

ТЕМПЕРАТУРНА ЗАЛЕЖНІСТЬ ЕЛЕКТРОПРОВІДНОСТІ ТА СТРУКТУРА АМІНОВІСНИХ ПОЛІАРИЛЕНІВ

О. І. Аксіментьєва, М. Я. Гриців, О. І. Конопельник
Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Драгоманова, 50, Львів, 79005, Україна

(Отримано 29 вересня 2001 р.; в остаточному вигляді — 25 грудня 2001 р.)

Досліджено структуру, температурну залежність опору й термічну поведінку нелегованих аміновмісних поліарилєнів (поліаніліну, поліорто- та поліметаамінофенолів) в інтервалі $T = 293\text{--}773$ К. Знайдено, що досліджені зразки є аморфнокристалічними матеріалами з умістом кристалічної фази 23–41% і розмірами кристалітів 1.0–2.5 нм. Виявлено, що характер зміни опору полімерів з температурою властивий органічним напівпровідникам. Зміна нахилу температурної залежності опору, зіставлена з основними екстремумами термогравіметричних кривих, може бути спричинена перетвореннями молекулярної структури та початком термічної деструкції полімерів.

Ключові слова: аміновмісні поліарилєни, питома електропровідність, структура, термічна стабільність.

PACS number(s): 61.43.Dq, 68.60.Dv, 71.20.Rv

Низки нових функціональних матеріалів з електронною провідністю, які проявляють електрохромні, каталітичні та сенсорні властивості, отримують на основі полімерів зі спряженою системою π -електронних зв'язків, збільшення провідності в яких досягається шляхом фотозбудження, хемічного або електрохемічного легування [1–9]. Оскільки електропровідність у таких матеріалах може змінюватися у межах десяти порядків, досягаючи значень, характерних для широкого класу речовин — від ізоляторів до металів, — електропровідні полімери є одним з найцікавіших класів низькорозмірних (1D) матеріалів [10–11]. На відміну від звичайних напівпровідників, перенесення заряду здійснюється шляхом нелінійних топологічних збуджень, що створюються в полімерних ланцюгах як результат пайерлсівської нестабільності [10], а саме — солітонів у *трансполіацетилені* та поляронів або біполяронів у *поліпарафенілені* (ППФ) [1, 2] та інших подібних до нього полімерах, що містять бензолні кільця, — поліарилєнах [3, 5]. Незважаючи на велику кількість публікацій, присвячених механізму провідності в спряжених полімерах, присудження Нобелівської премії 2000 р. Мак Даймідові та фізику Гігерові за дослідження в цій галузі, однозначної точки зору на закономірності транспорту заряду в таких системах на сьогодні немає. Серед наявних уявлень найпоширенішою є солітонна теорія провідності, відома як модель Су–Шриффера–Гігера [4], розвинута для поліацетилену [1, 2, 4]. Ківельсон запропонував модель [11], що припускає можливість міжланцюгового транспорту заряду як результат стрибків між нейтральними та зарядженими солітонними станами на ізоенергетичних рівнях. Якщо рівень легування зростає, ізоенергетичний стрибок заряду замінюється тунелюванням або стрибками між сусідніми сильнолегованими острівцями в межах моделі Мотта [12]. На

відміну від поліацетилену та подібних до ППФ матеріалів, поліанілін (ПАН) і його похідні, в тому числі поліамінофеноли, містять атом азоту, включений у ланцюг спряження. Окрім цього, бензолні кільця поліаніліну можуть обертатися або повертатися, модулюючи сильні електрон-фононні взаємодії [1]. Специфічна природа носіїв у поліанілінових сполуках (аміновмісних поліарилєнах) є причиною їхньої незвичайної зарядно-транспортної поведінки в різних інтервалах температур [1, 3, 5]. У поліароматичних сполуках, таких, як поліпарафенілен, поліпірол, а також аміновмісних поліарилєнах, до яких належить поліанілін та його похідні, як носії заряду розглядають позитивні або негативні полярони, (катион- або аніон-радикали), які в сильнолегованих полімерах утворюють біполярони [1, 3, 5]. Установлено, що в ділянці температур, які наближаються до абсолютного нуля, температурна залежність провідності поліарилєнів може мати металічний характер (позитивний знак температурного коефіцієнта опору, від'ємна термо-е.р.с., незалежний від температури спіновий парамагнетизм [6, 7]), в ділянці температур (10–273 К) характер зміни електропровідності може бути описаний у межах стрибкової моделі [1, 5, 9]. Для сполук типу поліаніліну питома електропровідність (σ) змінюється з температурою за законом $\sigma = \sigma_0 \exp[-(T_0/T)^{1/2}]$, що описує типовий квазіодномірний стрибок змінної довжини між найближчими ланцюгами. У цьому рівнянні $T_0 = 16/[\alpha^{-1}N(E_F)zk]$, α^{-1} — довжина електронної локалізації, $N(E_F)$ — густина станів на рівні Фермі, яку можна визначити на базі магнетних вимірювань [7, 9], z — число найближчих сусідніх ланцюгів (для ПАН припускається чотири), k — стала Больцмана. Однак макроскопічна або ефективна електропровідність полімерів є суперпозицією окремих зарядно-транспортних процесів. Тому при вищих температурах така модель не є адекватною

