

УДК 541.64:537.3

ВЫСОКОПРОВОДЯЩИЕ СЛОИ ПОЛИПИРРОЛА НА ПОРИСТОЙ ПОЛИЭТИЛЕНОВОЙ ПЛЕНКЕ¹

© 2005 г. М. А. Смирнов*, Н. В. Боброва*, Z. Pientka**, Г. К. Ельяшевич*

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

**Институт макромолекулярной химии Академии наук Чешской республики
16206 Прага, пл. Гейровски, 2

Поступила в редакцию 29.09.2004 г.
Принята к печати 02.03.2005 г.

Получены новые композиционные системы с высокопроводящими слоями полипиррола методом химической окислительной полимеризации в растворе пиррола непосредственно на поверхности микропористой ПЭ-пленки. Изучена кинетика образования слоя полипиррола на поверхности подложки при 20 и 0°C. Исследованы электрические и механические свойства композитов с различным содержанием полипиррола. Предлагаемый метод позволяет получить композиты с высокой проводимостью и хорошими механическими свойствами.

ВВЕДЕНИЕ

Проводящие полимеры привлекают пристальное внимание исследователей уникальными оптическими, электрическими и химическими свойствами. Однако низкая прочность и высокая хрупкость таких полимеров существенно ограничивают возможности их исследования и практического применения. Один из способов решения этой проблемы – создание композиционных систем, состоящих из эластичной подложки, которая обеспечивает необходимые механические свойства системы, и проводящего полимера, действующего как активный компонент.

Основными задачами при получении таких композиционных систем являются выбор подложки, сохраняющей свои механические свойства в композите, и разработка метода нанесения проводящего полимера. При этом проводящий полимер должен обладать электроактивными свойствами и хорошей адгезией к поверхности

подложки. Особый интерес представляют композиты с высокими значениями проводимости, поскольку они могут применяться в качестве “электромагнитных щитов” – материалов, способных эффективно поглощать электромагнитное излучение в широком диапазоне длин волн.

В настоящей работе объектом исследования служил полипиррол как один из наиболее перспективных проводящих полимеров [1]. Этот полимер может быть синтезирован относительно простыми методами электрохимического или химического синтеза. Установлено [2, 3], что электропроводность полипиррола существенно зависит от условий синтеза.

Как было показано ранее [4], выбранные для получения композитов с полипирролом в качестве подложек микропористые ПЭ-пленки [5, 6] имеют рельефную поверхность и обладают развитой системой пор. Такая морфология позволяет проводящему полимеру в процессе полимеризации *in situ* образовывать пространственно непрерывную сетку внутри образца и обеспечивает высокую адгезию слоя полипиррола к поверхности подложки. Использование гидрофобной ПЭ-подложки предпочтительно также и потому, что, согласно литературным данным [7, 8], в данном случае проводимость композитов, содержащих полипиррол, обычно оказывается выше, чем при использовании гидрофильных подложек. Од-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 04-03-32229) и Программы фундаментальных исследований Российской академии наук, отделение 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: elya@hq.macro.ru (Ельяшевич Галина Казимировна).

нако обычные гидрофобные подложки, как правило, имеют низкую адгезию к слоям полипиррола.

Несмотря на то, что сам полипиррол может обладать проводимостью до 200 См/см [2, 3], достигнутая к настоящему моменту проводимость композиционных систем на его основе далека от этих значений и составляет обычно величину порядка 10^{-1} – 10^0 См/см. Ранее в нашей лаборатории были разработаны методы химической окислительной полимеризации *in situ* на микропористых ПЭ-пленках для формирования слоев полипиррола из газовой фазы пиррола [4] и слоев полианилина из раствора мономера (анилина) [9, 10]. Поверхностная электрическая проводимость слоев составляла 10^0 – 10^1 См/см, объемная – 10^{-6} – 10^{-7} См/см.

