

УДК 541.64:537.3

## НОВЫЕ МНОГОСЛОЙНЫЕ ЭЛЕКТРОАКТИВНЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ СИСТЕМЫ<sup>1</sup>

© 2004 г. Е. Ю. Розова, И. С. Курьиндин, Н. В. Боброва, Г. К. Ельяшевич

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

Поступила в редакцию 09.09.2003 г.

Принята в печать 08.01.2004 г.

Получены новые композиционные системы путем последовательной послойной полимеризации анилина на поверхности пористых ПЭ-пленок. Электрическая проводимость, механические свойства и морфология поверхности изучены для композитов с одним, двумя и тремя слоями полианилина. Показано, что оптимальным сочетанием механических и электрических свойств обладают композиты с двумя слоями полианилина на ПЭ-подложке.

### ВВЕДЕНИЕ

Электропроводящие полимеры, будучи весьма перспективными для создания так называемых “интеллектуальных” систем, обладают не только электронно-регулирующими свойствами, но и способностью поглощать электромагнитное излучение в разных областях спектра, высокой диффузионной селективностью и другими важными особенностями. Однако низкая прочность и высокая хрупкость полимеров существенно ограничивают возможности их исследования и практического использования. Одним из способов решения этой проблемы является создание композиционных систем, которые включают эластичную полимерную подложку, обеспечивающую необходимые механические свойства системы, и проводящий полимер, действующий как активный компонент.

Среди известных электропроводящих полимеров полианилин (**ПАНИ**) является наиболее широко исследуемым полимером благодаря тем важным отличиям, которыми он обладает по сравнению с другими представителями этого

класса полимеров, а именно, возможностью обратимого перехода из непроводящего состояния в состояние с высокой электрической проводимостью в широком интервале величин электропроводности. Эта способность ПАНИ, а также его высокая стабильность на воздухе и в агрессивных средах позволяет использовать ПАНИ в таких областях, как электродиализ, молекулярная электроника, биосенсорные технологии, при создании энергопреобразующих и энергосберегающих устройств [1–3].

Анализ данных, приведенных в литературе, показывает, что свойства ПАНИ, синтезированного в виде порошка, и свойства композиционных систем, содержащих ПАНИ, существенно отличаются друг от друга и в значительной степени зависят от метода, используемого для синтеза полимера или приготовления композита [4].

Основными задачами при получении композиционных систем с ПАНИ являются выбор эластичной подложки, сохраняющей свои механические свойства в композите, и способ нанесения ПАНИ, позволяющий в полной мере использовать активные свойства этого полимера [5, 6]. Особый интерес представляют не только композиты, включающие в себя отдельные полимерные слои, нанесенные на эластичную подложку, но и более сложные конструкции с последовательно нанесенными слоями полимеров, поскольку такие системы дают возможность варьировать и улучшать свойства уже имеющихся материа-

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 01-03-32290) и Программы фундаментальных исследований Российской академии наук, Отделения химии и наук о материалах на 2003–2005 гг. “Синтез и исследование новых полимерных систем, содержащих полисопряженные полимеры и обладающих полупроводниковыми и электропроводящими свойствами”, направление “Электропроводящие и электроактивные полимеры”.

E-mail: rosova@hq.macro.ru (Розова Елена Юрьевна).

лов. В связи с этим разработка новых методов формирования таких систем и анализ взаимодействия полимерных слоев с подложкой и друг с другом, а также влияние каждого из слоев на свойства композиционной системы в целом является важной и актуальной задачей в области исследования свойств электропроводящих полимеров.

Цель настоящей работы – разработка метода получения стабильных бездефектных многослойных композиционных систем, состоящих из микропористых пленок ПЭ со слоями электропроводящего ПАНИ, с оптимальным сочетанием механических и электрических свойств.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### *Объекты и методы исследования*

Микропористые пленки, используемые в качестве эластичных подложек, получали из линейного ПЭНД с  $M_w = 1.4 \times 10^5$ ,  $M_w/M_n = 6–8$  и температурой плавления  $T_{пл} = 132^\circ\text{C}$  методом, основанным на экструзии расплава ПЭ с последующим отжигом, одноосным растяжением и термофиксацией [7, 8]. Толщина пленок составляла 10–15 мкм. Пленки содержали сквозные каналы, соединяющие обе поверхности пленки, размером 0.05–0.45 мкм, общая пористость образцов составляла 40–50%. Как было показано ранее [9, 10], используемые в работе пористые ПЭ-пленки, полученные таким методом, характеризуются сильно развитой рельефной поверхностью, которая обеспечивает высокую адгезию различных полимерных слоев к ПЭ-подложке.