[1,2,13]. Водночас важливими є дані про закономірності зміни електропровідності нелегованих поліариленив під час їх експлуатації та переробки при підвищених температурах.

Дослідження, проведені для молекулярних і деяких полімерних органічних напівпровідників у ділянці $T > 273$ К, показали можливість застосування для опису температурної залежності провідності (σ) в цій ділянці деяких положень зонної теорії [2,8], зокрема експоненціального рівняння $\sigma = \sigma_0 \exp(\Delta E/2kT)$, у якому ΔE — енергія активації провідності, σ_0 — стала [10]. Для питомого опору органічних напівпровідників це рівняння має вигляд $\rho = \rho_0 \exp(\varepsilon_\sigma/2kT)$, у якому енергія активації $\Delta E = \varepsilon_\sigma$, стала $\rho_0 = 1/\sigma_0$ [8]. Перевірити можливість і межі застосування цього рівняння для опису температурної залежності електропровідності нелегованих поліаренів різної будови в ділянці температур 273–773 К стало метою цієї роботи. Для цього проведено дослідження структури, температурної залежності провідності, термічної поведінки нелегованого поліаніліну і вперше його похідних — поліортоамінофенолу та поліметаамінофенолу.

Полімери одержували методом окисної полімеризації відповідного мономера (аніліну, *o*-амінофенолу, *m*-амінофенолу) при пероксодисульфаті амонію у водному розчині сірчаної кислоти згідно з [14]. Отриманий продукт нейтралізували 5% розчином аміаку, багатократно промивали дистильованою водою до повного видалення залишків електроліту ацетоном і сушили в умовах динамічного вакууму при $T = 293$ – 423 К протягом 8 годин. Дослідження молекулярної структури полімерів, проведені за допомогою ІЧ-спектроскопії (“Sresord M-80”, таблетки з KBr), дали змогу встановити для нелегованого поліаніліну (ПАН) наявність смуг поглинання, які вказують на відповідність елементарної ланки синтезованого полімеру емеральдиновій основі [1,3,5], яка наведена на рис. 1,а. У структурі елементарної ланки поліметаамінофенолу (ПМАФ), окрім *para*-дизаміщеного ароматичного кільця (смуги 3080, 1520, 760 cm^{-1}) та аміногрупи (3350, 1574 cm^{-1}), виявлено гідроксильну групу (смуги поглинання 3600, 1410, 1200 cm^{-1}), що дозволяє припустити лінійне з’єднання мономерних ланок [12] з утворенням структури, подібної до ПАН (рис. 1,б). У поліортоамінофенолі (ПоАФ) смуга, відповідальна за валентні коливання ОН-групи, виявлена при 3400–3200 cm^{-1} (зв’язаний гідроксил). Водночас у спект-

рах є смуга в ділянці 1270...1200 cm^{-1} , характерна для ефірного кисню, а також смуги, які відповідають групам –NH– (3350, 1580, 1230 cm^{-1}), що вказує на можливість утворення гетероциклів. Згідно з отриманими та відомими літературними даними [15,16], молекулярна структура поліортоамінофенолу може бути зображена, як показано на рис. 1,в.

