

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ
ПОЛИМЕРЫ

УДК 541(64+13):547.74

ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИЕ ПОКРЫТИЯ ПОЛИПИРРОЛА
КАК ЭЛЕКТРОДНЫЙ КОНТАКТНЫЙ МАТЕРИАЛ
НА ПОРИСТОЙ ПЬЕЗОПЛЕНКЕ ПОЛИВИНИЛИДЕНФТОРИДА

© 2021 г. Г. К. Ельяшевич^{а,*}, И. Ю. Дмитриев^а, Е. Ю. Розова^а

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

*e-mail: elyashevich@mail.ru

Поступила в редакцию 06.07.2020 г.

После доработки 28.07.2020 г.

Принята к публикации 12.08.2020 г.

Разработан метод получения полностью полимерного пьезоактивного материала на основе пористых пленок поливинилиденфторида и электропроводящего полимера – полипиррола. Слои полипиррола на поверхности пористых подложек сформированы методом окислительной полимеризации *in situ* из раствора пиррола. Определено, что рельефная структура поверхности пористых пленок поливинилиденфторида обеспечивает высокую адгезию слоев полипиррола к подложке. Показано, что с увеличением пористости подложки содержание полипиррола в композите возрастает. Методом электронной микроскопии установлено, что поверхности композиционных образцов покрыты слоем полипиррола и имеют характерную для этого полимера глобулярную морфологию. Показано, что наибольшие значения проводимости ($\sigma_s = 10^1$ См/см, $\sigma_v = 10^{-7}$ См/см) достигнуты при использовании в качестве растворителя для полимеризации пиррола смеси метанол–вода. Механические характеристики композитов поливинилиденфторид–полипиррол практически не отличаются от соответствующих величин исходной подложки поливинилиденфторида. Слои полипиррола, нанесенные на пористую подложку, были использованы в качестве электродов для поляризации композитов в постоянном электрическом поле и измерений пьезомодуля. Достигнутые значения пьезомодуля d_{31} составили величину порядка 20 пКл/Н.

DOI: 10.31857/S230811202101003X

Исследование и разработка источников возобновляемой, стабильной и экологически безопасной энергетики – одно из наиболее важных направлений материаловедения. Для современных устройств накопления, хранения и преобразования энергии требуются новые типы материалов, используемые как датчики различного назначения в гидроакустических приемниках, пьезоэлектрических и ультразвуковых преобразователях, а также в медицинских приборах для измерения потока жидкостей, в томографах и т.д. [1, 2]. Способность пьезоэлектрических материалов к преобразованию механической энергии в электрическую позволяет применять их в таких устройствах.

В качестве компонентов пьезоэлектрических преобразователей используют керамику, полимеры и полимерные композиты [3]. Полимерные пьезоэлектрики обладают рядом преимуществ перед традиционными неорганическими пьезоматериалами (кварцем или титанатом бария) – это высокий уровень технологии массового про-

изводства, эластичность и низкая плотность (малый вес изделий). Кроме того, они имеют значительно более низкую себестоимость, чем керамические. Актуальность разработки полимерных пленочных пьезоматериалов состоит в том, что технология их изготовления позволяет получать преобразователи площадью более 1 кв. м.

Самый сильный и стабильный пьезоэффект наблюдается в пленках поливинилиденфторида и его сополимеров [4, 5]. Благодаря своим превосходным пьезоэлектрическим свойствам и механической эластичности ПВДФ выступает перспективным материалом как переносной и гибкий генератор энергии. Пьезоэлектрические свойства ПВДФ связаны с присутствием в его кристаллической структуре различных полиморфных модификаций (α , β , γ и δ), среди которых α -кристаллиты являются неполярными и обладают самыми низкими диэлектрическими показателями, а полярная β -фаза проявляет самые высокие пьезоэлектрические характеристики [6, 7].

Разработано большое число способов формирования электроактивной β -фазы в ПВДФ, таких как прокатка, деформация методами ориентационного растяжения и сдвига и другие [4, 8–11]. Одним из перспективных способов увеличения преобразующих показателей можно назвать формирование в полимерной пленке пористой структуры. На примере полипропилена и политетрафторэтилена видно [12–14], что образцы, содержащие поры, демонстрируют повышенные по сравнению с непористыми электретами пьезоконстанты. Это объясняется увеличением в объеме полимера количества захваченных и локализованных на стенках микропустот носителей заряда.

Получение полимерных пористых материалов осуществляется с помощью фазоинверсионного метода, метода крейзообразования и ряда иных способов, связанных с формованием из раствора [13, 14]. Предпочтительными представляются методы, основанные на экструзии расплава, как более технологичные и экологически безопасные, не требующие использования органических растворителей. Таким методом были получены пористые пленки из полипропилена, полиэтилена и других полимеров [15, 16].

Для использования пьезоматериала ПВДФ в качестве преобразователя необходимо нанести на него электрические контакты (электроды). Основная задача, стоящая перед исследователями, – активизировать гидрофобную поверхность ПВДФ для увеличения адгезии проводящих слоев. Кроме того, электроды должны отвечать таким требованиям, как равномерность слоя, отсутствие контакта между двумя проводящими слоями на поверхностях пленки, хорошая электропроводимость вдоль поверхности, сохранение эластичности. Традиционно электродами выступают различные металлы, наносимые тем или иным способом. Однако нанесение электропроводящих полимеров (синтетических металлов) в качестве контактного материала значительно более технологично, чем вакуумное напыление металла [17, 18]. Благодаря сочетанию электрических, магнитных, оптических и окислительно-восстановительных свойств, проводящие полимеры (полианилин, полипиррол, политиофен и т.д.) находят широкое применение – это мембраны, электрохимические сенсоры, датчики давления и другие устройства [19–21]. Среди проводящих полимеров большое число исследований посвящено полипирролу, который малотоксичен, может быть получен от-

носительно простыми методами электрохимического и химического синтеза, обладает высокой стабильностью к воздействию окружающей среды.

