ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т. 5, № 4 (2004) С. 783-785

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE
V. 5, № 4 (2004) P. 783-785

УДК 541.138.539.2

ISSN 1729-4428

З.В. Стасюк, Є.П. Ковальчук, М.М. Козак, О.Є. Кравченко

Мас-спектральний аналіз продуктів газовиділення при нагріванні поліаніліну у вакуумі

Львівський національний університет імені Івана Франка
вул. Драгоманова, 50, Львів, 79005, Україна

З допомогою омегатронного мас-аналізатора проведено дослідження складу продуктів газовиділення при нагріванні зразків поліаніліну у вакуумі. Показано, що інтенсивне газовиділення починається при температурах, вищих за 100^0С, а основними газами, що виділяються при деструкції полімеру є аміак та вуглеводні.

Ключові слова: полімери, поліанілін, термодеструкція, мас-спектральний аналіз.

Стаття поступила до редакції 12.08.2004; прийнята до друку 30.10.2004.

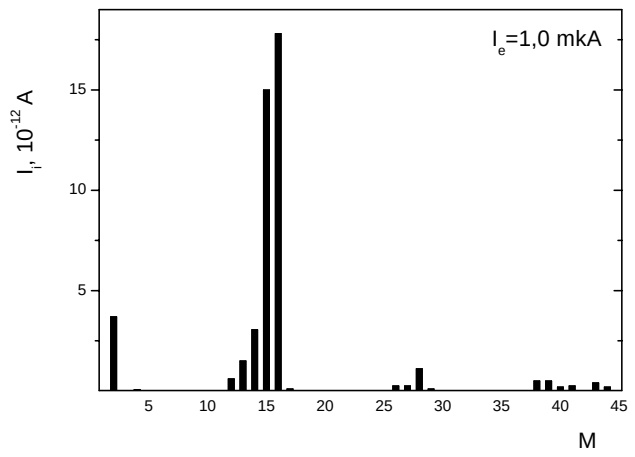
I. Вступ

Редокс-полімери завдяки їх здатності до оборотного окислення–відновлення все ширше використовуються в молекулярній електроніці, у виготовленні хімічних джерел струму, хемо- і біосенсорних пристроїв, фотоелектронних приладах тощо. Переваги матеріалів на основі електропровідних полімерів полягають в простій технології їх одержання в контрольованих умовах. Найбільш корисним методом одержання електропровідних полімерних матеріалів є електрохімічний, який дає змогу сумістити процес синтезу і процес нанесення на поверхню металевих чи напівпровідникових електродів різної конфігурації. При цьому товщину шару можна легко регулювати зміною величини фарадеївського струму. Однак, найголовнішою проблемою, пов'язаною з використанням електропровідних матеріалів, є їх термічна стійкість в умовах високого вакууму. Мета даної роботи полягала у вивченні термостійкості поліаніліну у відкачаних вакуумних пристроях при тиску залишкових газів 10^{-4}-10^{-5} Па.

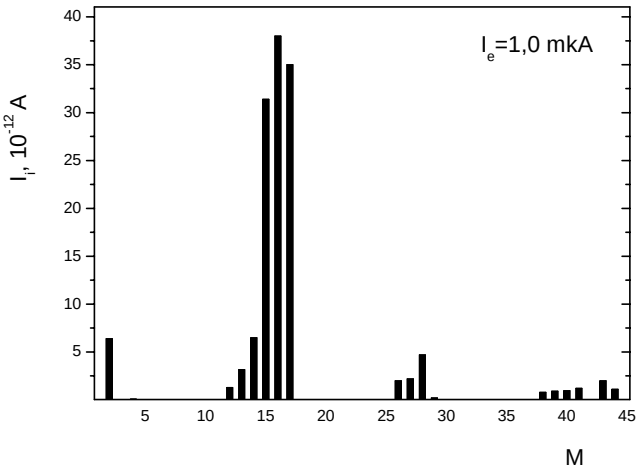
II. Експериментальна частина

В роботі з допомогою омегатронного мас-спектрометра досліджено склад продуктів газовиділення зразків поліаніліну, нанесених на платинові підкладки методом електрохімічного осадження. Експеримент проведено у відпаяних скляних приладах, котрі містили досліджувані зразки, системи їх підігрівання та вимірювання температури (термопари), омегатронний мас-аналізатор РМО-4С, манометричний перетворювач ПМИ-2 і сорбційну титанову помпу з електронним розігрівом. Відкачування експериментального приладу проводилось на високовакуумній установці за методикою, описаною в [1]. Деталі експериментального приладу у процесі вакуумної обробки прогрівалися до температури 250^0С з метою уникнення необоротних змін структури полімеру. Після тривалого відкачування, коли у приладах досягалися вакуумні умови, достатні для проведення мас-спектрометричних досліджень (тиск залишкових газів у приладі не перевищував $1\cdot10^{-5}$ Па), їх відпаювали від вакуумної установки.

