

06.1

## Импедансная спектроскопия электропроводящих композиционных материалов на основе микроволокон сополимера поливинилиденфторида с трифторэтиленом, модифицированных полипирролом

© В.М. Капралова<sup>1</sup>, И.Ю. Сапурина<sup>2</sup>, Н.Т. Сударь<sup>1,¶</sup>, А.А. Третьяков<sup>1</sup>, О. Gryshkov<sup>3</sup>,  
B. Glasmacher<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург, Россия

<sup>3</sup> Institute for Multiphase Processes, Leibniz Universität Hannover, Garbsen, Germany

¶ E-mail: sudar53@mail.ru

Поступило в Редакцию 29 января 2021 г.

В окончательной редакции 12 марта 2021 г.

Принято к публикации 15 марта 2021 г.

В диапазоне частот  $1 \cdot 10^3 - 1.5 \cdot 10^7$  Hz исследованы импедансные спектры композитных нетканых материалов на основе нано- и микроволокон сополимера поливинилиденфторида с трифторэтиленом, модифицированных полипирролом с различной степенью допирования. Установлено, что увеличение степени допирования полипиррольного покрытия нановолокон приводит к уменьшению мнимой и действительной составляющих электрического импеданса. Вне зависимости от их величины форма годографов близка к дуге окружности, опирающейся на ось действительной составляющей, что позволяет рассматривать изученный материал как нанокомпозитный полимерный электролит, диэлектрические характеристики которого можно обратимо изменять.

**Ключевые слова:** нетканые материалы, полипиррол, поливинилиденфторид, импеданс.

DOI: 10.21883/PJTF.2021.11.51010.18721

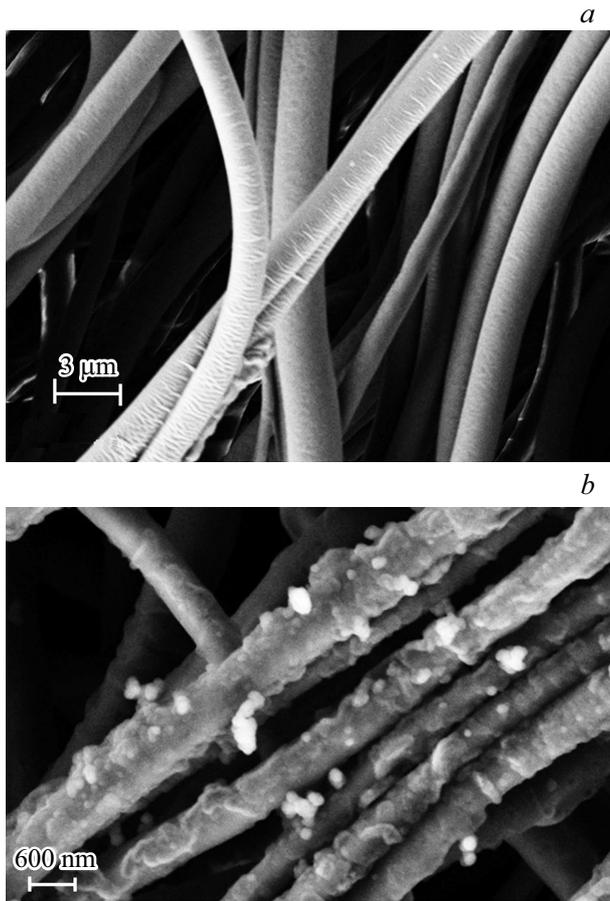
В настоящее время значительный интерес проявляется к изучению материалов, изготовленных методом электроформования [1,2]. Эти материалы уже находят широкое применение в биологии [3] и медицине [4,5], рассматривается возможность их использования при решении некоторых экологических проблем, например для очистки воды от радиоактивных загрязнений [6]. Микроволоконна, созданные данным методом, являются хорошими диэлектриками, но в ряде случаев, в частности для тканевой инженерии, большой интерес представляют электропроводящие материалы на их основе. Повысить проводимость материалов, получаемых методом электроформования, можно, либо вводя в композиционный материал проводящие наполнители (мелкодисперсный графит, нанотрубки), либо модифицируя поверхность микроволокон электропроводящими полимерами, такими как полианилин, полипиррол (ППи) или политиофен [7]. Последний метод представляется предпочтительным, поскольку, варьируя степень допирования проводящего полимера, можно обратимо изменять его диэлектрические характеристики.

