

AGNIESZKA IWAN^{*)}, LESZEK MOROŃ

Instytut Elektrotechniki

Oddział Technologii i Materiałoznawstwa Elektrotechnicznego we Wrocławiu

ul. M. Skłodowskiej-Curie 55/61, 50-369 Wrocław

Badanie przewodnictwa elektrycznego poliazometin o właściwościach ciekłokrystalicznych

Streszczenie – Zbadano przewodnictwo elektryczne dwóch, wykazujących właściwości ciekłokrystaliczne, poliazometin zawierających w swej budowie łańcuchy alifatyczne i grupy estrowe. Analizowano wpływ czasu na wartość przepływającego przez próbkę natężenia prądu. Obserwowano zależność przewodnictwa elektrycznego od budowy badanych poliazometin.

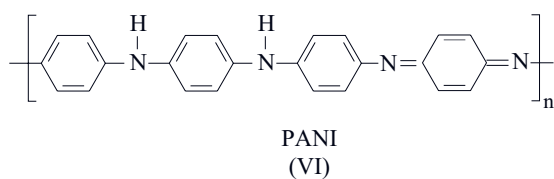
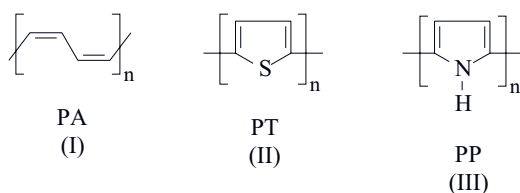
Słowa kluczowe: polimery, poliazometiny, przewodnictwo elektryczne, ciekłe kryształy.

STUDY ON ELECTRICAL CONDUCTIVITY OF POLYAZOMETHINES WITH LIQUID CRYSTALLINE PROPERTIES

Summary – Electrical conductivity of two polyazomethines containing aliphatic chains and ester groups in their structure and showing liquid crystalline properties has been investigated. The effect of time on the intensity of current flowing through a sample was analyzed. The dependence of electrical conductivity on the structure of polyazomethines was observed.

Keywords: polymers, polyazomethines, electrical conductivity, liquid crystals.

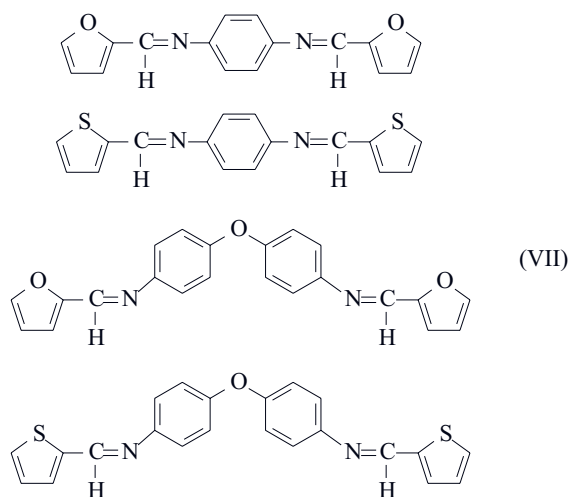
Poliazometiny zaliczane do obszernej grupy polimerów skoniugowanych, takich jak: poliacytylen (PA), poliotien (PT), polipirol (PP), poli(*p*-fenylenowinylen) (PPV) i polianilina (PANI) [wzory (I)–(VI)], w stanie niedomieszkowanym nie wykazują właściwości przewodzących [1–6].



