

ТЕРМОХРОМНИЙ ЕФЕКТ У ТОНКИХ ШАРАХ СПРЯЖЕНИХ ПОЛІАМІНОАРЕНІВ

О. І. Аксіментьєва, О. І. Конопельник, В. П. Закордонський, М. Я. Гриців, Г. В. Мартинюк
Львівський національний університет імені Івана Франка
вул. Драгоманова, 50, Львів, 79005, Україна
(Отримано 19 січня 2004 р.)

В інтервалі температур 293–523 К вперше виявлено й досліджено термохромний ефект у плівках сульфатно-легованих поліаміноаренів — поліаніліну та поліортотолуїдину, електроосаджених на поверхні оксиду стануму. На основі результатів електронної спектроскопії, термогравіметрії та температурної залежності питомого опору показано, що зміна в енергіях оптичних переходів й оптичної густини плівок зумовлюється не тільки змінами конформації полімерного ланцюга, а й пов'язана з електронними властивостями полімерів.

Ключові слова: спряжені полімери, термохромний ефект, електронні спектри, термогравіметрія, електронна провідність.

PACS number(s): 71.45.Gm

ВСТУП

Органічні термохромні матеріали, зокрема на основі рідких кристалів, широко застосовуються в техніці при створенні сенсорних пристроїв, індикаторів та ін. [1]. Водночас деякі спряжені полімери, зокрема полі-3-алкілтіюфени [2,3], здатні виявляти стан, близький до рідкокристалічного, під дією термічної обробки, що проявляється у зсуві максимумів поглинання та зміні оптичної густини при $T > 473$ К. Вивчення температурної залежності оптичних спектрів нейтральних (нелегованих) форм поліаміноаренів — поліаніліну та його похідних — як у розчинах, так і в твердотільному стані показало, що термохромні ефекти можуть бути викликані конформаційними змінами полімерного ланцюга, індукованими термічною дією [4]. Однак термохромний ефект в електропровідних (легованих) формах спряжених поліаміноаренів, за винятком поліаніліну, легованого камфоросульфоновіою кислотою [5], і донині майже не досліджений. У нашій роботі розглянуто вплив температури на оптичні спектри поглинання тонких плівок сульфатно-легованих поліаміноаренів — поліаніліну та поліортотолуїдину, електрохімічно отриманих на поверхні оксиду стануму.

МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Плівки поліаміноаренів на поверхні SnO_2 одержували методом електрохімічної полімеризації 0.1 М розчинів мономерів (о-толуїдину, аніліну) в 0.5 М сульфатній кислоті в потенціостатичному режимі електроду при потенціалах $E = 0.96$, та 0.80 В (Ag/AgCl) протягом 60 хвилин. Молекулярну структуру досліджуваних полімерів показано на рис. 1.

Оптичні спектри поглинання плівкових зразків, витриманих при температурах 293–473 К протягом 30 хв, фіксували за допомогою спектрофотометра СФ-26 в діапазоні довжин хвиль 320...900 нм. Термічну поведінку спостерігали за допомогою дериватографа Q-1500D в інтервалі температур 293...773 К при швидкості нагріву 10 К/хв. Для термічного аналізу використовували порошок зразки поліаміноаренів, отриманих методом окисної полімеризації мономерів у 0.5 М сульфатній кислоті під дією персульфату амонію. Рівень легування, за даними термогравіметричного й елементного аналізу, становив 48–50 мол.%. Температурну залежність питомого опору легованих поліаміноаренів вивчали із застосуванням спеціально сконструйованої комірки за двоконтактною схемою, згідно з [6], при швидкості нагріву, сумірній зі швидкістю зміни температури в термогравіметричних вимірюваннях.

