

HET EFFECT VAN TEGENIONEN OP DE EIGENSCHAPPEN VAN POLY(P-FENYLEEN VINYLENEN) EN HUN PRECURSORPOLYMEREN

Proefschrift voorgelegd tot het bekomen van de
graad van Doctor in de Wetenschappen
aan het Limburgs Universitair Centrum

Anniek Beerden

Promotor: Prof. Dr. J. Gelan
Copromotor: Prof. Dr. D. Vanderzande

Diepenbeek, 1993.

541.64
geconjugeerde
polymeren
polymer synthese
polymer karakteri-
satie

931187



27 SEP. 1993

UNIVERSITEITSBIBLIOTHEEK LIMBURG



03 04 0015417 2

541.64

BEER

1993

u.bib.Limburg

**HET EFFECT VAN TEGENIONEN OP DE EIGENSCHAPPEN
VAN POLY(P-FENYLEEN VINYLENEN) EN
HUN PRECURSORPOLYMEREN 931187**

Proefschrift voorgelegd tot het bekomen van de
graad van Doctor in de Wetenschappen
aan het Limburgs Universitair Centrum

Anniek Beerden



27 SEP. 1993

Promotor: Prof. Dr. J. Gelan
Copromotor: Prof. Dr. D. Vanderzande

Diepenbeek, 1993.

Dankwoord

Dit dankwoord vind ik moeilijker om te schrijven dan het gehele doctoraat. Gegevens en redeneringen kunnen duidelijk uitgewerkt worden, maar gevoelens neerschrijven levert meer problemen op. Toch probeer ik al mijn dank op deze wijze over te brengen, want een doctoraat is niet het werk van één persoon alleen.

Allereerst wil ik Prof. Dr. Jan Gelan danken voor zijn wetenschappelijke begeleiding, zijn steun en voor de grote vrijheid die hij me liet in het verloop van dit onderzoek.

Prof. Dr. Dirk Vanderzande dank ik voor zijn voortdurend aanbod aan voorstellen en ideeën en de discussies over zowel wetenschappelijke als niet-wetenschappelijke onderwerpen. Mede dankzij de 'soms zware' ondervragingen waaraan Dirk ons heeft onderworpen voor ieder I.W.O.N.L.-examen, heb ik ieder jaar de beurs kunnen behalen.

Dr. Peter Adriaansens wens ik te danken voor alle hulp tijdens het opnemen en verklaren van de NMR-spectra. Geen inspanning is hem teveel om de ware toedracht van de signalen te achterhalen.

Dr. Robert Carleer (Fonds voor Technologisch en Wetenschappelijk Onderzoek - FTO) dank ik voor alle analyses die hij verrichtte. Tevens wil ik opmerken dat hij altijd klaarstaat om problemen te helpen oplossen. Guy Reggers, Marleen Ruysen en Jan Czech ben ik eveneens dank verschuldigd voor alle opnamen die zij uitgevoerd hebben.

Christel Rappoort, Gerd Aelbers en Jos Kaelen (de allerbeste glasblazer) dank ik voor alle praktische hulp in het laboratorium.

Verder wens ik alle medestudenten en collega's te bedanken voor de plezierige sfeer in het lab, op de bureau en in de koffiekamer. Alle namen noemen zou dit dankwoord veel te lang maken, maar ze weten wie ik bedoel.

Dit doctoraat was evenmin mogelijk geweest zonder de hulp van mensen buiten het L.U.C.

Dankzij de financiële steun van het Instituut tot Aanmoediging van Wetenschappelijk Onderzoek in Nijverheid en Landbouw (I.W.O.N.L.) heb ik deze vier jaar nooit zonder centjes gezeten.

Mijn ouders en broers ben ik zeer veel dank verschuldigd voor hun altijddurende steun en aanmoediging tijdens mijn studies en dit doctoraat.

Ten laatste, maar zeker niet in het minst wil ik mijn echtgenoot, Peter, bedanken. Hij heeft mee genoten in goede tijden en me ondersteund in minder goede tijden. Hij weet alle problemen te relativiseren en te plaatsen in een grotere wereld dan deze van de wetenschap.

Ik hoop dat ik op deze wijze duidelijk heb kunnen maken hoe dankbaar ik ben voor alle steun en hulp die ik gedurende deze doctoraatsstudie mocht ontvangen.

Anniek Beerden.

INHOUD.

I. Inleiding.....	1
II. Doel en opbouw van het onderzoek.....	31
III. Oplossingsgedrag van het polyelectrolyet.....	35
IV. Invoeren van de tegenionen.....	55
V. Eliminatiegedrag.....	65
VI. Effect van het tegenion op de geconjugeerde systemen.....	111
VII. Synthese en karakterisatie van de polymeren.....	163
VIII. Experimentele werkwijze.....	191
IX. Samenvatting en Algemeen besluit.....	203
X. Summary and General conclusions.....	209

Hoofdstuk I

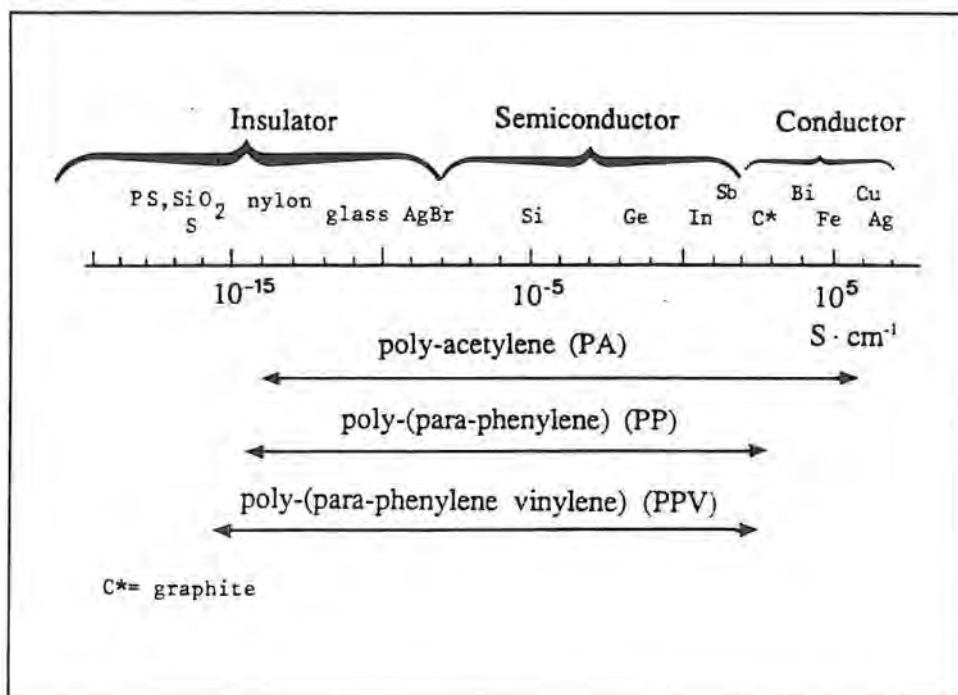
INLEIDING.

I.1. Algemene inleiding	2
I.2. Poly(fenyleen vinyleen)	7
I.3. Optimalisatie van de Wesslingroute	10
I.4. Geleidbaarheid	14
I.5. Gesubstitueerde PPV-derivaten	16
I.5.1. Poly(2,5-dimethoxyfenyleen vinyleen)	16
I.5.2. Poly(2,5-dibutoxyfenyleen vinyleen)	20
I.5.3. Andere gesubstitueerde derivaten	22
I.6. Toepassingen	23
Referenties	27

1.1. ALGEMENE INLEIDING.

Het domein van de geleidende polymeren heeft een zeer hoge vlucht genomen gedurende de laatste 15 jaar. De term 'geleidende polymeren' wordt in de chemische literatuur gebruikt voor die polymeren waarvan de elektrische geleidbaarheid kan verhoogd worden tot boven het niveau van een isolator. Dit betekent dat met deze term zowel half-geleiders als sterk geleidende polymeren bedoeld worden met een geleidbaarheid van $10^{-10} \text{ S cm}^{-1}$ tot 10^6 S cm^{-1} (figuur I.1.). Om zo'n toename in de geleidbaarheid te bekomen is het noodzakelijk om oxiderende of reducerende dopanten toe te voegen¹.

Figuur I.1.



In 1977 werd vastgesteld dat polyacetyleen, waarvan de intrinsieke geleidbaarheid kleiner is dan $10^{-5} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$, geleidend kan worden ($\sim 10^3 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$) door een gedeeltelijke oxidatie of reductie van de polymeerketen¹. De redoxreactie wordt 'doping' genoemd, naar analogie met de 'doping' van anorganische halfgeleiders, hoewel het een ander mechanisme betreft. Het isolerend materiaal wordt omgezet in een ionisch complex dat gevormd wordt door het polymeerkation (of -anion) en de gereduceerde vorm van het oxidans (of de geoxideerde vorm van het reductans). Een belangrijk criterium om potentieel geleidende polymeren te selecteren is bijgevolg de oxideerbaarheid of reduceerbaarheid van het polymeer. Dit verklaart waarom men onverzadigde polymeren verkoopt met een lage ionisatiepotentiaal en/of een hoge elektronenaffiniteit. Het wegnemen of toevoegen van een π -electron kan bovendien gebeuren zonder het verbreken van de σ -bindingen zodat na oxidatie of reductie de polymeereigenschappen behouden blijven. Een aantal polymeren waarop dit basisprincipe wordt toegepast zijn gegeven in tabel I.1.².

Tabel I.1.: Structuur en maximum geleidbaarheid (in $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$) van enkele geleidende polymeren na oxidatieve dopering.

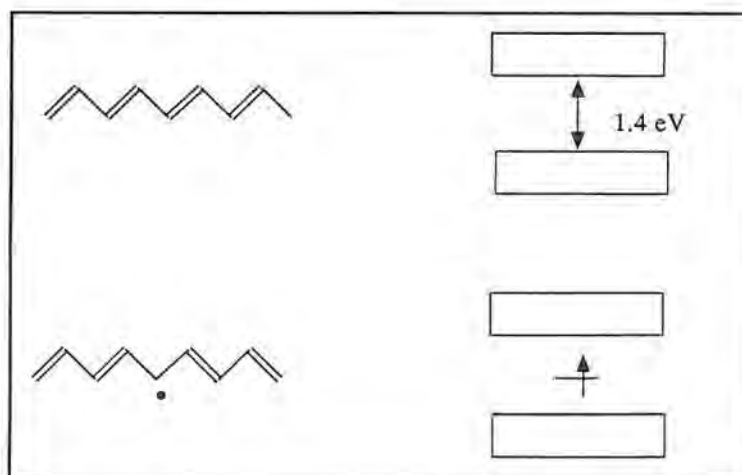
Polymeer	Geleidbaarheid ($\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$)
polyacetyleen	10^2 - 10^3
poly(p-fenyleen)	10^2
polypyrrool	10^2
polythiofeen	10^2
poly(p-fenyleen vinyleen)	10^2

Binnen de groep van de geconjugeerde polymeren onderscheidt men twee subgroepen, nl. deze met en deze zonder een gedegenerende toestand.

Polyacetyleen³ is zo een polymeer met een gedegenerende grondtoestand aangezien de enkelvoudige en dubbele bindingen in elkaar kunnen overgaan zonder dat dit leidt tot

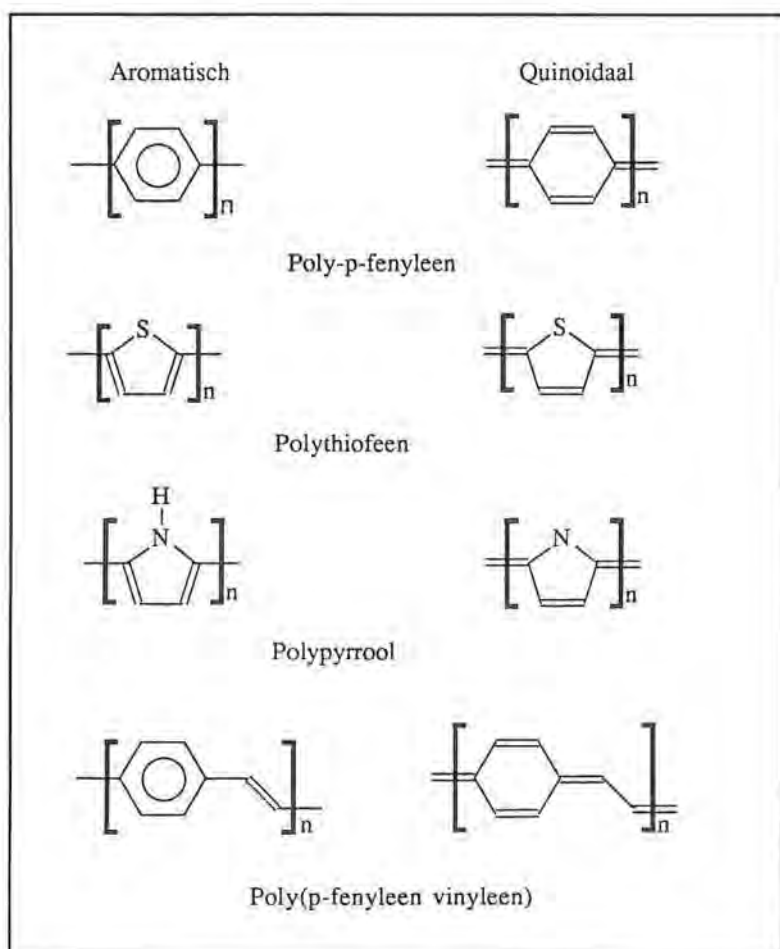
een toename in de energie. Indien men een volledig gedelocaliseerde toestand beschouwt, leidt dit tot een halfgevulde band. Dan moet het polymeer een metallisch gedrag vertonen. Doch experimenteel blijkt dat het polyacetyleen niet volledig gedelocaliseerde elektronen bezit, maar dat er een zekere bindingsalternatie bestaat die het gevolg is van de Peierl's distortie⁴ (figuur I.2.a). Dit resulteert in gescheiden valentie- en conductiebanden met een bandafstand van 1.4 eV⁵. Wanneer het polymeer nu gedopeerd wordt, dan zal het polyacetyleen een oxidatie- of reductiereactie ondergaan. Hierdoor ontstaat er een polymeer-radicaal kation (of -anion) dat geneutraliseerd wordt door de gereduceerde vorm van het oxidans (of de geoxideerde vorm van het reductans). Deze radicaal-kationen (of -anionen) worden ook solitons genoemd en geven aanleiding tot gelokaliseerde energie-niveau's halfweg tussen de valentie- en conductieband (figuur I.2.b.) De geleidbaarheid van het geleidend polymeer is afhankelijk van de dopantconcentratie⁶. Bij toenemende dopantconcentratie neemt de geleidbaarheid toe.

Figuur I.2: Structuur en bandenstructuur van polyacetyleen in neutrale (a) en gedopeerde toestand (b).



De tweede klasse van geconjugeerde polymeren vertonen een niet-gedegenereerde grondtoestand. Hier vindt men een valentieband en conductieband die een bandafstand vertonen die groter is dan 2.0 eV. Het zijn bijgevolg isolatoren. Voorbeelden van deze polyaromaten zijn poly-p-fenyleen⁷, polythiofeen⁸, polypyrrool⁹ en poly(p-fenyleen vinyleen)¹⁰.

Figuur I.3.: Voorbeelden van enkele geconjugeerde polyaromaten in aromatische en quinoidale vorm.

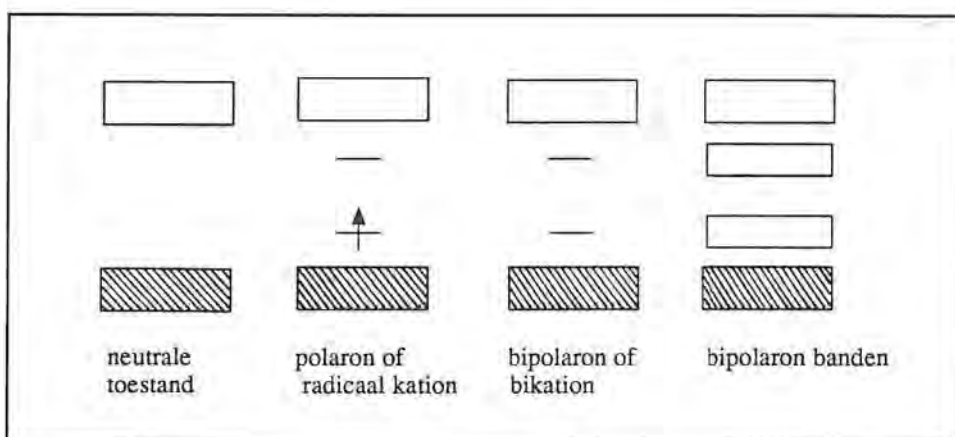


Om deze polymeren in hun geleidende vorm te verkrijgen is het noodzakelijk om ze te doperen. Wanneer men een electron onttrekt door oxidatie aan de polymeerketen, is het energetisch gunstiger om die lading op de keten te lokaliseren. De geometrie zal daardoor lokaal relaxeren. Dit heeft tot gevolg dat er in de bandgap gelokaliseerde electronische toestanden ontstaan. (figuur I.4.). Door de oxidatie ontstaat er een radicaal kation wat men ook een polaron noemt. Wanneer de polymeerketen gereduceerd wordt, ontstaat er een radicaal anion en die wordt eveneens een polaron genoemd.

Wanneer de doperingsgraad verhoogd wordt, zullen er bipolaronen gevormd worden (figuur I.4.). Een bipolaron staat voor een dikation of dianion. De vorming van zo een bipolaron is energetisch gunstiger dat het vormen van een nieuw polaron. Het gaat gepaard met een sterke roosterrelaxatie en de geometrie van het polymeer zal overgaan van de aromatische naar de quinoidale structuur.

Verhogen van de doperingsgraad tot bv. 30% per monomeereenheid, zal aanleiding geven tot het overlappen van de bipolaron toestanden. Op deze wijze worden er nieuwe banden gevormd, met een kleinere bandafstand, waardoor het polymeer geleidend wordt.

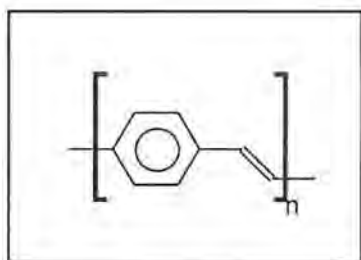
Figuur I.4.: Bandenstructuur van een polymeer in neutrale, polaronische, bipolaronische en geleidende toestand.



I.3. Poly(fenyleen vinyleen)

Alhoewel er uitzonderingen bestaan¹¹, bezitten de meeste geleidende polymeren een lang geconjugiseerd skelet. In poly(fenyleen vinyleen) (PPV) (1) bestaat het π -conjugatie systeem uit een combinatie van alternerende fenytringen en olefinische bindingen (fig. I.5.)

Figuur I.5.



PPV is een intrinsieke isolator met een geleidbaarheid van $10^{-13} \text{ S cm}^{-1}$. Na dopering met H_2SO_4 worden echter geleidbaarheden tot 100 S/cm gemeten¹².

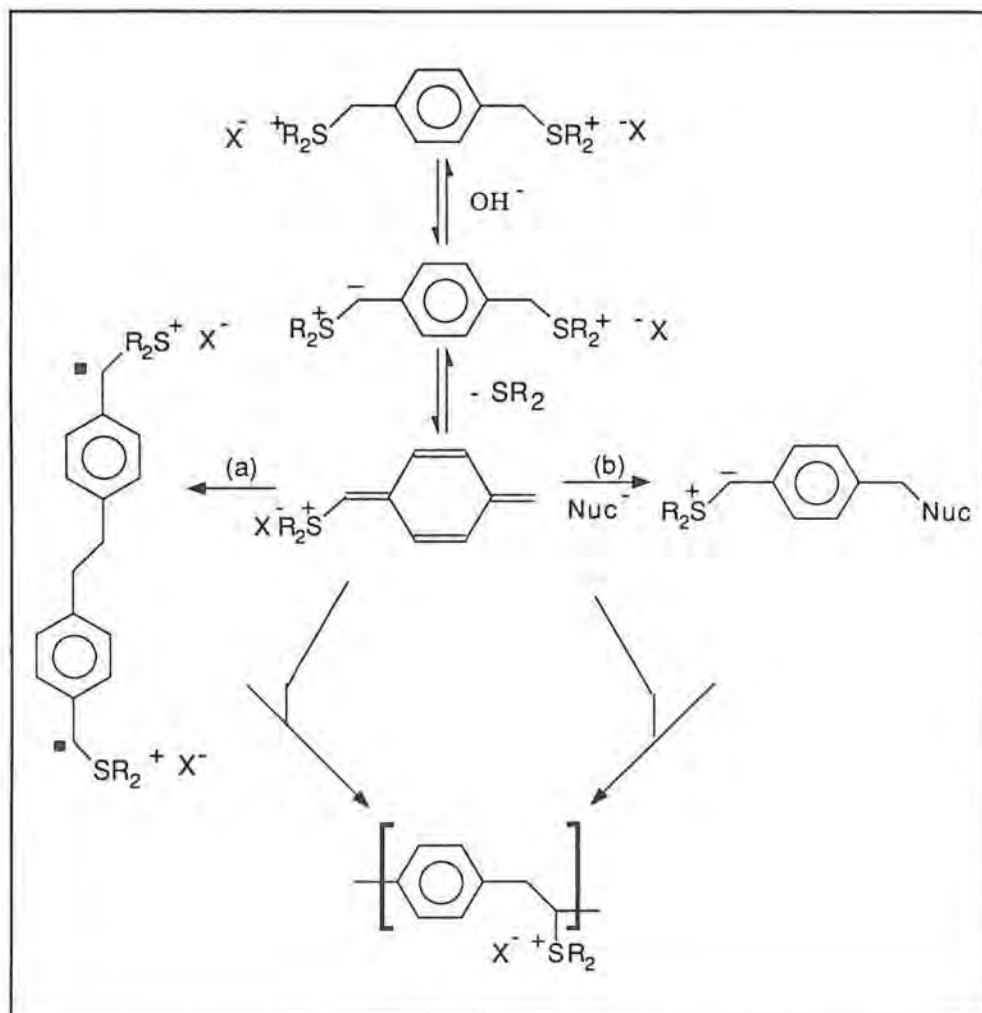
Poly(fenyleen vinyleen) werd in eerste instantie gemaakt via een Wittig reactie van tereftaaldehyd en xylleen bis(trifenylfosfonium chloride)¹³. Het reactieproduct is een onoplosbaar poeder van oligomeren van PPV. De geleidbaarheid van dit poeder na dopering bedraagt $3 \text{ } \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Smith¹⁵ en Hoeg¹⁶ maakten PPV door para-xylleen chloride te behandelen met natriumamide. Ook dit geeft een onoplosbaar poeder. Kanbe en Okawara¹⁷ waren de eerste die vertrokken van een bissulfoniumzout. Zij lieten p-xylleen bis(dimethylsulfonium tetrafluoroboraat) reageren met NaOH in water bij 80°C . Zij bekwamen ook een wit poeder dat onoplosbaar en onsmeltbaar is. Wessling en Zimmerman¹⁸ hebben aan deze synthesroute enkele veranderingen aangebracht. Zij vertrokken van poly(p-xylleendimethylsulfonium chloride) en lieten dit reageren met NaOH bij kamertemperatuur. Het polymeer dat bekomen wordt, is oplosbaar in water. Het geconjugiseerd systeem kan verkregen worden door thermische eliminatie.

Het monomeer p-xylleen-bis(dimethylsulfidechloride) (3) wordt verkregen uitgaande van α,α' -dichloro-p-xyleen (2) en een overmaat dimethylsulfide.

Vervolgens wordt dit monomeer gepolymeriseerd tot poly(p-xylylideendimethylsulfide chloride) (7). Dit polyelectrolyet is oplosbaar in water en kan dus verwerkt worden. Het volledig geconjugeerd PPV (1) wordt dan bekomen door het materiaal te verhitten onder vacuüm.

Over het mechanisme van de polymerisatiereactie bestaat nog enige twijfel. In Schema I.1. worden de twee mogelijke reactiemechanismen weergegeven¹⁹. In de twee gevallen ontstaat er een ylide wanneer het bissulfoniumzout reageert met de base. Het effectief monomeer, p-xylyleensulfoniumchloride, wordt gevormd door een 1,6-eliminatie. De vorming van dit intermediair werd gevolgd met UV-spectroscopie^{20,21}. Het eigenlijk polymerisatiemechanisme is minder gekend. Wessling²¹ stelt een radicaal ketenmechanisme voor, geïnitieerd door een spontane kop-kop dimerisatie van p-xylyleen. Karasz¹⁹ en Hsieh²² stellen een anionisch ketenmechanisme voor als mogelijk alternatief. Uit een recente studie van Denton²³ blijkt echter dat de polymerisatie via een radicalair ketenmechanisme zou verlopen. Dit wordt voornamelijk afgeleid uit het feit dat radicaal inhibitoren de vorming van polyelectrolyet met hoog moleculair gewicht onderdrukken²³. De initiatie en terminatie mechanismen van de polymerisatie blijven onduidelijk.

Schema 1.1. Radicalair (a) versus anionisch (b) keten-polymerisatie mechanisme voor de Wessling polyelectrolyet synthese¹⁹.



I.3. Optimalisatie van de Wesslingroute.

De moleculaire gewichten van de gesynthetiseerde polymeren zijn hoog ($M_n = 500.000$ en $M_w = 990.000$)¹². De opbrengsten van het origineel proces beschreven door Wessling en Zimmerman liggen tussen de 10 en 20 %¹⁸. Dit wordt voornamelijk veroorzaakt door de vorming van een gel dat niet meer oplost in water. Nadat zo een gel gevormd is, neemt de polymeeropbrengst niet meer toe, ondanks langere reaktietijden. Deze gelvorming is afhankelijk van de initiële monomeerconcentratie (tabel I.1).^{20,24}.

Tabel I.2: Condities voor de polymerisatie van p-xyleen-bis(dimethylsulfoniumchloride)²⁰.

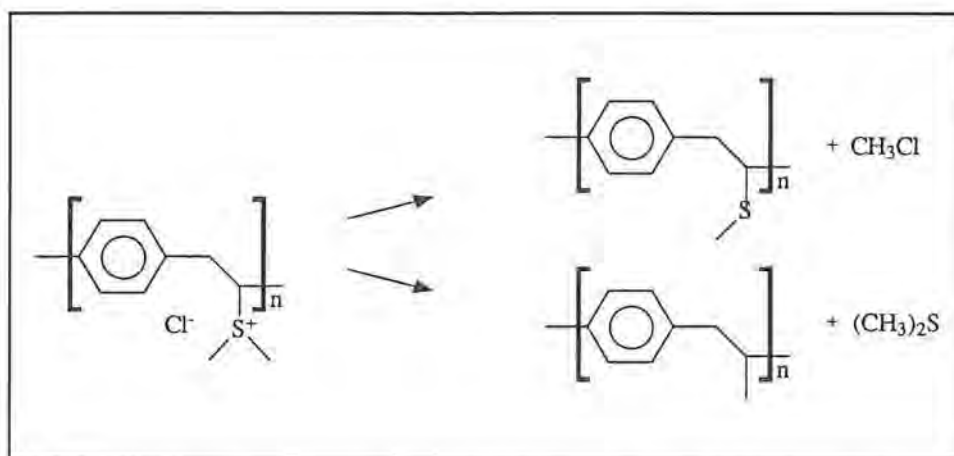
Monomeerconcentratie ^a Mol/L	reactieconversie ^b %	$[\eta]^c$ dL/g	opbrengst ^d	toestand
0.05	88	4.1	57	oplossing
0.1	92	10.1	70	gel
0.2	96	7.1	91	gel
0.3	93	14.3	68	gel
a. Verhouding [monomeer]/[NaOH]=1/1.1 b. Gebaseerd op de hoeveelheid gebruikt NaOH. c. Intrinsieke viscositeit na dialyse. d. Gravimetrisch bepaald na eliminatie.				

De ideale monomeerconcentratie is 0.2 M, aangezien bij deze concentratie het gel nog juist oplosbaar is en de hoogste opbrengst wordt bereikt.

Een andere manier om de opbrengst en het moleculair gewicht te verhogen, is de polymerisatiereactie uitvoeren in aanwezigheid van een apolair organisch solvent²⁰. Uit schema I.1 blijkt dat het effectief monomeer, het xyleen-intermediair (6) gevormd wordt via een 1,6-eliminatie. De momentane concentratie aan monomeer wordt bepaald door de competitie tussen de terugreactie van het intermediair (6) met het sulfide en de polymerisatiereactie. Deze terugreactie limiteert de concentratie van het monomeer en aldus de polymerisatiesnelheid en -graad. Echter het toevoegen van een organische fase aan de waterfase (bv. pentaan), welke het sulfide uit het milieu onttrekt, zal ertoe leiden dat de generatie van het xyleen-intermediair (6) veel vlotter verloopt. Inderdaad blijkt experimenteel dat het toevoegen van pentaan aan het polymerisatiemilieu hogere opbrengsten geeft. Ook de moleculaire gewichten zijn hoger met pentaan dan zonder pentaan, zoals kan worden afgeleid uit de intrinsieke viscositeit (7.1 en 5.2 dL/g resp.)²⁰.

Een ander probleem dat optreedt wanneer de route van Wessling en Zimmerman gebruikt wordt, is onvolledige eliminatie. TGA gekoppeld aan massaspectroscopie leert dat er naast de eliminatie nog twee andere reacties optreden (schema I.2).²⁵

Schema I.2.: Nevenreacties die optreden tijdens eliminatie.



Het blijkt dat het tegenion kan aanvallen op een methylgroep van het dimethylsulfonium. Daardoor splitst een methylgroep af en komt er methylchloride vrij

en methylsulfide blijft als leavinggroep achter op de polymeerketen. Dit methylsulfide is niet meer geladen en elimineert bij hogere temperatuur dan het dimethylsulfoniumzout. Naast deze reactie van het tegenion op de leavinggroep, kan het tegenion ook substitueren op de polymeerketen. Hierdoor wordt het dimethylsulfide uitgestoten en treedt het tegenion op als leavinggroep. Dit elimineert eveneens bij hogere temperatuur, maar niet zo hoog als de eliminatie van het methylsulfide.

Elementanalyses geven aan dat het chloor-gehalte in PPV al zeer klein is (0.63 w %) na 20 uren verwarmen tot 210 °C.

Het zwavelgehalte daarentegen is nog steeds 4.94 w %. Om dit te vermijden zijn Lenz en al.²⁶ op zoek gegaan naar een ander sulfide. Zij hebben vier sulfiden vergeleken ($(\text{CH}_3)_2\text{S}$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}$, $(\text{CH}_2)_4\text{S}$, $(\text{CH}_2)_5\text{S}$) en daaruit blijkt dat met tetrahydrothiofeen de beste resultaten bekomen worden. In tabel I.3. worden de resultaten van de elementanalyses gegeven voor dimethylsulfide en tetrahydrothiofeen.

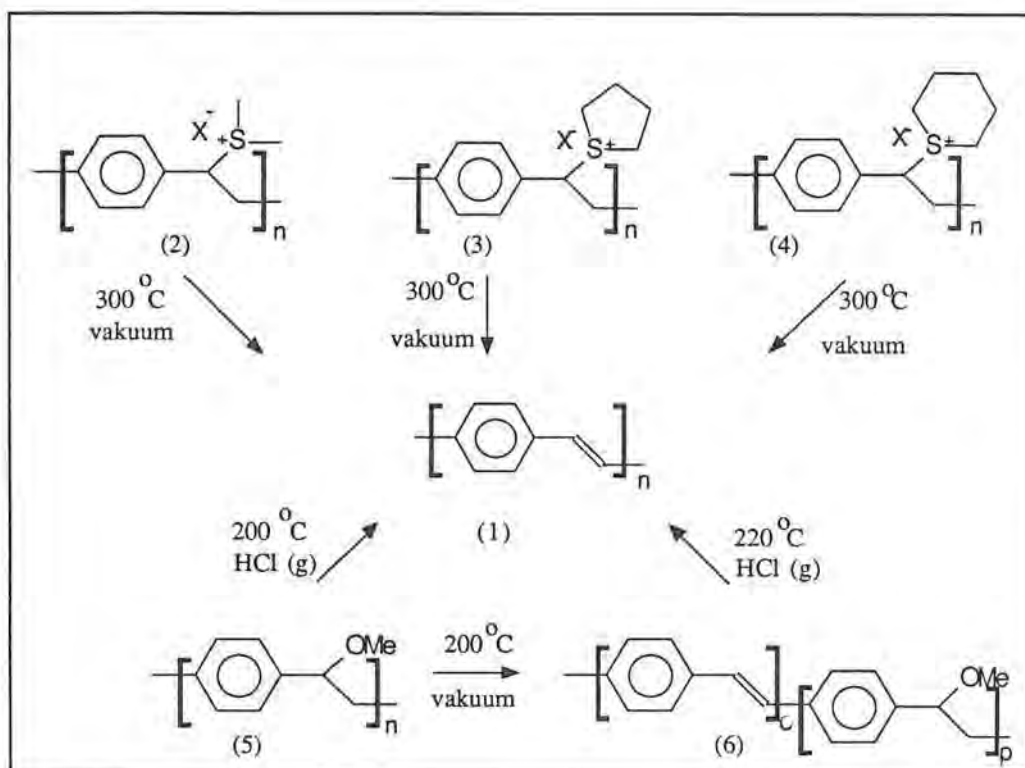
Tabel I.3.: %S en %Cl in PPV na eliminatie voor dimethylsulfide (DMS) en tetrahydrothiofeen (THT) als leavinggroep.²⁶

leavinggroep	T _{elim.} /°C	tijdsduur	% S	% Cl
DMS	210	20.5 u	4.94	0.63
	300	17 u	3.30	0.27
THT	180	24.5 u	0.36	<0.1
	210	12 u	<0.1	/
	300	21 u	<0.1	<0.1

Uit tabel I.3. blijkt duidelijk dat indien tetrahydrothiofeen als leavinggroep gebruikt wordt er maar weinig zwavel en chloor achterblijft in het PPV, in tegenstelling tot het polymeer met dimethylsulfide als leavinggroep in vergelijkbare condities.

De morfologie van het poly(aryleen vinyleen) is ook afhankelijk van de polymerisatie en voornamelijk de eliminatie tot het geconjugerd systeem. Uit een vergelijkende studie van het omzettingsproces van het precursorpolymeer met verschillende leavinggroepen tot het geconjugerd systeem, blijkt dat de aard van de leavinggroep een sterke invloed uitoefent op de morfologie van de uiteindelijk geconjugeerde film^{27,28}(Schema I.3.).

Schema I.3.: PPV gesynthetiseerd uit verschillende precursorpolymeren.



Door de leavinggroep te vergroten wordt een betere intra-ketenorde verkregen en neemt de inter-ketenorde af. Zo zal de intra-ketenorde groter zijn voor PPV gesynthetiseerd uit polyelectrolyet (4) dan uit het precursorpolymeër (3) ²⁷. Vervangen van het sulfoniumzout door een methoxygroep als leavinggroep verhoogt de oplosbaarheid van het precursorpolymeër in organische solventen²⁹. Dit precursorpolymeër is stabiel dan het polyelectrolyet met tetrahydrothiofeen als leavinggroep. Volledige eliminatie wordt enkel verkregen door te verwarmen onder een HCl-atmosfeer. Wanneer het precursorpolymeër verwarmd wordt onder inerte omstandigheden, verkrijgt men een formeel copolymeër (precursorpolymeër 6), bestaande uit korte geconjugeerde ketendelen verbonden door stukjes precursorpolymeër. Verdere eliminatie van dit copolymeër geeft PPV, maar met andere

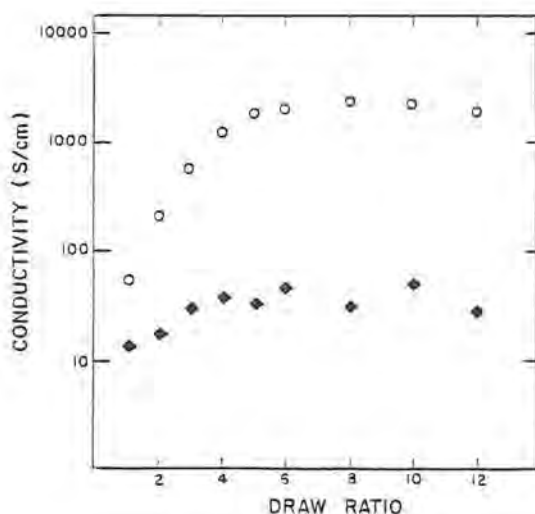
eigenschappen. De band-edge van dit polymeer is met 0.1 eV batochroom verschoven, wat wijst op een toename in de effectieve conjugatielengte. Bovendien is er een hogere graad van één-dimensionaliteit in dit PPV-staal¹³.

I.4. Geleidbaarheid.

Het niet-gedopeerd PPV is een isolator met een geleidbaarheid van 10^{-13} S cm^{-1} . Voor gedopeerde PPV-filmen worden geleidbaarheden van 10 S cm^{-1} met AsF_5 en 100 S cm^{-1} met H_2SO_4 bereikt³⁰. Doping met I_2 geeft geen toename in de geleidbaarheid en geen verandering in fysische eigenschappen van de film. Tijdens dopering wordt de film metaalachtig van uitzicht, met een donkerblauwe en donkergroene schittering na behandeling met AsF_5 , respectievelijk H_2SO_4 . De geleidbaarheid is een functie van de conjugatielengte. De geleidbaarheid bereikt een plateau wanneer er een gemiddelde conjugatielengte is van 6 eenheden²⁰. Door de eliminatie-temperatuur te veranderen, en dus de conjugatielengte, kan de geleidbaarheid gevarieerd worden over 4 grootte-orde²¹.

De geleidbaarheid van PPV stijgt als de film voor eliminatie gestrekt wordt. Deze strekking kan in één richting (uniaxiaal)³² of in twee richtingen (biaxiaal)³³ gebeuren. In een gestrekte PPV-film is de geleidbaarheid anisotroop. Dit is een gevolg van de anisotrope natuur van het ladingstransport die bij voorkeur langs de moleculaire as gebeurt. In figuur I.25³² wordt de geleidbaarheid van een uniaxiaal gestrekte film (na SbF_5 -dopering) weergegeven in functie van de rekverhouding.

Bij lage rekverhoudingen stijgt de longitudinale geleiding zeer snel. De maximale geleiding is 2500 S cm^{-1} en die wordt bereikt met een rekverhouding van 6. De transversale geleiding daarentegen is vrijwel ongevoelig aan deze moleculaire ordening. Voor isotropisch PPV en PPV met een rekverhouding van 12 bedraagt deze geleiding 33 S cm^{-1} respectievelijk 28 S cm^{-1} . Deze onafhankelijkheid van de transverse geleiding bij toegenomen moleculaire ordening, wordt toegeschreven aan de concurrerende effecten die ontstaan als gevolg van het richten van de ketens waarbij in de transversale richting de intramoleculaire bijdrage tot de geleiding afneemt en deze van de intermoleculaire geleiding toeneemt.

Figuur I.5.: Geleidbaarheid i.f.v. rekverhoudingen.³²

Na biaxiale strekking liggen de geleidbaarheden lager dan na uniaxiale strekking, maar hoger dan voor niet-gestreekte filmen. In tabel I.4,³⁴ staan enkele waarden aangegeven voor de geleidbaarheid na dopering met SbF_5 in functie van de rekverhouding. Ook hier blijkt dat de resulterende geleidbaarheden sterk anisotropisch zijn.

Tabel I.4.: Geleidbaarheden van biaxiaal gestrekte filmen bij verschillende rekverhoudingen^{33,34}.

Rekverhoudingen		geleidbaarheden (S cm^{-1})		
l_1	l_2	s_1	s_2	s_1/s_2
2	6.5	17	339	0.05
4	7	63	1020	0.06
6	7	142	448	0.32
8	4	219	342	0.64
10	2	928	208	4.5

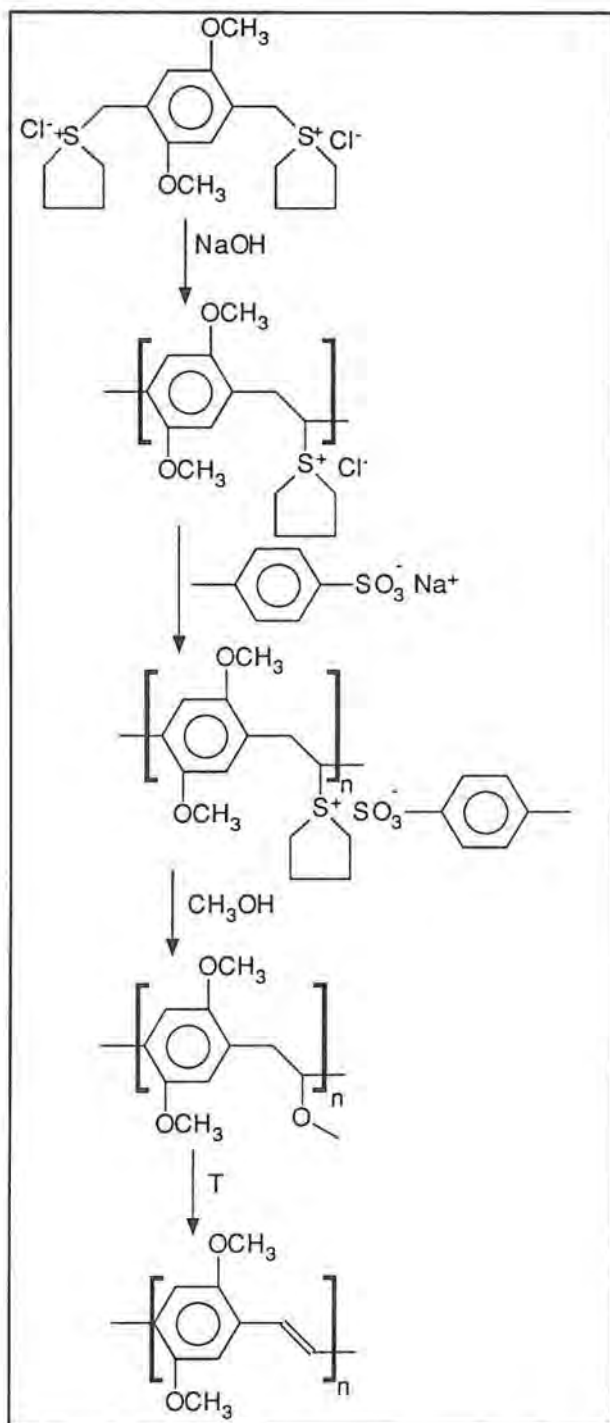
Bij gelijke verstrekverhoudingen in zowel de longitudinale en transversale richting, verkrijgt men een quasi isotrope geleidbaarheid, die op 300 S cm^{-1} wordt geschat³³, vergeleken met 33 S cm^{-1} voor een niet-gestreekte film. Strecken van de PPV-film maakt het mogelijk de geleidbaarheid en de geleidings-anisotropie te variëren over een groot en potentieel bruikbaar gebied. Doperen heeft echter negatieve gevolgen op de mechanische eigenschappen van de PPV-film, de film wordt namelijk zeer bros³⁵. Het grootste probleem is echter de irreversiebele afname van de geleidbaarheid in gedopeerde toestand. De geleidbaarheid neemt na dopering zeer snel af door diffusie van de dopant uit de film en bovendien is het gedopeerd polymeer zeer gevoelig aan de lucht en luchtvochtigheid. Om deze problemen te vermijden, heeft men getracht andere monomeren te polymeriseren volgens de bissulfonium route die kunnen leiden naar een stabielere gedopeerde toestand.

I.5. Gesubstitueerde PPV-derivaten.

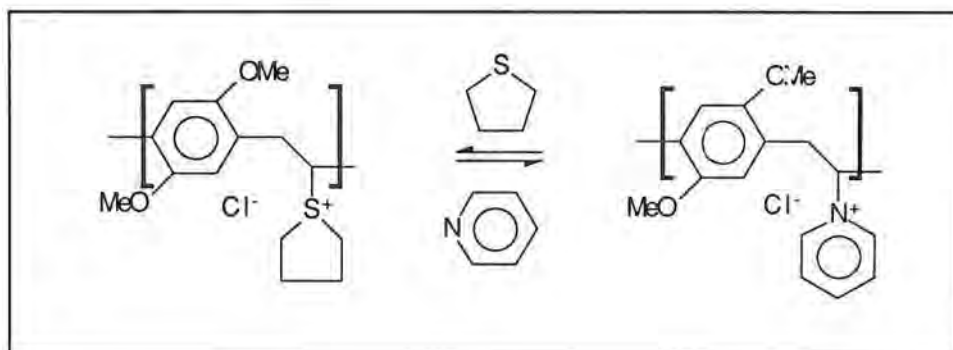
Met het invoeren van alkoxygroepen op de 2- en 5-posities van de ring, hoopt men de fysische eigenschappen en de stabiliteit van het gedopeerd PPV te verbeteren. De introductie van een alkoxygroep op PPV leidt tot een verbetering van de geleidbaarheid. Door deze substitutie worden de bandgap en de ionisatiepotentiaal van PPV kleiner als gevolg van de electron-donor eigenschappen van de alkoxygroepen. Een andere reden waarom alkoxygroepen worden ingevoerd is de betere oplosbaarheid van het volledig geconjugerd PPV in organische solventen. Vooral door substitutie met lange, verzadigde zijketens kunnen de vaste-stof eigenschappen, zoals oplosbaarheid en smeltpunt, gevoelig verbeterd worden³⁶.

I.5.1. Poly(2,5-dimethoxyfenyleen vinyleen).

$\text{CH}_3\text{O-PPV}$ is het best onderzochte PPV-derivaat³⁷⁻⁴⁰. De syntheseroute is weergegeven in schema I.3.³⁹ De sulfonium-polyelectrolietprecursor van $\text{CH}_3\text{O-PPV}$ wordt analoog aan de Wesslingroute gesynthetiseerd. Deze wateroplosbare precursor vormt echter onoplosbare gels en graduele eliminatie van de sulfoniumzouten kan zelfs bij kamertemperatuur niet vermeden worden³⁹. Daarom wordt de leavinggroep vervangen door een methoxygroep. Dit nieuw precursorpolymeer is chemisch stabiel dan het sulfoniumzout-polymeer. Het is oplosbaar in organische solventen en zeer goed verwerkbaar. De filmen zijn licht oranje-rood gekleurd, flexibel en transparant.



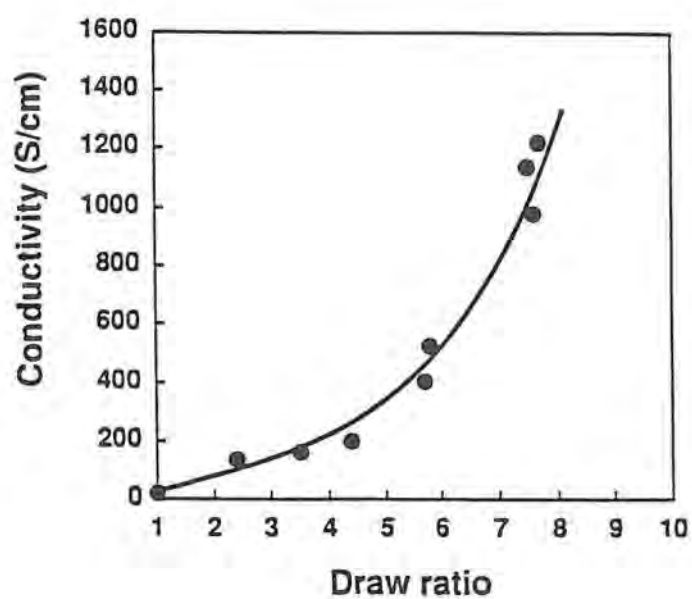
Om vanuit $\text{CH}_3\text{O-PPV}$ een volledig geconjugeerde film te bekomen is zure katalyse noodzakelijk. Ook de geëlimineerde film is transparant, flexibel en rood gekleurd. Het geladen dimethoxyprecursorpolymeër kan ook gestabiliseerd worden door een kleine hoeveelheid pyridine aan de oplossing toe te voegen⁴¹. Wanneer een kleine hoeveelheid zwakke base aan een versbereide oplossing wordt toegevoegd, verkrijgt men een heldere, gelvrije oplossing, die stabiel blijft bij kamertemperatuur. Een polyelectrolyet oplossing, gestabiliseerd met pyridine, blijft bij kamertemperatuur gedurende 14 maanden stabiel. Grotere hoeveelheden pyridine toevoegen, resulteert in een substitutie van het pyridine op de polymeerketen. Hierdoor wordt het sulfoniumzout vervangen door pyridine en verkrijgt men een nieuw, stabiel polyelectrolyet⁴¹.



Het $\text{CH}_3\text{O-PPV}$ wordt geleidend als het blootgesteld wordt aan I_2 -dampen in tegenstelling met het niet-gesubstitueerd PPV. De maximale geleiding van een niet-gestreekte film na I_2 -dopering bedraagt 20 S cm^{-1} . Ook hier leidt strekking tot een verhoging van de geleidbaarheid (figuur I.6.)⁴². Voor een rekverhouding van 8 bedraagt de geleidbaarheid 1200 S cm^{-1} , 60 maal meer dan voor het niet-gestrekt materiaal.

Na dopering van $\text{CH}_3\text{O-PPV}$ is er geen verbrossing van de film merkbaar³⁴. Bovendien blijkt dat blootstelling van met I_2 -gedopeerde polymeren aan lucht bij kamertemperatuur slechts resulteert in een trage afname van de geleidbaarheid over een periode van verschillende weken.

Figuur I.6.: Geleidbaarheden i.f.v. rekverhoudingen⁴².

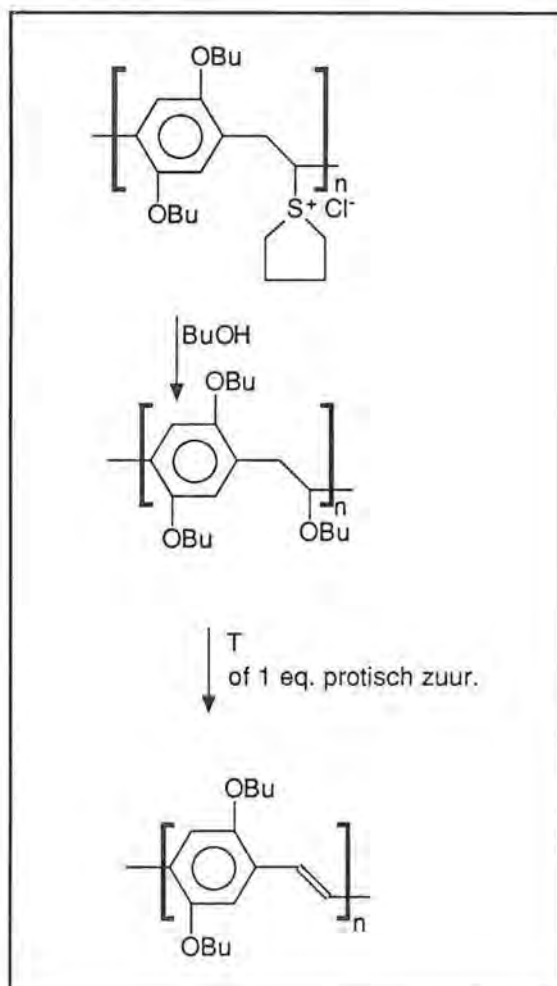


1.5.2. Poly(2,5-dibutoxyfenyleenvinyleen).

Dit tweede PPV-derivaat is om dezelfde redenen als $\text{CH}_3\text{O-PPV}$ gesynthetiseerd. De syntheseroute is weergegeven in Schema I.4.⁴² Het precursorpolymeer wordt bekomen door polymerisatie van het bissulfoniumzout zoals in de Wesslingroute. Het precursorpolymeer slaat neer in water, maar kan opgelost worden in een DMF/tolueen mengsel. Wanneer men het polyelectrolyet in butanol brengt, wordt de sulfoniumgroep vervangen door een butoxygroep. Hierdoor wordt een nieuw, sterk elastisch, niet-ionisch precursorpolymeer bekomen. Het polymeer is goed oplosbaar in verschillende organische solventen. Het is bovendien thermisch stabiel en er is geen eliminatie onder $150\text{ }^\circ\text{C}$ in vacuüm. De omzetting van het precursorpolymeer naar de volledig geconjugeerde vorm kan op twee manieren gebeuren. De eerste methode bestaat uit het verhitten van de film tot $220\text{--}250\text{ }^\circ\text{C}$ in vacuüm. Maar er wordt beweerd dat de eliminatie ook door gaat wanneer een katalytische hoeveelheid van een protisch zuur en een product dat butanol aan het milieu onttrekt, zoals dimethyldichloorsilaan, aan het polymeer worden toegevoegd. In beide gevallen wordt een rood polymeer verkregen, maar na zure eliminatie zou het volledig geconjugeerd polymeer oplosbaar zijn in organische solventen, terwijl na thermische eliminatie het polymeer onoplosbaar is.⁴³ De niet-thermische eliminatiemethode van oplosbare geleidende polymeren kan een belangrijk technologisch voordeel leveren voor de processing van de geleidende polymeren. Dit proces maakt het mogelijk om dunne coatings te maken op substraten die geen hoge temperaturen kunnen verdragen.

De geleidbaarheid van $\text{C}_4\text{H}_9\text{O-PPV}$ is lager dan deze die bereikt wordt voor $\text{CH}_3\text{O-PPV}$ gemaakt van de sulfoniumzout-precursor na I_2 -dopering⁴². Bij een rekverhouding van 7 bedraagt de geleidbaarheid 96 S cm^{-1} . Deze lagere geleidbaarheid is het gevolg van de butoxygroepen op de ring die sterische hindering veroorzaken, zodat de gemiddelde afstand tot naburige ketens groter is. Hierdoor wordt het electronentransport tussen de ketens bemoeilijkt. Wanneer de eliminatie thermisch wordt uitgevoerd, is de geleidbaarheid één grootte-orde kleiner dan voor niet-thermische eliminatie. Dit kan verklaard worden doordat de eliminatie in niet-thermische omstandigheden vollediger is, waardoor er minder foutstructuren in het geconjugeerd systeem aanwezig zijn.

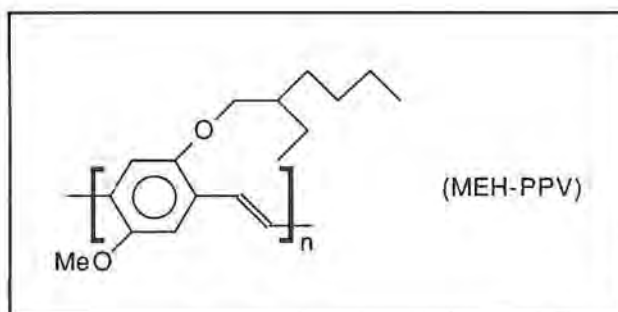
Schema I.4.: Syntheseroute van dibuthoxy-PPV.



1.5.3. Andere gesubstitueerde derivaten.

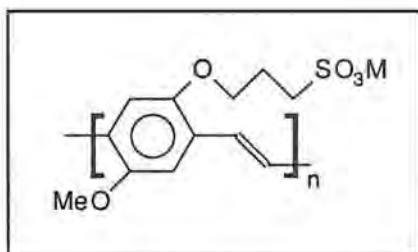
Naast de alkoxy-gesubstitueerde PPV-derivaten zijn er ook nog andere gesubstitueerde derivaten gesynthetiseerd via de Wessling-route. Met deze substituties wordt getracht de verwerkbaarheid, de elektrische en/of de optische eigenschappen te variëren.

De verhoogde oplosbaarheid van het geconjugiseerd systeem wordt verkregen door ofwel lange asymmetrische alkoxystaarten of door een zijketen met lading op de ring in te voeren. Een voorbeeld van het eerste derivaat is poly[(methoxy-2-ethyl-hexyloxy) fenyleen vinyleen] (MEH-PPV)⁴⁴. Dit polymeer is oplosbaar in organische solventen in zijn geconjugeerde vorm.



De mechanische en elektrische eigenschappen van dit polymeer zijn minder goed in vergelijking met die van het niet-gesubstitueerd PPV⁴⁵. De optische eigenschappen van MEH-PPV zijn verschillend van deze van PPV. Het emissiemaximum van MEH-PPV ligt bij 591 nm⁴⁶ en het zendt geel-oranje licht uit wanneer het polymeer gebruikt wordt in een 'light-emitting diode' (LED). Het emissiemaximum van PPV daarentegen ligt bij 551 nm en een LED met PPV straalt geel-groen licht uit.

Door een alkylsulfonaat groep op de ring in te voeren verkrijgt men een wateroplosbaar polymeer dat zelf-doperend is. Een voorbeeld hiervan is poly(5-methoxy-2-(3-sulfopropoxy)-1,4-fenyleen vinyleen).



