

14,09

Исследование термического разложения поливинилового спирта с добавками соединений металлов методом спектроскопии комбинационного рассеяния

© И.Ю. Просанов

Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,
Новосибирск, Россия

E-mail: prosanov@mail.ru

(Поступила в Редакцию 30 июня 2010 г.

В окончательной редакции 8 сентября 2010 г.)

Методом спектроскопии комбинационного рассеяния исследованы продукты пиролиза пленок поливинилового спирта (ПВС) с добавками соединений металлов. В результате термической обработки в вакууме происходят образование системы сопряженных связей, металлизация полимера и другие превращения. Наблюдаются резкие различия физико-химических свойств и спектральных характеристик продуктов взаимодействия ПВС с соединениями щелочных металлов, с одной стороны, и благородных металлов, с другой.

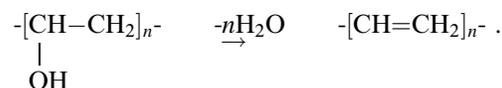
1. Введение

Значительное внимание ученых привлекают органические соединения с системой сопряженных связей, наличие которой обуславливает особые физико-химические свойства этих материалов. Особое место среди них занимают полиацетилен и его аналоги. Известны два основных способа его получения [1]: 1) полимеризация ацетилена в присутствии катализатора; 2) полимеризация мономеров-прекурсоров. В работе [2] было показано, что путем дегидратации поливинилового спирта (ПВС) можно получить полимер, содержащий систему сопряженных связей, подобный полиацетилену. Этот метод относительно прост. Кроме того, он обещает новые возможности для получения функциональных материалов на основе полиацетилена, так как различные добавки удобно вводить в исходный ПВС, превращая его затем в допированный сопряженный полимер. В настоящей работе продолжено исследование органических полупроводниковых материалов на основе ПВС, начатое в [2].

Одной из проблем, которые необходимо решить при создании проводящих полимерных материалов, является введение различных добавок, необходимым образом влияющих на их свойства. В случае полиацетилена в качестве таких добавок обычно используются пентафторид мышьяка, иод, натрий и некоторые другие [1,3]. При этом имеются определенные сложности как с осуществлением процесса допирования, так и с устойчивостью получающихся продуктов. Другая проблема связана с низкой технологичностью полиацетилена. Он, например, нерастворим в известных растворителях. Этот вопрос можно решить введением различных боковых химических групп атомов, препятствующих сближению цепей полимера, так что конечный продукт не является собственно полиацетиленом. Этот способ имеет свой недостаток. В полученном материале затрудняется перенос

электронов между макромолекулами, что ограничивает его проводимость.

В настоящей работе сделана попытка преодолеть отмеченные трудности введением соединений различных металлов в ПВС. Далее производился вакуумный прогрев образцов при 470 К в течение нескольких часов. В [2] было показано, что при такой обработке ПВС в значительной мере протекает его дегидратация, приводящая к образованию системы сопряженных связей



В качестве допантов были выбраны формиаты свинца и висмута, оксалат серебра, иодид калия и гидроксид натрия. Относительно первых трех соединений можно ожидать, что они будут термически разлагаться с образованием металлических частиц и газообразных продуктов, удаляемых в процессе обработки. Получающиеся частицы металла могут способствовать переносу электрона между цепями полимера и таким образом увеличивать проводимость образца. В предварительных исследованиях использовались также ацетат свинца и нитрат серебра. Однако эти образцы подвергались деградации, одной из причин которой, по-видимому, было окисление полимера под действием соответствующих анионов. Что касается соединений натрия и калия, то можно было предположить, что в процессе обработки соответствующие катионы металлов будут химически связываться с молекулами полимера, а анионы образовывать летучие соединения и удаляться из системы.

2. Техника эксперимента

В работе использовались следующие реактивы: ацетат свинца марки осч, KI хч, NaOH осч, раствор аммиа-

ка осч, муравьиная кислота ч, ПВС парки 6-98 фирмы „BDH Chemicals Ltd“. Формиат висмута и оксалат серебра были синтезированы в лаборатории синтеза порошковых материалов ИХТТМ СО РАН Ю.М. Юхиным. Формиат свинца получали действием муравьиной кислоты на гидроксид свинца, полученный из ацетата свинца.

