

УДК 541.64:539.2

## ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ РАСТВОРИТЕЛЯ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ПОЛИАНИЛИНА

© 1999 г. В. А. Виленский, И. Б. Кейван, В. И. Штомпель

Институт химии высокомолекулярных соединений Национальной академии наук Украины  
253660 Киев, Харьковское ш., 48

Поступила в редакцию 14.01.98 г.  
Принята в печать 03.06.98 г.

Проведено исследование влияния физических характеристик растворителей на структуру и свойства полианилина, полученного химически инициируемой полимеризацией. Показано, что использование растворителей разной природы, полярности и механизма взаимодействия с полимером позволяет изменять плотность упаковки макромолекул, степень кристалличности и удельную электропроводность полианилина.

Исследованиями [1–4] было показано, что полианилин очень чувствителен к изменению условий синтеза, допирования и получения пленок из растворов в протонных растворителях. Из данных рентгеновского рассеяния следует, что даже перенос заряда в полианилине определяется такими структурными параметрами как доля кристалличности, размеры кристаллитов, ориентация макроцепей и степень их упорядочения [5, 6]. В работе [7] показана необходимость учета активности растворителя при создании токопроводящих полимерных композитов, поскольку растворитель влияет не только на структуру и степень кристалличности полианилина, но и воздействует на плотность упаковки макроцепей полимерной матрицы. В этой связи актуально изучить действие на полианилин ряда донорно-акцепторных растворителей, отличающихся термодинамическим качеством. Цель настоящей работы – исследование влияния растворителей при изотермическом отжиге полианилина на его структуру, плотность и электропроводность.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Анилин перегоняли при остаточном давлении 1.33 кПа и температуре 323 К. Персульфат аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  (99%) применяли без дополнительной очистки. Водные растворы готовили с использованием бидистиллированной воды. Полианилин для исследований получали путем химически инициированной полимеризации. В водный раствор, содержащий 0.3 моля  $\text{HCl}$ , 0.1 моля  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и 0.1 моля анилина, добавляли водный раствор 0.1 моля

$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ , смесь выдерживали 24 ч при 273 К. Полианилин получали в виде мелких кристаллов черного цвета. Продукт отделяли центрифугированием, отмывали бидистиллятом и сушили в вакууме при комнатной температуре до постоянной массы. ММ, оцененная по уравнению Марка–Куна–Хаувинка, с использованием коэффициентов  $K$  и  $\alpha$  из работы [8] составляла  $(1.0–1.4) \times 10^4$ .

Таблетки полимера, помещенные в специально приготовленные матерчатые ячейки, выдерживали в течение 1, 2 и 3 ч при температуре 333 К в толуоле, нитробензоле, N-метилпирролидоне и ДМФА. Все растворители предварительно подвергали вакуумной перегонке под остаточным давлением 1.33 кПа. Образцы полимера после определенного времени выдержки в растворителях сушили в вакуумном шкафу при 1.33 кПа и температуре 333 К в течение 24 ч. Об отсутствии в образцах следов растворителей судили по ИК-спектрам.

С целью повышения точности оценки влияния природы растворителей на структуру и свойства полианилина каждый опыт повторяли трижды. Выбор температуры изотермического отжига полимера в растворителях обусловлен тем, что конформационные и релаксационные переходы в полимере протекают при более высокой температуре [5] и тем, что, как показано ранее [9], кристаллическая структура и проводимость полианилина при 333 К остаются стабильными.

Рентгенографические исследования проводили на установке ДРОН-4-07 (большие углы рассеяния  $\text{CuK}_\alpha$ -излучения, Ni-фильтр, автоматическое

Физические характеристики использованных растворителей и их параметры взаимодействия  $\chi_{1i}$  с полианилином

Растворитель	$V_r$ , г/моль	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$\Sigma F_i$ , (кДж/см <sup>3</sup> ) <sup>1/2</sup> /моль	$\delta_i$ , (Дж/см <sup>3</sup> ) <sup>1/2</sup>	$\chi_{1i}$	$DN^*$	$AN^*$	$P_H^{**}$
Толуол	99.1	0.867	3.75	35.38	3.45	—	—	0.6
Нитробензол	87.9	1.229	4.22	42.1	1.23	8.1	14.8	4.0
N-метилпирролидон	98.2	1.049	4.43	47.0	0.47	27.3	13.3	6.0
ДМФА	74.5	0.95	3.67	47.7	0.29	26.6	16.0	6.7

\* Донорные и акцепторные числа [14].

