

УДК 541(64+24)

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ ТЕРМИЧЕСКИ НАПЫЛЕННОГО ПОЛИАНИЛИНА¹

© 1997 г. О. Л. Грибкова, А. А. Некрасов, В. Ф. Иванов, А. В. Ваников

Институт электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук

117071 Москва, Ленинский пр., 31

Поступила в редакцию 24.04.96 г.
Принята в печать 05.12.96 г.

Методом криоскопии определена ММ полиамилина, полученного методом вакуумного фракционированного термического напыления основания эмеральдина и рассчитано количество анилиновых звеньев в полимерной цепи. Показано, что вторая фракция полиамилина имеет наибольшую молекулярную массу, соответствующую 16 мономерным звеньям. Расчет ММ произведен используя данные рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии с учетом и без учета содержания воды в напыленных фракциях полиамилина.

Одним из методов нанесения пленок полиамилина является метод вакуумного напыления. Этот метод позволяет модифицировать структуру полимера, формировать покрытия на различного рода проводящих и непроводящих подложках, получать тонкие равномерные слои, а также различные композиты. Ранее нами были исследованы свойства напыленного полиамилина, полученного в процессе нефракционированного напыления в диапазоне 230–500°C [1, 2] и фракционированного напыления в интервале 230–450°C [3]. Слои, получаемые непосредственно после напыления, сильно отличаются по своим спектральным и оптическим характеристикам от полиамилина, который был использован в качестве исходного материала. Однако, как было показано ранее, при циклической кислотно-основной обработке фракций, относящихся к середине температурного диапазона 230–450°C может быть осуществлена практически полная регенерация свойств полимера. В результате этого напыленные слои по комплексу спектральных и электрохимических характеристик становятся практически неотличимыми от электрохимически или химически синтезированного полиамилина. Различия свойств фракций, полученных при напылении полиамилина, возможно, связаны с их разной ММ. Другими авторами было показано [4], что при увеличении ММ олигоамилинов наблюдается закономерное изменение их свойств. Различия свойств полиамилина и олигоамилинов, по-видимому, обусловливаются возрас-

танием структурной разупорядоченности при переходе к полимеру.

В настоящей работе определена ММ свеженапыленных фракций полиамилина и соответственно рассчитано количество анилиновых звеньев в полимерной цепи, а также сопоставлены свойства напыленных фракций с их ММ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для напыления использовали полиамилин, синтезированный химически [1]. Полученную соль переводили в основание при обработке концентрированным водным раствором аммиака. Осадок промывали дистиллированной водой, ацетонитрилом, этиловым спиртом, высушивали в вакууме и затем использовали для напыления. Напыление проводили из кварцевого стакана с вольфрамовой обмоткой при начальном значении вакуума 1.7×10^{-5} мм рт. ст. в четырех температурных интервалах.

Для удаления остатков низкомолекулярных побочных продуктов синтеза, воды и т.д. навеску предварительно прогревали при 230°C в течение ~20 мин пока давление в камере не опускалось до исходной величины. Полимер напыляли на стеклянные подложки большой площади из одного и того же кварцевого стакана. Температуру повышали постепенно в четырех интервалах после соответствующего ступенчатого увеличения напряжения, подаваемого на электрическую обмотку испарительного стакана. Напыление каждой фракции проводили в течение времени, необходимого для установления исходного давления в объеме камеры. Воздух в камеру после напыления подавали только после охлаждения испари-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 96-03-34315) и Международного научно-технологического центра (проект ISTC № 015-94).

тельного стакана до температуры ниже 50°C для предотвращения окисления навески. Температуру напыления измеряли с помощью хромель-алюмелевой термопары. Величина исходной навески составляла ~100 мг.

ММ напыленных фракций полианилина определяли методом криоскопии по формуле $M = (Kg)/\Delta T$, где K – криоскопическая константа; g – число граммов растворенного вещества на 1000 г растворителя; ΔT – величина понижения точки плавления раствора по сравнению с точкой плавления чистого растворителя.

В качестве растворителя использовали диоксан, который хорошо растворяет напыленный полианилин, его криоскопическая константа 4.63, температура плавления 11.7°C. Для очистки диоксана от примесей сначала его держали над прокаленной окисью алюминия, а затем перегоняли над щелочью.