В данной работе в качестве метода синтеза слоев полипиррола на микропористой ПЭ-пленке выбрана химическая полимеризация в растворе мономера. Цель работы – определение оптимальных условий синтеза для повышения электрической проводимости композиционных систем ПЭ–полипиррол и достижения высоких значений их механической прочности и эластичности.

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 $T_{mp} = 132^\circ\text{C}$ методом, основанным на экструзии расплава ПЭ с последующим отжигом, одноосным растяжением и термофиксацией [5, 6]. Пленки имели толщину 16 мкм и содержали сквозные каналы размером 50–500 нм. Общая пористость образцов составляла 40–50%.

Для получения полипиррола использовали пиррол ("Fluka"), хлорид железа (III) ("Вектон") в качестве окислителя и метанол ("Вектон").

Слои полипиррола на поверхности пористых ПЭ-пленок были сформированы методом окислительной полимеризации пиррола в бинарном растворителе (метанол–вода), куда помещали пористую ПЭ-пленку. Концентрация пиррола и окислителя 0.2 и 1 моль/л соответственно. Полимеризацию проводили при 20 и при 0°C . Варьируя время выдерживания образцов в реакционной среде, контролировали образование проводящего

полимера на подложке, содержание которого определяли гравиметрическим методом.

Для всех образцов ПЭ–полипиррол измеряли объемную σ_v и поверхностную σ_s проводимость в направлениях, перпендикулярном и параллельном направлению ориентации ПЭ-подложки. Для оценки объемной проводимости использовали двухдисковый метод, а поверхностной – стандартный четырехточечный метод [11].

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

Морфологию поверхности композиционных систем ПЭ–полипиррол исследовали с помощью атомно-силового микроскопа "NanoScope IIIa" ("Digital Instruments", USA).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Оптимальный выбор растворителя является важной задачей при формировании слоя проводящего полимера на подложке. Полимеризационная среда должна хорошо смачивать поверхность подложки, чтобы реакционная смесь могла проникать в ее поры. Кроме того, для успешного формирования слоя полипиррола необходимо обеспечить оптимальные условия адсорбции мономеров и олигомеров пиррола на границе раздела раствор–подложка. Из литературных источников [1, 3] известно, что выбор растворителя существенно влияет на проводимость получаемого полипиррола. С учетом всех этих факторов для определения оптимального растворителя был проведен пробный синтез в трех вариантах полимеризационной среды: метанол, вода и смесь метанола и воды в объемном отношении 3 : 7. Выбор указанных веществ в качестве растворителей обусловлен тем, что, согласно литературным данным, именно в них достигается наибольшая электрическая проводимость полипиррола.

Оказалось, что при синтезе в водной среде не удается достичь достаточной адгезии полипиррола к ПЭ-подложке, а также равномерного покрытия поверхности подложки слоем проводящего полимера. Это связано как с гидрофобностью ПЭ-подложки, так и с большой скоростью проте-