Введение добавок в ПВС производилось двумя способами.

1) Оксалат серебра, иодид калия и гидроксид натрия добавлялись в 10% водный раствор ПВС в соотношении масс 1:10. Полученный раствор поливался на фторпластовую подложку и высушивался в течение суток.

2) Пленка ПВС обрабатывалась насыщенными растворами формиатов свинца или висмута в муравьиной кислоте или аммиачным раствором оксалата серебра. Толщина пленки ПВС составляла порядка 0,5 мм. Термическая обработка образцов производилась в вакууме при остаточном давлении порядка одного паскаля и температуре 470 К в течение 8–10 Л.

Спектры комбинационного рассеяния (КР) измерялись на Фурье-спектрометре RFS 100/S фирмы Bruker. Возбуждение производилось с помощью Nd:YAG-лазера на длине волны 1,064 мкм. Разрешающая способность устанавливалась в 4 см⁻¹.

Спектры пропускания в видимой области исследовались с помощью спектрометра СФ-56. Разрешающая способность 3 нм. 0,1 г образца растворялся в 5 мл воды. Толщина кюветы 1 см.

Элементный состав определялся с помощью сканирующего электронного микроскопа Hitachi TM-1000. Его возможности позволяют обнаруживать элементы, начиная с натрия. Измерения были выполнены в лаборатории неравновесных твердофазных систем ИХТТМ СО РАН А.А. Матвиенко.

Проводимость образцов определялась качественно с помощью мультиметра М-832. Электроды располагались либо на одной стороне на расстоянии нескольких миллиметров друг от друга, либо на противоположных сторонах пленки.

3. Результаты и их обсуждение

После прогрева пленок ПВС с оксалатом серебра на их поверхности появлялся зеркальный слой с высокой поверхностной проводимостью (прибор показывал нулевое сопротивление при расположении электродов с одной стороны пленочного образца). На изломе пленки металлического блеска не наблюдалось. Сквозная проводимость слоя была настолько мала, что не регистрировалась прибором (меньше 10⁻⁶ S). Это свидетельствует о том, что на поверхности образуется слой с металлической проводимостью. В спектре комбинационного рассеяния образца наблюдался бесструктурный фон, интенсивность которого возрастала с уменьшением частоты рамановского сдвига (спектр *a* на рис. 1).

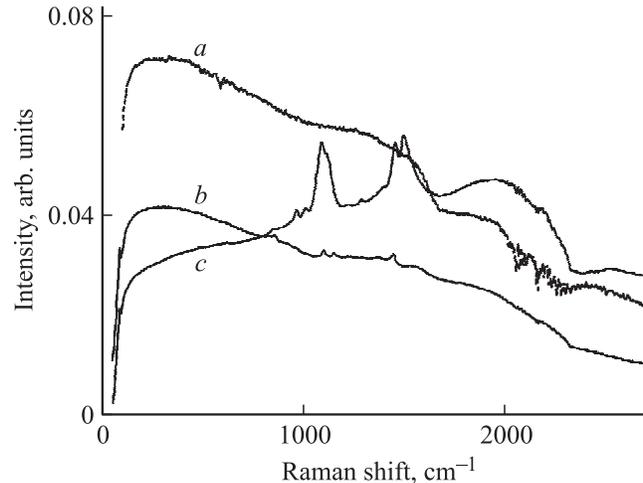


Рис. 1. Спектры КР ПВС с оксалатом серебра, прогретого в вакууме (*a*), ПВС, прогретого на воздухе (*b*), и ПВС, прогретого в вакууме (*c*).

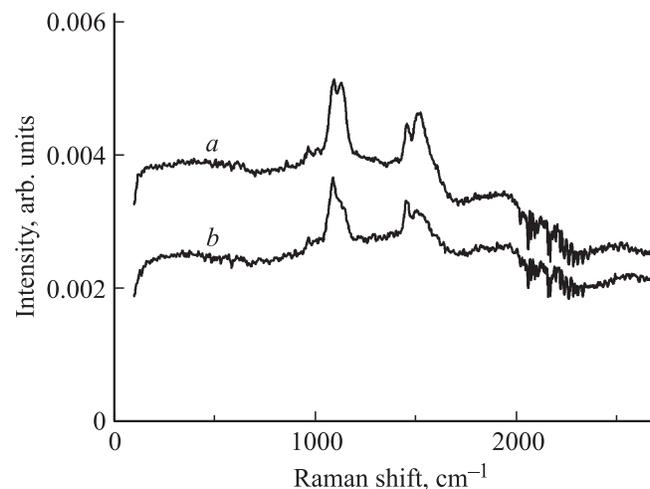


Рис. 2. Спектры КР ПВС с формиатами свинца (*a*) и висмута (*b*).