Een andere reeks PPV-derivaten zijn deze met een halogenide gesubstitueerd op de ring⁴⁷. Substitutie van electron-gevende en electron-zuigende groepen heeft een duidelijke invloed op de elektronische eigenschappen van het polymeer. Voor een poly[(2-bromo-5-methoxy)fenyleen vinylen] wordt een bathochrome shift waargenomen van de maximale absorptiepositie in vergelijking met PPV⁴⁸. Ook de geleidbaarheid is hoger dan die van PPV, maar lager dan deze van PDMPV. Dit kan toegewezen worden aan de verschillende substituenten, een electron-gevende methoxygroep en een electron-zuigend broomatoom. In tegenstelling tot het PDMPV is hier maar één electronengever die de geleidbaarheid kan verhogen.

1.6.Toepassingen.

Gedurende de laatste jaren zijn er verschillende elektronische componenten ontwikkeld, gebaseerd op geleidende polymeren.

Het voornaamste toepassingsgebied van de geleidende polymeren vindt men in de ontwikkeling van vaste-toestand herlaadbare polymeer batterijen⁴⁹. Deze batterijen hebben een aantal voordelen op de conventionele batterijen zoals: hogere celspanningen, lichtere batterijen als gevolg van lichtere materialen, langere levensduur, gemakkelijke vormgeving enz..

Het feit dat de geleidbaarheid van het geconjugeerd polymeer kan gecontroleerd worden door variatie van de dopantconcentratie, heeft geleid tot de ontwikkeling van andere toepassingen. Deze eigenschap van de geleidende polymeren wordt gebruikt in diodes van het Skottky-barriere type⁵⁰ en in field effect transistoren⁵¹.

Geleidende polymeren worden ook gebruikt als anti-electrostatisch materiaal aangezien zij zeer snel electriciteit kunnen afvoeren⁵².

Ook de vanuit bepaald standpunt nadelige eigenschappen van de geleidende polymeren worden gebruikt in toepassingen. In de chemische sensor-technologie wordt gebruik gemaakt van de lage stabiliteit van het gedopeerd polymeer⁵³. Deze indicatoren zijn gebaseerd op de verandering van de elektrische geleidbaarheid van het polymeer als gevolg van de degradatie door het milieu. Deze eigenschap heeft geleid tot de ontwikkeling van zeer kleine indicatortoestelletjes om vochtigheid, straling, chemische stoffen, enz. te detecteren⁵³.

De hierboven vermelde toepassingen zijn allemaal gebaseerd op één eigenschap van het polymeer, nl. de verandering in de geleidbaarheid.

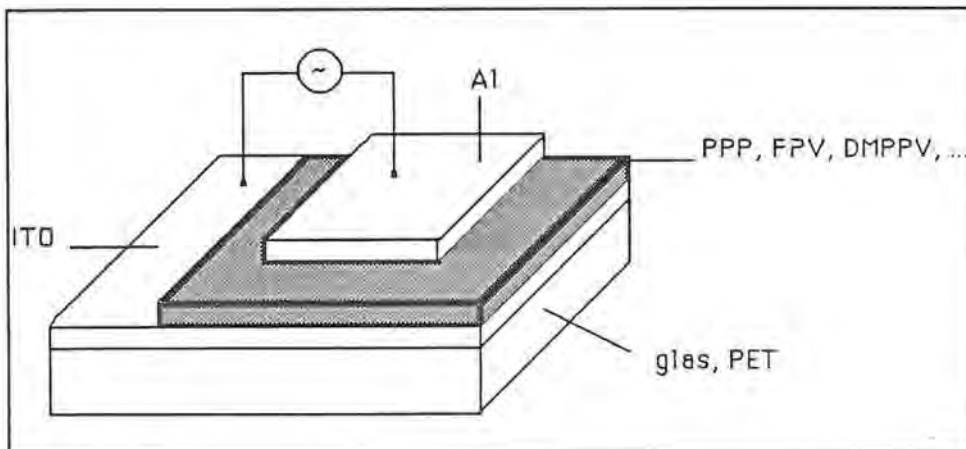
Maar ook andere eigenschappen van het geleidend materiaal worden aangewend in toepassingen. Eén van die eigenschappen is de verandering in dimensies van het staal in functie van de electrochemische dopering⁵⁴. Hierdoor wordt elektrische energie omgezet in mechanische energie. Dit resulteert in de ontwikkeling van microknijpers, microkranen enz.

Een andere eigenschap waar men gebruik van maakt is de verandering in de optische eigenschappen van het polymeer. In eerste instantie kan de niet-lineaire optische respons van een polymeerketen ten opzichte van spanning nuttig zijn voor electro-optische modulatie toepassingen⁵⁵. Afhankelijk van het gekozen materiaal kan ofwel de gedopeerde of de niet-gedopeerde toestand kleurloos of sterk gekleurd zijn. Het is mogelijk om op deze wijze electrochrome displays te maken. Displays op basis van geleidende polymeren hebben het voordeel dat de beeldvorming in afwezigheid van een veld stabiel is dan voor vloeibare kristallen en dat er slechts zeer dunne filmcoatings nodig zijn om een sterk contrast te verkrijgen. Op basis van dit principe zijn er spiegels en vensters gemaakt met een geleidende polymeer coating zodat vb. de intensiteit van inkomend zonlicht kan geregeld worden⁵⁶.

Een tweede domein waarin geleidende polymeren belangrijk zijn voor electro-optische toepassingen, is dat van electro-luminiscentie, i.e. geleidende polymeren als emissielag in lichtgevende diodes⁵⁷. Deze electro-luminiscentie van geleidende polymeren is pas zeer recent ontdekt en kan leiden tot de ontwikkeling van grote lichtuitzendende panelen en displays bij lage spanningen. Tot nu toe heeft men getracht deze grote displays te maken vanuit gesublimeerde lagen met verschillende organische kleurstoffen⁵⁸. Deze moleculaire materialen hebben goede eigenschappen, maar als gevolg van de herkristallisatie-effecten is het materiaal niet stabiel. Dit probleem kan

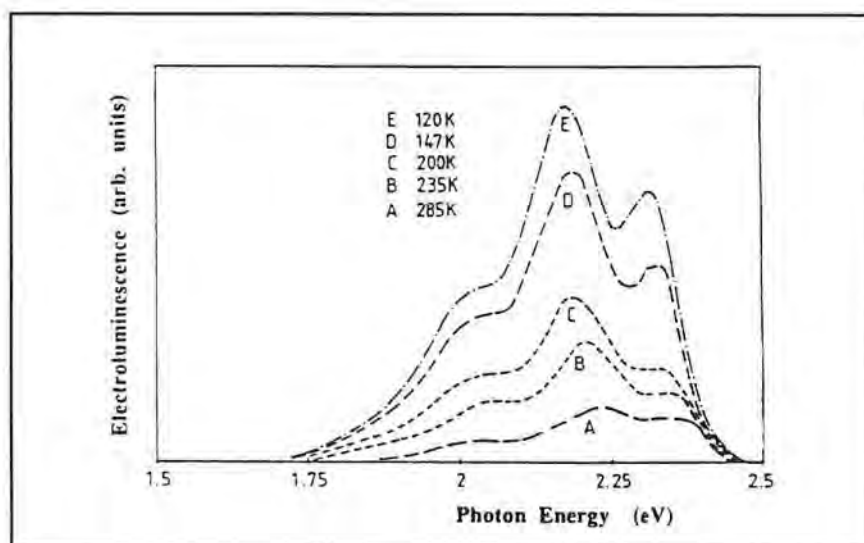
vermeden worden door de gesublimeerde moleculaire filmen te vervangen door geconjugeerde polymeerlagen. De polymeren die hiervoor gebruikt kunnen worden, hebben grotere bandbreedtes en moeten in zeer zuivere vorm gesynthetiseerd kunnen worden zodat het niet-radiatief verval van de aangeslagen toestanden gecontroleerd kan worden⁵⁷. Een polymeer dat aan deze eigenschappen voldoet is poly(fenyleen vinyleen) en zijn derivaten^{59,60,61}. PPV sandwich structuren, met de polymeerlaag vanboven en vanonderen in contact met een electron- en hole- injecterende electrode, zijn ontwikkeld met verschillende contactmaterialen (figuur I.7.)

Figuur I.7.: Voorstelling van een 'light emitting diode'.



Zij stralen geel-groen licht uit met een karakteristiek spectrum van radiatief verval van een singlet polaron excitatie als gevolg van een recombinatie van een electron en een hole. Figuur I.8. toont de electro-luminiscentie intensiteit voor een 'device' bij verschillende temperaturen⁵⁷.

Figuur I.8: De electroluminiscentie intensiteit van een 'device' bij verschillende temperaturen.



De enorme toepassingsmogelijkheden van geleidende polymeren beginnen nu pas gecommercialiseerd te worden. De geleidende polymeren zullen niet in staat zijn de anorganische half-geleiders totaal te vervangen. Zij moeten eerder beschouwd worden als materialen die gebruikt kunnen worden in nieuwe gespecialiseerde elektronische en fotonische toepassingen.

Referenties.

1. Chiang C., Fincher R., Park Y., Heeger J., Shirakawa M., Louis E., Gau S., MacDiarmid A.; Phys. Rev. Lett.; 39; (1977); 1098.
2. Bredas J., Street G.; Acc. Chem. Res.; 18; (1985); 309.
3. Etemad S., Heeger A.J., MacDiarmid A.G.; Annu. Rev. Phys. Chem.; 33; (1982); 443.
4. Hoffman R.; Angew. Chem. Int. Ed. Engl.; 26; (1987); 846.
5. Patil A.O., Heeger A.J., Wudl F.; Chem. Rev.; 88; (1988); 183.
6. Roth s., Bleier H., Pukacki W.; Faraday Discuss. Chem. Soc.; 88; (1989); 223.
7. Braunsteiner E.E., Mark H.F.; J. Polym. Sci. Macromol. Rev.; 9; (1975); 83.
8. Tourillon G., Garnier F.; J. Electroanal. Chem.; 135; (1982); 173.
9. Street G.B., Clarke T.C., Krounbi M., Kanazawa K.K., Lee V., Pfluger P., Scott J.C., Weiser G.; Mol. Cryst., Liq. Cryst.; 83; (1982); 253.
10. Bredas J.L., Beljonne D., Shuai Z., Toussaint J.M.; Synth. Met.; 41-43; (1991); 3743.
11. Thakur M.; Macromolecules; 21; (1988); 661.
12. McDonald R.M., Campbell T.W.; J.A.C.S.; 82; (1960); 4669.
13. Wnek G.E., Chien J.C.W., Karasz F.E., Lillya C.P.; Polymer; 20; (1979); 1441.
14. Kanbe M., Okawara M.; J. polym. Sci., A.1; 6; (1968); 1058.
15. Smith G.H.; US. Pat.; 3,110,687; (1963).
16. Hoeg D.F., Lusk D.I., Goldberg E.P.; J. polym. Sci., B.; 2; (1964); 697.
17. Hirooka M., Murase I., Ohnishi T., Noguchi T.; Frontiers of Macromolecular Science; Blackwell Scientific Publications; London; (1989); 425.
18. Wessling R.A., Zimmerman R.G.; United State Patent; 3,401,152.
19. Lathi P.M., Modarelli D.A., Denton F.R., Lenz R.W., Karasz F.E.; J.A.C.S.; 110; (1988); 7258.
20. Garay R., Lenz R.W.; Makromol. Chem., Suppl; 15; (1989); 1.
21. Wessling R.A.; J. Polym. Sci., Polym. Symp.; 72; (1985); 55.
22. Hsieh B.R.; Polym. prepr., ACS., Div. Polym. Chem.; 32; (1991); 169.
23. Denton F.R., Lathi P.M., Karasz F.E.; J. Polym. Sci., A, Polym. Chem.; 30; (1992); 2223.
24. Garay R.O., Lenz R.W.; J. Polym. Sci., A, Polym. Chem.; 30; (1992); 977.
25. Montaudo G., Vitalini D., Lenz R.W.; Polymer; 28; (1987); 837.
26. Lenz R.W., Han C.-C., Stenger-smith J., Karasz F.E.; J. Polym. Sci., A, Polym. Chem.; 26; (1988); 3241.

27. Burn P.L., Bradley D.D.C., Brown A.R., Friend R.H., Halliday D.A., Holmes A.B., Kraft A., Martens J.H.F.; Electronic properties of polymers; Springer Series in Solid State Sciences; 107; (1992); 293.
28. Martens J.F.H., Halliday D.A., Marseglia E.A., Bradley D.D.C., Friend R.H.; submitted.
29. Burn P.L., Bradley D.D.C., Brown A.R., Friend R.H., Holmes A.B.; Synth. Met.; 41-43; (1991); 261.
30. Gagnon D.R., Capistran J.D., Karasz F.E., Lenz R.W., Antoun S.; Polymer; 28; (1987); 567.
31. Murase I., Ohnishi T., Noguchi T., Hirooka M.; Polym. Comm.; 25; (1984); 327.
32. Machado J.M., Karasz F.E.; New Polym. Mater.; 1; (1989); 189.
33. Machado J.M., Masse M.A., Karasz F.E., Burnett J.M., Kovar R.F., Druy M.A.; Britt. Polym. J.; 22; (1990); 58
34. Machado J.M., Karasz F.E.; Polym. Prepr; 30; (1989); 154.
35. Machado J.M., Masse M.A., Karasz F.E.; Polymer; 30; (1989); 1992.
36. Askari S.H., Rughooputh S.D., Wudl F., Heeger A.J.; Proc. ACS, Div. Polym. Sci. Eng.; 59; (1988); 1068.
37. Murase I., Ohnishi T., Noguchi T., Hirooka M.; Polym. Comm.; 26; (1985), 362.
38. Antoun S., Gagnon D.R., Karasz F.E., Lenz R.W.; Polym. Bull.; 15; (1986); 181.
39. Momii T., Tokito S., Tsutsui T., Saito S.; Chem. Lett.; (1988); 1201.
40. Tokito S., Smith P., Heeger A.J.; Polym.; 32; (1991); 464.
41. Han C.-C., Elsenbaumer R. L.; Synth. Met.; 41-43; (1991); 464.
42. Han C.-C., Elsenbaumer R.L.; Mol. Cryst., Liq. Cryst.; 189; (1990); 183.
43. Han C.-C., Elsenbaumer R.L.; Electronic material and processes; 3; (1989); 419.
44. Wudl F., Allemand P.M., Srdanov G., Ni Z., McBranch D.; ACS. Symp. Ser.; 455; (1991); 683.
45. Motamedi F., Ihn P.M., Ni Z., Srdanov G., Wudl F., Smith P.; Polymer; 33; (1992); 1102.
46. Braun D., Heeger A.J.; Appl. Phys. Lett.; 58; (1991); 1982.
47. McCoy R.K., Karasz F.E., Sarker A., Lahti P.M.; Chem. Mater.; 3; (1991); 941.
48. Jin J.-I., Kim J.-C., Shim H.-K.; Macromolecules; 25; (1992); 5519.
49. MacDiarmid A.G., Kaner R.B.; Handbook of conducting polymers; Skotheim ed.; 1; (1986); 690.

50. Glenis S., Frank A.J.; Synth. Met.; 28; (1989); C681.
51. Koezuka H., Tsumura A.; Synth. Met.; 28; (1989); C753.
52. Duke C.B., Gibson H.W.; Encyclopedia of Chemical Technology; Wiley, NY; 18; (1982); 755.
53. Baughman R.H.; Makromol. Chem., Macromol. Symp.; 51; (1991); 193.
54. Baughman R.H., Shacklette L.W., Elsenbaumer R.H., Plichta E., Becht C.;
Conjugated Polymeric Materials , Opportunities in Electronics, Opto-electronics
and Molecular Electronics; eds. J.L. Bredas, R.R. Chance; Netherlands, Kluwen;
(1990); 559.
55. Burroughes J.H., Jones C.A., Friend R.H.; Nature; 355; (1988); 137.
56. Wolf J.F., Miller G.G., Shacklette L.W., Elsenbaumer R.L., Baughman R.H.; United
State Patent; 4,893,908.
57. Burroughes J.H., Bradley D.D.C., Brown A.R., Marks R.H., Mackay K., Friend
R.H., Burns P.L., Holmes A.B.; Nature; 347; (1990); 539.
58. Adachi C., Tsutsui T., Saito S.; Appl. Phys. Lett.; 55; (1989); 1489.
59. Brown D., Heeger A.J.; Appl Phys. Lett.; 58; (1991); 1982.
60. Burn P.L., Holmes A.B., Kraft A., Bradley D.D.C., Brown A.R., Friend
R.H.; J. Chem. Soc., Chem. Comm.; (1002); 32.
61. Burn P.L., Holmes A.B., Kraft A., Bradley D.D.C., Brown A.R., Friend
R.H., Gymer R.W.; Nature; 356; (1992); 47.

Hoofdstuk II.

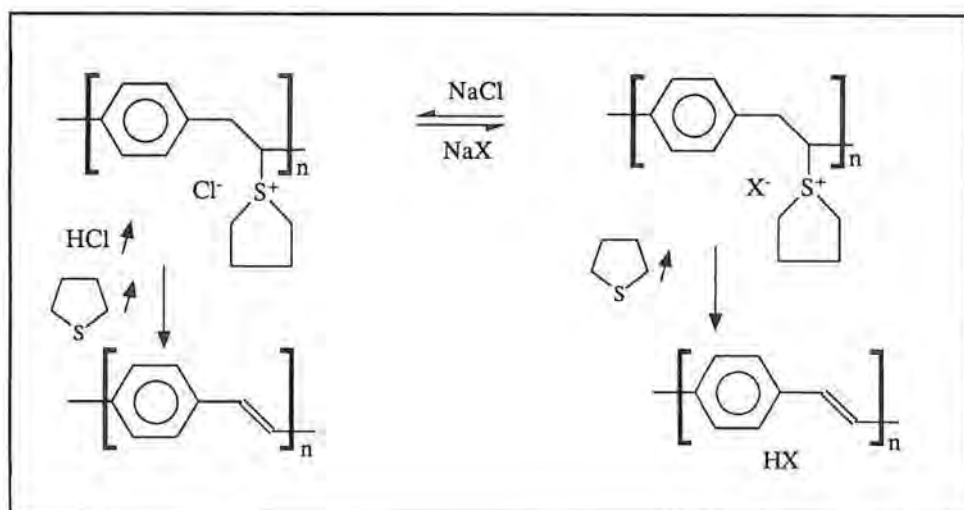
DOEL EN OPBOUW VAN HET ONDERZOEK.

Uit het voorgaande blijkt dat poly(fenyleen vinyleen) en poly(dimethoxy fenyleen vinyleen) goed bestudeerde systemen zijn. Er zijn methoden ontwikkeld waardoor het toch mogelijk is om het polymeer in een gewenste vorm te verkrijgen, nl door het synthetiseren van een precursorpolymeer dat nadien in het geconjugeerd systeem kan omgezet worden.

Door de inherente aard van het precursorpolymeer, nl. een polyelectrolyet, staat voor ieder positief geladen sulfoniumgroep eveneens een negatief geladen tegenion. Mogelijkerwijs kan het tegenion als drager gebruikt worden om nieuwe eigenschappen te introduceren in het polyelectrolyet en/of het geconjugeerde polymeer. Dit houdt in dat het mogelijk moet zijn om op het niveau van het initiële precursorpolymeer de chloorionen te vervangen door andere eventueel meer complexe anionen.

Wij stellen ons tot doel in het kader van deze polymerisatiemethodiek, de randvoorwaarden vast te leggen voor een dergelijk procédé. We zullen trachten na te gaan welke de invloed van het tegenion is op het precursorpolymeer en op de geconjugeerde systemen. Ook de eliminatiereactie van het precursorpolymeer met de verschillende tegenionen tot het geconjugeerd systeem zal onderzocht worden (Schema II.1.). We zullen zowel anorganische als organische tegenionen trachten in te voeren. Het effect van de tegenionen op het oplossingsgedrag van het precursorpolymeer willen we ook nagaan. Opdat het tegenion een effect kan hebben op de eigenschappen van het geconjugeerd systeem, mag het tegenion niet vervluchtigen tijdens eliminatie. Daarom is het noodzakelijk dat we nagaan of het tegenion in de matrix aanwezig is voor en na eliminatie. Ook de eliminatiereactie zelf zal onderzocht worden, aangezien een ander verloop van de reactie effect zou kunnen hebben op de uiteindelijk geconjugeerde film. Indien blijkt dat het tegenion in de polymaermatrix blijft na eliminatie, zullen we trachten hun invloed op de eigenschappen van de geconjugeerde systemen na te gaan. We zullen voornamelijk de optische en elektrische eigenschappen onderzoeken.

Figuur II.1.; Ionuitwisselingsreactie en de eliminatiereactie.



In de volgende paragraaf volgt een beknopt overzicht van ieder hoofdstuk, waarin telkens een onderdeel van het onderzoek beschreven wordt.

In hoofdstuk III worden de eigenschappen van het precursorpolymeer beschreven in aanwezigheid van een overmaat aan zout. Voornamelijk het oplossingsgedrag van het polyelectrolyet komt hierin aan bod, nl. de neerslag- en gelvorming.

Hoofdstuk IV gaat dieper in op de wijze waarop de tegenionen ingevoerd worden, op de oplossing of op de film. Hierin tonen we ook aan dat het Cl^- -ion kan vervangen worden door een ander tegenion. Als tegenionen worden vier anorganische en drie organische ionen gebruikt.

De eliminatiereactie tot het geconjugeerd systeem wordt uitgewerkt in hoofdstuk V. Voor alle tegenionen is met behulp van thermische gravimetrie en massaspectroscopie nagegaan bij welke temperatuur de leavinggroep elimineert. In dit hoofdstuk wordt voor sommige tegenionen ook aangetoond dat de anionen in de polymeermatrix blijven. Dit gebeurt met massaspectroscopie en vaste stof-NMR voor de organische tegenionen.

In hoofdstuk VI wordt het effect van de tegenionen op de geconjugeerde systemen besproken. Er wordt nagegaan of de elektronische eigenschappen van het polymeer veranderen wanneer tegenionen in de matrix gevangen zitten. Dit gebeurt met behulp

van UV-VIS spectroscopie, cyclische voltametrie, geleidbaarheidsmetingen en CP-MAS vaste stof NMR.

De synthese en karakterisatie van monomeren en polymeren worden beschreven in hoofdstuk VII. Hierin wordt vermeld aan welke voorwaarden moet voldaan worden om de polymerisatie op grotere schaal te kunnen uitvoeren. Ook wordt er een zuiveringsmethode beschreven die ons toelaat om grotere polymeerbatches relatief snel te zuiveren. De monomeren en de polymeren zijn gekarakteriseerd met IR-spectroscopie, massaspectrometrie, ^1H -NMR en ^{13}C NMR in de vloeistof fase en ^{13}C -NMR in vaste toestand.

Hoofdstuk III.

OPLOSSINGSGEDRAG VAN HET POLYELECTROLIET.

III.1. Inleiding	36
III.2. Polyelectrolyet	37
III.3. Neerslagvorming	38
III.4. Gelvorming	49
III.5. Besluit	52
Referenties	54

III.1. INLEIDING.

Het precursorpolymeër van PPV is een polyelectroliet en vertoont een ander oplossingsgedrag wanneer er al dan niet zouten aan de oplossing worden toegevoegd. Over de invloed van de aard van het tegenion op het oplossingsgedrag van het precursorpolymeër van PPV, is nog zeer weinig gekend. Soms wordt de vervanging van het tegenion vermeld, maar dit is zeer sporadisch. Zo is er vermeld dat vervangen van chloor door BF_4^- of p-tolueensulfonaat² het polyelectroliet onoplosbaar maakt in water en oplosbaar in organische solventen.

Patil et al^{3,4} hebben I^- , PF_6^- , BF_4^- , AsF_6^- ingevoerd door de polyelectroliet-oplossing te mengen met een oplossing van het Na-zout van het polymeër. Zij beweren dat op deze manier de Cl^- -ionen vervangen worden door het nieuwe anion. Zij maken er aanspraak op dat na verwarmen van de polyelectroliet- AsF_6^- film, een zwarte film bekomen wordt met een verhoogde geleidbaarheid. Bij verwarmen treedt alleen verlies aan tetrahydrothiofeen en HF op, het AsF_5 blijft achter in de PPV-matrix en zou optreden als dopant. Op het precursorpolymeër van PDMPV zijn dezelfde tegenionen ingevoerd⁵. Er wordt beweerd dat na verwarmen van de polyelectroliet- SbF_6^- filmen in aanwezigheid van een kleine hoeveelheid zuur, een zwarte film verkregen wordt, die een hogere geleidbaarheid vertoont dan het natief polymeër. Er wordt ook aanspraak gemaakt op de synthese van poly(dibutoxy fenyleen vinyleen) met BF_4^- , PF_6^- , SbF_6^- , RSO_3^- , halogenen enz. als tegenion. De beste resultaten zouden bekomen worden wanneer het tegenion een geconjugeerd base is van een protisch zuur met een lage dampspanning en een hoge decompositie-temperatuur. Indien aan deze voorwaarden voldaan is, zou men na eliminatie een geleidend polymeër verkrijgen.

III.2. Polyelectrolyeten.

Uit de literatuur is geweten dat polyelectrolyet oplossingen zich verschillend gedragen, naargelang er wel of geen toegevoegde electrolyet-ionen in de oplossing aanwezig zijn⁸⁻¹². Voor oplossingen zonder toegevoegde ionen zullen de lange-afstand coulombische krachten tussen de naast elkaar liggende ladingen de ketens stijver maken en de conformatie van het polyion zal dus gestrekter worden. Anderzijds zal een overmaat tegenionen in de oplossing deze ladingen van elkaar afschermen. Deze effecten uiten zich in een graduele verandering van de oplossings-eigenschappen als functie van de tegenion-concentratie¹¹.

Ook de aard van het tegenion speelt een rol in het oplossingsgedrag van een polyion^{8,9,12,13}. Dit oplossingsgedrag is gewoonlijk bepaald door de interacties van het polyelectrolyet met het tegenion. Twee verschillende tegenion-interacties zijn voorgesteld, nl. de "site-binding" en de "atmosferische binding"¹⁴. Voor "site-binding" is het bindingsproces enkel een gevolg van een coulombische interactie tussen een tegenion en een specifieke site van het polyion. Bij "atmosferische binding" wordt het tegenion aangetrokken door het groot electrostatisch veld dat het polymeer omgeeft.

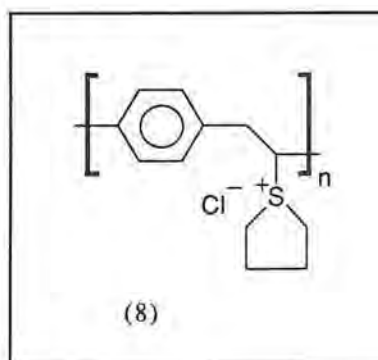
Het precursorpolymeer van PPV, poly(p-xylylideentetrahydrothiofenium chloride), is ook een polyelectrolyet. In de literatuur is echter weinig aandacht besteed aan de eigenschappen van dit polyelectrolyet. Mattoussi et al hebben een studie gepubliceerd over het gedrag van dit precursorpolymeer in methanol¹⁵ en in water¹⁶ met behulp van 'quasiëlastic light scattering' (QELS). Deze techniek is gebruikt om zout-vrije oplossingen en oplossingen met een toegevoegde hoeveelheid NaCl te onderzoeken. Voor zout-vrije oplossingen blijkt dat de repulsieve electrostatische interacties tussen de naburige ladingen, de keten in een gestrekte conformatie dwingt. Wanneer zout-oplossing wordt toegevoegd, worden er aggregaten in de oplossing waargenomen. Dit kan verklaard worden, doordat de coulombische krachten op de keten van elkaar afschermd worden door de overmaat aan tegenionen. Hierdoor kan de keten zich oprollen en zich met andere macromoleculen verstrengelen in een aggregaat. Met behulp van "small angle" licht scattering heeft men de makromoleculaire grootte, de secundaire virale coëfficiënt en het moleculair gewicht van het precursorpolymeer in verdunde oplossing en in aanwezigheid van een middelmatige tot grote overmaat aan tegenionen gemeten¹⁷. Hieruit blijkt dat de grootte van het polyion met 50% stijgt indien de ionische sterkte van de oplossing met 1 grootte-orde daalt. Ook de secundaire virale coëfficiënt stijgt met één grootte-orde indien de tegenion-

concentratie met 1 grootte-orde daalt. Dit wijst erop dat de ketens continu overgaan van een uitgestrekte conformationele toestand naar een meer kompakte vorm, wanneer de screening effecten veroorzaakt door de overmaat aan tegenionen, belangrijker worden.

III.3. Neerslagvorming.

We weten dat de aard van het tegenion een invloed heeft op het oplossingsgedrag van polyelectrolyeten. Wij zijn de mening toegedaan dat alvorens tegenionen in te voeren, ten einde de eigenschappen van de geconjugeerde polymeren te wijzigen, het essentieel is het effect van de verschillende tegenionen op het oplossingsgedrag grondig en systematisch te onderzoeken. Hiertoe hebben we verschillende tegenionen ingevoerd op poly-(xylyleen tetrahydrothiofenium chloride) (fig. III.1.).

Figuur III.1.: poly-(xylyleen tetrahydrothiofenium chloride)



In tabel III.1. wordt aangegeven hoe het polyelectrolyet zich gedraagt, wanneer 50 ml van de zoutoplossing wordt toegevoegd aan 10 ml polyelectrolyetoplossing.

In deze tabel is ook de $\Delta S^{\circ}_{i\text{ str}}$ -waarde voor deze anionen gegeven. Deze $\Delta S^{\circ}_{i\text{ str}}$ is een waarde voor het structureel effect van de ionen op water verder dan de eerste hydratatelaag van deze ionen. De waarde is afgeleid van de entropie van hydratatie,

$\Delta S^{\circ}_{i \text{ hydr}}$ ¹⁸. De hydratatie-entropie bevat echter nog bijdragen van niet-structurele bronnen, zoals electrostatistische interacties, de onbeweeglijkheid van watermoleculen en gehinderde rotaties in polyatomaire ionen. De electrostatistische interacties worden veroorzaakt doordat de rest van het elektrisch veld van het ion, na afscherming door de eerste hydratatielaag, nog steeds een invloed uitoefent op de watermoleculen rond het ion. Dit veld tracht het water te oriënteren door dipool-ion interacties. Ook de watermoleculen van de eerste coördinatielaag oefenen een oriënterend effect uit op de andere watermoleculen. Bovendien zitten de watermoleculen van de eerste coördinatielaag vast, waardoor de hydratatie-entropie zal dalen. Een ander effect dat de hydratatie-entropie kan verlagen, wordt veroorzaakt doordat de eerste hydratatielaag vrije rotaties in polyatomaire ionen bemoeilijkt. Wanneer voor deze drie bijdragen gecorrigeerd wordt, bekomt men de entropieverandering veroorzaakt door de effecten van de ionen op de structuur van water.

Zoals men uit de tabel kan afleiden, worden voor sommige ionen negatieve waarden bekomen en voor andere positieve waarden. De ionen met negatieve waarden worden ook waterstructuur-vormende ionen genoemd. Wanneer deze ionen aan een polyelectrolyetoplossing worden toegevoegd, worden de polymeer-solvent interacties bevoordeligd, waardoor het polymeer in oplossing blijft. De ionen met een positieve $\Delta S^{\circ}_{i \text{ str}}$ -waarde, noemt men waterstructuur-brekende ionen. Deze zullen de polymeer-solvent interacties benadelen en het polyelectrolyet slaat neer⁸.

Tabel III.1.: Effecten van de verschillende anionen op de polyelectrolietoplossing.

Zout	$\Delta S^{\circ}_{i \text{ str}}$ (JK ⁻¹ mol ⁻¹)	Invloed
NaH ₂ PO ₄	- 83	geen neerslag*
Na ₂ SO ₄	- 69	geen neerslag*
CH ₃ COONa	- 62	geen neerslag*
NaF	- 50	geen neerslag*
NaIO ₃	- 47	geen neerslag*
NaHSO ₄	- 44	geen neerslag*
NaHCO ₃	- 36	geen neerslag*
NaBrO ₃	2	geen neerslag*
NaNO ₂	8	neerslag, maar lost op**
NaCl	12	neerslag, maar lost op**
NaClO ₃	18	neerslag, maar lost op**
NaNO ₃	21	neerslag, maar lost op**
NaBr	29	neerslag
NaBF ₄	32	neerslag
NaI	51	neerslag
* Geen neerslag nadat 50 ml zoutoplossing (1M) werd toegevoegd aan 10 ml polyelectrolietoplossing. ** De neerslag lost terug op tijdens dialyse.		

Uit tabel III.1. blijkt dat er een duidelijke overeenkomst bestaat tussen onze experimentele waarnemingen en het oplossingsgedrag, dat men op basis van de $\Delta S^{\circ}_{i \text{ str}}$ -waarden kan verwachten. Voor kleine $\Delta S^{\circ}_{i \text{ str}}$ -waarden blijft het polyelectroliet in oplossing en voor hogere $\Delta S^{\circ}_{i \text{ str}}$ -waarden slaat het polyelectroliet neer.

De overeenkomst tussen de $\Delta S^0_{i \text{ str}}$ -waarden en de eigenschappen van het polyelectrolyet kunnen verder onderzocht worden door de kritische zoutconcentratie (CSC) te bepalen voor anionen waarbij het polyelectrolyet neerslaat. Deze CSC is de effectieve concentratie aan anionen bij het vlokpunt.

De kritische zoutconcentratie wordt bepaald door de polyelectrolyetoplossing te titreren met een gekende zoutconcentratie. De anionconcentratie in de oplossing bij het vlokpunt kan berekend worden. Men moet rekening houden met de verdunning die optreedt wanneer het zout bij de polyelectrolyetoplossing wordt gevoegd, zodat de CSC als volgt berekend wordt:

$$\text{CSC} = \frac{\text{Volume zoutoplossing}}{\text{Volume initieel} + \text{Volume zoutoplossing}} \times \text{Concentratie zoutoplossing}$$

Om de kritische zoutconcentratie van de verschillende tegenionen onderling te kunnen vergelijken, moet het vlokpunt nauwkeurig en vooral reproduceerbaar kunnen bepaald worden. Daarom hebben we gebruik gemaakt van een spectrofotometer. Op deze manier is het mogelijk om de transmissie van de polyelectrolyet oplossing te volgen. De transmissie is gemeten bij 750 nm omdat uit het UV-spectrum is gebleken dat tussen 700 en 800 nm het polyelectrolyet niet absorbeert en in dit domein is de transmissie volledig. Als referentie is de polyelectrolyetoplossing zonder toegevoegd zout gebruikt. De transmissie van het precursorpolymeer is gelijk gesteld aan 100%.

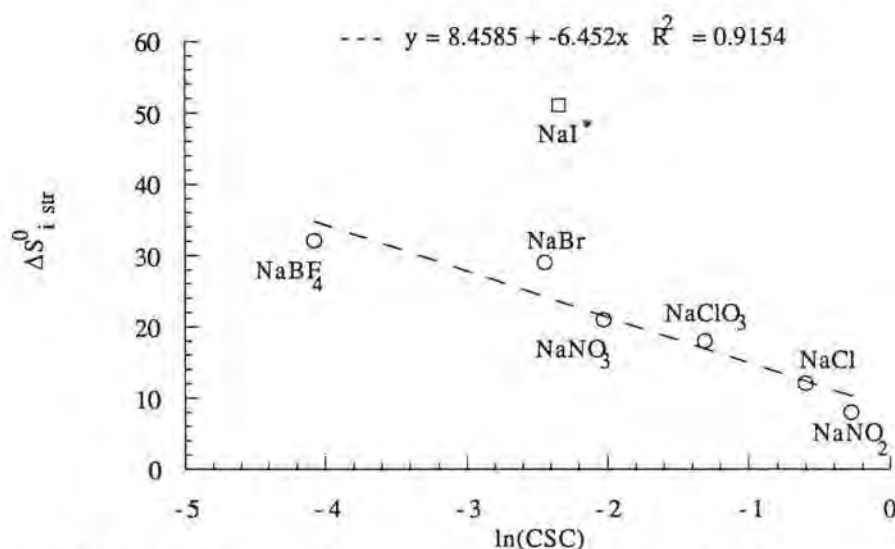
Wanneer we het procent transmissie en de waarneming met het oog vergelijken, blijkt dat voor een transmissie van 95% het vlokpunt bereikt is. Bijgevolg hebben we de kritische zoutconcentratie bepaald bij 95% transmissie van de polyelectrolyet oplossing. Allereerst is de polyelectrolyetoplossing getitreerd met verschillende concentraties van elk tegenion. Alle titraties zijn drie maal uitgevoerd om de reproduceerbaarheid na te gaan. De procentuele fout op de drie titraties voor een gekende concentratie van het tegenion, is steeds kleiner dan 5%. De kritische zoutconcentratie voor alle tegenionen zijn gegeven in tabel III.2. In deze tabel zijn ook de $\Delta S^0_{i \text{ str}}$ -waarden gegeven voor elk tegenion. In figuur III.2. is het natuurlijk logaritme van de kritische zoutconcentratie

voor een bepaald ion uitgezet tegen de $\Delta S^0_{i \text{ str}}$ -waarde van dat ion. Hieruit blijkt dat de overeenkomst tussen de experimentele CSC-waarden en de $\Delta S^0_{i \text{ str}}$ -waarden vrij goed is.

Tabel III.2.: CSC (M) en $\Delta S^0_{i \text{ str}}$ -waarden ($\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$) voor verschillende tegenionen.

zout	$\Delta S^0_{i \text{ str}}$	zoutconc./M	# ml	CSC/M	gemidd. CSC/M	proc. fout/%
NaNO_2	8	1.30	14.2	0.764	0.757	1.31
		1.20	17.9	0.770		
		1.10	20.5	0.739		
		1.00	30.9	0.755		
NaClO_3	18	1.00	3.7	0.272	0.269	0.84
		0.90	4.2	0.266		
		0.80	5.0	0.268		
NaNClO_3	21	0.50	3.8	0.136	0.132	1.59
		0.40	4.9	0.131		
		0.30	7.7	0.130		
		0.20	19.4	0.132		
NaBr	29	0.50	2.2	0.092	0.087	5.52
		0.40	2.9	0.088		
		0.30	4.2	0.088		
		0.20	5.8	0.074		
NaBF_4	32	0.10	1.9	0.016	0.017	4.00
		0.09	2.2	0.016		
		0.08	2.9	0.018		
NaI	51	0.05	2.4	0.010	0.096	2.11
		0.04	3.1	0.009		
		0.03	4.9	0.010		

Figuur III.2.: $\ln(\text{CSC})$ van de anionen in functie van de $\Delta S_{i \text{ str}}^0$ -waarden ($\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$).



* De CSC- en $\Delta S_{i \text{ str}}^0$ -waarden van NaI zijn niet gebruikt in de correlatie berekening.

Voor de tegenionen waarmee het polyelectrolyet niet neerslaat, weten we dat de kritische zoutconcentratie groter moet zijn dan 0.833 M, aangezien er nog geen neerslag ontstaat nadat 50 ml zoutoplossing (1 M) is toegevoegd aan 10 ml polyelectrolyetoplossing. De exacte kritische zoutconcentratie van deze tegenionen is moeilijk te bepalen, omdat de concentratie waarmee getitreerd moet worden te groot is.

Naast de invloed van de anionen op het oplossingsgedrag van het precursorpolymeer, hebben we ook het effect van een aantal kationen onderzocht. De kritische zoutconcentratie van de verschillende kationen samen met hun $\Delta S_{i \text{ str}}^0$ -waarde, is weergegeven in tabel III.3.

Tabel III.3.: CSC (M)- en $\Delta S^0_{i \text{ str}}$ -waarden ($\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$) voor verschillende kationen.

	ΔS	Cl^-	NO_3^-	Br^-	ClO_4^-
ΔS		12	21	29	38
K^+	20	0.574 ± 0.017	0.1012 ± 0.0016	0.0708 ± 0.0012	0.0100 ± 0.0006
NH_4^+	5	0.564 ± 0.005	0.131 ± 0.003	0.0745 ± 0.002	
Na^+	- 16	0.549 ± 0.011	0.113 ± 0.003	0.0720 ± 0.0015	0.0121 ± 0.0004
Li^+	- 96	0.581 ± 0.011	0.116 ± 0.005	0.0737 ± 0.0011	0.0128 ± 0.0004
Mg^{2+}		0.507 ± 0.001	0.0718 ± 0.0008	0.0372 ± 0.0003	0.0117 ± 0.0006
Ca^{2+}	- 108	0.466 ± 0.006	0.0783 ± 0.0032	0.0326 ± 0.0001	

Hieruit blijkt dat de kationen de kritische zoutconcentratie niet beïnvloeden. De variatie op de CSC-waarden valt binnen de fout op de meting, nl 5%. Er is wel een significante daling in de kritische zoutconcentratie waar te nemen indien men werkt met twee-waardige kationen. Deze daling is echter niet te wijten aan de kationen, maar aan de hoeveelheid anionen in de oplossing. Wanneer er 1 mol van het twee-waardig kation aan de oplossing toegevoegd is, zijn er twee mol van de anionen aanwezig. En aangezien zij de voornaamste factor zijn die de kritische zoutconcentratie bepalen, zal deze kleiner zijn naarmate er meer anionen per kationen vrijgesteld worden.

De invloed van de polymeerconcentratie op de kritische zoutconcentratie hebben we ook nagegaan. In tabel III.4. zijn de kritische zoutconcentraties van enkele anionen en een kation weergegeven in functie van de polymeerconcentratie.

Tabel III.4.: CSC (M) in functie van de polymeerconcentratie (g/l).

Polymeerconc.	NaNO ₃ /M	NaBr/M	NaClO ₃ /M
1 g/l	0.136	0.0918	0.272
0.1 g/l	0.131	0.0886	0.273
0.05 g/l	0.130	0.0921	0.259
0.025 g/l	0.132	0.0910	0.273
Gemidd. CSC	0.132	0.0909	0.269
Proc. fout	1.33 %	1.24 %	1.51 %

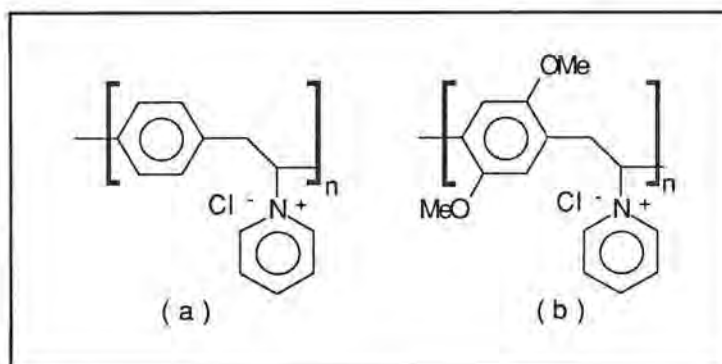
Hieruit blijkt dat de kritische zoutconcentratie onafhankelijk is van de polymeerconcentratie. Het is enkel de aard van het anion dat een invloed uitoefend op het oplossingsgedrag van het polyelectrolyet.

De interacties van de ladingen op de keten met de watermoleculen zorgen ervoor dat het polymeer oplosbaar is in water. Wanneer een overmaat anionen aan dit systeem wordt toegevoegd, worden de ladingen op de keten afgeschermd van elkaar door de tegenionen. Het effect van de anionen op het oplossingsgedrag van het polyelectrolyet wordt bepaald door de associatiesterkte tussen de ladingen op de ketens en de anionen in de buurt van de keten. Een waterstructuur-brekend ion vermindert de polymeer-water interacties. Hierdoor wordt de associatie tussen het anion en de lading op de keten sterker, aangezien de hydratatielaag deels afgebroken wordt. Een waterstructuur-makend ion daarentegen zal steeds van de lading op de keten afgeschermd zijn door een waterlaag. Als de associatiesterkte van het anion en de lading op de keten toeneemt, zullen de coulombische repulsiekrachten sterker afnemen dan wanneer de associatiesterkte laag is, waardoor het polymeer sneller zal neerslaan.

Naast het effect van de anorganische tegenionen op het oplossingsgedrag van het precursorpolymeer van PPV, zijn we ook hun invloed nagegaan op het oplossingsgedrag van het precursorpolymeer van poly(2,5-dimethoxy fenyleen vinylleen). Het is echter zeer moeilijk deze titraties uit te voeren op niet gestabiliseerd

dimethoxy-polyelectroliet. Daarom zijn de titraties uitgevoerd op pyridine gestabiliseerd dimethoxy-polyelectroliet¹⁹ (fig. III.3.b.). Op deze wijze zijn echter twee parameters veranderd, nl. de aard van de leavinggroep en de substitutie op de ring. Als een soort tussenproduct, hebben we ook het effect van de tegenionen onderzocht op het oplossingsgedrag van met pyridine gestabiliseerd precursorpolymeer van PPV (Fig. III.3.a.)

Figuur III.3.: Met pyridine gestabiliseerd precursorpolymeer van
a: poly(fenyleen vinyleen)
b: poly(2,5-dimethoxy fenyleen vinyleen).



In tabel III.5. worden de bekomen CSC-waarden van de verschillende anionen gegeven voor het precursorpolymeer van PPV (PE), het met pyridine gestabiliseerd precursorpolymeer van PPV (PE-py) en het met pyridine gestabiliseerd precursorpolymeer van PDMPV (MeOPE-py).

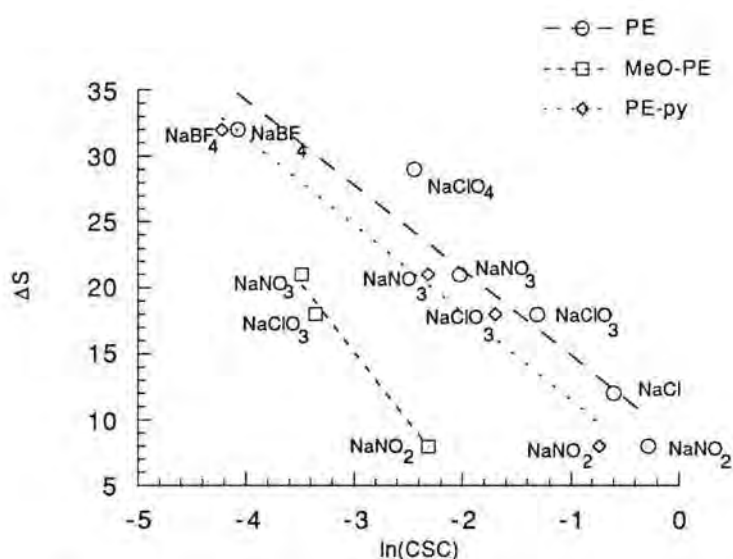
Tabel III.5: CSC-waarden van de verschillende anionen voor het precursorpolymeer van PPV (PE), het met pyridine gestabiliseerd precursorpolymeer van PPV (PE-py) en het met pyridine gestabiliseerd precursorpolymeer van PDMPV (MeOPE-py).

Zout	$\Delta S^{\circ}_{i \text{ str.}}$ (JK ⁻¹ mol ⁻¹)	CSC (PE) (M)	CSC (PE-py) (M)	CSC (MeOPE-py) (M)
NaNO ₂	8	0.7573	0.4824	0.0993
NaClO ₃	12	0.2690	0.1823	0.0349
NaNO ₃	21	0.1320	0.0988	0.0307
NaBF ₄	32	0.0170	0.0147	

In figuur III.4. wordt het natuurlijk logaritme van de CSC-waarde van ieder anion uitgezet tegen de $\Delta S^{\circ}_{i \text{ str.}}$ -waarde van dat anion voor de drie polyelectrolyet systemen. Hieruit kan afgeleid worden dat de oplosbaarheid van het precursorpolymeer van PPV in aanwezigheid van zouten het grootst is. Vervangen van de sulfoniumgroep door pyridine verlaagt de oplosbaarheid een weinig. De substitutie met methoxygroepen op de ring verlaagt de oplosbaarheid aanzienlijk. Dit was te verwachten aangezien de methoxygroepen het hydrofobe karakter van de polymeerketen verhogen.

Ook voor de met pyridine gestabiliseerde polyelectrolyetoplossingen blijkt dat er een correlatie is tussen de kritische zoutconcentratie van het polymeer voor een bepaald anion en de structurele entropie waarde van dat anion.

Figuur III.4. De natuurlijke logaritme van de kritische zoutconcentratie (CSC) (M) van ieder anion in functie van de $\Delta S^{\circ}_{i, \text{str}}$ -waarde ($\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$) van dat anion voor het PPV-polyelectrolyet (PE), het PPV-polyelectrolyet gestabiliseerd met pyridine (PE-py) en het PDMPV-polyelectrolyet gestabiliseerd met pyridine (MeO-PE).



Algemeen kan men stellen dat de kritische zoutconcentratie, de zoutconcentratie waarbij het polyelectrolyet neerslaat, grotendeels afhankelijk is van de aard van het polyelectrolyet en van de aard van het anion. De kritische zoutconcentratie is ook afhankelijk van de polymeerbatch, maar de algemene trend wordt in iedere batch gevolgd. De kleine variaties in de kritische zoutconcentratie zijn waarschijnlijk een gevolg van variaties in de moleculaire gewichtsverdeling. Wanneer gewerkt wordt met eenzelfde polyelectrolyetbatch, kan het oplossingsgedrag voorspeld worden uit de structurele entropie waarde ($\Delta S^{\circ}_{i, \text{str}}$ -waarde) van het anion. Er is een logaritmisch verband tussen de $\Delta S^{\circ}_{i, \text{str}}$ -waarde van het anion en de kritische zoutconcentratie van dat anion.

III.4. Gelvorming.

Naast de neerslagvorming in de polyelectrolyetoplossing tijdens het toevoegen van anorganische zouten, worden er ook andere fysische veranderingen waargenomen. Toevoegen van een kleine hoeveelheid zoutoplossing resulteert onmiddellijk in een toename van de viscositeit. Deze daalt weer wanneer de oplossing geroerd wordt. Tijdens dit roerproces ontstaan er draden in de oplossing. Wanneer er meer zout toegevoegd wordt ontstaat er een kleverige gel aan het oppervlak van de polyelectrolyetoplossing. Nog meer zout toevoegen resulteert in nieuwe draden die zich met het gel vermengen. Naarmate de gel groter wordt, wordt de polyelectrolyetoplossing helderder. Bij de kritische zoutconcentratie vertroebeld de oplossing opnieuw en vormt er zich een neerslag.

Deze neerslagvorming treedt steeds op, ook wanneer de gelfractie uit de polyelectrolyetoplossing gehaald is.

In eerste instantie dachten we dat deze gelvorming een gevolg was van het samentrekken van de langste ketens in de polymeeroplossing en dat de neerslag pas ontstond als de polymeerketens met de meest voorkomende ketenlengte oprollen onder invloed van de tegenionen. Dit zou betekenen dat de gelvorming een soort fractioneringsproces is.

Indien deze hypothese klopt, moet de eerst gevormde gel bestaan uit de langste ketens. Wanneer deze gel terug in oplossing kan gebracht worden en er wordt opnieuw zoutoplossing toegevoegd, zal er sneller neerslag ontstaan. De kritische zoutconcentratie zou dus lager zijn aangezien langere ketens sneller zouden neerslaan. Deze hypothese is nagegaan met een eenvoudige test. Aan 10 ml polyelectrolyetoplossing voegt met telkens 5 ml NaHSO_4 -oplossing toe. We hebben gekozen voor NaHSO_4 omdat dit tegenion weinig nucleofiel is, zodat er geen nevenreactie kan optreden. Bovendien slaat het polyelectrolyet niet neer wanneer HSO_4^- als tegenion aanwezig is. De gel die na roeren ontstaat wordt uit de oplossing verwijderd en gedialyseerd. Allereerst worden de gels gedialyseerd tegen NaCl -oplossing (0.5 M) om alle HSO_4^- -anionen te vervangen door Cl^- -ionen, zodat de oorspronkelijke toestand terug verkregen wordt. Vervolgens wordt er gedialyseerd tegen gedeïoniseerd water om de overmaat aan Cl^- -anionen te verwijderen. Na deze dialyse is de gel verdwenen en bekomt men terug een vloeistof. Deze polymeerfractie wordt terug aangelengd tot 2,5 ml en de kritische zoutconcentratie wordt bepaald door te titreren met NaClO_3 (0.5 M). De resultaten zijn gegeven in tabel III.6.

Tabel III.6: CSC van heropgeloste gels ontstaan na het toevoegen van NaHSO₄-oplossing.

NaHSO ₄ (ml)	NaClO ₃ (ml)	CSC (M)
5	0.7	0.26
10	0.7	0.26
15	0.7	0.26
25	0.7	0.26
restant	0.7	0.26

Uit deze resultaten kan men afleiden dat de vooropgestelde hypothese niet juist is, aangezien de kritische zoutconcentraties voor alle fracties gelijk is. Dit betekent dat ofwel de polymeerketens in de gel dezelfde ketenlengte verdeling hebben als de polymeeroplossing ofwel dat de kritische zoutconcentratie onafhankelijk is van de ketenlengte.

Een op het eerste zicht voor de hand liggende test om het onderscheid te kunnen maken, zou GPC-analyse zijn. Echter ondanks vroegere aanspraken in de literatuur dat GPC-analyse uitvoerbaar zou zijn op deze polyelectrolyeten, blijkt uit recentere literatuur dat zij zeer moeilijk verwezelijkbaar zijn en haast niet reproduceerbaar.

Een andere eigenschap die we getracht hebben na te gaan is de viscositeitsverandering die optreedt wanneer zoutoplossing aan het polymeer wordt toegevoegd.

Allereerst hebben we rotatieve viscosimetrie geprobeerd, maar dit is niet mogelijk omdat er een twee-fasen systeem ontstaat, wanneer er zoutoplossing wordt toegevoegd. De zoutoplossing zakt samen met het polymeer naar beneden, onder de rotor, zodat men enkel de viscositeit van het solvent meet. De rotatieve beweging van de rotor is niet sterk genoeg om een menging van de twee fasen te bekomen.

We hebben dan ook getracht om de viscositeitsverandering na te gaan met verdunningsviscosimetrie. Maar ook dit was niet mogelijk daar de cappilair van de ubbelohbe verstopt geraakt door gelpartikel die reeds bij zeer lage zoutconcentraties ontstaan.

Uit deze viscositeitsmetingen hebben we kunnen afleiden dat de roersnelheid een belangrijke factor is in de gelvorming evenals de wijze waarop geroerd wordt. Zo

blijkt ook dat een gel, gevormd na hevig roeren, kan verdwijnen wanneer men traag verder roert. Ook treedt de gelvorming sneller op wanneer men snel en niet regelmatig roert. Maar ook heel kleine en trage bewegingen geven aanleiding tot gelvorming na verloop van tijd.

Wij hebben ook nagegaan of de gelvorming afhankelijk is van de aard van het zout. Dit werd gedaan met behulp van spectrofotometrie. Uit de kritische zoutconcentratie bepalingen van de neerslag hadden we al geleerd dat de transmissie stijgt (absorptie daalt) wanneer er een gel gevormd wordt. Dus de kritische zoutconcentratie voor de gelvorming kan nagegaan worden door de absorptie te volgen in functie van de zoutconcentratie.

Practisch is dit echter niet zo eenvoudig, aangezien er moet geroerd worden om een gel te bekomen. Deze roersnelheid moet voor alle metingen gelijk zijn aangezien de gelvorming afhankelijk is van de roersnelheid en de wijze waarop geroerd wordt. Deze roerbeweging veroorzaakt grote fluctuaties in de absorptiemetingen. Dit alles maakt het heel moeilijk om deze metingen uit te voeren.

Uit de metingen die we gedaan hebben, kunnen we toch afleiden dat de gelvorming onafhankelijk is van de aard van het zout. Er ontstaat vrijwel onmiddellijk een gel voor alle zoutoplossingen.

De gelvorming is ook onafhankelijk van de polymeerconcentratie. Er treedt altijd gelvorming op, ook bij zeer lage polymeerconcentratie. Het is echter wel zo dat bij hogere polymeerconcentraties volumineuzere gels verkregen worden.

Tenslotte zijn we nagegaan of de gelvorming een thermodynamisch verschijnsel is. Daarvoor hebben we een polymeer-zout mengsel (zonder gel) afgekoeld. Dan ontstaat er een gel dat niet meer verdwijnt wanneer de oplossing terug naar kamertemperatuur gebracht wordt. Verder opwarmen gaat niet, aangezien er dan eliminatie van het tetrahydrothiofeen optreedt. Dit wijst erop dat de gelvorming een thermodynamisch verschijnsel is, maar dat het geen reversibel proces is. Vermoedelijk treden er reacties op in het gel zodat het niet meer reversibel is. Het kan bijvoorbeeld zijn dat de eliminatie sneller doorgaat in het gel, waardoor de oplosbaarheid gedaald is.