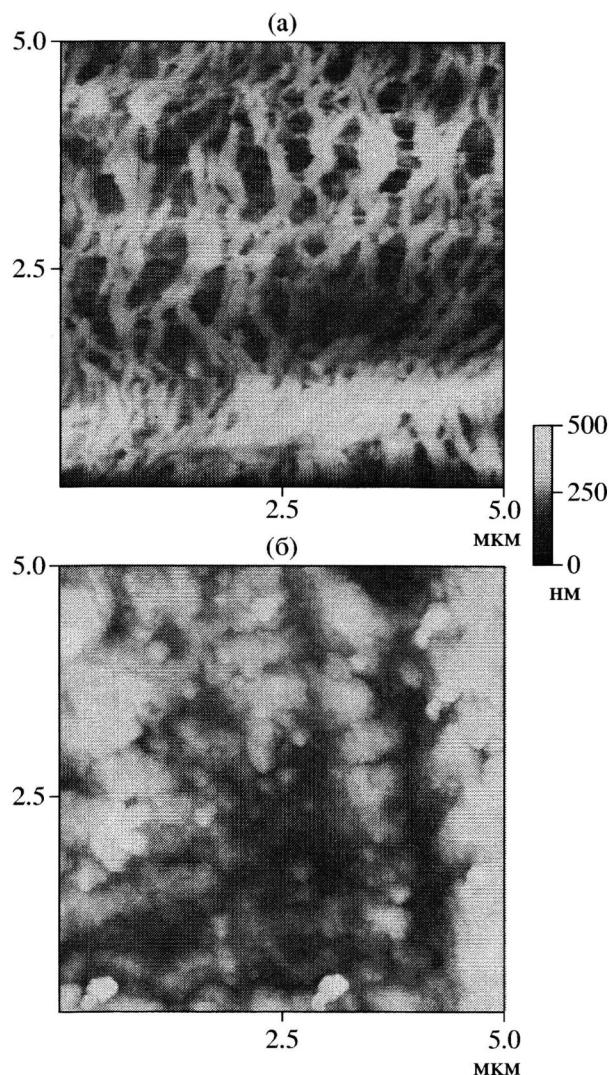


Рис. 1. Атомно-силовая микроскопия микропористой ПЭ-пленки (а) и композиционных систем ПЭ–полипиррол (б).

кания реакции в водной среде (по сравнению с полимеризацией в метаноле и бинарном растворителе). При высокой скорости реакции реагенты (мономер и окислитель) не успевают диффундировать к поверхности подложки и в ее поры из объема раствора, следствием чего и является невозможность закрепления слоя проводящего полимера.

В среде чистого метанола, хотя и достигается высокий уровень смачивания, но скорость реакции оказывается низкой. Кроме того, несмотря на относительно большое содержание полипиррола в композите, полученном в среде метанола (до 36% по массе), поверхностная проводимость оказывается меньшей (не более 10 См/см), чем при

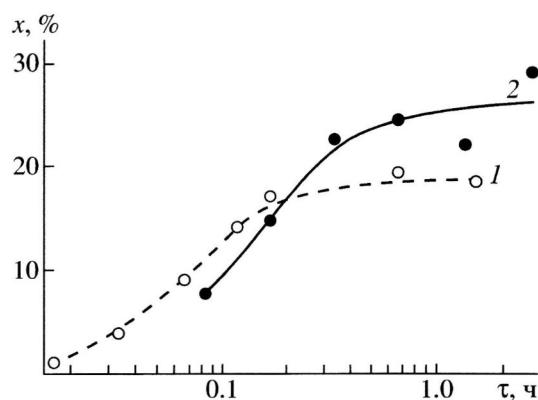


Рис. 2. Зависимость содержания полипиррола в композите ПЭ–полипиррол x от времени полимеризации τ в водно-метанольном растворе при 20 (1) и 0°C (2).

использовании бинарного растворителя метанол–вода. Применение последнего оказалось оптимальным, так как обеспечивает приемлемую скорость протекания реакции, равномерное нанесение слоя полипиррола и высокую электрическую проводимость композита. Во всех дальнейших исследованиях применяли только бинарный растворитель.

Полимеризацию проводили следующим образом: к раствору пиррола в метаноле, в котором находились ПЭ-подложки, добавляли раствор FeCl_3 в воде при слабом перемешивании. Цвет раствора постепенно изменялся от желтого до густо-черного. ПЭ-подложки, извлеченные через разные промежутки времени после начала полимеризации, меняли цвет от белого через серый к черному в зависимости от степени заполнения поверхности полипирролом.

Образующийся слой полипиррола обладает высокой адгезией к поверхности ПЭ-подложки, он не отслаивается при многократном изгибании композиционной пленки и стоек к механическому соскальзыванию. Слой имеет толщину менее 1 мкм, и, как видно на картинах, полученных с помощью ACM (рис. 1), значительно маскирует рельеф поверхности исходной ПЭ-пленки.