После напыления фракции полианилина смывали со стеклянных подложек диоксаном и заливали в предварительно взвешенные трубочки, диаметром ~5 мм, которые использовали для измерения температуры плавления. Затем их сушили под вакуумом до постоянной массы, взвешивали и по разности веса определяли навеску полианилина. Точность взвешивания на электронных аналитических весах ±0.1 мг. Затем содержимое трубочек растворяли в зависимости от массы в определенном объеме диоксана (от 50 до 200 мкл), отмеренном автоматической пипеткой с точностью ±1%. Трубочки с растворами полианилина и с чистым растворителем запаивали легкоплавким герметизирующим компаундом "TissuePrep" (Fisher Scientific, USA) на основе парафинов. Температуру плавления определяли визуально по просветлению расплава в трубочках, в терmostатированном сосуде при скорости нагревания 0.1 град/мин. Точность измерения температуры составляла ±0.025°C. Данные по температурам плавления усредняли по результатам пяти опытов.

При расчете данных мы использовали результаты рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) образцов полианилина. Образцы для измерений обрабатывали так же, как и для определения температуры плавления фракций полианилина. Из результатов РФЭС-анализа видно, что в напыленных слоях содержится вода, причем ее содержание максимально во второй фракции. Таким образом, при расчетах использовали следующие формулы:

$$M_{\Sigma} = M_1 \frac{C_1 K}{\Delta T} + M_{H_2O} \frac{C_{H_2O} K}{\Delta T}$$

$$C_1 = \frac{\Delta T}{K} \left(1 - \frac{g K}{\Delta T (M_2 r_{RFEC} + M_{H_2O})} \right)$$

$$C_{H_2O} = \frac{\Delta T}{K} - C_1$$

$$r_{RFEC} = \frac{1}{r_{O/N} r_{H_2O}},$$

где M_{Σ} – ММ напыленного полианилина с учетом воды, величина определяемая в опыте; M_1 , M_{H_2O} , M_2 – ММ полианилина, воды, анилина соответственно; C_{H_2O} , C_1 – мольные концентрации воды и полианилина; r_{H_2O} – атомная концентрация кислорода воды по данным РФЭС; $r_{O/N}$ – отношение числа атомов кислорода к числу атомов азота в напыленных фракциях полианилина по данным РФЭС.

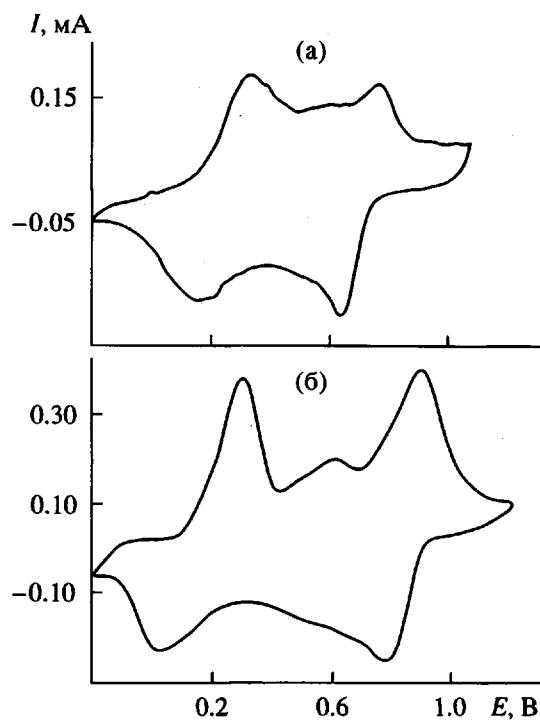
Методика РФЭС-анализа приведена в работе [5]. Средняя ошибка измерений в использованных экспериментальных методах не превышала 10%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

По результатам измерения температуры плавления фракций напыленного полианилина, предполагая, что в напыленных слоях нет других ком-

Молекулярные массы и число звеньев во фракциях полианилина, полученных в четырех температурных диапазонах

Фракция	Диапазон температур, °C	$\Delta T, ^\circ\text{C}$	M_{Σ}	$C_1, \text{моль}/1000 \text{г}$	$C_{H_2O}, \text{моль}/1000 \text{г}$	M_1	n
I	230–275	0.28	304	0.038	0.022	471	5.1
II	275–325	0.32	351	0.016	0.053	1476	16.0
III	325–375	0.36	291	0.048	0.029	459	5.0
IV	375–450	0.30	199	0.047	0.017	265	2.9



Циклические вольтамперограммы для слоев полианилина, нанесенных методом вакуумного напыления (а) и методом потенциостатического электрохимического синтеза (б) на электроды стекло– SnO_2 . Среда 1 М HCl, скорость развертки потенциала 20 мВ/с, электрод сравнения – насыщенный Ag/AgCl .

