ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 1999, том 41, № 5, с. 829–835

УДК 541.64:537.3

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ И ДАВЛЕНИЯ НА КРИСТАЛЛИЧЕСКУЮ СТРУКТУРУ И ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИАНИЛИНА

© 1999 г. Б. А. Купорев, В. А. Виленский, Л. А. Гончаренко

Институт химии высокомолекулярных соединений Национальной академии наук Украины 253160 Киев, Харьковское ш., 48

Поступила в редакцию 30.03.98 г.
Принята в печать 03.06.98 г.

Исследовано влияние температуры отжига и давления прессования на кристаллическую структуру, удельную теплоемкость и электропроводность полианилина, синтезированного методом окислительно-инициированной полимеризации. Показано существование особых состояний полимера, возникающих под действием температуры и давления. Установлено наличие зависимости между характеристиками проводимости и состоянием структуры полианилина.

Среди органических проводников одним из наиболее активно исследуемых является полианилин [1–3]. Причина этого интереса заключается в высокой проводимости полимера, доступности исходного сырья и достаточной простоте синтеза. Однако полианилин, полученный химическим способом, представляет собой смесь окисленной и восстановленной форм, взаимные преобразования которых обусловливают неустойчивость проводящих свойств полимера при физическом старении или температурном воздействии [4]. В то же время проблема устойчивости электропроводности и ее связи с кристаллической структурой, а также зависимость кристаллической структуры полимера от воздействия температуры и давления, остаются практически неисследованными.

Цель настоящей работы – исследование влияния условий прессования и температуры отжига на кристаллическую структуру, теплофизические характеристики и электропроводность полианилина, полученного химическим способом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Полианилин получали по методике [5]. Для синтеза, протекающего при 273 K, использовали бидистиллированную воду, анилин, перегнанный при остаточном давлении 1.33 кПа и температуре 323 K. Окислителем служил перекристаллизованный $(NH_4)_2S_2O_8$. В водный раствор, содержащий 0.3 моля HCl, 0.1 моля H_2SO_4 и 0.1 моля анилина, прибавляли водный раствор 0.1 моля $(NH_4)_2S_2O_8$ и смесь выдерживали 24 ч. Исходный полианилин в виде мелких кристаллов черного цвета отделяли центрифугированием, отмывали бидистиллятом и сушили в вакууме при комнатной температуре. Сухой полианилин хранили в атмосфере N_2. ММ полимера, оцененная по уравнению Марка–Куна–Хаувинка, составляла 1.54×10^4. Коэффициенты уравнения K и α были предложены в работе [6], однако, ограниченная растворимость полианилина предопределила погрешность в определении ММ до 15%.

Образцы исследовали в виде порошка или таблеток диаметром 12.1 мм и толщиной 1 мм, сформированных под давлением 1.25; 2.5; 5; 7.5; 10 и 12.5 МПа в течение 5 мин и обозначенных I–VI. Образцы отжигали на воздухе при 333, 363, 393 и 423 K в течение 3 ч и затем исследовали методом рассеяния рентгеновских лучей под большими углами на установке ДРОН-4-07 (CuK_α-излучение, Ni-фильтр, автоматическое пошаговое сканирование, ширина щели Соллера составляла 0.5 мм). Экспериментальные данные обрабатывали на компьютере по программе "CONCUD". Определение углового положения интерференционных максимумов, расчет межплоскостных расстояний d, центра тяжести максимума осуществляли по пакету программ MAX, погрешность в определении углового положения максимума рефлексов 2θ не превышала 0.05–0.07°.