Зависимость содержания полипиррола в приготовленных композитах от времени полимеризации приведена на рис. 2. Содержание полипиррола после небольшого индукционного периода быстро возрастает до некоторого предельного значения, после чего практически не изменяется,

Механические свойства исходной ПЭ-подложки и композиционных систем ПЭ–полипиррол

Содержание полипиррола, %	Предел прочности, МПа	Удлинение при разрыве, %	Модуль Юнга, МПа
ПЭ-подложка	104	83	370
0.5	90	89	320
2	96	92	390
4	101	83	560
9	99	90	730
13	96	81	790
15	97	83	790
20	112	93	910

так что дальнейшее увеличение времени полимеризации не приводит к повышению содержания полипиррола в композиционной системе. Такой вид зависимости характерен для автокаталитической реакции, которой и является реакция полимеризации полипиррола [12]. Снижение температуры полимеризации с 20 (кривая 1) до 0°C (кривая 2) заметно увеличивает максимальное достигаемое содержание полипиррола в композите (с 20 до ~27%). Вероятно, это связано с ростом величины адсорбции пиррола и его олигомеров на границе раздела растворитель–подложка при понижении температуры.

Исследование механических свойств полученных композитов показывает, что модуль упругости возрастает с увеличением содержания поли-

пиррола в образце (таблица). Это закономерно, поскольку к эластичному материалу, которым является ПЭ, добавляется полипиррол, характеризующийся высокой хрупкостью и большим значением модуля Юнга. Однако композиционный материал даже с максимальным содержанием полипиррола, сохраняет эластичность, и его удлинение при разрыве остается примерно таким же, как и для исходной ПЭ-подложки.

Поскольку процессу полимеризации предшествует проникновение молекул реагентов внутрь подложки, полипиррол образуется не только на поверхности пленки, но и в порах и в межкристаллитных областях, что приводит к образованию пространственно непрерывной проводящей фазы полипиррола как на поверхности, так и в объеме композита. Таким образом, электропроводящие свойства полученных композиционных систем могут быть охарактеризованы величинами поверхностной и объемной проводимости. Кроме того, поскольку структура подложки (рис. 1) является ориентированной [13, 14] (что обусловлено технологией ее получения [5, 6]), поверхностная проводимость различна в продольном направлении ориентации подложки и в перпендикулярном направлении.

На рис. 3 приведены зависимости поверхностной проводимости σ_s композитов, полученных при 20°C, от содержания проводящего полимера. Поверхностная проводимость увеличивается с повышением содержания проводящей фазы в композите, причем оказалось, что проводимость в направлении ориентации подложки в ~5 раз меньше, чем в перпендикулярном направлении. Это связано с тем, что именно в направлении ориентации пленка имеет более развитый рельеф с чередующимися выступами и впадинами (рис. 1), в то время как в перпендикулярном направлении слой проводящего полимера формируется вдоль более гладких участков поверхности выступа или впадины, что и обеспечивает на данных участках более низкое электрическое сопротивление.

Зависимости поверхностной проводимости от содержания полипиррола в композите при проведении полимеризации пиррола при 0°C показаны на рис. 4. Видно, что полимеризация в таких условиях позволяет достичь более высоких значений проводимости, чем при проведении полимеризации при комнатной температуре (рис. 3). Этот ре-

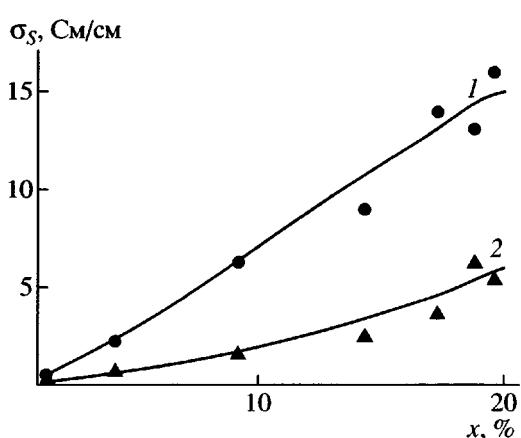


Рис. 3. Зависимость поверхностной проводимости σ_s композитов ПЭ–полипиррол, приготовленных при 20°C от содержания полипиррола x перпендикулярно (1) и параллельно (2) оси ориентации подложки.