понентов, кроме полианилина, рассчитали их ММ и количество анилиновых звеньев.

Однако анализ результатов РФЭС-измерений показывает, что спектр O1s напыленного полианилина состоит из трех компонентов – воды, кислорода, двукратно связанного с углеродом, и кислорода, однократно связанного с углеродом. Например, для второй фракции содержание кислорода в воде составляет 42% от всего количества кислорода.

С учетом содержания воды в напыленных фракциях полианилина результаты экспериментов и расчетов представлены в таблице. Как видно, наибольшую ММ имеет вторая фракция: полимер состоит из 16 анилиновых звеньев n . В начале напыления, по-видимому, преимущественно идет сублимация низкомолекулярных олигоанилинов. Для первой фракции деструкция полимерной цепи происходит в минимальной степени. При повышении температуры испарения за счет более глубокой деструкции летят более короткие фрагменты полианилина, поэтому для третьей фракции число звеньев равно пяти, а четвертая содержит всего три звена анилина. Эти

данные подтверждают наши предыдущие результаты относительно того, что вторая фракция в наибольшей степени похожа на исходный полианилин. На рисунке показаны циклические вольтамперные кривые для второй фракции напыленного полианилина и для полианилина, полученного электрохимически. Как видно, между ними имеется большое сходство.

Полученные данные находятся в соответствии с предположениями других авторов по напылению политиофена и других полимеров, из которых следует, что их ММ при температуре напыления 250°C составляет 1500–2000 [6, 7]. Наши результаты частично совпадают с данными работы [8], в которой методом ГПХ обнаружено распределение ММ напыленного при 350°C полианилина с двумя максимумами при 4×10^3 и 2×10^4 . Скорее всего второй максимум не относится к первичным продуктам напыления полианилина, так как испарение молекулярных фрагментов такой длины (~200 звеньев) практически невозможно.

Из приведенных данных следует, что вторая фракция, которая по совокупности своих свойств наиболее похожа на обычный полианилин, имеет наибольшую ММ. По всей видимости, это сходство обусловливается большей способностью к образованию межмолекулярных ассоциатов олигомеров анилина с более высокой ММ, так как ранее было показано, что регенерация свойств напыленного полианилина определяется регенерацией его трехмерной межмолекулярной структуры [3].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Иванов В.Ф., Грибкова О.Л., Ванников А.В. // Электрохимия. 1994. Т. 30. № 3. С. 378.
2. Ivanov V.F., Gribkova O.L., Nekrasov A.A., Vannikov A.V. // J. Electroanal. Chem. 1994. V. 372. № 1/2. P. 57.
3. Nekrasov A.A., Ivanov V.F., Gribkova O.L., Vannikov A.V. // Synth. Met. 1994. V. 65. № 1. P. 71.
4. Shacklette L.W., Wolf J.F., Gould S., Baughman R.H. // J. Chem. Phys. 1988. V. 88. № 6. P. 3955.
5. Иванов В.Ф., Гонтарь И.В., Некрасов А.А., Грибкова О.Л., Ванников А.В. // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 1. С. 133.
6. Yamamoto T., Kambara T., Mori Ch. // Synth. Met. 1990. V. 38. № 3. P. 399.
7. Yamamoto T., Mori Ch., Wakayama H., Zhou Zh.-hua, Maruyama T., Ohki R., Kambara T. // Chem. Lett. 1991. № 6. P. 1483.
8. Uvdal K., Logdlund M., Dannetun P., Bertilsson L., Stafstrom S., Salaneck W.R., McDiarmid A.G., Ray A., Scherr E.M., Hjertberg T., Epstein A.J. // Synth. Met. 1989. V. 29. № 1. P. E451.

Determination of the Molecular Weight of Thermodeposited Polyaniline**O. L. Gribkova, A. A. Nekrasov, V. F. Ivanov, and A. V. Vannikov***Frumkin Institute of Electrochemistry, Russian Academy of Sciences, Leninskii pr. 31, Moscow, 117071 Russia*

Abstract—The molecular weight of polyaniline samples, obtained by fractionated thermal vacuum deposition of emeraldine base, was determined by cryoscopic method and the number of aniline units in the polymer chain was calculated. It is demonstrated that the second polyaniline fraction has the maximum molecular weight corresponding to 16 monomer units. The molecular weight determination is based on the data of X-ray photoelectron spectroscopy and can be performed either with or without an allowance for the presence of water in deposited polyaniline fractions.