Калориметрические исследования в интервале 173–523 K проводили на сканирующем

Таблица 1. Значения межплоскостных расстояний кристаллической ячейки полианилина, подвергнутого прессованию

hkl	Значения *d*(Å) при давлении, МПа							Интенсивность***
	0	1.25	2.5	5	7.5	10	12.5	
001*	10.23	–	–	–	–	–	–	ср
100**	6.49	–	–	–	7.66	7.66	–	ср
010*	5.90	5.59	5.77	5.39	–	5.50	5.50	ср
010**	5.77	–	–	–	–	–	–	
002**	–	–	–	–	4.95	4.95	4.99	ср
100*	4.33	4.36	4.36	4.36	4.43	4.43	4.43	с
102*	4.18	–	–	–	–	–	–	сл
110*	3.50	3.56	3.53	3.53	3.51	3.51	3.56	о.с.
020*	3.06	3.06	–	–	2.94	2.94	2.92	ср
212**	2.96	–	–	–	–	–	–	
120*	2.51	–	–	–	–	–	–	сл

* Индексы Миллера по классификации Pouget [11] и ** рефлексов равновесной кристаллической структуры полианилина, рассчитанные авторами данной статьи.

*** с – сильная, сл – слабая, ср – средняя, о. с. – очень сильная.

микрокалориметре, описанном в работе [7], скорость сканирования 2.5–3 К/мин, навеска полимера 0.1 г, погрешность в оценке удельной теплоемкости (C_p, Дж/г К) не превышала 3%. Электропроводность полианилина оценивали с помощью моста переменного тока Р5083 в ячейках типа "сандвич" [8], таблетку полимера помещали между плоскими полированными электродами из фтористой бронзы с удельным давлением 0.1 МПа. Для получения вольт-амперных характеристик использовали цифровой прибор Щ301-1 класса 0.5.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследования температурной зависимости удельной теплоемкости полианилина в температурном интервале 195–520 К показали существование двух температурных переходов в областях 288–337 и 419–423 К. Низкотемпературный переход имеет релаксационную природу и может быть обусловлен проявлением групповой релаксации групп NH, тогда как эндотермический высокотемпературный максимум в отсутствие $T_{пл}$ в полианилине должен иметь иную природу. Поскольку процессы сегментальной релаксации протекают в области 473–493 К [3], а расчеты по методам Ван-Кревелена и Аскадского [9, 10] дают значения T_c = 481 и 497 К соответственно, имеются основания объяснять причину появления этого максимума конформационным переходом.

Известно, что полиморфные переходы в полимерах могут быть инициированы не только температурой, но и давлением. В табл. 1 приведены значения межплоскостных расстояний, интенсивность рефлексов и отвечающие им индексы Миллера (*hkl*) образцов I–VI. Анализ данных таблицы и соответствующих дифрактограмм устанавливает чувствительность структуры полианилина к давлению. Из приведенных в таблице результатов можно сделать вывод, что существует область давлений 2.5–5 МПа, в которой кристаллическая структура становится неустойчивой. Причина такой неустойчивости заключается в изменении природы кристаллического состояния, сформированного в естественных условиях или под действием давления. Для образца IV характерно появление новых рефлексов, а при давлении 10 МПа происходит восстановление структуры, свойственной образцам I и II, но с сохранением рефлекса при $2\theta = 11°57'$.

Дальнейшее повышение давления до 12.5 МПа приводит к восстановлению структуры, близкой к структуре образца IV, но с утерей рефлекса при $2\theta = 11°57'$. Необходимо также отметить, что основные рефлексы кристаллической структуры полимера IV сместились в малоугловую область, что соответствует увеличению межмолекулярного расстояния в кристаллической ячейке полимера.