Використаний омегатронний мас-спектрометр з датчиком РМО-4С забезпечував вимірювання парціальних тисків компонент газової атмосфери у приладі в діапазоні 10^{-6}–10^{-3} Па з реєстрацією піків іонного струму в діапазоні масових чисел 2-80. Для кількісного аналізу продуктів газовиділення поліаніліну при його нагріванні спочатку реєстрували спектр залишкових газів у приладі при кімнатній температурі (спектр фону), а потім послідовно записували спектри при нагріванні чистої (без полімеру) підкладки та зразка поліаніліну до 250^0С через кожні 50^0С з витримкою 7-10 хв., доки відбувалося помітне газовиділення із зразка. Спектр газів, які виділилися із поліаніліну, отримали як різницевий спектр при кожній температурі. Для визначення кількості газів, що виділилися зразком при даній температурі, від знайдених за мас-спектром значень парціальних тисків віднімалися значення, отримані при нижчій температурі (попередній вимір), враховуючи постійний об'єм при вимірюваннях і практичну відсутність газопоглинання органічних компонент залишкової



а)



б)

Рис. 1. Спектр газів у експериментальному приладі: а) чиста підкладка при температурі 250^0C, б) підкладка з поліаніліном при 250^0C.

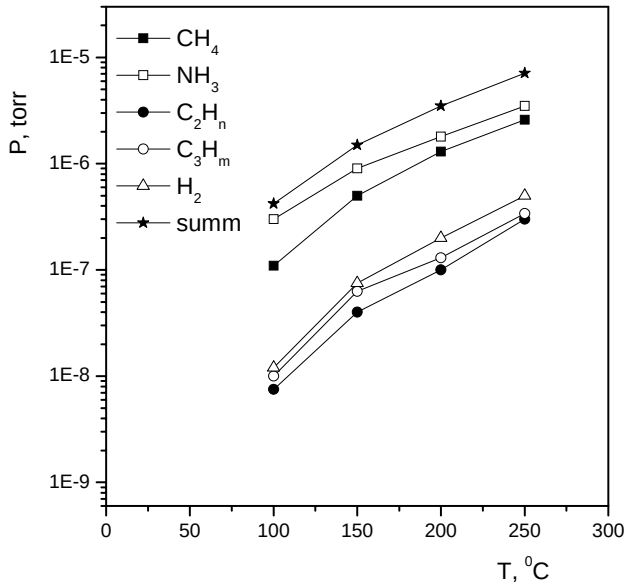


Рис. 2. Залежність парціальних тисків окремих газів, що виділилися при нагріванні поліаніліну, від температури зразка.

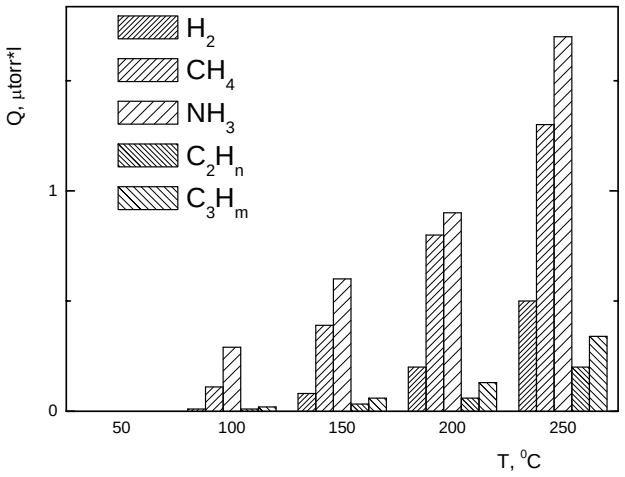


Рис. 3. Кількості газів, що виділилися при нагріванні зразка поліаніліну.