Слои ПАНИ на поверхности пористых ПЭ-пленок были сформированы методом окислительной полимеризации анилина в растворе в присутствии избытка соляной кислоты [11, 12]. Для получения ПАНИ использовали гидрохлорид анилина (“Fluka”) и пероксидисульфат аммония (“Fluka”). Пористую ПЭ-пленку помещали в смесь водных растворов 0.2 М гидрохлорида анилина, 0.25 М пероксидисульфата аммония и 1 М соляной кислоты. Пленку выдерживали в полимеризационной смеси в течение 24 ч при комнатной температуре, затем промывали последовательно 0.1 М раствором соляной кислоты и ацетоном, сушили полученный образец под вакуумом при 50–60°C в течение 3 ч. Были получены композиционные системы ПЭ–ПАНИ, содержа-

щие один, два и три слоя ПАНИ. Процентное содержание ПАНИ в композитах определяли гравиметрическим методом. Во всех случаях наблюдалась высокую адгезию слоев ПАНИ как к ПЭ-подложке, так и друг к другу [12, 13]. Расслаивания образцов не наблюдалось даже при их разрушении.

Для всех образцов ПЭ–ПАНИ находили объемную  $\sigma_V$  и поверхностную  $\sigma_S$  проводимость. Для определения объемной проводимости использовали двухдисковый метод, а проводимости по поверхности – стандартный четырехточечный метод [14].

Механические характеристики композиционных систем (предел прочности при разрыве, модуль упругости и относительное разрывное удлинение) измеряли на универсальном приборе для механических и термомеханических испытаний полимерных волокон и пленок УМИВ-3 (Иваново, Россия).

Морфологию поверхности композиционных систем ПЭ–ПАНИ исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа “Jeol JSM-35” (Япония).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Методом электронной микроскопии было установлено, что в результате окислительной полимеризации гидрохлорида анилина полимерный слой образуется на обеих сторонах ПЭ-подложки и внутри сквозных каналов. Однако, как показали исследования морфологии поверхности, этот слой ПАНИ очень тонкий и дефектный. Измененные значения электропроводности, несмотря на достаточно высокие абсолютные величины, характеризовались большим разбросом и не являлись стабильными во времени.

В связи с этим в настоящей работе впервые было предложено провести повторную полимеризацию анилина на поверхности уже сформированной композиционной системы. Слои ПАНИ последовательно наносили друг на друга, каждый раз помещая образец в свежую полимеризационную смесь. Как показали проведенные измерения, нанесение каждого последующего слоя приводит к увеличению толщины композита в среднем на 1–2 мкм, а количество ПАНИ в композитах составляет 4, 12 и 20% для одно-,

Таблица 1. Электрические свойства композиционных систем ПЭ-ПАНИ

Число слоев ПАНИ	Толщина, мкм	Содержание ПАНИ, %	$\sigma_s \times 10^0, \text{Ом}^{-1} \text{см}^{-1}$	$\sigma_v \times 10^{-7}, \text{Ом}^{-1} \text{см}^{-1}$
1	16 ± 3	3.8	2 ± 1	2 ± 1
2	17 ± 3	11.8	4 ± 1	9 ± 3
3	19 ± 3	20.3	8 ± 2	50 ± 20

Примечание. Толщина ПЭ-подложки 15 мкм.

двух- и трехслойных систем соответственно (табл. 1).

Образование в процессе полимеризации слоя ПАНИ на поверхности пористой подложки и на стенках пор способствует формированию пространственно непрерывной фазы проводящего полимера в образце, что позволяет характеризовать такие композиционные системы как поверхностной, так и объемной электропроводностью. Приведенные в табл. 1 характеристики электрических свойств полученных образцов показывают, что значения удельной электропроводности существенно возрастают с увеличением числа слоев ПАНИ в композите, причем этот эффект особенно выражен для объемной проводимости. Увеличение электропроводности можно объяснить тем, что при нанесении второго и третьего слоев ПАНИ структура проводящего слоя становится более однородной. В то же время замечено, что для систем с тремя слоями ПАНИ измеряемые значения проводимости имеют заметно больший разброс, чем в случае однослойных и двухслойных систем; это может быть связано с появлением дефектов при высоком содержании жесткоцепного полимера в композите.

Данное предположение подтверждается и результатами механических испытаний. Как показывают табл. 2 и рис. 1, механические характеристики большинства полученных композиционных систем оказались даже более высокими, чем соответствующие характеристики для исходной ПЭ-подложки. Максимальные значения прочности, разрывного удлинения и модуля упругости имеет образец, содержащий два слоя ПАНИ. Существенно, что для данного композита наблюдается одновременно увеличение как разрывного удлинения, так и модуля упругости, хотя более типичной для полимеров является ситуация, когда рост модуля упругости сопровождается сниже-

нием разрывного удлинения, т.е. уменьшением эластичности. Это означает, что формирование слоя жесткоцепного ПАНИ на поверхности эластичной ПЭ-пленки приводит не только к увеличению жесткости системы, но и оказывает пластифицирующее действие, проявляющееся в заметном возрастании разрывного удлинения.