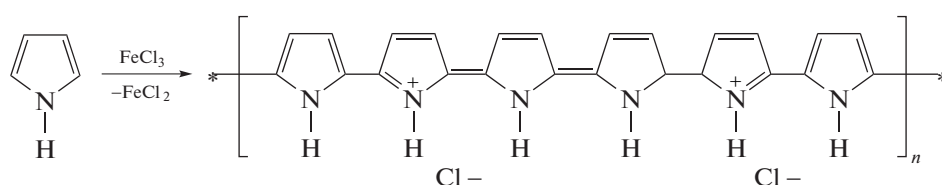
В ряде работ [22, 23] полипиррол использовался как электродный материал, однако отмечено, что он имеет очень слабую адгезию к гидрофобным поверхностям. Применение полипиррола как электродного материала на пленках ПВДФ усугубляется еще и тем, что ПВДФ также характеризуется низкой адгезией к покрытиям [23–27], а дополнительная обработка образцов часто приводит к понижению и даже потере проводимости электродного слоя [8, 22].

Целью настоящей работы являлось формирование покрытий полипиррола в качестве контактных электродов, структура которых способна обеспечить достаточно высокую его проводимость при хорошей адгезии к подложке ПВДФ, чтобы получить полностью полимерный пьезоматериал.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве подложки для приготовления композиционных систем ПВДФ–полипиррол использовали пористые пленки ПВДФ ($M_w = 1.9 \times 10^5$, температура плавления 170°C , Kynar_720) производства “Atofina Chemicals Inc.” (США), полученные при четырехстадийном процессе, основанном на экструзии расплава полимера с последующими стадиями изометрического отжига экструдированных пленок, одноосного растяжения и термификации [16, 24].

Слои полипиррола формировали на поверхности пористых пленок ПВДФ методом окислительной полимеризации пиррола (“Fluka”) из раствора. Окислителем служил раствор хлорного железа(III) (“Sigma”). Концентрация пиррола и окислителя в растворах составляла 0.2 и 1.0 моль/л соответственно. Полимеризацию проводили при комнатной температуре следующим образом: к раствору пиррола, в котором находилась подложка ПВДФ, добавляли раствор FeCl_3 при слабом перемешивании. Образцы, извлеченные через разные промежутки времени после начала полимеризации, имели цвет от белого через серый к черному в зависимости от степени заполнения поверхности полипирролом:



Содержание полипиррола в композиционной системе оценивали гравиметрически. Газоразделительные свойства образцов определяли на лабораторной высоковакуумной установке, снабженной статической ячейкой, с предварительным термостатированием образца при 30°C в течение 24 ч. Проницаемость P (бар) по газам O_2 , CO_2 и H_2 измеряли по изменению давления в продуктовой камере и рассчитывали по формуле

$$P = (\Delta p / \Delta t) (V / S p_i) (1 / RT)$$

Здесь p_i – давление подаваемого газа в сырьевой камере (см Hg), Δp – изменение давление газа в продуктовой камере (см Hg), V_p – объем продуктовой камеры (cm^3), Δt – время измерения (с), l – толщина образца (см), S – площадь ячейки (cm^2), T – температура, R – универсальная газовая постоянная.

Селективность α_{p_i/p_j} устанавливали как отношение коэффициентов проницаемости сравниваемых газов:

$$\alpha_{p_i/p_j} = P_i / P_j,$$

где P_i и P_j – коэффициенты проницаемости газа, имеющих более и менее высокую проницаемость соответственно. Величину P находили усреднением по шести измерениям, отклонение от среднего наблюдали во втором знаке после запятой.

Распределение по размерам пор оценивали методом ртутной порометрии [25]. Удельную поверхность пористых образцов измеряли с помощью анализатора “Сорбтометр-М” (Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения РАН).

Для характеристики поверхности пленок использовали метод сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на приборе “JEOL JSM-6060LV”.

Удельную электропроводность композиционных систем в направлении вдоль поверхности пленки σ_s измеряли стандартным четырехточечным методом Ван дер По, объемную σ_v (в направлении от одной поверхности пленки к другой) – двухдисковым:

$$\sigma_s = I / U \delta$$

$$\sigma_v = I \delta / U S$$

Здесь σ_s и σ_v – проводимость вдоль поверхности и объемная проводимость соответственно (См/см), I – сила тока в цепи (А), U – разность потенциалов на образце (В), δ и S – толщина (м) и площадь (m^2) образца.

Каждое значение проводимости образцов получали усреднением значений не менее восьми индивидуальных измерений.

Поляризацию пленок ПВДФ осуществляли методом высоковольтной контактной термопо-

ляризации в постоянном электрическом поле с напряженностью 80–90 В/мкм при температуре 90°C в течение 1 ч, после чего пленку охлаждали в выключенном термостате при включенном электрическом поле. Данные условия поляризации были определены экспериментально как оптимальные, позволяющие получить наиболее высокополяризованные образцы и избежать электрического пробоя.

Величину пьезомодуля d_{31} определяли статическим методом приложения растягивающего усилия вдоль направления ориентации поляризованной пленки. С помощью потенциостата Р-30 (“Элинс”, Россия) измеряли разность потенциалов, возникающую на контактных электродах (слоях проводящего полимера) образца при его деформации.

Пьезомодуль d_{31} рассчитывали по формуле:

$$d_{31} = C \cdot \Delta U \cdot B / (A \cdot \Delta F)$$

Здесь $C = C_x + C_0$, $\Delta U = U_2 - U_1$, $\Delta F = F_2 - F_1$; где C_x – емкость образца (F), C_0 – емкость образцового конденсатора (1 μF), A – площадь электродов (cm^2), B – площадь поперечного сечения пленки (cm^2), F – растягивающее усилие (N), U – электрическое напряжение (V), U_1 и U_2 – электрическое напряжение при F_1 и F_2 соответственно.