\*\* Параметр растворимости Hansen [13].

пошаговое сканирование, ширина щелей Соллера 0.5 мм). Экспериментальные данные обрабатывали на компьютере в соответствии с программой "CONCUD". Угловое положение интерференционных максимумов, их центров тяжести и расчет межплоскостных расстояний  $d$  определяли по пакету программ MAX, погрешность в определении углового положения максимумов рефлексов не превышала 0.05°–0.07°. ИК-спектры исходных и обработанных различными растворителями образцов, запрессованных в KBr, записывали в области частот 700–1900 см<sup>-1</sup> на спектрофотометре UR-20. Электропроводность полианилина измеряли в ячейках типа "сандвич" [10], для чего таблетку полимера, полученную при давлении 1.25 МПа и 295 К, помещали между плоскими полированными электродами из фтористой бронзы с удельным давлением 0.1 МПа. Для получения вольт-амперных характеристик использовали микровольт-наноамперметр Ф-136 и цифровой вольтметр В-7-32, погрешность измерений не превышала 1.5%. Плотность образцов оценивали методом гидростатического взвешивания в бидистилляте. При этом таблетки полианилина вакуумировали для исключения флотационных эффектов; погрешность метода не превышала 0.5–1%. Степень кристалличности образцов оценивали по Matthews [11], погрешность измерений не превышала 5%.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В таблице приведены некоторые физические характеристики растворителей, которые могут влиять на свойства полианилина. Мольная функция притяжения растворителей  $\sum F_i$ , рассчитанная, согласно данным Small и Hoy [12], не определяет активность растворителя. Это видно из сравнения величин  $\sum F_i$  для толуола и ДМФА, а также нитробензола и N-метилпирролидона.

Параметр растворимости  $\delta$  рассчитывали по выражению

$$\delta = \rho \sum F_i / M, \quad (1)$$

где  $\rho$  – плотность растворителя при 293 К,  $M$  – молекулярная масса соединения. Из таблицы видно, что величина  $\delta$  увеличивается с ростом полярности растворителя  $P_H$ , оцененной по параметрам растворимости Hansen [13].

Параметр взаимодействия  $\chi_{1i}$  полианилина с  $i$ -растворителем рассчитывали по уравнению

$$\chi_{1i} = V_r (\delta_i - \delta_1)^2 / RT \quad (2)$$

Здесь  $V_r$  – мольный объем растворителя;  $R$  – универсальная газовая постоянная и температура, равная 293 К;  $\delta_1$  и  $\delta_i$  – параметры растворимости полианилина и соответствующего растворителя. Из таблицы следует, что величина параметра взаимодействия между полианилином и растворителем с возрастанием полярности  $P_H$  последнего уменьшается, в то время как в соответствии с суммарной донорно-акцепторной способностью используемых растворителей взаимодействие с полианилином в ряду нитробензол, N-метилпирролидон, ДМФА должно нарастать.

Исходя из изложенного выше, представляло интерес оценить влияние рассмотренных характеристик растворителей на способность их к растворению полианилина. Растворимость полимера оценивали по изменению относительной вязкости раствора

$$\eta_{\text{отн}} = (\tau_{\text{pp}} - \tau_{\text{пл}}) / \tau_{\text{пл}}, \quad (3)$$

где  $\tau_{\text{пл}}$  и  $\tau_{\text{pp}}$  – соответственно времена истечения растворителя и раствора, полученного выдержкой 1 г полианилина в 100 мл растворителя при 333 К в течение 3 ч. Результаты этих эксперимен-

тов приведены на рис. 1 (кривая 1). Видно, что в растворителях циклического строения растворимость полианилина возрастает при том, что параметры взаимодействия Флори–Хаггинаса  $\chi_{1i}$  и параметры растворимости Hansen  $P_H$  меняются в противоположных направлениях. Эта закономерность нарушается для ДМФА, т.е. в отсутствие подобия между молекулами полимера и растворителя.

