

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Altenberger A. R., Tirrell M. V., Dahler J. S. // J. Chem. Phys. 1986. V. 84. № 9. P. 5122.
2. Altenberger A. R., Tirrell M. V. // J. Chem. Phys. 1984. V. 80. № 5. P. 2208.
3. Cukier R. I. // Macromolecules. 1984. V. 17. № 2. P. 252.
4. Laurent T. C., Bjork I., Pietruszkiewicz A., Persson H. // Biochim. Biophys. Acta. 1963. V. 78. № 2. P. 351.
5. Langevin D., Rondeles F. // Polymer. 1978. V. 19. № 8. P. 875.
6. Phillips G. D. J., Ullmann G. S., Ullmann K., Lin T. H. // J. Chem. Phys. 1985. V. 82. № 11. P. 5242.
7. Djabourov M., Leblond J., Papon P. // J. phys. 1988. V. 49. № 2. P. 319.
8. Mel'nicenko Yu. B., Klepko V. V., Shilov V. V. // Polymer. 1988. V. 29. № 6. P. 1040.
9. Мельниченко Ю. Б., Шилов В. В., Липатов Ю. С., Булавин Л. А., Клепко В. В. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 7. С. 1554.
10. Иванецкий П. Г., Клепко В. В., Мельниченко Ю. Б., Шилов В. В. Препринт Киев. ин-та ядерн. исслед. КИЯИ-88-22. Киев, 1988. 22 с.

Институт химии высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
16.01.90

УДК 541.64:536.4

(C) 1990 г. Ж. К. Авлянов, С. А. Якимов, М. И. Юлдашева,
Т. А. Усманов

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОСТАБИЛЬНОСТИ ПОЛИАНИЛИНА

Методами электронного парамагнитного резонанса, дериватографии и измерением электропроводности исследована термостабильность порошков и пленок полианилина. Показано, что основной реакцией, протекающей в области 50–180°, является выход денизирующей соляной кислоты из полимера. Уменьшение степени денирования полианилина при отжиге приводит к снижению интенсивности сигнала ЭПР и проводимости. Определена энергия активации реакции дегидрохлорирования денированного полианилина. При температурах выше 325° наблюдается термоокислительная деструкция полимера.

В последнее время значительно возросло количество исследований, посвященных полимерным проводникам. Одним из интересных представителей этого класса полимеров является полианилин, процесс денирования которого представляет собой простое кислотно-основное взаимодействие. Одной из важнейших эксплуатационных характеристик проводящих полимеров является их термическая стабильность.

В литературе встречаются отдельные работы, посвященные термической стойкости полианилина [1], однако авторы исследуют поведение полимера только при температуре 150°.

В настоящей работе детально рассмотрено поведение полианилина в широком интервале температур.

Порошки полианилина синтезировали и очищали по методике [2]. Пленки отливали из раствора в ДМФА и удаляли растворитель в вакууме при 60°. Денирование полимера проводили выдерживанием порошков и пленок в водных растворах соляной кислоты. Спектры ЭПР регистрировали на ЭПР-спектрометре SRC-200 D фирмы «Брукер». Электропроводность пленок определяли двухзондовым методом при постоянном напряжении 50 В.

Методом термогравиметрического анализа была определена потеря в весе порошков полианилина при повышении температуры от 15 до 500° со скоростью 5 град/мин. Обнаружено, что в случае неденированных образцов полианилина в интервале температур до 300° практически нет из-

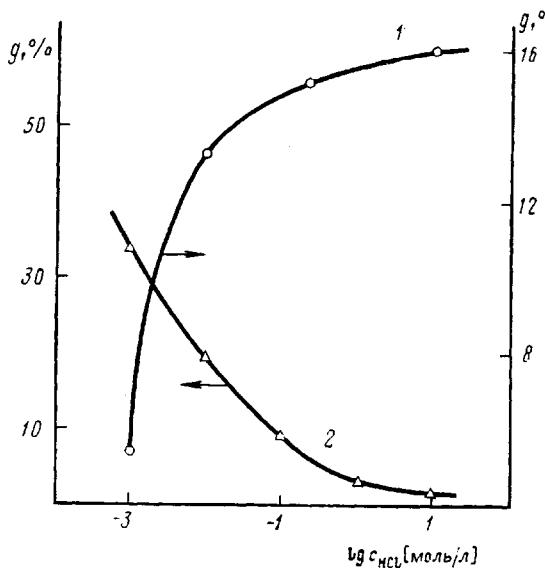


Рис. 1. Зависимость потерь в весе g полианилина от концентрации HCl в додириующем растворе в интервале температур 50–175° (1) и 250–500° (2)

