

УДК 541.64:543.422.27

## ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОСТАБИЛЬНОСТИ КОМПОЗИТОВ ПОЛИПИРРОЛА И ПОЛИИМИДА МЕТОДОМ ЭПР

© 2000 г. К. Л. Левин, Т. И. Борисова, В. Н. Згонник, В. И. Фролов, И. Л. Ушакова

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

Поступила в редакцию 16.03.99 г.  
Принята в печать 02.08.99 г.

Методом электрохимической окислительной полимеризации приготовлены пленки полипиррола и соответствующих композитов полипиррола с полииimidом. Для исследованных образцов при температуре выше 100°C характерны рост относительной интенсивности и увеличение ширины линии сигнала ЭПР в результате термодеструкции полипиррола. Скорость спада относительной интенсивности сигнала ЭПР композитов с повышением температуры убывает с уменьшением степени имидизации полииimidа, что указывает на ингибирующее действие полииimidной матрицы на процесс термодеструкции полипиррола.

Полимеры с сопряженными связями обладают комплексом уникальных электрических, электрохимических, оптических и других свойств [1]. Получаемые полимеризацией соответствующих мономеров в инертных диэлектрических матрицах, они являются потенциальными электроактивными элементами в аккумуляторах [2], электрохромных устройствах [3], полевых транзисторах [4] и т.д.

Полипиррол наряду с политиофеном и полианилином характеризуется сравнительной простотой получения путем электрохимической полимеризации. В дипированном состоянии полипиррол обладает достаточно высокой электропроводностью и хорошей стабильностью свойств при хранении [2].

Ранее [5] мы исследовали свойства проводящих композитов полипиррол-ПИ, полученных окислительной полимеризацией пиррола в матрице ПИ на основе пиromеллитимида и оксида анилина. Данный ПИ обладает совокупностью хороших механических и диэлектрических свойств, термической, радиационной, химической и электрохимической стойкостью [6]. Эти свойства ПИ сохранял при использовании его в качестве матрицы при получении электропроводящих композитов. В частности, ранее мы показали [5] более высокую температурную устойчивость электрических свойств композитов полипиррол-ПИ по сравнению с чистым полипирролом. После прогревания на воздухе при 100°C в течение 1 ч для

композитов электросопротивление возрастает лишь на 20–30% по сравнению с 330% для пленки дипированного полипиррола. Кроме того, сопротивление композитов сохраняло достаточно высокую стабильность после 30 дней контакта с воздухом.

Цель настоящей работы – изучение методом ЭПР термостабильности пленок полипиррола и композитов полипиррол-ПИ, полученных электрохимической полимеризацией, и обсуждение влияния степени имидизации ПИ на термостойкость.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Композитные пленки полипиррол-ПИ получали следующим образом. 28%-ный раствор полиамидокислоты на основе пиromеллитового ангидрида и оксида анилина в ДМФА наносили на электрод из нержавеющей стали и высушивали при 60°C в течение 12 ч. Далее тонкую бесцветную пленку полиамидокислоты имидизовали химическим погружением в раствор, содержащий равные части пиридина и уксусного ангидрида. В результате на электроде образовывалась тонкая оранжевая пленка ПИ, плотно соединенная с его поверхностью. Степень имидизации по данным ИК-спектроскопии составляла 63%. При необходимости степень имидизации повышали путем прогревания пленки ПИ до 200°C. Толщина пленок во всех случаях составляла около 30 мкм. Полученная таким

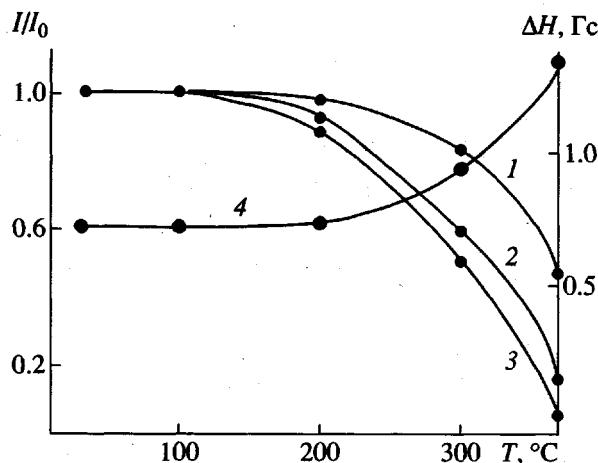


Рис. 1. Зависимость относительной интенсивности сигнала ЭПР ( $I/I_0$ ) (1–3) и ширины пика  $\Delta H$  (4) от температуры. 1, 2 – композит полипиррол–ПИ (степень имидизации 73 и 90% соответственно), 3 – полипиррол.

образом пленка ПИ была проницаемой для мономера, растворителя и ионов электролита, что являлось необходимым условием электрохимического осаждения в ней полипиррола.

Методика получения композитных пленок полипиррол–ПИ, конструкция электрохимической ячейки и методика электрохимического синтеза описаны в работе [5].