Для композитов с одним слоем ПАНИ значения механических характеристик практически не отличаются от соответствующих величин для исходной ПЭ-подложки. Этот факт можно объяснить тем, что один слой ПАНИ, сформированный на рельефной поверхности пористой ПЭ-подложки, слишком тонкий, чтобы существенно изменить механические свойства ПЭ. В случае композита с тремя слоями ПАНИ толщина слоя становится уже настолько большой, что вызывает деформацию подложки и появление дефектов, не оказывающих в силу их локального характера заметного влияния на электропроводность образцов, но приводящих к некоторому снижению механических характеристик по сравнению с двухслойным образцом. Однако и в этом случае при некотором падении прочности эластичность образца остается на том же уровне, а модуль упругости оказывается значительно выше по сравнению с соответствующими характе-

Таблица 2. Механические свойства исходной ПЭ-подложки и композиционных систем ПЭ-ПАНИ

Число слоев ПАНИ	$\sigma, \text{МПа}$	$\epsilon, \%$	$E, \text{МПа}$
0	100 ± 10	60 ± 10	400 ± 100
1	90 ± 10	70 ± 10	500 ± 100
2	100 ± 10	80 ± 10	700 ± 100
3	80 ± 10	60 ± 10	600 ± 100

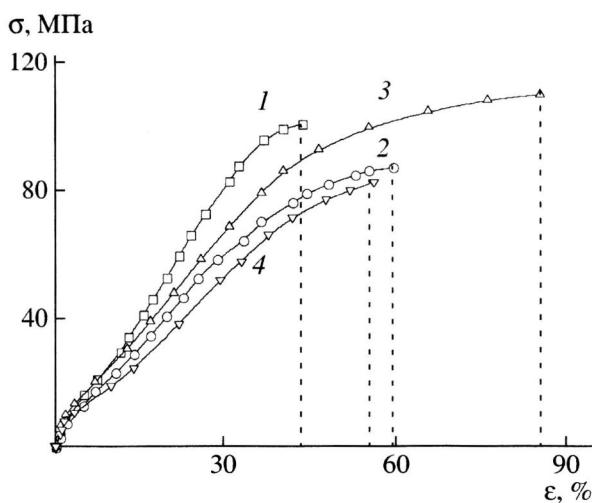


Рис. 1. Кривые напряжение–деформация для исходной ПЭ-подложки (1) и для композиционных систем ПЭ–ПАНИ с одним (2), двумя (3) и тремя (4) слоями ПАНИ.

ристиками ПЭ-подложки. Таким образом, композиционная система с двумя слоями ПАНИ является оптимальной с точки зрения как электрических, так и механических свойств.

Выводы об изменении структуры композитов при увеличении толщины слоя проводящего полимера полностью подтверждаются электронными микрофотографиями поверхности, полученными для одно-, двух- и трехслойных композиционных систем (рис. 2). Видно, что уже первый слой ПАНИ практически полностью покрывает поверхность ПЭ-подложки. Однако образующийся слой оказывается неравномерным по толщине, и имеются участки, где слой ПАНИ вообще не сформировался на поверхности ПЭ-подложки. Поверхность композиционной системы с двойным слоем ПАНИ выглядит абсолютно однородной и равномерной, и структура слоя имеет типичный для ПАНИ глобулярный характер. При увеличении количества слоев ПАНИ до трех на поверхности композита появляются дефекты, которые хорошо видны на микрофотографиях.

Таким образом, в результате проведенных исследований разработана методика многократного синтеза ПАНИ на пористой ПЭ-подложке и определено оптимальное количество слоев, необходимое для получения однородного бездефект-