Сложный характер изменения кристаллической структуры полимера от давления предполагает оценку влияния температуры отжига на устойчивость сформированной под давлением структуры. На рис. 1 приведены кривые рассеяния под большими углами рентгеновских лучей отожженными образцами I–VI. Поскольку кристаллические структуры, сформированные при давлениях 1.25–5.0 МПа, не изменяются с отжигом, дифрактограммой сравнения выбрана структура образца II (рис. 1а). Видно, что при пороговом давлении 7.5 МПа (рис. 1б) формирующаяся структура становится термочувствительной: отжиг приводит к увеличению продольных размеров кристаллитов, что выражается в повышении интенсивности рефлекса при $2\theta = 11°57'$ и в сужении полуширины рефлекса на его полувысоте [11], а также в появлении новых элементов структуры; на это указывает расщепление рефлекса при $2\theta = 25°31'$ на два при 25°32′ и 27°6′. Отжиг образцов V и VI доказывает, что структура, сформированная при давлении 7.5 МПа, лабильна, т.е. ее изменения с повышением температуры отжига сопровождаются не

только совершенствованием ее качества, но и формированием новой кристаллической фазы. Это следует из изменения количества рефлексов, остроты максимумов и изменения интенсивности, особенно для рефлексов при $2\theta = 17°5'$ и $27°6'$ (рис. 1в).

В пользу того, что наблюдаемые изменения кристаллической структуры под влиянием давления обусловлены полиморфизмом, свидетельствуют расчеты температурной зависимости продольных размеров кристаллитов по рефлексу при $2\theta = 11°57'$, возникающему при формировании образцов полимера под давлением 7.5 и 10 МПа, выполненные по формуле Шеррера [12]:

$$L = 0.9\lambda/\Delta(2\theta)\cos\theta, \qquad (1)$$

где $\Delta(2\theta)$ – полуширина максимума дифракции на его полувысоте; λ – 1.54 Å – длина волны рентгеновского излучения медного катода; $\cos\theta$ – угловое положение рефлекса. Допустимость пренебрежения вкладом интерполяции ширины линии Δ_0 на ее теоретическое значение в величину L в данном случае оправдана по двум причинам. Во-первых, нас интересует только вид функциональной зависимости температурных изменений размеров кристаллитов при определенных давлениях для образцов частично кристаллического двухфазного полимера, синтез и физико-химические характеристики которых были строго идентичны. Во-вторых, найденным значениям размеров кристаллитов удовлетворяет критерий применимости формулы Шеррера для кристаллитов с размерами от 10 до 1000 Å [12].

На рис. 2 приведены результаты наших расчетов. A priori температурное воздействие на кристаллиты приводит вначале к увеличению их размеров вследствие протекания процессов вторичной кристаллизации, а затем к уменьшению – когда температура отжига стремится к $T_{пл}$ полимера. В данном же случае кривые *1* (образец IV) и *2* (образец V) имеют экстремальный характер и характеризуются определенной антибатностью до и после прохождения точек экстремумов при 333–363 К. Если бы существовала температура плавления полимера, то эти точки следовало бы отнести к процессам плавления и рекристаллизации. Однако поскольку полианилин является неплавким полимером, есть основания связывать изменение температурной зависимости продольных размеров кристаллитов при 333 и 363 К для образцов IV и V соответственно с конформационными переходами макроцепей полимера. На возможность таких изменений в полианилине под влиянием ориентационных воздействий указывают авторы