Подобное поведение наблюдалось в [2] после прогрева ПВС на воздухе. Интенсивность полос в спектре ПВС ослаблялась и появлялся интенсивный фон (спектр *b* на рис. 1). Этот эффект объяснялся сшивкой полимерных цепей с образованием пространственных структур. На основании сходства спектров комбинационного рассеяния ПВС, прогретого на воздухе, и ПВС с добавкой оксалата серебра, прогретого в вакууме, можно заключить, что в них происходят аналогичные превращения. Для сравнения на рис. 1 приведен спектр КР ПВС, прогретого в вакууме (спектр *c*). Здесь наблюдается фон, относительно равномерный по спектру. Часть полос КР ПВС в этом спектре ослабляется, а другие, наоборот, усиливаются. После достаточно длительной термообработки спектр КР ПВС становится аналогичным спектру КР полиацетилена.

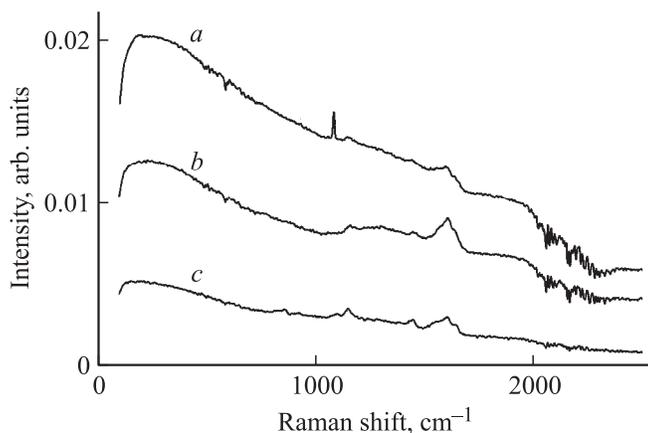


Рис. 3. Спектры КР ПВС с гидроксидом натрия до (а) и после (б) отмывания, а также спектр ПВС с иодидом калия (с).

Пленки ПВС, обработанные формиатами свинца и висмута, после термообработки были полупрозрачными, темно-оранжевого цвета. Исходные пленки ПВС без добавок, обработанные в аналогичных условиях, имели примерно такой же вид, с более светлым оттенком. Спектры КР образцов с формиатами висмута и свинца похожи друг на друга (рис. 2). В них так же, как в недопированном образце, прогревом в аналогичных условиях, наблюдаются полосы в районе 1500 и 1100 cm^{-1} . Заметной проводимостью образцы с висмутом и свинцом не обладают. Эти результаты свидетельствуют о том, что формиаты висмута и свинца оказывают относительно слабое влияние на процессы, происходящие при термообработке ПВС.

Образцы ПВС с KI и NaOH после термообработки были гигроскопичными, непрозрачными, различных оттенков оранжевого цвета. При увлажнении они обнаруживали заметную проводимость (порядка 10^{-2} – 10^{-1} S). Их спектры КР похожи между собой (рис. 3). В них так же, как в спектрах других образцов, наблюдается фон с интенсивностью, возрастающей в области малых рамановских сдвигов. На этом фоне наблюдаются слабые полосы в районе 1500 и 1100 cm^{-1} , как у пленок с висмутом и свинцом. В дополнение к этому у них обнаруживается заметная полоса в районе 1600 cm^{-1} . У образца с гидроксидом натрия наблюдается также узкий пик на 1080 cm^{-1} . Этот пик мы связываем с наличием гидроксильных групп OH^- . В образце ПВС с NaOH, не подвергнутом термообработке, наблюдается подобный пик на 1070 cm^{-1} . В обоих образцах он исчезает после нейтрализации щелочи кислотой.

