

© 1991 г. Ж. К. Авлянов, А. С. Закиров, Х. Т. Игамбердыев,
А. Мавлянов, А. Т. Мамадалимов, И. И. Хайрулин

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ И МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ ПОЛИАНИЛИНА

Исследованы температурные зависимости (в интервале 90–300 К) электропроводности, интенсивности и ширины сигнала ЭПР образцов полианилина, синтезированных в муравьиной кислоте. Обнаружено аномальное поведение электропроводности, интенсивности и ширины сигнала ЭПР образцов полианилина в области 180–200 К. Такое поведение обусловлено конформационными и структурными преобразованиями в молекулярных цепочках. Поскольку температура переходов для обоих случаев, т. е. для электропроводности и ЭПР спектров примерно одинакова, можно сделать вывод, что поведение парамагнитных центров и носителей зарядов коррелирует друг с другом и имеет общую природу.

В последнее время значительно возрос интерес исследователей к электропроводящим полимерам (ЭП). Это обусловлено тем, что ЭП обладают комплексом ценных свойств (электрических, механических, оптических) в широком интервале температур [1–3].

Одним из интересных и интенсивно исследуемых в настоящий момент представителей этого класса полимеров является полианилин (ПАНИ) [4].

В настоящей работе исследованы температурные зависимости (90–300 К) электропроводности, интенсивности и ширины сигнала ЭПР образцов ПАНИ.

Образцы ПАНИ синтезировали по следующей методике. К приготовленному 1 н. раствору дважды перегнанного анилина в 95 %-ной муравьиной кислоте при перемешивании добавляли персульфат аммония до соотношения анилин: персульфат аммония=1 : 1. Затем раствор термостатировали при 5° в течение 2 ч. Образовавшийся порошок полимера промывали 1 н. раствором соляной кислоты, 10 %-ным аммиаком, бидистиллятом, этиловым спиртом и сушили в вакууме при 50°. Для определения электропроводности и получения спектров ЭПР использовали образцы ПАНИ в виде таблеток. Измерение σ проводили на переменном токе. Спектры ЭПР записывали на спектрометре трехантиметрового диапазона ESP-300 фирмы «Брукер» с системой управления и обработки данных на базе компьютера ESP-1600.

На рис. 1 представлена температурная зависимость σ недопированного ПАНИ. Как видно, при 180 К обнаружено аномальное изменение σ. При повышении температуры от 90 до 180 К σ почти не меняется, что, вероятно, связано с сильной локализацией носителей заряда и достаточно высоким энергетическим барьером. Естественно, что при этих условиях преодоление носителями энергетических барьера затруднено и проводимость мало зависит от температуры. Аномальное поведение σ вблизи 180 К может быть обусловлено структурными изменениями полимера и переориентацией дипольных моментов. Именно при этом наиболее часто происходит усиление флуктуационных процессов, которые в конечном итоге приводят к изменению σ [5]. При дальнейшем повышении температуры наблюдается экспоненциальный рост проводимости до 300 К. Такое изменение σ происходит, по-видимому, вследствие термоактивации и снижения высоты энергетических барьера.

Спектры ЭПР образцов ПАНИ в недопированном и донированном состояниях представляют собой одиночные сигналы, параметры которых приведены в таблице.

Допированный ПАНИ отличается от недопированного малым значением ширины линии ΔH_{pp} , высокой концентрацией парамагнитных цент-

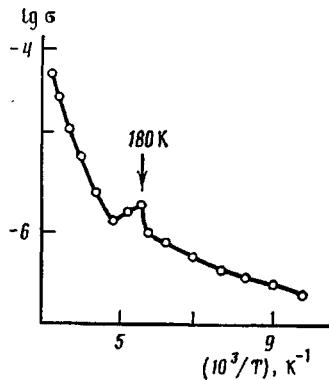


Рис. 1. Температурная зависимость электропроводности недопированного ПАНИ

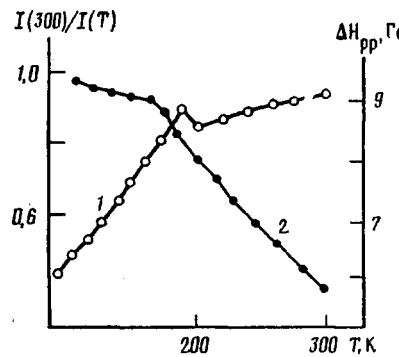


Рис. 2. Температурная зависимость нормированной интегральной интенсивности (1) и ширины сигнала ЭПР (2) недопированного ПАНИ

ров (ПМЦ); формой сигнала, приближающейся к дайсоновской, которая характерна для металлов, и g -фактором, более близким к g -фактору свободного электрона (для него $g_e=2,0023$). Эти отличия обусловлены возрастающим при допировании вкладом парамагнетизма Паули в проводящем состоянии.