Samengevat kunnen de volgende kwalitatieve conclusies getrokken worden.

Er moet aan twee voorwaarden voldaan worden om gelvorming te bekomen. Er ontstaat enkel een gel wanneer er zoutoplossing aan het polyelectrolyet wordt toegevoegd. Bovendien moet het polymeer-zout mengsel in beweging gebracht worden om een gel te bekomen.

Verder weten we dat de gelvorming onafhankelijk is van de aard van het zout en de polymeerconcentratie.

De gelvorming is wel afhankelijk van de roersnelheid, de zoutconcentratie en de temperatuur.

Bovendien is gebleken dat de eliminatiegraad van het polymeer ook een zeer belangrijke rol speelt. Dit houdt in dat het gel volumineuzer is in oudere (meer geëlimineerde) polyelectrolietoplossingen dan in vers bereide polymeeroplossingen.

Dit maakt dat in dit probleem minimum vier parameters een bepalende rol spelen. Daarvan is de eliminatiegraad het moeilijkst te controleren, aangezien deze voor elke polymerisatie en op elk moment anders kan zijn. Temeer daar deze eliminatiegraad nog kan veranderen in het gel en er mogelijk versneld kan worden.

Gezien de complexiteit van dit fenomeen en de specifieke kennis van polyelectrolieten die nodig is, is besloten om dit probleem niet verder uit te werken en terug te keren naar de oorspronkelijke doelstelling van het doctoraat. Mogelijk kan dit onderzoek naar de gelvorming in een latere fase hernomen worden voor zover men kan beschikken over stabiele polyelectrolieten.

III.5. Besluit.

Het oplossingsgedrag van het polyelectroliet, poly(xylyleen tetrahydrothiofenium chloride) in aanwezigheid van verschillende zouten is onderzocht. De polyelectrolietoplossing is getitreerd met verschillende zoutoplossingen en het gedrag is vergeleken met de $\Delta S^0_{i \text{ str}}$ -waarde van de anionen. De $\Delta S^0_{i \text{ str}}$ is een waarde voor het structureel effect van de ionen op water verder dan de eerste hydratatielaag van het ion. Het precursorpolymeer slaat niet neer wanneer 50 ml $\text{NaH}_2\text{PO}_4^-$, Na_2SO_4^- , $\text{CH}_3\text{COONa}^-$, NaF^- , NaIO_3^- , NaHSO_4^- of NaBrO_3^- -oplossing wordt toegevoegd. Voor deze anionen is de $\Delta S^0_{i \text{ str}}$ -waarde negatief (water-structuur makende ionen). Het polyelectroliet slaat neer indien NaNO_2 , NaCl , NaNO_3 , NaBr , NaBF_4 , KClO_4 of NaI wordt toegevoegd. Deze anionen hebben een positieve $\Delta S^0_{i \text{ str}}$ -waarde en zijn water-structuur brekend. Voor de laatste anionen is de kritische zoutconcentratie, CSC, bepaald. Hieruit kan afgeleid worden dat het polyelectroliet sneller neerslaat naarmate dat het anion meer water-structuur brekend is.

Naast de invloed van de anionen, is ook het effect van één- en twee-waardige kationen op het oplossingsgedrag van het polyelectrolyet onderzocht. Hieruit blijkt dat de aard van de kationen de kritische zoutconcentratie niet beïnvloedt.

De kritische zoutconcentratie wordt evenmin beïnvloed door de polymeer concentratie. Het effect van de anionen op het oplossingsgedrag van de met pyridine gestabiliseerde precursorpolymeren van PPV en dimethoxy-PPV is ook onderzocht. De oplosbaarheid van deze precursorpolymeren in aanwezigheid van zouten is lager. De oplosbaarheid daalt een weinig als de tetrahydrothiofeengroep vervangen wordt door pyridine. De substitutie met methoxy-groepen op de ring verlaagt de oplosbaarheid aanzienlijk. Ook voor de met pyridine gestabiliseerde polyelectrolyet oplossingen blijkt dat er een correlatie bestaat tussen de kritische zoutconcentratie van het polymeer voor een anion en de $\Delta S^{\circ}_{i, str}$ -waarde van dat anion. Hieruit blijkt dat de oplosbaarheid van precursorpolymeren in belangrijke mate bepaald wordt door de aard van het polymeer en zijn anionisch tegenion.

Naast de neerslagvorming wordt ook de vorming van een gel waargenomen wanneer er zout aan de polyelectrolyetoplossing wordt toegevoegd. Dit gel wordt enkel gevormd wanneer het polymeer-zout mengsel in beweging is. De oorzaken van deze gelvorming achterhalen levert grote problemen op, waarbij de instabiliteit van het precursorpolymeer het grootste probleem is. Het blijkt dat de gelvorming onafhankelijk is van de aard van het zout en van de polymeerconcentratie. De roersnelheid, de zoutconcentratie en de temperatuur spelen wel een grote rol in de gelvorming.

Hoofdstuk IV

INVOEREN VAN DE TEGENIONEN.

IV.1. Inleiding	56
IV.2. Anorganische tegenionen	57
IV.3. Organische tegenionen	60
IV.4. Besluit	62
Referenties	63

IV.1. Inleiding.

In het vorig hoofdstuk hebben we het oplossingsgedrag van het polyelectrolyet in functie van het tegenion nagegaan. Wanneer we echter van deze oplossingen met verschillende tegenionen een film willen maken, blijkt dat niet altijd een homogene film verkregen wordt. Voor tegenionen waarbij het polyelectrolyet in oplossing blijft, is het mogelijk om een homogene film te maken. Ook met de tegenionen waarmee het polyelectrolyet neerslaat, maar na dialyse weer oplost (tabel III.1.), kunnen homogene filmen gemaakt worden. Maar voor de tegenionen waarmee het precursorpolymeer irreversieel neerslaat, is dit niet meer mogelijk. In deze filmen worden neerslagkorrels teruggevonden. Daarom zijn we op zoek gegaan naar een andere manier om het tegenion in te voeren. Aangezien het precursorpolymeer ook neerslaat wanneer organische zoutoplossingen worden toegevoegd, is er ook hier een nieuwe methode nodig om deze te kunnen invoeren.

Over het invoeren van organische tegenionen op het precursorpolymeer van PPV is zeer weinig bekend. Toch kan dit een effect hebben op de eigenschappen van het uiteindelijk polymeer. Het is namelijk zo dat de elektrische geleidbaarheid en de fotogeleidbaarheid van organische systemen te wijten is aan de vorming van charge-transfer complexen¹. Het doperingsproces van een geconjugeerd polymeer bestaat eruit dat het polymeer optreedt als donor terwijl het dopant molecule (bv. I₂) optreedt als acceptor. Dit betekent dat de donor en de acceptor ongepaarde elektronen hebben als gevolg van een simpele electron transfer².



Tot nu toe zijn als acceptor moleculen enkel anorganische moleculen gebruikt om het polymeer te doperen. Doch dit proces zou ook kunnen verkregen worden wanneer organische acceptor moleculen toegevoegd worden.

De charge-transfer interacties kunnen optreden in polymeer-polymeer, polymeer - kleine molecule en copolymeer systemen.

In een polymeer-polymeer systeem worden een donor polymeer en een acceptor polymeer samengevoegd. Een voorbeeld hiervan is een blend van de electrondonor (N-ethylcarbazol-3-yl) methylmethacrylaat en de electronacceptor 2-[(3,5-dinitrobenzoyl)

oxy] ethylmethacrylate². De vorming van het charge-transfer complex tussen de twee polymeren is bewezen met DSC en ¹³C vaste stof NMR². Van deze twee monomeersystemen zijn ook copolymeren gemaakt^{3,4}.

De polymeer-kleine molecule systemen kunnen opgesplitst worden in twee groepen. In de eerste groep is de electrondonor of -acceptor ingebouwd in de zijketen van het polymeer. Een voorbeeld hiervan is poly(N-methylcarbazolyle)methaan als electrondonor en 2,4,7-trinitrofluorenon als electronacceptor^{5,6}. De fotogeleidbaarheid van het polymeer neemt sterk toe wanneer een kleine hoeveelheid van de acceptor wordt toegevoegd. Dit is het gevolg van de vorming van het charge-transfer complex⁶. In de tweede groep is de electrondonor of -acceptor ingebouwd in de hoofdketen van het polymeer. Het charge-transfer complex gevormd tussen polypyrrool als electrondonor en 2,3-dichloro-5,6-dicyano-p-benzoquinon als electron acceptor is beschreven⁷. Wanneer deze twee componenten samengevoegd worden, wordt een verhoging van de geleidbaarheid van polypyrrool waargenomen⁸. De aard van de organische dopant molecule bepaalt de uiteindelijke eigenschappen van het polymeer. Walton et al.⁹ hebben de eigenschappen van polypyrrool onderzocht in aanwezigheid van drie verschillende functionele dopanten. Zij hebben gevonden dat verschillende eigenschappen veranderen in functie van de aard van de organische moleculen, zoals veranderingen in het absorptie spectrum en redoxpotentialen.

Door organische tegenionen aan PPV toe te voegen, verwachten we dat er ook een charge-transfer complex gevormd wordt. Mogelijk heeft dit een invloed op de geleidbaarheid, fotogeleidbaarheid, absorptiespectra enz.

IV.2. Anorganische tegenionen.

Aangezien het precursorpolymeer in aanwezigheid van NaI en zoals we ook hebben kunnen vaststellen in aanwezigheid van K₃Fe(CN)₆ irreversieel een neerslag vormt, kan men verwachten dat het polymeer niet zal oplossen wanneer het in vaste toestand in de zoutoplossing wordt gebracht. Daarom zijn we nagegaan of de polyelectrolyet film terug oplost in de zoutoplossing en of er ionuitwisseling optreedt.

Wanneer een polyelectrolyet film in gedeïoniseerd water wordt gebracht, zwelt de film sterk en na 24 uur is de film helemaal opgelost. Hetzelfde effect wordt vastgesteld als een film in een NaF-oplossing (0.5 M) wordt gebracht. In een NaI-oplossing of K₃Fe(CN)₆-oplossing (0.5 M) lost de film echter niet op en er is enkel een

kleurverandering van fluorescerend groen naar geel, respectievelijk donkergroen waar te nemen. Wanneer deze filmen terug in gedeïoniseerd water gebracht worden, verandert hij niet meer van uitzicht.

De hoeveelheid uitgewisseld tegenion is nagegaan met elementanalyse.

Er dient opgemerkt te worden dat op de theoretisch berekende waarden een fout zit. Het is namelijk onmogelijk om, rechtstreeks uit het gewicht van de polyelectrolyet film, de concentratie aan polyelectrolyet te bepalen, vanwege de grote hoeveelheid hydratatiewater. Het is echter wel mogelijk om de concentratie van PPV te bepalen uit het gewicht van een volledig geëlimineerde film. De concentratie en het gewicht van het polyelectrolyet en zijn tegenionen kan men dan hieruit berekenen. Aangezien de concentratiebepaling en de elementanalyse niet op hetzelfde stukje film kunnen uitgevoerd worden, moet men aannemen dat, voor eenzelfde volume van de polyelectrolyetoplossing, de concentratie gelijk is. Bovendien wordt in deze berekening geen rekening gehouden met spontane eliminatie van tetrahydrothiofeen en zijn tegenion en met de mogelijke substitutie van het tegenion op de polymeerketen. Uit de resultaten van de elementanalyse kunnen toch enkele conclusies getrokken worden.

In tabel III.6. worden de resultaten gegeven van de elementanalyse van een polyelectrolyet film waarop I⁻ is ingevoerd door ionuitwisseling op de film.

Tabel III.6.: Elementanalyse van een polyelectrolyet-I⁻ film.

	Theor. gewicht	Exp. gewicht	Exp./Theor.	X/S
S	4.018 mg	2.046 mg	50.9 %	
Cl	4.443 mg	< 0.3 mg	< 6.7 %	< 13.2 %
I	15.904 mg	7.283 mg	45.7 %	89.8 %

Er worden geen chloor-anionen meer teruggevonden boven de detectielimiet, wat wijst op een vrij volledige uitwisseling. Uit de verhouding van de experimentele en theoretische hoeveelheden kunnen we afleiden dat er ongeveer 50 % spontane eliminatie is opgetreden. Hier dient opgemerkt te worden dat de film waarop de

elementanalyse uitgevoerd is, reeds twee weken oud is. Aangezien de verhouding van het experimenteel en het theoretisch gewicht voor jood kleiner is dan voor zwavel, heeft er blijkbaar geen of zeer weinig substitutie van jood op de polymeerketen plaatsgegrepen.

De resultaten van de elementanalyse van de polyelectrolyet- $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ film zijn gegeven in tabel III.7. Ook hier moet rekening gehouden worden met de fout op de theoretisch berekende waarden. Naast het feit dat de uitwisseling volledig is, kunnen we uit de elementanalyse ook afleiden dat niet alle ladingen van het $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ geneutraliseerd zijn door een tetrahydrothiofeengroep. Voor het merendeel van de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ -ionen zal één lading niet geneutraliseerd zijn. De film is ook onderzocht voor K^+ -ionen, maar die konden niet gedetecteerd worden. Uit de verhouding van de experimentele en theoretische gewichten kan weer afgeleid worden dat iets meer dan 40 % van het tetrahydrothiofeen spontaan geëlimineerd is.

Algemeen kunnen we stellen dat de uitwisseling tussen chloor-ionen en $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ -ionen vrij volledig is.

Tabel III.7.: Elementanalyse van een polyelectrolyet- $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ film.

	Theor. gewicht	Exp. gewicht	Exp./theor.	X/S
S	4.018 mg	2.343 mg	58.3 %	
Cl	4.443 mg	< 0.3 mg	< 6.7 %	< 11.5 %
Fe	0.661 mg ¹		71.3 % ¹	128.5 %
	0.993 mg ²	0.471 mg	47.4 % ²	81.3 %
	1.986 mg ³		23.7 % ³	40.6 %
1. Elke lading van $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ wordt verondersteld geneutraliseerd te zijn door een tetrahydrothiofeengroep. 2. Twee van de drie ladingen van $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ worden verondersteld geneutraliseerd te zijn door een tetrahydrothiofeengroep. 3. Eén lading van $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ wordt verondersteld geneutraliseerd te zijn door een tetrahydrothiofeengroep.				

Deze ionuitwisseling op het niveau van de precursorpolymeerfilm is enkel mogelijk indien het tegenion het polyelectrolyet irreversieel neerslaat. Alle andere tegenionen moeten ingevoerd worden op het niveau van de precursorpolymeer oplossing. Hiervoor wordt de polyelectrolyet oplossing eerst gedialyseerd tegen de zout oplossing en vervolgens tegen gedeïoniseerd water om de overmaat aan tegenionen te verwijderen.

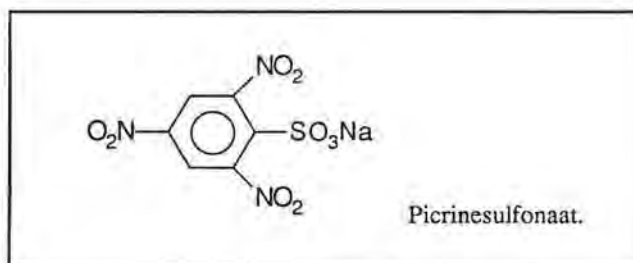
IV.3. Organische tegenionen.

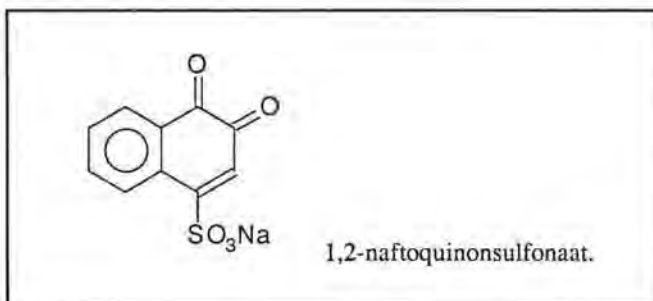
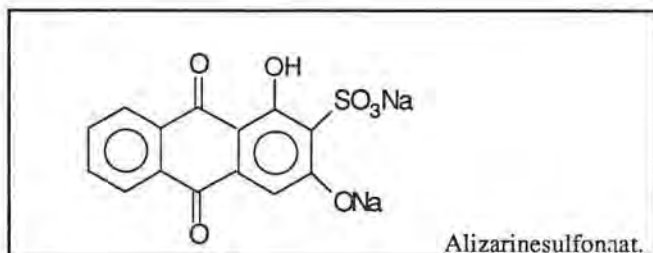
In de meeste polymersystemen wordt het charge-transfer complex verkregen door de donor en de acceptor te mengen in oplossing en deze dan te laten uitdampen totdat men een film krijgt.

In het geval van een polymeer-klein molecule systeem kan de polymerisatie soms uitgevoerd worden in aanwezigheid van de organische acceptor, zodat het charge-transfer complex onmiddellijk gevormd wordt⁷.

Het invoeren van de organische tegenionen op PPV gaat echter moeilijker. Gezien de onoplosbaarheid van het geconjugeerd polymeer is het onmogelijk de twee componenten te mengen in oplossing.

Maar op het niveau van het polyelectrolyet is het wel mogelijk om de organische moleculen in te voeren. Hiervoor moeten de acceptoren kunnen optreden als tegenion. Dit betekent dat de acceptor een negatieve lading moet dragen. Indien de moleculen ingevoerd worden op het precursorpolymeer, moet het tijdens de eliminatie in de polymeermatrix blijven zitten. De acceptor mag dus niet ontbinden tijdens de eliminatie. De volgende drie organische acceptoren voldoen aan deze eigenschappen.





Wanneer een precursorpolymeer film van PPV in een picrinesulfonaat oplossing (0.02 M) wordt gebracht, lost de film niet meer op. De kleur van de film verandert wel, van fluorescerend groen naar oranje-rood. Deze oranje film lost niet meer op in gedeïoniseerd water. Uit het IR-spectrum blijkt dat picrinesulfonaat in de film gemigreerd is. Er zijn drie signalen te zien afkomstig van de $-\text{NO}_2$ vibraties, nl. bij 1634 , 1616 en 1313 cm^{-1} . De SO_3 -groep geeft een signaal bij 1210 cm^{-1} .

Het picrinesulfonaat is ook ingevoerd op de met pyridine gestabiliseerde precursorpolymeer film van dimethoxy-PPV. Buiten een kleurverandering naar donkerrood is er geen fysische verandering van de film waar te nemen. In het IR-spectrum worden de signalen teruggevonden die hierboven vermeld zijn.

De precursorpolymeren van PPV en dimethoxy-PPV lossen niet op wanneer ze in een alizarinesulfonaat oplossing (0.1 M) gebracht worden. De kleur verandert enkel naar donkerrood. Uit het IR-spectrum blijkt dat er uitwisseling is opgetreden, aangezien signalen afkomstig van het alizarinesulfonaat in het spectrum aanwezig zijn (1260 cm^{-1} : SO_3 en 1665 cm^{-1} : Ar-CO-Ar).

In een naftoquinosulfonaat oplossing gedraagt het precursorpolymeer van PPV zich enigszins anders. Eerst zwelt de film sterk en vervolgens krimpt hij weer tot zeer brosse bolletjes. Deze vorm blijft behouden wanneer de bolletjes in water gebracht worden om te spoelen. Dit zwellen van de polyelectrolyet oplossing kan vermeden worden door een oudere film te gebruiken. Hierin is al meer spontane eliminatie opgetreden, waardoor het precursorpolymeer minder goed oplost. De precursorpolymeer film van dimethoxy-PPV zwelt niet in de naftoquinosulfonaat oplossing. Hij behoudt zijn oorspronkelijke vorm, ook wanneer hij in water gebracht wordt.

De ionuitwisseling is ook hier nagegaan met IR-spectroscopie. In het spectrum worden de volgende signalen van naftoquinosulfonaat waargenomen: 1665 cm^{-1} (C=O), 1215 cm^{-1} (SO₃-H).

IV.4. Besluit.

Ionuitwisseling kan op twee manieren uitgevoerd worden. Voor de anorganische tegenionen waarmee het precursorpolymeer in oplossing blijft, wordt het tegenion uitgewisseld op de polyelectrolyet oplossing door te dialyseren tegen de zoutoplossing. De tegenionen die het polyelectrolyet neerslaan, kunnen ingevoerd worden door de polyelectrolyet film te weken in de zoutoplossing. Op deze manier zijn twee anorganische tegenionen ingevoerd, nl. I⁻ en Fe(CN)₆³⁻. Uit de elementanalyse blijkt dat alle Cl⁻-ionen vervangen zijn door de anionen waartegen de film geweekt is.

Door de ionuitwisseling uit te voeren op het niveau van de polyelectrolyet film, is het ook mogelijk organische tegenionen in te voeren. Op deze wijze zijn picrinesulfonaat, alizarinesulfonaat en 1,2-naftoquinosulfonaat ingevoerd op de precursorpolymeren van PPV en dimethoxy-PPV. Naast een kleurverandering worden er geen veranderingen meer waargenomen wanneer de film in een tegenion oplossing wordt gebracht. Een uitzondering hierop is de polyelectrolyet film van PPV wanneer hij in een naftoquinosulfonaat oplossing wordt gebracht. Dan zwelt de film onmiddellijk, gevolgd door een sterke krimp. Dit kan echter vermeden worden door een oudere film te gebruiken.

De ionuitwisseling is aangetoond met IR-spectroscopie. In de spectra worden naast de signalen van de precursorpolymeren ook signalen van de tegenionen waargenomen.

Referenties

1. Wegner G; Angew. Chem., Int. Ed. Engl.; 20; (1981); 361.
2. Simmons A., Natansohn A.; Macromolecules; 24; (1991); 3651.
3. Natansohn A., Simmons A.; Macromolecules; 22; (1989); 4426.
4. Simmons A., Natansohn A.; Macromolecules; 23; (1990); 5127.
5. Hoegl H.; J. Phys. Chem.; 69; (1965); 755.
6. Pramanik P., Akhter Md. A.; polymer; 29; (1988); 752.
7. Kang E.T., Neoh K.G., Tan T.C., Ong Y.K.; J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.; 25; (1987); 2143.
8. Kang E.T., Ti H.C., Neoh K.G.; Polym. J.; 20; (1988); 845.
9. Walton D.J., Hall C.E., Chyla A.; Synth. Met.; 45; (1991); 363.

Hoofdstuk V

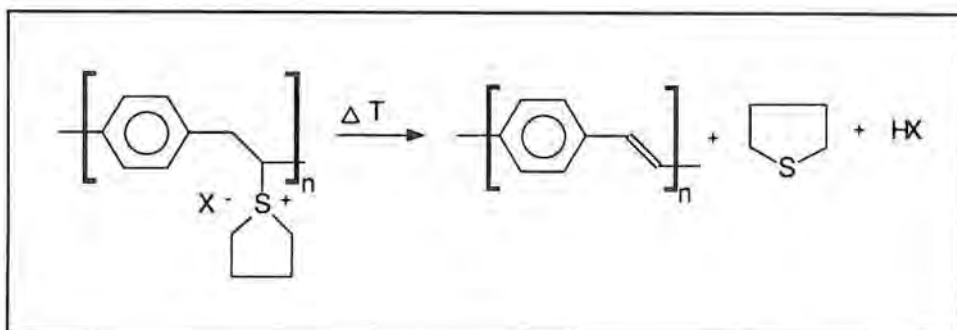
ELIMINATIEGEDRAG.

V.1. Inleiding	66
V.2. Anorganische tegenionen	67
V.3. Organische tegenionen	83
V.3.1. Picrinesulfonaat	83
V.3.2. Alizarinesulfonaat	91
V.3.3. Naftoquinonsulfonaat	98
V.4. Besluit	108
Referenties	110

V. 1. Inleiding.

Tijdens de eliminatiereactie (figuur V.1.) worden tetrahydrothiofeen en zijn tegenion uitgestoten en wordt er een trans-dubbele binding gevormd. De vorming van deze trans-dubbele binding leidde ertoe dat men jarenlang dacht dat de eliminatie verliep via een E₁cB mechanisme¹⁻³.

Figuur V.1: Eliminatiereactie van het precursorpolymeer naar het geconjugueerd systeem.



Dit mechanisme is echter niet in overeenstemming met de fenomenen die waargenomen worden tijdens de eliminatie in vaste toestand onder neutrale reactieomstandigheden. In het TGA-diagramma worden twee domeinen, waarin gewichtsverlies optreedt, waargenomen. Uit een TGA-MS gekoppeld experiment blijkt dat eerst het sulfide wordt vrijgesteld en in de tweede stap komt het HCl vrij⁴. Dit komt eerder overeen met een E₁ mechanisme dan met een E₁cB of E₂ mechanisme. Halliday et al⁵ hebben aangetoond dat de eliminatie volledig is wanneer in een zure atmosfeer gewerkt wordt.

Over de invloed van het tegenion op de eliminatiereactie is nog weinig gekend. Montaudo et al⁴ hebben het eliminatieproces van het precursorpolymeer met Cl^- en Br^- als tegenion met elkaar vergeleken. De techniek die zij daarvoor gebruikt hebben, is thermische gravimetrie gekoppeld aan massaspectrometrie. Uit deze resultaten kan afgeleid worden dat de producten die vrijgezet worden tijdens de eliminatie voor Cl^- en Br^- hetzelfde zijn. De temperatuur waarbij dit gebeurt is echter verschillend. Voor het polyelectrolyet met Cl^- als

tegenion, bestaat het eliminatieproces uit twee stappen. Rond 110 °C wordt het sulfide vrijgesteld en pas bij 190 °C komt HCl vrij. Voor het precursorpolymeer met Br⁻ als tegenion gebeurt de eliminatie in één stap en bij 70 °C.

Schlenoff et al⁶ hebben het eliminatieproces gevolgd van het precursorpolymeer met fluoride, chloride, bromide en acetaat als tegenion. Thermische gravimetrie van deze polymeerfilmen toont aan dat de eliminatie van het acetaat-precursorpolymeer bij hogere temperatuur gebeurt dan van de halogeniden. Ook zij vinden dat de eliminatie van het broom-precursorpolymeer in één stap gebeurt.

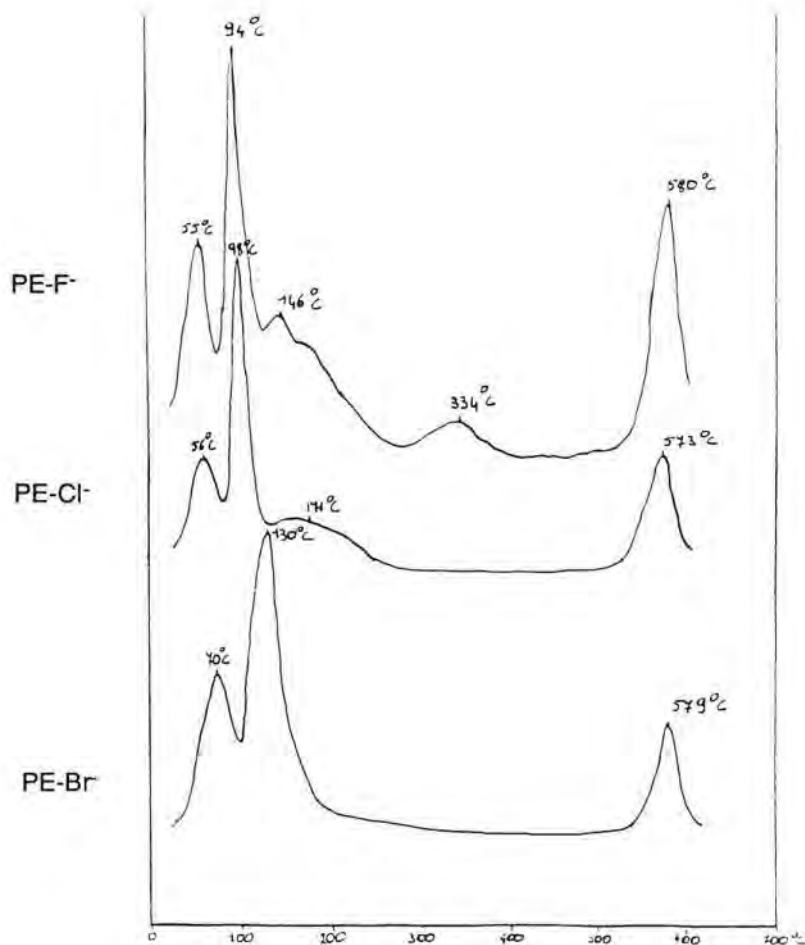
V.2. Anorganische tegenionen.

Om de invloed van het tegenion op het eliminatieproces na te gaan, hebben we twee technieken gebruikt, nl. thermische gravimetrie (TGA) en massaspectroscopie (MS). Met TGA is het mogelijk het massaverlies te volgen in functie van de temperatuur. Met MS kan informatie bekomen worden over de producten die vrij komen tijdens het eliminatieproces. Hiervoor wordt een staal in een probe gebracht waaraan een temperatuursprogramma kan opgelegd worden. Op deze wijze is het mogelijk te meten welke gassen er vrijkomen bij een bepaalde temperatuur. Met deze techniek wordt een spectrum bekomen dat sterk overeenkomt met het TGA-diagramma. In de ionogrammen wordt de intensiteit van een bepaald ion weergegeven in functie van de tijd of het aantal scan's. Massaspectrometrie is geen kwantitatieve methode, maar om een idee te hebben over de hoeveelheid vrijgesteld gas wordt rechts van het ionogram een relatieve intensiteit gegeven. Deze relatieve waarde geeft aan hoeveel van een specifiek gas voorkomt in de totale hoeveelheid vrijgesteld gas. De waarde wordt bekomen door de verhouding te nemen van de intensiteit van alle ionen samen. Aangezien het temperatuursprogramma gekend is, kan de temperatuur afgeleid worden. Er moet wel rekening gehouden worden met het feit dat in massaspectrometrie onder vacuüm gewerkt wordt. De gassen die vrijkomen tijdens de thermische conversie van de precursor tot het geconjugeerd systeem zijn: de zure vorm (HA) van het tegenion (A⁻) en tetrahydrothiofeen (figuur V.1).

De eliminatiereactie van het precursorpolymeer van PPV met elk tegenion is nagegaan. De tegenionen kunnen opgedeeld worden in drie groepen. De eerste groep bevat de halogeniden F⁻, Cl⁻ en Br⁻. Het I⁻-ion wordt buiten deze reeks gelaten omdat het niet ingevoerd kan worden door dialyse van het precursorpolymeer tegen de

zoutoplossing, zoals de anderen. De TGA-spectra van de polyelectrolyetfilmen met F^- , Cl^- en Br^- als tegenion zijn gegeven in figuur V.2.

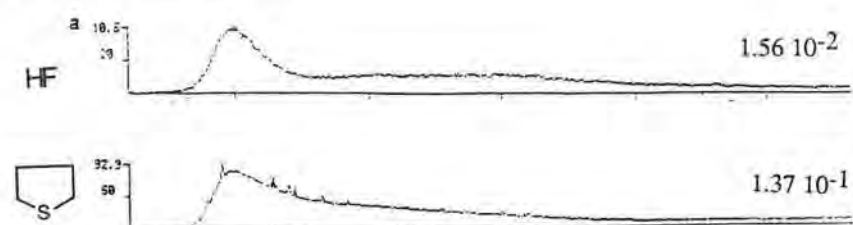
Figuur V.2.: TGA-spectra van de polyelectrolyet-halogenide filmen.



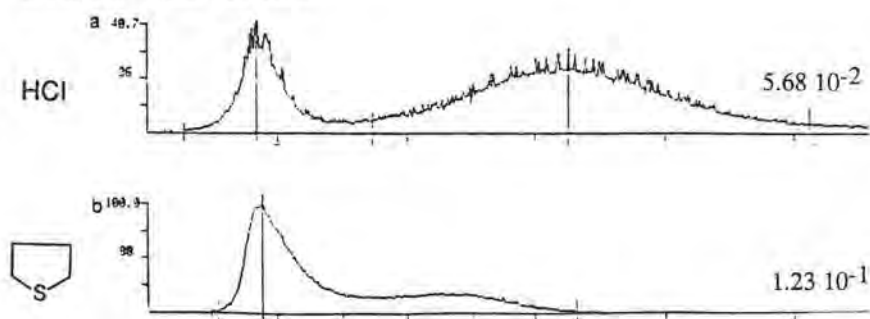
In figuur V.3. zijn de ionogrammen van de polyelectrolyet filmen met deze tegenionen gegeven.

Figuur V.3.: Ionogrammen van de polyelectrolyet-halogenide filmen.

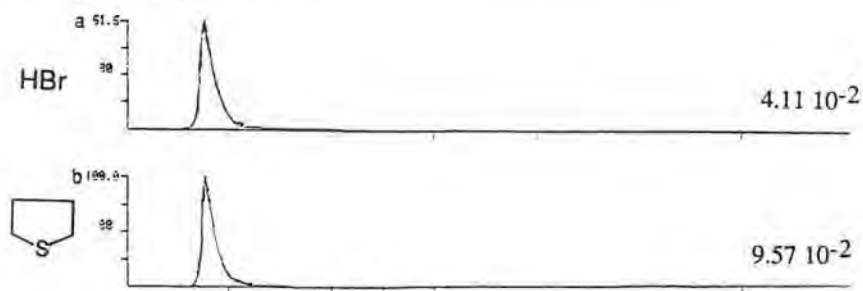
a. Polyelectrolyet - F⁻ film



b. Polyelectrolyet - Cl⁻ film.



c. Polyelectrolyet - Br⁻ film.

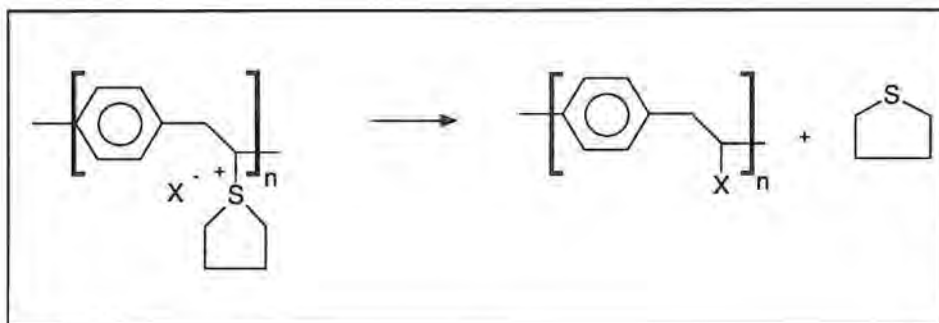


In het TGA-diagramma van de polyelectrolyet film met F^- als tegenion, zijn er vijf temperatuursdomeinen waarin er gewichtsverlies optreedt. Uit de ionogrammen weten we dat er enkel HF en tetrahydrothiofeen vrijkomt.

Door het TGA-diagramma en de ionogrammen te vergelijken, kan men afleiden dat het halogenide vrijkomt bij 94°C , samen met het grootste deel van het tetrahydrothiofeen. Het massaverlies bij 146°C wordt ook toegeschreven aan verlies van tetrahydrothiofeen. Het massaverlies bij 54°C is vermoedelijk te wijten aan verlies van hydratatiewater. Volgens de literatuur is het massaverlies bij 580°C te wijten aan decompositie van het polymeer.

Over de gassen die vrijkomen bij 334°C zijn geen gegevens. Het zou kunnen dat het veroorzaakt wordt door verlies aan covalent gebonden fluoride. Een mogelijke nevenreactie tijdens de eliminatie is immers de substitutie van het tegenion op de polymeerketen met uitstoting van tetrahydrothiofeen (figuur V.4.)⁷.

Figuur V.4: Nevenreactie.



Het fluoride-anion is echter geen goed nucleofiel noch een goede leavinggroep. Dus kan men verwachten dat wanneer de substitutie optreedt, dit in zeer kleine mate zal gebeuren. Ook zal de temperatuur waarbij het fluoride elimineert hoog zijn. Uit de TGA weet men dat het massaverlies bij 334°C slechts 2,3 % van het totale gewicht van het staal bedraagt. Een ander gegeven uit de TGA is dat het totale massaverlies 33 % bedraagt. Het berekend massaverlies, zonder rekening te houden met het hydratatiewater, is 51 %. Dit houdt in dat er reeds eliminatie is opgetreden bij kamertemperatuur.

Wanneer het TGA-diagramma en de ionogrammen van de polyelectrolyet-Cl film vergeleken worden, kan men afleiden dat bij 87°C tetrahydrothiofeen en HCl vrijkomen. Het massaverlies bij 154°C is ook te wijten aan vrijkomend HCl. Vermoedelijk is dit afkomstig van covalent gebonden chloor. Het Cl-anion is een sterker nucleofiel en een betere leavinggroep dan fluor. Dus verwacht men dat er meer chloorionen aanleiding zullen geven tot een substitutiereactie vanwege de nucleofiliciteit. Bovendien zal de eliminatie van covalent gebonden chloor bij lagere temperatuur optreden dan voor fluor het geval was. Het massaverlies bij 154°C bedraagt 13.2 %. Het totaal massaverlies als gevolg van de eliminatie is 46 %. Het theoretisch massaverlies, zonder rekening te houden met hydratatie water en het verlies van thiofeen bij de substitutiereactie, bedraagt 55 %. Ook hier is er eliminatie opgetreden bij kamertemperatuur, maar blijkbaar veel minder dan wanneer F⁻ als tegenion aanwezig is.

Voor het eliminatieproces van het polyelectrolyet met Br⁻ als tegenion is er, naast verlies van hydratatie water (55°C), maar bij één temperatuur nog massaverlies, nl. bij 101°C. Dit kan betekenen dat het tegenion, broom, geen substitutie op de polymeerketen ondergaat. Maar het kan ook betekenen dat de eliminatie van tetrahydrothiofeen en de eliminatie van het covalent gebonden broom bij dezelfde temperatuur optreden. Aangezien broom een sterker nucleofiel karakter heeft dan chloor, is het onwaarschijnlijk dat het Br⁻-anion geen substitutie ondergaat. Bovendien is broom ook een betere leavinggroep dan chloor en zal de eliminatie van het covalent gebonden broom bij lagere temperaturen optreden dan voor chloor. Het massaverlies dat in de TGA gemeten wordt, bedraagt 49 %. De theoretisch berekende waarde voor massaverlies tijdens de eliminatie, bedraagt 62 %. Ook hier is weer ongewenste eliminatie bij kamertemperatuur opgetreden.

Uit deze reeks van tegenionen kan afgeleid worden dat het tegenion weinig invloed heeft op het eliminatieproces tot het geconjugeerd systeem. De nucleofiele eigenschappen van het tegenion zijn wel belangrijk voor de nevenreactie; de substitutie van het tegenion op de polymeerketen waarbij tetrahydrothiofeen uitgestoten wordt. Dit wordt waargenomen doordat er naast de eliminatie van tetrahydrothiofeen en zijn tegenion nog een eliminatietemperatuur is, waarbij enkel het tegenion vrijkomt. Afhankelijk van de leavinggroep capaciteiten van het covalent gebonden tegenion zal de temperatuur, waarbij deze eliminatie gebeurt, verschillen. De eliminatietemperatuur van covalent gebonden fluor bedraagt vermoedelijk 334°C, deze van covalent gebonden chloor 171°C, terwijl covalent gebonden broom waarschijnlijk vrijkomt bij 130°C. Een

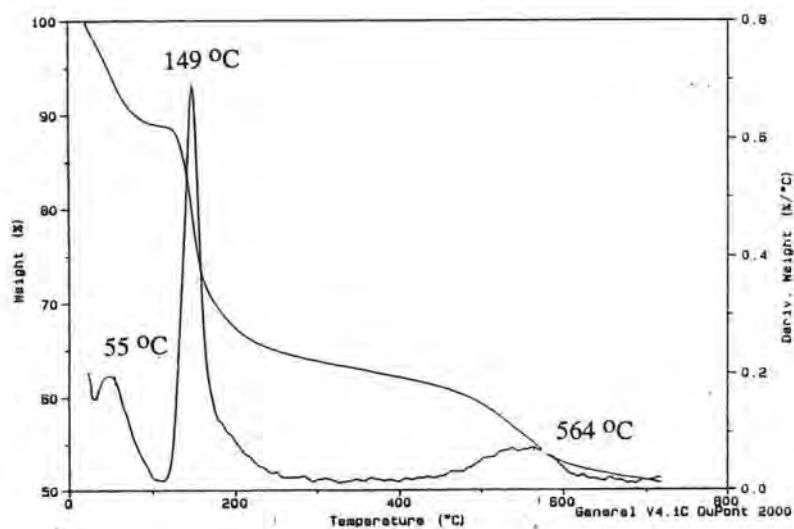
gelijkaardige sequentie in thermische transitietemperaturen is ook waargenomen in de decompositie van vinylpolymeren⁷.

Een tweede reeks van tegenionen die ingevoerd zijn op de polyelectrolyetoplossing en waarvan de eliminatiereactie gevolgd werd, zijn H_2PO_4^- , HSO_4^- en SO_4^{2-} . Deze anionen hebben geen goede nucleofiele eigenschappen, waardoor we verwachten dat de nevenreactie niet optreedt.

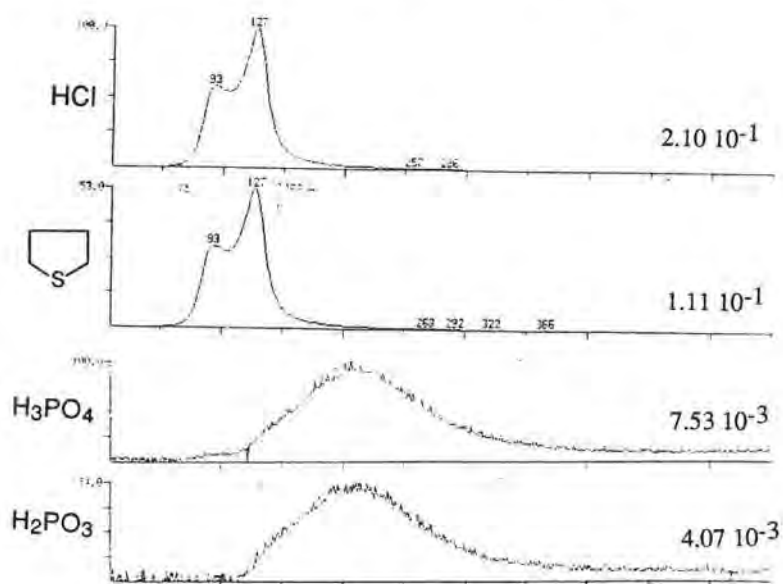
Als voorbeeld worden het TGA-diagramma en de ionogrammen van polyelectrolyet- H_2PO_4^- gegeven. In het TGA-diagramma van een polyelectrolyet film met H_2PO_4^- als tegenion, zijn er drie temperatuursdomeinen waarin gewichtsverlies optreedt (Figuur V.5). Vergelijken met de ionogrammen (figuur V.6.) leert ons dat de eliminatie van tetrahydrothiofeen en H_3PO_4 vrijwel gelijktijdig gebeurt, nl bij 149°C . Het gewichtsverlies bij 55°C is te wijten aan verlies van hydratatie water, terwijl bij 564°C het polymeer degradeert. Het feit dat er hier maar één eliminatiedomein wordt waargenomen in het TGA-diagramma van de polyelectrolyetfilm met H_2PO_4^- als tegenion, is een indirect bewijs dat het tweede eliminatiedomein in de polyelectrolyet-halogenide filmen te wijten is aan de eliminatie van gesubstitueerd halogenide. H_2PO_4^- is immers geen nucleofiel en zal niet substitueren op de polymeerketen. Wanneer we echter naar de relatieve intensiteit van H_2PO_4^- kijken, zien we dat dit zeer weinig voorkomt. Er komt wel nog veel HCl vrij tijdens de eliminatie. Dit indiceert dat de uitwisseling niet volledig is.

De TGA-diagramma en de ionogrammen van de polyelectrolyetfilmen met HSO_4^- en SO_4^{2-} als tegenion zijn analoog aan dat van H_2PO_4^- . Maar de uitwisseling is in hogere mate doorgegaan. Er wordt geen HCl meer waargenomen in de ionogrammen en de intensiteit van HSO_4^- en SO_4^{2-} in de ionogrammen is groter.

Figuur V.5: TGA-diagramma van een polyelectroliet- H_2PO_4^- film.

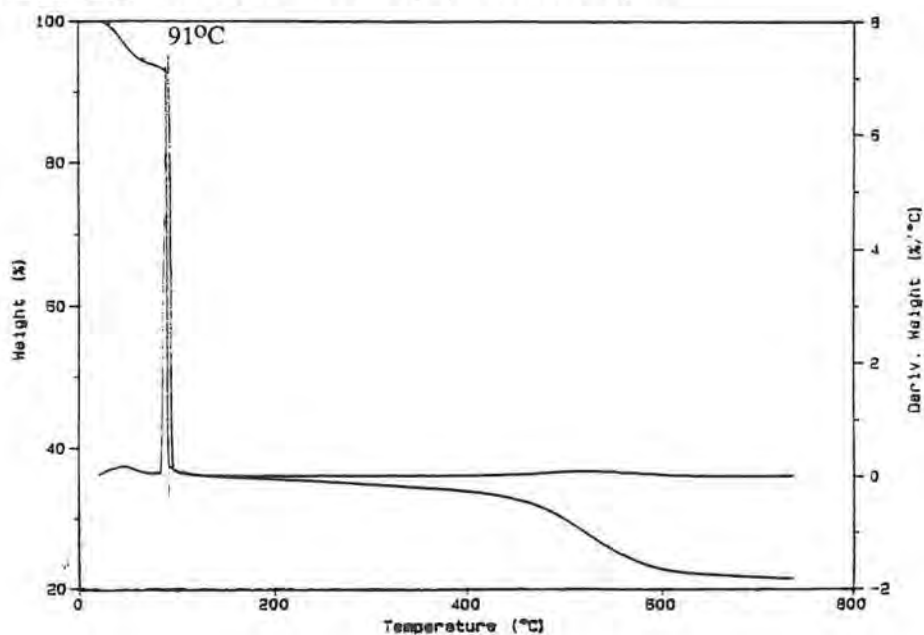


Figuur V.6: Ionogrammen van een polyelectroliet- H_2PO_4^- film.

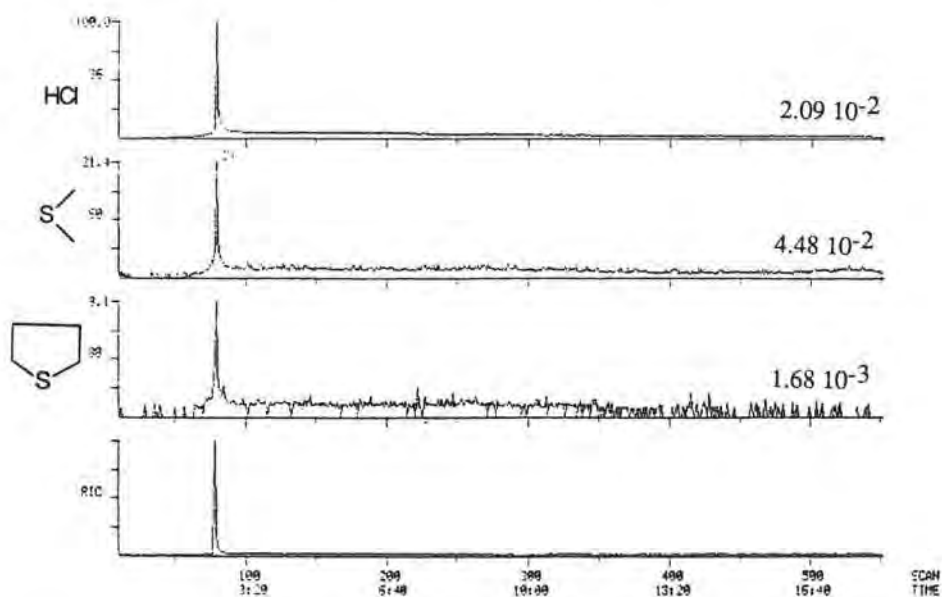


IO_3^- , BrO_3^- en ClO_3^- vormen een derde reeks tegenionen. In het eliminatieproces van een polyelectrolietfilm met één van deze tegenionen, is er maar één thermische transitietemperatuur waar te nemen. In figuur V.7. is het TGA-diagramma van een polyelectroliet - ClO_3^- film gegeven. Uit de ionogrammen (figuur V.8.) kunnen we afleiden dat alles bij deze temperatuur vrijkomt. De temperatuur waarbij de eliminatie gebeurt, is de decompositietemperatuur van het tegenion, nl. 91°C (HClO_3). De TGA-spectra van de polyelectroliet filmen met BrO_3^- of IO_3^- als tegenion vertonen hetzelfde verloop. Wanneer BrO_3^- als tegenion optreedt, is de snelheid waarmee de gassen vrijkomen maximaal bij 80°C . En als IO_3^- als tegenion optreedt, wordt dit maximum teruggevonden bij 109°C . Het massaverlies bedraagt 63% als ClO_3^- als tegenion optreedt. Dit is ook het maximale gewicht dat men volgens de theorie kan verliezen. Er is nog PPV aanwezig aangezien er nog degradatie wordt waargenomen bij 513°C . Wanneer BrO_3^- aanwezig is in het polymeer, daalt het gewicht met 52%. Er is ook hier nog degradatie waarneembaar bij 533°C . Het theoretische verlies bij eliminatie bedraagt 68%. Het TGA-diagramma van de polyelectrolietfilm met IO_3^- als tegenion vertoont een massaverlies van 51%, maar er is geen degradatiesignaal meer bij 530°C . Het staal verliest voortdurend gewicht wanneer we verder opwarmen. Waarschijnlijk is er hier naast eliminatie ook een reactie opgetreden aan het polymeer of is het polymeer reeds gedegradéerd en ontsnappen de fragmenten pas bij hogere temperatuur.

Figuur V.7: TGA- spectrum van een polyelectroliet- ClO_3^- film.



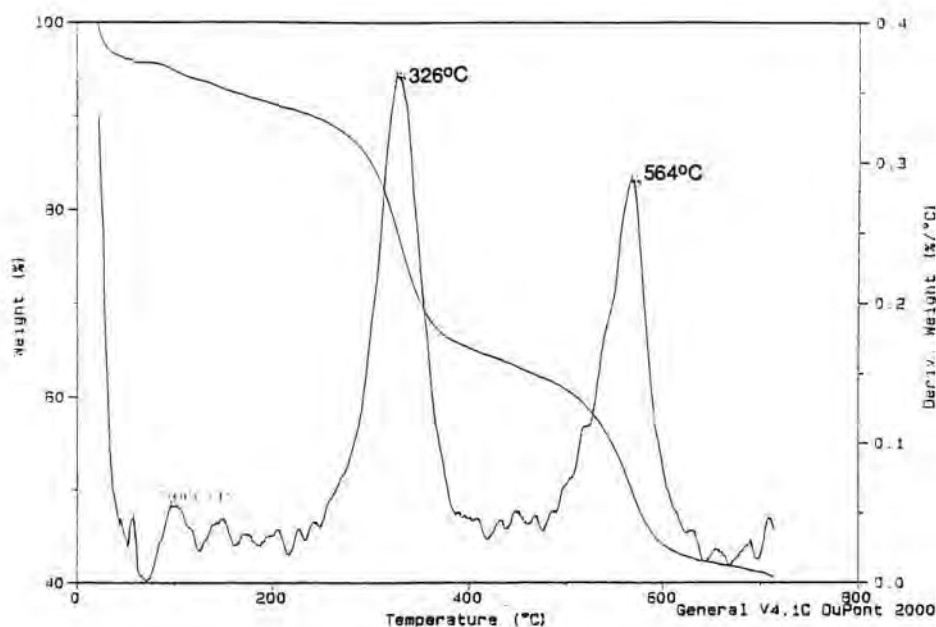
Figuur V.8: Ionogrammen van een polyelectroliet- ClO_3^- film.



Het eliminatieproces van een polyelectroliet-acetaat film is echter sterk verschillend van de anderen. Uit het TGA-diagramma (figuur V.9.) blijkt dat het polymeer stabiel blijft tot 250°C. Het eerste thermische transitie-moment ligt bij 326°C. Dit effect is ook waargenomen door Schlenoff en Wang⁶. Zij verklaarden dit als een gevolg van de associatie of ionpaar-vorming van het acetaat-ion en de lading op de polymeer keten.

De $\Delta S^{\circ}_{i, str}$ -waarde van het acetaat-ion bedraagt echter - 62, wat betekent dat het een water-structuur makend ion is. Indien we de redenering volgen, die afgeleid werd uit het oplossingsgedrag van het polyelectroliet in aanwezigheid van zouten, betekent dit dat de associatie tussen het ion en de lading op de keten niet sterk is.

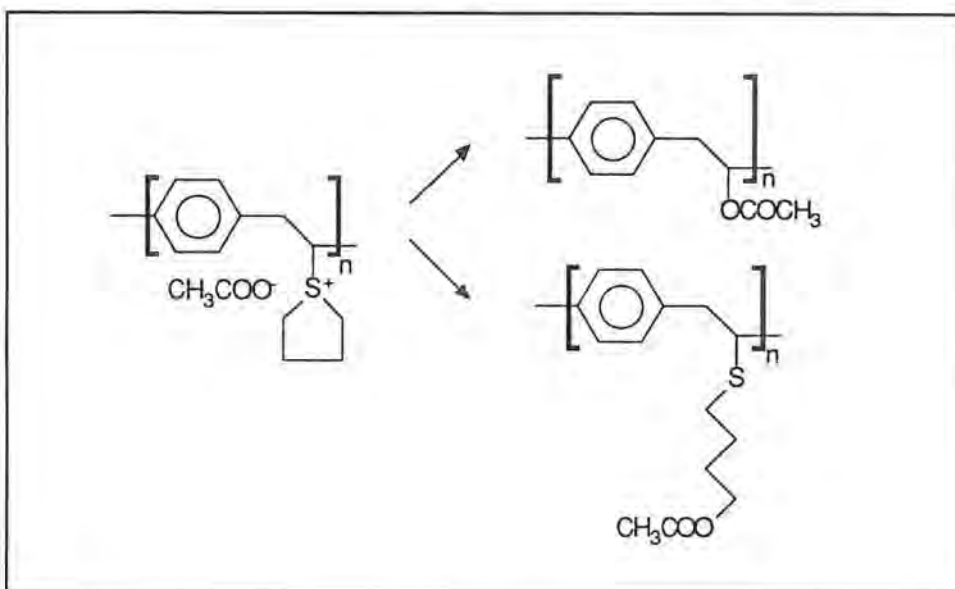
Figuur V.9.: TGA-diagramma van een polyelectroliet-acetaat film.



Een andere verklaring voor de hoge thermische stabiliteit van dit polymeer, is een reactie tussen het polyelectrolyet en het acetaat-anion. Twee reacties kunnen optreden. Het acetaat-ion kan substitueren op de keten, waardoor het tetrahydrothiofeen vervangen wordt door een acetaatgroep (figuur V.10). Het gewichtsverlies bij 326°C zou dan te wijten zijn aan de eliminatie van azijnzuur⁷.

Een andere mogelijkheid bestaat erin dat het acetaat-ion de tetrahydrothiofeenring opent⁸ (figuur V.10).

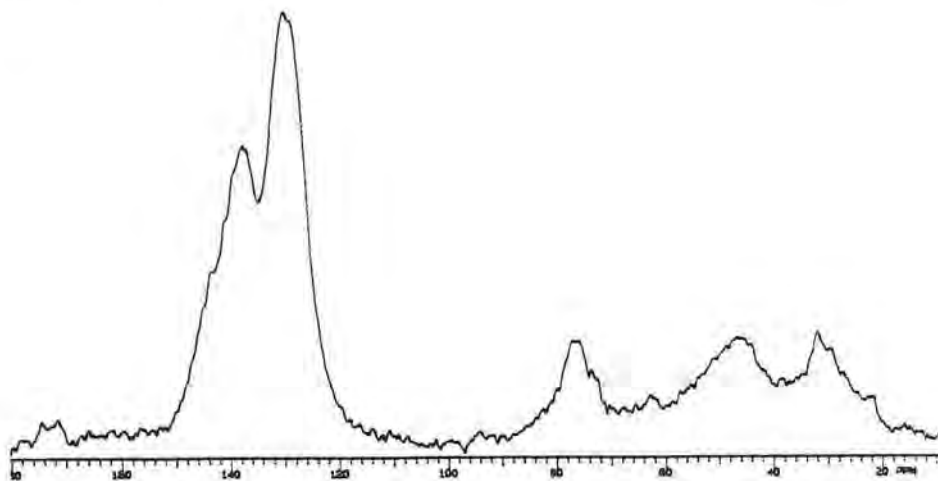
Figuur V.10.: Mogelijke reacties tussen het precursorpolymeer en het acetaat-ion.