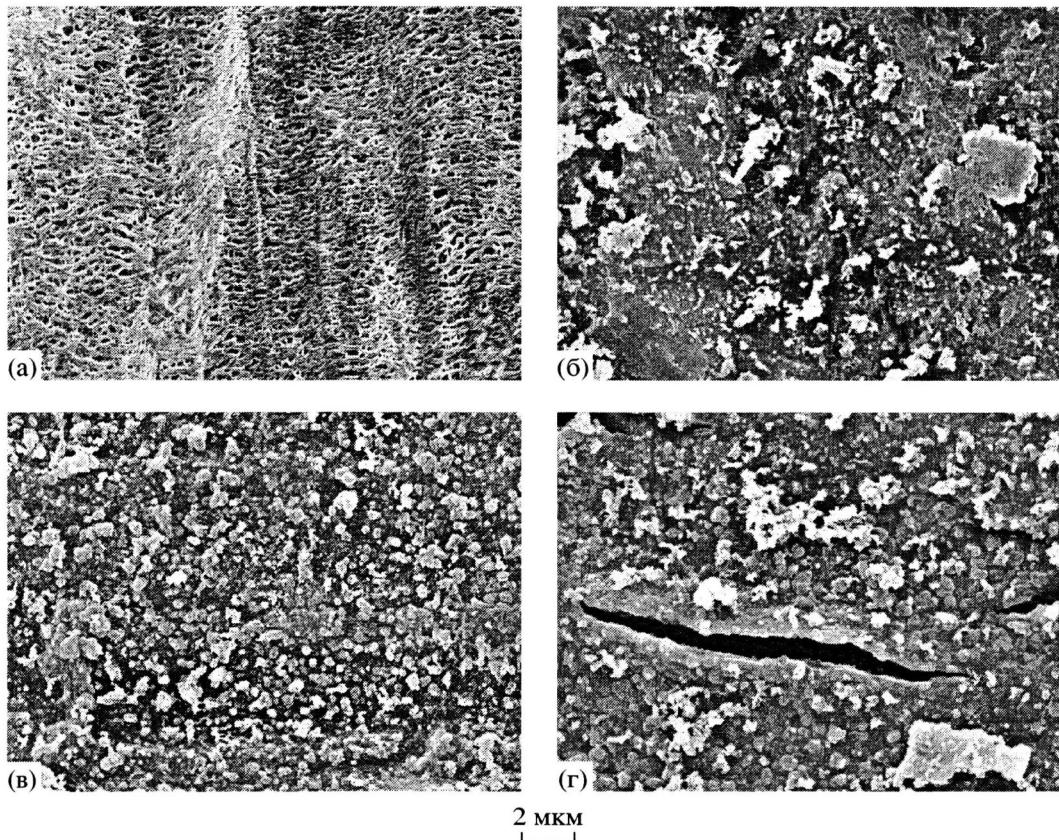


Рис. 2. Электронно-микроскопические картины поверхности микропористой ПЭ-пленки (а) и композиционных систем с одним (б), двумя (в) и тремя (г) слоями ПАНИ.

ного композита, обладающего высокой электропроводностью и хорошими механическими свойствами.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Genies E.M., Boyle A., Lapkowski M., Tsintavis C.* // Polyaniline: A Historical Survey, Synthetic Metals. 1990. № 36. P. 139.
2. *Huang W., Humphrey B.D., MacDiarmid A.G.* // J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1. 1986. № 82. P. 2385.
3. *Yang J., Hou J., Zhu W., Xu M., Wan M.* // Synth. Met. 1996. № 80. P. 283.
4. *Lux F.* // Polymer. 1994. № 35. P. 2915.
5. *Elyashevich G.K., Terlemezyan L., Kuryndin I.S., Lavrentyev V.K., Mokreva P., Rosova E.Yu., Sazanov Yu.N.* // Thermochim. Acta. 2001. № 374. P. 23.
6. *Elyashevich G.K., Rosova E.Yu., Kuryndin I.S.* // Desalination. 2002. № 144. P. 21.
7. *Ельяшевич Г.К., Козлов А.Г., Розова Е.Ю.* // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 6. С. 956.
8. *Elyashevich G.K., Karpov E.A., Kozlov A.G.* // Macro-mol. Symp. 1999. № 147. P. 91.
9. *Розова Е.Ю., Погоцкая Г.А., Козлов А.Г., Ельяшевич Г.К., Блэга М., Кудела В.* // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 6. С. 914.
10. *Elyashevich G.K., Gospodinova N., Mokreva P., Terlemezyan L.* // J. Appl. Polym. Sci. 1997. № 64. P. 2665.
11. *Stejskal J., Sapurina I., Prokes J., Zemek J.* // Synth. Met. 1996. № 81. P. 49.
12. *Elyashevich G.K., Lavrentyev V.K., Kurindin I.S., Rosova E.Yu.* // Synth. Met. 2001. № 119. P. 277.
13. *Elyashevich G.K., Kuryndin I.S., Rosova E.Yu.* // Polym. for Advanced Technologies. 2002. V. 13. № 10–12. P. 725.
14. *Van der Pauw* // Philips Technical Rev. 1958/59. V. 20. № 8. P. 220.

### New Multilayered Electroactive Polymeric Composite Systems

**E. Yu. Rozova, I. S. Kuryndin, N. V. Bobrova, and G. K. El'yashevich**

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

**Abstract**—New composite systems are prepared via repeated layer-by-layer polymerization of aniline on the surface of porous polyethylene films. The conductivity, mechanical characteristics, and surface morphology are studied for composites containing one, two, or three polyaniline layers. As is shown, composites with two layers of polyaniline on a polyethylene substrate are characterized by the optimum combination of mechanical and electrical properties.