Температурные зависимости динамического модуля упругости и тангенса угла механических потерь получали методом динамического механического анализа на приборе “Q800 DMA” (“TA Instruments”, США). Образцы шириной 5 мм и базовой длиной 10 мм крепили в зажиме с начальным натяжением 0.14 бар. Длину образцов контролировали в течение всего эксперимента. Измерения проводили на частоте 1 Гц с амплитудой 20 мкм в диапазоне температуры от –100 до 180°C. При каждом новом значении температуры образец выдерживали в течение 3 мин. Скорость нагревания составляла 5 град/мин. Для гарантии того, что деформация образцов происходит в области линейной вязкоупругости, величину деформации задавали не выше 0.1%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Получение композиционных пленок ПВДФ–полипиррол

Процесс получения пористых пленок ПВДФ, использованных в данной работе в качестве подложек, регулируется рядом технологических параметров, что позволяет варьировать характеристики их пористой структуры [16, 24, 27]. Для синтеза композиционных систем ПВДФ–полипиррол были выбраны пленки с общей пористостью от 4 до 24% и толщиной от 20 до 145 мкм.

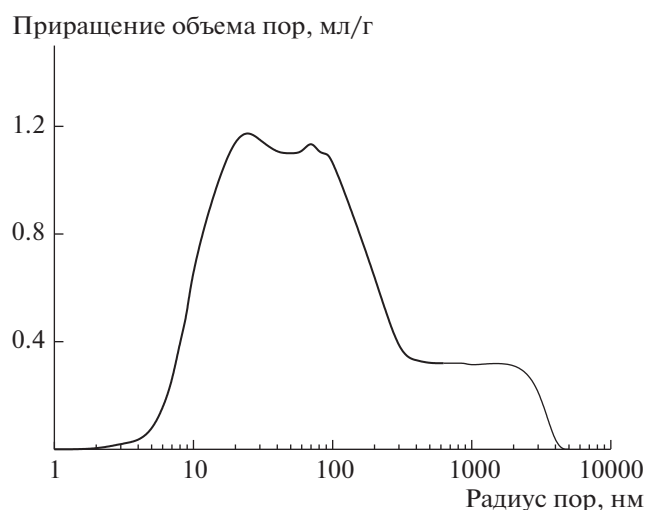


Рис. 1. Распределение по размерам пор для пористой пленки ПВДФ.

Распределение по размерам пор, выполненное методом ртутной порометрии, показывает, что поры имеют характерные размеры 10–100 нм (рис. 1). Для пленок с общей пористостью $P = 15\%$, измеренной гравиметрическим методом, ртутная порометрия дает величину 5.4%. Такое несоответствие обусловлено тем, что метод ртутной порометрии чувствителен только к открытым к поверхности порам, и измеренная величина не учитывает вклад замкнутых пор в плотность образца. Следовательно, как минимум треть всех пор открыта к поверхности, а остальные 2/3 представляют собой пустоты, локализованные в объеме полимера.

Проблемой при получении композиционных систем на основе пленок ПВДФ является их низкая адгезия и к полимерным, и к обычным покрытиям. Вместе с тем, для использования электроактивных материалов важной задачей является обеспечение адгезии между подложкой и проводящим компонентом системы. Ранее [26, 27] на примере композитов на основе пленок ПЭ было обнаружено, что образование пористой структуры подложки в используемом методе ее получения сопровождается формированием рельефной поверхности, вследствие чего пористые образцы имеют хорошую адгезию к покрытиям. Это связано с тем, что в данном случае поры возникают в ходе одноосного растяжения исходных экструдированных пленок, а развитый рельеф — результат выброса накапливаемого при этом напряжения на поверхность из-за появления открытых пор.

При модификации поверхности подложки ПВДФ проводящим компонентом (полипиррол) методом полимеризации важную роль играет выбор растворителя, так как известно, что его природа оказывает существенное влияние на состав и

свойства покрытия, в том числе на его проводимость [28, 29]. 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 для адсорбции мономеров и олигомеров пиррола на границе раздела раствор—подложка. Для определения оптимального растворителя был проведен пробный синтез в метаноле, воде и равнообъемной смеси метанола и воды. Выбор именно этих веществ в качестве растворителей обусловлен тем, что, согласно литературным данным [28], именно в них достигается наибольшая электрическая проводимость полипиррола.

Эксперимент показал, что при синтезе в водной среде не удается достичь достаточной величины адгезии полипиррола к подложке, а также равномерного покрытия поверхности подложки слоем проводящего полимера. Это связано как с гидрофобностью подложки, так и с большей скоростью протекания реакции в водной среде (мономер не успевает проникнуть в поры, и полимеризация происходит только на поверхности), чем в метаноле и бинарном растворителе. В среде чистого метанола, хотя и достигается высокий уровень смачивания, скорость реакции оказывается низкой. Оптимальным оказалось применение бинарного растворителя метанол—вода, так как оно обеспечивало приемлемую скорость реакции и равномерное формирование слоя полипиррола.

На рис. 2 видно, что наиболее резкий рост количества полимера происходит при использовании метанола или смеси метанол—вода (кривые 1 и 3). Во всех случаях наблюдается выход зависимости на насыщение, что свидетельствует о принципиальном сходстве этапов формирования слоя полипиррола. Такой вид зависимости характерен для аутокаталитической реакции, которой и является реакция полимеризации пиррола [29].

В процессе полимеризации происходит постепенное формирование полипиррола на поверхности пористой подложки и на стенках пор, т.е. с увеличением времени полимеризации возрастает толщина образующегося слоя и, соответственно, содержание проводящего полимера в композиционной системе. Анализируя форму кинетических зависимостей на рис. 2, можно выделить три стадии процесса формирования полипиррола: начальный этап — образование тонкого поверхностного слоя в порах и на поверхности пористой пленки ПВДФ; далее, полное заполнение полипирролом пор пленки ПВДФ; и, наконец, избыточная полимеризация в порах и на поверхности пленки ПВДФ с формированием плотной однородной поверхности слоя полипиррола при максимальном его содержании.