Deze ringopeningsreactie is bestudeerd omdat ze een mogelijkheid biedt tot vernetting van polymeren^{8,9}. Tijdens dit onderzoek werd vastgesteld dat de ringopeningsreactie doorgaat tijdens het drogingsproces en niet tijdens de precipitatie zelf. Het blijkt dat een kleine hoeveelheid water de reactie inhibeert. Dit kan men verwachten aangezien verlagen van de polariteit een S_N2 -reactie tussen 2 geladen deeltjes versnelt¹⁰.

Met behulp van ^{13}C vaste stof NMR zijn we nagegaan welke reactie doorgaat tijdens het drogen van de film. In figuur V.11. wordt het vaste stof spectrum gegeven van de polyelectrolyet-acetaat film.

Figuur V.11.: ^{13}C vaste stof NMR spectrum van een polyelectrolyet-acetaat film.



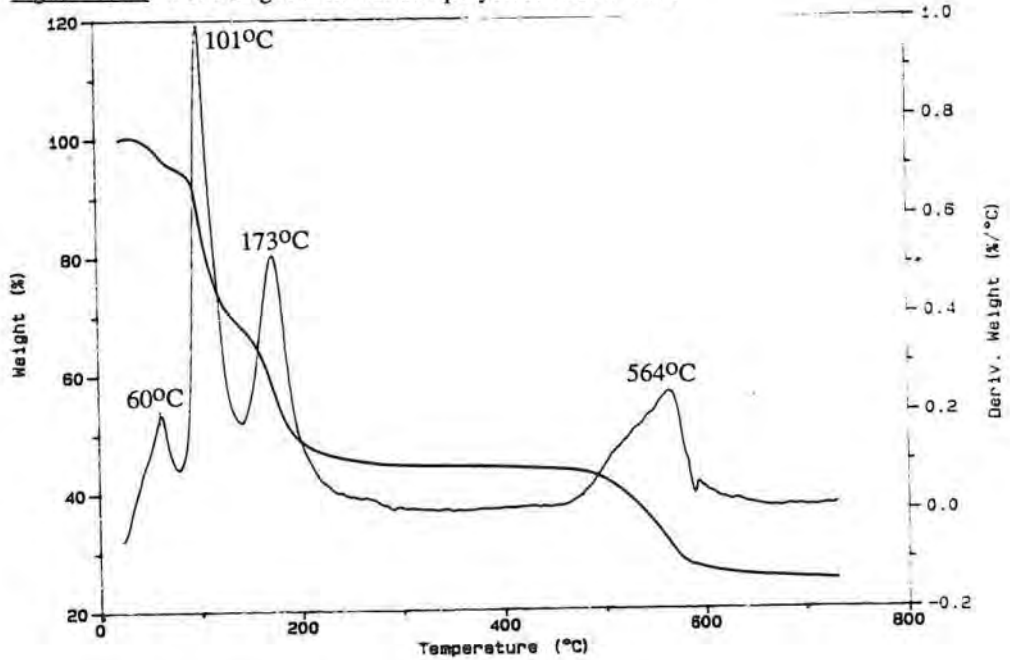
In het spectrum zien we de banden van de aromaten bij 137.0 ppm en 130.1 ppm. Het signaal bij 172.8 ppm is te wijten aan een carbonylfunctie. Deze functie kan enkel afkomstig zijn van gesubstitueerd acetaat, aangezien de C-atomen van vrij acetaat niet gedetecteerd worden in CP/MAS vaste stof NMR tengevolge van de hoge mobiliteit van de methylrotatie. Dit geeft aan dat er een reactie moet doorgegaan zijn. In het alifatisch gedeelte van het spectrum zien we signalen afkomstig van de zijketen van het polymeer. Indien er geen reactie doorgegaan zou zijn, verwachten we de signalen van de tetrahydrothiofeen groep bij 62.7 ppm, 46.0 ppm en 31.5 ppm. Het signaal bij 62.7 ppm (afkomstig van de CH naast de zwavel) is sterk afgenomen in intensiteit. Er is ook een signaal bijgekomen bij 76.5 ppm. De chemical shift van dit signaal geeft aan dat dit enkel afkomstig kan zijn van een CH naast een zuurstof, gelegen langs een aromatisch ring. Dit is een sterke aanwijzing voor de substitutie van de acetaat-groep op de polymeerketen en niet voor de ringopeningsreactie. Het signaal bij 31.5 ppm

vertoont een schouder bij 22.1 ppm. Deze schouder wordt toegewezen aan de methyl-groep van de acetaatgroep.

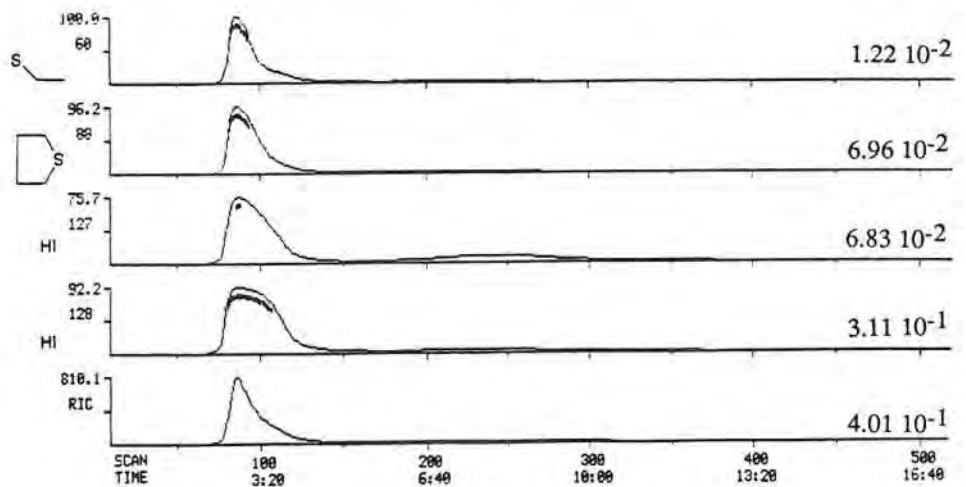
Uit dit spectrum kunnen we met zekerheid afleiden dat het acetaat-ion in vrij grote mate gereageerd heeft met het polymeer. Er zijn sterke aanwijzingen dat de substitutie op de polymeerketen bevoordeligd is ten opzichte van de ringopeningsreactie, al kunnen we deze laatste reactie niet volledig uitsluiten. De chemical shift van de CH naast de zwavel verschuift niet veel wanneer de ringopeningsreactie doorgaat (62.7 ppm). Dus het signaal bij 62.7 ppm kan afkomstig zijn van zowel de CH naast de zwavel van tetrahydrothiofeen als van de CH naast de zwavel na de ringopeningsreactie.

De eliminatie van het precursorpolymeer tot het geconjugeerd systeem is eveneens gevolgd wanneer de tegenionen ingevoerd zijn op de polyelectrolietfilm. In figuur V.12. en figuur V.13. zijn het TGA-diagramma en de ionogrammen van een polyelectroliet-I⁻ film gegeven waarop het I⁻ op de film ingevoerd is. Uit het ionogram blijkt dat er nog een weinig HCl vrijkomt, maar de eliminatieproducten zijn voornamelijk tetrahydrothiofeen en HI. Vergelijken van het TGA-diagramma met de ionogrammen leert ons dat bij 101°C tetrahydrothiofeen en HI vrijkomen en dat het gewichtsverlies bij 173°C te wijten is aan verder verlies van HI. Bij 564°C degradeert het polymeer. Het feit dat er maar zeer weinig HCl waargenomen wordt, wijst erop dat de uitwisseling vrij volledig is. De eliminatiereactie wordt niet beïnvloed door de tegenion uitwisseling op de film, de eliminatieproducten zijn dezelfde en ook de eliminatietemperatuur verschilt niet veel met deze van PPV.

Figuur V.12.: TGA-diagramma van een polyelectrolyet-I⁻ film.

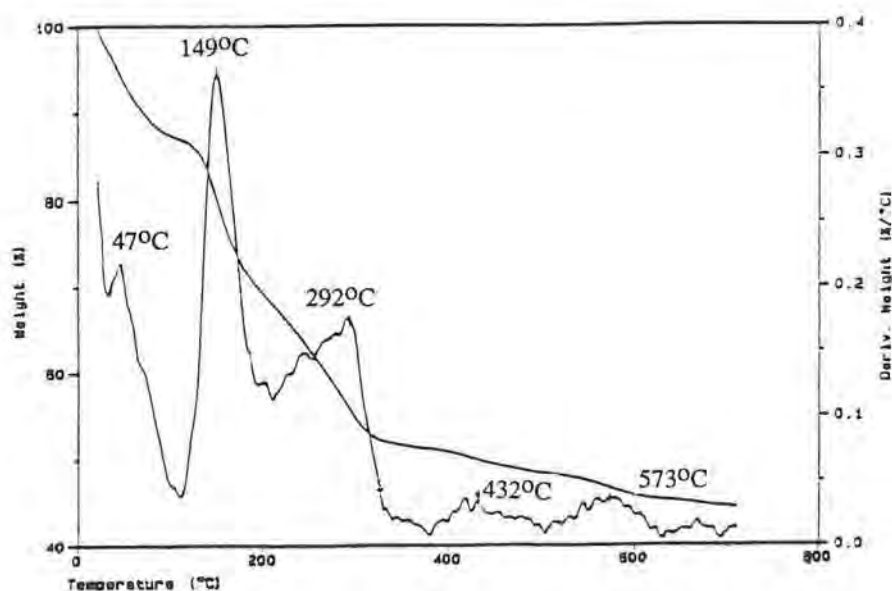


Figuur V.13.: Ionogrammen van een polyelectrolyet-I⁻ film.

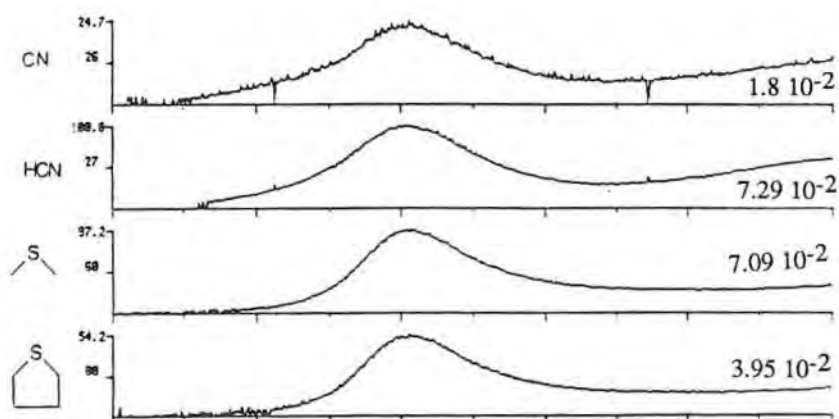


Ook de eliminatie van een polyelectroliet- $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ film is gevolgd. Uit het TGA-diagramma (figuur V.14) en de ionogrammen (figuur V.15.) blijkt dat de eliminatie in een groot temperatuursdomein plaatsheeft, nl. tussen 120°C en 328°C . Er wordt geen HCl meer gedetecteerd met massaspectrometrie. Dit wijst op een volledige uitwisseling van de chloor-ionen door $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ zoals eerder aangetoond werd. Voor de verdere interpretatie wordt verwezen naar hoofdstuk VI.

Figuur V.14.: TGA-diagramma van een polyelectroliet- $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ film.



Figuur V.15.: Ionogrammen van een polyelectroliet- $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ film.

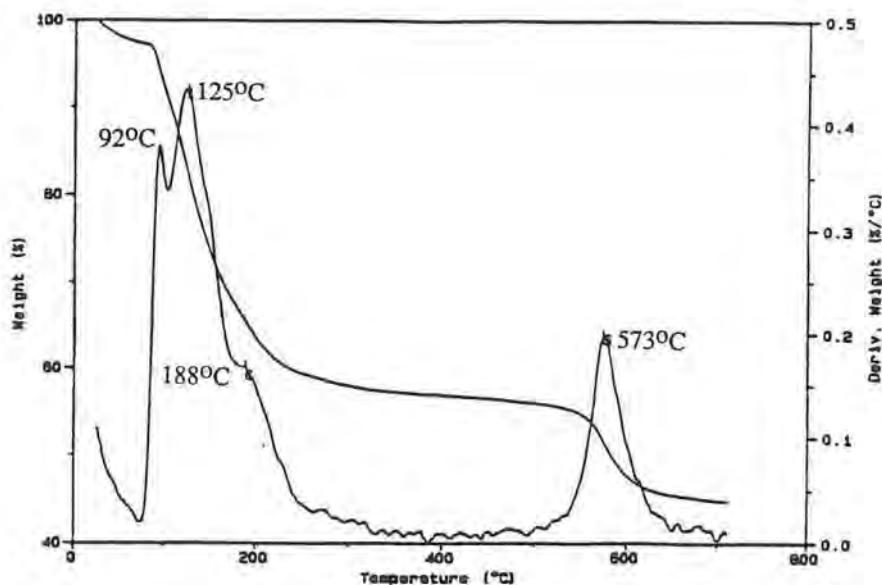


V.3. Organische tegenionen.

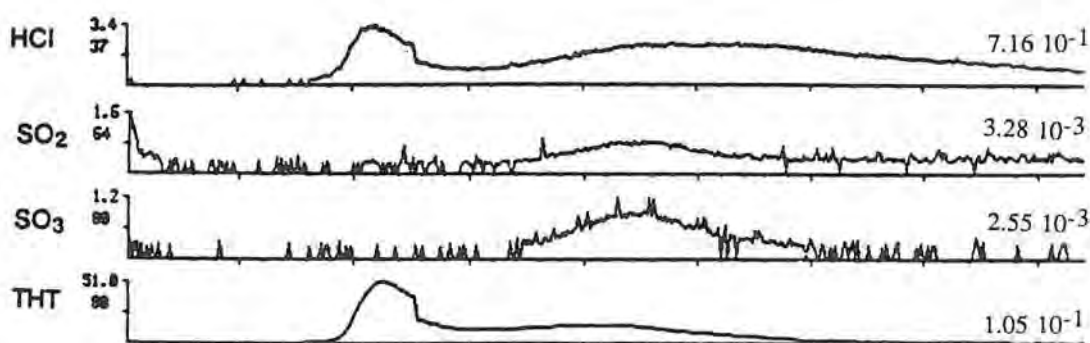
V.3.1. Picrinesulfonaat.

Van de polyelectrolyet-picrinesulfonaat film zijn een TGA-diagramma en een ionogram opgenomen (figuur V.16.). Uit het TGA-diagramma kan afgeleid worden dat het picrinesulfonaat niet vrijkomt in een duidelijk afgescheiden proces. Het ionogram leert ons dat er nog HCl vrijkomt tijdens het verwarmen van de film. De vrijgekomen hoeveelheid SO_3 en SO_2 , afkomstig van het picrinesulfonaat, is echter klein. Dit kan betekenen dat het picrinesulfonaat in de PPV-matrix is blijven zitten tijdens het verwarmen of dat er weinig uitwisseling is opgetreden. Het ionogram leert ons alleszins dat de uitwisseling niet volledig is, maar dat de hoeveelheid HCl die vrijkomt beduidend minder is dan in de ionogrammen van het polyelectrolyet met Cl^- als tegenion..

Figuur V.16.a.: TGA-diagramma van een polyelectrolyet-picrinesulfonaat film van PPV.



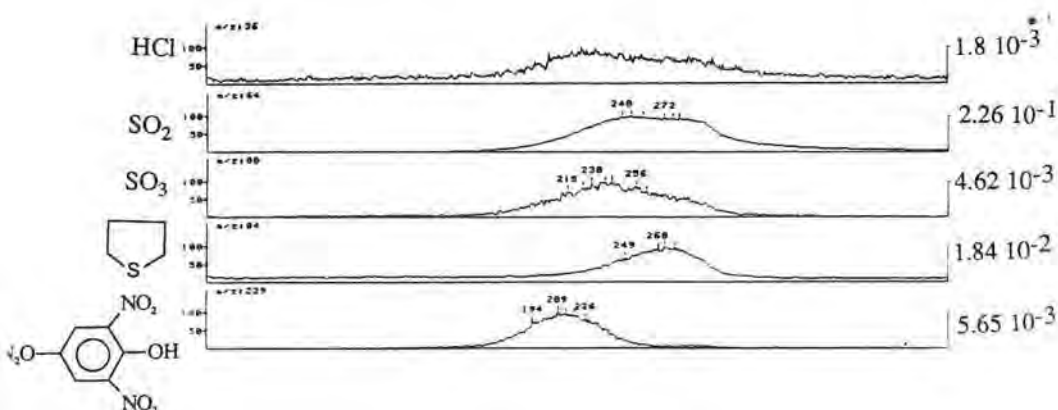
Figuur V.16.b.: Ionogram van een polyelectrolyet-picrinesulfonaat film van PPV.



In het IR-spectrum van PPV-picrinesulfonaat, na eliminatie, zijn er nog signalen aanwezig die toe te wijzen zijn aan het tegenion, nl. de NO₂-vibraties (1635, 1616 en 1313 cm⁻¹). Er wordt echter een signaal waargenomen bij 3100 cm⁻¹. Vermoedelijk wordt het SO₃-H omgezet in een alcoholfunctie tijdens de eliminatie.

Een massaspectrum van een PPV-picrinesulfonaat film leert ons wat er nog vrijkomt na eliminatie, wanneer het staal terug opgewarmd wordt. Uit de ionogrammen (figuur V.17) blijkt dat er nog SO₂, SO₃ en picrinezuur vrijkomt bij hogere temperatuur. Er wordt nog een weinig tetrahydrothiofeen en vrijwel geen HCl meer waargenomen.

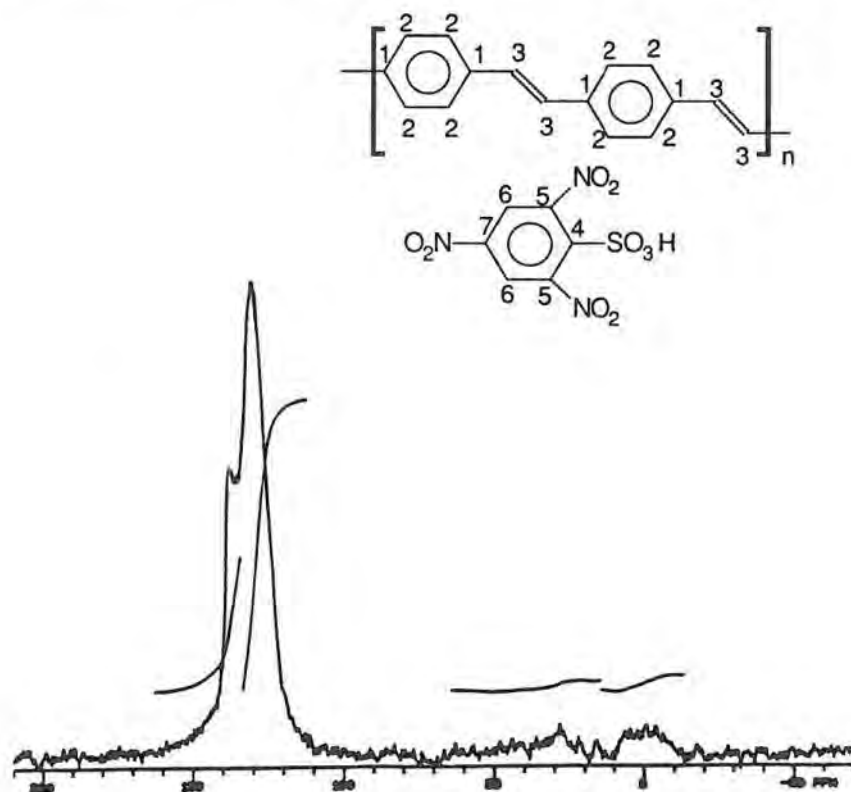
Figuur V.17.: Ionogram van een PPV-picrinesulfonaat film na eliminatie.



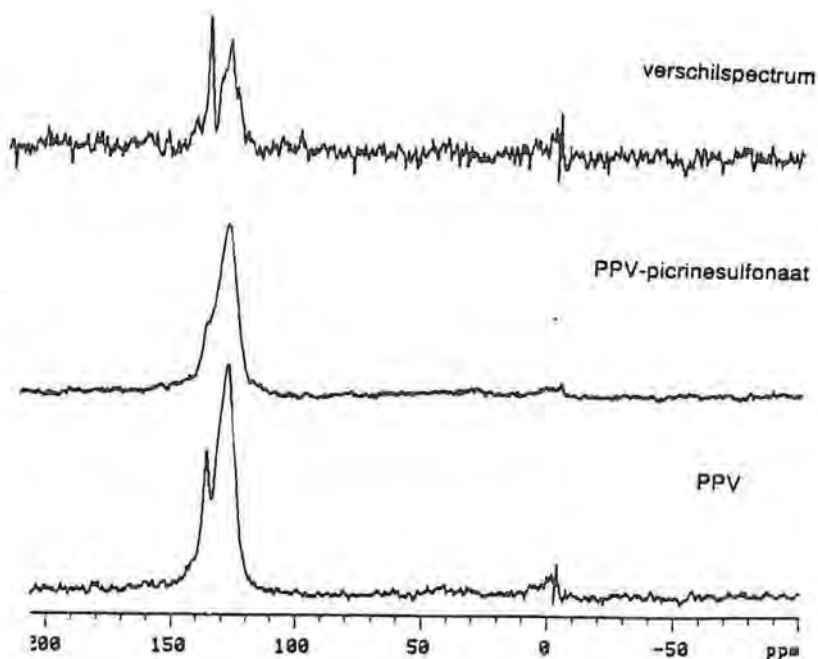
In figuur V.18. is het ^{13}C CP/MAS NMR spectrum gegeven van een PPV-picrinesulfonaat film na eliminatie bij 140°C gedurende 22 uur. De film is dan glanzend zwart gekleurd. Het NMR-spectrum geeft aan dat de eliminatie vrij volledig is. Toewijzing van de signalen is echter niet mogelijk, aangezien alle signalen samen vallen in het aromatisch gebied, nl. tussen 110 en 150 ppm. Dit maakt het onmogelijk om uit dit spectrum de hoeveelheid achtergebleven picrinesulfonaat te bepalen. Hiervoor moet er een duidelijk geresolveerd signaal van het tegenion in het NMR-spectrum zijn. Het is wel mogelijk om de signalen van picrinesulfonaat af te zonderen door een verschillenspectrum te maken van het PPV-picrinesulfonaat spectrum en het PPV-chloor spectrum (figuur V.19). Uit de intensiteit van de signalen in het verschillenspectrum kan dan de hoeveelheid picrinesulfonaat afgeschat worden. Deze bedraagt 25 % op 100 % PPV.

Algemeen kunnen we stellen dat de uitwisseling tussen chloor en picrinesulfonaat niet volledig is, maar dat het picrinesulfonaat in de PPV-matrix blijft zitten tijdens verwarmen.

Figuur V.18.: CP-MAS-spectrum van een PPV-picrinesulfonaat film.

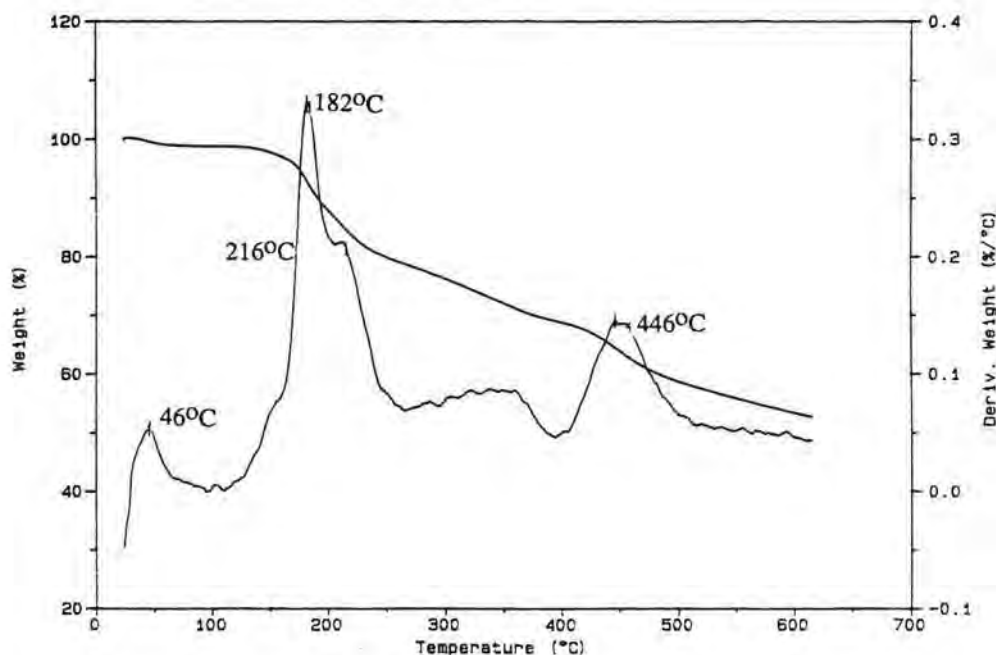


Figuur V.19.: Verschilspectrum van PPV-picrinesulfonaat film en PPV-chloor film.

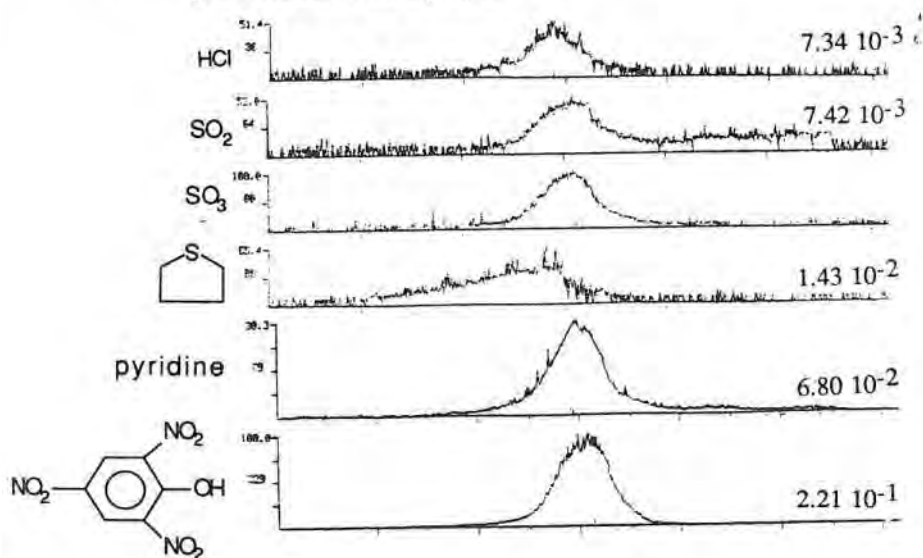


Er is ook nagegaan of het picrinesulfonaat in de PDMPV-matrix blijft na eliminatie. Het TGA-diagramma en de ionogrammen van een dimethoxy-polyelectrolyet film met picrinesulfonaat als tegenion zijn gegeven in figuur V.20. Het TGA-diagramma geeft aan dat vrijwel alles gelijktijdig vrijkomt. Uit de ionogrammen blijkt dat het tetrahydrothiofeen en HCl vroeger vrijkomen dan de rest, maar het is een zeer kleine hoeveelheid tetrahydrothiofeen. Deze is voor het merendeel vervangen door pyridine dat aan de dimethoxy-polyelectrolyet oplossing is toegevoegd om vroegtijdige eliminatie te vermijden¹¹. Het pyridine en de afbraakproducten van picrinesulfonaat komen vrij tussen 160 en 250°C. De snelheid waarmee het gewicht daalt, is maximaal bij 182°C. Bij 446°C degradeert het product.

Figuur V.20.a: TGA-diagramma van een dimethoxy-polyelectroliet film met picrinesulfonaat als tegenion.

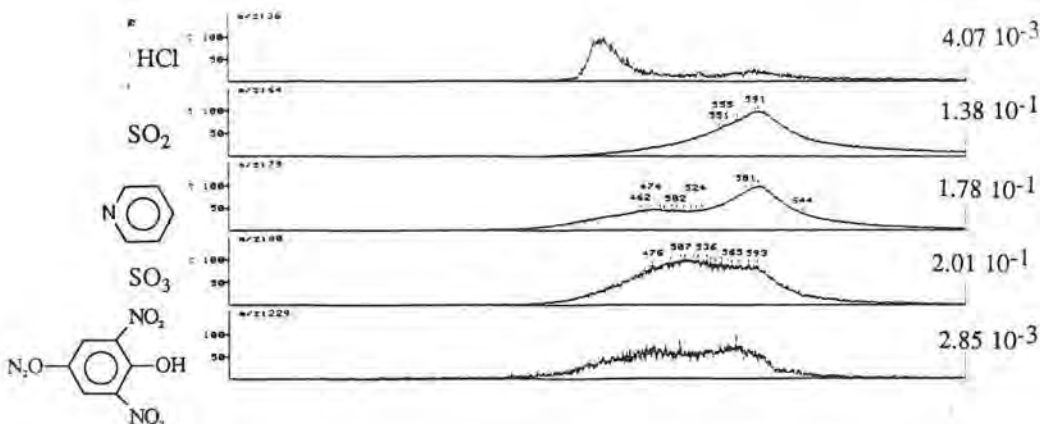


Figuur V.21.b: Ionogrammen van een dimethoxy-polyelectroliet film met picrinesulfonaat als tegenion.



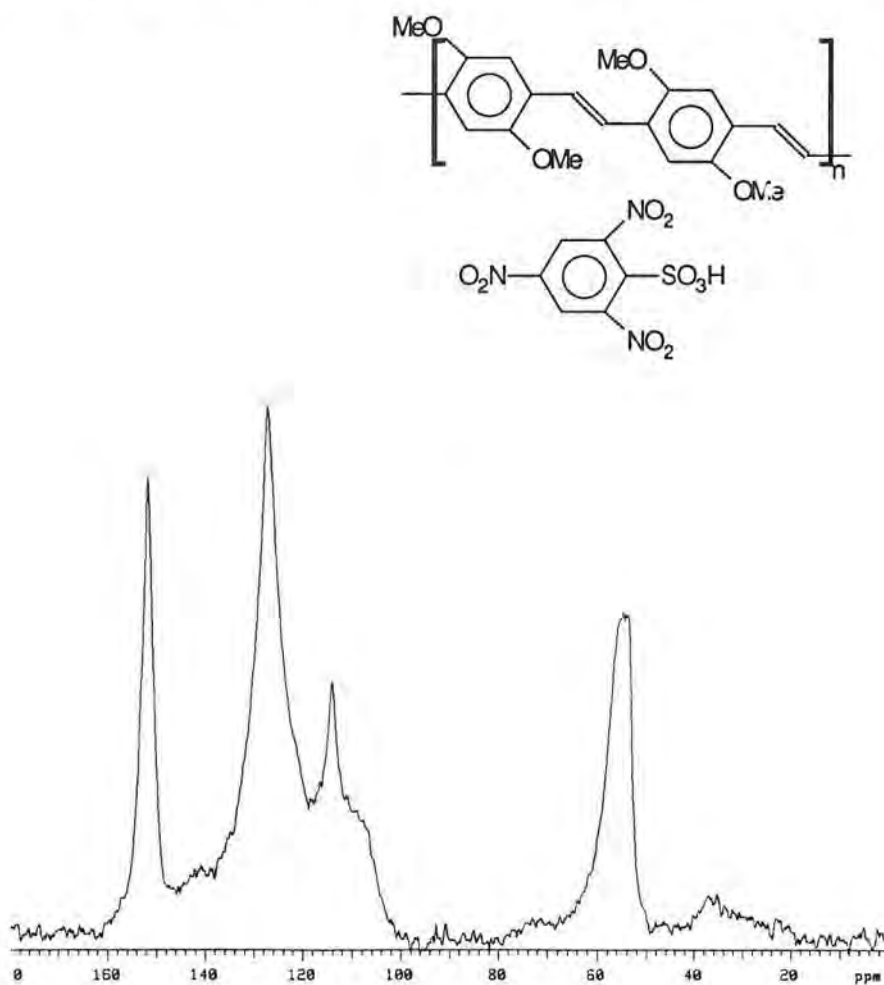
Ook hier is nagegaan of er nog picrinesulfonaat in de PDMPV-matrix kan aangetoond worden na eliminatie. In het IR-spectrum zijn vibratiebanden aanwezig die afkomstig zijn van het tegenion (1616, 1530 en 1360 cm^{-1}). Net zoals in de PPV-picrinesulfonaat film is ook hier een signaal rond 3100 cm^{-1} aanwezig. Uit de ionogrammen van een PDMPV-picrinesulfonaat film wordt afgeleid dat de eliminatie nog niet volledig is, er komt nog pyridine vrij ($m/e = 79$) (figuur V.21). Maar er is nog picrinesulfonaat aanwezig, aangezien er nog SO_2 ($m/e = 64$), SO_3 ($m/e = 80$) en picrinezuur ($m/e = 229$) vrijkomt.

Figuur V.21.: Ionogrammen van een PDMPV-picrinesulfonaat film na eliminatie.



Met behulp van ^{13}C CP/MAS NMR is nagegaan hoeveel picrinesulfonaat nog in de PDMPV-matrix blijft na eliminatie. Het NMR spectrum is gegeven in figuur V.22. De signalen van picrinesulfonaat en de niet-gesubstitueerde aromaten vallen samen, zodat het niet mogelijk is om alle signalen toe te wijzen. Uit de intensiteitsverhoudingen tussen het methoxy-sigitaal (56 ppm) en de som van alle aromaten, kan berekend worden dat er nog 39% picrinesulfonaat aanwezig is op 100% PDMPV.

Figuur V.23. ^{13}C CP/MAS NMR spectrum van een PDMPV-picrinesulfonaat film.

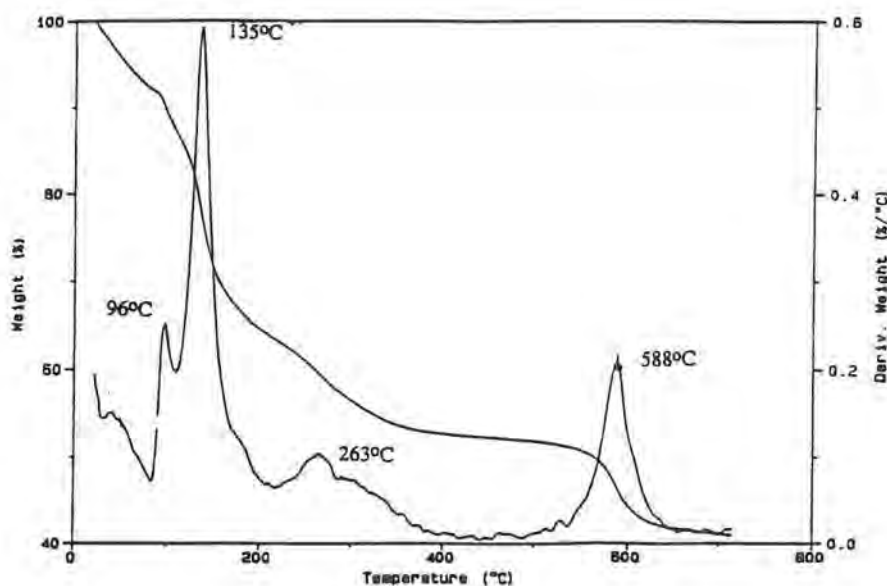


V.3.2. Alizarinesulfonaat

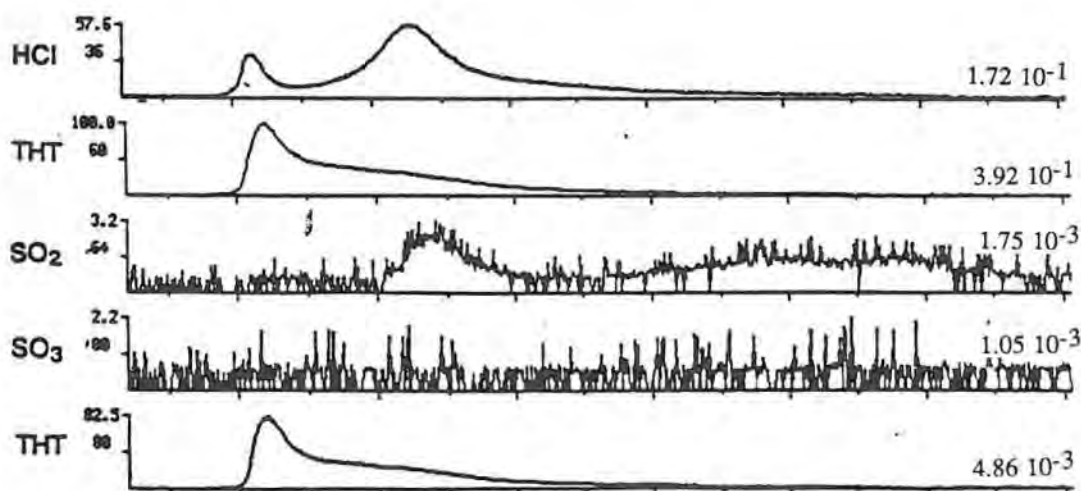
Het TGA-diagramma en ionogram van de polyelectroliet-alizarinesulfonaat film zijn gegeven in figuur V.23. Uit het ionogram blijkt dat de uitwisseling niet volledig is, aangezien er nog HCl vrijkomt tijdens het opwarmen. De hoeveelheid SO_2 die vrijkomt is echter klein. Wanneer het ionogram en het TGA-diagramma vergeleken worden, kan men afleiden dat bij 137°C bijna al het tetrahydrothiofeen vrijkomt samen met een weinig HCl. De rest van het HCl en SO_2 komt vrij bij 264°C .

Uit het IR-spectrum blijkt dat er nog alizarinesulfonaat in de matrix aanwezig is na eliminatie, aangezien er signalen van het tegenion in het spectrum voorkomen: 1665 cm^{-1} (Ar-CO-Ar), 1060 cm^{-1} (OH).

Figuur V.23.a: TGA-diagramma van een polyelectroliet-alizarinesulfonaat film van PPV.

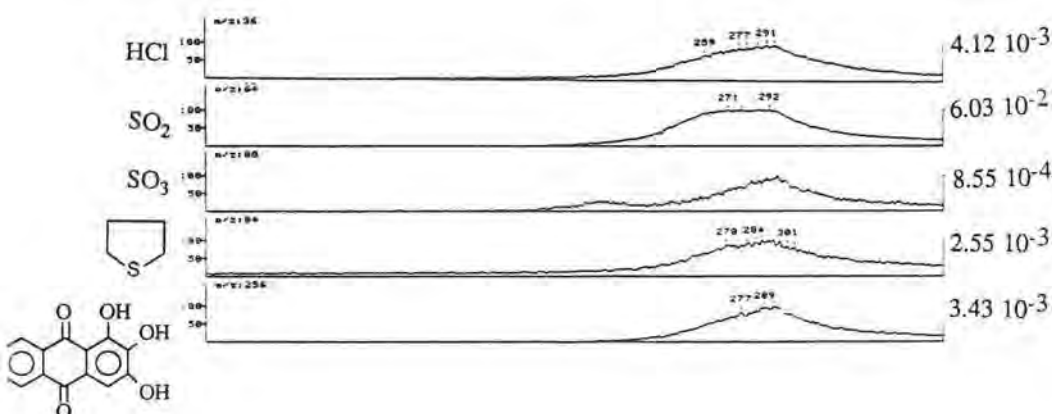


Figuur V.23.b.: Ionogrammen van een polyelectrolyet-alizarine film van PPV.



Uit de ionogrammen van PPV-alizarinesulfonaat (figuur V.24), opgenomen na eliminatie, blijkt dat er nog derivaten van het alizarinesulfonaat vrijkomen na eliminatie ($m/e = 320, 256$). Er wordt nog tetrahydrothiofeen waargenomen, maar de intensiteit is veel lager dan in de andere gevallen. Dit wijst erop dat de eliminatie vrij volledig is en dat alizarinesulfonaat in de matrix gevangen blijft tijdens het verwarmen.

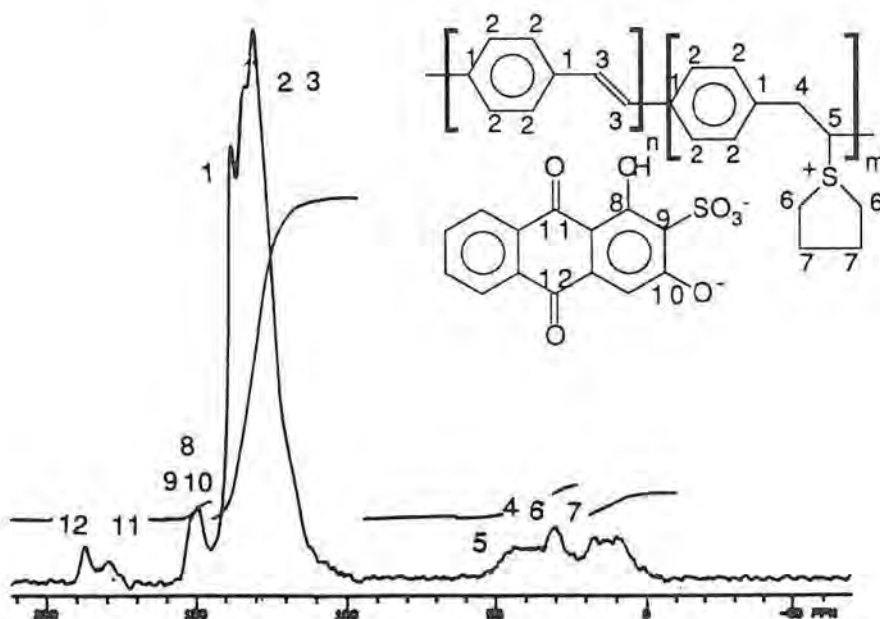
Figuur V.24.: Ionogrammen van een PPV-alizarinesulfonaat film na eliminatie.



Ook hier is een ^{13}C CP/MAS NMR spectrum opgenomen van de PPV-alizarinesulfonaat film (figuur V.25). Deze film is glanzend zwart gekleurd na verwarmen tot 130°C gedurende 22 uur. De eliminatie is niet volledig, aangezien er nog signalen zijn in het alifatische gebied (10-50 ppm). Uit de totale intensiteit van deze signalen kan berekend worden dat er nog 23 mol% van de film niet geëlimineerd is. De signalen van het PPV en alizarinesulfonaat vallen samen in het aromatisch gebied. Het is niet mogelijk om alle signalen toe te wijzen. Toch zijn er 5 C-atomen van alizarinesulfonaat die een geresolveerd signaal geven. De signalen van de twee carbonylkoolstoffen liggen bij 187.22 en 179.89 ppm. Ook de koolstof-atomen naast de hetero-atomen geven een signaal bij hoger veld, nl 150.57 en 148.73 ppm. Uit de totale intensiteit van de signalen afkomstig van deze laatste drie C-atomen, kan de hoeveelheid alizarinesulfonaat in de film berekend worden. Op 100 mol% PPV is er nog 26 mol% alizarinesulfonaat aanwezig.

Hieruit kunnen we besluiten dat de uitwisseling tussen chloor en alizarinesulfonaat niet volledig is. Maar het alizarinesulfonaat dat aanwezig is in de film, verdamp of ontbindt niet wanneer de film verwarmd wordt tot 130°C .

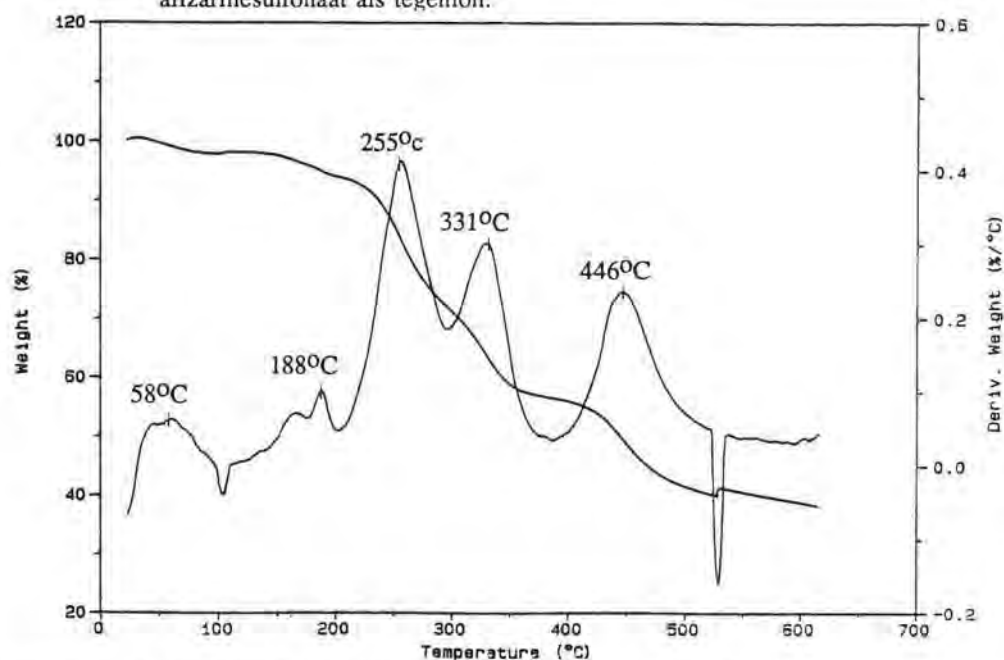
Figuur V.23.: ^{13}C CP/MAS NMR spectrum van een PPV-alizarinesulfonaat film.



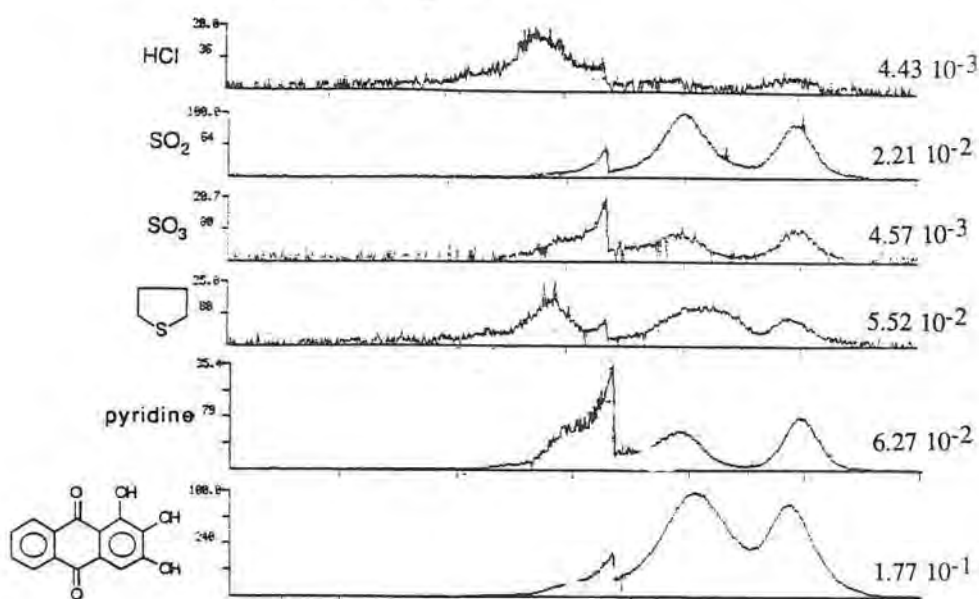
Het TGA-diagramma en de ionogrammen van de dimethoxy-polyelectrolyet film met alizarinesulfonaat als tegenion zijn gegeven in figuur V.26. In het TGA-diagramma zijn drie domeinen aanwezig, waarbij er gewichtsverlies optreedt, naast het degradatieproces bij 446°C en het verlies van hydrataatiewater bij 58°C .

Vergelijken met de ionogrammen leert ons dat de kleine hoeveelheid tetrahydrothiofeen en HCl eerst elimineren, nl bij 188°C . Bij 255°C en 331°C komen de andere eliminatieproducten vrij. Uit de ionogrammen blijkt wel dat bij 255°C voornamelijk pyridine vrijkomt, samen met een kleine hoeveelheid alizarinesulfonaat. Bij 331°C worden voor het merendeel fragmenten van alizarinesulfonaat gedetecteerd, samen met een kleine hoeveelheid pyridine. Het feit dat er maar een kleine hoeveelheid tetrahydrothiofeen teruggevonden wordt, wijst erop dat pyridine de dimethoxy-polyelectrolyetoplossing stabiliseert door het tetrahydrothiofeen te vervangen. De kleine hoeveelheid HCl doet vermoeden dat de ionuitwisseling vrij volledig is.

Figuur V.26.a.: TGA-diagramma van een dimethoxy-polyelectroliet film met alizarinesulfonaat als tegenion.

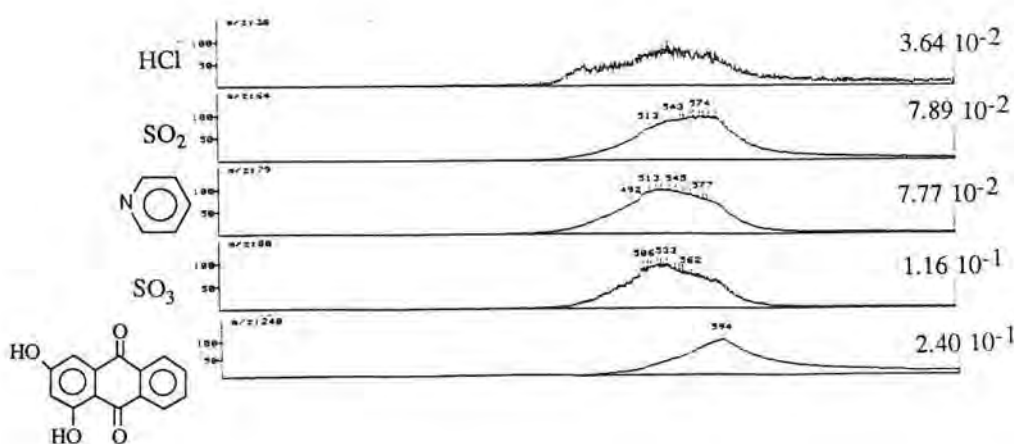


Figuur V.26.b.: Ionogrammen van een dimethoxy-polyelectroliet film met alizarinesulfonaat als tegenion.



Ook hier worden, na eliminatie vibratiesignalen van het alizarinesulfonaat teruggevonden in het IR-spectrum. Het massaspectrum van een PDMPV-alizarinesulfonaat film geeft aan dat de eliminatie nog niet volledig is (figuur V.27). Er komt nog pyridine vrij, wanneer de film boven 200°C gebracht wordt. Er worden ook vermoedelijke derivaten van het alizarinesulfonaat waargenomen ($m/e = 320$ [molec. ion], 240).

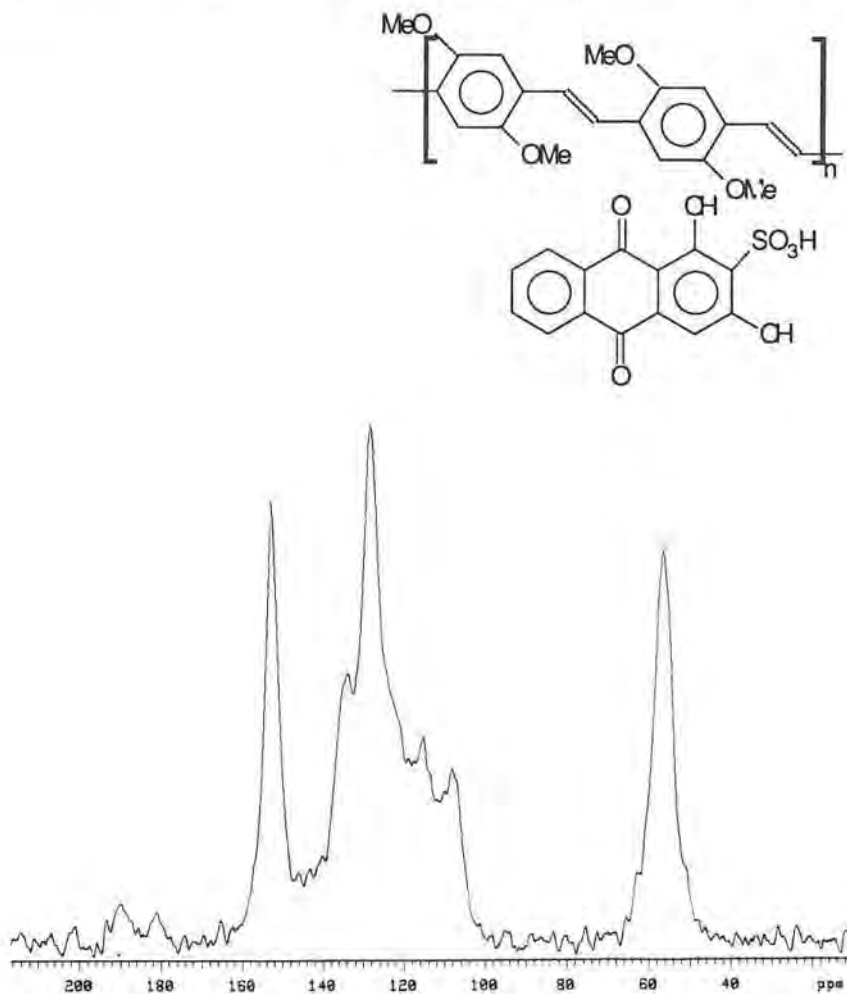
Figuur V.27.: Ionogrammen van PDMPV-alizarinesulfonaat film na eliminatie.



In figuur V.28. is het ^{13}C CP/MAS NMR spectrum gegeven van een PDMPV-alizarinesulfonaat film na eliminatie bij 200°C. Het is zeer moeilijk om alle signalen toe te wijzen, aangezien veel aromatische C-atomen bij dezelfde shift een signaal geven. We weten wel dat het signaal bij 185 ppm afkomstig is van de carbonylgroepen van het alizarinesulfonaat. Het signaal bij 152 ppm wordt toegewezen aan de quaternaire koolstoffen naast het heteroatoom in PDMPV en alizarinesulfonaat. Alle andere aromaten vallen samen in het signaal rond 124 ppm. De methylgroepen van PDMPV geven een signaal bij 56 ppm. Het is mogelijk om te berekenen hoeveel alizarinesulfonaat in de PDMPV-matrix is blijven zitten, door de intensiteit van het

methoxysignaal te vergelijken met de totale intensiteit van alle aromaten. Hieruit weten we dat er op 100 mol% PDMPV nog 12 mol% alizarinesulfonaat in de polymeer matrix zit.

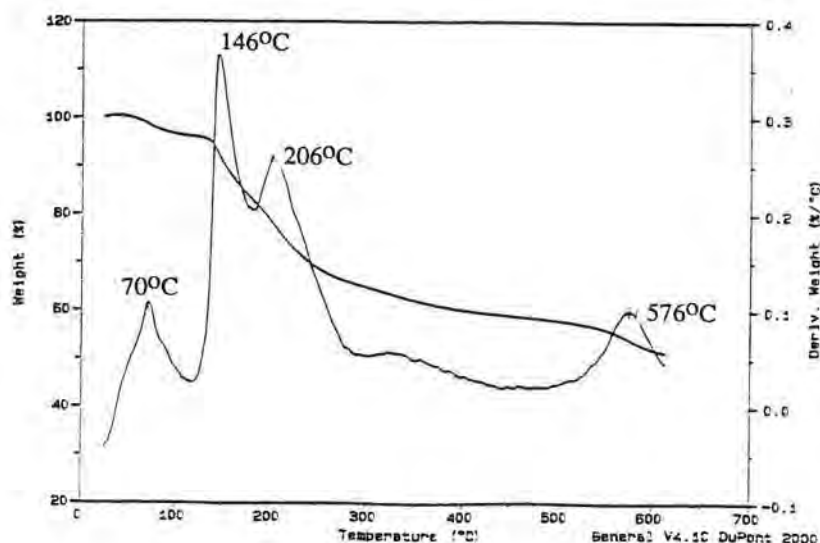
Figuur V.28. ^{13}C CP/MAS NMR spectrum van PDMPV-alizarinesulfonaat.



