

Высокомолекулярные соединения

Серия А

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2000, том 42, № 1, с. 5–9

СИНТЕЗ
И ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

УДК 541.64:537.3

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩЕЙ ПЛЕНКИ ПОЛИПИРРОЛ-ПОЛИФЕНИЛЕНОКСИД¹

© 2000 г. Г. А. Погоцкая, С. В. Гладченко, Ю. Н. Сазанов,
Д. В. Андреева, Г. К. Ельяшевич

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

Поступила в редакцию 19.01.99 г.

Принята в печать 15.06.99 г.

Электропроводящая пленка полипиррол-полифениленоксид получена в результате модификации полифениленоксида через серию последовательных химических превращений, включающих сульфирование полифениленоксида, его активацию и полимеризацию пиррола. Продукты модификации охарактеризованы методами термического анализа. Изучено изменение электрических свойств полифениленоксида в процессе его химических превращений и установлено, что конечный продукт в додированном состоянии является сильно проводящей системой. Непрерывность покрытия электропроводящей пленкой полимерных изделий доказана методом диффузии газов.

ВВЕДЕНИЕ

Электропроводящие полимеры стали объектом исследования с 1977 г. после открытия электропроводности додированного полиациетилена [1]. В последние годы достигнут значительный прогресс в исследовании их электрических, оптических и электрохимических свойств. Среди электропроводящих полимеров полипиррол особенно перспективен для практического использования благодаря высокой стабильности и простоте получения [2, 3].

Полипиррол можно синтезировать окислительной химической или электрохимической полимеризацией пиррола. Исследование свойств полипиррола затруднено по ряду причин, среди которых отсутствие растворимости и набухаемости в органических растворителях, а также непостоянство химического состава в зависимости от условий синтеза [4]. Разнообразие структуры, обусловленное типом присоединения (α - β или β - β), отражается на гибкости цепи и распределении заряда [5]. Существенный недостаток, затрудняющий эксплуатацию полипиррола (как и всех электропроводящих полимеров) – низкая механическая

прочность, плохая перерабатываемость и отсутствие способности к пленкообразованию.

Для придания нужных механических свойств получают композиты электропроводящих полимеров с другими полимерами путем их смешения или диспергирования на поверхности частиц с последующим прессованием [6]. Распространенным способом является нанесение полипиррола из дисперсии на поверхность микропористых пленок [7, 8]. В нашей лаборатории полипиррол наносили на поверхность полиэтиленовой микропористой пленки методом окислительной полимеризации [9].

Весьма перспективной представлялась модификация полипирролом поли(2,6-диметил-1,4-фениленоксида) (ПФО), который известен как конструкционный материал с высокими механическими свойствами. Цель настоящей работы – формирование и исследование свойств электропроводящих пленок полипиррол – ПФО.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

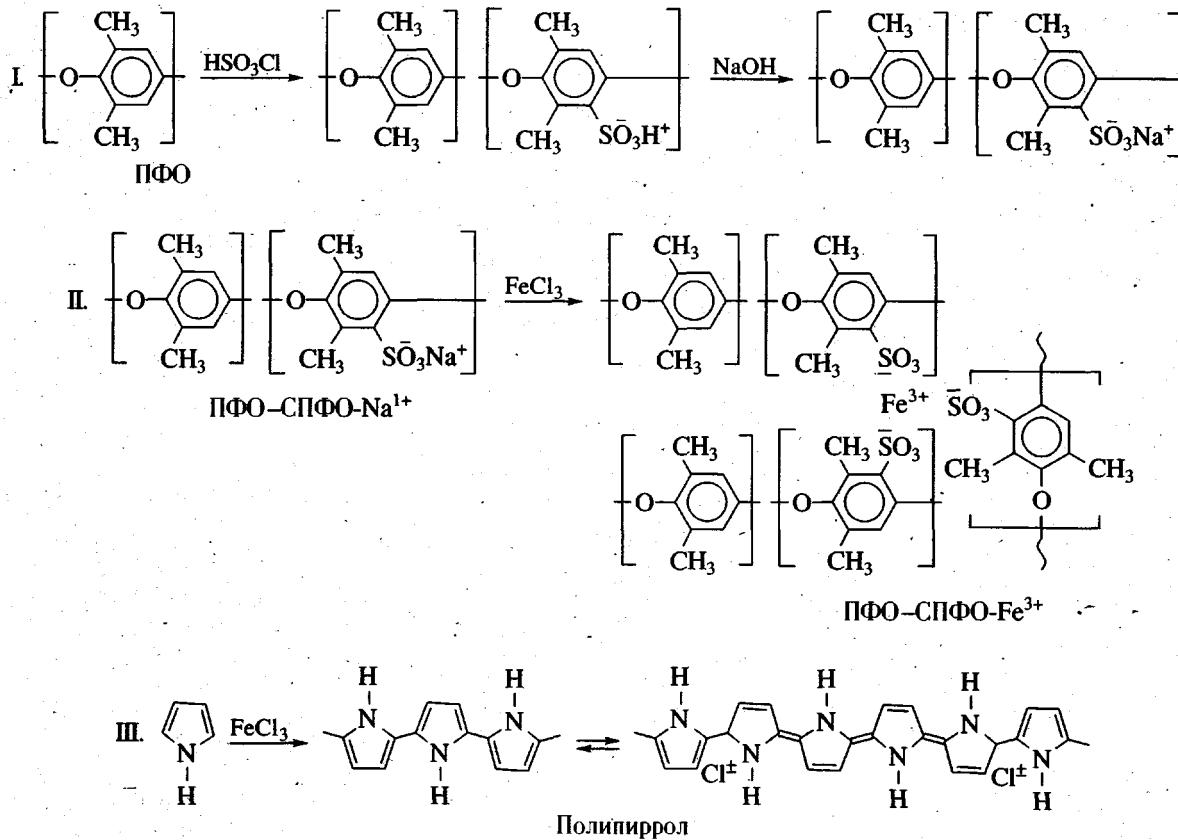
Пиррол ("Merck") перегоняли и хранили в ходильнике.