Зависимость интегральной интенсивности сигнала ЭПР от температуры для недопированного ПАНИ имеет, как и в случае σ , немонотонный характер и демонстрирует излом при 200 К (рис. 2, кривая 1). Ниже этой температуры зависимость строго линейна и подчиняется закону Кюри. Аналогичный излом при 205 К в температурной зависимости обнаружен в допированных образцах, но кривая в этом случае сильно отклоняется от закона Кюри во всем измеренном диапазоне температур из-за возросшего вклада парамагнетизма Паули. Ширина сигнала недопированного ПАНИ линейно возрастает от $\Delta H_{pp}=5,3$ Гц при 300 К до $\Delta H_{pp}=8,8$ Гц при 180 К, ниже которой рост резко изменяется (рис. 2, кривая 2), что коррелирует с поведением интенсивности сигнала.

Обнаруженные экстремумы температурных зависимостей интенсивности и ширины сигнала ЭПР образцов ПАНИ, синтезированных в муревиной кислоте, по-видимому, можно объяснить следующим образом. Линейный характер зависимости интенсивности сигнала в области от 100 до 200 К свидетельствует о том, что концентрация ПМЦ в этом интервале температур сохраняется постоянной (рис. 2, кривая 1). При дальнейшем повышении температуры наклон зависимости начинает плавно меняться вплоть до 300 К. Это может происходить лишь в том случае, если наблюдается постоянное во всем указанном диапазоне (200–300 К) изменение концентрации ПМЦ. Такое изменение количества ПМЦ в полимерах с системой сопряжения может, в частности, происходить при конформационных преобразованиях в молекулярной цепи. Например, как известно, *цис-транс-изомеризация* полиакрилена при его нагреве выше 100° приводит к росту количества ПМЦ в десятки раз. Подобный эффект, хотя и при гораздо меньших температурах, может иметь место и в нашем случае.

Аналогично рассуждая, можно предположить, что повышение температуры от 100 до 300 К отсутствие каких-либо конформационных изменений привело бы к сужению ширины сигнала от 9,2 до 8,5 Гц (значение 8,5 Гц получено экстраполяцией участка 100–180 К к комнатной температуре, рис. 2, кривая 2). Однако в нашем случае при 180 К изменение конформации приводит к возникновению новых ПМЦ, а уменьшение ширины сигнала позволяет предположить, что в данном случае имеет место возрастание вклада мобильных спинов.

**Магниторезонансные параметры спектров ЭПР ПАНИ
в недопированном и допированном состояниях**

ПАНИ	<i>g</i> -фактор	[ПМЦ], спин/г	ΔH_{pp} , Гс	<i>A/B</i> *
Недопированный	2,0031	$6,6 \cdot 10^{19}$	5,30	0,94
Допированный	2,0029	$8,4 \cdot 10^{20}$	0,75	1,20

* *A/B* — отношение низкopolевой компоненты сигнала к высокополовой.

Таким образом, на температурных зависимостях электропроводности и параметров спектров ЭПР обнаружены области температур, при которых наблюдается аномальное поведение этих характеристик. Такое поведение может быть обусловлено конформационными и структурными преобразованиями в молекулярных цепочках. Поскольку температура переходов для обоих случаев примерно одинакова, можно сделать вывод о том, что поведение ПМЦ и носителей зарядов коррелирует друг с другом и имеет общую природу.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kuzmany H., Sariciftci N. S., Nengebauer H. // Phys. Rev. Letters. 1988. V. 60. № 2. P. 212.
2. Zuo F., Angelopoulos M., MacDiarmid A. G. // Phys. Rev. B. 1987. V. 36. № 5. P. 3475.
3. Travers J. P., Chroboczek J., Genond F., Syed A. // Molec. Cryst. Liquid Cryst. 1985. V. 121. № 9. P. 195.
4. McManus P. M. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1985. № 22. P. 1556.
5. Еркус А., Каули Р. Структурные фазовые переходы. М., 1984. 408 с.

Институт химии и физики
полимеров АН УзССР

Поступила в редакцию
27.09.90

УДК 541.64 : 532.77

© 1991 г. М. Е. Соловьев, Т. К. Ивашковская, В. И. Иржак

**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПОЛИМЕР – РАСТВОРИТЕЛЬ
И ЭФФЕКТИВНОСТЬ ПЛАСТИФИКАЦИИ**

Теоретически исследована взаимосвязь концентрационной зависимости температуры стеклования пластифицированного полимера и молекулярных параметров, характеризующих систему полимер – пластификатор. Полученное в работе количественное соотношение, описывающее эту зависимость, позволяет более обоснованно оценивать эффективность пластификаторов.

Вопрос об эффективности пластификаторов до сих пор не получил однозначного решения, несмотря на то что проблемы пластификации занимают значительное место в современных исследованиях.

Первая попытка теоретического описания процесса пластификации принадлежит Журкову [1], который связывал этот процесс с механизмом стеклования полимеров. На основании результатов измерения температур размягчения полимеров после сорбции растворителей он пришел к выводу, что стеклование зависит от концентрации в полимере определенных активных групп, способных образовывать достаточно прочные по отношению к тепловому движению связи между макромолекулами. Изменение температуры изменяет соответственно равновесную концентрацию узлов. Разрушение большого числа узлов соответствует переходу поли-