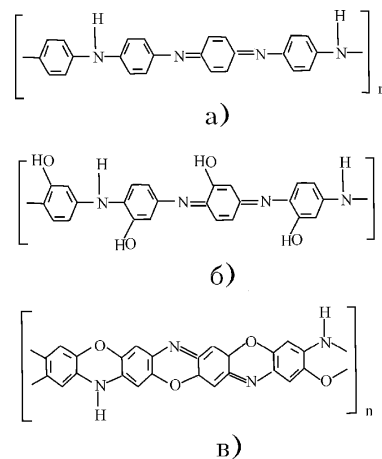


Рис. 1. Структура елементарної ланки поліаніліну (а), поліметаамінофенолу (б) та поліортоамінофенолу (в).

Дослідження термічної поведінки зразків проводили на дериватографі Q-1500 D в температурному інтервалі 273–1273 К в атмосфері повітря. Еталон — Al_2O_3 . Швидкість нагріву 10 К/хв. Вимірювання питомої провідності (σ) як величини, оберненої до питомого опору, здійснювали в умовах динамічної зміни температури, сумірної зі швидкістю нагріву в умовах термогравіметрії (ТГ). Зразок у вигляді таблетки ($d = 2$ мм, $h = 2$ мм) поміщали між двома дисковими нікелевими електродами у кварцовий циліндр із змонтованою термопарою (хромель-копель), де він знаходився під постійним тиском $8 \cdot 10^4$ Па, при якому, згідно з літературними даними [8], опір органічних напівпровідників наближається до значення власного питомого опору. Вивчення кристалічної структури зразків здійснювали методом порошкової рентгенівської дифракції з використанням дифрактометра ДРОН-2.0, (FeK_α -випромінювання) при $T = 295$ К. Розрахунок рівня кристалічності та визначення розмірів кристалітів проводили згідно з [17].

Полімер	σ_{293} $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$	ρ_0 $\text{Ом} \cdot \text{м}$	ε_σ еВ	Температурний інтервал, К
ПАН	$2 \cdot 10^{-6}$	2.08	0.59 ± 0.02	293–423
ПоАФ	$5 \cdot 10^{-8}$	$0.59 \cdot 10^{-2}$	1.59 ± 0.03	403–533
ПМАФ	$7 \cdot 10^{-7}$	$1.05 \cdot 10^{-5}$	1.61 ± 0.03	293–338

Таблиця 1. Параметри провідності аміновмісних поліаренів.

При дослідженні температурної залежності питомого опору поліариленів, нормованого до опору, вимірюваного при кімнатній температурі (ρ/ρ_{293}), встановлено, що характер зміни опору з температурою визначається будовою дослідженого полімеру і є різним залежно від інтервалу температур, у якому проводять вимірювання (рис. 2). Для всіх досліджених полімерів, як і для більшості органічних напівпровідників [2,8], на початковій ділянці підвищення температури питомий опір зразків зменшується за експоненціальним законом. Лінійний характер залежності $\lg(\rho/\rho_{293}) - 1/T$ для цієї ділянки свідчить про термоактиваційну природу провідності й дає змогу розрахувати значення енергії активації транспорту заряду та сталої ρ_0 в цьому інтервалі температур залежно від природи поліарилену (табл. 1).

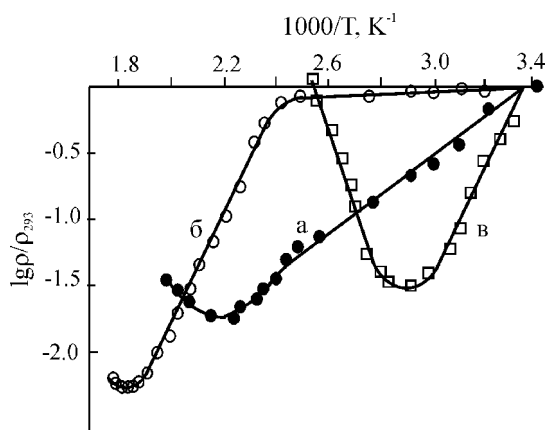


Рис. 2. Температурна залежність питомого опору поліаніліну (а), поліортоамінофенолу (б) та поліметаамінофенолу (в).