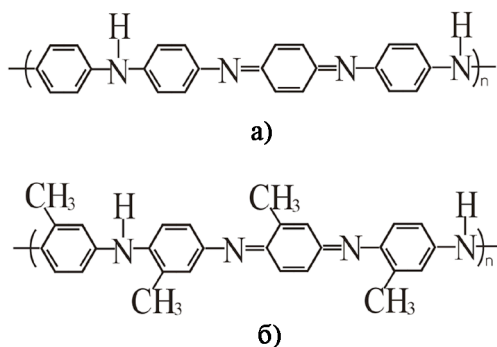


Рис. 1. Структура елементарної ланки спряжених поліаміноаренів: а) поліаніліну, б) поліортотолуїдину.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Оптичні спектри поглинання одержаних полімерних плівок характеризуються наявністю 3-х основних смуг поглинання в ділянці 350–400, 630–670 і 760–795 нм (рис. 2,а,б). Згідно з сучасними уявленнями [4,5], перша смуга поглинання викликана електронними $\pi - \pi^*$ переходами між валентною зоною й зоною провідності спряженого полімеру, друга — характерна для $n - \pi^*$ -переходу в іміно-хіноїдних структурах

поліаміноаренів, третя, довгохвильова, викликана поглинанням делокалізованих носіїв заряду. Досліджуючи оптичні спектри поглинання полімерних плівок, які перебували під дією підвищених температур у діапазоні 293–423 К, ми встановили наявність термохромного ефекту в сульфатно-легованих плівках поліорто-толуїдину (ПОТІ) та поліаніліну (ПАН) [7]. Під час термічної обробки плівок спостерігається зміна їхнього забарвлення. В оптичних спектрах це виражено в “синьому” зсуві розташування смуг поглинання та зміні їхньої інтенсивності (рис. 2).

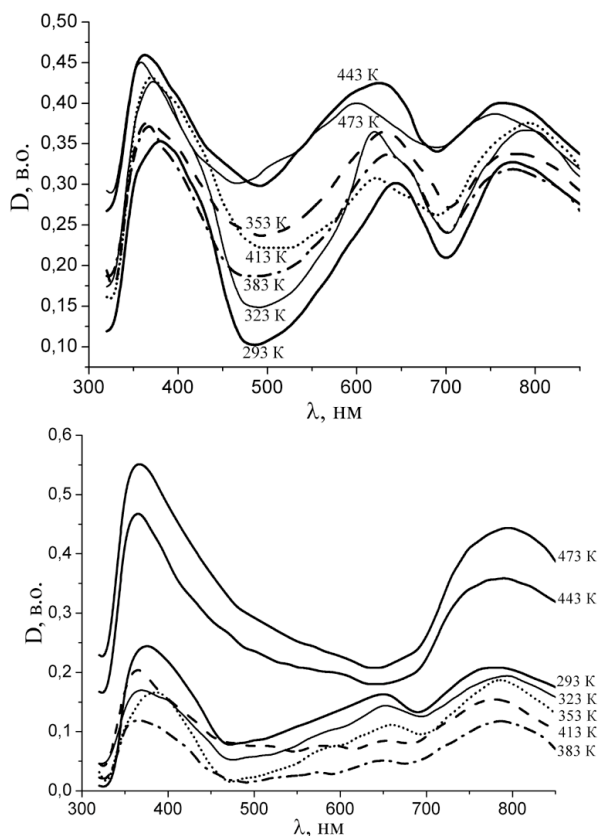


Рис. 2. Оптичні спектри поглинання плівок ПАН (а) і ПОТІ (б) на поверхні оксиду стануму при вказаних температурах.

Для полімерних плівок ПАН і ПОТІ властивий зсув на 5–15 нм максимумів першої смуги в бік менших довжин хвиль (більших енергій), який посилюється з підвищенням температури. Знайдено, що для ПОТІ до температури 383–393 К оптична густина зменшується (плівки світліють). У випадку плівок легованого ПАН в інтервалі температур 293–473 К відбувається поглиблення забарвлення (салатне–зелене–темно-зелене–синє–пурпурове) і зростання оптичної густини у всіх максимумів із підвищенням температури.

Установлено, що для електронних спектрів досліджених плівок ПОТІ характерне загальне зменшення інтенсивності другої смуги поглинання й майже повне зникнення самої смуги при $T > 413$ К. Такий характер термохромних змін добре узгоджується зі

спостереженнями, які зробили Зенґ і співр. [4] стосовно структурних змін у плівках *N*-алкільованих поліанілінів. Знайдено, що ГЧ-смуги поглинання хіноїдної форми заміщених поліаміноаренів швидко ослаблюються з підвищенням температури до 393–433 К, а при вищих температурах майже повністю зникають. Подібні спостереження зроблено і для смуги поглинання деформаційних коливань імінного азоту =N-, яка майже повністю зникає при 473 К внаслідок перебігу процесів зшивки полімерного ланцюга [4]. Для плівок незаміщеного ПАН у дослідженому інтервалі температур інтенсивність другої смуги поглинання змінюється мало (рис. 2,а).