Очевидно, что при использовании водного раствора (кривая 2), перехода ко второй стадии не происходит, поэтому для этих образцов содержание полипиррола не превышало 4%. Предложенную схему образования полипиррола в пористых пленках ПВДФ подтверждают данные по исследованию транспортных свойств систем ПВДФ–полипиррол, представленные в табл. 1. Как видно, синтез полипиррола на пленках ПВДФ понижает их проницаемость для газов и повышает селективность из-за уменьшения размера пор и замедления транспорта газов после образования на них полипиррола. Об этом свидетельствуют и более высокие значения времен задержания для образцов ПВДФ–полипиррол по сравнению с немодифицированными подложками ПВДФ для всех газов.

Структура и морфологические особенности образцов ПВДФ–полипиррол

Образовавшийся слой полипиррола имел достаточно высокую адгезию к поверхности пористой подложки и не отслаивался при механическом изгибании полученного композита. Вместе с тем, при использовании в качестве подложек плотных пленок с гладкой поверхностью, не имеющих пористой или микродефектной структуры, образовавшийся слой полипиррола легко отделялся. Следовательно, именно развитая структура поверхности и возможное наличие глубоких каналов сильно извилистой формы обеспечивают адгезию пористых пленок к покрытиям. О формировании выраженного рельефа поверхности пористых пленок свидетельствуют и измерения удельной поверхности, которые продемонстрировали, что для пористых пленок ее величина на три–четыре порядка больше, чем у плотных образцов.

Морфологические особенности систем ПВДФ–полипиррол были исследованы методом электронной микроскопии (рис. 3). Выявленная рельефная структура подложки ПВДФ показана на рис. 3а. Как видно на рис. 4, с увеличением пористости образцов, т.е. с увеличением числа и размера пор, возрастает содержание полипиррола в

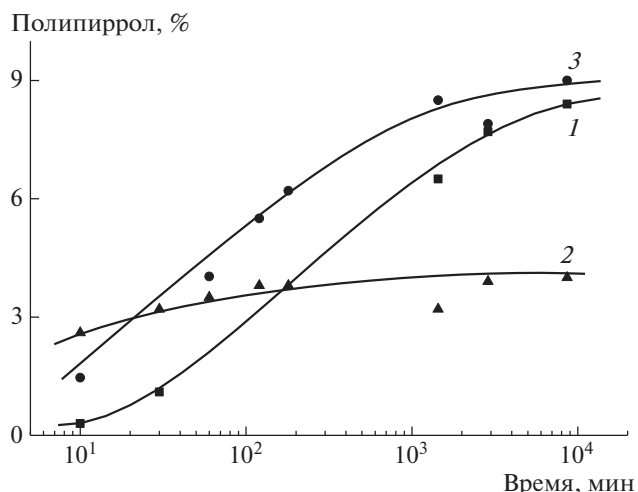


Рис. 2. Кинетические зависимости полимеризации пиррола в его растворе в метаноле (1), воде (2) и смеси метанол–вода (3) на поверхности пленки ПВДФ с пористостью 20%.

компоните, что приводит к сглаживанию рельефа. Данный результат подтверждается и понижением удельной поверхности: для образца с пористостью 20% после формирования на его поверхности слоя полипиррола величина удельной поверхности понижается с 15.0 до 10.5 м²/г.

Сравнение микрофотографий поверхности исходных пленок ПВДФ (рис. 3а) и композитов (рис. 3б, 3в) показывает, что при увеличении содержания полипиррола исходная структура пленок с заметной ориентацией маскируется изотропным слоем полипиррола с характерной для этого полимера глобулярной морфологией.

Снимок поперечного сечения композитов (рис. 5) позволяет оценить толщину образовавшегося слоя полипиррола как 200–500 нм.

Вывод о том, что именно развитая поверхность является причиной адгезии слоя полипиррола к ПВДФ подложке, подтверждают и данные ИК-спектроскопии (рис. 6). На спектрах систем ПВДФ–полипиррол присутствуют полосы только исходных компонентов без каких-либо изме-

Таблица 1. Транспортные свойства пористых пленок ПВДФ, модифицированных полипирролом

Образец	Толщина, мкм	Проницаемость (P/l) 10 ⁶ , Баррер			Селективность Н ₂ /О ₂ и СО ₂ /О ₂	Время задержания, с		
		Н ₂	СО ₂	О ₂		Н ₂	СО ₂	О ₂
Пористая пленка ПВДФ (пористость 20%)	140	0.0084	0.0085	0.0022	3.8	360	44000	800 ¹
Композит ПВДФ–6% полипиррола	142	0.0056	0.0056	0.00077	7.2	720	—	3160

Примечание. 1 Баррер = 10⁻¹⁰ н·см³·см/см²·с см рт. ст.