Знайдено, що найвищу провідність серед досліджених поліариленів мають зразки ПАН. Ділянка зменшення опору для цього полімеру лежить в інтервалі $T = 293-423$ К. При подальшому підвищенні температури характер температурної залежності опору змінюється, а саме — після невеликої перехідної ділянки при $T = 433-463$ К спостерігається його ріст. Значення енергії активації ϵ_σ для ПАН є набагато нижчим порівняно з поліамінофенолами (див. табл. 1). Характер температурної залежності питомого опору ПоАФ наближається до залежності, знайденої для поліпарафенілену [18], очевидно, внаслідок наявності у структурі цього полімеру жорстких гетероциклічних структур. Питомий опір ПоАФ починає різко зменшуватись тільки після досягнення $T = 393-403$ К і після прямолінійної ділянки при $T = 403-523$ К в інтервалі $533-553$ К мало змінюється з температурою. Водночас для ізомерного до нього ПмАФ значне зменшення опору з температурою спостерігається в інтервалі $T=293-343$ К. При досягненні $T = 343-363$ К після невеликої перехідної ділянки помітна зміна знака температурного коефіцієнта питомого опору, і опір полімеру швидко зростає. Описані зміни

характеру провідності поліариленів були зіставлені з їхньою термічною поведінкою в тому самому інтервалі температур.

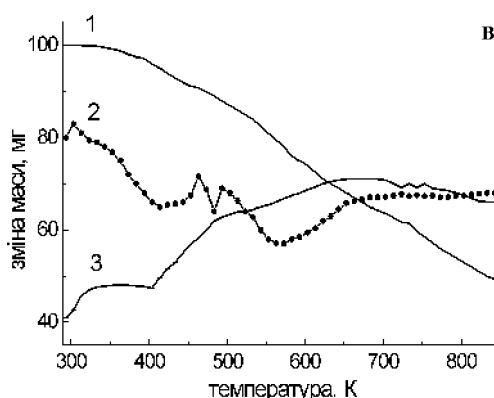
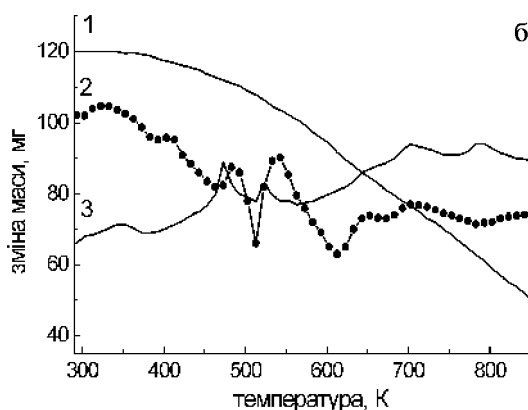
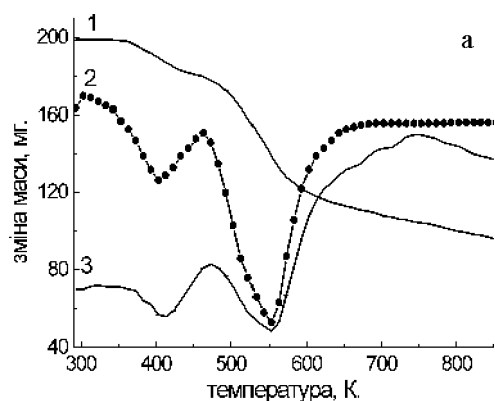


Рис. 3. Термогравіметричні криві розкладу поліаніліну (а), поліортоамінофенолу (б), поліметаамінофенолу (в): 1 — крива втрати маси (ТГ), 2 — швидкість утрати маси (ДТГ), 3 — диференціальна температурна залежність (ДТА).

Термогравіметричними дослідженнями встановлено, що для аміновмісних поліариленів властивими є декілька основних екстремумів утрати маси, ендотермічний характер яких свідчить про перебіг структурних змін у полімері (рис. 3). Для ПАН

спостерігається ендотермічний максимум при $T = 393\text{--}403$ К, пов'язаний із видаленням хемосорбованої вологи. Екзотермічний максимум при $T = 433\text{--}483$ К можна віднести до перебігу процесів зшивки полімеру, можливо, з утворенням феназинових структур [19], в інтервалі температур понад 493 К відбувається руйнування полімерного ланцюга. У поліамінофенолах складний характер ДТА- та ДТГ-кривих свідчить про перебіг структурних фазових переходів у полімері, що спричиняє різку зміну опору. При $T = 413\text{--}433$ К можливе видалення хемосорбованої вологи, а при досягненні $T \geq 513$ К відбувається де-

струкція макроланцюгів поліамінофенолів, про що свідчать значні масові втрати на ТГ-кривій.