Цель настоящей работы состоит в том, чтобы, используя метод диэлектрической спектроскопии, выяснить особенности электропроводности в переменном электрическом поле композиционного материала на основе микроволокон сополимера поливинилиденфторида с трифторэтиленом, модифицированных полипирролом.

Микроволоконна получены методом электроформования из 20% раствора сополимера поливинилиденфторида с трифторэтиленом (ПВДФ–ТрФЭ) в смеси N-диметилформамида с ацетоном. Композиционный материал представляет собой пленку толщиной  $\sim 24 \mu\text{m}$ , где микроволоконна ПВДФ–ТрФЭ хаотически накладываются друг на друга, поэтому пленка содержит значительное число пустот. Удельный вес сплошной пленки ПВДФ–ТрФЭ, изготовленной методом полива, составляет  $\sim 1.40 \text{ g/cm}^3$ , а удельный вес исследуемой композиционной пленки не превышает  $\sim 0.65 \text{ g/cm}^3$ , т.е. полимерный материал занимает менее половины ее объема.

Модификация поверхности микроволокон ППи проводилась методом *in situ* полимеризации пиррола в присутствии электроформованного материала в реакционной среде. Далее модифицированные образцы выдерживались в буферных растворах с определенным значением pH в течение суток, а затем высушивались в вакууме при давлении  $\sim 10 \text{ Pa}$ . В качестве составов, меняющих степень допирования, были использованы растворы 1 М аммиака (pH = 11), 0.1 М соляной кислоты (pH = 1) и буферный раствор дигидрофосфата калия (pH = 6.86). Контроль pH осуществлялся pH-метром Hanna фирмы Akvilon.

В ППи носителями заряда служат положительные поляроны, заряд которых компенсирован анионами допирующей кислоты. При обработке щелочными и ней-



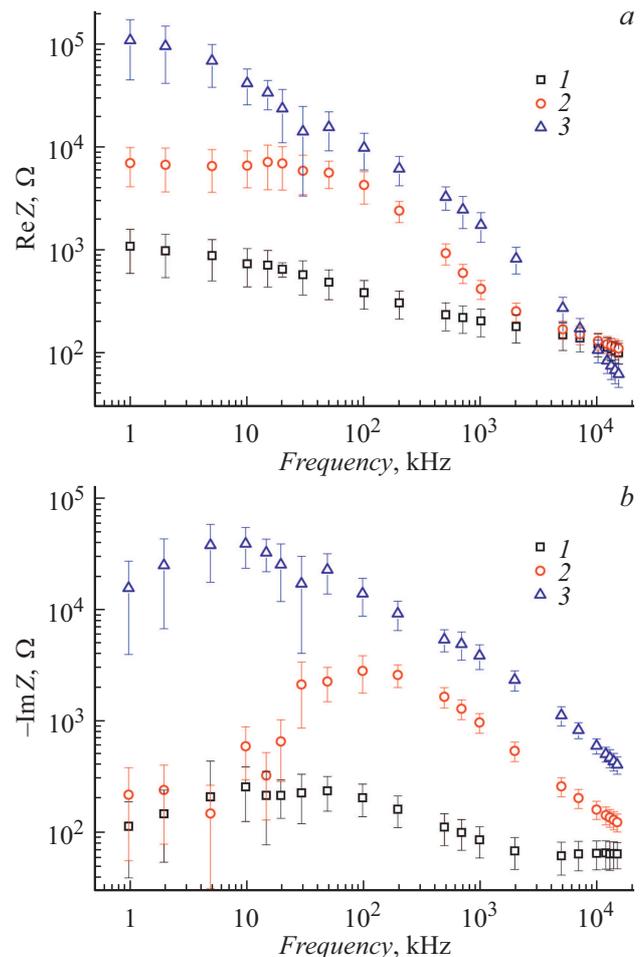
**Рис. 1.** Микрофотографии пленки ПВДФ–ТрФЭ до (а) и после (b) модификации ее ППИ.

тральными растворами концентрация допирующей кислоты в матрице ППИ снижается, при этом количество носителей заряда, а следовательно, и электропроводность полимера закономерно уменьшаются. Варьируя значения pH буферных растворов, можно менять степень допирования ППИ и, как следствие, изменять электропроводность ППИ покрытия.

