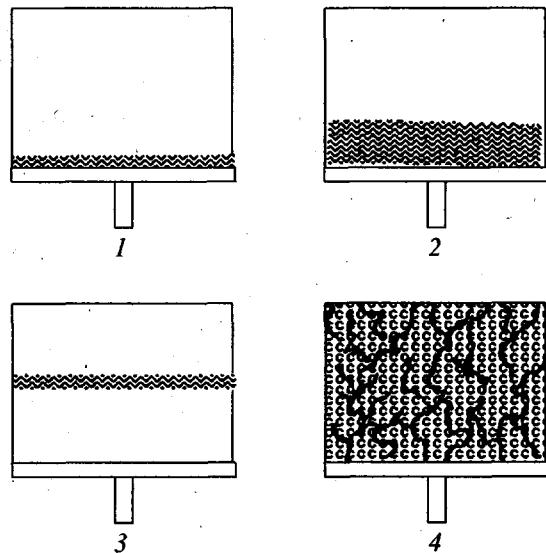


Рис. 1. Типы слоев серебра в ПИ-матрице: 1 – поверхностный слой, 2 – объемный слой, 3 – интерслой, 4 – дендриты.

при комнатной температуре в течение 1 суток на поверхности электрода образовывалась пленка ПАК, которую имидизовали при комнатной температуре, погружая на 2 ч в бензольный раствор пиридина и уксусного ангидрида в соотношении 1 : 1. Концентрация ангидрида и пиридина в растворе составляла 1 моль/л. В результате такой процедуры на поверхности электрода получали пленку ПМ толщиной ~10 мкм, имеющую высокую адгезию к его поверхности. После этого пластинку с нанесенной ПМ-пленкой помещали в электрохимическую ячейку, где эта система служила катодом. Схема ячейки представлена на рис. 2. В качестве анода использовали серебряную проволоку. Псевдоэлектродом сравнения также служила серебряная проволока (Ag^0), $E_{\text{Ag}}^0 = +0.307 \text{ В} + E_{\text{СКЭ}}$ (СКЭ – стандартный каломельный электрод). В дальнейшем все потенциалы указаны относительно Ag^0 .

Приготовление композита ПИ – поверхностный слой серебра

Электрохимическую ячейку заполняли перегнанным ацетонитрилом, содержащим 0.01 моль/л AgBF_4 . Соль серебра служила источником ионов Ag^+ и одновременно обеспечивала достаточно высокую электропроводность раствора, т.е. выступала в роли фонового электролита.

Электролиз вели в потенциостатическом режиме до пропускания заданного количества электричества Q на единицу площади катода: от 0.1 до 2 Кл/см² при катодном потенциале, не превышающем 0.6 В относительно псевдоэлектрода сравнения. Это напряжение меньше, чем напряжение катодного восстановления ПМ – 0.78 и 1.12 В относительно СКЭ. В этих опытах ПМ не проявляет электрохимической активности. В процессе электролиза происходила диффузия ионов серебра из раствора в ПМ-пленку и восстановление их до металлического серебра в прилегающем к электроду приповерхностном слое ПМ. После прохождения заданного количества электричества образец снимали с поверхности электрода, отмывали в ацетонитриле от остатков раствора и высушивали на воздухе. Независимо от количества осажденного серебра слои серебра сохраняли блеск без потемнения через год после их получения и хранения на воздухе.

Приготовление композита “серебро в объеме ПИ”

ПИ-пленку на электроде получали описанным выше способом. Электрохимическую ячейку заполняли раствором, содержащим 0.01 моль/л

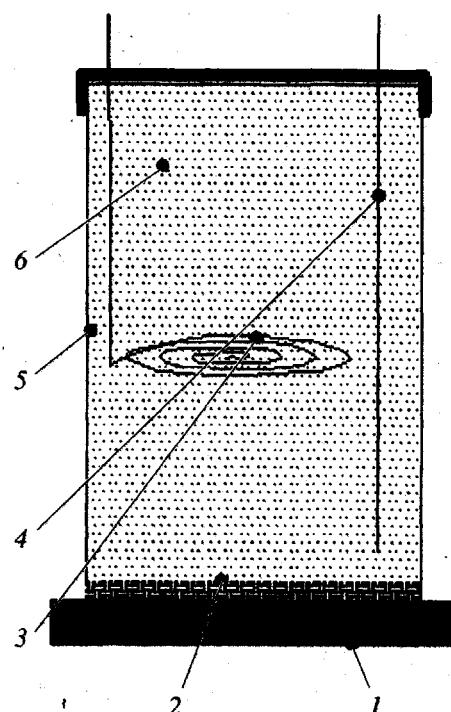


Рис. 2. Схема электрохимической ячейки: 1 – рабочий электрод (катод), 2 – пленка ПИ, 3 – противоэлектрод, 4 – электрод сравнения, 5 – корпус, 6 – электролит.