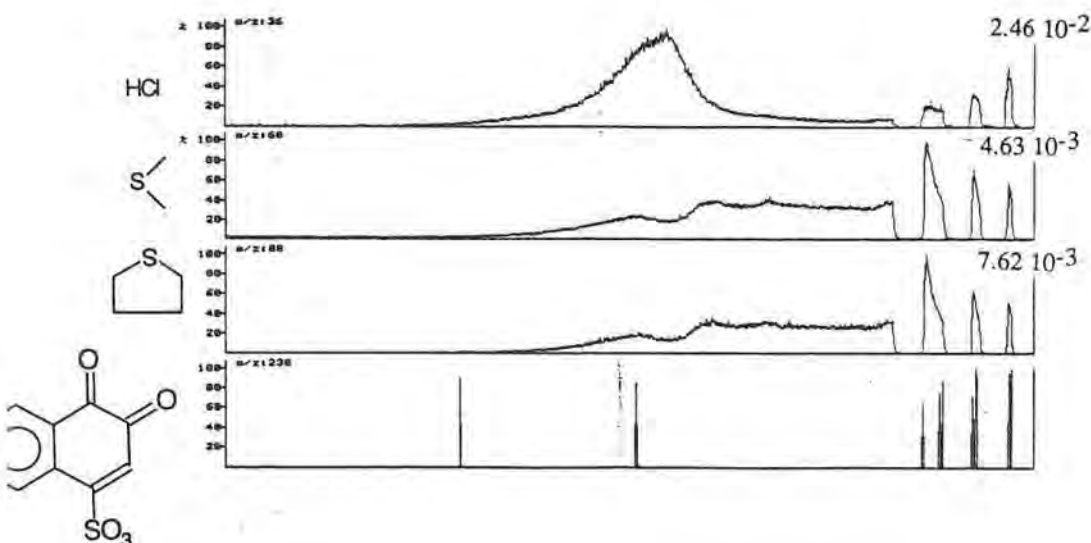
V.3.3. Naftoquinonsulfonaat.

In figuur V. 29. zijn het TGA-diagramma en de ionogrammen gegeven van het precursorpolymeer van PPV met naftoquinonsulfonaat als tegenion. Het TGA-diagramma leert ons dat bij 70°C het hydratatie water verdampt en bij 576°C degradeert het polymeer. Bij 145°C wordt er enkel HCl vrijgezet en bij 206°C komt er een kleine hoeveelheid tetrahydrothiofeen vrij en een weinig afbraakproducten van naftoquinonsulfonaat.

Figuur V.29.a.: TGA-diagramma van een polyelectrolyet-naftoquinonsulfonaat film van PPV.

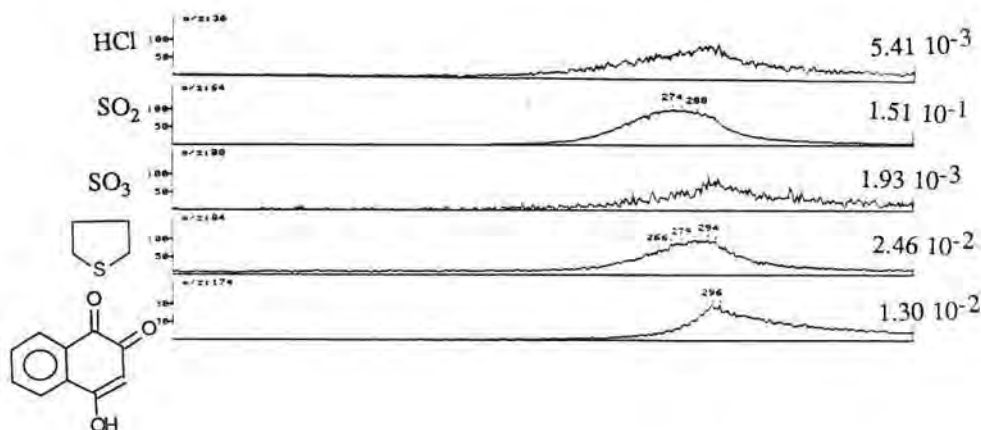


Figuur V.30.b.: Ionogrammen van een polyelectrolyet-naftoquinonsulfonaat film van PPV.



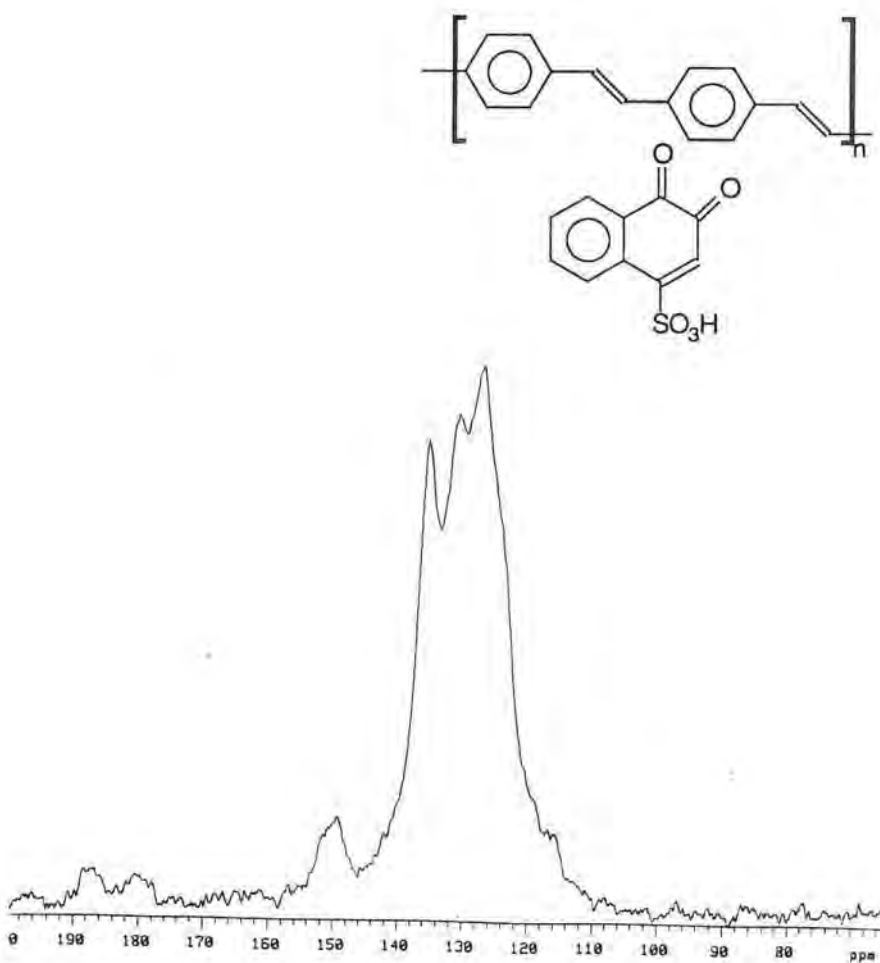
Ook hier is nagegaan met IR-spectroscopie en massaspectrometrie of het tegenion in de matrix is gebleven na eliminatie. In het IR-spectrum worden de volgende vibraties waargenomen, die afkomstig zijn van het tegenion: 1665 cm^{-1} (C=O), 840 en 640 cm^{-1} (ring). Uit de ionogrammen (figuur V.30) kan afgeleid worden dat er nog derivaten van naftoquinonsulfonaat ($m/e = 174$) vrijkomen wanneer de film boven de 160°C gebracht wordt. Er wordt HCl noch tetrahydrothiofeen teruggevonden in de ionogrammen.

Figuur V.30.: Ionogrammen van een PPV-naftoquinonsulfonaat film na eliminatie.



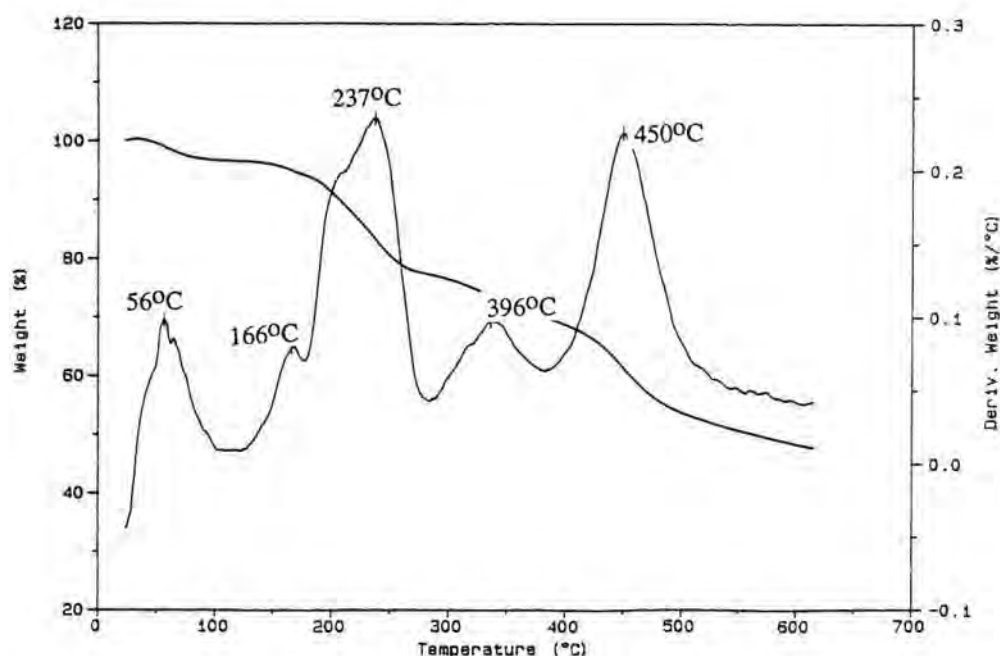
Met behulp van ^{13}C CP/MAS vaste stof NMR is er ook nagegaan hoeveel naftoquinonsulfonaat in de polymeer matrix is gebleven na eliminatie. In figuur V.31. is het NMR spectrum gegeven van een PPV-naftoquinonsulfonaat film. De signalen bij 187 en 180 ppm worden toegewezen aan de carbonylfuncties en het signaal bij 149 ppm aan de quaternaire C-atomen tussen de ringen van naftoquinonsulfonaat. Alle andere C-atomen vallen samen tussen 140 en 120 ppm. De hoeveelheid naftoquinonsulfonaat kan berekend worden uit de intensiteit van de signalen. Hieruit blijkt dat er nog 27% naftoquinonsulfonaat aanwezig is op 100% PPV.

Figuur V.31: ^{13}C CP/MAS NMR spectrum van PPV-naftoquinonsulfonaat.

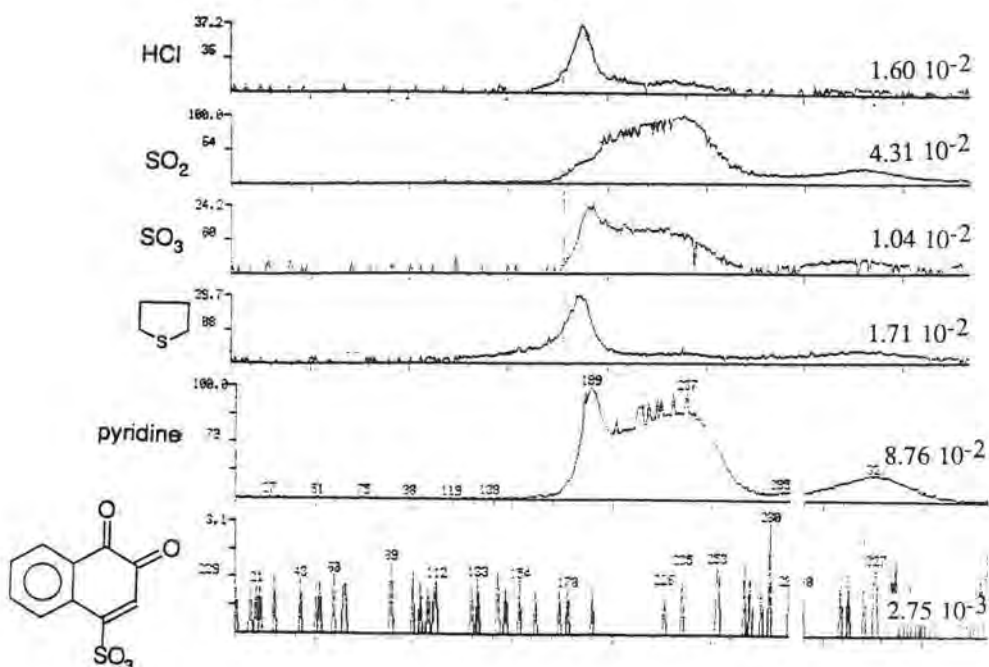


Het TGA-diagramma en ionogrammen van een dimethoxy-polyelectrolyet film met naftoquinonsulfonaat als tegenion zijn gegeven in figuur V.32. Uit het TGA-diagramma blijkt dat er meerdere eliminatiedomeinen zijn naast het verdampen van hydratatie water bij 56°C en de degradatie bij 450°C. De ionogrammen leren ons dat bij 166°C tetrahydrothiofeen en HCl vrijkomen. De hoeveelheid is zeer klein wat er op wijst dat pyridine op de keten gesubstitueerd is en tetrahydrothiofeen heeft uitgestoten. Het pyridine en fragmenten met een hoger molecuulgewicht komen vrij bij 237°C en bij 336°C.

Figuur V.32.a: TGA-diagramma van een dimethoxy-polyelectrolyet film met naftoquinonsulfonaat als tegenion.

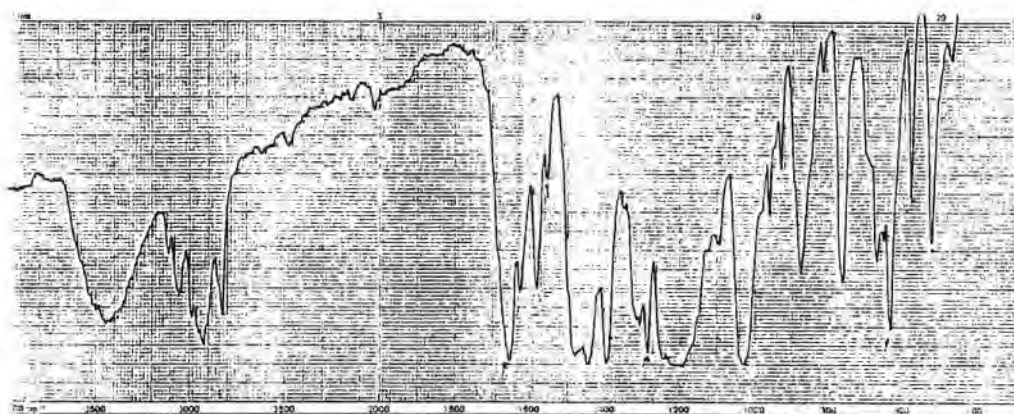


Figuur V.32.b.: Ionogrammen van een dimethoxy-polyelectrolyet film met naftoquinonsulfonaat als tegenion.

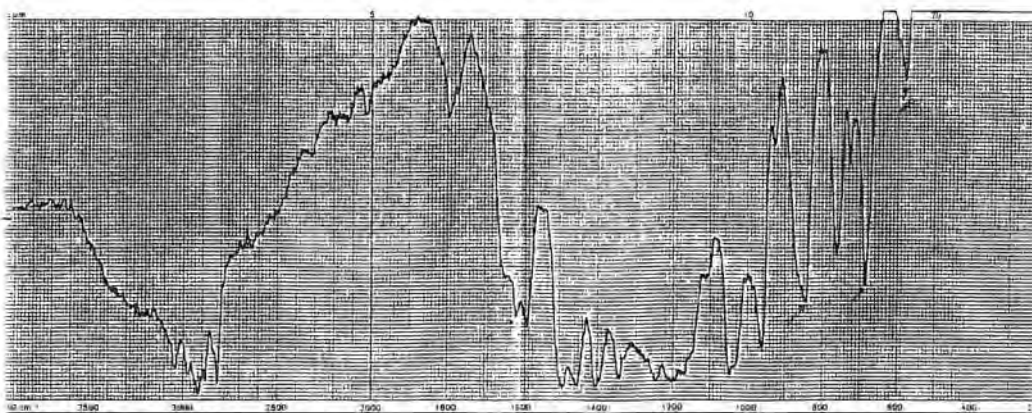


Echter in het IR-spectrum van een PDMPV-naftoquinonsulfonaat film worden geen signalen meer teruggevonden van het tegenion. In figuur V.33. worden de IR-spectra van het precursorpolymeer en PDMPV met naftoquinonsulfonaat gegeven. In het IR-spectrum van het precursorpolymeer, zien we signalen bij 1665 en 1212 cm^{-1} als gevolg van de vibraties van C=O, respectievelijk SO₃-H. In het IR-spectrum van de PDMPV-naftoquinonsulfonaat film zien we deze signalen niet meer. We zien wel een brede band boven 3000 cm^{-1} . We vinden ook nieuwe banden terug, nl. bij 1620, 1595, 840 en 785 cm^{-1} . Dit kan wijzen op een reactie van het naftoquinonsulfonaat tijdens eliminatie.

Figuur V.33.a: IR-spectrum van dimethoxy-polyelectroliet met naftoquinonsulfonaat als tegenion.

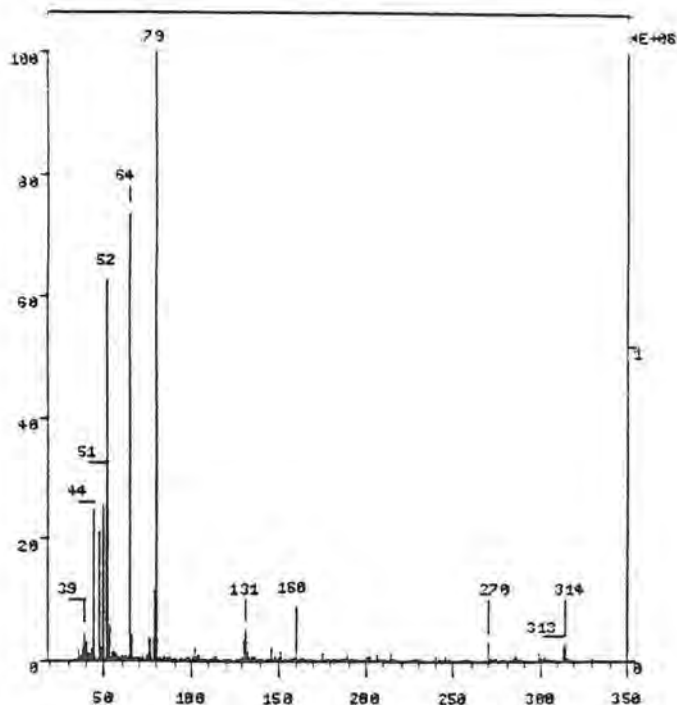


Figuur V.33.b: IR-spectrum van PDMPV-naftoquinonsulfonaat.



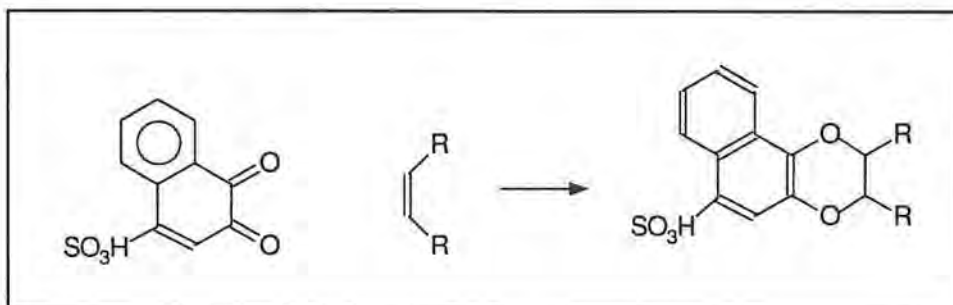
Ook in het massaspectrum worden er geen molecuulfragmenten van naftoquinonsulfonaat waargenomen (figuur V.34).

Figuur V.34.: MS-spectrum van PDMPV-naftoquinonsulfonaat.



Het feit dat het naftoquinonsulfonaat wel reageert in de PDMPV-matrix en niet in de PPV-matrix, zou kunnen verklaard worden door de hogere reactiviteit van dimethoxy-PPV als gevolg van de methoxygroepen op de ring. Uit de literatuur weten we dat o-quinonen zeer reactieve producten zijn. Zij kunnen zeer gemakkelijk een Diels-Alder reactie ondergaan met dubbele bindingen. Deze reactie kan thermisch of fotochemisch geïnitieerd worden^{11,12}. Het reactieschema is gegeven in schema V.1.

Schema V.1.: Diels-Alder reactie van naftoquinonsulfonaat met een dubbele binding.

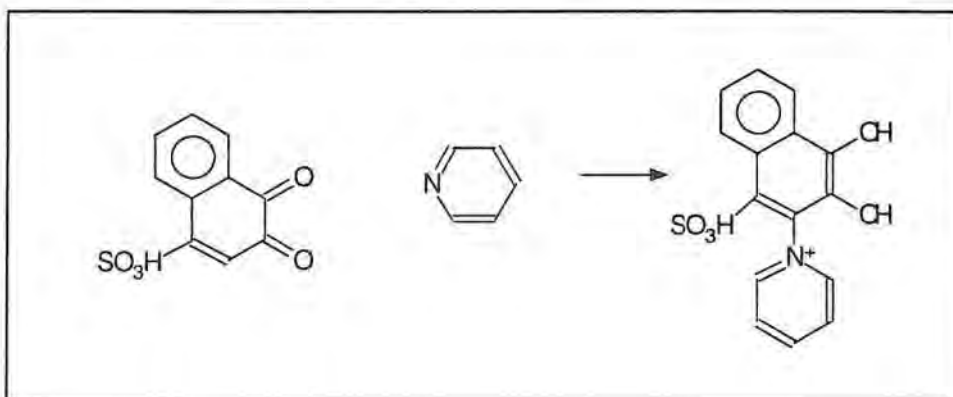


De cyclo-additie zal pas doorgaan wanneer de dubbele binding gevormd is. Naast de hogere reactiviteit van het dimethoxy-PPV kan het ook zijn dat de reactie bevorderd wordt door de hogere temperatuur waarbij geëlimineerd wordt, nl 200°C.

Het reactieproduct dat op deze wijze gevormd wordt, bezit twee etherbruggen. Deze worden niet teruggevonden in het IR-spectrum (figuur V.33.b). Evenmin is een verklaring gevonden voor de brede band boven 3000 cm⁻¹. Ook in het massaspectrum van het PDMPV-naftoquinonsulfonaat worden geen molecuulfragmenten teruggevonden van dit reactieproduct.

Een andere reactie die zou kunnen optreden is de additie van pyridine op het naftoquinonsulfonaat^{14,15} (schema V.2.).

Schema V.2.: Reactie van naftoquinonsulfonaat met pyridine.



Het pyridine is enkel in het PDMPV-systeem aanwezig, aangezien dit hier moet toegevoegd worden om de polyelectrolyetoplossing te stabiliseren⁸. Deze reactie kan pas doorgaan wanneer de dubbele binding is gevormd en het pyridine is vrijgesteld. Dit is in overeenstemming met de waarneming dat na ionuitwisseling nog geen reactie is opgetreden. In het IR-spectrum (figuur V.33) kunnen een aantal signalen toegewezen worden. De brede band boven 3000 cm^{-1} kan afkomstig zijn van de fenolische groepen. De signalen bij 1620 en 1595 cm^{-1} kunnen toegewezen worden aan de $\text{C}=\text{N}^+$ trilling, terwijl de signalen bij 840 en 785 cm^{-1} niet verklaard kunnen worden. In het massaspectrum worden geen fragmenten teruggevonden van het reactieproduct, maar het is onmogelijk om een MS-spectrum op te nemen van een zout.

Deze twee reacties kunnen beiden doorgaan tijdens de eliminatie. Van het reactieproduct na de Diels-Alder reactie wordt geen bewijs teruggevonden in het IR- en MS-spectrum. Toch kunnen we niet uitsluiten dat deze reactie optreedt. Van het 1,2-naftoquinon-4-sulfonium-3-pyridinium zout kunnen wel signalen teruggevonden worden in het IR-spectrum, maar in het MS-spectrum zijn er geen molecuulfragmenten van dit product waarneembaar.

V.4. Besluit

In dit hoofdstuk wordt de invloed van de tegenionen op de eliminatiereactie tot het geconjugeerd systeem besproken. Hieruit blijkt dat de eliminatieproducten voor alle tegenionen gelijk zijn. Tijdens de eliminatie tot PPV worden tetrahydrothiofeen, hydratatiewater en het geconjugeerd zuur van het tegenion vrijgezet. PDMPV wordt gevormd uit zijn precursorpolymeer door de eliminatie van pyridine, hydratatiewater en het geconjugeerd zuur van het tegenion.

De aard van het anorganisch tegenion oefent een invloed uit op de nevenreactie, de substitutie van het tegenion op de polymeerketen. Afhankelijk van de nucleofiele eigenschappen van het anion, gaat deze substitutiereactie in meer of mindere mate door. Indien het tegenion nucleofiele eigenschappen heeft (F^- , Cl^- , Br^-), worden er meestal twee eliminatiedomeinen waargenomen. In het eerste eliminatiedomein worden tetrahydrothiofeen en zijn tegenion vrijgezet. In het tweede eliminatiedomein komt er enkel het geconjugeerd zuur van het tegenion vrij. Dit is afkomstig van de eliminatie van covalent gebonden tegenion als gevolg van de nevenreactie. De temperatuur waarbij dit elimineert is afhankelijk van de leaving-group capaciteit van het tegenion. Indien het tegenion geen nucleofiele eigenschappen heeft ($H_2PO_4^-$, HSO_4^- , SO_4^{2-}), wordt er maar één eliminatiedomein waargenomen, waarbij tetrahydrothiofeen en zijn tegenion vrijgezet worden. Een uitzondering hierop is CH_3COO^- . Wanneer dit anion ingevoerd wordt, treedt de substitutiereactie ook op en in veel grotere mate dan voor de andere tegenionen. Er wordt vrijwel geen eliminatie van tetrahydrothiofeen meer waargenomen in het TGA-diagramma. Deze reactie gaat pas door wanneer het hydratatiewater verdwenen is. In deze omstandigheden is de nucleofiliciteit van het acetaat enorm toegenomen, waardoor de substitutiereactie vrij volledig doorgaat.

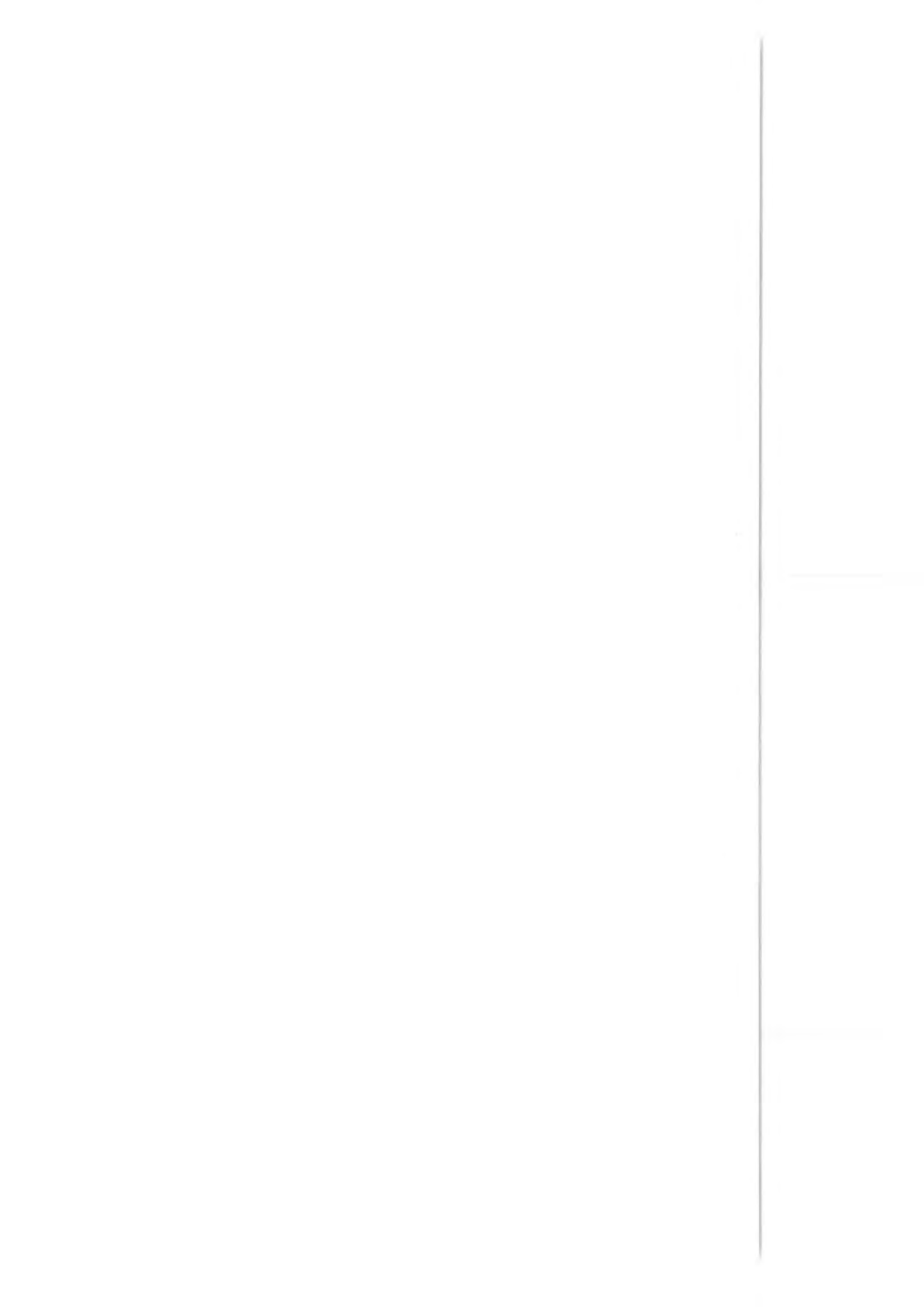
De eliminatiereactie van polymeren met organische tegenionen is ook gevolgd. Voor alle tegenionen blijkt dat de uitwisseling doorgaat, maar er wordt nog een weinig HCl en tetrahydrothiofeen terug gevonden in de ionogrammen. De temperatuur waarbij de eliminatie optreedt is afhankelijk van de aard van het polymeer. Het dimethoxy-PPV elimineert bij hogere temperatuur dan PPV. Met behulp van IR- en massaspectrometrie kunnen we vaststellen dat het tegenion in de polymeer matrix blijft na eliminatie. Een uitzondering hierop is naftoquinonsulfonaat in een PDMPV-matrix. Het massa- en IR-spectrum geven aan dat er een reactie is opgetreden tijdens de eliminatie.

Met behulp van ^{13}C vaste stof NMR is bepaald hoeveel van het tegenion in de polymeermatrix is gebleven na eliminatie. In de PPV-matrix wordt 25 mol% picrinesulfonaat, 26 mol% alizarinesulfonaat en 27 mol% naftoquinonsulfonaat teruggevonden.

In de PDMPV-matrix wordt na eliminatie 39 mol% picrinesulfonaat en 12 mol% alizarinesulfonaat teruggevonden.

Referenties.

1. Antoun S., Karasz F.E., Lenz R.W.; J. Polym. Sci, Polym. Chem. Ed.; 26; (1988); 1809.
2. Gagnon D.R., Capistran J.D., Karasz F.E., Lenz R.W., Antoun S.; Polymer; 28; (1987); 567.
3. Karasz F.E., Capistran J.D., Gagnon D.R., Lenz R.W.; Mol. Cryst., Liq Cryst.; 118; (1985); 327.
4. Montaudo G., Vitalini D., Lenz R.W.; Polymer; 28; (1987); 837.
5. Halliday D.A., Burn P.L., Friend R.H., Holmes A.B.; J. Chem. Soc., Chem. Commun.; 1992.
6. Schlenoff J.B., Wang L.-J.; Macromolecules; 24; (1991), 6653.
7. Montaudo G., Puglisi C., Scamporrino E., Vitalini D.; J. Polym. Sci.; 24; (1986); 301.
8. D'Haese François; doctoraat RUG, Faculteit der wetenschappen; lab. Org. Scheik.; (1988).
9. D'Haese F., Goethals E.J.; Br. Polym. J.; 20; (1988); 103.
10. Parker A.J.; Chem. Rev.; 69 ; (1969); 1.
11. Han C.-C., Elsenbaumer R.L.; Synth. Met.; 41-43; (1991); 849.
12. Pfundt G., Schenk G.O.; 1,4-cycloaddition reactions, Ed. J. Hamer; Academic Press, NY; (1967).
13. Bruce J.M.; Quart. Rev.; 21; (1967); 405.
14. Horner L.; Annalen; 708; (1967); 105.
15. Mosby W.L., Silva M.L.; J. Chem. Soc.; (1964); 3990.



Hoofdstuk VI

EFFECTEN VAN DE TEGENIONEN OP DE GECONJUGEEERDE SYSTEMEN.

VI.1. Inleiding	112
VI.2. ^{13}C vaste stof CP-MAS NMR spectroscopie	114
VI.2.1. Theorie	114
VI.2.2 Resultaten	119
VI.3. UV-VIS spectroscopie	129
VI.3.1. PPV en PPV-acceptor filmen	131
VI.3.2. PDMPV en PDMPV-acceptor filmen	135
VI.4. Cyclische voltametrie	138
VI.4.1. Inleiding	138
VI.4.2. PPV en PPV-acceptor filmen	139
VI. 4.3. PDMPV en PDMPV-acceptor filmen	144
VI.4.4. Besluit	147
VI..5. Geleidbaarheidsmetingen	149
VI.5.1. Electriche weerstandsmetingen	149
VI.5.2. PPV en PPV-acceptor filmen	151
VI.5.3. PDMPV en PDMPV-acceptor filmen	157
VI.5.4. Besluit	159
VI.6. Besluit	160
Referenties	162

VI.1. Inleiding.

In de vorige hoofdstukken hebben we beschreven hoe de verschillende tegenionen ingevoerd worden op de polyelectrolyet-oplossing of -film en welke tegenionen in de matrix blijven na eliminatie.

In dit hoofdstuk bespreken we de eigenschappen van de geconjugeerde systemen waarin deze tegenionen als anorganisch en organisch acceptoren gevangen zitten.

Mogelijk vormen deze acceptoren een charge-transfer complex met het polymeer dat optreedt als electron-donor. Indien dit complex gevormd wordt, kan dat een invloed hebben op de elektrische en optische eigenschappen van het polymeer^{1,2,3}.

De vorming van zo'n complex kan aangetoond worden met ¹³C vaste stof CP-MAS NMR metingen als de acceptor een organisch product is⁴.

De verandering in optische eigenschappen kan nagegaan worden met behulp van UV-VIS spectroscopie. Indien er een charge-transfer complex gevormd wordt, zal er een verschuiving van de absorptie naar hogere golflengte waargenomen worden⁵.

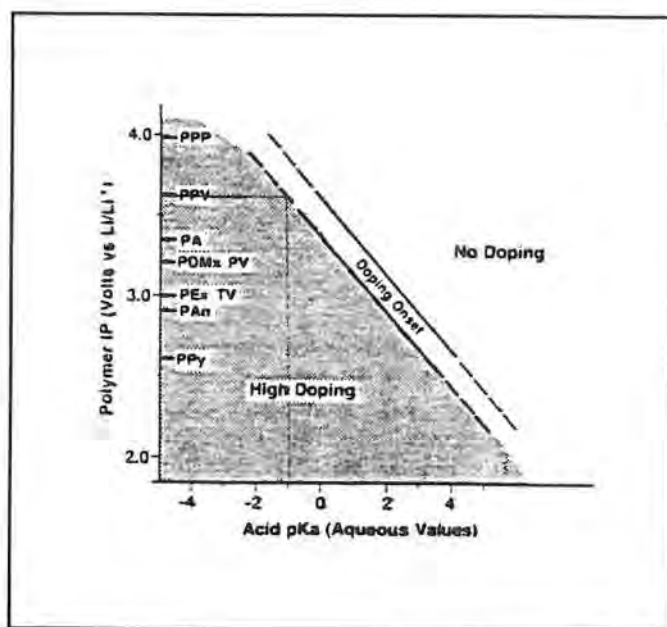
De elektrische eigenschappen kunnen nagegaan worden met cyclische voltammetrie en geleidbaarheidsmetingen. Door toevoegen van een electronacceptor verwacht men dat de oxidatie van het polymeersysteem bij lagere spanning zal optreden en dat deze gereduceerde vorm stabiel is dan het gewone polymeer. De geleidbaarheid van het systeem wordt verwacht hoger te zijn voor de polymeersystemen waaraan een electronacceptor is toegevoegd.

De anorganische tegenionen waarvan we vermoeden dat ze een effect kunnen hebben op de eigenschappen van het geconjugeerd systeem, zijn: I⁻, I₃⁻, Fe(CN)₆³⁻ en HSO₄⁻. Het effect van I⁻ en I₃⁻ zal niet zo groot zijn op poly(fenyleen vinyleen), aangezien dit niet kan gedopeerd worden door I₂⁷. Maar poly(dimethoxy fenyleen vinyleen) kan wel door I₂ gedopeerd worden. Het feit dat PPV niet door I₂ kan gedopeerd worden, kan veroorzaakt worden doordat I₂ niet in de PPV-matrix migreert. Dit probleem stelt zich niet, daar I₂ zal ingevoerd worden op het polyelectrolyet. Ook met Fe(CN)₆³⁻ als tegenion verwachten we dat de polymeren gedopeerd zijn na eliminatie. De reductiepotentiaal van Fe³⁺ is hoog genoeg (0.771)⁸ om de polymeerketen te kunnen oxideren.

Uit het werk van Han en Elsenbaumer⁹ weten we dat na eliminatie van het precursorpolymeer van poly(dimethoxyfenyleen vinyleen) met een sterk, protisch zuur, onmiddellijk een gedopeerde film bekomen wordt. De geleidbaarheden liggen tussen 30

en 40 S cm^{-1} . Zij hebben ook gevonden dat er een algemene trend bestaat tussen de pK_a (waterig) van het zuur en de ionisatiepotentiaal van het polymeer (figuur VI.1.).

Figuur VI.1. Relatie tussen de ionisatiepotentiaal van het polymeer en de pK_a van het zuur⁹.



Hieruit blijkt dat de pK_a van H_2SO_4 (-3)¹⁰ laag genoeg is om poly(fenyleen vinyleen) en poly(dimethoxyfenyleen vinyleen) te kunnen doperen na eliminatie.

Naast deze anorganische tegenionen worden ook de polymeersystemen met de verschillende organische tegenionen onderzocht. Deze zijn allen gekend als electronacceptoren.

VI.2. ^{13}C vaste stof CP-MAS NMR spectroscopie.

VI.2.1. Theorie.

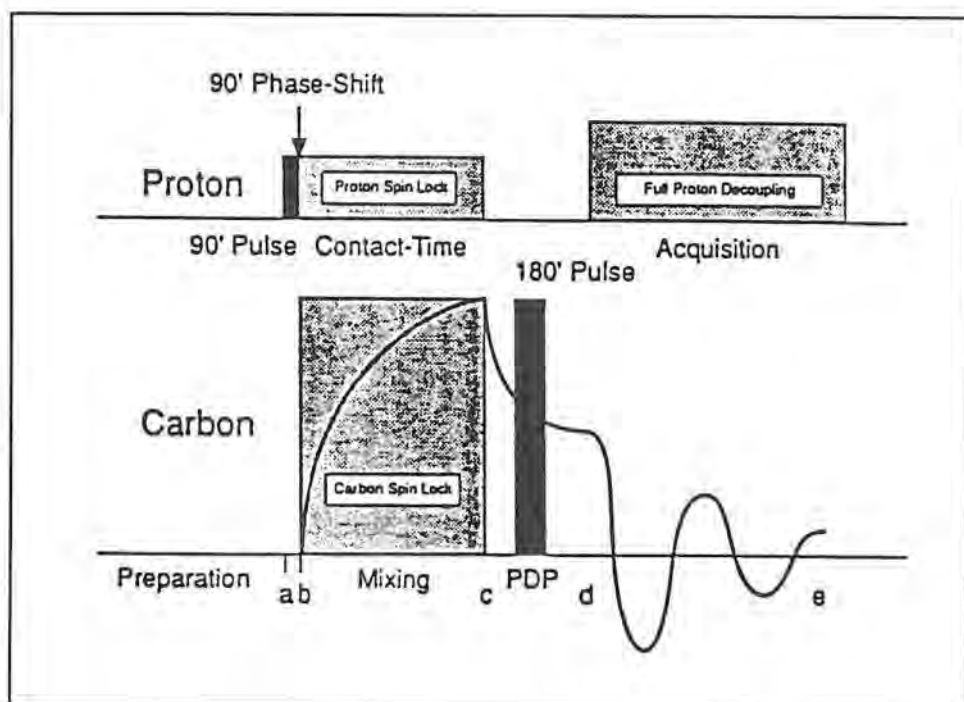
Vaste stof NMR kan gebruikt worden om de vorming van een charge-transfer complex na te gaan¹¹. Hiervoor kan men gebruik maken van de verandering in 'chemical shifts' en relaxatieparameters. Op deze manier kan men de chemische omgeving en moleculaire beweeglijkheid van de polymeerketen onderzoeken. In bulk macromoleculaire systemen echter is de verschuiving van de chemische shift als gevolg van niet-gebonden interacties veelal kleiner dan de lijnbreedte van het signaal. Met behulp van relaxatiestudies kan het optreden van het ladingsoverdracht interacties wel nagegaan worden. De relaxatieparameter die gevolgd wordt, is $T_{1\rho\text{H}}$, de longitudinale of spin-rooster relaxatietijdsconstante onder spin-locking condities van ^1H -atomen, geobserveerd via ^{13}C -atomen.

De $T_{1\rho\text{H}}$ -relaxatie is een gevolg van electromagnetische interacties van de aangeslagen kern met hun omgeving. Dit houdt in dat er energie overdracht is van 'aangeslagen' ^1H -atomen naar zijn omgeving. De snelheid waarmee deze overdracht gebeurt, is afhankelijk van de chemische omgeving en mobiliteit van de kern. Wanneer voor een mengsel de relaxatieconstante ($T_{1\rho\text{H}}$) verschillend is van het naar molfractie gewogen gemiddelde van de $T_{1\rho\text{H}}$ -waarden van de samenstellende componenten, geeft dit aan dat er ofwel heterogene menging is ofwel dat een charge transfer complex interacties aanwezig zijn¹². Deze verandering van de relaxatietijdsconstante reflecteert namelijk een verandering in de mobiliteit van de protonen of van de proton omgeving als gevolg van het kleinere vrij volume¹. Deze techniek wordt vrij regelmatig gebruikt om charge-transfer interacties aan te tonen in polymeer/ klein molecule systemen^{13,14}.

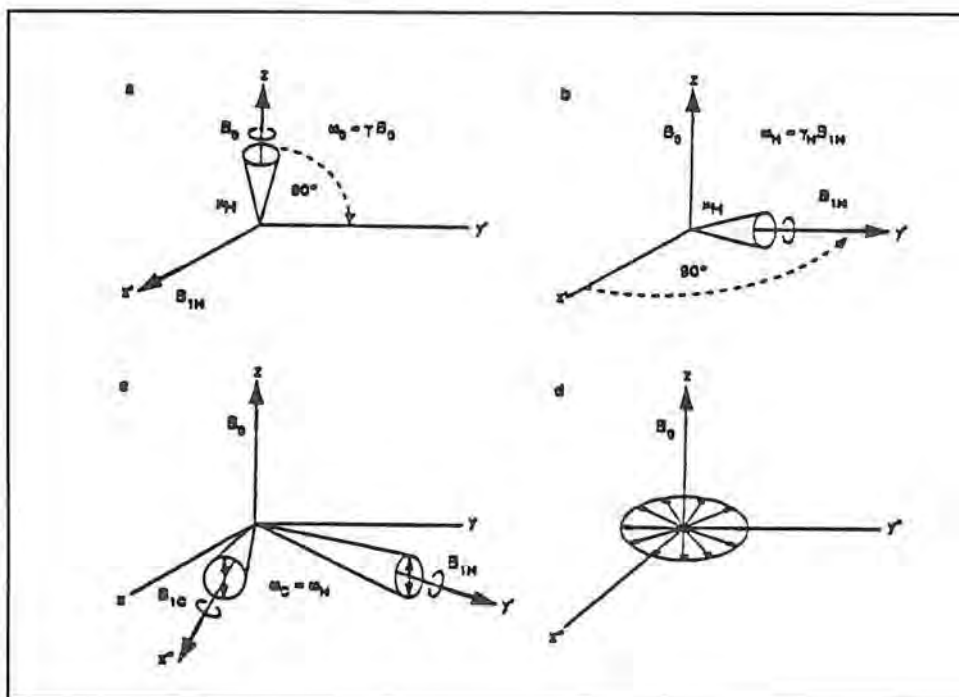
De $T_{1\rho\text{H}}$ -relaxatietijdsconstante wordt gemeten met behulp van een zeer klassieke pulssequentie met variabele contacttijden. De pulssequentie is weergegeven in figuren VI.2. en VI.3. Vooreerst wordt een proton 90° puls gegeven die de waterstof magnetisatie vektor langs de y' -as brengt (a). Dit wordt gevolgd door een 90° fase shift van de zender $B_{1\text{H}}$ naar de y' -as, zodat het proton in een zogenaamd 'spin-locking' toestand komt te zitten (b). Tijdens de spin-locking periode wordt de koolstofzender $B_{1\text{C}}$ aangeschakeld met een zodanig vermogen dat aan de Hartmann-Hahn condities voldaan is en dit gedurende een bepaalde tijd, de contacttijd CT. Onder deze condities is er een magnetisatieoverdracht mogelijk, die verloopt met een tijdsconstante T_c (c).

Na de contacttijd wordt het koolstofkanaal afgesloten en wordt het ^{13}C -FID gedetecteerd. Tijdens de detectieperiode wordt een maximaal proton ontkoppelingsvermogen aangewend om de ^{13}C - ^1H interacties uit te schakelen (d). Tijdens de preparatieperiode kan de proton magnetisatie zich herstellen langs de z-as.

Figuur VI.2: Pulssequentie van ^{13}C -CP/MAS NMR $T_{1\rho\text{H}}$ meting.



Figuur VI.3.: Verkortmodel voorstelling van ^{13}C -CP/MAS NMR pulssequentie.



Tijdens de contacttijd, CT, treden simultaan twee tegengestelde fenomenen op: enerzijds de opbouw van ^{13}C -magnetisatie, afhankelijk van de tijdsconstante van de polarisatieoverdracht, T_c , en anderzijds een afname van de ^1H magnetisatie in spin-locking, gekarakteriseerd door $T_{1\rho\text{H}}$, en van de ^{13}C magnetisatie in spin-locking, gekarakteriseerd door een tijdsconstante $T_{1\rho\text{C}}$. De verandering van de intensiteit van de ^{13}C resonantiesignalen in functie van de contacttijd wordt weergegeven door middel van de volgende vergelijking¹⁵:

$$M = M_0 / \lambda (1 - e^{-\lambda CT / T_c}) e^{-CT / T_{1\rho\text{H}}}$$

$$\text{met } \lambda = 1 + T_c / T_{1\rho\text{C}} - T_c / T_{1\rho\text{H}}$$

Indien $T_c \ll T_{1\rho H}$ en $T_{1\rho C}$, is $\lambda=1$ zodat bovenstaande vergelijking kan herleid worden tot de volgende benaderende uitdrukking:

$$M = M_0 (1 - e^{-CT/T_c}) e^{-CT/T_{1\rho H}}$$

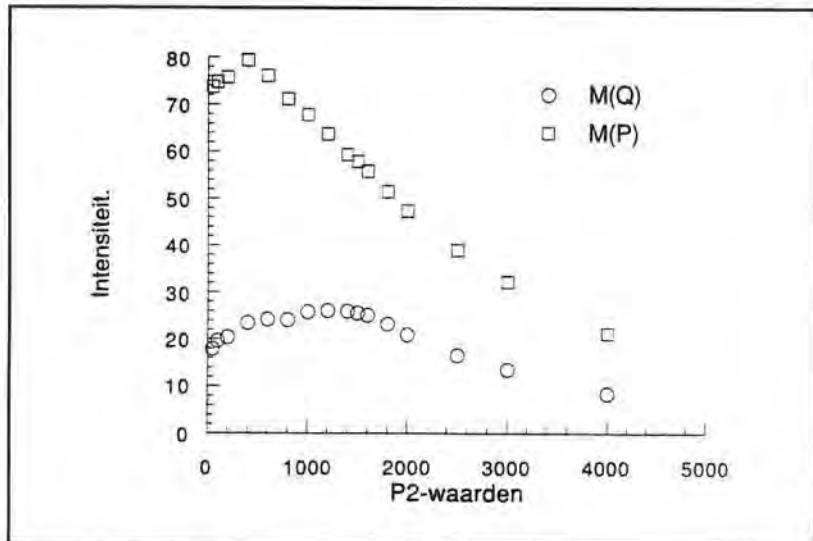
Om de $T_{1\rho H}$ -relaxatieparameter te kunnen bepalen moet een reeks metingen, met verschillende contacttijden, uitgevoerd worden. In functie van de contacttijd verandert de intensiteit van het signaal als gevolg van de competitie tussen de T_c en $T_{1\rho H}$. Een typisch verloop van de ^{13}C intensiteit (M) in functie van de contacttijd is afgebeeld in figuur VI.4. We zien dat de intensiteit stijgt tot een bepaalde contacttijd, de 'optimale CT ', en vervolgens daalt als gevolg van de afname van de ^1H magnetisatie. Wanneer men enkel rekening houdt met de spectra waarin de contacttijd groter is dan de 'optimale CT ', zodat men enkel kijkt naar de spectra waarin de intensiteit van de signalen daalt, kan men de vergelijking van Mehring verder vereenvoudigen tot:

$$M = M_0 e^{-CT/T_{1\rho H}}$$

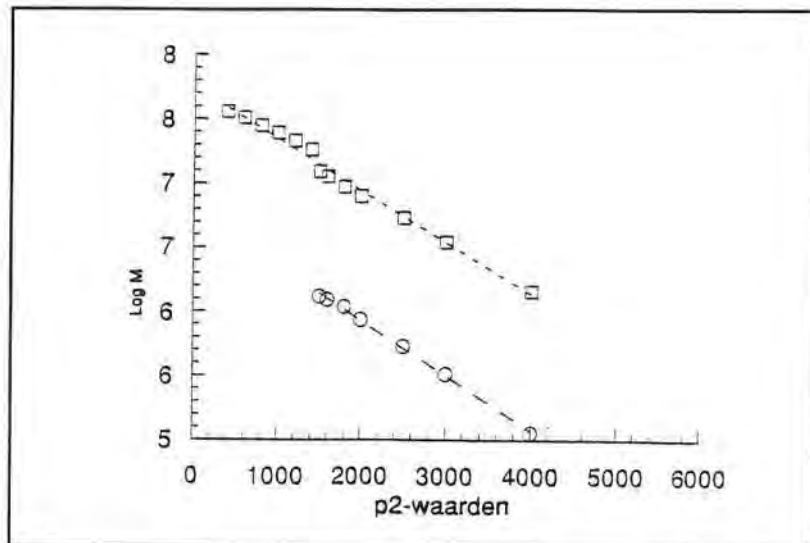
De $T_{1\rho H}$ -tijdsconstante wordt verkregen uit de helling van de rechte die men verkrijgt door extrapolatie naar $CT=0$ van de logaritmische waarden van de signaal-intensiteiten met contacttijden groter dan de 'optimale CT '. Deze extrapolatie gebeurt door middel van een lineaire kleinste kwadraten fit (figuur VI.5.). Naast de $T_{1\rho H}$ -waarde kan men ook de intensiteit van het signaal afleiden, M_0 bij $CT=0$. Deze intensiteit kan gebruikt worden om kwantitatief de samenstelling van een mengsel te bepalen.

Dit soort metingen wordt routinematig uitgevoerd. De fout op deze metingen is afhankelijk van de behaalde signaal/ruis waarden. In ons geval bedraagt de fout ± 1.5 msec op de $T_{1\rho H}$ -waarde en $\pm 10\%$ op de kwantitatieve bepaling van de samenstelling.

Figuur VI.4.: Profiel van de intensiteit M in functie van de contacttijd, CT, in de ^{13}C -CP/MAS pulssequentie.



Figuur VI.5.: Profiel van log M in functie van de contacttijd.



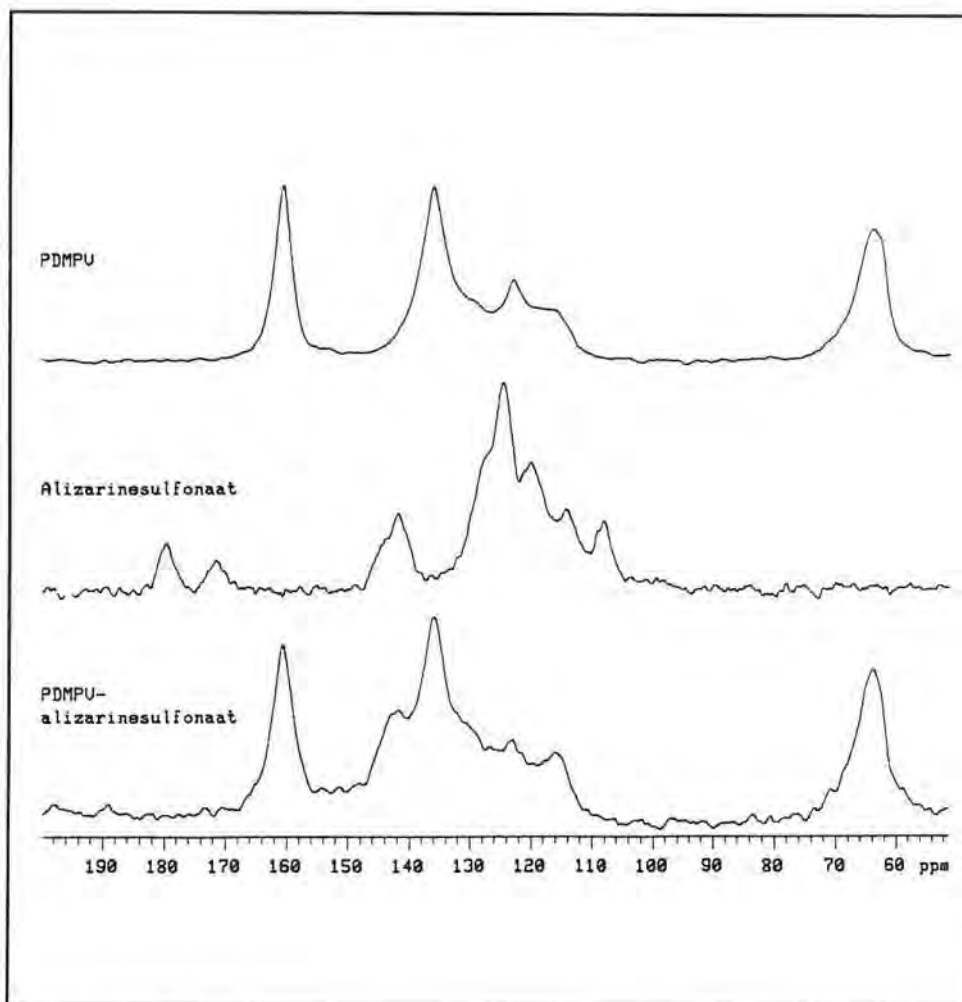
VI.2.2. Resultaten.

Om de donor-acceptor complexvorming met behulp van de $T_{1\rho H}$ -meting na te gaan, is het noodzakelijk de $T_{1\rho H}$ te bepalen voor iedere component van het mengsel. Daarom werden er studies in functie van de contacttijd (P_2 -studies) uitgevoerd op de polymeersystemen, PPV en PDMPV, de electronacceptoren, alizarinesulfonaat en naftoquinonsulfonaat, en op elk polymeer-acceptor mengsel. Gezien het explosieve karakter van picrinesulfonaat hebben we geen P_2 -studie uitgevoerd op deze electronacceptor. Bijgevolg kan met deze techniek niet nagegaan worden of er in het polymeer-picrinesulfonaat mengsel ladingsoverdracht complexen gevormd worden. De $T_{1\rho H}$ -relaxatieparameter kan bepaald worden met de vereenvoudigde vergelijking, als voldaan is aan de voorwaarde: $T_c \ll T_{1\rho H}$ en $T_{1\rho C}$.

Voor PPV zijn deze parameters bepaald. Voor de tijdsconstante van de polarisatieoverdracht, T_c , vinden we een waarde van $2.0 \cdot 10^{-4}$ sec voor de quaternaire C-atomen en $3.8 \cdot 10^{-5}$ sec voor de geprotoneerde C-atomen. De $T_{1\rho H}$ -relaxatieconstanten bedragen $2.2 \cdot 10^{-3}$ en $2.6 \cdot 10^{-3}$ sec voor de quaternaire, respectievelijk de geprotoneerde signalen en de $T_{1\rho C}$ -relaxatietijdsconstanten bedragen $4.8 \cdot 10^{-3}$ sec en $9.3 \cdot 10^{-4}$ sec voor de quaternaire en geprotoneerde signalen. De $T_{1\rho H}$ - en $T_{1\rho C}$ -relaxatieconstanten zijn beduidend groter dan de T_c -constante, dus kan hier gebruik gemaakt worden van de vereenvoudigde formule van Mehring.