ПВС и полиацетилен имеют простое строение. В спектре КР полиацетилена содержатся две полосы, происхождение и свойства которых рассмотрены в работах других авторов [4–10]. Поэтому появление новой полосы на 1600 cm^{-1} представляет значительный интерес. При ее интерпретации выделим две возможности.

1) Она соответствует колебаниям углеродных структур, образующихся при термическом разложении ПВС

под влиянием добавок. Компоненты самих этих добавок в образующиеся структуры не включаются.

2) Компоненты добавок входят в состав образующихся структур.

При допировании полиацетилена образуются интеркаляционные соединения [9,11], в которых взаимодействие, например, атома или иона щелочного металла с полимерной цепью может варьироваться в некотором диапазоне в зависимости от локального окружения. Поэтому большую ширину полосы КР можно ожидать, скорее, для таких структур. В [4,5], например, исследовались спектры КР полиацетилена, допированного натрием из раствора нафталида натрия. При этом наблюдалось уширение и смещение до 1500 cm^{-1} полосы валентных колебаний связи $\text{C}=\text{C}$. Мы делали попытку удалить допирующее соединение из образца путем его промывки в воде. Образец ПВС с NaOH, кроме того, нейтрализовался кислотой. После такой процедуры полоса в области 1600 cm^{-1} в спектре КР сохранялась (спектр *b* на рис. 3). Это с большой вероятностью означает, что компоненты допирующего соединения не входят в состав образующихся структур. Однако полностью исключить такую возможность нельзя, так как при исследовании элементного состава отмытых образцов в них было обнаружено присутствие натрия и калия (но не иода) (рис. 4). Катионы этих элементов могут удерживаться, если в системе существуют противоионы, связанные с цепями полимера. Необходимо отметить, что натрий может попадать в ПВС в процессе его производства. Этим можно объяснить его наличие в образце, намеренно им не допированном.

Среди углеродных структур, имеющих полосы КР в области 1600 cm^{-1} , можно указать низкомолекулярные алкены [12]. Такие вещества могут образовываться при деструкции ПВС, но они должны удаляться при вакуумном прогреве. В этой же области находится *G*-полоса колебаний кристаллической фазы графита и родственных ему углеродных структур (графен, углеродные нанотрубки) [13]. Можно было бы ожидать, что при термическом разложении ПВС происходит графитизация, но в данном случае мы не видим характерной *D*-полосы в области

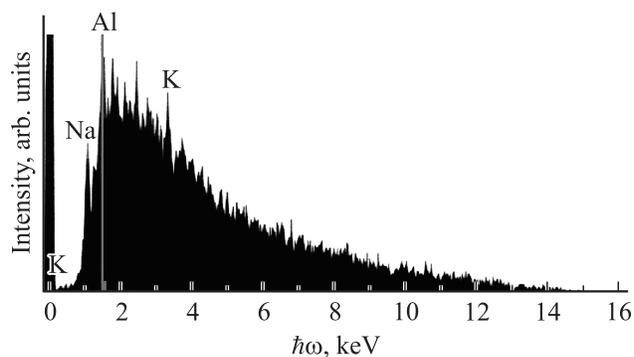


Рис. 4. Спектр рентгеновской флуоресценции образца ПВС с иодидом калия, размещенного на алюминиевой подложке, после отмывания.

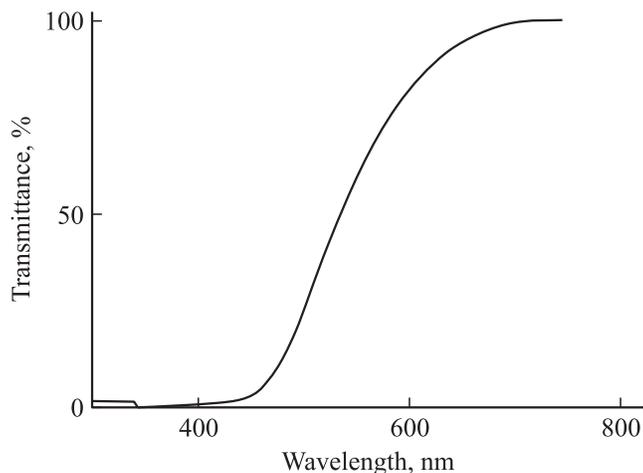


Рис. 5. Спектр поглощения раствора ПВС с гидроксидом натрия.