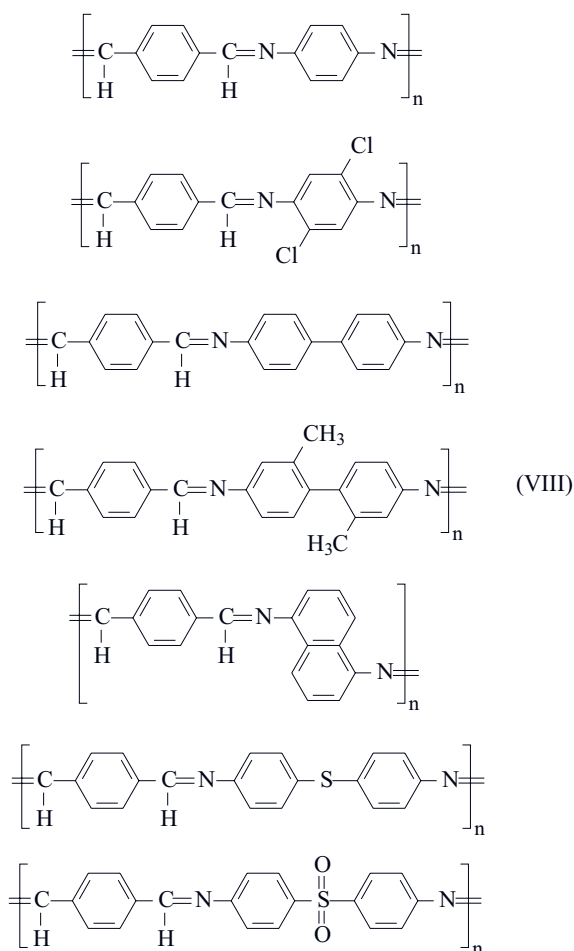
Analizując budowę chemiczną poliazometiny PAZ (najprostszej poliazometiny aromatycznej otrzymanej z dialdehydu tereftalowego i *p*-fenylenodiaminy) można stwierdzić, iż jest ona izoelektronowa w stosunku do PPV, co oznacza iż oba polimery mają taką samą liczbę elektronów walencyjnych w merze [por. wzory (IV) i (V)]. Analizując budowę chemiczną PAZ i PPV należy zwrócić uwagę na fakt, że długość meru poliazometiny jest dwa razy większa niż długość meru PPV. Wartość optycznej przerwy energetycznej (E_g) poliazometiny PAZ także jest większa od wartości E_g odpowiadającej PPV, co potwierdza słabszą koniugację PAZ niż PPV. PAZ jednak (a także inne poliazometiny) może być kompleksowana kwasami Lewisa i protonowana kwasami Brönsteda, podobnie jak polianilina (PANI), dzięki obecności wolnej pary elektronowej atomu azotu [5, 6]. W szeregu polimerów koniugowanych, poliazometiny można zatem umiejscowić między PPV a PANI [7].

Stosunkowo mało prac dotyczących polimerów skoniugowanych poświęcono badaniu właściwości elektrycznych poliazometin [poliimin, (poli)zasad Schiffa] [1–4]. Wynika to, m.in. z faktu, że większość otrzymywanych poliazometin aromatycznych jest nierozpuszczalna w rozpuszczalnikach organicznych, co w połączeniu z dużymi wartościami ich temperatury topnienia bądź zeszklenia, bliskimi wartościami temperatury rozkładu, uniemożliwia przetwórstwo. Na poprawę rozpuszczalności poliazometin wpływa obecność łańcuchów alifatycznych w merze polimeru, zarówno w łań-

^{*)} Autor do korespondencji; e-mail: a.iwan@iel.wroc.pl

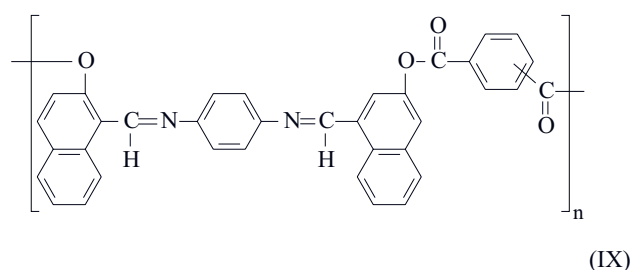


cuchu głównym, jak i bocznym. Wartość przewodności azometin niedomieszkowanych [wzór (VII)] była mniejsza niż 10^{-11} S/cm, natomiast po domieszkowaniu jodem wzrosła do ok. 10^{-9} – 10^{-8} S/cm [1]. Mała wartość przewodności była najprawdopodobniej wynikiem niskiego stopnia koniugacji związków małowymiarowych oraz braku planarności łańcucha cząsteczki [1]. El-Shekeil i wspólnicy [2, 3] otrzymali rozpuszczalne poliazometiny o budowie przedstawionej wzorem (VIII), wykazujące przewodność w zakresie 10^{-13} – 10^{-12} S/cm. Podobnie jak



w pracy [1], wraz ze wzrostem temperatury do $80\text{ }^{\circ}\text{C}$, tu również obserwowano powolny wzrost wartości przewodności. W temperaturze powyżej $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ polimery wykazywały właściwości półprzewodzące. Poliazometiny opisane w [2, 3] dodatkowo domieszkowano jodem lub stężonym H_2SO_4 , co wpłynęło na nieznaczny tylko wzrost ich przewodności. Wartość przewodności poliazometin domieszkowanych, w temperaturze wyższej niż $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ zwiększyła się z 10^{-13} do 10^{-9} S/cm [2].