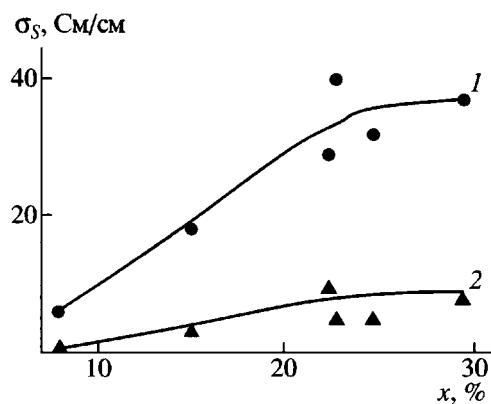


Рис. 4. Зависимость поверхностной проводимости σ_s композитов ПЭ–полипиррол, приготовленных при 0°C от содержания полипиррола x перпендикулярно (1) и параллельно (2) оси ориентации подложки.

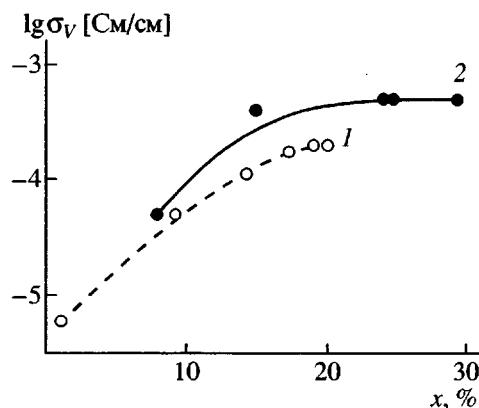


Рис. 5. Зависимость логарифма объемной электрической проводимости σ_v композитов ПЭ–полипиррол, полученных при 20 (1) и 0°C (2) от содержания полипиррола x .

зультат хорошо согласуется с литературными данными по зависимости проводимости свободного полипиррола от температуры синтеза [3]. Последнее объясняется тем, что при низких температурах синтеза скорость реакции замедляется, в результате чего увеличивается вероятность образования структур с более низкой энергией и возрастает упорядоченность в пространственном расположении цепей полипиррола, а, следовательно, и его проводимость. Максимальная величина проводимости полученных нами композитов составляла 40 См/см при содержании проводящей фазы ~27%.

Кривые на рис. 4 выходят на насыщение при содержании проводящего полимера ~24%, т.е. при дальнейшем увеличении содержания полипиррола проводимость композита практически не изменяется. Следовательно, именно при такой величине доли полипиррола в композите образуется бездефектный слой полимера, равномерно покрывающий поверхность подложки. В случае полимеризации при 20°C (рис. 3) подобного выхода кривых на насыщение не наблюдается, т.е. эти условия эксперимента не обеспечивают равномерного покрытия подложки слоем проводящего полимера, возможно, из-за того, что в данном случае на подложке образуется меньшее количество полипиррола, чем в процессе полимеризации при более низкой температуре (рис. 2).

Полученные значения электрической проводимости достаточно высоки по сравнению с величинами, достигаемыми при полимеризации пир-

рола из раствора на поверхности стеклянных подложек [1], трековых мембран из ПВДФ [15], а также подложек из полиамида, фильтровальной бумаги или поликарбоната [7]. Кроме того, достигнутые в данной работе значения электропроводности почти в 10 раз превосходят проводимость аналогичных композиционных материалов, приготовленных нами ранее методом полимеризации пиррола на поверхности ПЭ–подложки из газовой фазы мономера [6].