1300 cm^{-1} , которая обычно сопутствует G -полосе. Таким образом, можно заключить, что попытки объяснить на основе известных структур появление полосы КР в области 1600 cm^{-1} в образцах ПВС, прогретых с соединениями щелочных металлов, встречают затруднения.

Из всех исследованных образцов только ПВС с NaOH оказался растворимым в воде. Он растворяется за счет наличия в его составе избытка щелочи, т.е. фактически растворение происходит в растворе щелочи. Также ведут себя, к примеру, гуминовые кислоты — продукты естественного разложения биомассы. На рис. 5 приведен спектр пропускания раствора ПВС с NaOH. В нем наблюдается резкий длинноволновый край полосы поглощения в районе 600 nm . Коротковолновый край полосы поглощения не обнаруживается. Согласно [14], при увеличении числа сопряженных связей в молекуле максимум полосы поглощения сдвигается от 200 nm в длинноволновую область к некоторому пределу (в районе 500 nm). То же самое происходит с длинноволновой и коротковолновой границами полосы поглощения. Из наших результатов следует, что в системе ПВС с NaOH присутствуют участки сопряжения различной длины, так как в ее спектре пропускания не наблюдается коротковолновой границы. Иными словами, этот спектр является суперпозицией полос поглощения, соответствующих различным длинам цепи сопряжения.

4. Заключение

Перспективным методом создания полупроводниковых полимерных материалов является термическая обработка смеси ПВС и щелочи в вакууме. При этом происходят дегидратация полимера с образованием системы сопряженных связей и одновременное преобразование ее электронных свойств. Получающийся продукт растворим в воде, что облегчает создание функциональных элементов на его основе.

Список литературы

- [1] T. Blythe, D. Bloor. *Electrical properties of polymers*. Cambridge University Press, Cambridge (2005). 492 p.
- [2] И.Ю. Просанов, А.А. Матвиенко. *ФТТ* **52**, 10, 2056 (2010).
- [3] K. Seeger, W.D. Gill. *Colloid Polymer Sci.* **258**, 252 (1980).
- [4] J.-Y. Kim, Y. Furukawa, A. Sakamoto, M. Tasumi. *J. Phys. Chem.* **106**, 8876 (2002).
- [5] J.-Y. Kim, S. Ando, A. Sakamoto, Y. Furukawa, M. Tasumi. *Synth. Met.* **89**, 149 (1997).
- [6] M. Iwaki, H. Watanabe. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **141**, 206 (1998).
- [7] D.Yu. Paraschuk, V.M. Kobryanskii, A.N. Schegolikhin, S.A. Arnautov. *Synth. Met.* **84**, 371 (1997).
- [8] G.A. Arbuckle, A.G. MacDiarmid, S. Lefrant, T. Verdon, E. Mulazzi, G.P. Brivio, X.Q. Yang, H.S. Woo, D.B. Tanner. *Phys. Rev. B* **42**, 6, 4739 (1991).
- [9] J. Tanaka, C. Tanaka. *Synth. Met.* **69**, 647 (1995).
- [10] J. Miao, C.Q. Wu, X. Sun, R.T. Fu, Z.Q. Li, Y. Kawazoe. *Synth. Met.* **101**, 314 (1999).
- [11] M.J. Winokur. In: *Conjugated polymers: theory, synthesis, properties, and characterization* / Eds T.A. Skotheim, J.R. Reynolds. CRC Press, Boca Raton (2007). Ch. 17. 1012 p.
- [12] X.E. Стерин, В.Т. Алексанян, Г.Н. Жижин. *Каталог спектров комбинационного рассеяния углеводородов*. Наука, М. (1976). 360 с.
- [13] H.M. Heise, R. Kuckuk, A.K. Ojha, A. Srivastava, B.P. Asthana. *J. Raman Spectr.* **40**, 344 (2009).
- [14] Л.И. Тарутина, Ф.О. Позднякова. *Спектральный анализ полимеров*. Химия, Л. (1986). 248 с.