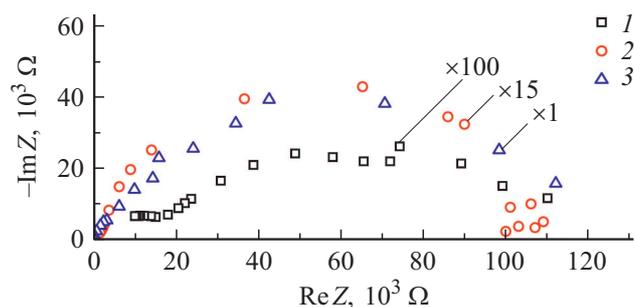
На рис. 1 показаны полученные с помощью растрового электронного микроскопа изображения исследуемой пленки до (а) и после (b) модификации ППИ. Видно, что в результате электроформования образуются микроволокна ПВДФ–ТрФЭ диаметром 0.5–2 μm с морщинистой поверхностью. После модификации ППИ волокнистая и пористая структура материала сохраняется. Однако поверхность волокон ПВДФ–ТрФЭ меняется, ее покрывают осажденные в ходе синтеза частицы ППИ. Только небольшое количество сферических наночастиц ППИ слабо связано с поверхностью и образует агрегаты в межволоконном пространстве.

Для измерения модуля электрического импеданса  $Z$  и фазового угла  $\varphi$  использовались измерители иммитанса E7-20 (в диапазоне частот от 25 до  $5 \cdot 10^4$  Hz) и E7-29 (в диапазоне частот от  $5 \cdot 10^4$  до  $1.5 \cdot 10^7$  Hz). Измерения

проводились при амплитуде переменного напряжения 1 V. При измерениях использовались прижимные электроды из полированной нержавеющей стали, обеспечивающие площадь контакта  $25 \text{ mm}^2$  и постоянную силу прижима при смене образцов пленки. Измерения, проводимые при комнатной температуре, показали, что значения  $Z$  и  $\varphi$  пленок при всех степенях допирования ППИ подвержены значительному статистическому разбросу. Характерной особенностью исследуемой пленки было то, что на частотах менее 1 kHz разброс результатов измерений  $Z$  и  $\varphi$  оказался столь велик, что не позволил измерить электрический импеданс с приемлемой точностью. На частотах выше 1 kHz для оценки измеряемой величины и доверительного интервала при каждом значении pH было проведено по шесть измерений спектров импеданса. На основании полученных данных рассчитывались частотные зависимости действительной ( $\text{Re}Z = Z \cos \varphi$ ) и мнимой ( $\text{Im}Z = Z \sin \varphi$ ) составляющих импеданса и соответствующие им среднеквадратичные отклонения  $\Delta \text{Re}Z$  и  $\Delta \text{Im}Z$ .



**Рис. 2.** Частотные зависимости действительной (а) и мнимой (b) частей электрического импеданса пленок ПВДФ–ТрФЭ, выдержанных в буферных растворах с различным значением pH: 1 — 1, 2 — 6.86, 3 — 11.



**Рис. 3.** Годографы импеданса пленок ПВДФ–ТрФЭ, выдержанных в буферных растворах с различным значением pH: 1 — 1, 2 — 6.86, 3 — 11.

На рис. 2 представлены зависимости  $ReZ$  (a) и  $ImZ$  (b) от частоты  $f$  для образцов, выдержанных в растворах со значениями pH, равными 1, 6.86 и 11. Видно, что их характер различен. Зависимость  $ReZ(f)$  является монотонно убывающей, а на  $ImZ(f)$  наблюдается максимум. Его возникновение связано с тем, что при возрастании частоты модуль импеданса монотонно уменьшается, а фазовый угол возрастает от нескольких градусов на низких частотах до нескольких десятков градусов на высоких.

Степень допирования ППи оказывает существенное влияние как на  $ReZ$ , так и на  $ImZ$  образцов пленки. Известно, что при ее увеличении проводимость ППи возрастает [8], а это, как следует из представленных данных, приводит к увеличению омической проводимости всего образца и, как следствие, уменьшению  $ReZ$  и  $ImZ$ . Наиболее явно влияние степени допирования ППи проявляется в низкочастотной области спектра для  $ReZ$  и на частотах в области максимума  $ImZ$ . Однако по мере увеличения частоты это влияние становится все менее значимым и практически исчезает на частоте выше 15 МГц.