Als eerste zullen we het PDMPV-alizarinesulfonaat complex beschrijven. In figuur VI.6. worden de CP/MAS spectra gegeven van PDMPV, alizarinesulfonaat en het PDMPV-alizarinesulfonaat mengsel. Uit deze spectra kan men afleiden dat in het spectrum van het PDMPV-alizarinesulfonaat mengsel signalen aanwezig zijn van beide componenten. Er zijn twee signalen die met voldoende signaal-ruis verhouding kunnen geïntegreerd worden over het contacttijdgebied, nl het signaal bij 150.4 ppm van de quaternaire C-atomen naast het heteroatoom van PDMPV en het signaal bij 53.9 ppm van de methoxygroep van PDMPV. De $T_{1\rho H}$ -relaxatietijdsconstanten van deze C-atomen in het mengsel kunnen bepaald worden en bedragen $13.7 \cdot 10^{-3}$ sec voor het quaternair C-atoom en $13.6 \cdot 10^{-3}$ sec voor het C-atoom van de methoxygroep. De $T_{1\rho H}$ -tijdsconstante van deze C-atomen kan ook bepaald worden in het spectrum van PDMPV en ze bedragen $21.8 \cdot 10^{-3}$ sec, respectievelijk $15.0 \cdot 10^{-3}$ sec.

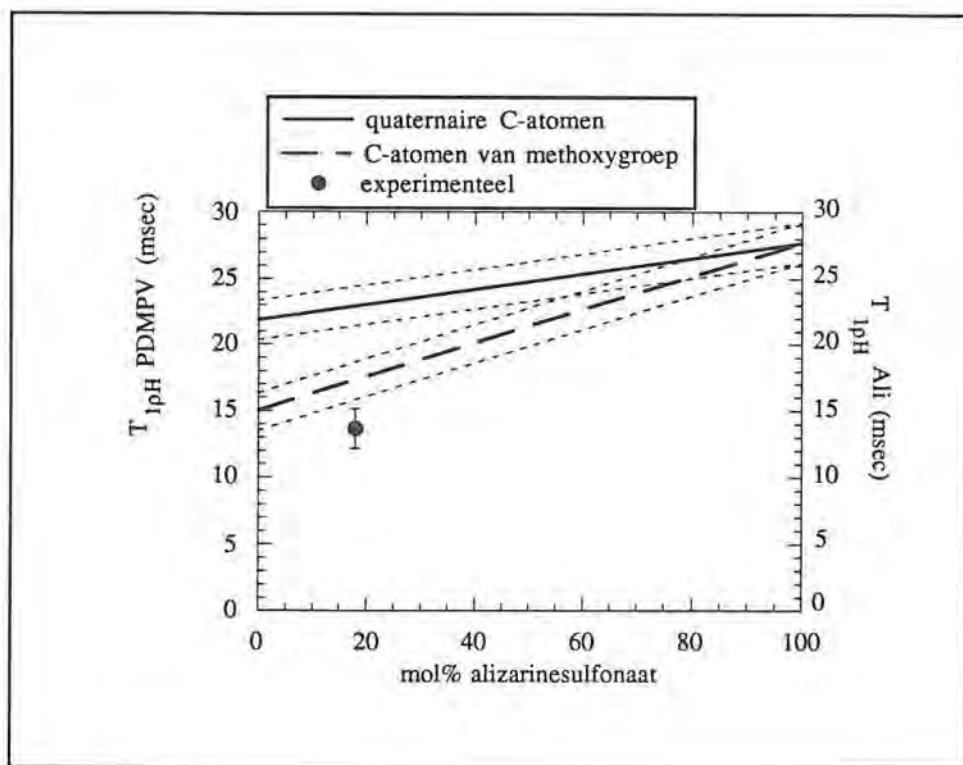
Figuur VI.6: CP/MAS NMR spectra van PDMPV, alizarinesulfonaat en het PDMPV-alizarinesulfonaat mengsel.



In het spectrum van alizarinesulfonaat wordt ook een geresolveerd signaal waargenomen bij 142 ppm, afkomstig van de quaternaire C-atomen naast de heteroatomen. Ook hiervan kan de $T_{1\rho H}$ -constante bepaald worden en deze bedraagt $27.2 \cdot 10^{-3}$ sec.

In figuur VI.7. worden deze $T_{1\rho H}$ -waarden weergegeven. Op de Y-assen worden de relaxatieconstanten weergegeven van de signalen van PDMPV (y_1) en van het signaal van alizarinesulfonaat (y_2). Op de x-as wordt de samenstelling van het PDMPV-alizarinesulfonaat mengsel in mol% gegeven. De theoretische $T_{1\rho H}$ -waarde van het mengsel bij elke samenstelling wordt verkregen door de $T_{1\rho H}$ -waarden van de samenstellende componenten met elkaar te verbinden door een rechte. De foutgrens is eveneens aangegeven en die bedraagt ± 1.5 msec.

Figuur VI.7: $T_{1\rho H}$ -waarde (10^{-3} sec) van alizarinesulfonaat, PDMPV en het PDMPV-alizarinesulfonaat mengsel.



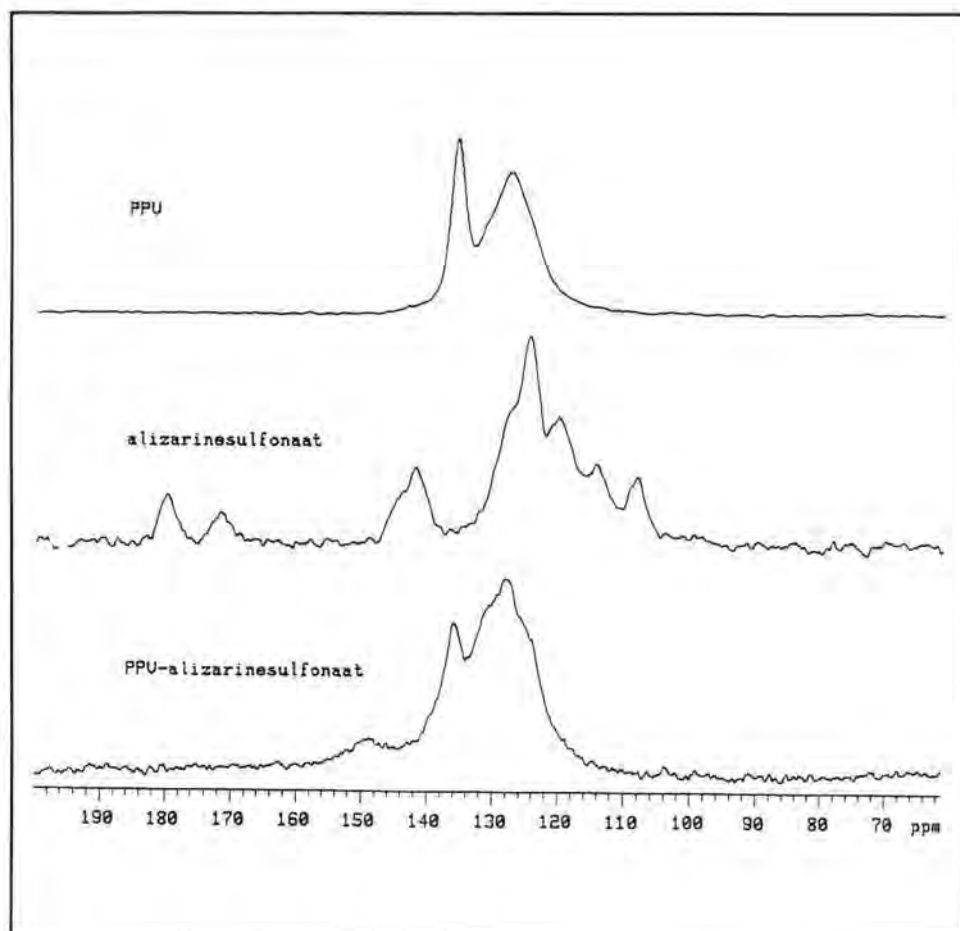
Indien de experimentele $T_{1\rho H}$ -waarde van het mengsel op deze rechte valt, zijn het PDMPV en alizarinesulfonaat homogeen gemengd. Als de experimentele $T_{1\rho H}$ -waarde, niet op de theoretische rechte valt, maar ze heeft dezelfde waarde als de $T_{1\rho H}$ -waarde van de signalen in het PDMPV-spectrum, dan is het mengsel heterogeen gemengd. Verschilt de experimentele $T_{1\rho H}$ -waarde van de theoretische rechte en van de $T_{1\rho H}$ -waarde van de signalen van PDMPV, dan wijst dit op de vorming van een donor-acceptor complex.

De hoeveelheid mol% alizarinesulfonaat in het mengsel kan ook uit de contacttijdstudie afgeleid worden en bedraagt 18 ± 1.8 mol%. In figuur VI.7. staat de experimentele $T_{1\rho H}$ -waarde ($13.7 \pm 1.5 \cdot 10^{-3}$ sec) van het mengsel aangegeven bij 18 mol%. Hieruit kan men afleiden dat het mengsel zeker niet homogeen gemengd is. De experimentele $T_{1\rho H}$ -waarde ligt niet op de theoretische rechte tussen de $T_{1\rho H}$ -waarde van het quaternair C-atoom naast de methoxygroep van PDMPV en de quaternaire C-atomen naast een heteroatoom in alizarinesulfonaat noch op de rechte tussen de $T_{1\rho H}$ -waarden van de methoxygroep van PDMPV en de C-atomen van alizarinesulfonaat.

Het verschil tussen de experimentele $T_{1\rho H}$ -waarde van het mengsel en de $T_{1\rho H}$ -waarde van het C-atoom van de methoxygroep van PDMPV is niet groot, wat eventueel nog zou kunnen wijzen op heterogene menging. Maar er is wel een duidelijk verschil tussen de experimentele $T_{1\rho H}$ -waarde en de $T_{1\rho H}$ -waarde van de quaternaire C-atomen naast het heteroatoom van PDMPV, wat wijst op complexvorming. In het eerste geval wordt de theoretische rechte gevormd door de $T_{1\rho H}$ -waarden van een methoxygroep en quaternaire C-atomen te verbinden. In het tweede geval wordt de theoretische rechte bekomen door de $T_{1\rho H}$ -waarde van quaternaire C-atomen van de twee componenten te verbinden. Hier worden atomen van hetzelfde type vergeleken, wat altijd gunstiger is. Algemeen kan men stellen dat er een donor-acceptor complex gevormd wordt tussen PDMPV en alizarinesulfonaat.

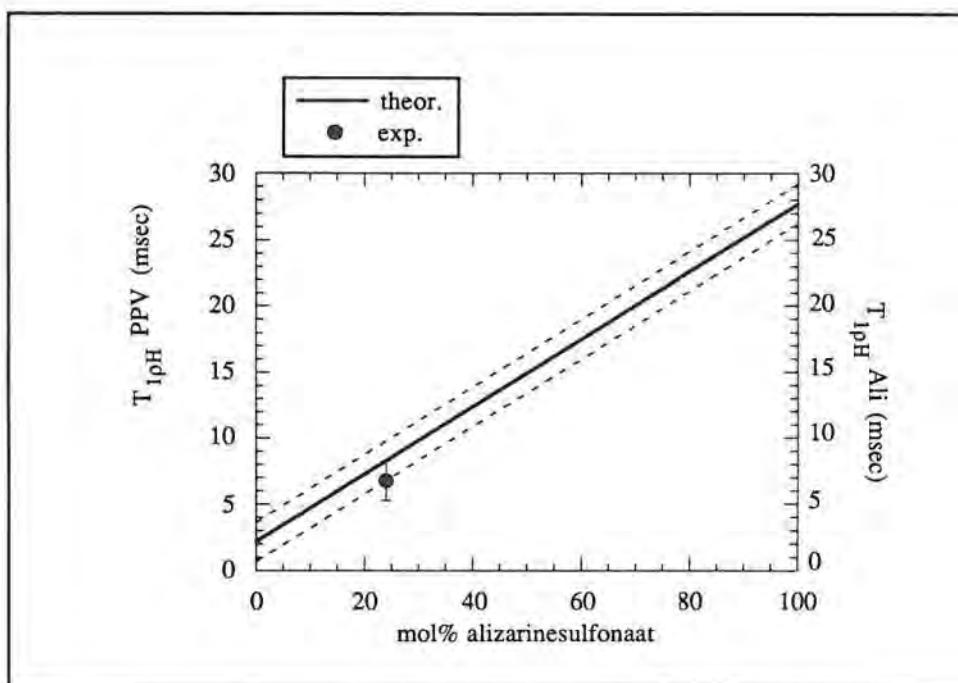
De complexvorming tussen PPV en alizarinesulfonaat is ook nagegaan met deze techniek. In figuur VI.8. zijn de ^{13}C CP/MAS NMR spectra gegeven van PPV, alizarinesulfonaat en het PPV-alizarinesulfonaat mengsel. In het spectrum van het mengsel vinden we signalen terug van PPV en alizarinesulfonaat. Er is één signaal (bij 150 ppm, afkomstig van de quaternaire C-atomen naast een heteroatoom in alizarinesulfonaat) dat geresolveerd genoeg is om geïntegreerd te worden over het contacttijd gebied.

Figuur VI.8.: ^{13}C CP/MAS spectra van PPV, alizarinesulfonaat en het PPV-alizarinesulfonaat mengsel.



De $T_{1\rho\text{H}}$ -waarde van dit signaal bedraagt $6.7 \cdot 10^{-3}$ sec. Van hetzelfde signaal in het spectrum van alizarinesulfonaat is de $T_{1\rho\text{H}}$ -waarde ook bepaald, nl $27.7 \cdot 10^{-3}$ sec. De $T_{1\rho\text{H}}$ -waarde van zuiver PPV is bepaald door te integreren over alle aromaten en bedraagt $2.2 \cdot 10^{-3}$ sec. Deze $T_{1\rho\text{H}}$ -waarden zijn uitgezet in een grafiek zoals hierboven beschreven (figuur VI.9)

Figuur VI.9: $T_{1\rho H}$ -waarden (10^{-3} sec) van PPV, alizarinesulfonaat en PPV-alizarinesulfonaat.

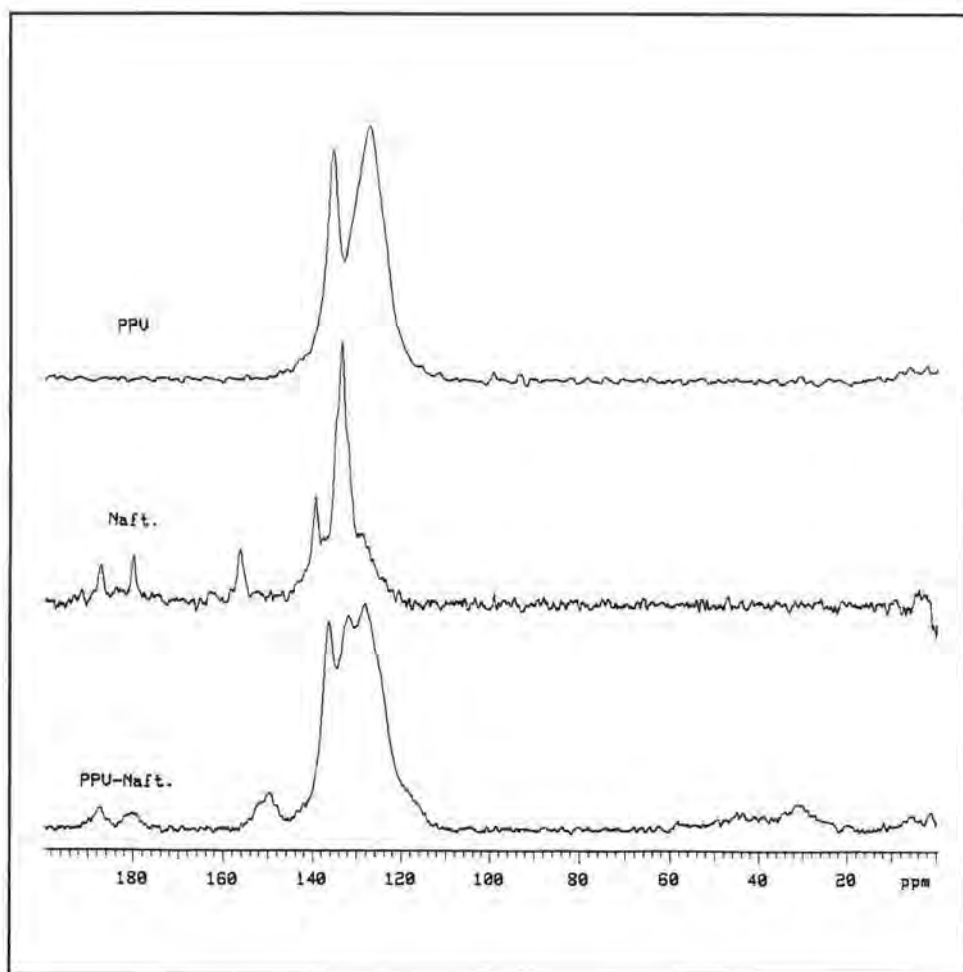


De theoretische $T_{1\rho H}$ -waarden voor elke samenstelling van het mengsel wordt bekomen door de $T_{1\rho H}$ -waarden van PPV en alizarinesulfonaat te verbinden. Uit de contacttijd studie van het mengsel kan men afleiden dat 24 ± 2.4 mol% alizarinesulfonaat in het mengsel aanwezig is. De experimentele $T_{1\rho H}$ -waarde van het mengsel is in figuur VI.9. aangegeven bij deze samenstelling. We zien dat de experimentele $T_{1\rho H}$ -waarde binnen de fout valt van de theoretische $T_{1\rho H}$ -waarde voor homogene menging. Dit betekent dat er geen uitspraak kan gedaan worden binnen de experimentele fout over de complexvorming. Er kan wel met zekerheid gesteld worden dat de twee componenten niet heterogeen gemengd zijn. In dat geval zou de experimentele $T_{1\rho H}$ -waarde gelijk moeten zijn aan de $T_{1\rho H}$ -waarden van

alizarinesulfonaat, aangezien de $T_{1\rho H}$ -waarde van het mengsel bepaald is aan de hand van alizarinesulfonaat.

Voor het PPV-naftoquinonsulfonaat mengsel zijn analoge metingen uitgevoerd. In figuur VI.10. zijn de spectra gegeven van PPV, naftoquinonsulfonaat en het naftoquinonsulfonaat mengsel.

Figuur VI.10.: ^{13}C CP/MAS spectra van PPV, naftoquinonsulfonaat en het PPV-naftoquinonsulfonaat mengsel.

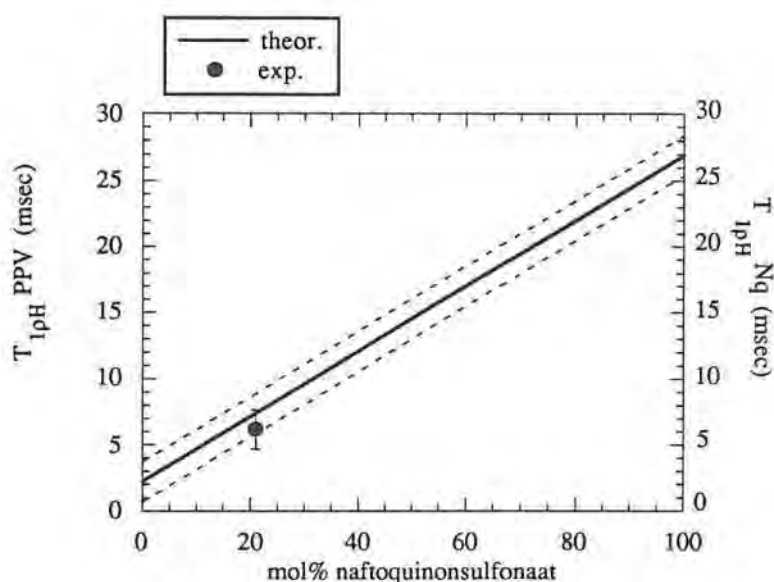


Er zijn twee signalen van naftoquinonsulfonaat aanwezig in het spectrum van het mengsel die voldoende geresolveerd zijn om geïntegreerd te worden over het gehele contacttijddomein. Deze signalen zijn afkomstig van de carbonylfuncties (187 en 180 ppm) en de quaternaire C-atomen tussen de twee ringen (152 ppm) van naftoquinonsulfonaat. Ten gevolge van de relatief hoge moleculaire mobiliteit (kleine molecule) kunnen de $T_{1\rho H}$ -waarden van deze twee signalen niet gebruikt worden omdat de 'optimale contacttijd' nog niet bereikt is voor zuiver naftoquinonsulfonaat bij een contacttijd van $9 \cdot 10^{-3}$ sec. Zoals in het voorgaande vermeld is, wordt de $T_{1\rho H}$ -waarde verkregen uit de helling van de rechte, bekomen door extrapolatie naar $CT=0$ van de logaritmische waarde van de signaal-intensiteiten met contacttijden groter dan de 'optimale CT'. Het is bijgevolg niet mogelijk de theoretische $T_{1\rho H}$ -waarde bij iedere samenstelling te bepalen door een rechte te trekken tussen de $T_{1\rho H}$ -waarde van PPV en de $T_{1\rho H}$ -waarde van de quaternaire C-atomen tussen de ringen van naftoquinonsulfonaat. Daarom wordt de $T_{1\rho H}$ -waarde van de aromaten van PPV vergeleken met de $T_{1\rho H}$ -waarde van de aromaten van naftoquinonsulfonaat (signalen tussen 140 en 110 ppm), behalve de quaternaire C-atomen tussen de twee ringen. Voor de $T_{1\rho H}$ -waarde van het mengsel zijn eveneens de signalen tussen 140 en 110 ppm gebruikt. Dit houdt in dat de $T_{1\rho H}$ -waarde van het mengsel bepaald wordt over een samengesteld signaal, aangezien de signalen van PPV en alizarinesulfonaat samenvallen in dit domein. Hierdoor wordt een uitgemiddelde $T_{1\rho H}$ -waarde bekomen en is het onmogelijk geworden een onderscheid te maken tussen homogene en heterogene mengsels. Voor heterogene mengsels krijgt men nu eveneens een $T_{1\rho H}$ -waarde die uitgemiddeld is naargelang de samenstelling van het mengsel. Als de $T_{1\rho H}$ -waarde van een mengsel afwijkt van de theoretisch berekende waarde voor homogene menging bij een bepaalde samenstelling, wijst dit enkel op de vorming van een complex. De $T_{1\rho H}$ -waarden die bekomen worden zijn; $2.2 \cdot 10^{-3}$ sec voor PPV, $26.9 \cdot 10^{-3}$ sec voor naftoquinonsulfonaat en $6.2 \cdot 10^{-3}$ sec voor het mengsel.

Ten gevolge van een afname van de moleculaire mobiliteit kan de hoeveelheid naftoquinonsulfonaat in het mengsel bepaald worden door het logaritme van de intensiteiten van het signaal bij 152 ppm te extrapoleren naar $CT=0$ en ze bedraagt 21 ± 2.1 mol%. In figuur VI.11 worden de $T_{1\rho H}$ -waarden van de aromaten van PPV, naftoquinonsulfonaat en het mengsel gegeven. De theoretische $T_{1\rho H}$ -waarde voor elke samenstelling van het mengsel wordt verkregen door de $T_{1\rho H}$ -waarde van PPV en naftoquinonsulfonaat te verbinden. De experimentele $T_{1\rho H}$ -waarde van het mengsel wordt gegeven bij 21 mol%. We zien dat de experimentele $T_{1\rho H}$ -waarde binnen de

foutengrens valt, waardoor het onmogelijk is te besluiten of er al dan niet een donor-acceptor complex gevormd wordt

Figuur VI.11. $T_{1\rho H}$ -waarden (10^{-3} sec) van PPV, naftoquinonsulfonaat en het PPV-naftoquinonsulfonaat mengsel.



De complexvorming in PDMPV-naftoquinonsulfonaat kan niet nagegaan worden. Tijdens de eliminatie treedt er een reactie op aan het naftoquinonsulfonaat (vorig hoofdstuk) en van dit product is de $T_{1\rho H}$ -relaxatieconstante niet gekend, waardoor men de theoretische $T_{1\rho H}$ -waarde van het mengsel niet kan bepalen.

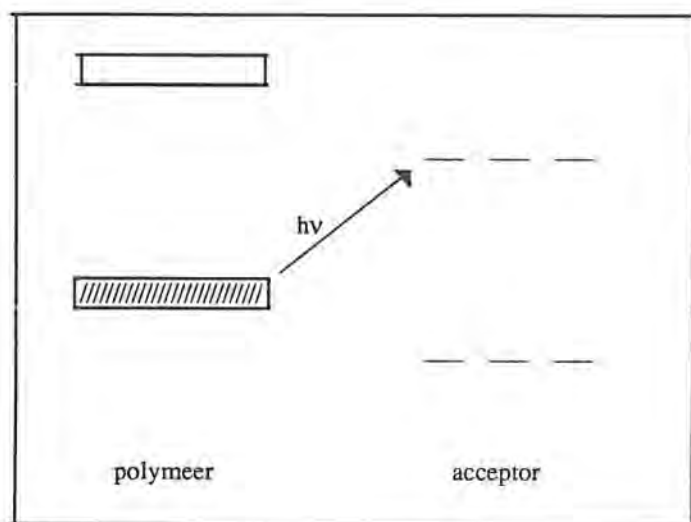
Algemeen kan men stellen dat met behulp van deze techniek geen specifieke uitspraak kan gedaan worden over de complexvorming tussen PPV en de organische acceptor. Voor deze systemen is de situatie voor de $T_{1\rho H}$ -berekening zeer ongunstig. De experimentele $T_{1\rho H}$ -waarde valt in beide gevallen binnen de fout op de theoretische $T_{1\rho H}$ -waarde. In het PPV-naftoquinonsulfonaat mengsel moet er gewerkt worden met samengestelde signalen, omdat de geresolveerde signalen geen 'optimale contacttijd' vertonen voor een contacttijd kleiner dan 9 msec.

Met deze techniek is het wel mogelijk om eenduidig te concluderen dat er een donor-acceptor complex gevormd wordt tussen PDMPV en alizarinesulfonaat.

VL3. UV-VIS metingen.

UV-VIS metingen kunnen gebruikt worden om charge-transfer vorming aan te tonen^{16,17}. Indien een donor-acceptor complex gevormd is, wordt er licht bij lagere energie (hogere golflengte) geabsorbeerd. Dit is het gevolg van het feit dat er een electron kan overgaan van de electronendonor, het polymeer, naar de electronenacceptor, het anorganisch of organisch klein molecule (figuur VI.12.) en resulteert in een charge-transfer complex.

Figuur VI.12.: Banden structuur van de electronendonor en -acceptor.



De electronovergang van de valentieband van de donor naar de LUMO van de acceptor vereist minder energie dan de interne HOMO-LUMO overgang van de donor en de acceptor. Dit resulteert in een nieuw absorptiesignaal in het UV-VIS spectrum.

De spectra zijn opgenomen tussen 200 en 900 nm met een scansnelheid van 1 nm/sec.

Een polyelectrolyet film wordt aangebracht op een suprasil kwartsplaatje door de oplossing te laten drogen aan de lucht. Vervolgens wordt het plaatje met de gedroogde film gedurende twee uur in een oplossing van het tegenion geweekt en in gedeïoniseerd

water. De eliminatie gebeurt door het plaatje onder vacuüm gedurende 2 uur te verwarmen tot 160°C voor PPV en 200°C voor PDMPV. De plaatjes worden onder vacuüm bewaard tot vlak voor de metingen. Uitzondering hierop is HSO_4^- . Dit is ingevoerd door de polyelectrolyetoplossing te dialyseren tegen een verzadigde HSO_4^- -oplossing en vervolgens tegen water om de overmaat ionen te verwijderen. Deze oplossing wordt dan op het kwartsplaatje gebracht en gedroogd. De eliminatie gebeurt op dezelfde wijze als alle stalen geëlimineerd worden.

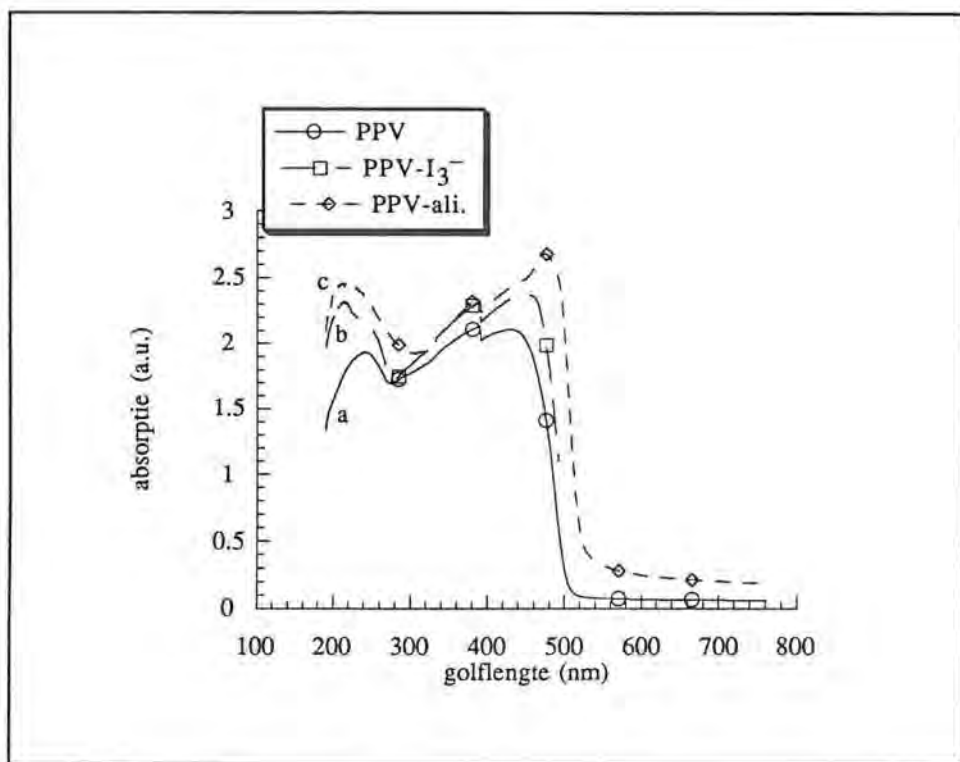
Van de tegenionen alleen zijn ook UV-VIS spectra opgenomen in oplossing. De absorptie van deze oplossingen ligt tussen 200 en 300 nm. Alle metingen zijn twee maal uitgevoerd.

De 'band-edge' is gedefiniëerd als de waarde van de halve hoogte van het absorptie signaal met de hoogste golflengte (laagste energie). Dit is een arbitraire definitie (ze correspondeert niet met een specifieke elektronische transitie) waardoor de verschillende materialen gemakkelijk te vergelijken zijn.

VL3.1. PPV en PPV-acceptor filmen.

In figuur VL13 zijn de absorptiespectra weergegeven van PPV, PPV-I₃⁻ en PPV-alizarinesulfonaat.

Figuur VL13.: UV-VIS spectra van PPV (a), PPV-I₃⁻ (b) en PPV-alizarinesulfonaat (c).



In het UV-VIS spectrum van PPV worden twee absorptiemaxima waargenomen, nl. bij 440 en 240 nm. De 'band-edge' bedraagt 484 nm.

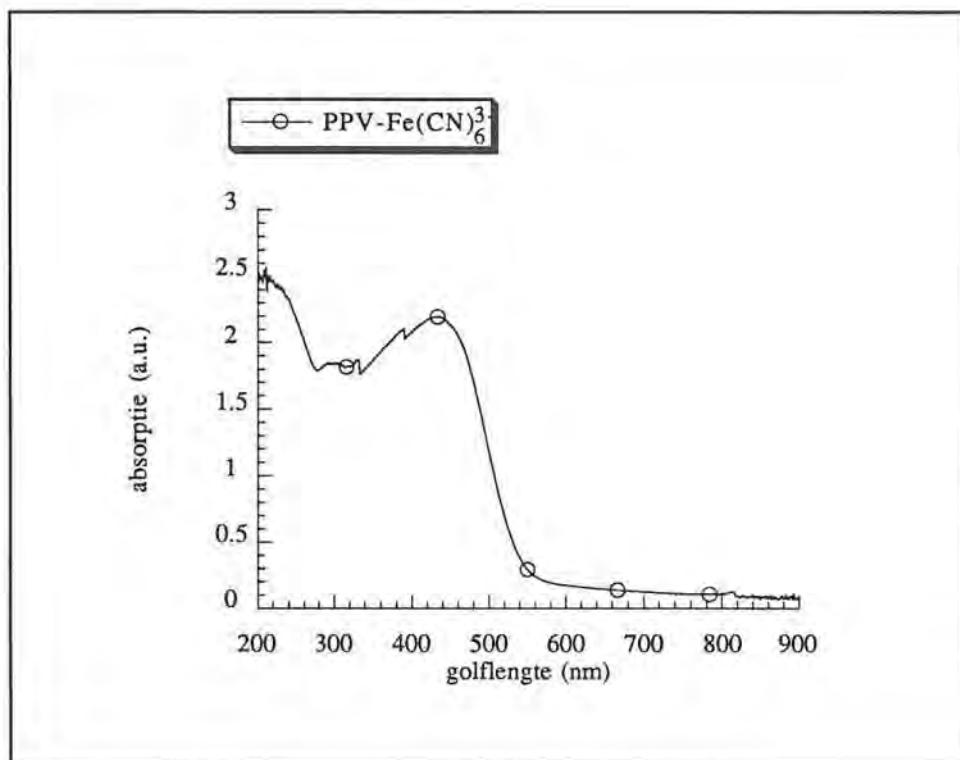
In het UV-VIS spectrum van PPV- I_3^- zien we dat er nieuwe banden bijkomen bij 212 en 460 nm. De absorptieband bij 212 nm is afkomstig van I_3^- . De absorptieband bij 470 nm is echter nieuw en kan te wijten zijn aan een ladingsoverdracht complex dat gevormd wordt. De 'band-edge' is ook verschoven naar 490 nm.

Ook voor de andere anorganische acceptoren worden nieuwe absorptiesignalen waargenomen in de spectra bij hogere golflengte. In tabel VI.1. wordt het absorptiemaximum van het signaal bij de hoogste golflengte en de 'band-edge' van iedere PPV-acceptor film gegeven.

Tabel VI.1.: De absorptiemaxima van het signaal bij hoogste golflengte en de 'band-edge' van iedere PPV-acceptor film.

Staal	Maximum (nm)	'band-edge' (nm)
PPV	440	484
PPV- I^-	470	502
PPV- I_3^-	460	490
PPV- $Fe(CN)_6^{3-}$	392	458
PPV- HSO_4^{3-}	480	500
PPV-picrinesulfonaat	440	500
PPV-alizarinesulfonaat	472	508
PPV-naftoquinonsulfonaat	466	508

Voor de PPV- HSO_4^- -film is het zeer moeilijk om een maximum vast te stellen omdat er een zeer breed absorptiedomein ontstaat met overal ongeveer dezelfde intensiteit. Het spectrum van de PPV- $Fe(CN)_6^{3-}$ film vertoont echter geen toename in de absorptie bij hogere golflengte. Hier neemt de absorptie af bij stijgende golflengte (figuur VI.14).

Figuur VI.14.: UV-VIS spectrum van PPV-Fe(CN)_6^{3-} .

De toename in absorptie bij hogere golflengte is nog duidelijker wanneer men de spectra van PPV en PPV-alizarinesulfonaat vergelijkt (figuur VI.13). Het spectrum van PPV-alizarinesulfonaat vertoont een nieuwe absorptieband bij 472 nm. Ook de 'band-edge' is verschoven naar 508 nm.

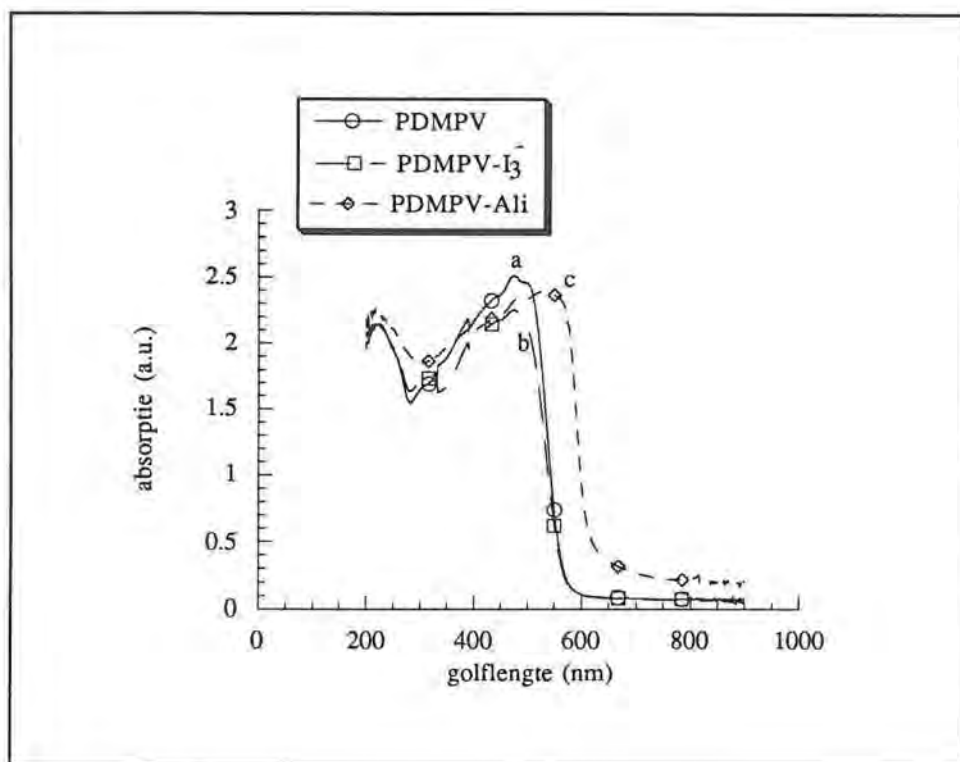
Ook in het spectrum van PPV-naftoquionsulfonaat wordt een nieuw absorptiemaximum waargenomen bij 466 nm. In het spectrum van PPV-picirinesulfonaat wordt er geen nieuw absorptiesignaal waargenomen, maar er is wel een duidelijk verbreding in het signaal bij 440 nm. Dit is ook te merken in de verschuiving van de 'band-edge' naar 500 nm.

De toename in absorptie bij hogere golflengte is het grootst wanneer aan PPV organische acceptoren worden toegevoegd. Dit geeft aan dat er waarschijnlijk een ladingsoverdracht complex gevormd wordt tussen PPV en de organische acceptoren. Voor de anorganische acceptoren is de verschuiving van de absorptie bij hogere golflengte minder groot. Dit wijst erop dat indien er charge-transfer complexen gevormd worden, er meer energie nodig is voor een electron om van de valentieband van PPV over te gaan naar de LUMO van de anorganische acceptor. Een uitzondering hierop is de PPV-Fe(CN)₆³⁻ film. Hier wordt een afname in de absorptie bij hogere golflengte waargenomen, wat doet vermoeden dat de conjugatie is afgenomen in dit systeem ten opzichte van PPV.

VI.3.2. PDMPV en PDMPV-acceptor filmen.

In figuur VI.15 worden de UV-VIS spectra gegeven van PDMPV, PDMPV- I_3^- en PDMPV-alizarinesulfonaat. In het spectrum van PDMPV zien we maxima bij 444 nm en 472 nm. De 'band-edge' ligt bij 538 nm.

Figuur VI.15.: UV-VIS spectra van PDMPV (a), PDMPV- I_3^- (b) en PDMPV-alizarinesulfonaat (c).



Er is weinig verschil te merken tussen het PDMPV-spectrum en het spectrum van PDMPV- I_3^- . Het maximum van het signaal bij de hoogste golflengte is ook gelegen bij 472 nm en ook de 'band-edge' is niet echt verschoven.

Er wordt ook weinig verschil waargenomen tussen het PDMPV-spectrum en de spectra van de andere PDMPV-anorganische acceptor filmen (Tabel VI.2.).

Tabel VI.2.: Absorptiemaximum van het signaal bij de hoogste golflengte en de 'band-edge' voor iedere PDMPV-acceptor film.

Staal	Maximum (nm)	'band-edge' (nm)
PDMPV	472	538
PDMPV- I^-	470	530
PDMPV- I_3^-	472	533
PDMPV- $Fe(CN)_6^{3-}$	432	502
PDMPV- HSO_4^-		542
PDMPV-picrinesulfonaat		541
PDMPV-alizarinesulfonaat	528	594

De golflengte, waarbij het maximum van het signaal met kleinste energie ligt, verandert niet en er is geen verschil te merken in de 'band-edge'.

In het PDMPV- $Fe(CN)_6^{3-}$ spectrum (figuur VI.16) zien we dat het maximum bij de hoogste golflengte en de 'band-edge' verschuiven naar lagere golflengte. Deze verlaging is ook waargenomen in het spectrum van PPV- $Fe(CN)_6^{3-}$.

Wanneer het PDMPV-spectrum en het spectrum van PDMPV-alizarinesulfonaat vergeleken wordt, zijn er wel duidelijke verschillen merkbaar. Het maximum van het signaal met kleinste energie is verschoven naar hogere golflengte, evenals de 'band-edge' (figuur VI.15). Dit verschil is het duidelijkst in de PDMPV-alizarinesulfonaat film. In het spectrum van PDMPV-picrinesulfonaat is er geen duidelijk maximum waar te nemen, er is een zeer brede absorptieband van 380 nm tot 520 nm. Van het PDMPV-

naftoquinonsulfonaat is ook een spectrum opgenomen, maar hierin wordt een continue absorptie waargenomen van 200 nm tot 576 nm ('band-edge'). Maar hier weten we niet wat we aan het meten zijn, aangezien er een reactie doorgaat aan het naftoquinonsulfonaat tijdens de eliminatie.

De verschillen die waargenomen worden tussen de spectra van PDMPV en PDMPV-acceptor zijn het grootst wanneer organische acceptoren in de polymeer matrix gevangen zitten. Voor de anorganische acceptoren is er eigenlijk geen verschil waar te nemen. Dit doet vermoeden dat het PDMPV met de anorganische acceptoren geen charge-transfer complex vormt.

Algemeen kan men stellen dat de verschuivingen in het absorptiespectrum het grootst zijn in het geval van polymeer-organische acceptor systemen.

Wanneer anorganische acceptoren aan PPV worden toegevoegd, zien we een verschuiving in de golflengte waarbij het maximum gelegen is van het signaal bij de hoogste golflengte. De verschuiving van de 'band-edge' is kleiner. Het is mogelijk dat er een ladingsoverdracht complex gevormd wordt. De energie die nodig is om een electron over te brengen van de valentieband van het polymeer naar de LUMO van de acceptor is in dit geval niet veel kleiner dan de energie nodig om een electron over te brengen naar de conductieband van het polymeer zelf.

In het UV-VIS spectrum van PDMPV-anorganische acceptor worden geen verschuivingen waargenomen ten opzichte van PDMPV. Dit geeft aan dat er hier geen charge-transfer complexen gevormd worden.

Toevoegen van organische acceptoren aan de PPV-matrix resulteert in grotere verschuivingen in UV-VIS spectrum naar hogere golflengte. De vorming van een charge-transfer complex tussen PPV en de organische acceptor is vrij waarschijnlijk. De electrontransfer gaat in het complex met organisch acceptoren door met minder energie dan wanneer anorganische tegenionen aan de PPV-matrix zijn toegevoegd.

Organische acceptoren in de PDMPV-matrix hebben ook verschuivingen in het UV-VIS spectrum tot gevolg, maar minder duidelijk dan in het geval van de PPV-matrix.

VI.4. Cyclische voltametrie.

VI.4.1. Inleiding.

De elektronische eigenschappen van een materiaal kunnen nagegaan worden met behulp van cyclische voltametrie. Deze techniek geeft ons informatie over de spanning waarbij het materiaal oxideert en reduceert. PPV en PDMPV zijn polymeren waarvan de oxidatie- en reductiepotentialen zijn nagegaan. Obrzut et al¹⁸ hebben voornamelijk de oxidatie van PPV onderzocht. Zij vinden dat het polymeer actief wordt wanneer de potentiaal gevarieerd wordt tussen 2.5 en 4.5 V tegen een Li-electrode in propyleencarbonaat. Het signaal is reproduceerbaar als er gewerkt wordt in afwezigheid van O₂, N₂ en H₂O. Er worden twee brede pieken waargenomen, een overgang van neutrale naar anionische toestand bij 3.9 V en een overgang van anionische naar neutrale toestand bij 3.8 V. Na het oxidatiesignaal bij 3.9 V is er nog een toename in de stroomdoorstroming, maar deze is te wijten aan een irreversiebel proces. De redoxreactie geeft ook aanleiding tot een kleurverandering van de film. Deze kleurverandering is reversiebel.

Stenger-Smith et al¹⁹ bekomen dezelfde resultaten. De oxidatie en reductiepotentialen zijn ook gemeten tegen een Ag/AgCl electrode en tegen een verzadigde calomel electrode (SCE). De oxidatie (van neutrale naar anionische toestand) ligt bij 1.07 V tegen Ag/AgCl (0.97 V versus SCE) en de reductie (van neutrale naar anionische toestand) ligt bij 0.79 V tegen Ag/AgCl en 0.69 tegen SCE. Deze metingen zijn uitgevoerd in acetonitrile met Bu₄N⁺ClO₄⁻ als elektrolyet. Ook zij vinden een irreversiebel oxidatiesignaal rond 1.6 V. Maar wanneer de maximale spanning niet hoger is dan 1.2 V verkrijgt men een reversiebel signaal.

De reductiepotentiaal van PPV bij negatieve spanning (van neutrale naar kationische toestand) ligt bij -1.81 V versus Ag/AgCl (-1.86 vs SCE). De oxidatie naar neutrale toestand wordt waargenomen bij -1.78 V vs Ag/AgCl (-1.83 V vs SCE).

Deze resultaten worden ook bekomen door Horhold et al²⁰. Zij vinden stroommaxima bij 0.76 versus Ag/AgCl voor de oxidatie en -1.74 V versus Ag/AgCl voor de reductie.

Horhold heeft ook de oxidatie- en reductiepotentiaal nagegaan voor poly(dimethoxy fenyleen vinyleen), nl. 0.70 V respectievelijk -1.74 V.

De redoxprocessen van geconjugeerde polymeren worden het best opgevat als reacties van segmenten van de geconjugeerde keten²⁰. Dit verklaart waarom de oxidatie en reductie signalen zo brede banden zijn.

De cyclische voltaogrammen vermeld in het volgende, zijn opgenomen tegen een verzadigde calomel electrode. Als draagelectrolyet is tetrabutylammonium tetrafluoroboraat gebruikt. De scansnelheid bedraagt 100mV/sec en er wordt gemeten tussen 1.25 en -1.97 V.

De stalen voor de voltaogrammen worden gemaakt door polyelectrolyetoplossing te laten drogen op een platina electrode. De electrodes met de gedroogde filmen worden gedurende twee uur geweekt in de tegenion oplossing en vervolgens in gedeïoniseerd water. De eliminatie gebeurt onder vacuüm bij 160°C voor PPV en 200°C voor PDMPV gedurende twee uur. De polymeer- HSO_4^- -stalen worden bereid door de polyelectrolyetoplossing te dialyseren tegen een HSO_4^- -oplossing en vervolgens tegen H_2O om de overmaat HSO_4^- -ionen te verwijderen. Deze polyelectrolyet- HSO_4^- -oplossing wordt dan op de electrode gebracht om te drogen. De eliminatie gebeurt analoog aan de andere stalen.

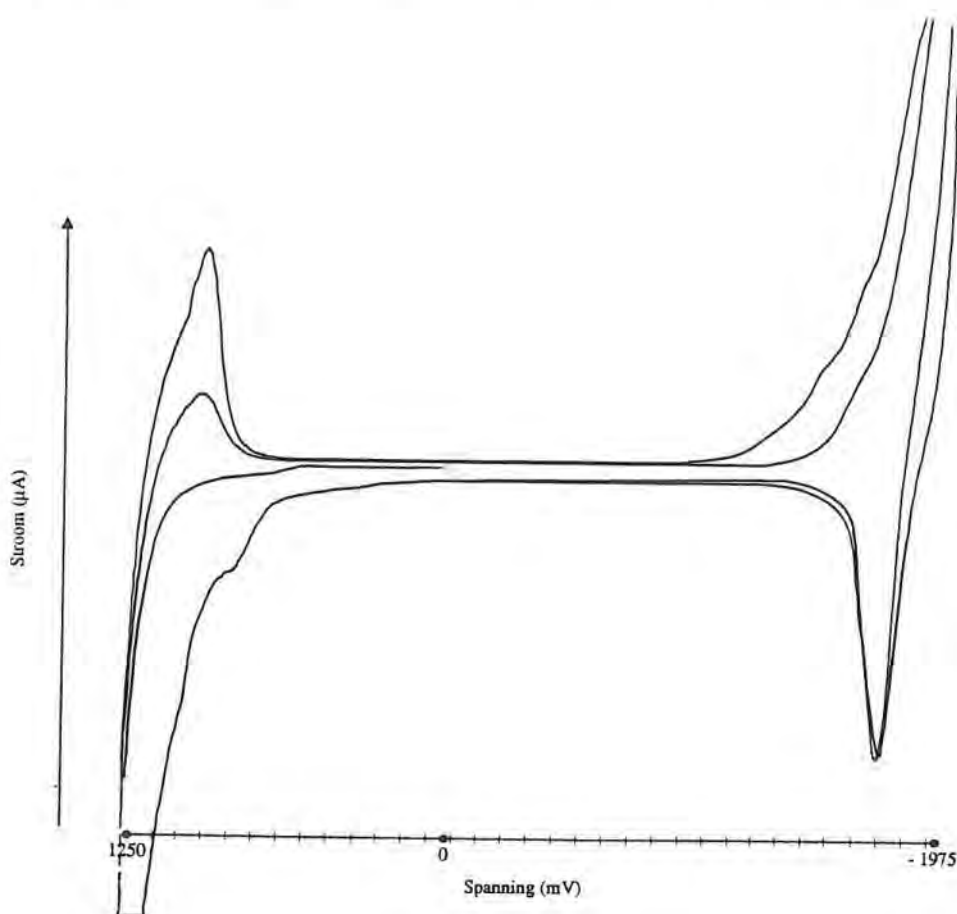
VI.4.2. PPV en PPV-acceptor filmen.

In figuur VI.16. wordt een voltaagram gegeven van PPV. Hierin zien we dat tijdens de eerste oxidatiescan er enkel oxidatie optreedt bij 1250 mV. Er is wel een reductie en het maximum van stroomdoorstroming ligt bij 0.9 V. Wanneer we dan een negatieve spanning aanleggen, zien we maximale stroomintensiteit bij -1.8 V voor de reductie en -1.7 V voor de oxidatie. In een tweede scan komt de oxidatie vroeger en is er reeds een schouder in het signaal bij 0.8 V. Ook de intensiteit van de reductie is sterker in de tweede scan en het stroommaximum ligt bij 0.9 V. De reductie onder invloed van negatieve spanning komt ook vroeger in de tweede scan en vertoont een schouder bij -1.52 en -1.68 V. De intensiteit van de oxidatie verandert niet in de tweede scan. Wanneer men eerst een negatieve spanning aanlegt, ligt de eerste reductiegolf ook lager dan de daaropvolgende scan. De eerste oxidatiescan (aan de positieve zijde) is dan wel dezelfde als de tweede. Dit geeft aan dat er eerst een soort initiatie nodig is opdat de oxidatie of reductie volledig kan doorgaan. Het is mogelijk dat in de eerste oxidatie of reductie enkel een deel van het polymeer reageert, omdat de ionen van het draagelectrolyet niet in de matrix kunnen dringen. Na deze eerste oxidatie of reductie kan dat wel omdat er al een deel van het polymeer gereageerd heeft. Deze hypothese wordt ondersteund door het feit dat de polymeerfilm gezwollen is, nadat hij een aantal scans heeft doorlopen. Naarmate dat het aantal scans toeneemt, neemt de intensiteit van de

signalen af. Dit wijst erop dat een deel van het polymeer gedegradieerd is. Tijdens de oxidatie en reductie verandert de film van kleur, nl. van oker naar zwart. Ook deze kleurverandering neemt af bij toenemend aantal scans.

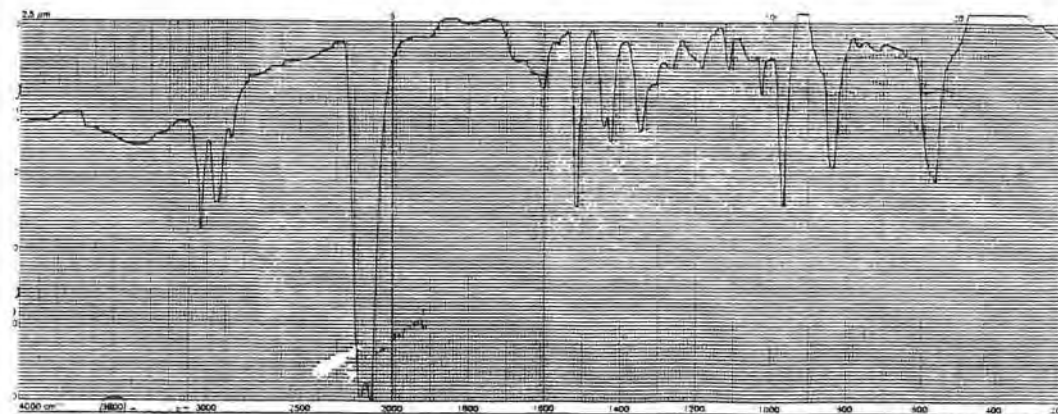
Verder scannen dan 1.25 V geeft aanleiding tot een nieuw oxidatiesignaal, maar dit is irreversieel zoals ook vastgesteld werd door Stenger-Smith.

Figuur VI.16: Voltagram van PPV tussen 1.25 en -1.975 V opgenomen aan 100 mV/sec.

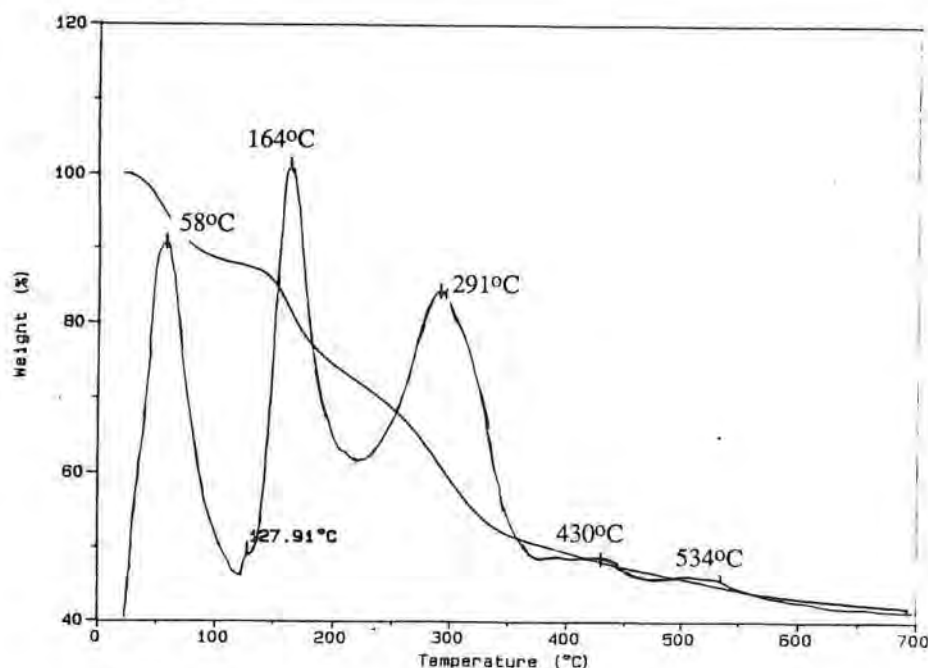


Wanneer er een acceptor aan de PPV-matrix wordt toegevoegd, is er weinig verschil merkbaar. Van de anorganische acceptoren is het verschil het grootst wanneer $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ in de PPV-matrix zit. Dan wordt er geen oxidatie noch reductie waargenomen, ook niet wanneer de spanningsgrenzen verder geschoven worden. Er is blijkbaar geen electroactief materiaal meer aanwezig. In het IR-spectrum zien we dat het signaal van de trans-dubbele binding (970 cm^{-1}) aanwezig is, evenals het signaal van de benzeenring bij 1510 cm^{-1} , dus kan al het PPV niet weggereageerd zijn nadat het polymeer verwarmd is tot 160°C (figuur VI.17). Er zijn ook signalen aanwezig van de CN-groepen, nl. bij 2110 cm^{-1} en 2170 cm^{-1} . Het signaal bij 2110 cm^{-1} is afkomstig van $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$. Voor de band bij 2170 cm^{-1} hebben we geen verklaring, maar hij kan niet afkomstig zijn van CN-groepen gesubstitueerd op de ring, want dit geeft een signaal bij 2260 cm^{-1} ²¹. Vermoedelijk is dit signaal afkomstig van nieuwe Fe^{3+} -complexen, die gevormd worden nadat een deel van het HCN verdampt is. Anderzijds is het wel zo dat het TGA-diagramma afwijkt van het diagramma van PPV (figuur VI.18). Er zijn drie domeinen waarin er gewichtsverlies optreedt, nl. 58°C , 163°C en 290°C . Maar er is geen degradatie meer bij 580°C zoals men zou verwachten indien er nog PPV aanwezig is.