При зіставленні даних, наведених на рис. 2 і 3 для ПАН і ПоАФ, можна припустити, що зміна нахилу температурної залежності опору спостерігається при температурах, які відповідають початкові термічної деструкції полімеру. У ПМАФ зміна характеру провідності вже при $T = 338$ К ймовірно спричинена перетвореннями його молекулярної структури з формуванням полімеру ступінчастого ("ladder" [16]) типу, провідність якого внаслідок порушення системи спряження низька.

Полімер	Дифракційні максимуми, 2θ , град	Міжплощинні відстані, d , нм	Розміри кристалітів, L , нм	Ступінь кристалічності, $I \pm 2\%$
Поліанілін	14.5	0.767	2.0-2.5	25
	22.5	0.496		
	27.0	0.415		
	32.6	0.345		
Поліортоамінофенол	16.5	0.675	1.0-1.5	41
	20.4	0.547		
	26.5	0.423		
	31.3	0.359		
	36.0	0.313		
	40.8	0.278		
Поліметаамінофенол	20.3	0.549	1.5-2.0	23
	22.0	0.507		
	23.6	0.474		
	25.8	0.434		
	34.2	0.329		
	36.1	0.313		
	48.8	0.234		

Таблиця 2. Параметри рентгенівської дифракції, розміри кристалітів та ступінь кристалічності аміновмісних поліаріленів.

Згідно з даними рентгенівського дифракційного аналізу, всі досліджені полімери є аморфно-кристалічними матеріалами, рентгенівський ступінь кристалічності яких не перевищує 50%. Дифрактограми одержаних полімерів характеризуються наявністю широкого аморфного гало і дифракційних кристалічних піків у ділянці кутів розсіювання $2\theta = 10\text{--}60^\circ$. Знайдено, що для ПМАФ та ПАН кристалічні рефлекси є вузькими порівняно з ПоАФ, для якого спостерігаються розширені піки (рис. 4). Таке розширення відбувається, як правило, у випадку, коли кристаліти з відносно високим ступенем досконалості мають дуже малі розміри [20]. Розраховані за методом Шерера [17] розміри кристалітів у досліджуваних полімерах є відносно малими і складають для ПАН 2.0-2.5 нм, для ПоАФ — 1.0-1.5 нм (табл. 2). Підрахунок рентгенівського ступеня кристалічності дав змогу встановити, що найвищим цей показник є для ПоАФ (41%), тоді як для ПоАФ і ПАН знаходиться майже на одному рівні (23-25%).

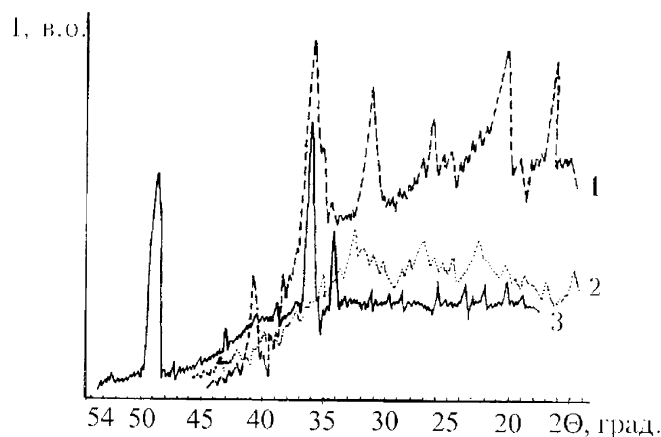


Рис. 4. Рентгенівські порошкові дифрактограми поліортоамінофенолу (1), поліаніліну (2), поліметаамінофенолу (3).

Одержані результати дослідження провідності, термогравіметрії свідчать про суттєвий вплив процесів термічної деструкції полімерів на їх провідність. Для інтервалу температур, що відповідають лінійній ділянці зменшення опору, можна застосувати стосовно досліджених поліариленів деякі положення зонної моделі транспорту заряду. Згідно з наявними уявленнями, значення енергії активації провідності може бути інтерпретоване як ефективна ширина забороненої зони, а стала ρ_0 — як функція довжини вільного пробігу носіїв заряду [8,13]. У неле-

гованих зразках поліариленів значення ε_σ знаходяться в межах, характерних для власних напівпровідників [1,2,8]. Високі значення опору, які спостерігаються для поліамінофенолів, зумовлені, найвірогідніше, наявністю гідроксильного замісника в молекулярній структурі поліариленів, що спричиняє порушення системи спряження вздовж полімерного ланцюга і виникнення значного енергетичного бар'єра для перенесення заряду [1], внаслідок чого і спостерігаються підвищені у 2–3 рази порівняно з ПАН значення енергії активації провідності.