Вивчення термічної поведінки спряжених поліаміноаренів в інтервалі $T = 293 - 773$ К (рис. 3) дало змогу зафіксувати декілька екстремумів на ДТГ і ДТА-кривих. У випадку сульфатно-легованого ПАН (рис. 3,а) екстремуми на ДТГ та ДТА кривих при $T = 403$ та 413 К відповідають десорбції хемосорбованої вологи [6,8]. Наявність невеликого ДТА-максимуму при $T = 473$ К, який не супроводжується помітною втратою маси, може вказувати на перебіг процесів термічного окиснення амінохіноїдних фрагментів до імінохіноїдних, який відбувається з виділенням тепла. Із подальшим підвищенням температури спостерігаємо активаційний процес десорбції легуючих домішок (з максимумом при $T = 553$ К), який супроводжується зшивкою полімерного ланцюга ПАН з утворенням феназинових структур [8].

Для ПОТІ десорбції хемосорбованої вологи відповідають ендотермічні максимуми при $T = 373$ (ДТГ) та 393 К (ДТА). Наявність низки екстремумів на ДТГ та ДТА-кривих в інтервалі $T = 413 - 600$ К вказує на одночасний перебіг процесів термоокиснювальної деструкції, зшивки полімерного ланцюга [4,8] та втрати легуючих домішок (з максимумом при $T = 540$ К). Це дозволяє припустити, що при досягненні вказаних температур у плівках ПОТІ відбуваються структурні зміни в напрямку формування просторової сітки, що зменшує кінетичну рухливість полімерних сегментів й утруднює внутрішнє обертання. Можливо, наявність саме таких процесів робить термохромні зміни в плівках ПОТІ необоротними і спричиняє значне потемніння забарвлення, що зумовлює ріст оптичної густини.

Оскільки перебіг процесів зшивки полімерного ланцюга в плівках ПАН відбувається тільки після досягнення температур 493 К [6,8], а ріст оптичної густини плівок ПАН спостерігається вже в інтервалі 293–473 К, слід припустити, що поглиблення забарвлення в плівках цього полімеру може бути пов'язане не тільки зі змінами конформації полімерного ланцюга [5], але й з термічною активацією носіїв заряду. Для виявлення дії цих факторів нами вивчалась температурна залежність питомого опору полімерів в інтервалі температур 293–523 К.

Як було показано раніше [9], для опису температурної залежності питомого опору поліаміноаренів (ρ) в ділянці $T > 293$ К можна використати відоме експоненціальне рівняння $\rho = \rho_0 \exp(\varepsilon_\sigma/2kT)$, де ε_σ – енергія активації транспорту заряду, ρ_0 – стала.