Przewodność poliestrów zawierających wiązania azometinowe w łańcuchu głównym [wzór (IX)] mieściła się natomiast w przedziale 10^{-11} – 10^{-16} S/cm [4]. Dodatek srebra poprawiał właściwości przewodzące poliestrów z wiązaniem azometinowym (10^{-3} – 10^{-11} S/cm).



Celem niniejszej pracy były badania zależności między budową i przewodnością elektryczną dwóch poliazometin o właściwościach ciekłokrystalicznych: PAZ1 – zawierającej dwa ugrupowania etenowe i pięć pierścieni fenylowych w merze oraz PAZ2 – posiadającej trzy pierścienie fenylowe w merze. Poliazometiny te opisano już w pracy [8], nie określano tam jednak ich przewodności elektrycznej. W literaturze przedmiotu nie znaleziono danych dotyczących przewodności elektrycznej poliazometin o właściwościach ciekłokrystalicznych.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

– Diaminy i dialdehydy stosowane do syntezy poliazometin były produktami handlowymi (Aldrich). Strukturę otrzymanych polimerów potwierdzono wykorzystując metody: NMR, FT-IR i analizę elementarną [8].

Przygotowanie próbek do badań

Przed naniesieniem polimeru na blaszkę miedzianą o wymiarach $30 \times 30 \times 0,5$ mm, odtłuszczano ją przy użyciu etanolu i acetonu. Polimer rozpuszczano w roztworze chloroformu i наносило na blaszkę miedzianą, po czym suszono ją przez 3 h w temperaturze pokojowej, następnie w ciągu 8 h w temp. $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ i 12 h w próżni. Proces suszenia kontynuowano do osiągnięcia stałej masy blaszki. Oszacowana metodą optyczną grubość warstwy polimeru wynosiła $1\text{ }\mu\text{m}$. Na warstwę polimeru próżniowo ($666,61 \cdot 10^{-5}$ Pa) naparowywano miedź, stanowiącą elek-

trodę o średnicy 17 mm. Próbkę pomiarową (celkę) oznaczono schematycznie Cu/PAZ/Cu.

Metody badań

Pomiary przewodności elektrycznej polimerów naniesionych na blaszkę miedzianą prowadzono za pomocą elektrometru Keithleya 6517A, w temp. 25 °C, pod napięciem stałym 0,1 V lub 0,01 V. Nietermostatowane próbki łączono szeregowo z rezystorem zabezpieczającym ($R = 540 \Omega$). Pomiar wykonywano w układzie dwuelektrodowym. Siłę docisku elektrody pomiarowej regulowano zmieniając długość sprężyny. Wyniki pomiarów zapisywano automatycznie.

WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Budowę chemiczną badanych poliazometin PAZ1-PAZ2 przedstawiają wzory (X) i (XI). Pełną charakterystykę otrzymanych polimerów podano w publikacji [8].

Poliazometiny PAZ1 i PAZ2 wykazywały właściwości ciekłokrystaliczne, potwierdzone metodą różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC) oraz polaryzacyjnej mikroskopii optycznej (POM). Wprowadzenie do makrocząsteczki ugrupowań etenowych wpłynęło na podwyższenie temperatury izotropizacji PAZ1 ($I_z = 105 \text{ }^\circ\text{C}$) w porównaniu z wartością I_z odpowiadającą PAZ2 (70 °C). Poliazometiny PAZ1 i PAZ2 wykazywały przejścia typu nematyk-faza izotropowa. Wartości temperatury przejść fazowych badanych polimerów (w nawiasie podano rodzaj przejścia fazowego) kształtowały się następująco: PAZ1: 50 °C (Kr), 85 °C (N), 105 °C (I_z); PAZ2: 15 °C (Kr), 63 °C (N), 65 °C (I),

gdzie: I_z określa izotropizację polimeru, N – fazę nematyczną, a Kr – krystalizację polimeru [8].