Можно было ожидать, что сложная зависимость растворимости полианилина от природы растворителя проявится и в изменении плотности образцов под влиянием процессов (до)кристаллизации проходных молекул аморфных областей, инициированной действием растворителей на полимер. Однако данные по изменению плотности полианилина после контакта с растворителями в течение 3 ч при 333 К (рис. 1, кривая 2) показывают, что все растворители разрыхляющие действуют на полимер. При этом в ряду растворителей циклического строения с увеличением полярности среды плотности образцов симбатно возрастают. В отличие от растворителей, молекулы которых имеют циклическое строение, ДМФА способен проникать и в межкристаллитные области, разрыхляя тем самым структуру полимера, что ведет к снижению его плотности.

Представляло интерес исследовать, как отражается взаимодействие полианилина с растворителями на его кристаллической структуре. На рис. 2 приведены дифрактограммы рентгеновских лучей в больших углах на исходном полианилине (кривая 1) и образцах, подвергнутых действию растворителей в течение 1 ч (кривые 2–5). Известно [3], что кристаллическая ячейка полианилина – это орторомбическая сингония с примесью псевдоортромбической структуры, их соотношение в кристаллической фазе определяется физическими и физико-химическими воздействиями (отжиг, ориентация, способ получения пленок, природа и состав растворителей и т.п.) на полимер. На дифрактограмме исходного образца представлены индексы Миллера основных кристаллографических плоскостей, определяющих дифракционную картину. Исходя из этого, можно оценить изменения в кристаллической структуре полимера под влиянием растворителей.

Анализ семейства кривых показывает, что действие растворителей, молекулы которых имеют циклическое строение, на полианилин проявляется в основном в размывании кристаллических плоскостей  $d_{010}$  и  $d_{011}$ , рефлексы которых ослабляются и сливаются в один диффузный максимум. Рефлекс  $d_{112}$  под действием толуола и

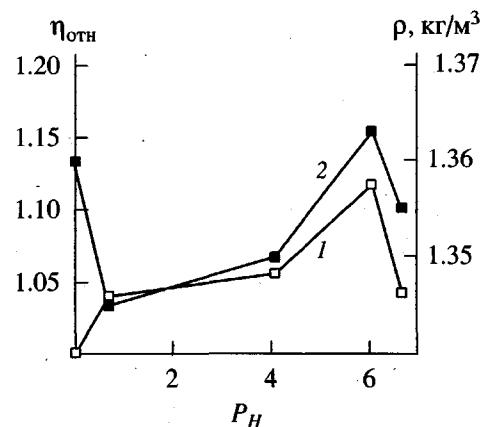


Рис. 1. Влияние полярности растворителя на растворимость (1) и плотность (2) полианилина после изотермического отжига в течение 3 ч.