Использовали ПФО с $M = 1.7 \times 10^5$, полученный в промышленных условиях (г. Брно, Чешская Республика).

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 98-03-33384а).

Процесс модификации ПФО полипирролом до системы ПФО-СПФО-полипиррол представлен на схеме и состоит из следующих ста-

дий: получение сульфирированного ПФО (СПФО), его активация и полимеризация пиррола



Сульфирование проводили при взаимодействии ПФО с хлорсульфоновой кислотой, как описано в работе [10]. Выделенный продукт содержал до ~65% СПФО, его использовали для приготовления пленок ПФО-СПФО- Na^+ и композиционных мембран ПФО-СПФО- Na^+ /ПФО по методике [10]. Активацию проводили путем обработки 1 М водным раствором хлорного железа пленок или композиционных мембран со стороны слоя ПФО-СПФО- Na^+ при комнатной температуре в течение времени, достаточного для достижения равновесного состояния (10–12 ч).

Полимеризацию пиррола осуществляли в эксикаторе, где в верхнюю часть помещали образцы, а на дне находился свежеперегнанный пиррол. Эксикатор дегазировали с помощью вакуумного насоса для удаления воздуха и повышения упругости паров пиррола в реакционном объеме. Образцы вынимали из эксикатора через определенное время. Химический состав рассчитывали по данным элементного анализа.

Для измерения электропроводности и газопроницаемости использовали образцы, выдержанные в парах пиррола 3 суток и имеющие состав ~10% полипиррола, 56 ПФО и 34% СПФО.

Процесс допирования образцов ПФО-СПФО-полипиррол осуществляли обработкой 4 М раствором соляной кислоты в течение 1 суток.

Термический анализ образцов проводили на дивергографе серии С (МОМ, Будапешт) в керамических тиглях. Навеска 50 мг, в самогенерируемой атмосфере и скорости нагревания 10 град/мин.

Электрические параметры (электропроводности, емкости) образцов определяли в плоскопараллельной ячейке с заземленным охранным кольцом. Для измерений использовали следующие установки: терраометр Е-6-13А для образцов с $\sigma < 10^{-10}$ ($\Omega \text{ см}$) $^{-1}$; мост переменного тока ИППМ-1 внешнего электрического поля при частотах 50 кГц – 2.1 МГц для образцов с $\sigma > 10^{-10}$ ($\Omega \text{ см}$) $^{-1}$; измеритель L , C , R цифровой Е-7-8 для измерений емкости. При $\sigma > 10^{-4}$ ($\Omega \text{ см}$) $^{-1}$ применяли четы-

рехзондовый метод ван-дер-Паува на постоянном токе при плотности тока ~ 1 мА.