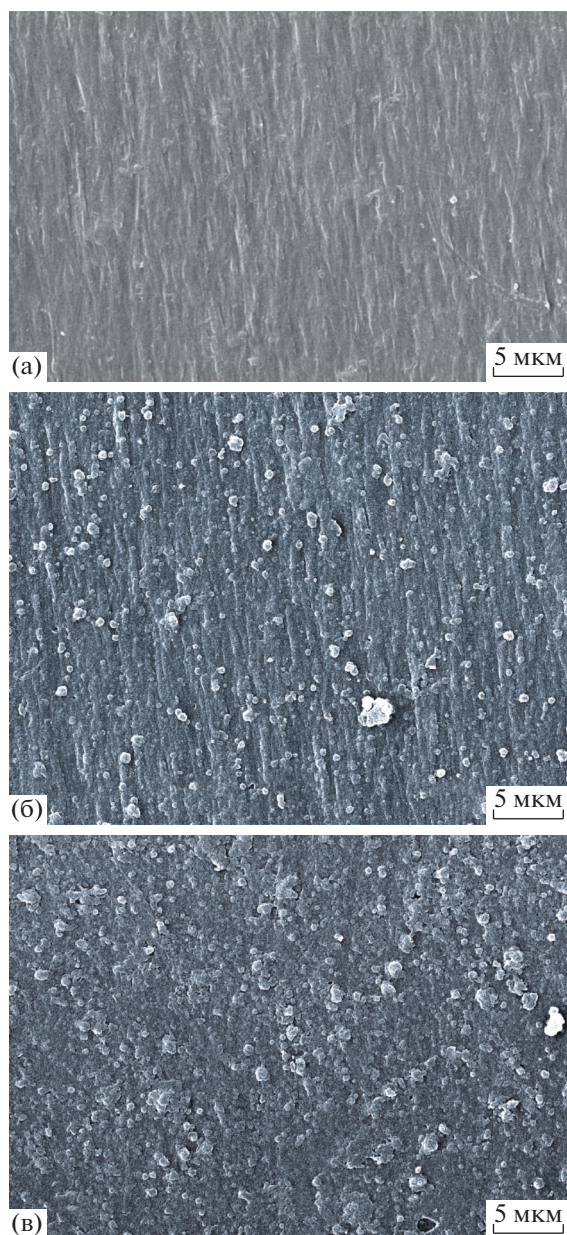


Рис. 3. Электронные микрофотографии поверхности подложки ПВДФ с общей пористостью 16% (а) и композитов ПВДФ–полипиррол с содержанием последнего 3 (б) и 6% (в).

нений и смещений [30]. Это означает, что химического взаимодействия между ПВДФ и полипирролом не наблюдается, а подложка ПВДФ остается инертной как по отношению к окислителю (FeCl_3), так и по отношению к полипирролу. Таким образом, взаимодействие компонентов системы ПВДФ–полипиррол реализуется исключительно за счет физических сил взаимодействия полипиррола с пленкой, содержащей поры и имеющей развитый рельеф, а характер сцепления между слоем электропроводящего полимера

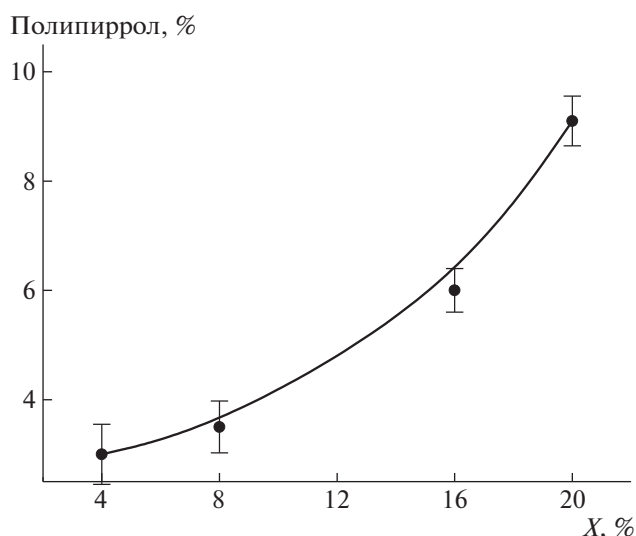


Рис. 4. Содержание полипиррола на подложке ПВДФ в зависимости от ее пористости X (синтез в смеси метанол–вода).

и поверхностью пористой пленки является примером так называемой механической (нехимической) адгезии.

Вследствие жесткоцепной природы молекул полипиррола, наличие электропроводящих полимеров в качестве компонента композиционной системы часто приводит к понижению ее прочности и потере эластичности. Однако для полученных образцов ПВДФ–полипиррол заметных изменений механических свойств по сравнению с пленками ПВДФ [31] не наблюдается: разрывная прочность, модуль упругости и разрывное удлинение подложек остаются на том же уровне и после формирования слоев полипиррола и составляют 140–145 МПа, 1010–1020 МПа и 110–115%. Важно, что композиты полностью сохраняют свою целостность при их деформации вплоть до разрыва. Можно предположить, что высокая механическая стабильность композиционных систем ПВДФ–полипиррол обеспечивается хорошей адгезией между компонентами системы.

Динамические механические испытания композиционных систем показали, что их модуль упругости практически не отличается от модуля упругости подложки во всем температурном диапазоне, свидетельствуя о том, что полипиррол не образует собственной непрерывной фазы в объеме образца (рис. 7, кривые 1 и 2). Кроме того, сравнение динамического спектра для композита и исходной подложки позволяет сделать вывод о том, что слой полипиррола не накладывает существенных ограничений на механическую релаксацию молекул ПВДФ. В соответствии с работой [32], температура стеклования молекул электропроводящего полипиррола зависит от типа до-

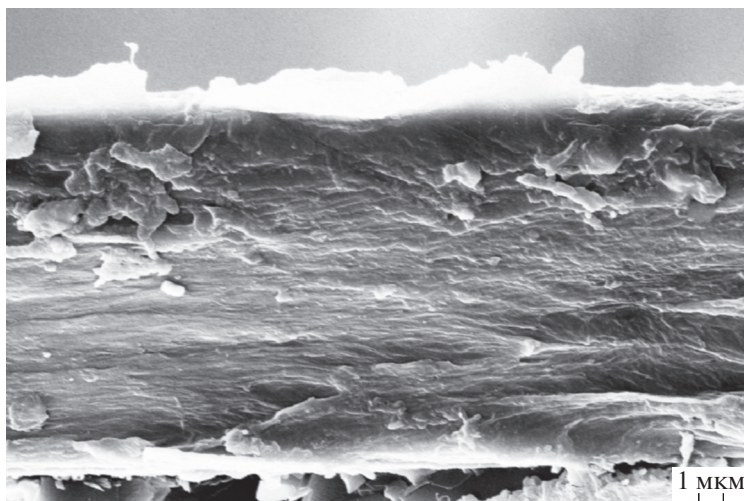


Рис. 5. СЭМ-изображение поперечного сечения (скол) пленки ПВДФ–полипиррол.