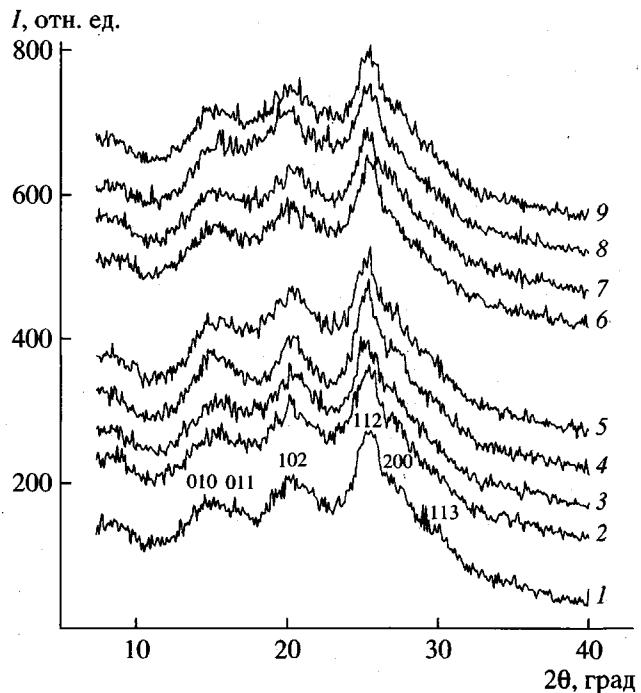


Рис. 2. Дифрактограммы больших углов рентгеновских лучей образцами полианилинов: 1 – дифрактограмма исходного образца; 2–5 – после 1 ч взаимодействия с толуолом, нитробензолом, *N*-метилпирралидоном, ДМФА; 6–9 – после 3 ч взаимодействия с соответствующими растворителями.

нитробензола несколько ослабляется, а под действием *N*-метилпирролидона происходит его расщепление на несколько интерференционных максимумов. Увеличение интенсивности рефлекса  $d_{102}$  может свидетельствовать о том, что эта плоскость приобретает большую отражательную

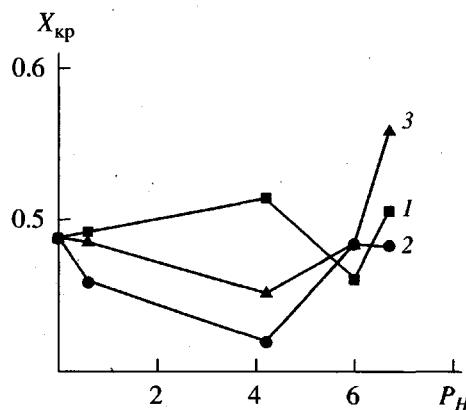


Рис. 3. Влияние времени отжига в растворителях разной полярности на степень кристалличности полианилина. Время 1 (1), 2 (2) и 3 ч (3).

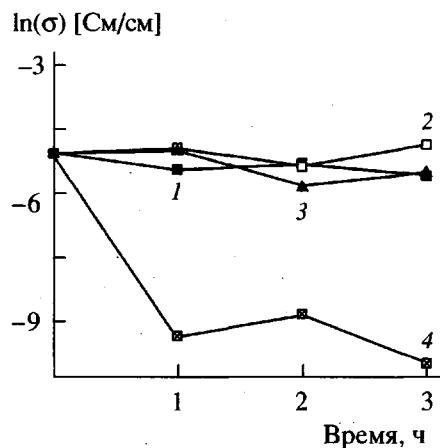


Рис. 4. Влияние на удельную проводимость полимера времени отжига и природы растворителя: 1 – толуол, 2 – нитробензол, 3 – N-метилпирролидон, 4 – ДМФА.

способность. Однако наиболее сильное влияние на кристаллитную структуру полианилина оказывает, как видно из рисунка (кривая 5), ДМФА. Интенсивность основных максимумов возрастает, усиливается отражательная способность плоскостей  $d_{200}$  и  $d_{113}$ . Одновременно часть плоскостей выходит из-под отражения. Однако в целом можно утверждать, что степень совершенства кристаллической структуры полианилина после выдержки образца в ДМФА повышается.

Увеличение до 3 ч продолжительности действия растворителей на полимер сложным образом отражается на его кристаллической структуре (рис. 2, кривые 6–9). Сравнение кривых 5 и 9 позволяет заключить, что проникновение молекул

ДМФА в кристаллитные области полианилина приводит к появлению дефектов и частичному разрушению (ослабление интенсивности рефлексов  $d_{010}$ ,  $d_{102}$  и  $d_{112}$ ). Характер влияния растворителей циклического строения на структуру полимера после 3 ч выдержки в них образцов более сложен. Если улучшение кристаллической структуры полианилина под влиянием *N*-метилпирролидона имело прямо пропорциональную зависимость от времени выдержки, то в толуоле и нитробензоле структура полимера переставала изменяться через 2 ч выдержки.