Газоразделительные свойства (проницаемость P_i и селективность $\alpha = P_{O_2}/P_{N_2}$) – определяли на хроматографической установке, пропуская поток воздуха через образец, расположенный в ячейке диффузационного типа, при температуре 30°C и перепаде парциальных давлений исследуемых газов 1 атм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез электропроводящей пленки ПФО–полипиррол путем окислительной полимеризации пиррола *in situ* в полимерной матрице ПФО оказался невозможным из-за резкого ухудшения механических свойств матрицы после обработки хлорным железом и полимеризации пиррола. В связи с этим модификацию ПФО полипирролом проводили через серию последовательных реакций, представленных на схеме.

Первоначальный процесс сульфирования ПФО под действием хлорсульфоновой кислоты изложен в нашей предыдущей работе [10]. Дальнейшие химические превращения сопряжены с потерей растворимости полимера в органических растворителях, поэтому их проводят на готовых образцах ПФО–СПФО–Na⁺ (пленки, мембранны и другие изделия).

На второй стадии под воздействием хлорного железа происходит активация сульфирированного полимера за счет сорбции ионов Fe³⁺ в объеме пленки. Одновременно протекает очень важный для обеспечения механических свойств пленки процесс замены противоионов Na⁺ на Fe³⁺ в полимерных цепях, который сопровождается сшивкой макромолекул.

На третьей стадии осуществляется полимеризация пиррола *in situ* в пленке ПФО–СПФО. Активными центрами полимеризации пиррола являются преимущественно свободно сорбированные ионы Fe³⁺, и в результате образуется аддукт полипиррола, в основном, равномерно распределенный в объеме ПФО–СПФО. Процесс привитой сополимеризации пиррола на макромолекулах ПФО–СПФО–Fe³⁺ стерически затруднен, и образование сополимера спектральными методами (ЯМР- и ИК-спектроскопия) не установлено в силу специфической сложности системы.

Полимеризация пиррола протекает достаточно медленно, и максимальное содержание (8–10% полипиррола в матрице ПФО–СПФО) достигается через 3–4 дня.

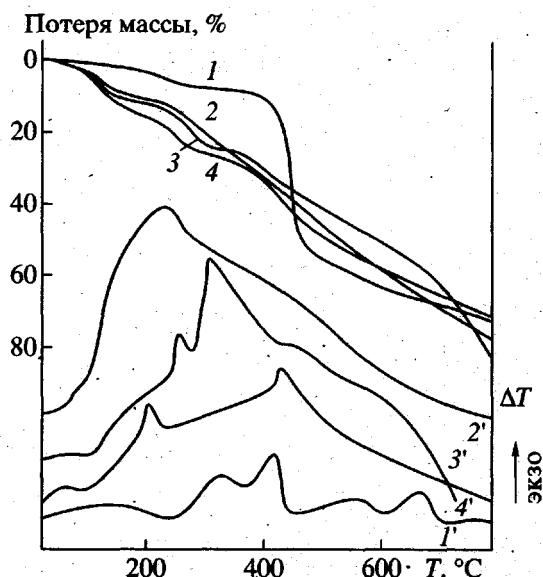


Рис. 1. Кривые ТГА (1–4) и ДТА (1'–4'). 1, 1' – ПФО, 2, 2' – полипиррол, 3, 3' – ПФО–СПФО–Na⁺, 4, 4' – ПФО–СПФО–полипиррол.

ТГА-кривая ПФО (рис. 1, кривая 1) имеет вид, характерный для термостойких полимеров. При нагревании до 435°C ПФО теряет ~14% своей массы, причем в области 270–430°C наблюдается четкое плато термостойкости, где почти не происходит газовыделения. До 270°C потеря массы, как правило, обусловлена удалением остатков низкомолекулярных продуктов (примесей). После 435°C происходит достаточно бурное выделение летучих продуктов термоокислительной деструкции ПФО со значительным тепловыделением, заметным на кривой ДТА (рис. 1, кривая 1') максимумом при 440°C. После ~50%-ной потери массы за счет выделения окислов ароматических осколков деструкции цепи ПФО преобладает реакция термического структурирования, протекающая с незначительным газовыделением до 800°C, когда сохраняется еще ~35% карбонизованного остатка.

Термодеструкция полипиррола (рис. 1, кривая 2) характеризуется вялотекущими процессами разрушения полимерной цепи, начало которых наблюдается уже при температуре ниже 100°C, и в виде двухступенчатой реакции продолжается до 250°C, когда полимер теряет около 10–12% своей массы. Затем после максимума тепловыделения при 232°C (рис. 1, кривая 2') происходит медленная деструкция до 400°C с почти равномерной скоростью газовыделения, характерного для реакций карбонизации некоторых гетероциклических соединений.