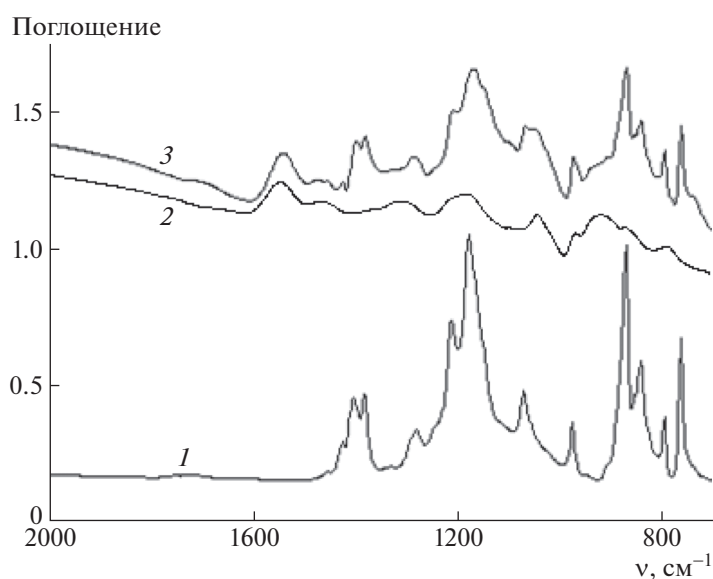


Рис. 6. ИК-спектры пористых пленок ПВДФ (1), образцов, полученных из порошка полипиррола (2) и композитов ПВДФ–полипиррол (3).

панта, а температуру α -перехода удается зафиксировать в области 118–215°C. На температурной зависимости тангенса угла механических потерь композита ПВДФ–полипиррол (рис. 7, кривая 4) не было выявлено каких-либо дополнительных переходов по сравнению с соответствующей зависимостью для подложки ПВДФ (кривая 3), что подтверждает вывод об отсутствии химического взаимодействия между подложкой и полипирролом.

Структура используемых пленок ПВДФ имеет ориентированный характер, поскольку процесс их получения включает две стадии ориентации – фильерную вытяжку и одноосное растяжение на стадии порообразования. В связи с этим, образцы

демонстрируют усадку при нагревании. Результаты исследования термдеформационного поведения пористой подложки и образцов ПВДФ–полипиррол показывают, что усадка для подложек и для композитов начинается при одинаковой температуре (~50°C), но композиционные системы показывают несколько меньшие значения величины усадки, чем исходная пористая пленка ПВДФ, вследствие фиксирующего действия жесткоцепного полимера на поверхности (рис. 8).

Электропроводность пленочных образцов ПВДФ–полипиррол

Электрические свойства образцов ПВДФ–ППР были охарактеризованы поверхностной

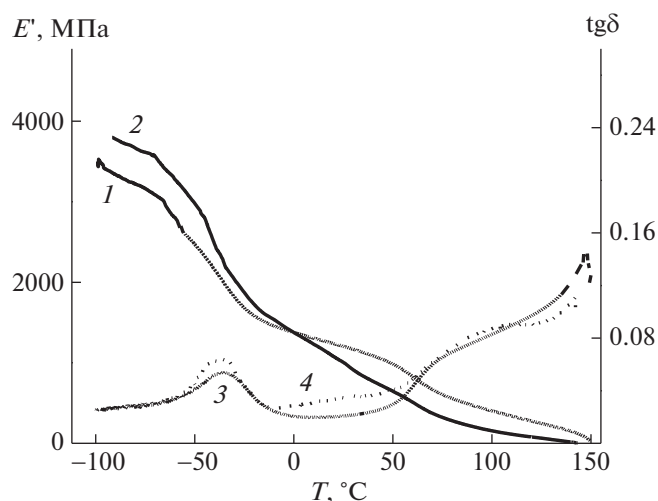


Рис. 7. Температурная зависимость динамического модуля упругости (1, 2) и тангенса угла механических потерь (3, 4) для пористой пленки ПВДФ (1, 3) и композиционной системы ПВДФ–полипиррол с содержанием последнего 6% (2, 4).

проводимостью σ_s (вдоль поверхности образца) и объемной проводимостью σ_v (между поверхностями композита). Содержание полипиррола в композите зависит от типа используемого при полимеризации растворителя (см. рис. 2). Для определения влияния способа формирования слоя полипиррола на электропроводность композиционных систем была измерена проводимость образцов ПВДФ–полипиррол, полученных полимеризацией пиррола в растворах используемых растворителей (рис. 9).

Так, проводимость композитов, полученных с использованием воды или метанола, ниже, чем при полимеризации в их смеси. Авторы ряда работ полагают, что на электропроводность и другие электрические свойства полипиррола в основном влияет нуклеофильность растворителя [30, 33]. Механизм этого влияния связан с возможностью нуклеофильной атаки молекулы растворителя на окисленные олигомеры пиррола и сам полипиррол, что приводит к нарушению цепи сопряжения, которая обеспечивает механизм переноса заряда в проводящих полимерах. Однако известно, что проводимость полипиррола можно коррелировать донорным числом или диэлектрической проницаемостью растворителя [30].

Полученные результаты показывают, что с увеличением количества полипиррола в композиционных системах их поверхностная проводимость сначала возрастает, а затем выходит на насыщение (рис. 9а). Начало насыщения зависит от растворителя и соответствует содержанию полипиррола ~4.0, 3.5 и 8% для растворов в метаноле, воде и смеси метанол–вода соответственно. Вы-

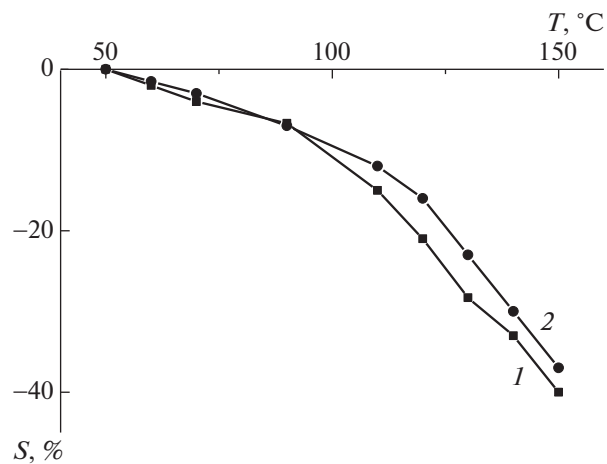


Рис. 8. Температурная зависимость величины усадки пористых пленок ПВДФ (1) и композиционных систем ПВДФ–полипиррол с содержанием последнего 6% (2).