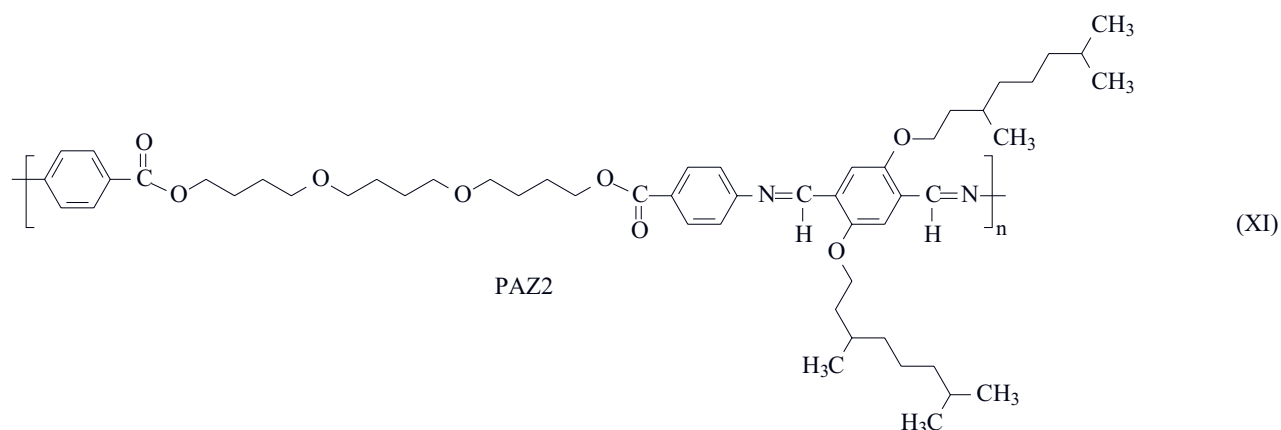
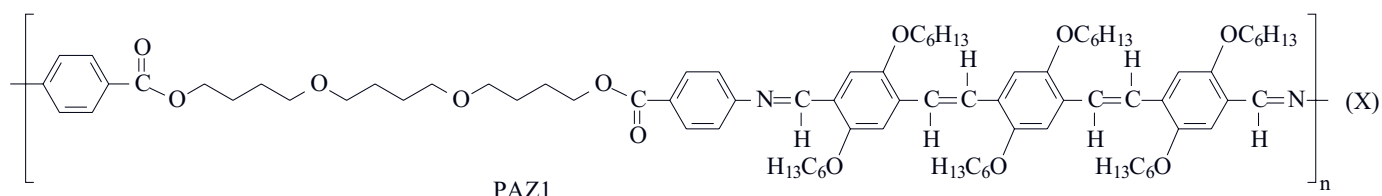
Czasowe zależności przewodności elektrycznej poliazometin

PAZ1

W przedziale czasowym od 30 s do 12 000 s, przez próbkę Cu/PAZ1/Cu przepływał prąd o stałym natężeniu, rzędu 10^{-11} A (od 40 do 400 pA). W czasie od 12 000 s do 12 500 s wartość natężenia przepływającego prądu była niestabilna i wahała się od 1 nA do 500 nA. Po upływie 12 000 s, natężenie prądu ustaliło się na poziomie 300 nA. Próbkę Cu/PAZ1/Cu po 3 dobach relaksacji, badana w przedziale czasowym od 20 s do 4000 s, wykazywała stopniowy wzrost wartości natężenia przepływającego prądu od 8 μA do 16 μA . Po upływie 4000 s wartość natężenia prądu przepływającego przez układ pomiarowy była stała i wynosiła 18 μA .