Электрические свойства ПФО и его производных

Полимер	σ , ($\Omega \text{ см}$) $^{-1}$	ϵ'
ПФО	10^{-16}	3
ПФО-СПФО- Na^+	10^{-6}	10.5
ПФО-СПФО- Fe^{3+}	10^{-10}	11.5
ПФО-СПФО-полипиррол	10^{-7}	8.5
ПФО-СПФО-полипиррол- Cl^-	10^{-2}	—

Сравнение ТГА-кривых ПФО (кривая 1) и ПФО-СПФО (кривая 3) демонстрирует значительное влияние сульфогрупп на параметры термостойкости полимера и кинетику его термодеструкции. Так, потеря массы сульфированного полимера начинается при низких температурах и составляет ~10% при 150°C, затем скорость деструкции несколько понижается. В интервале 250–315°C происходит ускорение деструкции с потерей массы до 12–14%, что, вероятно, связано с выделением SO_2 и с катализитическим влиянием сульфогрупп на деструкцию полимерной цепи (эффект кислого термогидролиза). При этом на кривой ДТА (рис. 1, кривая 3') наблюдается максимальное тепловыделение с экзотермическим пиком при 309°C. Эта температура соответствует выходу SO_2 , что было установлено нами методом масс-спектрометрии в работе [10]. На кривой ТГА от 320 до 360°C появляется плато термостойкости, а затем происходит постепенная карбонизация продукта.

По механизму химических реакций термодеструкции модифицированный полипирролом конечный продукт ПФО-СПФО-полипиррол существенно отличается от ПФО-СПФО. На кривой ДТА (рис. 1, кривая 4') отсутствует экзотермический пик при 309°C, характеризующий выделение SO_2 , хотя по данным элементного анализа сера в сополимере присутствует. Отсутствие выделения SO_2 позволяет предположить активное участие серы в реакции термического структурирования, которая протекает с образованием мостиковых связей типа $-\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_2-$, $=\text{N}-\text{S}-\text{N}=$ или $=\text{N}-\text{S}-\text{S}-\text{N}=$.

В таблице представлены данные по удельной электропроводности σ и диэлектрической проницаемости ϵ' исследуемых полимеров. ПФО является типичным слабополярным диэлектриком с соответствующими значениями σ и ϵ' . Электропроводность обусловлена преимущественно ионными примесями.

В сульфированных полимерах реализуется ионный тип проводимости, при этом электропро-

водность на несколько порядков выше, поскольку определяется суммой двух вкладов: примесной проводимостью несвязанных ионов металлов и сульфогрупп, а также вкладом от перескоков ассоциированных противоионов. Повышение ϵ' связано с вкладом тепловой ионной поляризации. Уменьшение σ в ПФО-СПФО- Fe^{3+} по сравнению с ПФО-СПФО- Na^+ связано главным образом с уменьшением подвижности противоиона Fe^{3+} .

Введение полипиррола в полимерную матрицы ПФО-СПФО несколько уменьшает долю сульфогрупп и ограничивает подвижность ионов. С этим можно связать некоторое уменьшение σ в системе ПФО-СПФО-полипиррол по сравнению с ПФО-СПФО- Na^+ . Существует мнение, что допированные анионами полимеры с сопряженными связями (например, полипиррол) являются проводниками p -типа с электронной проводимостью, в которых переносчиками служат положительные заряды (поллероны) основной полимерной цепи [11]. Допированный ПФО-СПФО-полипиррол- Cl^- – сильно-проводящая система. Электропроводность увеличивается до $\sigma = 10^{-2}$ ($\Omega \text{ см}$) $^{-1}$.

Электропроводящий материал на основе полипиррола и ПФО сохраняет плохую растворимость, присущую всем проводящим полимерам. Однако из этого полимера благодаря твердофазному способу его синтеза, удалось приготовить непрерывное пленочное покрытие на микропристой пленке из ПФО; таким образом была получена композиционная мембрана с тонким поверхностным слоем из аддукта ПФО-СПФО-полипиррол.