ход зависимости на насыщение свидетельствует об образовании проводящим полимером плотного бездефектного однородного слоя на поверхности ПВДФ подложки (см. рис. 3, 4).

Объемная проводимость композиционных систем обусловлена тем, что полимеризация пиррола происходит не только на поверхности пористой пленки, но и на стенках пор, так что между слоями на поверхностях подложки образуются проводящие мостики за счет того, что мономер проникает в глубину образца в межкристаллитные области ПВДФ. Хотя поверхностная и сквозная проводимости существенно различаются по абсолютным значениям, характер их зависимостей от содержания проводящего полимера в композиционной системе одинаков (рис. 9), но объемная проводимость ограничивается количеством проводящих мостиков.

Отметим, что зависимость объемной проводимости от содержания полипиррола (рис. 9б) выходит на насыщение при длительности процесса полимеризации 30 мин, это несколько раньше, чем начало выхода на плато поверхностной проводимости (рис. 9а). Данный результат показывает, что при таком содержании полипиррола дальнейшее увеличение его количества в порах ПВДФ уже не происходит из-за того, что они полностью заблокированы проводящим полимером. Достигнутые значения проводимости композитов ПВДФ–полипиррол при использовании в качестве растворителя смеси метанол–вода и содержании полипиррола 6–9% сопоставимы с соответствующими величинами для известных полимерных электропроводящих систем [34].

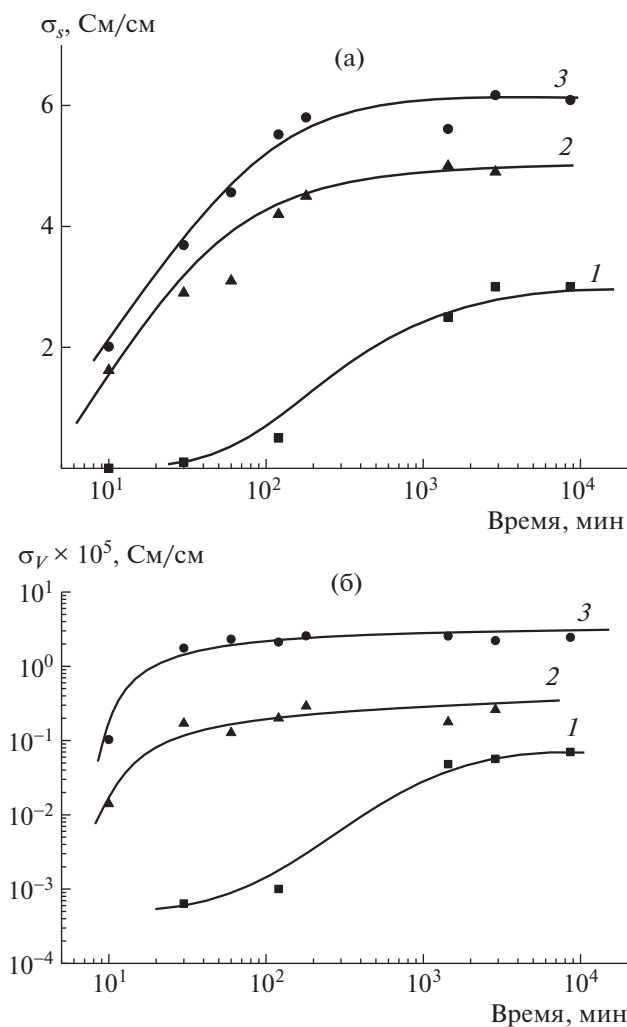


Рис. 9. Зависимости поверхностной σ_s (а) и объемной σ_v (б) проводимости систем ПВДФ–полипиррол от времени полимеризации при синтезе в растворе пиррола в метаноле (1), воде (2) и смеси метанол–вода (3).

Пьезосвойства гибридных материалов ПВДФ–полипиррол

Пьезоэлектрические свойства гибридных материалов зависят от свойств как пьезоактивного компонента, так и электродного материала. Величина пьезоотклика в ПВДФ определяется количественной долей полярной пьезоактивной модификации кристаллитов β -формы в его кристаллической структуре. В использованных пленках ПВДФ, согласно данным рентгеновских исследований [11], содержание кристаллитов β -формы достигало 60%. Результаты проведенных исследований показывают, что полученные гибридные образцы ПВДФ–полипиррол удовлетворяют требованиям, предъявляемым к электрическим свойствам пьезоматериалов [35, 36]: они имеют высокую проводимость вдоль поверхности ($\sigma_s = 6$ См/см) и существенно более низкую объем-

ную (между электродами) проводимость ($\sigma_v = 10^{-5}–10^{-7}$ См/см).

Для формирования пьезоэффекта ПВДФ пленку подвергают поляризации в постоянном электрическом поле. Поляризация образцов ПВДФ–полипиррол в настоящей работе была проведена контактным способом при повышенной температуре с использованием покрытия полипиррола в качестве электродов. Величина прикладываемого напряжения определяется толщиной пленки и необходимой величиной напряженности: $U = E \cdot \delta$ (E – напряженность поля, δ – толщина пленки).

После проведения поляризации все образцы демонстрировали пьезоэлектрические свойства, которые характеризовали величиной пьезомодуля d_{31} , измеренного при приложении растягивающего напряжения 5–10 МПа в направлении ориентации пленки. Наиболее высокое значение пьезомодуля $d_{31} = 20$ пКл/Н было достигнуто для образцов с содержанием полипиррола 9% (толщина 50 мкм, пористость подложки 20%), которое является одним из самых высоких, известных из научной и патентной литературы [37, 38].

Для сравнения эффективности применения полипиррола в качестве электродного материала были использованы также электроды в виде жидкого сплава индия и галлия, который притирался к поверхности пленок ПВДФ. Обнаружено, что значение d_{31} для пленки, поляризованной с использованием полипиррола, не уступает значениям, полученным на тех же образцах с металлизированными поверхностями.