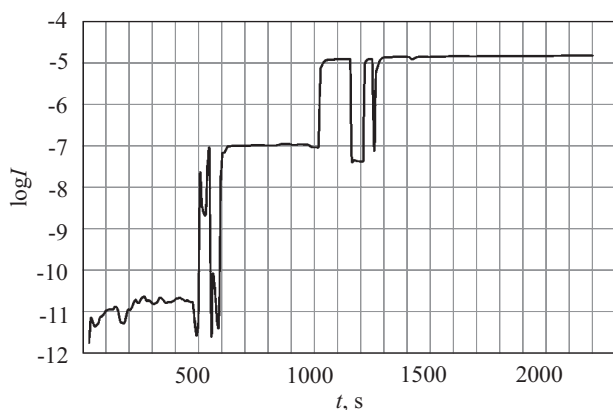
PAZ2

Pomiary wykonywano w temp. 25 °C, tj. w zakresie występowania mezofazy nematycznej polimeru PAZ2 (Kr 15, N 63, I_z). W przedziale czasowym od 20 s do 500 s przez próbkę Cu/PAZ2/Cu przepływał prąd o stałej wartości natężenia ok. 20 pA. W czasie od 500 s do 600 s wartość przepływającego przez układ prądu była, podobnie jak w przypadku PAZ1, niestabilna i wahała się od 20 μA do 5 pA. Wraz z upływem czasu, w przedziale od 600 s do 1000 s, wartość natężenia przepływającego prądu była stabilna i wynosiła ok. 0,1 μA . W czasie od 1000 s do 1200 s występował drugi etap niestabilnego przepływu prądu (plateau drugie) o natężeniu od 0,1 do 10 μA . Po upływie 1200 s następował stopniowy wzrost wartości natężenia prądu od 12 μA do 16 μA po czasie 2000 s, co świadczy o bardzo małej rezystancji polimeru. Po trzech dniach relaksacji próbki, kilkadziesiąt sekund od chwili rozpoczęcia pomiaru, natężenie prądu osiągnęło wartość 3 μA i stopniowo wzrastało nieliniowo wraz z upływem czasu, osiągając po 4000 s wartość 14 μA (plateau trzecie).



W kilka minut po zakończeniu pomiaru wykonano pomiar kolejny i zaobserwowano, iż natężenie prądu płynącego przez polimer PAZ2 osiągnęło wartość 16 μA natychmiast po przyłożeniu napięcia.

Polimery PAZ1 i PAZ2 o właściwościach ciekłokrystalicznych charakteryzował więc kilkustopniowy przebieg krzywej zależności natężenia prądu płynącego przez próbkę od czasu [z charakterystycznymi dwoma (PAZ1) lub trzema (PAZ2) fazami plateau (rys. 1)].



Rys. 1. Zależność $I = f(t)$ prądu przepływającego przez próbkę Cu/PAZ2/Cu, przy napięciu stałym $U = 0,01 \text{ V}$

Fig. 1. $I = f(t)$ characteristics of the current flowing through the sample Cu/PAZ2/Cu at a constant voltage $U = 0.01 \text{ V}$

Jak już wspomniano, w pierwszej fazie pomiaru, w przedziale czasowym do kilkuset a nawet kilkunastu tysięcy sekund, prąd płynący przez polimer PAZ2 naniesiony na blachę połączoną szeregowo z rezystorem 540 Ω , osiągał wartość ok. 10^{-11} A , przy przyłożonym napięciu 0,1 V lub 0,01 V. Obliczona rezystywność próbki Cu/PAZ2/Cu wynosiła ok. $10^{12} \Omega\text{m}$ w przypadku oszacowanej grubości warstwy polimerowej równej 1 μm . Rezystywność PAZ2 jest porównywalna z opornością właściwą klasycznych dielektryków.

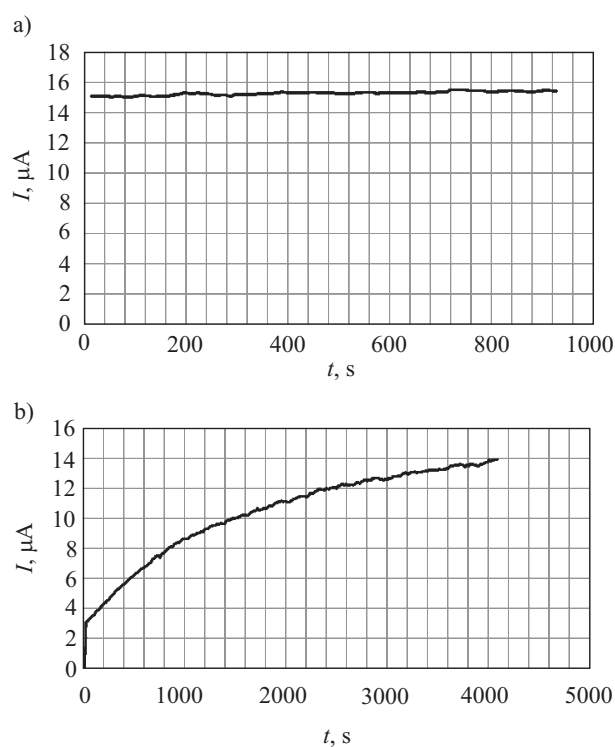
W drugiej fazie pomiarów prądu płynącego przez próbkę Cu/PAZ2/Cu, po krótkim okresie przejściowym charakteryzującym się niemonotonicznym i burzliwym przebiegiem zależności $I = f(t)$, następowało drugie charakterystyczne plateau. Natężenie prądu płynącego przez polimer PAZ2 naniesionego na blaszkę połączoną szeregowo z rezystorem wzrosło do wartości 10^{-7} A .