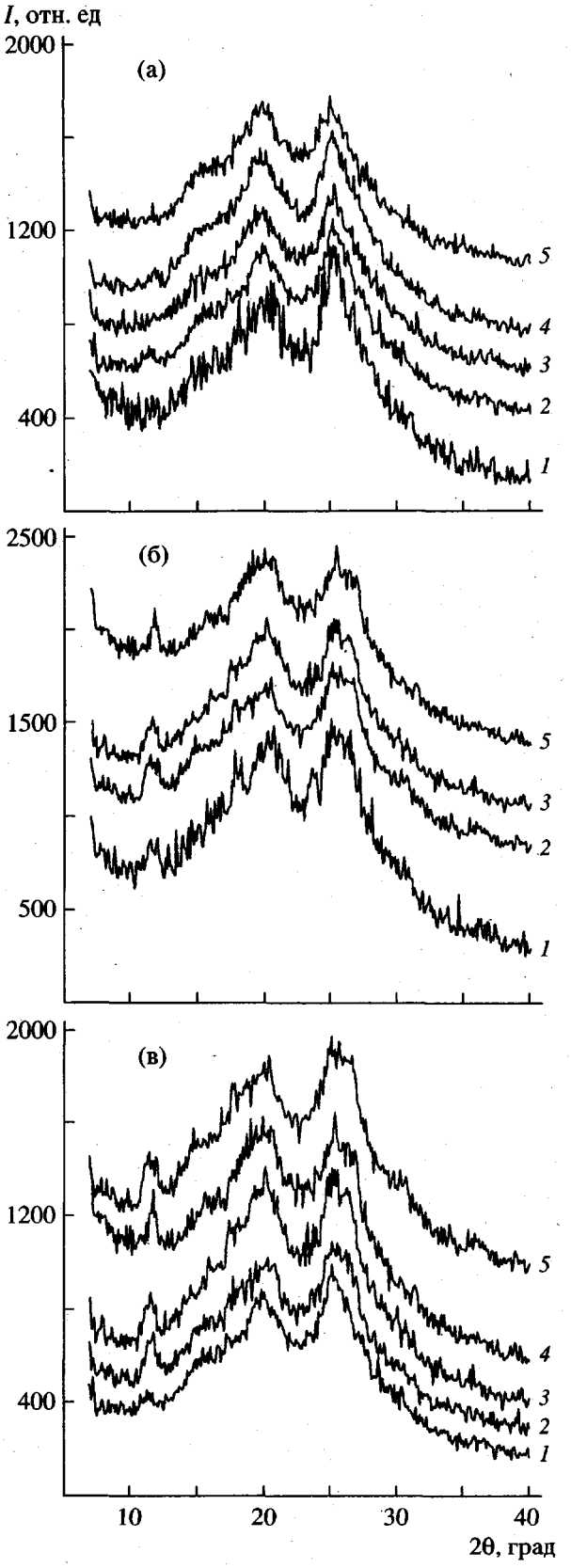

Рис. 1. Дифрактограммы полианилина II (а), IV (б), V (в) под большими углами исходного (*1*) и отожженных при 333 (*2*), 363 (*3*), 393 (*4*) и 423 К (*5*).

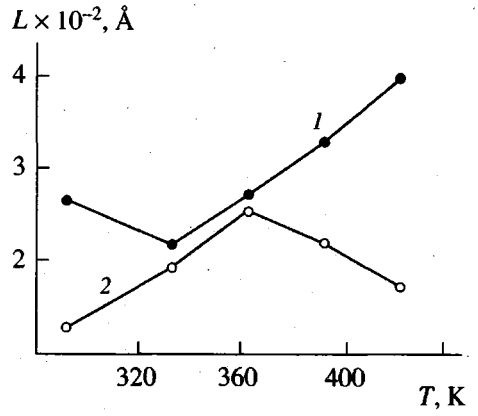

Рис. 2. Влияние температуры отжига на размеры кристаллитов в образцах IV (*1*) и V (*2*).

работы [9] при обсуждении переходов от низкотемпературной псевдоорторомбической сингонии к орторомбической высокотемпературной (ориентационной). Тот же результат, т.е. антибатность температурных зависимостей после экстремума, по нашему мнению, подтверждает вывод о том, что структура полимера IV (кривая *1*) содержит кристаллиты, сформированные как естественным путем в ходе синтеза, так и под действием внешнего давления. В этом случае последовательный отжиг будет способствовать докристаллизации более совершенных кристаллитов за счет дефектов. Напротив, структура полимера V (кривая *2*), сформированная преимущественно из макромолекул полианилина, укладка которых прошла под влиянием внешнего давления, способна увеличивать упорядоченность только до температуры начала конформационного перехода. Сам же процесс конформационного перехода, как видно из кривой *2* на рис. 2, сопровождается уменьшением размеров кристаллитов.