На рис. 2 представлены результаты исследования газопроницаемости и селективного разделения воздуха на кислород и азот с помощью композиционных мембран с поверхностными слоями из продуктов всех стадий модификации ПФО: сульфирования (ПФО-СПФО- Na^+), активации (ПФО-СПФО- Fe^{3+}) и полимеризации пиррола (ПФО-СПФО-полипиррол). Следует отметить совпадение данных по газопроницаемости и селективности для мембран, полученных как индивидуально, так и при последовательной обработке одной и той же мембранны с промежуточными измерениями ее газоразделительных свойств. Мембрана ПФО-СПФО-полипиррол/ПФО является наиболее проницаемой и наименее селективной. Особого внимания заслуживает тот факт, что в процессе твердофазного получения композиционная мембрана сохраняет селективные свойства, что свидетельствует об относительной бездефектности поверхностного слоя.

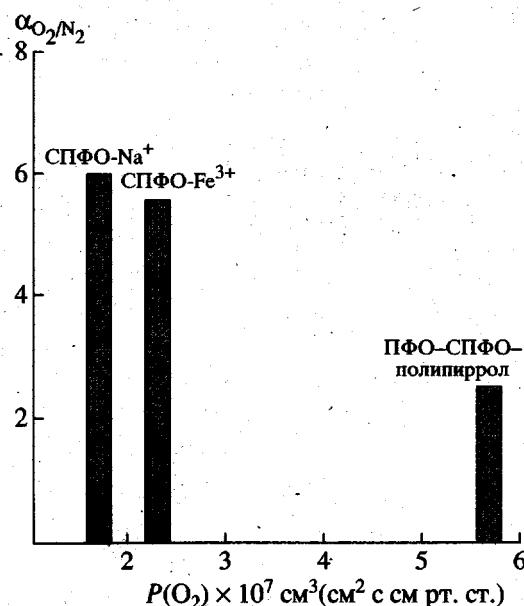


Рис. 2. Зависимость фактора разделения смеси кислород–азот от газопроницаемости композиционных мембран, приготовленных на микропористой подложке ПФО, с поверхностными слоями ПФО–СПФО– Na^+ , ПФО–СПФО– Fe^{3+} и ПФО–СПФО–полипиррол.

В результате проведенных исследований установлено, что методом полимеризации пиррола *in situ* в полимерной матрице сульфированного полифениленоксида может быть получен электропроводящий материал. Твердофазный способ формирования позволяет создавать из него не-

прерывное пленочное покрытие на полимерных изделиях. Доказательством последнего утверждения является композиционная мембрана, обладающая газоразделительными свойствами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Shirakawa H., Louis E.J., MacDermid A.G., Chiang C.K., Heeger A.J. // J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1977. № 6. P. 578.
- Diaz A.F., Kanazawa K.K., Gardini G.P. // J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1979. № 7. P. 653.
- Khulbe K.C., Mann M.S. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1982. V. 20. № 4. P. 1089.
- Asavapiriyant S., Chandler G.K., Gunawardena G.A., Pletcher D. // J. Electroanal. Chem. 1984. V. 177. № 2. P. 229.
- Street G.B., Clarke T.C., Kroombi M., Lee V., Pfluger P., Scott J.C., Weiser G. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1982. V. 83. № 2. P. 253.
- Ouyang A.M., Chan C.M. // Polym. Eng. Sci. 1996. V. 36. № 21. P. 2676.
- Sata T. // J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1993. № 14. P. 1122.
- Yang J., Hou J., Zhu W., Xu M., Wan M. // Synth. Met. 1996. V. 80. № 3. P. 283.
- Розова Е.Ю., Полоцкая Г.А., Козлов А.Г., Ельяшевич Г.К., Благо М., Кудела В. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 6. С. 914.
- Полоцкая Г.А., Агранова С.А., Антонова Т.А., Ельяшевич Г.К. // Журн. прикл. химии. 1997. Т. 70. № 8. С. 1371.
- Kanazawa K.K., Diaz A.F., Gill W.D., Grant P.M., Street G.B. // Synth. Met. 1980. V. 1. № 3. P. 329.

Synthesis and Properties of a Poly(pyrrole)–Poly(phenylene oxide) Electroconducting Film

G. A. Polotskaya, S. V. Gladchenko, Yu. N. Sazanov, D. V. Andreeva, and G. K. El'yashevich

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

Abstract—The poly(pyrrole)–poly(phenylene oxide) electroconducting film was obtained by modification of poly(phenylene oxide) via a series of successive chemical transformations, including sulfonation of poly(phenylene oxide), its activation, and polymerization of pyrrole. The products of chemical transformations were studied by thermal analysis. Evolution of the electrical properties of poly(phenylene oxide) during modification was investigated, and it was found that the end product in the doped state is a highly conductive system. As demonstrated by the gas-diffusion experiments, the electroconducting film forms a continuous layer on polymer articles.