W przypadku polimeru PAZ1 na krzywej $I(t)$ także obserwowano drugie plateau a natężenie prądu wzrosło z 10^{-11} A do 10^{-6} A . Obliczona rezystywność polimeru w tym przedziale czasowym wynosiła ok. $10^7 \Omega\text{m}$ i jest porównywalna z oporem właściwym dielektryków o właściwościach antystatycznych. Należy zaznaczyć, iż w tym przypadku rezystywność opornika zabezpieczającego nie wpływała w istotny sposób na wyniki pomiaru. Reasumując, PAZ1 i PAZ2 w obszarze występowania na krzywej $I(t)$ drugiego plateau, jako materiały o właści-

wościach antystatycznych powodują rozładowanie się ładunku elektrostatycznego nagromadzonego na ich powierzchni. W celu ograniczenia efektu elektrostatycznego, do polimeru wprowadza się dodatki antyelektrostatyczne, otrzymując dzięki temu materiał lepiej przewodzący prąd. W przypadku badanych poliazometin PAZ1 i PAZ2, właściwość taką uzyskuje się w wyniku przyłożenia napięcia o wartości 0,01 V w długim okresie czasu. Na krzywej przebiegu $I = f(t)$ polimeru PAZ2, w obszarze trzeciego plateau o wartości natężenia prądu 10^{-5} A (por. rys. 1), rezystywność PAZ2 (w przedziale czasowym 1300–2000 s) wynosi $10^4 - 10^2 \Omega\text{m}$ i jest porównywalna z oporem właściwym półprzewodników.

Obserwowane na krzywych $I = f(t)$ szybkie zmiany natężenia prądu, w charakterystycznym dla danego materiału czasie, świadczą o zachodzących w polimerach procesach porządkowania struktury, przy czym nie jest to typowa dla dielektryków polaryzacja łańcuchów lub ich fragmentów ani też polaryzacja pochodząca od ładunku przestrzennego.

Natężenie prądu w obszarze plateau utrzymywało się na stałym poziomie lub było słabo rosnące. W przypadku zaś zachodzących zjawisk polaryzacyjnych wartość natężenia prądu powinna mieć tendencję spadkową. Podwój-



Rys. 2. Zależność $I = f(t)$ prądu przepływającego przez próbkę Cu/PAZ2/Cu, przy napięciu stałym $U = 0,01 \text{ V}$: a — pomiar wykonany bezpośrednio po zakończeniu pomiaru pierwszego, b — pomiar wykonany po 48 h relaksacji polimeru