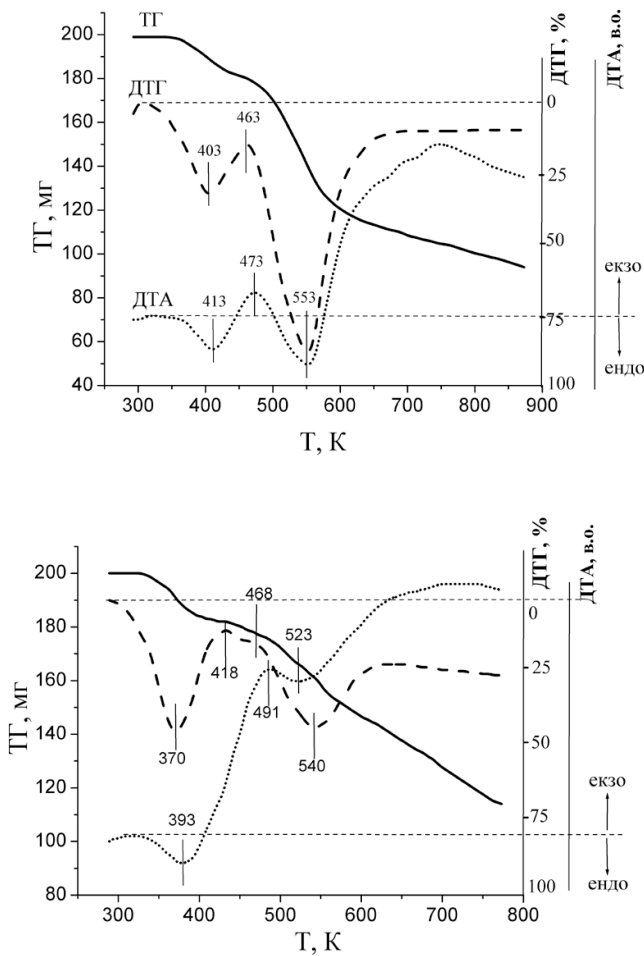


Рис. 3. Термограми розкладу сульфатно-легованих зразків поліаніліну (а) та поліортотолуїдину (б).

Температурна залежність питомого опору полімерів (ρ), нормованого до опору при кімнатній температурі (ρ/ρ_{293}), у координатах $\ln(\rho/\rho_{293}) - 1/T$ для полі-*орто*-толуїдину й поліаніліну, легованих сульфатною кислотою, показана на рис. 4. В інтервалі $T = 293\text{--}373\text{ K}$ (ПОТІ) та $293\text{--}403\text{ K}$ (ПАН) спостерігаємо лінійну залежність $\ln(\rho/\rho_{293}) - 1/T$, що дає змогу визначити енергію активації транспорту заряду: $\varepsilon_{\sigma} = 0.490 \pm 0.01\text{ eV}$ (ПАН) та $\varepsilon_{\sigma} = 0.876 \pm 0.015\text{ eV}$ (ПОТІ). Отже, наявність метильного замісника у структурі елементарної ланки ПОТІ спричиняє зменшення лінійної ділянки залежності $\ln(\rho/\rho_{293}) - 1/T$ і значне підвищення енергії активації провідності для ПОТІ порівняно з ПАН.

Зіставлення термохромних змін в оптичних спектрах із термічною поведінкою поліаміноаренів і температурною залежністю питомого опору дає змогу зробити деякі припущення. Відомо, що розташування фенільних груп в елементарній ланці поліаміноаренів відбувається під певними валентними кутами, причому фенільні кільця можуть вільно обертатись навколо C-N - зв'язку. Оскільки в тонкоплівковому стані рухливість полімерних ланцюгів значно обмежена порівняно з розчином, а відсутність великих бічних

замісників не дає змоги створити достатній для внутрішнього обертання вільний об'єм, слід припустити, що термохромний ефект, який помічаємо в плівках, пов'язаний не тільки зі зміною конформацій полімерного ланцюга поліаміноаренів, але й їхніх електронних властивостей.

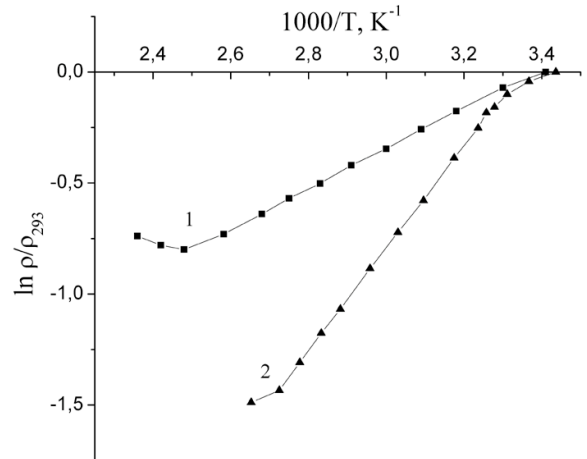


Рис. 4. Температурна залежність питомого опору сульфатно-легованих поліаніліну (1) та поліортотолуїдину (2).

Розрахунок просторового потенціалу для неспряженого поліаміноаренового ланцюга (лейкомеральдину) свідчить [10], що наймовірніший для елементарної ланки ПАН кут обертання зростає з підвищенням температури, за аналогією з термічними явищами у звичайному твердому тілі. Зважаючи на це, слід очікувати термічно-індукованого зростання енергій оптичних переходів з підвищенням температури, що і спостерігали ми експериментально. Однак характер зміни оптичної густини в плівках ПОТІ та ПАН помітно відрізняється й вимагає докладнішого розгляду.