При практическом применении пьезопленок очень важна стабильность значений пьезомодуля во времени. Проведенные исследования показали, что после хранения образцов в течение месяца, пьезомодуль композитов ПВДФ–полипиррол, поляризованных при комнатной температуре, уменьшается не более чем на 2%.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Dang Z.M., Yuan J.K., Yao S.H., Liao R.J.* // Adv. Mater. 2013. V. 25. P. 6334.
2. *Lebrun L., Guyomar D., Guiffard B., Cottinet P.J., Putson C.* // Sens. Actuators. A. 2009. V. 153. P. 251.
3. *Arbatti M., Shan X.B., Cheng Z.Y.* // Adv. Mater. 2007. V. 19. P. 1369.
4. *Sharma M., Madras G., Bose S.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2014. V. 16. P. 14792.
5. *Sousa R.E., Nunes-Pereira J., Ferreira J.C.C., Costa C.M., Machado A.V., Silva M.M., Lanceros-Mendez S.* // Polym. Testing. 2014. V. 40. P. 245.
6. *Shirinov A.V., Schomburg W.K.* // Sens. Actuators. A. 2008. V. 142. P. 48.
7. *Gebrekrstos A., Sharma M., Madras G., Bose S.* // Cryst. Growth Des. 2016. V. 16. P. 2937.

8. *Gebrekrstos A., Prasanna Kar G., Madras G., Misra A., Bose S.* // *Polymer*. 2019. V. 181. P. 121764.
9. *Sencadas V., Gregorio R. jr., Lancers-Mendez S.* // *J. Macromol. Sci.* 2009. V. 48. P. 514.
10. *Кочервинский В.В.* // *Высокомолек. соед. А*. 1991. Т. 33. № 10. С. 2106.
11. *Dmitriev I.Yu., Lavrentyev V.K., Elyashevich G.K.* // *Polymer Science A*. 2006. V. 48. № 3. P. 272.
12. *Gerhard-Mulhaupt R.* // *IEEE Trans. Dielectrics Electrical Insul.* 2002. V. 9. № 5. P. 850.
13. *Liu I F., Awanis N., Liu Y., Moghareh Abed M.R., Li K.* // *J. Membr. Sci.* 2011. V. 375. P. 1.
14. *Yarysheva A.I., Bagrov D.V., Rukhlya E.G., Yarysheva L.M., Volynskii A.L., Bakeev N.F.* // *Polymer Science A*. 2012. V. 54. № 10. P. 779.
15. *Kamei E., Ashitaka H., Takahashi T.* Pat. 5173235 USA. 1992.
16. *Ельяшевич Г.К., Розова Е.Ю., Карпов Е.А.* Пат. 2140936 Россия. 1997.
17. *Bliznyuk V.N., Baig A., Singamaneni S., Pud A.A., Fatyeyeva K.Yu., Shapoval G.S.* // *Polymer*. 2005. V. 46. № 25. P. 11844.
18. *Lee C.S., Joo J., Han S., Lee J.H., Koh S.K.* // *Synth. Met.* 2005. V. 152. P. 9.
19. *Sabriye P.O., Kamile Ö., Esengül K.* // *Polym. Adv. Technol.* 2012. V. 23. P. 1202.
20. *Merliniab G.M., Barra O., Medeiros A., Pegoretti A.* // *RSC Adv*. 2014. V. 4. P. 15749.
21. *Ramadan K.S., Sameoto D., Evoy S.* // *Smart Mater. Struct.* 2014. V. 23. P. 033001.
22. *Baik K., Park S., Yun C., Park C.* // *Polymers*. 2019. V. 11. P. 1071.
23. *Sahoo S., Dhibar S., Hatui G., Bhattacharya P., Kumar Das C.* // *Polymer*. 2013. V. 54. P. 1033.
24. *Дмитриев И.Ю., Курындин И.С., Сапрыкина Н.Н., Лаврентьев В.К.* // *Изв. вуз. Технология легкой промышленности*. 2012. Т. 17. № 3. С. 15.
25. *Мулдер М.* Введение в мембранную технологию. М.: Мир, 1999.
26. *Elyashevich G.K., Kuryndin I.S., Rosova E.Yu.* // *Polym. Adv. Technol.* 2002. V. 13. № 10–12. P. 725.
27. *Дмитриев И.Ю., Курындин И.С., Ельяшевич Г.К.* Пат. 2635804 Россия. 2016.
28. *Верницкая Т.В., Ефимов О.Н.* // *Успехи химии*. 1997. Т. 66. № 5. С. 489.
29. *Malinauskas A.* // *Polymer*. 2001. V. 42. P. 3957.
30. *Дехант И., Данц Р., Химер В., Шмольке Р.* Инфракрасная спектроскопия полимеров. М.: Химия, 1976.
31. *Dmitriev I., Bukošek V., Lavrentyev V., Elyashevich G.* // *Acta Chim. Sloven.* 2007. V. 54. P. 784.
32. *Lesueur D., Alberola N.D.* // *Synth. Met.* 1997. V. 88. P. 133.
33. *Otero T.F., Arévalo A.H.* // *Synth. Met.* 1994. V. 66. № 1. P. 25.
34. *Skotheim T.A., Reynolds J.R.* London; New York: Boca Raton, 2007. V. 1–2.
35. *Фрайден Дж.* Современные датчики. М.: Техносфера, 2005.
36. *Пономаренко А.Т., Ривкина Р.Г., Травкин В.С., Чмутин И.А., Гусев А.Л., Шневченко В.Г.* // *Альтернативная энергетика и экология*. 2002. № 3. С. 4.
37. *Mohammadi B., Yousefi A., Bellah S.* // *Polym. Testing* 2007. V. 26. P. 42.
38. *Горбунова Е.К., Тазенков Б.А., Бойцов В.Г., Бабина В.Н., Гнездилов В.И., Семьчурина Н.М., Кузнецов Н.А.* А.с. 777885 СССР // *Б.И.* 1980. № 41.