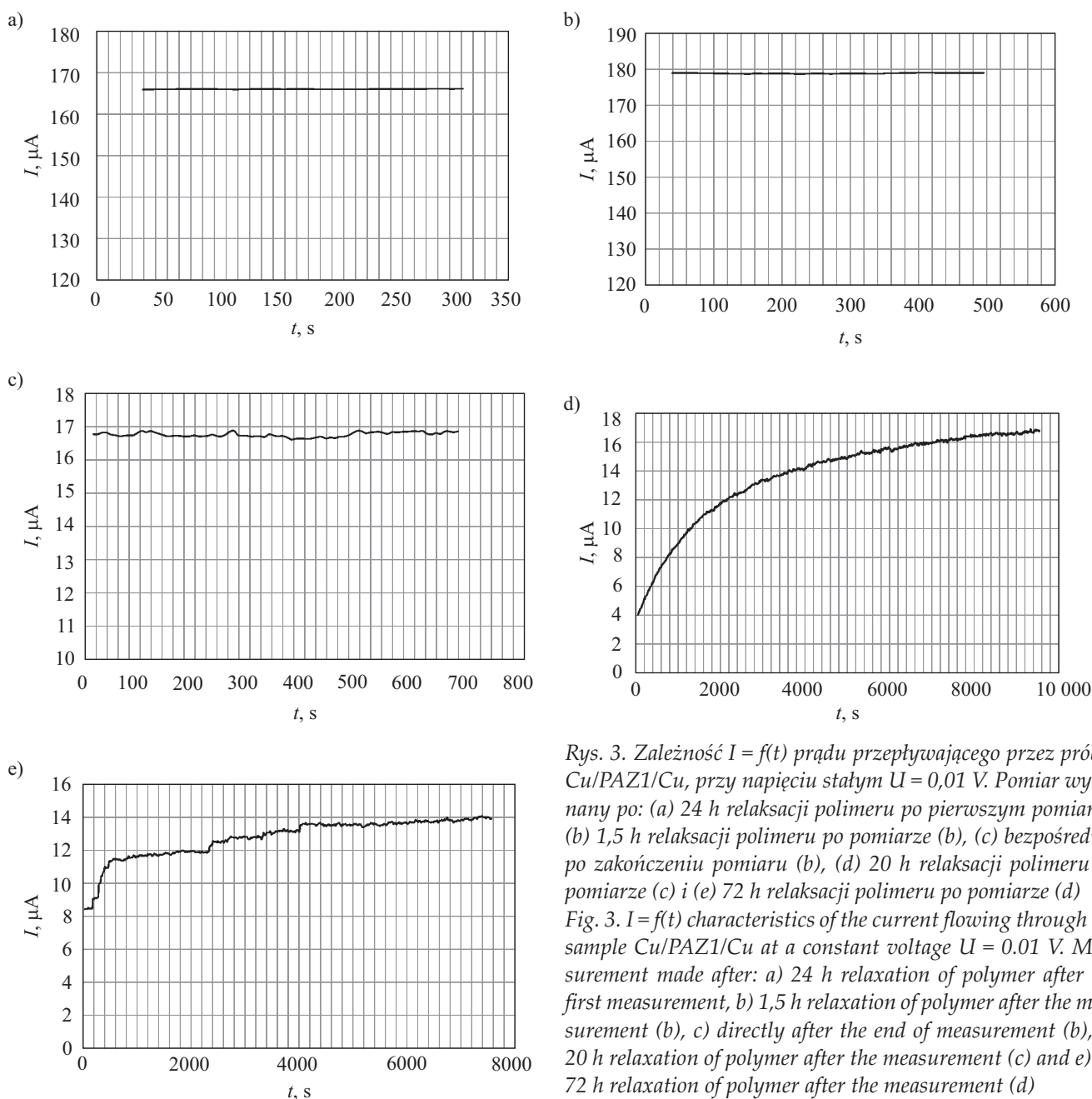
Fig. 2. $I = f(t)$ characteristics of the current flowing through the sample Cu/PAZ2/Cu at a constant voltage $U = 0.01 \text{ V}$: a — measured directly after the end of first measurement, b — measured after 48 h relaxation of polymer

ne plateau na krzywej przebiegu $I(t)$ próbki PAZ2 świadczy prawdopodobnie o zachodzących procesach porządkowania struktury w polimerze (porządkowanie łańcucha głównego i łańcuchów bocznych). Brak powolnego płynnego przejścia pomiędzy kolejnymi fazami plateau może świadczyć o zbliżonych rozmiarach wszystkich porządkowanych w polu elektrycznym łańcuchów polimerowych, bądź ich fragmentów o jednakowym czasie relaksacji (w przeciwieństwie do klasycznych dielektryków polimerowych wykazujących rozkład czasu relaksacji).

Charakterystyczne dla poliazometin PAZ1 i PAZ2 przebiegi $I = f(t)$, z dwoma lub trzema plateau, obserwowano tylko podczas pierwszego pomiaru lub po bardzo długim okresie relaksacji polimeru. Podczas drugiego pomiaru, wykonywanego po upływie kilku minut lub

kilku godzin od chwili zakończenia pierwszego pomiaru, przebieg $I = f(t)$ utrzymywał się na stałym poziomie drugiego (trzeciego) plateau (rys. 2 i 3).

Można wnioskować, że łańcuchy polimerowe w tak krótkim czasie nie zdążyły się całkowicie zrelaksować. Po upływie doby mogła nastąpić częściowa relaksacja dotycząca ostatniego procesu porządkowania struktury polimeru. Zmierzona po takiej relaksacji rezystywność materiału była nadal porównywalna z opornością uzyskiwaną w przypadku półprzewodników i nawet po kilku dobach relaksacji rezystywność badanych polimerów nie osiągała wartości charakterystycznych dla dielektryków. Po upływie 48 h polimer PAZ2 ulegał częściowej relaksacji, co powodowało zmniejszenie natężenia płynącego przez próbkę prądu do poziomu pierwszego plateau