AgBF_4 и 0.1 моль/л KPF_6 в ацетонитриле. KPF_6 обеспечивал высокую электропроводность раствора и поставлял противоионы K^+ для восстановленного ПИ. При напряжении –2.0 В плотность тока составляла 5 мА/см². Это напряжение достаточно для восстановления ПИ. Через пленку толщиной 10 мкм пропускали количество электричества от 0.8 до 2.0 Кл/см², что эквивалентно восстановлению 0.1–0.2 г/см² чистого серебра. В процессе электролиза пленка приобретала черный цвет. После пропускания заданного количества электричества пленку отделяли от электрода.

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ СЛОЕВ СЕРЕБРА

Удельное поверхностное сопротивление композитов “серебро на поверхности”, составляло от 300 до 0.5 Ом/см. Толщина слоев, косвенно оцененная исходя из количества серебра, приходящегося на единицу поверхности пленки при условии, что плотность слоя пропорциональна количеству чистого металла, составляет 0.01–0.1 мкм, а удельная объемная электропроводность слоев σ – соответственно 10^1 – $10^3 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$. Эта величина на четыре–два порядка меньше электропроводности чистого серебра ($6.8 \times 10^5 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$). Количество содержащегося в них металла крайне мало – 10^{-5} – 10^{-3} г/см^2 .

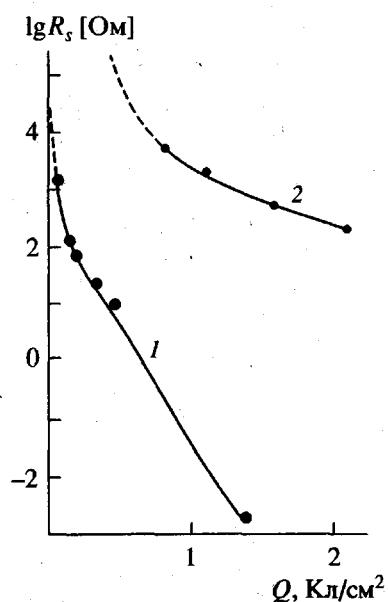


Рис. 3. Зависимость логарифма электрического сопротивления $\lg R_s$ слоев серебра от прошедшего через пленку количества электричества Q : 1 – поверхностный слой, 2 – объемный слой.

Зависимость поверхностного сопротивления $R_s(Q)$ для двух типов композитов показан на рис. 3. Поведение $\lg R_s(Q)$ для композитов двух типов различно. Спад $\lg R_s(Q)$ для приповерхностных

слоев серебра больше, чем в случае композитов с объемным заполнением, что свидетельствует о различном характере расположения частиц серебра. В композитах, содержащих серебро на поверхности, с повышением Q происходит увеличение плотности только приэлектродного слоя металлического серебра и преобладание роста объема и числа частиц в тангенциальном направлении. Более медленное уменьшение $\lg R_s(Q)$ при объемном заполнении композитов соответствует доминирующему росту слоя в радиальном направлении, т.е. увеличению толщины слоя и соответственно более медленному уменьшению R_s .

При пропускании менее 2.0 Кл/см² высокую электропроводность композита с объемным распределением серебра можно было зарегистрировать только с прилегавшей к катоду стороны ПМ-пленок. При указанных Q удельная электропроводность σ составляла $2 \times 10^{-4}–5 \times 10^{-3}$ Ом⁻¹см⁻¹. При $Q \geq 2.0$ Кл/см² объемный характер заполнения пленки серебром однозначно подтверждался наличием электропроводности с двух сторон пленки.

Объемный характер заполнения ПИ-матрицы серебром в случае композитов типа “серебро в объеме ПИ” имеет место вследствие восстановления ПИ в процессе электролиза и реакции обмена электроном ПИ с ионом металла в соответствии с приведенной выше схемой.