Проведенное нами индицирование рефлексов (табл. 1) дифракционных кривых полианилина, исходя из орторомбической ячейки, показало хорошее соответствие величин расчетных и экспериментальных значений межплоскостных расстояний. Часть рефлексов укладывается в основную кристаллическую модификацию с осью $c = 10.23$ Å, а остальные – в примесную с величиной оси $c = 9.95$ Å. Можно предположить, что уменьшение размеров оси вызвано изменением валентного угла в сегменте C_6H_5–N–C_6H_5, что является причиной установленного нами полиморфизма структуры полианилина.

Вполне логично ожидать, что изменения кристаллической структуры, вызванные температурным или силовым воздействием, отразятся и на электрических характеристиках полианилина.

Аппроксимация зависимостей проводимости образцов, подвергнутых прессованию при различных давлениях, от приложенного потенциала показывает, что они описываются экспоненциальными уравнениями вида

$$\sigma_{1.25} = 2.634 \exp(-13.6)$$

$$\sigma_{2.5} = 4.827 \exp(-25.7)$$

$$\sigma_{5} = 5.357 \exp(-32.7)$$

$$\sigma_{7.5} = 4.09 \exp(-21.1)$$

$$\sigma_{10} = 4.349 \exp(-20.6)$$

$$\sigma_{12.5} = 6.155 \exp(-25.8)$$

Отсюда можно заключить, что давление не изменяет функциональной зависимости проводимости, а только влияет на ее параметры. Большие значения предэкспоненциального множителя в приведенных уравнениях при $p = 2.5$ и 5 МПа мы связываем с упорядочением аморфной фазы полимера и повышением плотности упаковки в кристаллических областях, сформированных в естественных условиях синтеза. Можно также предположить, что уменьшение предэкспоненциального множителя при $p = 7.5$ и 10 МПа вызвано разрушением исходной кристаллической структуры и формированием новой, что сопровождается падением проводимости этих образцов.

Исследования образцов, подвергнутых отжигу, показали, что вольт-амперные характеристики полимеров линейны, а угол наклона прямых уменьшается с ростом температуры отжига, причем при 393 и 423 К проводимость резко падает в исследованном интервале напряжений. Это свидетельствует об электронном характере проводимости, однородности носителей тока и ингибирующем влиянии температуры на активационный механизм электропроводности полианилина. В соответствии с работой [13] отжиг на воздухе приводит к проникновению молекул кислорода в аморфные области полимера и связыванию свободных электронов, что увеличивает кажущуюся величину запретной зоны и снижает электропроводность полимера.

Дополнительные сведения о влиянии температуры на характеристики электропроводимости полианилина могут быть получены из результатов расчета концентрации носителей тока и их подвижности, связанных уравнением [13]

$$\sigma = e\mu n \qquad (2)$$

(e – заряд электрона). Для систем с одним знаком носителей тока формулу (2) можно переписать в виде

$$\sigma = e\mu N_0 \exp(-E_a/2kT), \quad (3)$$

где N_0 – эффективная плотность состояний на уровнях проводимости кристалла. Эта величина в соответствии с работой [14] определяется как произведение числа первых возбужденных электронных уровней в молекуле на концентрацию молекул в кристалле. По имеющимся оценкам $N_0 = 1021$ см$^{-3}$. Энергия активации процесса электропроводности E_a (эВ) определяется из выражения

$$E_a = [1.986 \times 10^{-4} T_1 T_2/(T_2 - T_1)] \lg(\sigma_2/\sigma_1), \quad (4)$$

где $T_1 = 293$ K, T_2 – температура отжига; σ_1 и σ_2 – электропроводность при T_1 и T_2.