Наличие сквозной (объемной) проводимости между поверхностями композиционной системы σ_v (рис. 5) обусловлено образованием электропроводящих мостиков между поверхностными слоями полипиррола в результате формирования слоя на стенках сквозных каналов и в межкристаллитном пространстве. Характер распределения проводящей фазы в объеме пористой подложки определяется в основном структурой подложки и зависит от количества и размера пор. Поэтому величина сквозной проводимости композита при всех температурах полимеризации с увеличением содержания полипиррола быстро возрастает до предельного значения ($(5\text{--}2) \times 10^{-4}$ См/см при содержании полипиррола 18%), после чего не изменяется при дальнейшем повышении содержания полипиррола в композите. Следует отметить, что величина объемной проводимости, достигнутая нами ранее при формировании слоя полипиррола полимеризацией из газовой фазы мономера [6], составляла 10^{-6} См/см, что более чем на 2 по-

рядка ниже значений σ_{v} для образцов, полученных в данной работе.

Приведенные значения электропроводности являются самыми высокими из сообщаемых в литературе для композиционных систем на основе проводящих полимеров. При этом измерения выполняли без нанесения специальных контактов, поэтому приведенные результаты являются характеристиками материала, готового к использованию.

Таким образом, разработанный способ полимеризации полипиррола позволяет сформировать равномерный слой проводящего полимера на микропористой ПЭ-подложке. Получаемый композиционный материал имеет высокую электрическую проводимость, обладает эластическими свойствами подложки и сохраняет целостность при различных механических воздействиях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Верницкая Т.В., Ефимов О.Н. // Успехи химии. 1997. Т. 66. № 5. С. 489.
2. Rapi S., Bocchi V., Gardini G.P. // Synth. Met. 1988. V. 24. № 3. P. 217.
3. Machida S., Miyata S., Techagumpuch A. // Synth. Met. 1989. V. 31. № 3. P. 311.
4. Розова Е.Ю., Полоцкая Г.А., Козлов А.Г., Ельяшевич Г.К., Блэга М., Кудела В. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 6. С. 914.
5. Ельяшевич Г.К., Козлов А.Г., Розова Е.Ю. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 6. С. 956.
6. Elyashevich G.K., Kuryndin I.S., Rosova E.Yu. // Polym. Adv. Technol. 2002. Т. 13. № 10–12. С. 725.
7. Lee H.S., Hong I. // Synth. Met. 2000. V. 113. № 1–2. P. 115.
8. Avlyanov J.K., Kuhn H.H., Josefowicz J.Y., MacDiarmid A.G. // Synth. Met. 1997. V. 84. № 1–3. P. 153.
9. Розова Е.Ю., Курындина И.С., Боброва Н.В., Ельяшевич Г.К. // Высокомолек. соед. Б. 2004. Т. 46. № 5. С. 923.
10. Elyashevich G.K., Gospodinova N., Mokreva P., Terlemezyan L. // J. Appl. Polym. Sci. 1997. V. 64. № 13. P. 2665.
11. Van der Pauw // Philips Technical Rev. 1958/59. V. 20. № 8. P. 220.
12. Malinauskas A. // Polymer. 2001. V. 42. № 9. P. 3957.
13. Ельяшевич Г.К., Козлов А.Г., Монева И.Т. // Высокомолек. соед. Б. 1998. Т. 40. № 3. С. 483.
14. Raab M., Scudla J., Kozlov A.G., Lavrentyev V.K., Elyashevich G.K. // J. Appl. Polym. Sci. 2001. V. 80. № 2. P. 214.
15. Mansouri J., Burford R.P. // Polymer. 1997. V. 38. № 24. P. 6055.

High-Conductivity Polypyrrole Layers Supported on Porous Polyethylene Films

M. A. Smirnov*, N. V. Bobrova*, Z. Pientka, and G. K. Elyashevich***

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

**Institute of Macromolecular Chemistry, Academy of Sciences of Czech Republic,
Heyrovsky sq. 2, Prague, 19206 Czech Republic

Abstract—New composite materials with a highly conductive polypyrrole layer were prepared by *in situ* chemical oxidative polymerization of a pyrrole solution onto polyethylene films. The kinetics of polypyrrole layer formation at temperatures of 20 and 0°C were studied. The electrical and mechanical properties of composite materials with various polypyrrole contents were examined. The method proposed allows composites with a high conductivity and good mechanical properties to be manufactured.