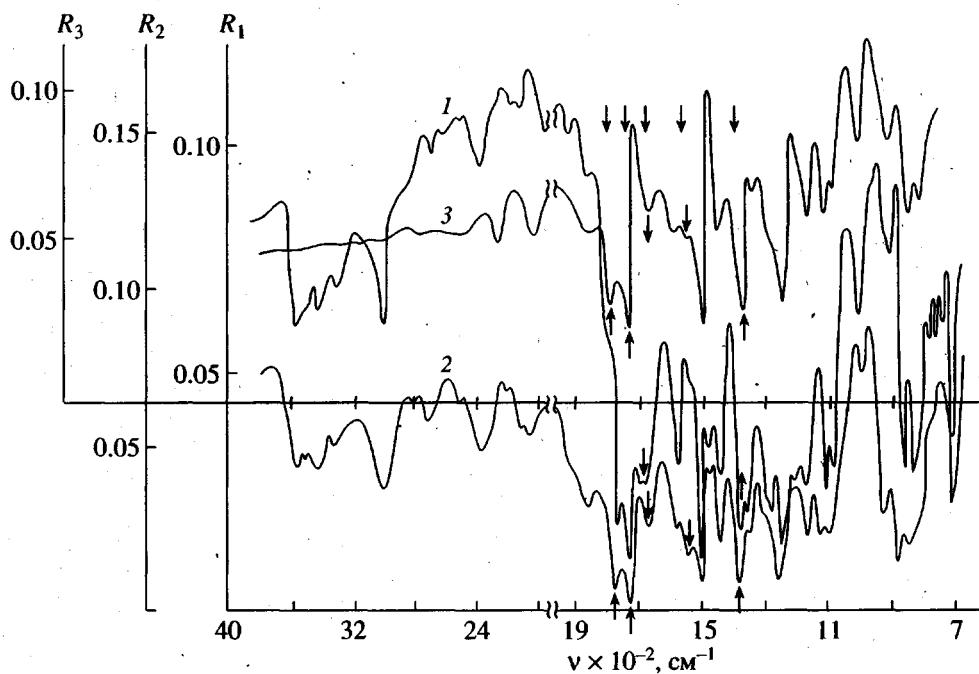


Рис. 4. ИК-спектры отражения “непроводящих” (т.е. обращенных в процессе электролиза в сторону раствора электролита) поверхностей пленок ПИ (1), ПИ с поверхностью слоем серебра (2) и ПИ с серебром в объеме (3).

ИССЛЕДОВАНИЕ ИК-СПЕКТРОВ

Спектры отражения

На рис. 4 представлены спектры отражения "непроводящих" (т.е. обращенных в процессе электролиза в сторону раствора электролита) поверхностей пленок ПИ (спектр 1), ПИ с поверхностным слоем серебра (спектр 2) и ПИ с серебром в объеме (спектр 3). Поглощение в области спектра выше 2400 см⁻¹ характерно для колебаний групп NH, OH амида и водородной связи [5]. Сравнение указывает на неполную имидизацию образцов 1 и 2 и наличие доимидизации в результате электролиза при получении "ПИ с серебром в объеме" (спектр 3).

При изучении процесса химической имидизации поли(4,4-оксидифенилен)пиromеллитамиокислоты в смеси уксусного ангидрида в бензоле [6] в ИК-спектрах продуктов в частности наблюдали уменьшение поглощения полос 3280, 1660 и 1535 см⁻¹ (характеристические полосы амидокислотных звеньев); появление и рост полос поглощения 1780 (в дублете с 1720), 1380 и 725 см⁻¹ (отвечающих имидному циклу).

Именно такие изменения происходят в исследуемой нами системе (рис. 4) при переходе от химически имидизованной пленки ПАК, представляющей сополимер ПИ с остаточной ПАК, к пленке, подвергнутой электролизу при получении проводящего композита ПИ-серебро в объеме (рис. 3). Это подтверждает дополнительную имидизацию остаточной ПАК в результате электролиза.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бессонов М.И., Котон М.М., Кудрявцев В.В., Лайус А.А. Полимида — класс термостойких полимеров. Л.: Наука, 1983.
2. Haushalter R.S., Krause J. // Thin Solid Films. 1983. V. 102. P. 161.
3. Mazur S., Reich S. // J. Phys. Chem. 1986. V. 90. № 7. P. 1607.
4. Reich S., Mazur S., Avakian P. // J. Appl. Phys. 1987. V. 62. P. 1.
5. Беллами Л. Инфракрасные спектры сопряженных молекул. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. С. 16.
6. Котон М.М., Мелешко Т.К., Кудрявцев В.В., Нечаев П.П., Камзолкина Е.В., Богорад Н.Н. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 4. С. 715.

Electrochemical Preparation of Conductive Metallic Silver Layers in Polyimide Films and Investigation of Electric Conductivity and IR Spectra of Composites

K. L. Levin, V. I. Frolov, **Yu. M. Boyarchuk**, and T. I. Borisova

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

Abstract—The composites containing metallic silver in a chemically imidized polyimide matrix—(with silver either in the surface pores or in the volume of a polyimide film) were obtained by electrochemical reduction under various conditions. The curves of electric conductivity versus the electric charge passed through the electrochemical cell during the process of electrolysis are different for the two types of composites. This is explained by dominating tangential growth of the metallic silver nuclei in the first type of composites and the radial growth of these nuclei in composites of the second type. The IR spectra of the films show that additional imidization of residual polyamic acid takes place during electrolysis of the composites containing metallic silver in the volume.