Основываясь на особенностях структуры исследуемой пленки, можно предположить, что проводимость ее обусловлена как проводимостью модифицированных ППи волокон ПВДФ–ТрФЭ (вследствие существования на их поверхности слоя ППи), так и случайными контактами между проводящими нано- и микроволокнами и их контактами с поверхностью электродов. В результате формируется трехмерная сеть узлов и возникают проводящие пути (каналы протекания). Их число, длина и сопротивление нестабильны и изменяются случайным образом, что и приводит к разбросу результатов измерений.

На рис. 3 представлены годографы импеданса исследуемых пленок при различной степени допирования ППи. Для размещения на одном рисунке они изображены в различном масштабе. Видно, что форма всех годографов близка к полуокружности, опирающейся на ось  $ReZ$ . Известно достаточно большое число электрохимических моделей импеданса, приводящих к подобной

форме годографа, в том числе модель полимерного электролита [9]. По нашему мнению, применительно к ППи и его композитам именно модель полимерного электролита наиболее физически обоснована. Действительно, допирующая кислота связана с цепью ППи ионным взаимодействием, поэтому допированный полимер представляет собой поликатионит с относительно подвижными низкомолекулярными анионами [10].

В заключение отметим, что на возможность использования нетканых материалов, полученных методом электроформования, при изготовлении нанокомпозитных полимерных электролитов указывается в работе [11]. Однако в рассматриваемой ситуации нанокомпозитный полимерный электролит образуется не за счет введения в нетканый материал жидкого электролита, а за счет формирования на поверхности диэлектрических нановолокон проводящих слоев ППи, проводимость которых можно изменять посредством допирования.

### Финансирование работы

Исследование выполнено при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках реализации программы Научного центра мирового уровня по направлению „Передовые цифровые технологии“ СПбПУ (соглашение от 17.11.2020 № 075-15-2020-934).

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### Список литературы

- [1] Z.-M. Huang, Y.-Z. Zhang, M. Kotaki, S. Ramakrishna, *Compos. Sci. Technol.*, **63** (15), 2223 (2003). DOI: 10.1016/S0266-3538(03)00178-7
- [2] C. Wang, J. Wang, L. Zeng, Z. Qiao, X. Liu, H. Liu, J. Zhang, J. Ding, *Molecules*, **24** (5), 834 (2019). DOI: 10.3390/molecules24050834
- [3] F. Ruggieri, A.A. D’Archivio, D. Di Camillo, L. Lozzi, M.A. Maggi, R. Mercurio, S. Santucci, *J. Separation Sci.*, **38** (8), 1402 (2015). DOI: 10.1002/jssc.201500033
- [4] K. Kalantari, A.M. Afifi, H. Jahangirian, T.J. Webster, *Carbohydr. Polym.*, **207**, 588 (2019). DOI: 10.1016/j.carbpol.2018.12.011
- [5] F. Al Halabi, O. Gryshkov, A.I. Kuhn, V.M. Kapralova, B. Glasmacher, *Int. J. Artif. Organs*, **41** (11), 811 (2018). DOI: 10.1177/0391398818785049
- [6] A. Johns, J. Qian, M.E. Carolan, N. Shaikh, A. Peroutka, A. Seeger, J.M. Cerrato, T.Z. Forbes, D.M. Cwiertny, *Environ. Sci.: Water Res. Technol.*, **6** (3), 622 (2020). DOI: 10.1039/c9ew00834a
- [7] В.В. Матреничев, М.А. Шишов, П.В. Попрядухин, И.Ю. Сапурина, Е.М. Иванькова, И.П. Добровольская, В.Е. Юдин, *ЖПХ*, **90** (10), 1365 (2017). [Пер. версия: 10.1134/S1070427217100184].
- [8] Т.В. Верницкая, О.Н. Ефимов, *Успехи химии*, **66** (5) 489 (1997). [Пер. версия: 10.1070/RC1997v066n05ABEN000261].

- [9] З.Б. Стойнов, Б.М. Графов, Б.С. Савова-Стойнова, В.В. Елкин, *Электрохимический импеданс* (Наука, М., 1991), с. 76.
- [10] L.X. Wang, X.G. Li, Y.L. Yang, *React. Funct. Polym.*, **47** (2), 125 (2001). DOI: 10.1016/S1381-5148(00)00079-1
- [11] О.В. Ярмоленко, А.В. Юдина, К.Г. Хатмуллина, *Электрохимия*, **54** (4), 377 (2018).  
DOI: 10.7868/S0424857018040011  
[Пер. версия: 10.1134/S1023193518040092].