Сложность влияния растворителей на аморфную и кристаллическую составляющие полианилина подтверждается данными по изменению степени кристалличности  $X_{kp}$  полимера во времени. Из рис. 3 видно, что изменения  $X_{kp}$  образцов после 1 ч выдержки в растворителях находятся в хорошем согласии с результатами, изложенными выше, исключая  $X_{kp}$  в полимере после выдержки в *N*-метилпирролидоне. В последнем случае процесс вторичной кристаллизации отстает от процесса разрушения (растворения) мелких дефектов и заливания крупных дефектов кристаллитов. При температурном воздействии растворителей на полианилин в течение 2 ч разрушение его кристаллитов становится характерным процессом для всех растворителей, исключая *N*-метилпирролидон, где вторичная кристаллизация достигает своего оптимума, как это можно заключить из сравнения кривых 2 и 3. Кривая 3 показывает, что процесс растворения дефектов кристаллитов сменяется вторичной кристаллизацией, как можно полагать, по эпитаксиальному механизму. Этот процесс кристаллизации становится доминирующим в течение третьего часа отжига, и если судить по величине  $X_{kp}$ , интенсивность его определяется термодинамическим качеством растворителя (таблица).

Вполне естественно, что изменения в структуре и степени кристалличности, произошедшие под влиянием растворителей, не могли не отразиться и на проводимости полианилина. На рис. 4 приведены зависимости проводимости  $\ln(\sigma_{ud})$  полианилина от времени взаимодействия его с растворителями различной природы. Видно, что определяющим фактором в изменении величины  $\sigma_{ud}$  полианилина является подобие между молекулами мономера и растворителя. Падение на 2–3 порядка проводимости полианилина после его отжига в ДМФА связано с переходом полупроводник–диэлектрик под влиянием этого растворителя. Такой вывод следует из рис. 5, где приведены только вольт-амперные характеристики полианилина, отожженного в

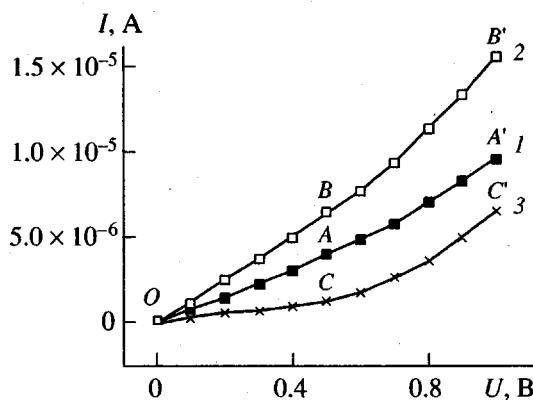


Рис. 5. Влияние на вольт-амперные характеристики полимера продолжительности отжига в ДМФА. Время 1 (1), 2 (2) и 3 ч (3).

ДМФА<sup>1</sup>. Согласно работе [15], если в диэлектрике отсутствуют ловушки носителей заряда, то ток пропорционален квадрату приложенного напряжения, и проводимость образца описывается законом Чайлда для структуры, не имеющей дефектов (ловушек носителей заряда). Оценка вольт-амперных характеристик по этому критерию показывает, что после отжига в течение 1 и 2 ч в ДМФА зависимости  $I = f(V)$  не аппроксимируются соотношением  $I \sim V^2$ .

Анализ линий 1 и 2 в соответствии с работами [15, 16] убеждает, что они аппроксимируются двумя линейными отрезками  $OA$  и  $AA'$ ,  $OB$  и  $BB'$  соответственно. Отрезки  $OA$  и  $OB$  характеризуют изменения тока в соответствии с законом Ома, а на участках  $AA'$  и  $BB'$  – закону Чайлда для структур с заполненными ловушками [15]. Вольт-амперная характеристика (рис. 5, кривая 3) имеет сложный характер: на участке  $OC$  ток описывается законом Ома, а на участке  $CC'$  – зависимостью, близкой к  $I \sim V^2$ , т.е. законом Чайлда для структур, в которых отсутствуют ловушки [15]. Этот вывод, правда, относится к полярным диэлектрикам, в то время как в данном случае мы имеем дело с полупроводниками, а результаты, изложенные выше, убеждают, что различия растворителей в полярности, термодинамическом качестве и пространственном строении обусловливают формирование в структуре полианилина ловушек различной природы и глубины.