Figuur VI.17.: IR-spectrum van een $\text{PPV-Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ film.

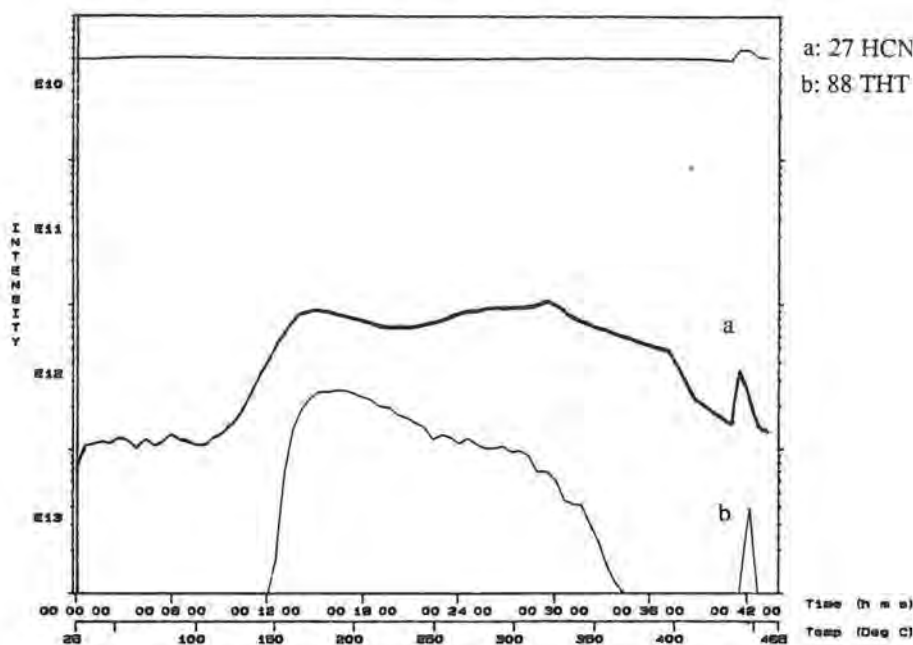


Figuur VI.18: TGA-diagramma van een polyelectrolyet film van PPV met $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ als tegenion.



Van de $\text{PE-Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ film hebben we ook een TGA gekoppeld aan een massaspectrometer opgenomen. De ionogrammen zijn gegeven in figuur VI.19. We zien hierin dat er tetrahydrothiofeen vrijkomt in een temperatuursdomein van 150°C tot 350°C. Er komt ook HCN vrij vanaf 150°C en dit blijft vrijkomen tot temperaturen hoger dan 400°C (max. opwarmingstemperatuur). Naast deze molecuulfragmenten ($m/e=27$ en 88) worden er geen andere massa's meer waargenomen, ook geen hogere molecuulmassa's. Dit betekent dat er geen degradatie doorgaat aan het polymeer. Deze reactie moet al doorgaan wanneer het polymeer verwarmd wordt tot 160°C. Er wordt immers een verlies aan UV-VIS absorptie bij hogere golflengte waargenomen en het materiaal is niet meer electroactief. Dit geeft aan dat er een verlies aan conjugatie moet zijn, ondanks het feit dat er nog signalen van PPV teruggevonden worden in het IR-spectrum.

Figuur VI.19: Ionogrammen van een polyelectrolyetfilm van PPV met $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ als tegenion, afkomstig van een gekoppeld TGA-MS experiment.



Toevoegen van HSO_4^- aan de PPV-matrix, resulteert in een zeer kleine verandering in het voltagram. De oxidatie is vrijwel identisch aan deze van PPV. In de reductie is er reeds een schouder zichtbaar bij 1.43 V. Dit is een verschuiving van 0.9 V. De aanwezigheid van I^- in de matrix geeft aanleiding tot verschuivingen van de signalen bij positieve spanning. In het oxidatiesignaal is er een nieuw maximum aanwezig in de eerste scan bij 0.94 V. Het reductiepotentiaal (voor PPV = 0.9 V) is opgesplitst in twee maxima bij 1 V en 0.87 V. Wanneer een negatieve spanning over het staal aangelegd wordt, vertoont dit een zelfde signalenpatroon als PPV.

In het voltagram van PPV-I_3^- zijn er geen verschuivingen merkbaar in vergelijking met het PPV-voltagram.

Het grootste verschil is merkbaar in het PPV-I^- voltagram. De verschuiving van de oxidatie naar lagere spanning in de eerste scan geeft aan dat de oxidatie gemakkelijker optreedt. Deze geoxideerde toestand is ook stabiel zoals kan worden afgeleid uit de verschuiving van de reductie naar lagere spanning.

Ook organische acceptoren in de PPV-matrix veranderen weinig aan het cyclisch voltagram. Na de reductie komt er een gekleurde stof vrij van de electrode. Deze stof is ook electroactief. Vergelijken met het voltagram van de verschillende acceptoren, leert ons dat de stof die vrijkomt de acceptor is. Dus is het slechts in de eerste scan dat we verschillen kunnen zien, aangezien hierna een groot deel van de acceptor is verdwenen.

Wanneer picrinesulfonaat aan de matrix wordt toegevoegd, wordt er weinig verschil waargenomen tijdens de oxidatie. Opvallend is wel dat er na het reductiesignaal bij negatieve spanning, zeer weinig oxidatie wordt waargenomen. Dit kan erop wijzen dat de gereduceerde toestand gevormd wordt en dan ontbindt.

Het voltagram van PPV-alizarinesulfonaat vertoont in de eerste scan vooral verschillen in de reductie. Er wordt een stroommaximum waargenomen bij -1.7 V, terwijl in het voltagram van PPV het reductiesignaal in de eerste scan pas begint bij -1.8 V. De oxidatie vertoont hetzelfde patroon als PPV, maar in de eerste scan begint de oxidatie bij lagere spanning. Het feit dat de oxidatie en de reductie bij lagere spanning begint, wijst erop dat deze toestanden sneller gevormd kunnen worden. Dit is het duidelijkst tijdens de reductie.

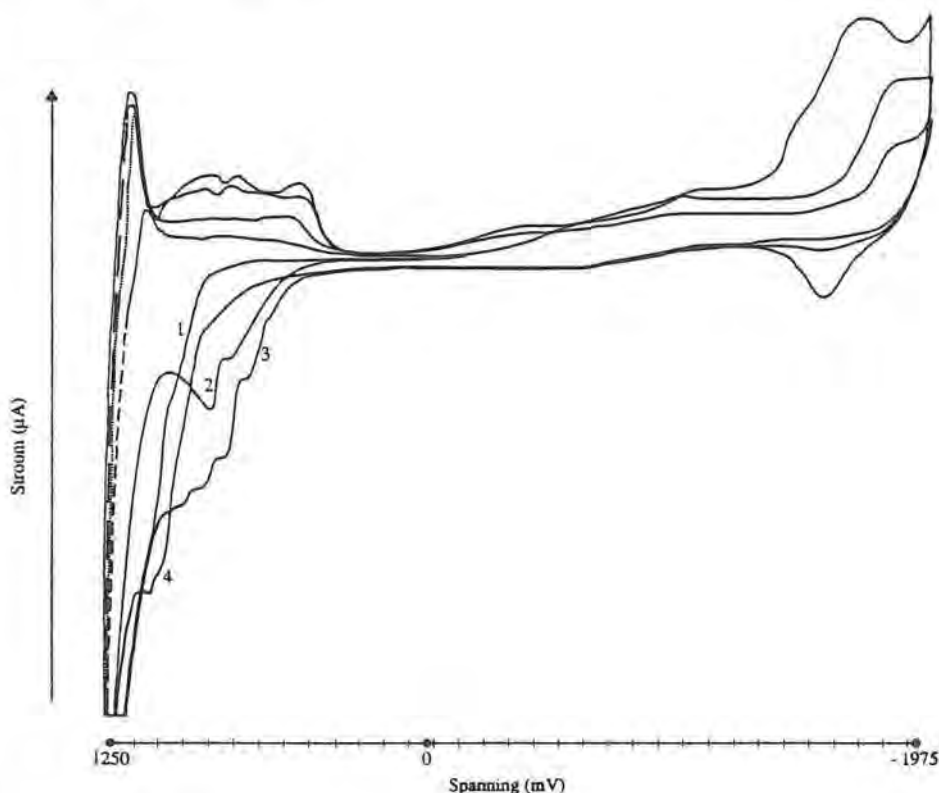
Toevoegen van naftoquinonsulfonaat aan de matrix resulteert ook in een eerste scan die een andere vorm heeft als deze van PPV. De intensiteit in de eerste scan is veel groter dan in de volgende scans. De reductie treedt op bij -1.8 V en wanneer we terug keren naar de niet-geladen toestand zijn er twee oxidatiesignalen, nl bij -1.7 V en -1.6 V. De oxidatie- en reductiesignalen bij positieve spanning vertonen hetzelfde patroon als deze van PPV. Het feit dat het oxidatiesignaal bij negatieve spanning opgedeeld is in twee signalen wijst erop dat in een deel van het materiaal de gereduceerde vorm stabiel is.

VI.4.3. PDMPV en PDMPV-acceptor filmen.

In figuur VI.20. wordt een cyclisch voltagram gegeven van PDMPV. Voor dit voltagram is eerst een positieve spanning aangelegd tot 1250 mV, teruggekeerd naar 0 V en weer een positieve spanning voordat men een negatieve spanning heeft aangelegd. In de eerste scan zien we aan de positieve zijde oxidatie vanaf 0.86 V, maar er is geen duidelijk signaal voor 1.25 V. De reductie vertoont een stroommaximum bij 1.16 V en er is een plateau waarin er stroomdoorstroming is tot 0.39 V. In de tweede scan (zonder negatieve spanning aangelegd te hebben) begint de oxidatie vanaf 0.55 V en er is een signaal bij 0.86 V. De reductie vertoont hetzelfde patroon als in de eerste scan. De derde

oxidatieve scan (nadat met eerst een negatieve spanning aangelegd heeft) vertoont stroomdoorvoering vanaf 0.55 V zoals in de tweede scan, maar de intensiteit is hoger en er zijn verschillende schouders merkbaar, 0.70 V, 0.80 V, 0.89 V en 0.98 V. De reductie vertoont hetzelfde patroon als in de vorige scans. In de vierde scan begint de oxidatie later, vanaf 0.70 V, en is er een schouder bij 1.11 V. Wanneer een negatieve spanning aangelegd wordt, zien we in de eerste scan reductie bij -1.74 V. De oxidatie naar neutrale toestand ligt bij -1.50 V. In de volgende scans nemen de signalen af in intensiteit zodanig dat in de tweede negatieve scan er zelfs geen oxidatiesignaal meer is. De oxidatie en reductie gaat ook gepaard met een kleurverandering van de film van rood naar zwart. Deze kleurverandering treedt enkel op nadat men geoxideerd heeft. Indien men het staal reduceert zonder dat het eerst geoxideerd is geweest, verkleurt de film niet. Na oxidatie blijft de film ook zwart totdat de spanning afgenomen is tot 0.40 V.

Figuur VI.20.: Cyclisch voltagram van PDMPV tussen 1.25 V en -1.95 V opgenomen aan 100 mV/sec.



Analoog aan het voltagram van PPV-Fe(CN)_6^{3-} zien we in het voltagram van $\text{PDMPV-Fe(CN)}_6^{3-}$ geen oxidatie of reductie. Dit toont ook hier aan dat er geen electroactief materiaal meer is. Er worden hier evenmin degradatiefragmenten gevonden in de ionogrammen wanneer het dimethoxypolyelectrolyet- Fe(CN)_6^{3-} opgewarmd wordt tot 400°C in een gekoppeld TGA-MS experiment. Er komt pyridine vrij van 170°C tot 350°C . Ook het HCN wordt vrijgezet vanaf 170°C , maar er wordt nog altijd HCN gedetecteerd bij 400°C . Het feit dat er een verlies in UV-absorptie rond 500 nm optreedt en dat er geen oxidatie of reductie meer is in de cyclische voltametrie geeft aan dat de conjugatielengte afgenomen is, nadat het polymeer verwarmd is tot 200°C . Desondanks worden er nog signalen van PDMPV teruggevonden in het IR-spectrum van dit materiaal.

In het voltagram van PDMPV-HSO_4^- wordt er ook geen reductie waargenomen bij een spanning kleiner dan -1.95 V . Er is wel een oxidatiesignaal bij 0.82 V en de reductie naar neutrale toestand treedt op bij 0.52 V . Deze oxidatiesignalen zijn echter verdwenen nadat men een negatieve spanning heeft aangelegd over het staal. Hieruit kunnen we afleiden dat de oxidatie van PDMPV-HSO_4^- doorgaat bij lagere spanning dan zuiver PDMPV. Het feit dat dit signaal verdwenen is nadat er een negatieve spanning over aangelegd is, wijst erop dat het polymeer gereageerd heeft.

Wanneer I_3^- aan PDMPV wordt toegevoegd, wordt er geen reductie waargenomen in het voltagram tussen 0 en -1.95 V . Er wordt wel een oxidatie waargenomen die reproduceerbaar is, ook nadat men een negatieve spanning heeft aangelegd. Het patroon van de oxidatiesignalen is analoog aan dat van PDMPV. Blijkbaar heeft I_3^- geen invloed op de oxidatie, maar de reductie verschuift wel naar een lagere (meer negatieve) spanning.

Toevoegen van I^- aan de PDMPV-matrix heeft geen invloed op de electroactieve eigenschappen van het polymeer. Het cyclisch voltagram van een PDMPV-I^- film komt overeen met dat van zuiver PDMPV.

In het voltagram van $\text{PDMPV-picrinesulfonaat}$ zien we ook geen verschuiving in het signalenpatroon ten opzichte van PDMPV. Het picrinesulfonaat heeft blijkbaar geen invloed op de elektrische eigenschappen van PDMPV.

Het voltagram van $\text{PDMPV-alizarinesulfonaat}$ vertoont een verschuiving in de oxidatiesignalen. De oxidatie begint bij lagere spanning (0.42 V) ten opzichte van PDMPV (0.55 V). Ook de oxidatiesignalen liggen bij lagere spanning (0.57 V , 0.75 V , 0.91 V) dan men vindt voor het zuiver polymeer (0.70 V , 0.80 V , 0.89 V en 0.98 V). Het reductiesignaal waardoor de neutrale toestand verkregen wordt, vertoont echter geen

verschuiving. Ook wanneer een negatieve spanning aangelegd wordt, bekomt men een signalen patroon dat niet veranderd is ten opzichte van PDMPV.

In het voltagram van de PDMPV-film waaraan naftoquinonsulfonaat is toegevoegd, worden dezelfde signalen waargenomen als in het voltagram van PDMPV.

Dit geeft aan dat het PDMPV nog steeds aanwezig is, ondanks het feit dat het naftoquinonsulfonaat een reactie heeft ondergaan tijdens de eliminatie. Het product dat ontstaat na de reactie van naftoquinonsulfonaat geeft geen effect op de elektrische eigenschappen.

VI.4.4. Besluit.

De cyclische voltagrammen zijn niet verklaarbaar in termen van elektronenovergangen. Er zijn teveel elektronenovergangen, aangezien de redoxprocessen optreden aan segmenten van de geconjugeerde ketens.

De oxidatie- en reductiepotentialen die teruggevonden worden voor PPV en PDMPV komen overeen met de waarden die in de literatuur worden vermeld. De intensiteit van de signalen neemt voor alle stalen af naarmate het aantal scans toeneemt. Dit wijst erop dat de oxidatie- en reductiereactie niet volledig reversibel zijn. Een deel van het polymeer is weggereageerd.

De eerste oxidatie of reductie vereist een hogere spanning dan de daaropvolgende. Dit doet vermoeden dat er een soort aktivatie nodig is, voordat de redoxreactie doorgaat.

De effecten van de acceptoren in de polymeermatrix zijn geven kleine verschuivingen in cyclische voltametrie. Voor verschillende acceptoren worden er geen verschuivingen in oxidatie- en reductiepotentialen waargenomen. Dit maakt het moeilijk de veranderingen te interpreteren.

Wanneer HSO_4^- , I^- , alizarinesulfonaat of naftoquinonsulfonaat aan de PPV-matrix worden toegevoegd, worden er verschuivingen in de redoxpotentialen waargenomen. De aanwezigheid van HSO_4^- in PPV heeft een effect op de reductie, wat inhoudt dat dit systeem bij hogere spanning reduceert. Het anion, I^- , in de PPV-matrix verlaagt de oxidatiespanning en stabiliseert deze geoxideerde toestand, PPV-alizarinesulfonaat vertoont een belangrijke verschuiving in de reductie. Deze negatief geladen toestand wordt bij hogere spanning gevormd en is stabiel dan in PPV. Ook de gereduceerde toestand van PPV-naftoquinonsulfonaat is stabiel dan in PPV.

De verschuivingen in de PDMPV-acceptor filmen zijn minder opvallend dan in de PPV-acceptor filmen. Er zijn kleine verschuivingen waarneembaar in het voltagram wanneer HSO_4^- en alizarinesulfonaat in de PDMPV-matrix aanwezig zijn. HSO_4^- in de polymeermatrix heeft een invloed op de oxidatie die doorgaat bij lagere spanning. Maar wanneer men het materiaal wil reduceren, degradeert het polymeer. De aanwezigheid van alizarinesulfonaat in de PDMPV-matrix verlaagt de oxidatiespanning, maar de geoxideerde toestand is niet stabiel dan deze in PDMPV.

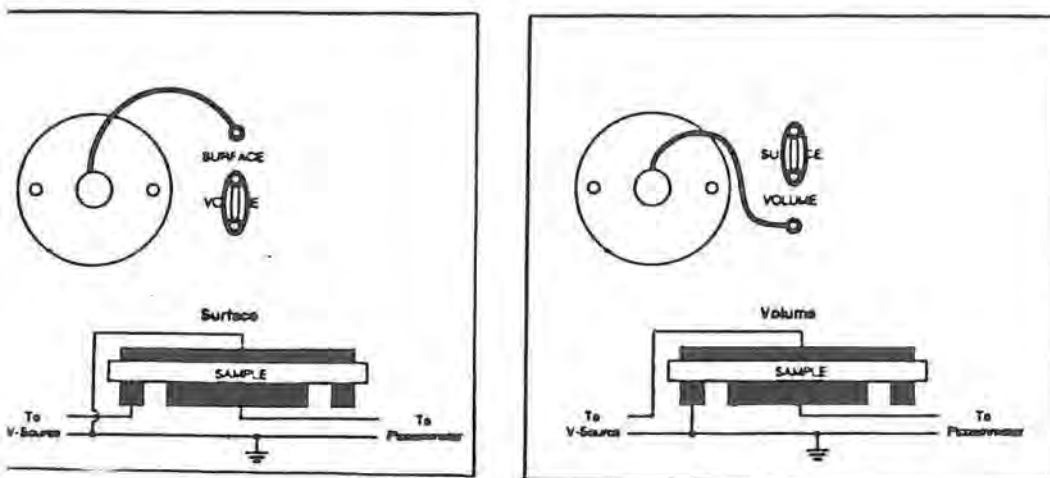
Algemeen kunnen we zeggen dat de effecten van de acceptoren in de polymeermatrix kleine veranderingen geven in de cyclische voltametrie. Bijgevolg wordt de interpretatie van de veranderingen moeilijk.

VI.5. Geleidbaarheidsmetingen.**VI.5.1. Electriche weerstandsmetingen.**

Om de elektrische geleidingseigenschappen van de polymeer-acceptor filmen met elkaar te vergelijken zijn er weerstandsmetingen uitgevoerd. Een elektrische spanning wordt aangelegd over het preparaat en de bekomen elektrische stroom wordt gemeten. Uit de wet van Ohm verkrijgt men een waarde voor de elektrische weerstand van het gegeven preparaat. Deze waarde is omgekeerd evenredig met de geleidbaarheid van het beschouwde materiaal.

De gebruikte meettechniek is een tweepunts-methode. De in de literatuur vermelde geleidbaarheden zijn meestal gemeten met een vierpunts-methode^{22,23}. Deze techniek wordt toegepast bij metingen waarbij de invloed van toevoerdraden op de weerstand vermeden moet worden. Daar de elektrische weerstand van de polymeerfilmen in vergelijking met de weerstand van de gebruikte toevoerdraden relatief groot is, is een tweepunts-methode reeds voldoende. De preparaatkamer kan gebruikt worden voor zowel bulk als oppervlakte resistiviteit van filmen (figuur VI.21).

Figuur VI.21.: Voorstelling van de preparaatkamer in de opstelling voor metingen van de bulk en oppervlakteweerstand.



De voordelen van het gebruik van een dergelijke resistiviteitskamer zijn de relatieve eenvoud van de bijhorende weerstandsberekeningen en de doeltreffendheid bij de studie van de elektrische geleidbaarheid van dunne materialen. Een nadeel is echter de noodzaak aan homogene en breukvrije vlakke preparaten. Dit is belangrijk om goed contact tussen preparaat en electrodes te bekomen. Voor bulkweerstandsmetingen moeten deze preparaten vrijstaand zijn, de oppervlakteweerstand kan echter gemeten worden op stalen die op een drager zitten.

Gezien de lage flexibiliteit van de polymeerfilmen en het aantal handelingen dat moet uitgevoerd worden op de vrijstaande film, is het zeer moeilijk om aan deze voorwaarden te voldoen. Bijgevolg is de oppervlakteweerstand van de polymeerfilmen gemeten. Deze filmen zijn verkregen door de polyelectrolietoplossing te laten drogen op een glazen draagplaatje. Om de acceptoren in te voeren, wordt het draagplaatje met de polyelectrolietfilm geweekt in de tegenion oplossing. De geconjugeerde toestand wordt verkregen door de polyelectrolietfilm op het plaatje te elimineren onder vacuüm. Om de oppervlakteweerstand van de film te bepalen, wordt een elektrisch spanningsverschil aangebracht tussen de centrale electrode en buitenste electrode (figuur VI.21). De tijdsduur van dergelijke spanningsbelasting wordt gemiddeld op 10 min gehouden. De spanning die aangelegd wordt, bedraagt 1, 10, 100 V voor elk staal. Uit de verkregen waarde van stroomdoorstroming, wordt de oppervlakteweerstand R (in ohm) verkregen. Deze oppervlakteweerstand kan omgezet worden in de oppervlakteresistiviteit met de volgende formule:

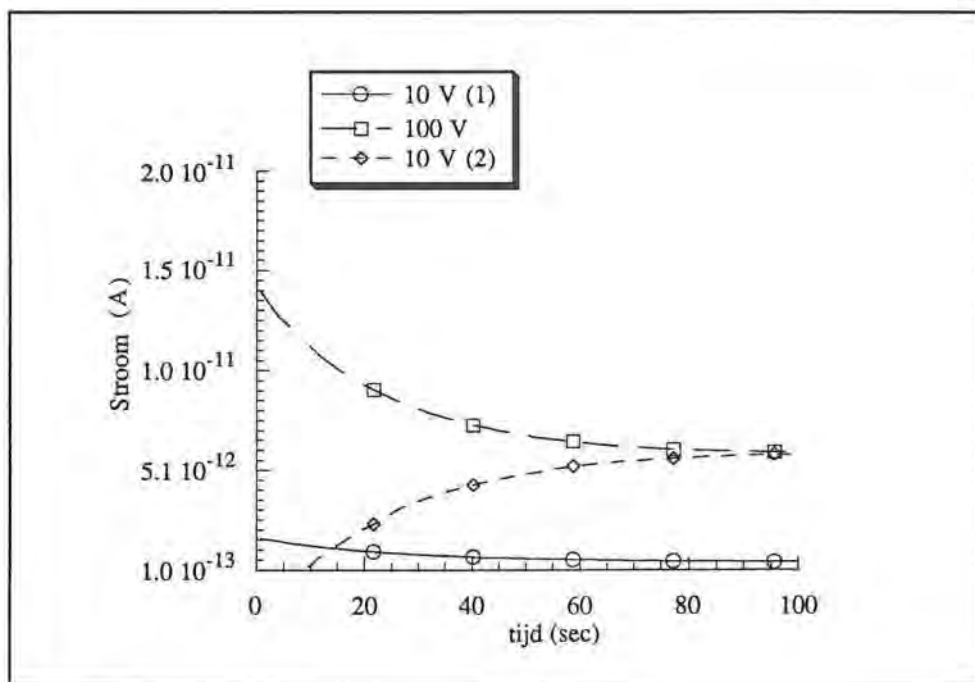
$$\sigma = C.R$$

met C , een constante afhankelijk van de diameter van de electrode en de afstand tussen de electrodes, en R , de oppervlakteweerstand. De oppervlaktegeleiding is dan omgekeerd evenredig aan de oppervlakteresistiviteit.

VI.5.2. PPV en PPV-acceptor filmen.

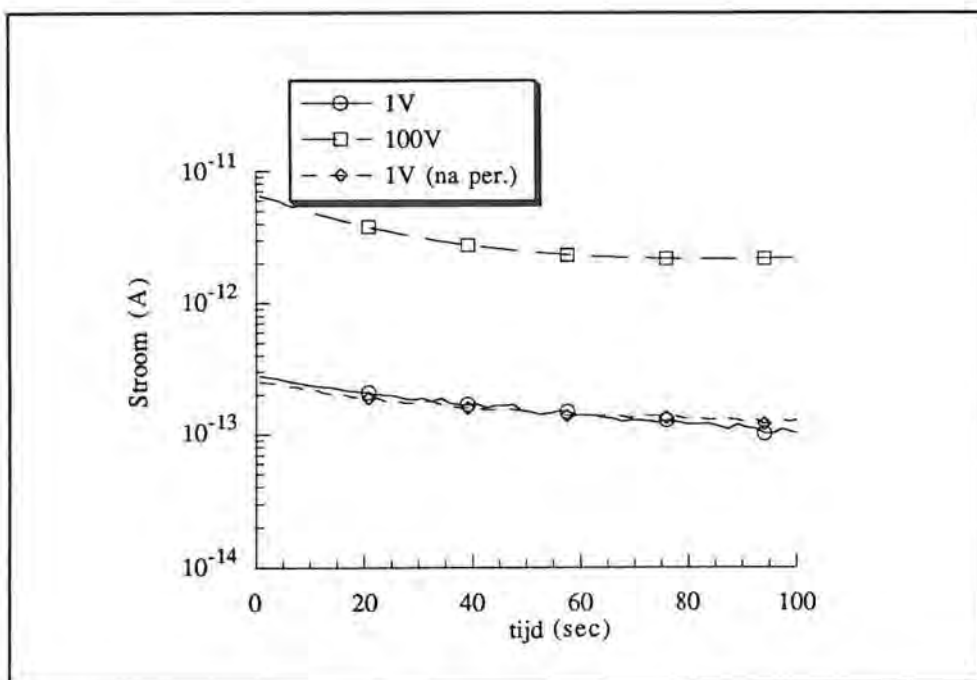
Er wordt telkens een spanning van 1, 10, 100 V aangelegd over ieder staal. De volgorde van de verschillende spanningen is van groot belang. Wanneer er eerst gemeten wordt bij 100 V en onmiddellijk erna bij 10 V, is het effect van de spanning bij 100 V nog aanwezig. De film zal zijn ladingen nog niet volledig afgevoerd hebben. Wanneer eerst bij 10 V en onmiddellijk erna bij 100 V wordt gemeten, is er geen geheugeneffect waar te nemen. Dit alles wordt aangegeven in figuur VI.22, waar de stroom in functie van de tijd is gemeten voor een PPV-film bij respectievelijk 10 V, 100 V en 10V. De stroomsterkte verandert niet van grootte-orde als de spanning terug verlaagd wordt tot 10 V.

Figuur VI.22.: Stroomsterkte (A) in functie van de tijd (sec) van een PPV-film bij 10 V (1), 100 V en 10 V (2) onmiddellijk na elkaar gemeten.



In figuur VI.23. is het stroomverloop in functie van de tijd weergegeven van een PPV-film gemeten bij 1 V, onmiddellijk erna bij 100 V en 30 min later terug bij 1 V. We zien dat dezelfde stroomsterkte verkregen wordt als in de eerste meting bij 1 V. Het geheugeneffect is verdwenen als er 30 min gewacht wordt tussen twee metingen waarbij de tweede meting gebeurt met een lagere spanning dan de eerste.

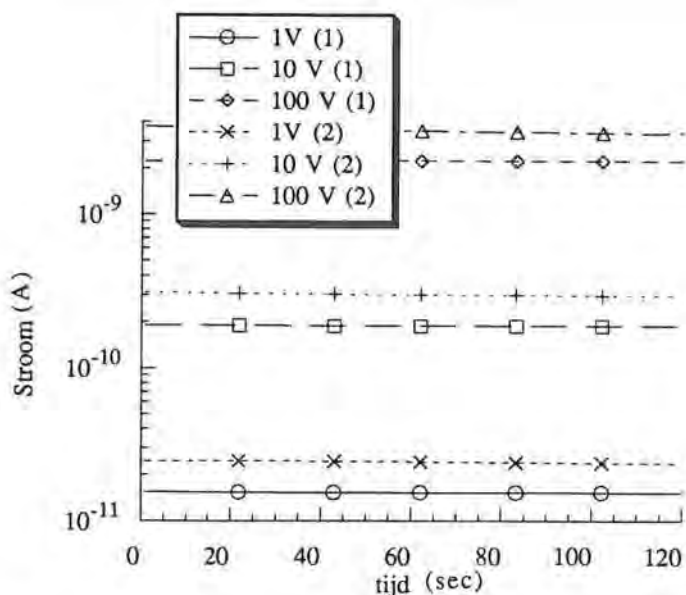
Figuur VI.23: Stroomsterkte (A) in functie van de tijd (sec) voor een PPV-film bij 1 V, 100 V en 1 V na 30 min wachttijd.



Voor alle stalen is een volgorde aangehouden van 1V, 10 V en 100 V in de aangelegde spanning. Van alle PPV-acceptorfilmen zijn twee preparaten gemaakt en gemeten. Voor elk preparaat worden drie waarden bekomen voor de oppervlaktegeleiding. Hiervan wordt het gemiddelde genomen en dat wordt vergeleken met het gemiddelde van het

andere preparaat. In figuur VI.24 worden de stroomsterkten weergegeven van twee preparaten van PPV-alizarinesulfonaat bij de verschillende spanning in functie van de tijd. Hieruit kunnen we afleiden dat de verschillen tussen de twee preparaten niet groot zijn. De oppervlakte geleidbaarheid, G , voor elk preparaat kan dan berekend worden en bedraagt voor het eerste preparaat $1.01 \cdot 10^{-12} \text{ S}$ en voor het tweede preparaat $1.42 \cdot 10^{-12} \text{ S}$. Gemiddeld geeft dit een oppervlaktegeleidbaarheid van $1.22 \cdot 10^{-12} \text{ S}$. Bij alle preparaten blijft de stroom ongeveer constant in functie van de tijd. Er is ook een ohmisch effect aanwezig; de stroom stijgt namelijk met een grootte-orde wanneer de spanning met één grootte-orde verhoogd wordt.

Figuur VI.24.: Stroom (A) in functie van de tijd (sec) van twee PPV-alizarinesulfonaat preparaten bij 1 V, 10 V en 100 V.



Door de verschillende preparaten te maken van elk staal, kan men de reproduceerbaarheid van de metingen nagaan. In tabel VI.4. worden de oppervlakte geleidbaarheden gegeven van de preparaten van de verschillende PPV-acceptor filmen. Hieruit kan men afleiden dat de reproduceerbaarheid vrij groot is.

In de tabel wordt ook de oppervlaktegeleidbaarheid van een gedopeerde film gegeven. Deze film is verkregen door een geëlimineerde PPV-film op een glasplaatje in geconcentreerd H_2SO_4 te laten weken gedurende 4 uur. Vervolgens zijn de film en het plaatje gewassen met acetonitrile en gedroogd. Dit alles gebeurt onder vacuüm evenals het vervoeren van de filmen. Het vacuüm is verbroken vlak voor de metingen, aangezien meten onder vacuüm niet mogelijk is.

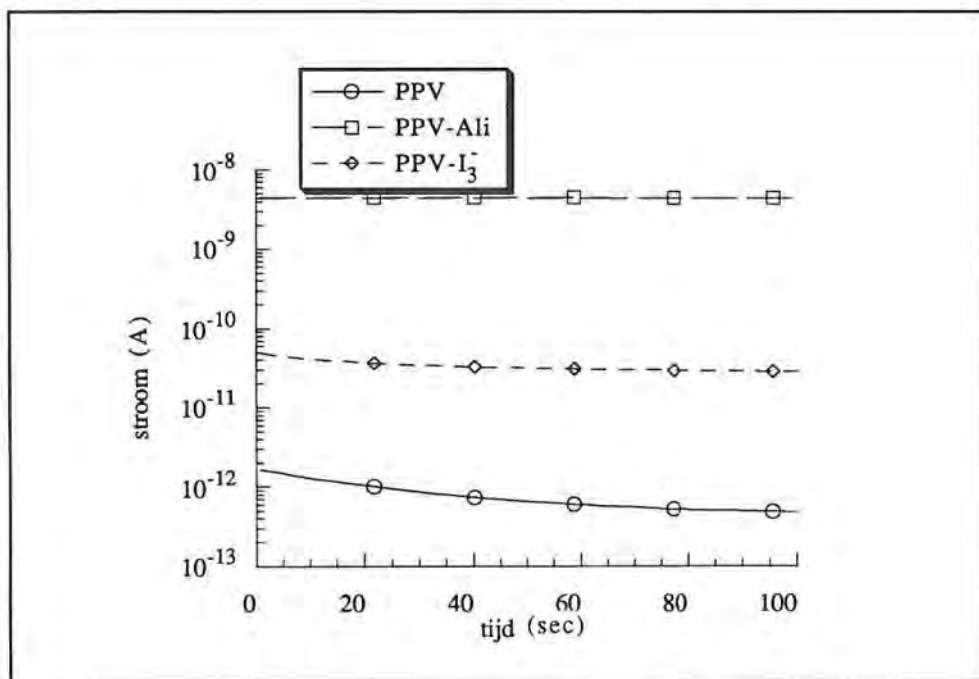
Uit tabel VI.4 kan men afleiden dat er een zekere toename in de geleidbaarheid is, maar beduidend lager dan in het geval van de klassieke dopering. Wanneer de filmen van grote naar kleine geleidbaarheid gerangschikt worden, bekomt men de volgende reeks: gedopeerd PPV $\gg$ PPV- $\text{HSO}_4^- \geq$ PPV-alizarinesulfonaat $\geq$ PPV-picrinesulfonaat $>$ PPV-naftoquinonsulfonaat $\geq$ PPV- $\text{I}_3^- >$ PPV- $\text{I}^- >$ PPV $>$ PPV- $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$.

In figuur VI.25 wordt de stroom bij 10 V in functie van de tijd gegeven van PPV, PPV-alizarinesulfonaat en PPV- I_3^- . Hier zien we duidelijk dat de geleidbaarheden van de PPV-acceptor filmen groter is dan deze van PPV.

Tabel VI.4.: Oppervlakte geleidbaarheden van PPV, PPV-acceptor en gedopeerd PPV (H_2SO_4).

Staal	G (S)	G gemidd. (S)
PPV	2.64 10^{-15} 5.05 10^{-15} 5.69 10^{-15}	4.46 10^{-15}
PPV-alizarione-sulfonaat	1.01 10^{-12} 1.42 10^{-12}	1.22 10^{-12}
PPV-picrine-sulfonaat	1.23 10^{-12} 1.51 10^{-12}	1.37 10^{-12}
PPV-naftoquinon-sulfonaat	3.13 10^{-13} 2.08 10^{-13}	2.61 10^{-13}
PPV- I^-	2.51 10^{-14} 3.88 10^{-14}	3.20 10^{-14}
PPV- I_3^-	1.68 10^{-13} 6.34 10^{-14}	1.16 10^{-13}
PPV- $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$	4.40 10^{-15} 9.49 10^{-15}	6.95 10^{-15}
PPV- HSO_4^-	6.91 10^{-13} 3.61 10^{-12}	2.20 10^{-12}
gedop. PPV	4.47 10^{-7} 1.64 10^{-7}	3.06 10^{-7}

Figuur VI.25.: Stroom (A) in functie van de tijd (sec) bij 10 V van PPV, PPV-alizarinesulfonaat en PPV- I_3^- .



VI.5.3. PDMPV en PDMPV-acceptor filmen.

De volgorde van de spanning waarbij gemeten wordt, is ook hier van belang, daarom is er eerst 1 V dan 10 V en tenslotte met 100 V over het preparaat aangelegd. Voor alle preparaten zijn dus weer drie waarden bekomen voor de oppervlakte geleidbaarheid die uitgemiddeld wordt. Van elke PDMPV-acceptor film zijn twee preparaten gemaakt. Hieruit kunnen we afleiden dat er een goede reproduceerbaarheid is in de metingen. Het ohmisch effect wordt ook hier teruggevonden evenals de constante stroom in functie van de tijd.

De oppervlakte geleidbaarheden van de verschillende PDMPV-acceptor filmen worden gegeven in tabel VI.5. Hierin is ook de oppervlakte geleidbaarheid gegeven van een gedopeerde PDMPV film. Deze film is op analoge wijze bereid als de gedopeerde PPV film, nl. door de film gedurende 4 uur te laten weken in geconcentreerd H_2SO_4 .

De verschuivingen in de geleidbaarheden zijn hier veel kleiner dan in het geval van PPV-acceptor filmen. De geleidbaarheden zijn voor bijna alle filmen gelijk. Enkel wanneer alizarinesulfonaat en picrinesulfonaat in de polymeermatrix aanwezig zijn, is er een kleine toename in de geleidbaarheid.

Er is echter wel een sterke daling in de geleidbaarheid wanneer $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ in de matrix aanwezig is, wat wijst op een verlies van conjugatie. De geleidbaarheid van PDMPV-naftoquinonsulfonaat is vrijwel gelijk aan deze van PDMPV. In het vorig hoofdstuk is beschreven, hoe naftoquinonsulfonaat reageert tijdens de eliminatie van het precursorpolymeer naar het geconjugiseerd systeem. Het feit dat de geleidbaarheid van PDMPV behouden blijft, zou kunnen geïnterpreteerd worden als het niet deelnemen van de polymeerketen aan de reactie.

Tabel VI.5.: Oppervlakte geleidbaarheden van PDMPV, PDMPV-acceptor filmen en gedopeerd PDMPV.

Staal	G (S)	G _{gemidd.} (S)
PDMPV	6.82 10 ⁻¹² 1.75 10 ⁻¹²	4.29 10 ⁻¹²
PDMPV-alizarine-sulfonaat	9.53 10 ⁻¹¹ 1.21 10 ⁻¹¹	5.32 10 ⁻¹¹
PDMPV-picrine-sulfonaat	3.05 10 ⁻¹¹ 8.10 10 ⁻¹²	1.93 10 ⁻¹¹
PDMPV-nafto-quinonsulfonaat	1.07 10 ⁻¹¹ 1.15 10 ⁻¹²	5.93 10 ⁻¹²
PDMPV- I ⁻	2.24 10 ⁻¹² 2.06 10 ⁻¹²	2.15 10 ⁻¹²
PDMPV- I ₃ ⁻	4.02 10 ⁻¹² 1.91 10 ⁻¹²	2.97 10 ⁻¹²
PDMPV- HSO ₄ ⁻	2.98 10 ⁻¹³ 1.58 10 ⁻¹²	9.39 10 ⁻¹²
PDMPV- Fe(CN) ₆ ³⁻	6.44 10 ⁻¹⁵ 4.24 10 ⁻¹⁵	5.34 10 ⁻¹⁵
gedop. PDMPV	2.86 10 ⁻⁷ 1.85 10 ⁻⁷	2.36 10 ⁻⁷

VI.5.4. Besluit.

Gezien de lage flexibiliteit van de polymeerfilmen is het onmogelijk volumegeleidbaarheden te meten. Bijgevolg is de oppervlaktegeleidbaarheid gemeten van alle polymeer-acceptor filmen. Deze metingen zijn mogelijk wanneer de film op een draagplaatje gehecht zit.

Tijdens de geleidbaarheidsmeting wordt een spanning over het staal aangelegd en de stroomdoorvoer wordt gemeten. We hebben voor ieder staal de stroom gemeten bij 1, 10 en 100 V. De volgorde van de verschillende spanningen is van groot belang. Om de invloed van de vorige spanning op de stroom te vermijden, moet er eerst met de laagste spanning gemeten worden en deze moet dan geleidelijk verhoogd worden.

Indien hieraan voldaan is, vertoont ieder staal ohmsch gedrag. Dit houdt in dat de stroom stijgt met één grootte-orde als de spanning met één grootte-orde opgevoerd wordt. Ook de stroomdoorvoer blijft constant in functie van de tijdsduur. De reproduceerbaarheid van de metingen is behoorlijk, zoals nagegaan is door van elk staal meerdere preparaten te maken.

De oppervlaktegeleidbaarheden nemen over het algemeen toe ten opzichte van PPV in het geval van PPV-acceptor filmen. De toename is echter beduidend minder dan wanneer men het PPV op de klassieke manier dopeert. De geleidbaarheid neemt af in de volgende reeks: gedopeerd PPV > PPV-HSO₄⁻ ≥ PPV-alizarinesulfonaat ≥ PPV-picrinesulfonaat > PPV-naftoquinonsulfonaat ≥ PPV-I₃⁻ > PPV-I⁻ > PPV > PPV-Fe(CN)₆³⁻.

De verschuiving van de geleidbaarheid van PDMPV-acceptor t.o.v PDMPV, zijn veel kleiner dan deze van de PPV-acceptor filmen. Er is een zeer kleine stijging in de geleidbaarheid waarneembaar wanneer alizarinesulfonaat en picrinesulfonaat in de polymeer matrix aanwezig zijn. Ook hier is er een daling in de geleidbaarheid waarneembaar als Fe(CN)₆³⁻ in de matrix aanwezig is.

Algemeen kan men stellen, dat ondanks de stijging van de geleidbaarheid van sommige polymeer-acceptor filmen, blijven ze nog steeds behoren tot de groep van de elektrische isolatoren. De geleidbaarheid kan wellicht verhoogd worden door de filmen te strekken, zodanig dat een meer geordende structuur bekomen wordt. Mogelijk zijn de acceptoren niet sterk genoeg en kunnen andere electronacceptoren aanleiding geven tot hogere geleidbaarheden.

VI.6. Besluit.

Het effect van de electron-acceptoren op de eigenschappen van de polymeersystemen, is met verschillende technieken nagegaan.

De vorming van een complex is nagegaan met ^{13}C vaste stof NMR en UV-VIS spectroscopie. De elektrische eigenschappen zijn nagegaan met cyclische voltametrie en geleidbaarheidsmetingen.

In de PPV-acceptor filmen wordt er waarschijnlijk complexen gevormd. Voor alle acceptoren wordt er een verschuiving naar hogere golflengte waargenomen in de UV-VIS spectra. Deze verschuiving is het grootst wanneer een organische acceptor of HSO_4^- in de matrix aanwezig is. De donor-acceptor complex vorming is ook met ^{13}C vaste stof NMR nagegaan voor alizarinesulfonaat en naftoquinonsulfonaat. De $T_{1\rho\text{H}}$ -waarde of spin-rooster relaxatieconstante is een geschikte parameter hiervoor. Het is echter niet mogelijk een duidelijke uitspraak te doen over complexvorming tussen PPV en de organische acceptoren. De experimentele $T_{1\rho\text{H}}$ -waarde van het mengsel valt voor beide acceptoren binnen de fout op de theoretische $T_{1\rho\text{H}}$ -waarde. Dit maakt het onmogelijk te stellen dat er een donor-acceptor complex gevormd is. De vorming van zo een complex is echter ook niet uitgesloten.

Er zijn ook verschuivingen waarneembaar in de elektrische eigenschappen van PPV-acceptor filmen. De geleidbaarheid neemt toe indien er electronacceptoren aanwezig zijn in de matrix. Deze toename is het grootst als HSO_4^- , picrinesulfonaat of alizarinesulfonaat in de matrix aanwezig zijn.

De veranderingen in elektrische eigenschappen van het polymeer zijn ook nagegaan met cyclische voltametrie. De resultaten die op deze wijze bekomen worden, zijn zeer moeilijk interpreteerbaar, de waargenomen veranderingen zijn gering. Voor verschillende acceptoren worden er geen verschuivingen in de oxidatie- en reductiepotentiaal waargenomen. Enkel wanneer HSO_4^- , I^- , alizarinesulfonaat of naftoquinonsulfonaat in de matrix aanwezig zijn, worden er verschuivingen waargenomen.

De effecten van de acceptoren op de PDMPV-film zijn veel kleiner dan op de PPV-film. De effecten van de anorganische acceptoren op de PDMPV film in de UV-VIS-absorptie, zijn vrijwel nihil. Er is wel een toename in absorptie bij hogere golflengte waarneembaar als alizarinesulfonaat aanwezig is in de PDMPV-matrix. Het effect van picrinesulfonaat is kleiner en van naftoquinonsulfonaat wordt geen effect waargenomen aangezien dit reageert tijdens de eliminatie. De donor-acceptor complexvorming tussen PDMPV en alizarinesulfonaat kan ook afgeleid worden uit de $T_{1\rho\text{H}}$ -relaxatiestudies.

De anorganisch acceptoren hebben evenmin een invloed op de elektrische eigenschappen van het materiaal. Er worden vrijwel geen verschuivingen in de geleidbaarheid waargenomen net zomin als in de cyclische voltametrie. Er is wel een kleine toename in de geleidbaarheid als alizarinesulfonaat of picrinesulfonaat in de PDMPV-matrix aanwezig is. Ook in het cyclisch voltagram is een verschuiving merkbaar indien alizarinesulfonaat toegevoegd is.

De reden waarom de effecten van de tegenionen in de PDMPV- matrix zo klein zijn, kan een gevolg zijn van het feit dat de PDMPV film niet volledig geëlimineerd is na twee uur bij 200°C, zoals in het vorige hoofdstuk beschreven is.

Algemeen kunnen we stellen dat de acceptoren een invloed uitoefenen op de eigenschappen van de polymeren. Maar hun effect is niet zo groot als verwacht mocht worden. Het effect van de acceptoren op PDMPV is vrijwel verwaarloosbaar, enkel alizarinesulfonaat verbetert de eigenschappen een weinig.

Toevoegen van acceptoren aan de PPV-matrix veroorzaakt wel grotere veranderingen in de elektrische en optische eigenschappen, maar ook deze zijn niet zo groot als verwacht.

Referenties.

1. Simmons A., Natansohn A.; *Macromolecules*; **24**; (1991); 3651.
2. Pramanik P., Akhter Md.A.; *Polymer* **28**; (1988); 752.
3. Kang E.T., Ti H.C., Neoh K.G.; *Polym. J.*; **20**; (1988); 845.
4. Henrichs P.M., Tribone J., Massa D.J., Hewitt J.H.; *Macromolecules*; **21**; (1988); 1282.
5. Xu B., Fichou D., Horowitz G., Garnier F.; *Synth. Met.*; **41-43**; (1991); 2319.
6. Lenz R.W., Han C.-C., Stenger-Smith J., Karasz F.E.; *J. Polym. Sci., A, Polym. Chem.*; **26**; (1988); 3241.
7. Antoun S., Karasz F.E., Lenz R.W.; *J. Polym. Sci, A, Polym. Chem.*; **26**; (1988); 1809.
8. Jordan J., Ewing G.-J.; *Inorg. Chem.*; **1**; (1962); 587.
9. Han C.-C., Elsenbaumer R.L.; *Synth. Met.*; **30**; (1989); 123.
10. Kolthoff I.M., Sandell E.B., Mechant E.J., Buckenstein S.; *Quantitative Chemical Analyses*; The Macmillan Comp., NY.; (1969).
11. Nathanson A.; *Polym. Prepr.*; **29**, (1988); 21.
12. Blumich B.; *Adv. Mater.*; **3**; (1991); 237.
13. Chu C.W., Dickinson L.C., Chien J.C.W.; *Polym. Bull.*; **19**; (1988); 265.
14. Dinan F.J., Schwartz W.T., Wolfe R.A., Hojnieki D.S., Clair T.St., Pratt J.R.; *J. Polym. Sci., A, Polym. Chem.*; **30**; (1992); 111.
15. Mehring M.; *Principles of High Resolution NMR in Solids*; Springer-Verlag, NY; (1983).
16. Mulliken R.S.; *J. Am. Chem. Soc.*; **72**; (1950); 601.
17. Mulliken R.S., Person W.B.; *Molecular complexes*; Wiley; NY; (1969).
18. Obrzut J., Karasz F.E.; *J. Chem. Phys.*; **87**; (1987); 6178.
19. Stenger-Smith J.D., Lenz R.W., Wegner G.; *Polymer*; **30**; (1989); 1048.
20. Horhold H.-H., Helbig M.; *Makromol. Chem., Macromol Symp.*; **12**; (1987); 229.
21. *The aldrich Library of Infrared Spectra*, 2nd ed, Aldrich Chemical Company; Inc, Winconsin.
22. Gagnon D.R., Capistran J.D., Karasz F.E., Lenz R.W., Antoun S.; *Polymer*; **28**; (1987); 267.
23. Gourley K.D., Lillya C.P., Reynolds J.R., Chien J.C.W.; *Macromolecules*; **17**; (1984); 1025.



Hoofdstuk VII.

SYNTHESE EN KARAKTERISATIE VAN MONOMEREN EN POLYMEREN.

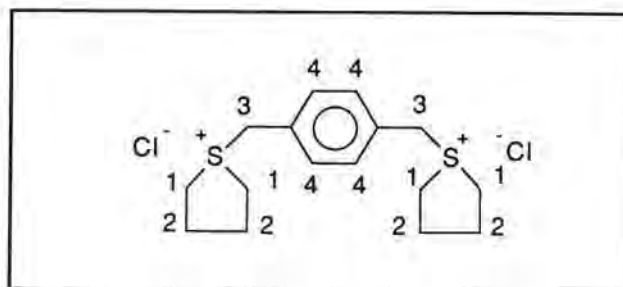
VII.1. Poly(fenyleen vinyleen)	164
VII.1.1. p-xyleen bis(tetrahydrothiofeniumchloride)	164
VII.1.2. Poly(xylyleen tetrahydrothiofenium chloride)	165
VII.1.3. Poly(fenyleen vinyleen)	174
VII.2. Poly(2,5-dimethoxy fenyleen vinyleen)	176
VII.2.1. 1,4-dichloormethyl-2,5-dimethoxybenzeen	176
VII.2.2. 2,5-dimethoxy-1,4-xyleenbis(tetrahydrothiofenium chloride)	178
VII. 2.3. Poly(2,5-dimethoxy xylyleentetrahydrothiofenium chloride)	180
VII.2.4. Poly(dimethoxyfenyleen vinyleen)	187
VII.3. Conclusies	189
Referenties	190

VII.1. Poly(fenyleen vinvleen).

VII.1.1. p-xyleen bis(tetrahydrothiofenium chloride)

Voor de synthese van het monomeer wordt vertrokken van α, α' -dichloorxyleen, waaraan een overmaat tetrahydrothiofeen wordt toegevoegd¹. Dit laat men gedurende 24 uur reageren bij 50°C. Het bissulfoniumzout wordt afgezonderd door het neer te slaan in ijsgekoeld aceton. De witte neerslag wordt afgefiltreerd, gewassen met ijsgekoelde aceton en petroleumether en gedroogd. De opbrengst bedraagt 77%. Het smeltpunt van het monomeer ligt tussen 148.5 en 150°C (lit.: 149 en 151°C). In het infrarood spectrum worden de karakteristieke signalen van het monomeer teruggevonden, nl. 2980 cm⁻¹ (sp³ C-H), 1600 cm⁻¹ (benzeen), 1410 cm⁻¹ (S-CH₂), 1040 cm⁻¹ (S-CH) en 740 cm⁻¹ (benzeen). Het NMR-spectrum is opgenomen in D₂O en de chemische verschuivingen zijn gegeven in tabel VII.1.

Tabel VII.1.



chemische verschuiving	integratie	toekenning
2,2	8	2
3,4	8	1
4,8	4	3
7,6	4	4

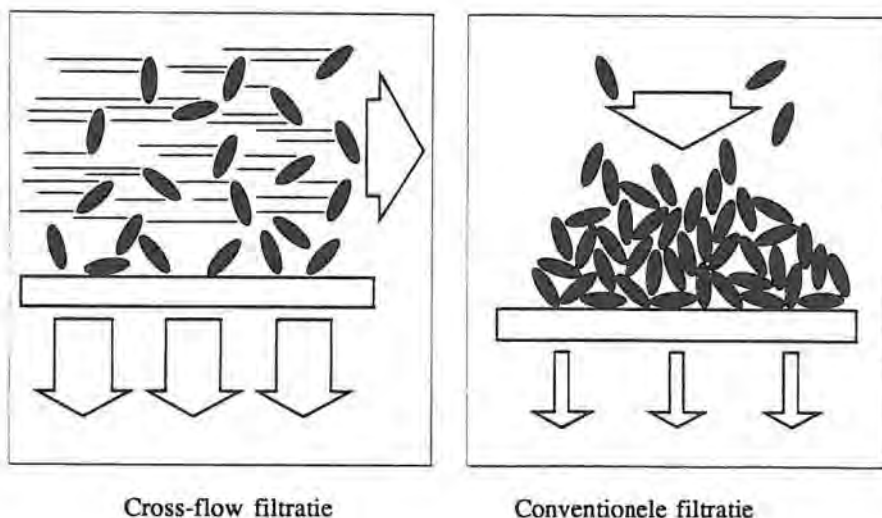
VII.1.2. Poly(xylyleen tetrahydrothiofenium chloride).

Het polyelectrolyet wordt verkregen door monomeer, opgelost in water, en NaOH samen te voegen². Afhankelijk van de grootte van de polymerisatiebatch wordt bij een concentratie van 0.2 M of 0.15 M gewerkt. Indien de polymerisatie uitgevoerd wordt op 10 g monomeer, wordt er gewerkt bij een initiële monomeerconcentratie van 0.2 M^{3,4}. Uit de literatuur weten we dat bij deze concentratie de opbrengst van de reactie het grootst is en gelvorming vermeden kan worden. Wordt er echter vertrokken van 30 g monomeer, moet men werken met een initiële monomeerconcentratie van 0.15 M om gelvorming te vermijden. Waarschijnlijk is dit te wijten aan het feit dat de verdeling van het NaOH niet homogeen is in grotere batchen. Aan de monomeeroplossing wordt ook pentaan toegevoegd zodanig dat de verhouding pentaan/water 2/1 gedraagt². Het pentaan onttrekt het tetrahydrothiofeen uit het water. De polymerisatiereactie wordt beëindigd door de oplossing te neutraliseren met HCl.

De zuiveringsprocedure voor het precursorpolymeër bestaat normaal uit het dialyseren van de oplossing tegen gedeïoniseerd water in dialysemembranen. Deze techniek is echter onpractisch als men grote hoeveelheden wil zuiveren.

De door ons gebruikte zuiveringsmethode is ultrafiltratie. De scheiding gebeurt op basis van de grootte van de deeltjes. Deeltjes die kleiner zijn dan de poriëngrootte van de filter worden samen met het solvent door de filter gelaten, terwijl grotere deeltjes weerhouden worden. Deze scheidings(zuiverings)techniek maakt gebruik van het 'cross-flow' principe. Bij een klassieke filtratie, waarbij de oplossing zich in dezelfde richting verplaatst als het filtraat, zullen de 'grote' moleculen vrij snel een gellaag op de filter vormen, die verdere filtratie verhindert. Bij 'cross-flow' filtratie wordt een tangentiële druk op het mengsel uitgeoefend (figuur VII.1). Deze druk verhindert de aanhechting van de weerhouden moleculen aan het filteroppervlak. Hierdoor wordt het ontstaan van een gellaag op het filteroppervlak vermeden.