атмосфери плівкою титану.

III. Результати та їх обговорення

На рис. 1,а для прикладу показаний спектр газів у приладі при нагріванні чистої платинової підкладки (з вирахуванням фонового спектра), а на рис. 1,б – спектр газів при температурі зразка поліаніліну. Обидва спектри отримані для температури 250^0C. Порівнюючи спектри, бачимо, що основними газами, які виділяються при нагріванні зразка поліаніліну, є аміак, метан, вуглеводні C_2H_n s C_3H_m, а також водень.

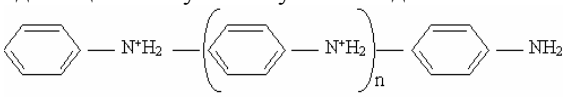
На рис. 2 показані графіки зміни із температурою парціальних тисків окремих компонент газової суміші, що виділяється із зразка поліаніліну, а на рис. 3 представлені діаграми газовиділення, тобто кількості виділених газів у одиницях pV (добуток тиску газу на його об'єм) при кожній температурі зразка.

Як видно з наведених результатів, помітне виділення аміаку і вуглеводнів розпочинається при температурах близько 100^0C. Приблизне співвідношення між кількостями виділених вуглеводнів і аміаку зберігається і при більш високих температурах. У спектрах не зафіксовано виділення бензолу, як цього можна було чекати, судячи з формули аніліну, принаймні при температурах полімеру, не вищих за 250^0C, тобто температури знегаження експериментального приладу при вакуумній обробці.

IV. Висновки

Очевидно, що при нагріванні зразка поліаніліну

до температур 100^0C і вищих відбувається деструкція полімерного ланцюга, який являв собою продукт конденсації аніліну по типу “голова до хвоста”:



З’єднувальною ланкою тут є про тонізована аміногрупа, яка, очевидно, найбільш термічно лабільна і деструкція ланцюга відбувається саме по місцю зв’язків C–N. Вивільнення аміаку, мабуть, відбувається шляхом відщеплення атома водню від фенольного залишку. Походження вуглеводнів C_2H_n чи C_3H_m саме зумовлена деструкцією фенольного кільця на менші фрагменти, якими є суміші цих ненасичених вуглеводнів. Джерелом доволі значної кількості метану при нагріванні зразків, швидше за все, є не тільки шар полімеру, а й самі деталі вакуумного приладу, які у процесі вакуумної обробки накопичили його внаслідок сорбції. Метан, як відомо, є основним залишковим газом у приладах, які відкачуються паромасляними насосами, особливо коли у них присутні елементи з електронним пучком (наприклад, манометричний перетворювач ПМИ-2).

Аналіз отриманих результатів показує, що в експериментальному приладі, у якому присутній поліанілін, можна підтримати вакуум, прийнятний для багатьох досліджень, без застосування спеціального відкачування вуглеводнів, якщо температура зразків полі аніліну не перевищуватиме ~150^0C.

Стасюк З.В. – доктор фізико-математичних наук, професор, завідувач кафедри фізичної і біомедичної електроніки;
Ковальчук Є.П. – доктор хімічних наук, професор, завідувач кафедри фізичної та колоїдної хімії;
Козак М.М. – науковий співробітник кафедри фізичної і біомедичної електроніки;
Кравченко О.Є. – студент п’ятого курсу факультету електроніки.

[1] Є.П. Ковальчук, З.В. Стасюк, М.М. Козак. Робота виходу полімерних матеріалів на основі аніліну // *Фізика і хімія твердого тіла*, **4**(3), сс. 444-447 (2003).
[2] Дж.Р. Бейли. Индивидуальные спектры газов в кн. *Остаточные газы в электронных лампах*, под ред. Глебова. / Энергия, М. сс. 69-91 (1967).

Z. Stasyuk, E. Koval’chuk, M. Kozak, A. Krawchenko

Mass-Spectra Analyzing of the Gas Emission Products at Heating Polyaniline in Vacuum

Ivan Franko Lviv National University
50, Dragomanov Str., Lviv, 79005, Ukraine

The composition of the gas emission products at heating of the polyaniline samples under high vacuum conditions have been investigated with the help of the omegatron mass-analyser. The intensive gas emission has been shown to begin at the te4mperatures above 100^0C, main components eliminated in the process of thermodestruction bein NH_3 and hydrocarbons.