На рис. 3 приведены кривые зависимости концентрации и логарифма подвижности носителей тока как функции температуры и потенциала. Учитывая, что с понижением температуры подвижность носителей тока возрастает, можно говорить о том, что несмотря на малые значения подвижности в полианилине, в нем осуществляется зонный механизм движения носителей тока. Изломы на полученных зависимостях могут быть следствием того, что миграция носителей определяется прыжковым механизмом, который сводится к серии последовательных активационных перескоков носителей между макромолекулами. Существует также определенная вероятность безактивационного туннельного просачивания электронов, особенно учитывая корреляцию (рис. 3, табл. 2) между значениями подвижностей носителей и энергией активации проводимости.

Расчет концентрационной зависимости носителей тока от температуры отжига показал, что функция $n = f(T)$ имеет S-образный характер. Появление перегибов можно объяснить изменением механизма проводимости. На существование корреляции между состоянием кристаллической структуры и проводимостью полианилина указывает зависимость электропроводимости от температурного и силового воздействия. Наблюдаемый на рис. 4 характер расположения кривых зависимости проводимости от температуры (кривые *1* и *3*, *2* и *4*) совпадает с изменениями состояния кристаллической структуры полимера. При этом кривая *1* отражает начальный процесс устранения (залечивания) дефектов исходной структуры, сформированной при синтезе, а кривая *2* характеризует более совершенную исходную структуру с устраненными прессованием дефектами; кривая *3* – разрушение

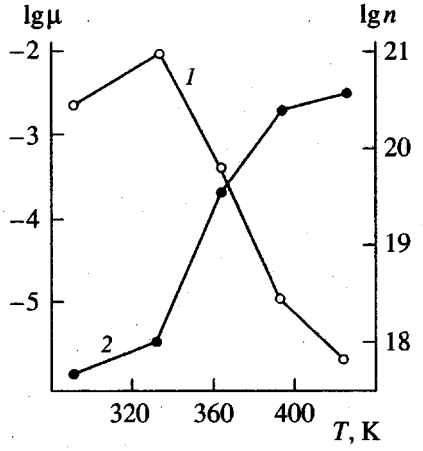

Рис. 3. Зависимости подвижности μ носителей (*1*) и их концентрации *n* (*2*) от температуры в образце I при $V = 0.8$ В.

исходной структуры и начало формирования новой фазы – "кристаллической фазы давления", и кривая *4* – завершение формирования "фазы давления". Пилообразный характер зависимости $\sigma = f(T)$ (кривая *1*) объясняем тем, что с ростом температуры отжига повышается кинетическая подвижность фрагментов макроцепей молекул в аморфных областях, которая в свою очередь увеличивает вклад перескокового механизма проводимости, при этом возрастают (рис. 3) концентрация носителей тока и проводимость и уменьшается кажущаяся ширина запретной зоны. Расчеты показывают, что при повышении температуры полимера до 363 K в его аморфных областях, как в ловушках с глубиной уровня до 0.784 эВ, накапливаются носители тока, увеличивается ширина запретной зоны ($E = 1.74$ эВ) и уменьшается проводимость. Отжиг при 423 K способствует улавливанию электронов ловушками с глубиной уровня до $E = 0.56$ эВ, при этом ширина запретной зоны возрастает до $E = 1.895$ эВ.

Таблица 2. Энергия активации процесса переноса зарядов в полианилине, спрессованном при 1.25 МПа, в зависимости от температуры отжига и потенциала

Потенциал, мВ	Энергия активации, эВ			
	333 K	363 K	393 K	423 K
10	0.46	0.26	0.12	0.95
20	0.43	0.23	0.10	0.16
40	0.42	0.24	0.11	0.08
80	0.39	0.22	0.10	0.08

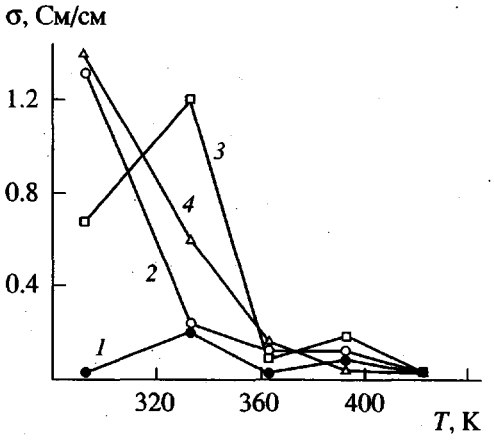

Рис. 4. Температурная зависимость удельной электропроводности σ образцов I (*1*), III (*2*), IV (*3*) и VI (*4*).