Rys. 3. Zależność $I = f(t)$ prądu przepływającego przez próbkę Cu/PAZ1/Cu, przy napięciu stałym $U = 0,01$ V. Pomiar wykonany po: (a) 24 h relaksacji polimeru po pierwszym pomiarze, (b) 1,5 h relaksacji polimeru po pomiarze (b), (c) bezpośrednio po zakończeniu pomiaru (b), (d) 20 h relaksacji polimeru po pomiarze (c) i (e) 72 h relaksacji polimeru po pomiarze (d)

Fig. 3. $I = f(t)$ characteristics of the current flowing through the sample Cu/PAZ1/Cu at a constant voltage $U = 0.01$ V. Measurement made after: a) 24 h relaxation of polymer after the first measurement, b) 1,5 h relaxation of polymer after the measurement (b), c) directly after the end of measurement (b), d) 20 h relaxation of polymer after the measurement (c) and e) — 72 h relaxation of polymer after the measurement (d)

(rys. 2b). Należy jednak zaznaczyć, iż wpływ na wynik pomiaru niewątpliwie wywiera docisk elektrody pomiarowej do próbki. Im większy docisk tym większe natężenie prądu płynącego przez polimer. Przyczyny tego zjawiska można upatrywać w zmianie ułożenia łańcuchów polimeru pod wpływem nacisku.

PODSUMOWANIE

Polimery PAZ1 i PAZ2 różnią się czasem relaksacji procesów porządkujących strukturę. W przypadku PAZ2 czas ten wynosił ok. 1200 s, w odniesieniu zaś do PAZ1 był ok. dziesięciokrotnie dłuższy. W stanie wyjściowym, to jest przed przyłożeniem napięcia, polimery PAZ1 i PAZ2 były dielektrykami o rezystywności ok. $10^{12} \Omega\text{m}$. W polu elektrycznym o natężeniu ok. 10^4 – 10^5 V/m zmienia się uporządkowanie łańcuchów polimerowych, co powoduje spadek rezystywności polimerów o ok. osiem rzędów ($10^4 \Omega\text{m}$), a materiał zachowuje się jak półprzewodnik.

Przewodnictwo elektryczne PAZ1 i PAZ2 ma charakter odmienny niż przewodnictwo obserwowane w klasycznych dielektrykach. Prawdopodobnie występuje tu transport nośników ładunku wzdłuż łańcuchów polimerowych (uporządkowanych w kierunku linii przyłożonego pola elektrycznego), podczas gdy w dielektrykach polimerowych w procesie przewodzenia prądu dominują zjawiska typu *hopping*. Należy przypuszczać, że czas transportu nośników w dielektryku polimerowym, w ob-

szarze międzyelektrodowym, od pułapki do pułapki, jest znacznie dłuższy niż w PAZ1 i PAZ2.

Na podstawie uzyskanych czasowych zależności przewodnictwa elektrycznego można sądzić, że poliazometyny o właściwościach ciekłokrystalicznych mogą być potencjalnie stosowane w urządzeniach wymagających kumulacji energii elektrycznej, w długim przedziale czasowym.

LITERATURA

1. Ng S. C., Chan H. S. O., Wong P. M. L., Tan K. L., Tan B. T. G.: *Polymer* 1998, **39**, 4963.
2. El-Shekeil A. G., Al-Saady H. A., Al-Yusufy F. A.: *New Polym. Mater.* 1998, **5**, 131.
3. El-Shekeil A. G., Khalid M. A., Al-Yusufy F. A.: *Macromol. Chem. Phys.* 2001, **202**, 2971.
4. Bhatt V. D., Ray A.: *Int. J. Polym. Mater.* 2001, **49**, 355.
5. Pron A., Rannou P.: *Prog. Polym. Sci.* 2002, **27**, 135.
6. Iwan A., Sek D.: *Prog. Polym. Sci.* 2008, **33**, 289.
7. Rohlfiing F., Bradley D. D. C.: *Chem. Phys.* 1998, **227**, 133.
8. Iwan A., Palewicz M., Sikora A., Chmielowiec J., Hreniak A., Pasciak G., Bilski P.: *Synth. Met.* 2010, **160**, 1856.
9. Blythe A. R., Bloor D.: „Electrical properties of polymers”, Cambridge University Press, 2005.
10. Riande E., Diaz-Calleja R.: „Electrical properties of polymers”, Marcel Dekker, 2004.

Otrzymano 29 XI 2011 r.