Электрохимическое осаждение полипиррола вели в гальваностатическом режиме. Цель размыкали после прохождения заданного количества электричества при плотности тока, постоянной в интервале 0.125–0.5 мА/см<sup>2</sup> при напряжении 0.6–0.8 В относительно электрода  $\text{Ag}^0$ .

Пленку отделяли от электрода, промывали в ацетонитриле, сушили в вакууме при 25°C в течение 1 ч.

Полипиррол и композиты, полученные таким образом, допировали анионами  $\text{ClO}_4^-$ . Формула допированного полипиррола  $[(\text{C}_4\text{H}_3\text{N})^+y(\text{ClO}_4^-)]_n$ , где  $y$  – степень допирования,  $n$  – степень полимеризации. Для изучения методом ЭПР использовали образцы ПИ со степенью имидизации 63%, полипиррол и два композита полипиррол–ПИ со степенью имидизации 72 и 90%, содержащих 1 мас. % полипиррола.

Для снятия спектров ЭПР образцы помещали в кварцевые ампулы. Спектры снимали на модифицированном спектрометре РЭ 1301 при комнатной температуре и при нагревании (ступени 0, 100, 130, 200, 300, 400, 450°C через 5 мин). Интеграль-

ную интенсивность сигналов вычисляли методом двойного интегрирования первой производной линии поглощения. Ширину линии  $\Delta H$  измеряли между пиками максимальной и минимальной интенсивности первой производной сигнала.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены температурные зависимости относительной интенсивности (кривые 1–3) и ширины резонансных линий (кривая 4) при нагревании в вакууме для образцов полипиррола и композитов полипиррол–ПИ со степенью имидизации 72 и 90% (кривые 3, 2 и 1). Соответствующая кривая для образца ПИ, не содержащего полипиррол, на рисунке отсутствует, так как при комнатной температуре фиксировали лишь незначительный сигнал ЭПР, что находится в соответствии с литературными данными [6]. Заметный сигнал ЭПР в пленках ПИ появлялся в ходе термической деструкции при нагревании выше 300°C. В образцах полипиррол–ПИ уже при комнатной температуре обнаруживался интенсивный сигнал ЭПР ( $N = 10^{19}$ – $10^{20}$  см<sup>-3</sup>), представлявший собой одиночную линию лоренцевой формы, которая в ходе прогревания до 200°C не изменялась ни по интенсивности, ни по ширине. Величина  $g$ -фактора при этом постоянна ( $g = 2.002$ ). Видно, что для всех образцов характерно уменьшение относительной интенсивности ( $I/I_0$ ) и увеличение ширины линии  $H$  от 0.6 до 1.3 Гс при нагревании выше 100°C. При этом начало спада и скорость падения  $I/I_0$  с ростом  $T$  убывает следующим образом: полипиррол > полипиррол–ПИ (имидаизация 90%) > полипиррол–ПИ (имидаизация 72%). Это свидетельствует о том, что матрица ПИ, содержащая остаточную полиамидокислоту, оказывает защитное действие в ходе термодеструкционного процесса, причем для образца с неполной имидацией защитный эффект больше.

В работе [7] пришли к заключению, что полипиррол в нейтральном непроводящем и окисленном проводящем состоянии обнаруживает интенсивный сигнал ЭПР. В работе [8] для электрохимически синтезированного допированного полипиррола установлено, что парамагнитные центры не являются токоносителями, а сигнал ЭПР возникает из-за нейтральных спиновых дефектов.

Сигнал ЭПР в сопряженных полимерах, как, видимо, и в нашем случае, может быть обусловлен неспаренными спинами различной природы. Во-первых, это могут быть локализованные спины, связанные с наличием в цепи различных дефектов  $\sigma$ -типа – обрывы цепей, сшивки и т.д. В этом случае  $g$ -фактор равен 2.0023 [7]. Во-вторых, это

могут быть дефекты  $\pi$ -типа, обусловленные сбивками альтернирования двойных и одинарных связей в осте молекулы или присоединением протона в  $\alpha$ - и  $\beta$ -положениях гетероцикла [7]. В данном случае  $g$ -фактор равен 2.0025–2.0028. В-третьих, это могут быть делокализованные дефекты конъюгации в результате электрохимического (или химического) допирования, т.е. поляроны [9].

Соотношение вкладов указанных трех типов спиновых дефектов в полипирроле зависит от способа и условий синтеза, так как последние определяют совершенство структуры. При электрохимическом синтезе полипиррола степень допирования достигает  $\gamma = 25\%$ , и при достаточной длине ненарушенного внутреннего сопряжения имеет место делокализация образовавшихся спиновых дефектов по трем-четырем монозвеньям.

Физическая сорбция кислорода уширяет сигнал ЭПР, что обусловлено увеличением скорости релаксации вследствие спин-флип-рассеяния от связанных парамагнитных молекул кислорода [8]. Удаление кислорода при откачке приводит к разрушению комплексов спиновых дефектов полипиррола с парамагнитной молекулой  $O_2$  и, как следствие, к сужению линии в спектрах ЭПР, что также согласуется с литературными данными [10]. В нашем случае для всех образцов ширина линии ЭПР в вакууме составляла  $\Delta H = 0.5\text{--}0.6$  Гс.