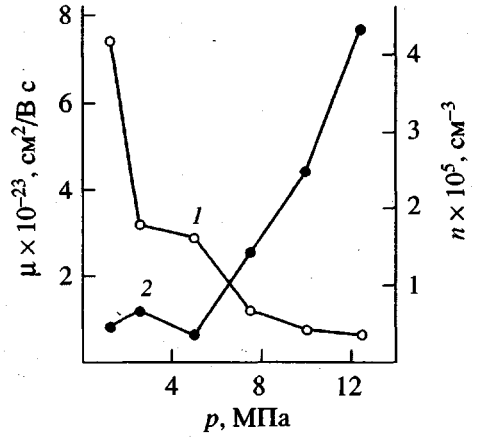

Рис. 5. Зависимости подвижности μ носителей (*1*) и их концентрации *n* (*2*) от давления.

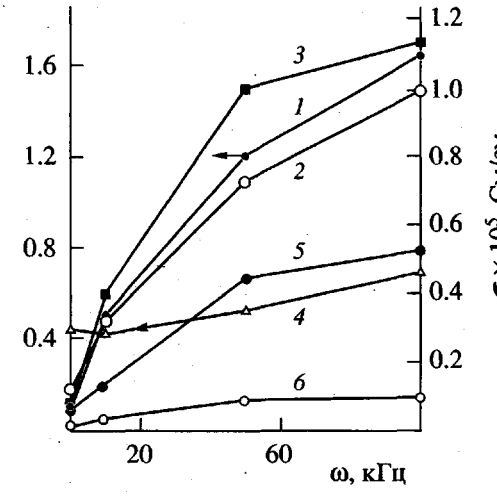

Рис. 6. Влияние частоты переменного тока на удельную проводимость образцов I (*1*), II (*2*), III (*3*), IV (*4*), V (*5*) и VI (*6*).

Из изложенного выше следует, что аморфная фаза выступает в роли ловушек носителей тока, а процесс прессования позволяет уменьшить долю аморфной фазы. Следовательно, при этом должна изменяться подвижность носителей тока. С целью проверки такого положения была проведена оценка подвижности электронов в образцах, подвергнутых прессованию при определенных давлениях. В данном эксперименте μ оценивали, измеряя прямой ток (*dc*) в ячейках типа "сандвич", когда на образец накладывали потенциал $V = 0.8$ В в течение 60 мин, затем изменяли направление тока на обратное и регистрировали его изменение также в течение 60 мин. Временная зависимость контролируемого тока показала пик, отвечающий времени τ распространения пространственного заряда от одного электрода к другому.

Подвижность носителей тока рассчитывали по формуле [15]

$$\mu = d^2/Vt, \qquad (5)$$

где d – толщина образца, V – приложенный потенциал электрического поля. Результаты этих расчетов приведены на рис. 5. Из рисунка прослеживается прямая зависимость между состоянием кристаллической структуры, изменяющейся под влиянием внешнего давления, и подвижностью носителей в полимерах. Область давлений 2.5–5 МПа, связанная с перестройкой структуры от естественной к формируемой давлением, характеризуется практическим постоянством подвижности носителей и их концентрации. Поступательное формирование "структуры давления" сопровождается ограничением длины пробега носителей при квадратичном изменении их концентрации.