При наявності метильного замісника, як це маємо в молекулі ПОТІ, відбувається посилення просторового відштовхування як між фенільними кільцями, так і між сусідніми ланцюгами [10] порівняно з незаміщеним ПАН. Сильніше відштовхування макроланцюгів спричиняє, з одного боку, зменшення провідності, внаслідок локалізації заряду [11,12], а з іншого — значне полегшення внутрішнього обертання [10], тому в інтервалі $293\text{--}403\text{ K}$ термохромні зміни, в основному, спричиняються змінами конформації полімерного ланцюга і спостерігається "просвітлення" плівок. У випадку сульфатно-легованого ПАН, коли легування спричиняє впорядкування структури [6,8], утруднюється внутрішнє обертання. При цьому відбувається підвищення рухливості носіїв заряду вздовж полімерного ланцюга, яке зумовлює зростання електронної провідності ПАН при малих значеннях енергії активації [11]. Підтвердженням цього припущення може бути домінуючий одновимірний транспорт заряду, який установили Епштайн, МакДаймід і співр. для сольових форм ПОТІ і ПАН [12]. Розрахована в межах моделі одновимірного стрибка обернена довжина

локалізації для сольових форм ПОТІ $\alpha^{-1} = 7.4 \text{ \AA}$ є значно меншою порівняно з розрахованою для ПАН $\alpha^{-1} = 20 \text{ \AA}$. Отже, для легованого ПАН дія підвищених температур викликає делокалізацію носіїв заряду

внаслідок розгортання скрученої в спіраль макромолекули ПАН при $T > 413 \text{ K}$ [5], що спричиняє ріст оптичної густини в усьому діапазоні температур, аж до початку термічної деструкції полімеру.

-
- [1] С. А. Пикин, Л. М. Блинов, *Жидкие кристаллы* (Мир, Москва 1982).
- [2] R. Stern, M. Ballauff, G. Wegner, *Macromol. Chem., Macromol. Symp.* **23**, 373 (1989).
- [3] M. I. Winokur, D. Spiegel, Y. Kim, S. Hotta, A. J. Heeger, *Synth. Metals* **28**, №1–2, 419 (1989).
- [4] W.-Y. Zheng, K. Levon, J. Laaakso, J.-E. Osterholm, *Macromolecules* **27**, 7754 (1994).
- [5] I. D. Norris, L. A. P. Kane-Maguire, G. G. Wallace, *Macromolecules* **31**, №19, 6529 (1998).
- [6] О. І. Аксиментьева, М. Я. Грытсив, О. І. Конопельник, *Functional Materials* **9**, 251 (2002).
- [7] О. І. Аксиментьева, О. І. Конопельник, М. Я. Гриців, О. І. Коворотний, А. В. Сітар, *IX міжнародна конференція "Фізика і технологія тонких плівок"*, *Тези доп. 19–24 травня 2003, Том II*, (Івано-Франківськ, 2003), с. 87
- [8] L. Abella, S. J. Pomfreta, P. N. Adamsa, A. P. Monkman, *Synth. Metals* **84**, 127 (1997).
- [9] О. І. Аксиментьева, М. Я. Гриців, О. І. Конопельник, *Журн. фіз. досл.* **6**, 180 (2002).
- [10] J. M. Ginder, A. J. Epstein, A. G. MacDiarmid, *Synth. Metals* **37**, 45 (1990).
- [11] 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).
- [12] F. Zuo, M. Angelopoulos, A. G. MacDiarmid, A. J. Epstein, *Phys. Rev. B* **36**, 3475 (1987).

THERMOCHROMIC EFFECT IN THE THIN FILMS OF THE CONJUGATED POLYAMINOARENES

О. І. Aksimentyeva, О. І. Konopelnyk, V. P. Zakordonskyi, M. Ya. Grytsiv, G. V. Martynyuk
Ivan Franko National University of Lviv,
50 Drahomanov St., Lviv, UA-79005, Ukraine

In temperature interval 293–523 K the thermochromic effect in the films of sulfate doped polyaminoarenes - polyaniline and polyorthotoluidine — electrodeposited on the tin oxide surface, is for the first time manifested and investigated. On the base of results of electronic spectroscopy, thermogravimetry and specific resistance temperature dependence it is shown that changes in electron transition energy and optical density of the films are caused by both changing in polymer backbone conformation and connects with electronic properties of polymers.