Малая ширина линии для образцов в условиях вакуума показывает, что резонирующие спины или высоко подвижны или, что более вероятно в нашем случае, сильно сопряжены обменным взаимодействием близко расположенных спинов (вследствие их высокой концентрации).

Убывание интенсивности сигнала ЭПР при увеличении температуры выше 150–200°C для всех образцов, содержащих полипиррол (рис. 1, кривые 1–3), отражает уменьшение концентрации спинов в цепях вследствие спаривания их со спинами, появившимися в результате термодеструкции полипиррола. Возрастание в этих условиях ширины резонансной линии (от 0.6 до 1.3 Гс) (кривая 4) для тех же образцов связано с уменьшением скорости обменного взаимодействия между локализованными спинами, оставшимися в цепи, в результате увеличения расстояния между ними.

Можно представить два механизма, которые могут быть ответственны за термостабилизирующее действие матрицы ПИ, содержащей остаточное количество полиамидокислоты: физический (структурно-динамический) и химический (свободнорадикальный). Известно, что стеричес-

кие и дисперсионные взаимодействия между цепями ПИ способствуют плотной молекулярной упаковке полимера. Дисперсионные и стерические взаимодействия возникают также между пятичленными циклами полипиррола и циклическими элементами полиимидной матрицы. Эти факторы ограничивают тепловое движение в молекулах полипиррола, в частности уменьшают амплитуду колебаний атомов и тем самым понижают вероятность разрыва химических связей в цепи полипиррола. Можно предположить, что наличие в ПИ остаточных незаимидизированных фрагментов полиамидокислоты делает матрицу более гибкой. Это обеспечивает пространственную подстройку макроцепей полипиррола и ПИ и способствует образованию большего числа контактов между пиррольными кольцами и циклами ПИ.

Другой механизм стабилизации полипиррола в матрице ПИ с участием недегидратированных звеньев в молекуле ПИ основан на предположении о том, что активные свободные радикалы, образовавшиеся в результате обрыва цепей полипиррола, переносятся на ПИ и становятся менее реакционноспособными; при этом последние могут участвовать в реакции рекомбинации со свободными радикалами полипиррола. Кроме того, при нагревании полимерная цепь полипиррола способна участвовать в реакции соимидизации в результате взаимодействия группы NH пиррольных колец и оставшихся карбоксильных групп полиамидокислоты с отщеплением соответственно атомов водорода и группы OH. В этом случае возможна некоторая термостабилизация по первому механизму, и становится понятным наблюдаемое влияние на процесс остаточной полиамидокислоты.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Handbook of Conducting Polymers / Ed. by Skotheim T.A. New York: Marsel Dekker, 1986. V. 1, 2.
2. Panero S., Prosperi P., Bonino F., Scrozati B. // Electro-chem. Acta. 1987. V. 32. № 7. P. 1107.
3. Diaz A.F., Kanazawa K.K. // Extended Chain Compounds. 1983. V. 3. P. 417.
4. Zinger B., Miller L.L. // J. Am. Chem. Soc. 1987. V. 106. P. 6861.
5. Левин К.Л., Згонник В.Н., Фролов В.И. // Высоко-молек. соед. Б. 1993. V. 35. № 10. P. 1705.

6. Бессонов М.И., Комон М.М., Кудрявцев В.В., Лай-ус Л.А. // Полиимиды – класс термостойких полимеров. Л.: Наука, 1983.
7. Street G.B., Clarke T.C., Krounbi M., Kanazawa K., Jee V., Pfluger P., Scott J.C., Weiser G. // Mol. Cryst., Liq. Cryst. 1982. V. 83. P. 23.
8. Scott J.C., Pfluger P., Crounbi M.T., Street G.B. // Phys. Rev. B. 1983. V. 28. P. 2140.
9. Bredas J.L., Scott J.B. // Acc. Chem. Res. 1985. V. 18. P. 309.
10. Inoue M., Inoue M.B., Castillo-Ortega M., Mizuno M., Asai T., Nakamura D. // Synth. Met. 1989. V. 33. P. 335.

## EPR Study of Thermal Stability of Polypyrrole–Polyimide Composites

K. L. Levin, T. I. Borisova, V. N. Zgonnik, V. I. Frolov, and I. L. Ushakova

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

**Abstract**—The films of polypyrrole and polypyrrole–polyimide composites were prepared by electrochemical oxidative polymerization. At a temperature above 100°C, all samples exhibit a decrease in relative intensity and an increase in width of the EPR signal as a result of the thermal degradation of polypyrrole. In composites, the rate of the EPR signal decrease with increasing temperature drops with decreasing degree of PI imidization. This suggests that the PI matrix inhibits thermal degradation of the polypyrrole component.