В заключение необходимо отметить, что установленные корреляции между структурой и характеристиками электропроводности полианилина при постоянном токе хорошо согласуются с результатами изучения зависимости $\sigma = f(\omega)$ переменного тока, как это следует из рис. 6. На рисунке четко выделяется область давлений 2.5–5 МПа (кривые *1–3*) с кристаллической структурой, сформированной в естественных условиях синтеза. При давлении 7.5 МПа для образца характерно образование новой структуры (кривая *4*), а при давлении 10 МПа (кривая *5*) происходит как бы восстановление структуры, свойственной области низкого давления. Дальнейшее повышение давления до 12.5 МПа приводит к восстановлению структуры, близкой к структуре полимера IV (кривые *4*, *6*).

Таким образом, рентгенографически показано существование особых состояний структуры полианилина, возникающих при давлении 5–10 МПа.

Эти результаты согласуются с изучением температурной зависимости продольных размеров кристаллитов, сформированных при 7.5 и 10 МПа. Исследование электропроводности показало наличие жесткой зависимости этого свойства от состояния кристаллической структуры полианилина.

Авторы статьи выражают благодарность Фонду фундаментальных исследований ГКНТ Украины за финансовую поддержку при выполнении проекта "Гурт".

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Boudreaux D.S., Chance R.R., Wolf J.F.* // J. Chem. Phys. 1986. V. 85. № 8. P. 4584.
2. *Походенко В.Д., Крылов В.А.* // Теорет. и эксперим. химия. 1994. Т. 30. № 3. С. 111.
3. *Yen Weit, Guang-Way Jang, Kesyin F. Hsueh, Elliot M. Scherr, Alan MacDiarmid, Arthur J. Epstein* // Polymer. 1992. V. 33. № 2. P. 314.
4. *Jeanine A. Conklin, Shu-Chuan Huang, Shiou-Mei Huang, Tiali Wen, Richard Kaner* // Macromolecules. 1995. V. 28. № 19. P. 6522.
5. *Syohey Tamura* // Pat. 61-266435 Jpn. 1985.
6. *Xianhong Wang, Lixiang Wang, Xiabin Jing, Fosong Wang* // Polymer Physic Laboratory, Academia Sinica, Annual. Rep. 1993. P. 105.
7. *Годовский Ю.К.* Термофизический метод исследования полимеров. М.: Химия, 1976.
8. *Иванов-Шиц А.К., Цветнова Л.А., Боровков В.С.* // Электрохимия. 1978. Т. 14. № 11. С. 1689.
9. *Ван-Кревелен Д.В.* Свойства и химическое строение полимеров. М.: Химия, 1976.
10. *Аскадский А.А., Матвеев Ю.И.* Химическое строение и физические свойства полимеров. М.: Химия, 1983.
11. *Pouget J.P., Jozefowicz M.E., Epstein A.J., Tang X., MacDiarmid A.G.* // Macromolecules. 1991. V. 24. № 3. P. 779.
12. *Гинье А.* Рентгенография кристаллов. М.: Изд-во физ.-мат. лит., 1961.
13. Органические полупроводники / Под ред. Каргина В.А. 2-е изд., перераб. и доп., 1968.
14. *Инокути Х., Акамату Х.* Электропроводность органических полупроводников. М.: Изд-во иностр. лит., 1963.
15. *Lampert M.A., Mark P.* Current Injection in Solids. New York; London: Acad. Press, 1970. P. 26.

Temperature and Pressure Influence on Poly(aniline) Crystalline Structure and Thermal Properties

B. A. Kuporev, V. A. Vilenskii, and L. A. Goncharenko

Institute of Macromolecular Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine, Khar'kovskoe sh. 48, Kiev, 253160 Ukraine

Abstract—Effects of the annealing temperature and pressure on the crystal structure, specific heat, and electric conductivity of poly(aniline) synthesized by oxidation-initiated polymerization were investigated. It is shown that special polymer states arise under the action of temperature and pressure. A relationship between poly(aniline) structure and conductivity was established.