<sup>1</sup> Вольт-амперные характеристики образцов, подвергнутых воздействию толуола, нитробензола и *N*-метилпирролидона, описываются законом Ома и отличаются только углом наклона зависимости  $I = f(U)$ , т.е. в данных образцах процессы локализации и делокализации свободных электронов полианилина обусловлены физическими характеристиками молекул растворителей и в данном случае не представляют интереса.

Таким образом, в результате проведенных исследований показано, что использование растворителей разной природы и полярности позволяет изменять плотность упаковки, состояние кристаллической структуры и ее долю в полианилине. Влияние полярности и механизма действия растворителей на электропроводность полимера открывают возможность выбора среды для направленного перехода проводник–полупроводник–диэлектрик.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Jozefowicz M.E., Laversanne R., Javadi H.H., Epstein A.J., Pouget J.P., Tang X., MacDiarmid A.G. // Phys. Rev. B. 1989. V. 39. № 17. P. 12958.
2. Wang Z.H., Li C., Scherr E.M., MacDiarmid A.G., Epstein A.J. // Phys. Rev. Lett. 1991. V. 66. № 13. P. 1745.
3. Pouget J.P., Jozefowicz M.E., Epstein A.J., Tang X., MacDiarmid A.G. // Macromolecules. 1991. V. 24. № 3. P. 779.
4. Laridjani M., Pouget J.P., Scherr E.M., MacDiarmid A.G., Jozefowicz M.E., Epstein A.J. // Macromolecules. 1992. V. 25. № 16. P. 4106.
5. Wei Y., Jang G.-W., Hsueh K., Scherr E.M., MacDiarmid A.G., Epstein A.J. // Polymer. 1992. V. 33. № 2. P. 314.
6. Epstein A.J., Jozefowicz M.E., Pouget J.P., Laridjani M., MacDiarmid // Am. Chem. Soc., Polym. Prepr. 1992. V. 33. № 2. P. 404.
7. Кейван И.Б., Виленський В.О. // Фізика конденсованих високомолекулярних систем (Наукові записки Рівненського педінституту). 1998. Вип. 5. С. 39.
8. Xianhong Wang, Lixiang Wang, Xiabin Jing, Fosong Wang // Polymer Physic Laboratory. Academia Sinica, Annual Rep., 1993. P. 105.
9. Виленский В.А., Купорев Б.А., Гончаренко Л.А. // Тез. докл. VIII Украинской конф. по высокомолекулярным соединениям. Киев, 1996. С. 271.
10. Иванов-Шиц А.К., Цветнова Л.А., Боровков В.С. // Электрохимия. 1978. Т. 14. № 11. С. 1689.
11. Matthews J.L., Peiser H.S., Richards R.B. // Acta Crystallogr. 1949. V. 2. № 1. P. 85.
12. Polymer Blends / Ed. by Paul D.R., Newman S. New York: Acad. Press, 1978.
13. Hansen C.M., Beerbower A. // Encyclopedia of Chemical Technology. New York; London: Interscience, 1971. P. 889.
14. Reichardt C. Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry. Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft mbH, 1988.
15. Simon J., Andre J.-J. // Molecular Semiconductors, Photoelectrical Properties and Solar Cells / Ed. by Lehn J.M., Rees Ch.W. Berlin; Heidelberg: New York; Tokyo: Springer-Verlag, 1985.
16. Lampert M.A., Mark P. Current Injection in Solids. New York; London: Acad. Press, 1970.

## Effect of the Solvent Nature on the Structure and Properties of Polyaniline

V. A. Vilenskii, I. B. Keivan, and V. I. Shtompel'

*Institute of Macromolecular Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine,  
Khar'kovskoe sh. 48, Kiev, 253660 Ukraine*

**Abstract**—The effect of the physical characteristics of a solvent on the structure and properties of polyaniline obtained by chemically induced polymerization was studied. It is shown that use of the solvents having different nature, polarity, and mechanism of interaction with polymer allows one to vary the macromolecular packing density, degree of crystallinity, and conductivity of polyaniline.