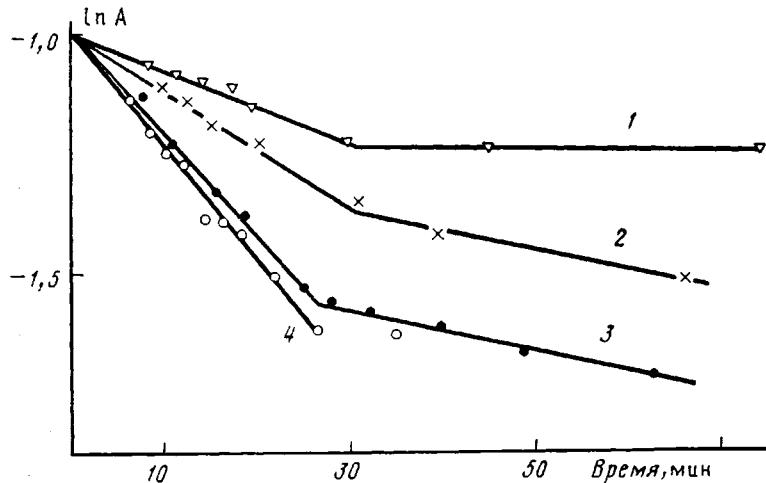


Рис. 2. Зависимость $\ln A$ от времени для полианилина, додированного в 1 н. HCl . $T=120$ (1), 140 (2), 160 (3) и 180° (4)

менений в весе полимера. Как видно из рис. 1, с увеличением степени додирования в интервале температур 50–175° наблюдается потеря в весе образцов, возрастающая пропорционально содержанию кислоты в исходном полимере. Ход зависимости 1 на рис. 1 можно объяснить потерей полимером хлористоводородной кислоты. В интервале же температур 190–300° не происходит уменьшения веса образцов. При дальнейшем повышении температуры, начиная с 325°, наблюдается значительная потеря в весе образцов полимера, по-видимому, вследствие его деструкции. Как видно из рис. 1, кривая 2, потери в весе обратно пропорциональны содержанию HCl в исходном полимере. Это можно связать с хлорированием полимера по бензольным кольцам, что подтверждено в работе [1] методом ИК-спектроскопии.

Исследование термостабильности порошков полианилина методом ЭПР проводили в открытой ампуле при фиксированных температурах в интер-

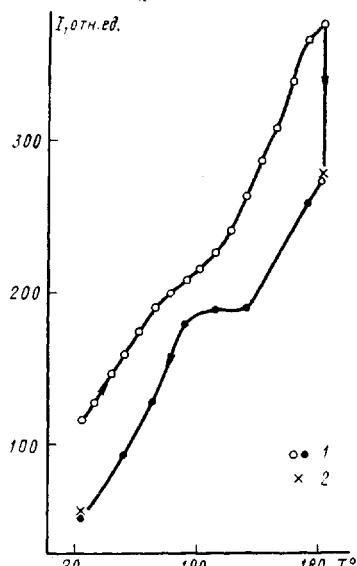


Рис. 3

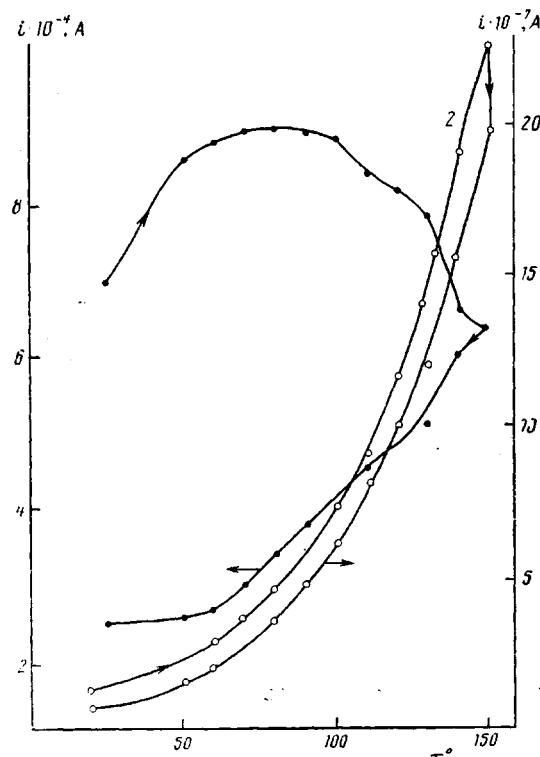


Рис. 4

Рис. 3. Температурная зависимость интенсивности сигнала ЭПР образца полианилина·HCl. 1 – первый цикл отжига, 2 – второй и третий циклы

Рис. 4. Температурная зависимость силы тока, протекающего через пленку полианилина·HCl. Концентрация равновесного донорирующего раствора HCl составляет 1 (1) и 0,1 моль/л (2)

вале 120–160° и при постоянном повышении температуры от 20 до 180°. На рис. 2 представлены зависимости логарифма интегральной интенсивности A сигнала полианилина·HCl от времени отжига. Наблюдаются две характерные области изменения величины A сигнала. Вначале происходит быстрое изменение A , сменяющееся по мере отжига более плавным ходом зависимости. Как следует из данных дериватографии и элементного анализа, при температурах до 180° потеря в весе полианилином в основном обусловлены потерей полимером HCl. Следовательно, уменьшение интегральной интенсивности сигнала ЭПР можно связать с уменьшением степени донорирования полианилина.