-
- [1] R. S. Kohlman, J. Joo, A. J. Epstein, *Conducting polymers: electrical conductivity. Physical properties of polymers handbook* (J. E. Mark.-Amer. Inst. Phys. Woodbury, New-York, 1996).
- [2] Ж. Андре, Ж. Симон, *Молекулярные полупроводники* (Мир, Москва, 1988).
- [3] *Электрохимия полимеров*, под ред. М. Р. Тарасевича, Е. И. Хрущевой (Наука, Москва, 1990).
- [4] W. P. Su, J. R. Schrieffer, A. J. Heeger, *Phys. Rev. B* **22**, 2099 (1980).
- [5] A. Wolter, P. Rannou, J. P. Travers, B. Gilles, D. Djurado, *Phys. Rev. B* **58**, 7637 (1998).
- [6] T. H. Gilani, T. Ishiguro, *J. Phys. Soc. Jpn.* **66**, 727 (1997).
- [7] Е. И. Аксиментьева, М. Баран, В. П. Дьяконов, Э. Е. Зубов, Р. Шимчак, *Физ. тверд. тела* **38**, 2277 (1996).
- [8] Х. Инокути, Х. Акамату, *Электропроводность органических полупроводников* (Изд. иностр. лит., Москва, 1963).
- [9] A. Raghunathan, P. K. Kahol, B. J. McCormick, *Solid State Commun.* **108**, 817 (1998).
- [10] R. E. Peierls *Quantum Theory of Solid* (Clarendon, Oxford, 1955).
- [11] S. Kivelson, *Phys. Rev. B* **25**, 3798 (1982).
- [12] Н. Ф. Мотт, Э. А. Девис, *Электронные процессы в некристаллических веществах. В 2-х томах* (Мир, Москва, 1986).
- [13] Р. Смитт, *Полупроводники* (Мир, Москва, 1982).
- [14] Е. И. Аксиментьева, В. П. Загордонский, Е. П. Ковальчук и др., А. С. 1772110 СССР, МКИ С08 G 73/00; заявлено 01.07.90; опубл. 30.10.92, бюл.№ 40, 3с.
- [15] Т. А. Плюснина, Е. И. Аксиментьева, Е. П. Ковальчук, *Электрохимия* **30**, 825 (1994).
- [16] D. Goncalves, R. C. Faria, M. Yonashiro, L. O. S. Bulhoes, *J. Electroanal. Chem.* **487**, 90 (2000).
- [17] М. А. Мартынов, К. А. Вылегжанина, *Рентгенография полимеров* (Химия, Ленинград, 1978).
- [18] N. Bodnaruk-Lupshak, O. I. Aksimentyeva, *Function Materials* **5**, 413 (1998).
- [19] V. G. Kulkarni, L. D. Campbell, W. R. Mathew, *Synth. Met.* **30**, 321 (1989).
- [20] Б. Вундерлих, *Физика макромолекула* (Мир, Москва, 1976).

TEMPERATURE DEPENDENCE OF ELECTROCONDUCTIVITY AND STRUCTURE OF AMINOCONTAINED POLYARILENES

O. I. Aksimentyeva, M. Ya. Grytsiv, O. I. Konopelnyk
Ivan Franko National University of Lviv,
 50 Dragomanov Str., Lviv, UA-79005, Ukraine

The structure and temperature dependence of resistance and thermal stability of undoped aminocontained polyarylenes (polyaniline, poly-ortho- and poly-meta-aminophenoles) have been investigated in the range of $T = 293-773$ K. It is found that the studied samples are amorphously-crystalline materials with contents of crystalline phase 23–41% and crystallites dimensions 1.0–2.5 nm. It is manifested that the character of polymers resistance change with temperature is attributed to organic semiconductors. A change of inclination of resistance temperature dependence is compared with main extrema of thermogravimetric curves possibly entailed by transformations of molecular structure and beginning of polymers thermal decomposition.