Поскольку величина A пропорциональна количеству парамагнитных центров, она отражает и степень донорирования полимера. Следовательно, зависимость $\ln A$ от времени может характеризовать временную зависимость степени донорирования полианилина, т. е. константу скорости его дегидрохлорирования. Как видно из рис. 2, на первой стадии отжига наблюдается линейная зависимость $\ln A$ от времени, наклон которой определяется температурой отжига. Это указывает на то, что дегидрохлорирование полианилина является реакцией первого порядка. В предположении, что зависимость константы скорости дегидрохлорирования от температуры подчиняется уравнению Аррениуса, была рассчитана эффективная энергия активации реакции, равная 26±2,8 кДж/моль.

Были исследованы также изменения интенсивности сигналов ЭПР при циклическом изменении температуры от 20 до 180° (скорость изменения температуры 5 град/мин). На рис. 3 представлена зависимость амплиту-

ды I сигнала ЭПР от температуры. Видно, что с увеличением температуры происходит рост I , который можно связать с переходом части протонированных иминных атомов азота полианилина из бессpinового бирадикального в монорадикальное состояние, дающее спектр ЭПР [3]. В результате некоторой выдержки при достижении 180° происходит уменьшение интенсивности сигнала, связанное с выходом HCl из полимера. Последующее уменьшение температуры до комнатной приводит к двукратному по сравнению с исходным уменьшением I . При повторном цикле нагревание — охлаждение существенных изменений сигнала не происходит (рис. 3). По-видимому, наблюдаемые при повторном нагревании зависимости обусловлены сохранением в полианилине некоторой равновесной (для данной максимальной температуре 180°) концентрации HCl. Перегибы, имеющиеся на зависимостях рис. 3 как в случае нагревания, так и в случае охлаждения образца (80 — 140°), вероятно, связаны с фазовыми превращениями в полианилине. Так, в работе [4] обнаружено, что наибольшая кристалличность дипированных образцов полианилина достигается при термообработке в указанном выше интервале температур.

На рис. 4 представлена зависимость силы тока, протекающего через полианилин, от температуры в интервале 20 — 150° . В зависимости от степени дипирования, пленки имеют как различный уровень проводимости, так и вид температурных кривых. В случае пленок, дипированных в 1 н. HCl (рис. 4), при температурах выше 75° обнаружено уменьшение проводимости, связанное с выходом из полимера HCl. При охлаждении пленки до комнатной температуры проводимость падает по сравнению с исходной в 3 раза, что также указывает на наличие дегидрохлорирования полианилина при высоких температурах. С уменьшением степени дипирования полимера, изменения его проводимости при термообработке за счет дегидрохлорирования менее выражены (рис. 4). Из приведенных данных можно сделать вывод о том, что при уменьшении степени дипирования полианилина выход HCl из полимера затрудняется. В случае недодипированной пленки полианилина наблюдается обратный ход температурной зависимости тока, т. е. в результате одного цикла отжига проводимость пленки возрастает. Это может быть связано с сорбцией пленкой влаги или дипирующих веществ кислого характера при термообработке на воздухе.

Таким образом, в работе показано, что основной реакцией, протекающей в образцах полианилина в области 50 — 180° , является реакция дегидрохлорирования. Уменьшение степени дипирования полимера при отжиге вызывает уменьшение интенсивности сигнала ЭПР и проводимости образцов. При температурах выше 325° наблюдается термодеструкция полианилина.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hagivara T., Yamada M., Jwata K. // Synt. Metals. 1988. V. 25. № 2. P. 243.
2. Chiang J. Ch., Macdiarmid A. G. // Synt. Metals. 1986. V. 13. № 1—3. P. 193.
3. Epstein J., Macdiarmid A. G. // Molec. Cryst. Liquid Cryst. 1988. V. 160. № 1. P. 165.
4. Wang F., Tang T., Wang L. // Molec. Cryst. Liquid Cryst. 1988. V. 160. № 1. P. 175.

Институт химии и физики полимеров
АН УзССР

Поступила в редакцию
19.01.90