Figuur VII.1.: Tangentiële flow.

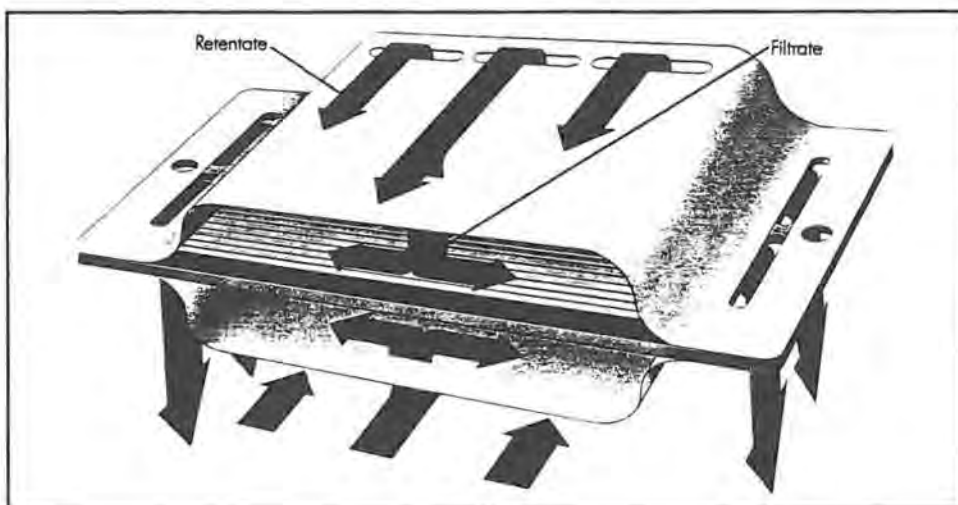


Het gebruikte toestel is een Minitan Tangentieel-flow systeem. De filter bestaat uit een aantal platen die boven elkaar gestapeld worden. De oplossing wordt boven en onder de filters gestuurd (figuur VII.2.). Het filtraat gaat door het membraan en komt in een holte binnenin de plaat. Van hieruit wordt het filtraat afgevoerd naar een bekersglas, terwijl het retentaat terug naar het reservoir wordt gestuurd. De druk die noodzakelijk is om de oplossing rond te stuwen, wordt geleverd door een peristaltische pomp.

Er is geen prefilter ingebouwd in dit systeem, maar het is mogelijk om eerst een prefiltratie uit te voeren die eveneens werkt volgens het 'cross-flow' principe.

De zuivering bestaat eigenlijk uit een concentratie- en verdunningscyclus. Voordat men aan de ultrafiltratie begint, moet de oplossing sterk verdund worden om te grote druk op de filters te vermijden. Naarmate de ultrafiltratie verder gaat, wordt de oplossing sterker geconcentreerd en zal de druk stijgen. Indien de druk te hoog wordt, kan men weer verdunnen. Dit wordt herhaald totdat er geen Cl^- -ionen meer gedetecteerd kunnen worden in het filtraat.

Figuur VII.2: Stroomdiagramma van de Minitan filter.

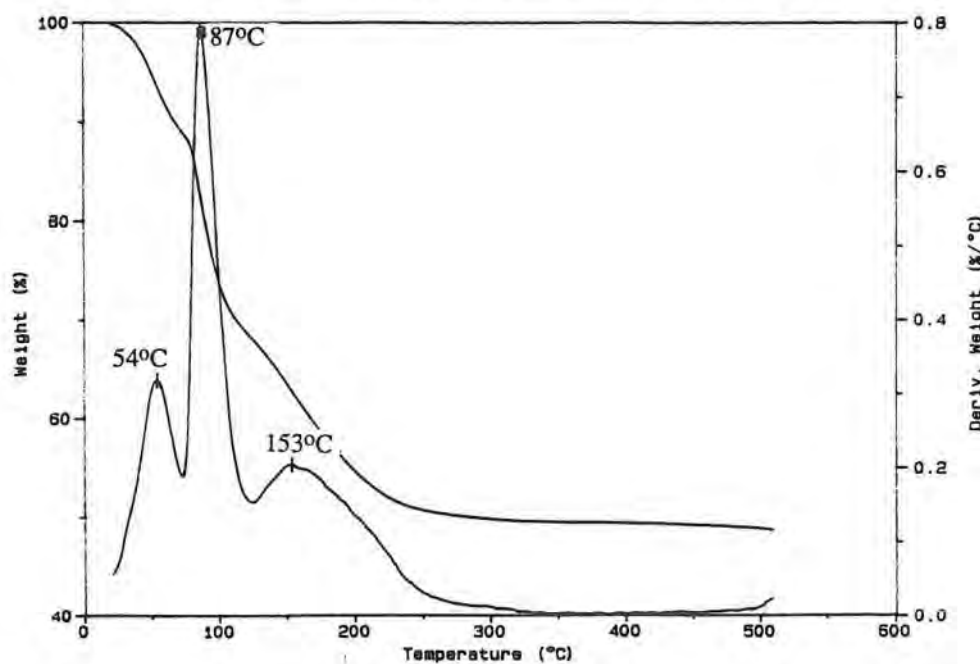


De polyelectrolyetoplossing op deze manier zuiveren heeft verschillende voordelen. Allereerst gebeurt de zuivering met behulp van het Minitan Tangentieel-flow systeem sneller dan met gewone dialyse membranen. Bovendien is de techniek handiger om grotere polymeerbatches te zuiveren. Een ander belangrijk voordeel van deze zuiveringsmethode is het feit dat de polymeeroplossing opgeconcentreerd kan worden tot een gewenste concentratie. Nadelig is echter het feit dat de oplossing volledig vrij moet zijn van gelpartikels. Indien deze aanwezig zijn, verstopen de filters. In dit geval moet eerst een prefiltratie uitgevoerd worden.

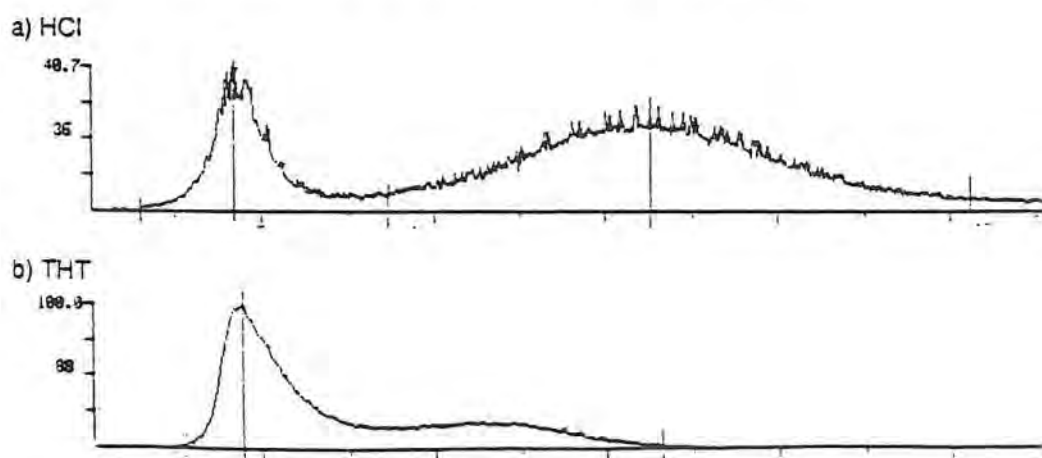
Voor het maken van een precursorpolymer film wordt een gekende hoeveelheid oplossing in een polystyrenen kuipje gedroogd. Het drogingsproces wordt versneld door continu droge lucht over de oplossing te blazen.

In de UV-spectra zijn er drie absorptiesignalen, bij 211 nm, 232 nm en 319 nm. Deze worden respectievelijk toegewezen aan de phenylgroep, de sulfoniumgroep en π -systemen ontstaan na vroegtijdige eliminatie. Het IR-spektrum vertoont signalen bij 3350 cm^{-1} (H_2O), 2900 cm^{-1} ($\text{sp}^3\text{ C-H}$), 1500 cm^{-1} (benzeenring), 1410 cm^{-1} (S-CH_2). Een kleine piek bij 960 cm^{-1} wijst op gedeeltelijke eliminatie. In de TGA zijn er drie temperaturen te noteren waarbij er massaverlies optreedt, bij 55°C , 87°C en 154°C (figuur VII.3.).

Figuur VII.3: TGA-diagramma van een precursorpolymeër film van PPV.



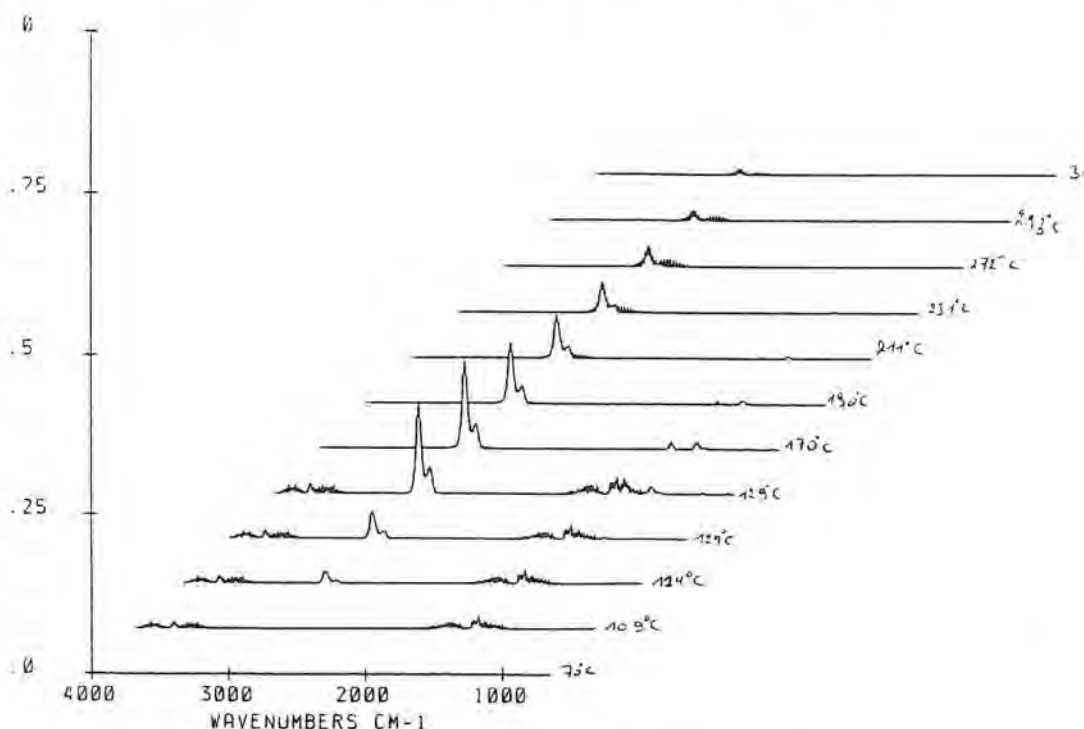
Figuur VII.4: Ionogrammen van een precursorpolymeër film van PPV.



Met behulp van massaspectroscopie (figuur VII.4.) is het mogelijk om te bepalen wat er vrijkomt bij elke temperatuur. Hiervoor wordt aan het staal een temperatuursprogramma opgelegd. De gassen die vrijkomen worden geanalyseerd. De temperaturen waarbij de gassen vrijkomen liggen lager dan in de TGA, maar dit kan verklaard worden doordat men in de massaspectrometer onder vacuüm werkt. Uit de vergelijking van de resultaten van deze twee technieken volgt dat bij 55 °C water vrijkomt, bij 87 °C komen tetrahydrothiofeen en een weinig HCl vrij en bij 154 °C komt het overige HCl vrij. Dit resultaat wordt ook bekomen wanneer de TGA gekoppeld wordt aan de FT-IR (figuur VII.5.). Bij lage temperatuur (109°C) zien we dat er enkel water vrij komt (signalen bij 3500 cm^{-1} en 1500 cm^{-1}). Het infra-rood spectrum bij 114°C toont aan dat er tetrahydrothiofeen begint vrij te komen (signalen bij 2930 cm^{-1} en 2850 cm^{-1}). Ook de signalen bij 1430 en 1230 cm^{-1} zijn afkomstig van tetrahydrothiofeen, maar deze zijn verdoken onder de watersignalen tot 129°C. Vanaf 170°C begint er HCl vrij te komen. Dit kan afgeleid worden uit het groepje signalen rond 2760 cm^{-1} .

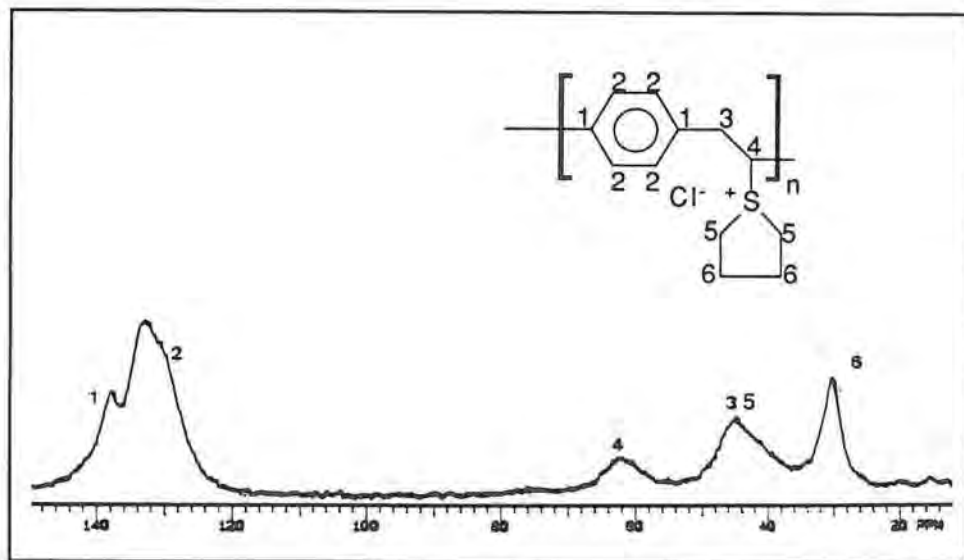
De intensiteit van de signalen van tetrahydrothiofeen is maximaal bij 129°C. Bij hogere temperatuur daalt de intensiteit terug. De intensiteit van HCl is maximaal bij 231°C. De temperaturen die teruggevonden worden in dit TGA-FT-IR spectrum zijn hoger dan diegene die worden teruggevonden in het gewone TGA-diagramma. Dit is een gevolg van de hogere opwarmsnelheid die gebruikt wordt wanneer de TGA gekoppeld wordt met FT-IR.

Figuur VII.5.: TGA - FT IR spectrum van een precursorpolymeer film van PPV.

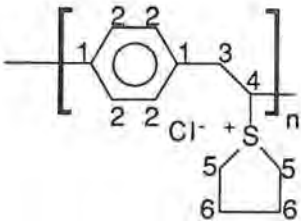


Met behulp van ^{13}C vaste stof NMR kan de precursorpolymeerfilm eveneens gekarakteriseerd worden. In figuur VII.6. is het vaste stof NMR-spectrum gegeven van een precursorpolymeer film die reeds enkele dagen oud is. Het is dankzij deze techniek ook mogelijk om te bepalen hoeveel procent van de polymeer film reeds eliminatie ondergaan heeft. Deze kwantitatieve bepaling gebeurt op basis van de intensiteit van de signalen nadat een reeks metingen uitgevoerd zijn met verschillende contacttijden. Deze worden weergegeven in tabel VII.2., samen met de chemische verschuivingen.

Figuur VII.6.: Vaste stof NMR-spectrum van een precursorpolymeer film van PPV.



Tabel VII.2.: Toewijzingen van het vaste stof NMR-spectrum.

			
C-atoom	Chemische verschuiving	Aantal C-atomen	Intensiteit
C1	138 ppm	2	114.38
C2	133 ppm	4	
C3,C5	45 ppm	6	90.56
C4	62 ppm	1	
C6	30 ppm	4	

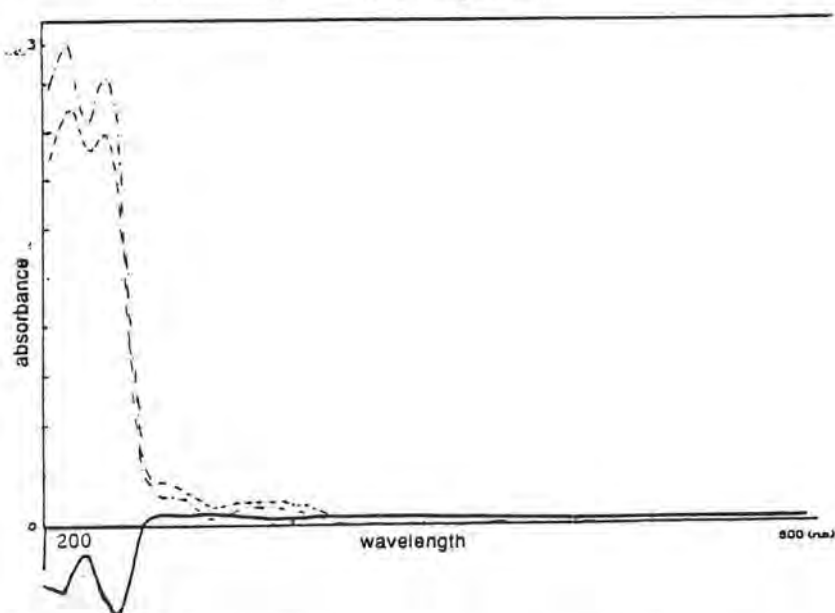
Indien er geen eliminatie is opgetreden, moet de intensiteit van de alifatische C-atomen gelijk zijn aan de intensiteit van de aromatische C-atomen, aangezien beide signaalgroepen voor 6 C-atomen staan. De intensiteit van één aromatisch C-atoom ($114.38 : 6 = 19.06$) wordt gelijk gesteld aan 100%. De intensiteit van één alifatisch C-atoom ($90.56 : 6 = 15.09$) is dan gelijk aan 79%. Dit betekent dat 21% van de sulfoniumgroepen reeds geëlimineerd zijn tijdens het maken van de film.

De stabiliteit van de polyelectrolietoplossing, bewaard onder verschillende omstandigheden, is gevolgd met UV-spectroscopie. Hiervoor zijn drie stalen gemaakt, afgesloten van de lucht. Het eerste staal werd in het licht bewaard (staal 1), het tweede in het donker (staal 2), beiden bij kamertemperatuur. Het derde staal (staal 3) werd in de frigo bewaard. Gedurende drie maanden is er om de week een UV-spectrum van deze stalen genomen. In figuur VII.7, VII.8., VII.9. zijn de beginspectra, de spectra na drie maanden en de verschilspectra (3 maanden- begin) gegeven van staal 1, 2 en 3, respectievelijk.

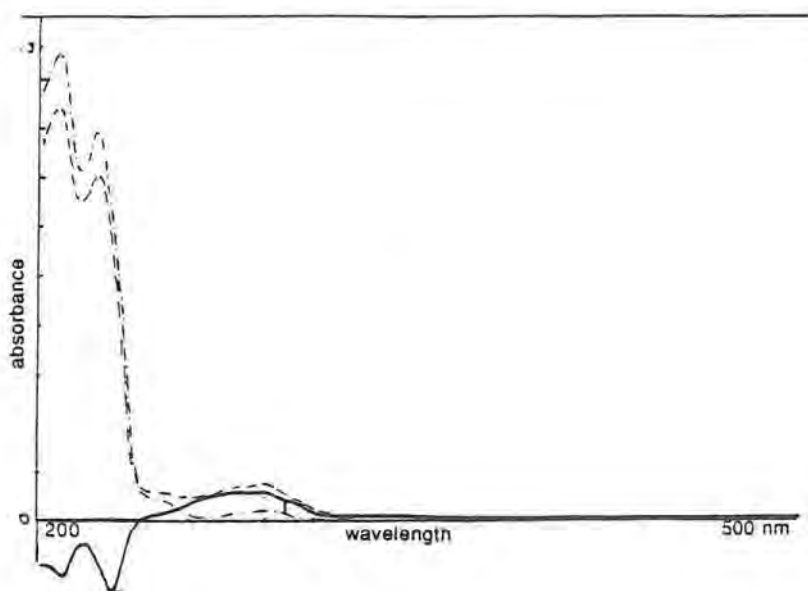
Uit de verschilspectra blijkt dat er voor de drie stalen een verlies in absorptie waar te nemen is tussen 200 en 240 nm. Het verschil is het kleinst voor het staal dat in de frigo bewaard is. Bij eliminatie wordt verwacht dat de absorptie boven 300 nm toeneemt en dat er een shift naar hogere golflengten optreedt naarmate er meer dubbele bindingen gevormd zijn¹. Deze shift wordt niet waargenomen, maar er is wel toename van de absorptie bij 320 nm. Voor het staal in de frigo is de toename het kleinst.

Om UV-opname mogelijk te maken, is het noodzakelijk om de polymeer oplossing te verdunnen. Dit houdt in dat deze resultaten slechts gelden voor sterk verdunde oplossingen. Desondanks kan men hieruit afleiden dat de polyelectroliet oplossing best bewaard wordt bij verlaagde temperatuur. Onder deze omstandigheden, bij 4°C, donker en afgesloten van de lucht, blijft de polyelectroliet oplossing minstens drie maanden stabiel.

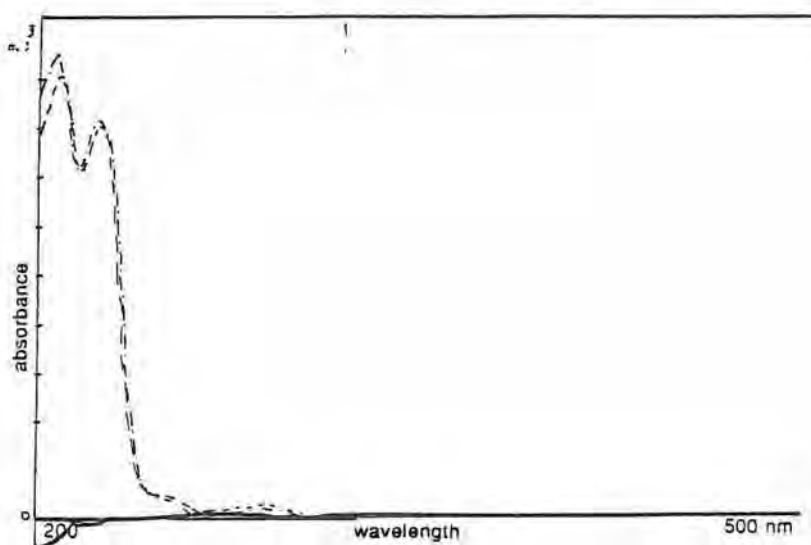
Figuur VII.7.: UV-spectra van staal 1; ······ beginspectrum; - - - spectrum na drie maanden; ——— verschillingspectrum.



Figuur VII.8.: UV-spectra van staal 2; ······ beginspectrum; - - - spectrum na drie maanden; ——— verschillingspectrum.



Figuur VII.9: UV-spectra van staal 3; ······ beginspectrum; - - - spectrum na drie maanden; ——— verschillenspectrum.



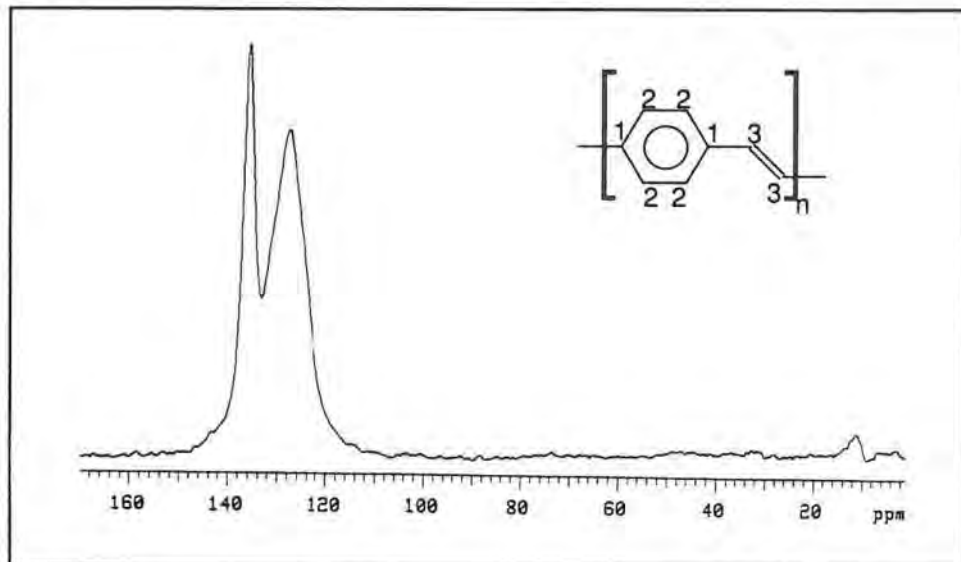
VII.1.3. Poly(fenyleen vinyleen).

De omzetting van het precursorpolymeër naar PPV gebeurt door thermische behandeling van de polyelectrolietfilm. De film wordt verwarmd tot 180°C gedurende 24 uur onder vacuüm. De PPV-filmen zijn donkerbruin gekleurd en zeer bros.

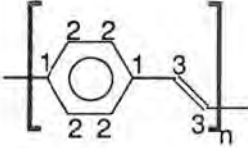
In de UV-spectra zijn de banden breder geworden in vergelijking met de precursorfilmen. Er is absorptie vanaf 200 nm tot 520 nm met maxima bij 210 nm en 400 nm van de phenylgroep en het geconjugeerd systeem. In de IR-spectra zijn er scherpe signalen bij 3010 cm^{-1} (sp^2 C-H), 1510 cm^{-1} (benzeenring). Een scherp signaal bij 970 cm^{-1} wijst op trans-configuratie van de dubbele binding en er is geen signaal bij 630 cm^{-1} , waar de cis-H bending wordt verwacht. Er zijn ook geen pieken rond 1700 cm^{-1} wat erop wijst dat er geen oxidatie van de dubbele binding is opgetreden tijdens de eliminatie.

Het vaste-stof NMR-spectrum leert ons dat de eliminatie volledig is (figuur VII.10.). Er zijn geen signalen meer in het alifatisch domein. De toewijzing van de signalen is gegeven in tabel VII.3.

Figuur VII.10.: Vaste-stof NMR-spectrum van een PPV-film.



Tabel II.3.: Chemische shiften van PPV.

		
C-atoom	Chemische verschuiving.	Aantal C-atomen.
C ₁	136,35 ppm	2
C ₂ , C ₃	128,12 ppm	6

VII.2. Poly(2,5-dimethoxyfenvleer vinyleen).

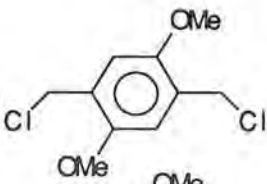
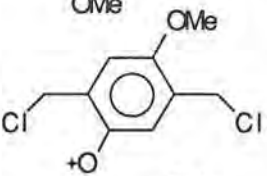
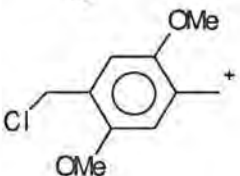
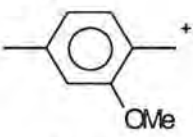
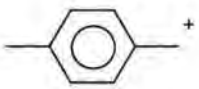
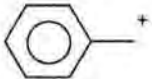
VII.2.1. 1,4-dichloormethyl-2,5-dimethoxybenzeen.

De chloormethyleringsreactie wordt uitgevoerd in een mengsel van geconcentreerd HCl, geconcentreerd H_3PO_4 en ijsazijn⁵. In dit mengsel wordt paraformaldehyde opgelost. Vervolgens wordt het mengsel verzadigd met HCl, door er gedurende enkele uren HCl-gas door te borrelen. Wanneer de oplossing verzadigd is, wordt het dimethoxybenzeen in porties toegevoegd. De reactie verloopt met een opbrengst van 90%. Het smeltpunt van het witte poeder ligt tussen 165 - 166.5°C (lit. 165 -166°C).

De voornaamste signalen in het infrarood-spectrum zijn gelegen bij 2925 cm^{-1} ($\text{sp}^3\text{C-H}$), 2830 cm^{-1} (OCH_3), 1500 cm^{-1} en 1450 cm^{-1} (benzeen), 750 cm^{-1} (C-Cl) en in het gebied tussen 1250 en 1050 cm^{-1} (C-O-C).

De data van het massaspectrum van 1,4-dichloormethyl-2,5-dimethoxybenzeen zijn gegeven in tabel VII.4.

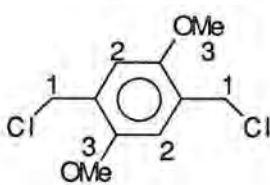
Tabel VII.4.: massafragmenten van 1,4-dichloormethyl-2,5-dimethoxybenzeen.

234	(235)		moleculair	ioi
219	(220)			
199	(200)			
134	(135)			
103	(104)			
91	(92)			
77	(78)			

Het feit dat er geen signaal aanwezig is bij MG = 186, 171 en 151 wijst erop dat er geen monogesubstitueerde derivaten aanwezig zijn.

Het NMR-spectrum is opgenomen in CDCl₃ en de chemische verschuivingen zijn gegeven in tabel VII.5.

Tabel VII.5: Chemische shiften van 1,4-dichloor-2,5-dimethoxybenzeen.

			
Chemische verschuiving.		Integratie	Toekenning
3.86 ppm	S	6	3
4.62 ppm	S	4	1
6.96 ppm	S	2	2

VII.2.2. 2,5-dimethoxy-1,4-xyleenbis(tetrahydrothiofonium chloride).

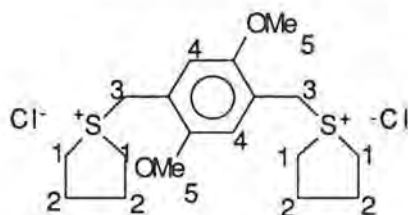
De synthese van het dimethoxybissulfoniumzout verloopt op analoge wijze als de synthese van het gewone bissulfoniumzout⁶. De oplosbaarheid van het beginproduct in methanol is echter zeer gering. Bijgevolg wordt er gewerkt in een methanol/aceton mengsel. Ook hierin lost het beginproduct niet volledig op, maar het gewenste product wordt teruggevonden indien men vertrekt van een beginconcentratie van 0.75M.

De reactie verloopt met een opbrengst van 63%.

In het IR-spectrum zijn er signalen bij 2980 cm^{-1} ($\text{sp}^3\text{ C-H}$), 2850 cm^{-1} (OCH_3), 1500 cm^{-1} en 1450 cm^{-1} (benzeen), 1410 cm^{-1} (S-CH_2), 1220 cm^{-1} en 1020 cm^{-1} (C-O-C), 1040 cm^{-1} (S-CH) en 740 cm^{-1} (benzeen).

Het NMR-spectrum is opgenomen in D_2O en de chemische verschuivingen zijn gegeven in tabel VII.5.

Tabel VII.6.: Chemische verschuivingen van 2,5-dimethoxy-1,4-xyleenbis (tetrahydrothiofenium chloride)



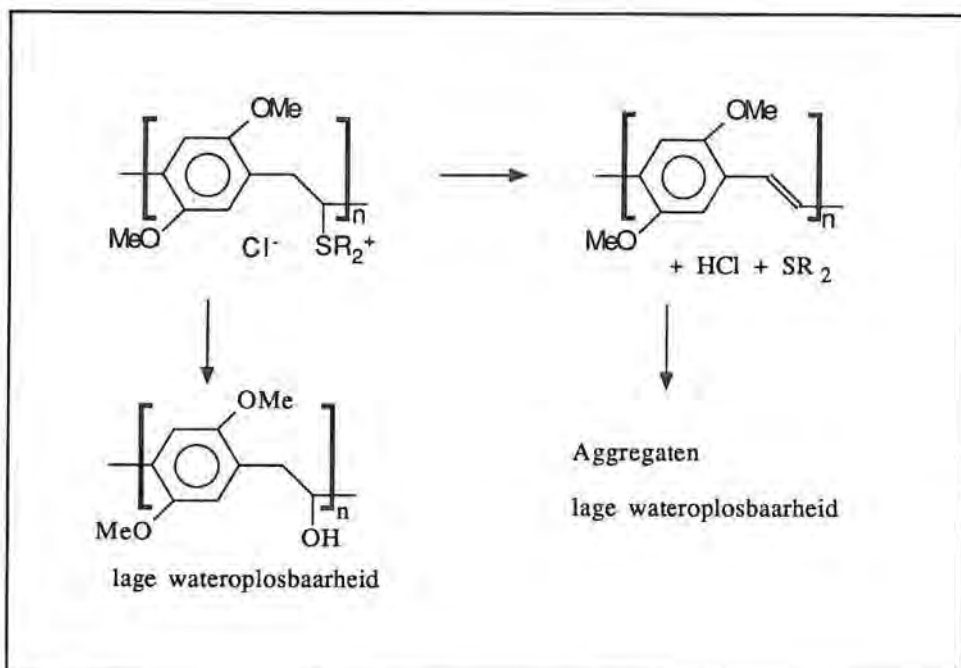
Chemische verschuiving	Integratie	Toekenning
2.35 ppm	8	2
3.55 ppm	8	1
3.95 ppm	6	5
4.55 ppm	4	3
7.25 ppm	2	4

VII.2.3. Poly(2,5-dimethoxyxylyleentetrahydrothiofenium chloride)

Het dimethoxy-precursorpolymeer wordt verkregen door het monomeer, in water (0.2 M), te laten reageren met NaOH (0.2 M) gedurende 10 min⁷. De polymerisatie reactie wordt beëindigd door de oplossing te neutraliseren.

Dit geladen precursorpolymeer is echter zeer onstabiel. Het vormt zeer snel gels en graduele eliminatie kan zelfs niet bij kamertemperatuur vermeden worden. Men vermoedt dat de gelvorming van het polyelectroliet in waterige oplossing volgt uit de reacties beschreven in figuur VII.11⁸. Wateronoplosbare gels worden gevormd door gedeeltelijke eliminatie of substitutie van het tetrahydrothiofeen door water of het tegenion⁹.

Figuur VII.11.: Mogelijke mechanismen voor gelvorming in polyelectrolietoplossingen.

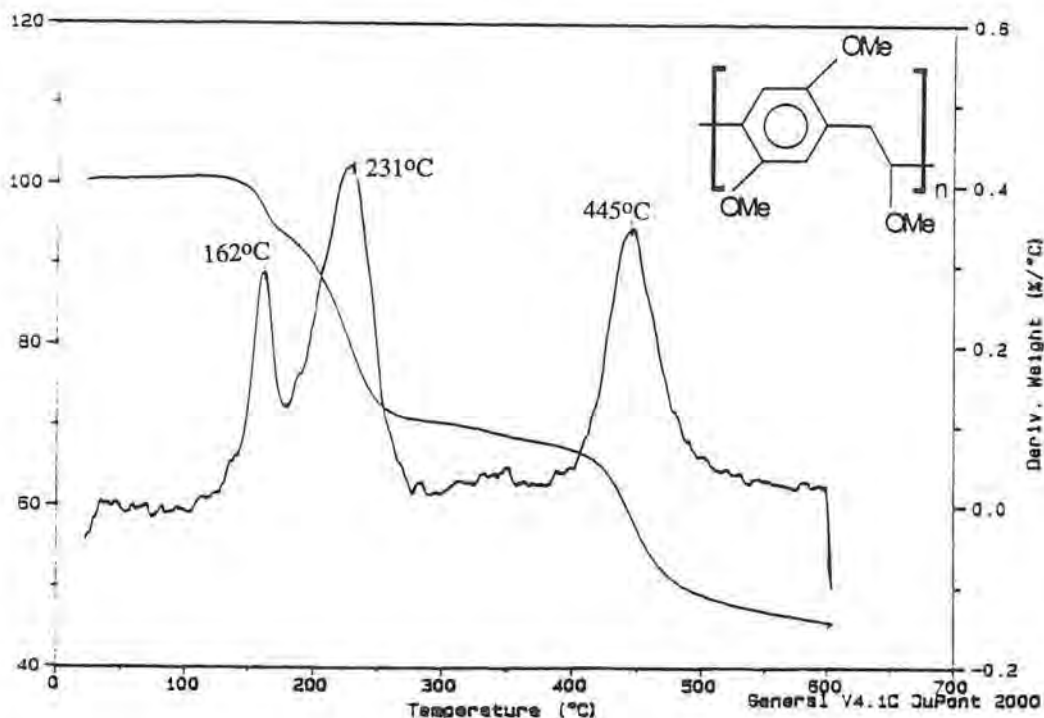


Dit probleem kan op twee manieren vermeden worden. Een eerste manier is de leaving groep vervangen door een niet-geladen groep zoals een methoxygroep¹⁰. Deze substitutiëreactie vindt plaats wanneer het geladen precursorpolymeer met p-tolueensulfonaat als tegenion in methanol gebracht wordt. Dit trimethoxy-precursorpolymeer is oplosbaar in organische solventen.

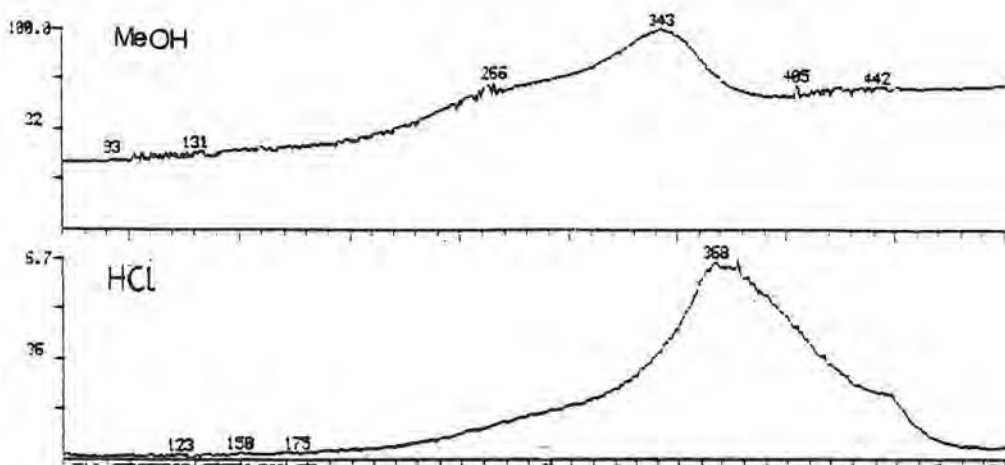
In het infrarood-spectrum van het trimethoxy-precursorpolymeer zijn alle signalen van de S-CH₂ en S-CH vibraties verdwenen. De voornaamste signalen, die teruggevonden worden, zijn: 2900 cm⁻¹ (SP³ C-H), 2830 cm⁻¹ (OCH₃), 1500 cm⁻¹ en 1450 cm⁻¹ (benzeen), 1200 cm⁻¹ en 1050 cm⁻¹ (C-O-C).

In figuur VII.12. en VII.13. worden het TGA-diagramma, respectievelijk de ionogrammen van het trimethoxy-precursorpolymeer gegeven.

Figuur VII.12.: TGA-diagramma van een trimethoxy-precursorpolymeer film.



Figuur VII.13: Ionogrammen van een trimethoxy-precursorpolymeer film.

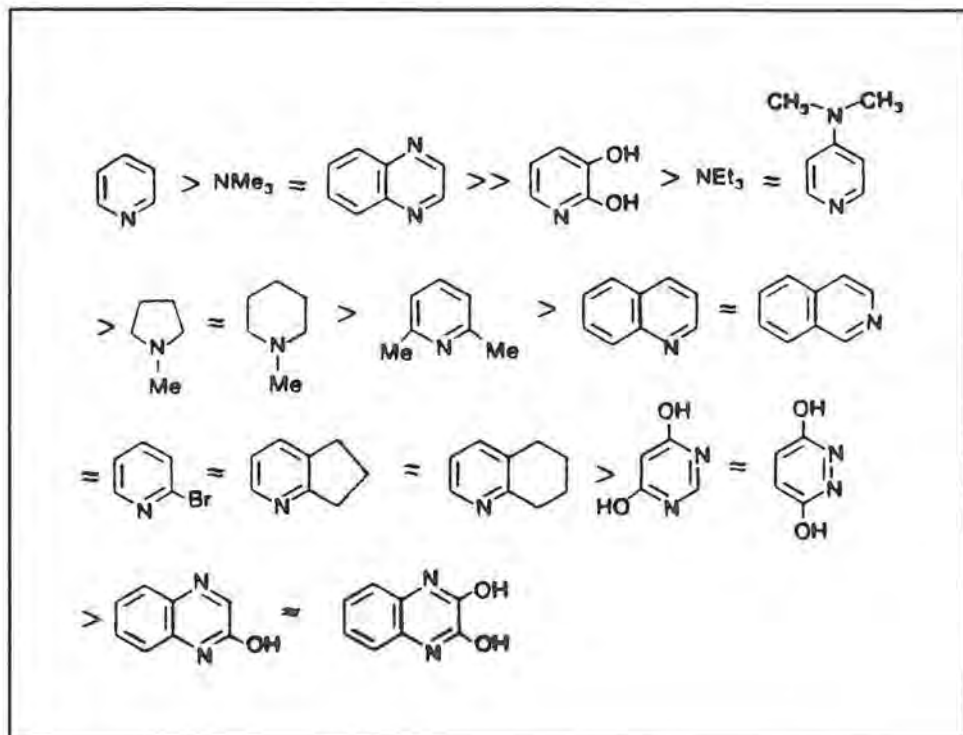


Wanneer het ionogram en het TGA-diagramma vergeleken worden, kunnen we afleiden dat bij 161°C MeOH en bij 230°C MeOH en HCl vrijkomen. Bij 445°C treedt er ontbinding op. Bovendien blijkt uit het ionogram dat er geen tetrahydrothiofeen meer aanwezig is. Uit het diagramma kan eveneens afgeleid worden dat de eliminatie bij een hogere temperatuur gebeurt dan bij gewoon PPV (98-172°C). De eliminatietemperatuur wordt verlaagd indien de trimethoxy-precursorpolymeer film voor verwarmen behandeld wordt met HCl¹⁰. Ook de degradatietemperatuur van het trimethoxy-precursorpolymeer verschilt van die van PPV (573°C).

Een andere manier waarop het geladen dimethoxy-precursorpolymeer kan gestabiliseerd worden, is door pyridine aan de oplossing toe te voegen⁸.

Het toevoegen van een kleine hoeveelheid zwakke base aan een versbereide waterige oplossing van het polyelectrolyet resulteert in een heldere en gelvrije oplossing die stabiel blijft bij kamertemperatuur. Pyridine en andere amines blijken te beschikken over deze stabiliserende eigenschap. Ze worden volgens hun relatieve stabiliserende werking weergegeven in figuur VII.14. Van deze stabilisatoren is pyridine de beste. Een polyelectrolyet-oplossing, gestabiliseerd met pyridine, blijft bij kamertemperatuur gedurende 14 maanden helder en gelvrij⁸.

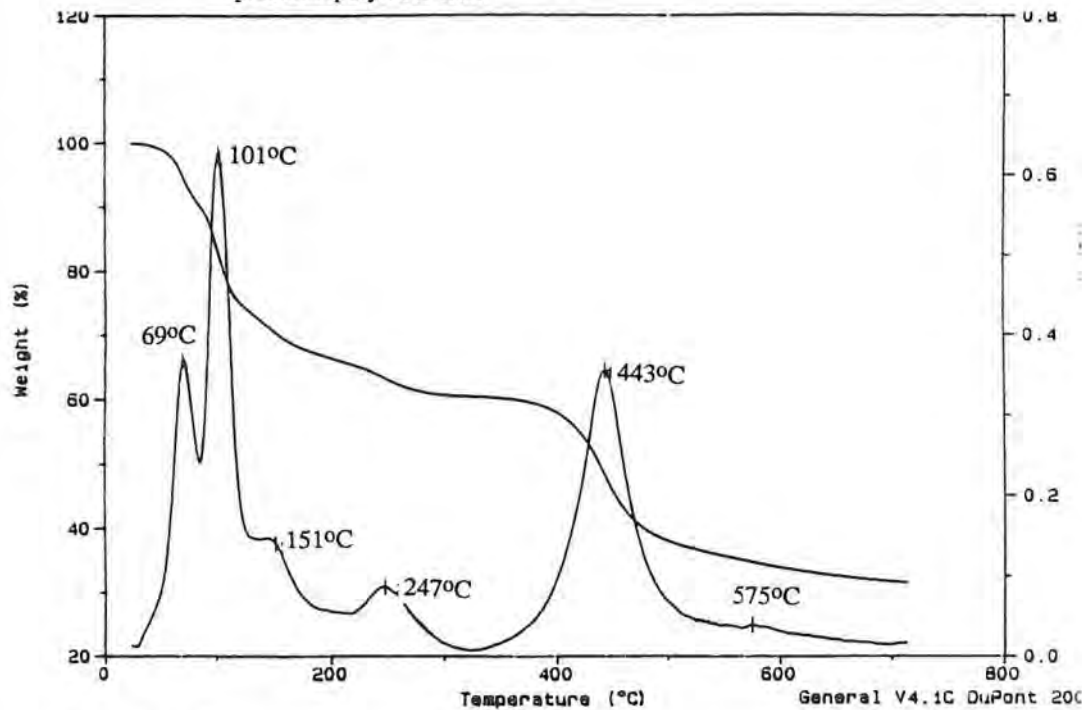
Bij gebruik van pyridine wordt een belangrijk deel van de sulfoniumgroepen vervangen door pyridine. Men verkrijgt op deze manier thermisch stabielere wateroplosbare precursorpolymeren.

Figuur VII.14.: Relatieve stabiliserende werking van amines⁸.

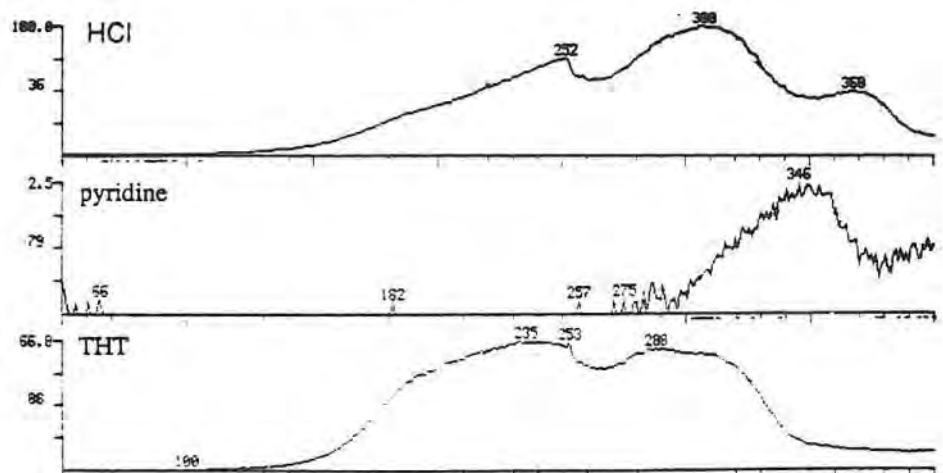
In het infrarood spectrum van de met pyridine gestabiliseerde precursorpolymeer film hebben we de volgende signalen teruggevonden: 2925 cm^{-1} ($\text{sp}^3\text{ C-H}$), 2830 cm^{-1} (OCH_3), 1620 cm^{-1} (C=N^+), 1500 cm^{-1} en 1450 cm^{-1} (benzeen), 1300 cm^{-1} (Ar-N), 1220 cm^{-1} en 1020 cm^{-1} (C-O-C), 740 cm^{-1} (benzeen).

In figuur VII.15, respectievelijk figuur VII.16. worden het TGA-diagramma en de ionogrammen van dit precursorpolymeer gegeven. Wanneer deze figuren vergeleken worden, ziet men dat er tetrahydrothiofeen en HCl vrijkomen bij 101°C en 151°C . Bij 247°C komt pyridine vrij. Het massaverlies bij 68°C is te wijten aan het vrijkomen van hydratatie water.

Figuur VII.15: TGA-diagramma van een met pyridine gestabiliseerde dimethoxy-precursorpolymeer film.

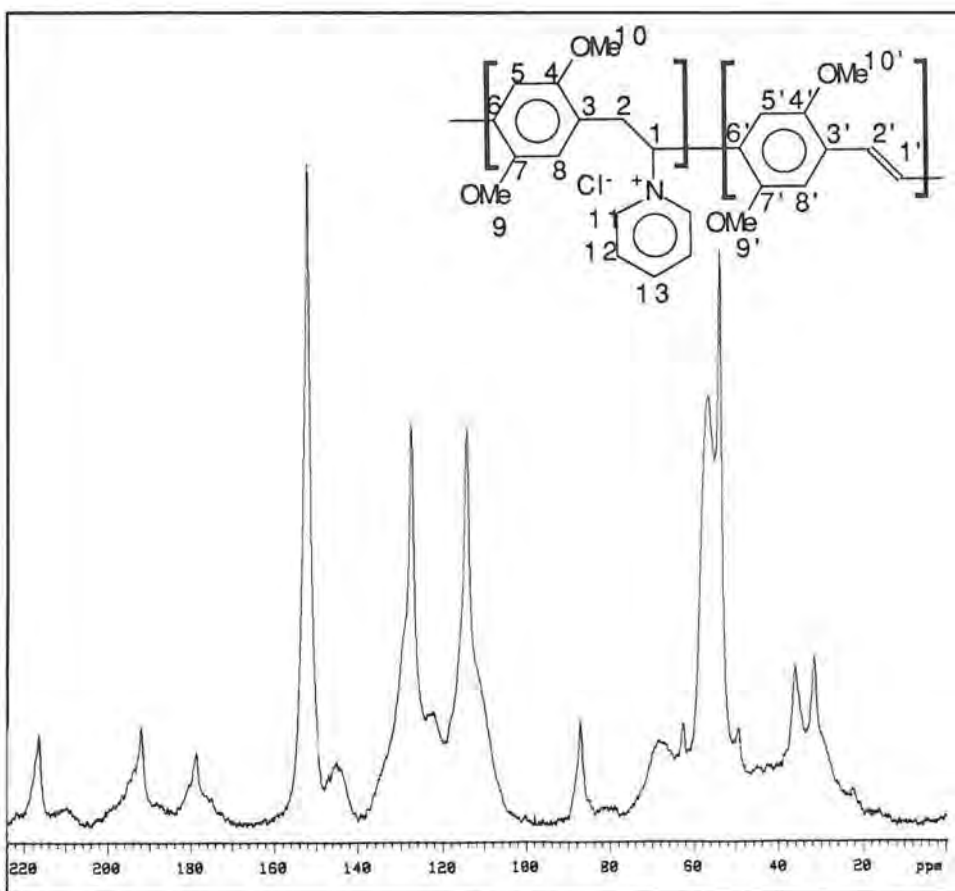


Figuur VII.16: Ionogram van een met pyridine gestabiliseerde dimethoxy-precursorpolymeer film.



Het vaste stof NMR-spectrum van een met pyridine gestabiliseerde precursorfilm van PDMPV is gegeven in figuur VII.17. Een tentatieve toewijzing van de signalen op basis van de toewijzing van signalen van MeO-PPV oligomeren¹¹ is gegeven in tabel VII.8.

Figuur VII.17.: ^{13}C vaste stof NMR-spectrum van het met pyridine gestabiliseerd precursorpolymeer van PDMPV.



Tabel VII.8: Toewijzing van de chemische shiften van het met pyridine gestabiliseerd precursorpolymeer van PDMPV.

C-atoom.	chemische shiften.
C ₁ , (C ₂)	31.41 ppm
C ₂ , (C ₁)	35.92 ppm
C ₃ , C ₆	127.27 ppm
C ₄ , C ₇	151.76 ppm
C ₅ , C ₈	114.05 ppm
C ₉ , C ₁₀	53.61 ppm
C ₁₁	144.6 ppm
C ₁₂	122.3 ppm
C ₁₃	129.1 ppm (schouder)
C _{5'} , C _{8'}	109.5 ppm
C _{9'} , C _{10'}	56.30 ppm

In het NMR-spectrum zijn signalen terug te vinden van geconjugeerd polymeer. Dit duidt aan dat met pyridine er nog steeds spontane eliminatie optreedt.

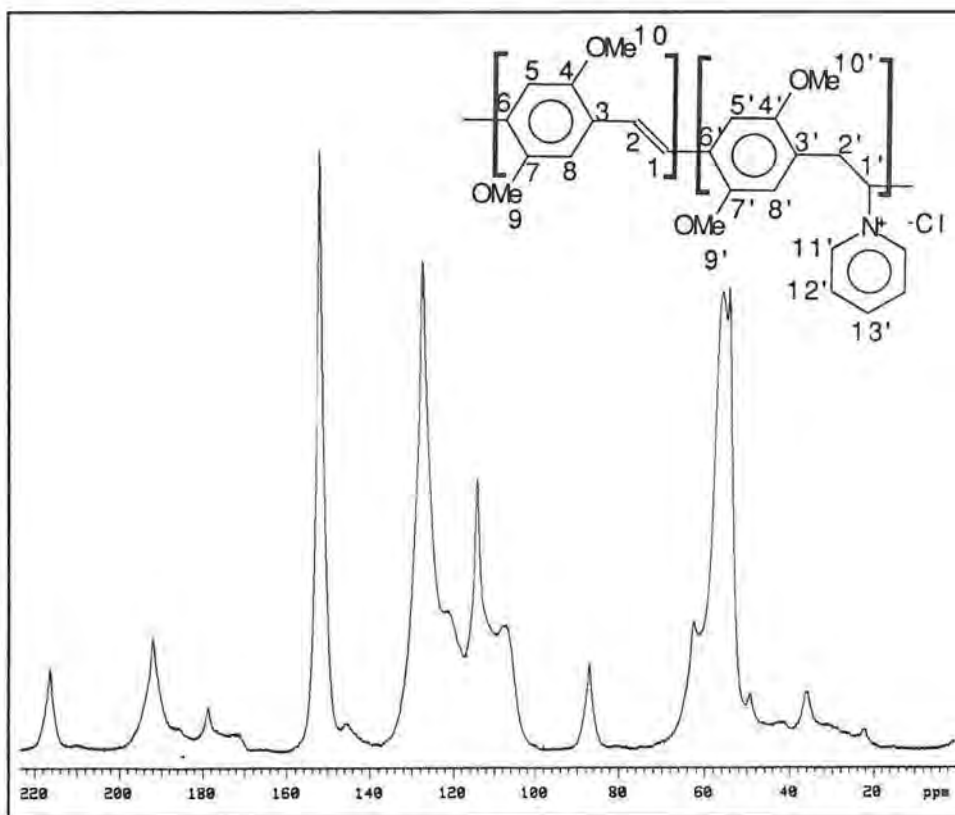
VII. 2.4. Poly(2,5-dimethoxyfenyleen vinyleen).

Het precursorpolymeer wordt omgezet in het geconjugeerd polymeer door de filmen te verwarmen onder vacuüm tot 200°C gedurende 24 uur. De filmen van PDMPV zijn donkerbruin gekleurd en zeer bros.

De voornaamste signalen in het IR-spectrum zijn 3040 cm^{-1} (sp^2 C-H), 2980 cm^{-1} (sp^3 C-H), 2839 cm^{-1} (OCH_3), 1600 cm^{-1} , 1500 cm^{-1} en 1450 cm^{-1} (benzeen), 1200 cm^{-1} en 1040 cm^{-1} (C-O-C) en 970 cm^{-1} (trans C=C).

Het vaste stof NMR-spectrum van PDMPV is gegeven in figuur VII.18., een tentatieve toewijzing¹¹ van de signalen is gegeven in tabel VII.8.

Figuur VII.18.: ^{13}C vaste stof NMR-spectrum van PDMPV.



Tabel II.8.: Toewijzing van de chemische shiften van PDMPV.

C-atoom	Chemische shiften
C ₁ , C ₂	120.9 ppm
C ₃ , C ₆	127.22 ppm
C ₄ , C ₇	151.85 ppm
C ₅ , C ₈	107.7 ppm
C ₉ , C ₁₀	55.31 ppm
C ₁ ', C ₂ '	36.12 ppm
C ₃ ', C ₆ '	127.22 ppm
C ₄ ', C ₇ '	151.85 ppm
C ₅ ', C ₈ '	114.05 ppm
C ₉ ', C ₁₀ '	53.88 ppm
C ₁₁ '	144.05 ppm

Naast de signalen van het geconjugeerd systeem, zijn er ook nog signalen van niet geëlimineerd polymeer aanwezig. Om volledige eliminatie te bekomen, moet men verwarmen boven 160°C.

VII.3.Conclusies.

De synthese van het monomeer, p-xyleen bis(tetrahydrothiofenium chloride) en het polymeer, poly(xylyleen tetrahydrothiofenium chloride) verlopen zonder problemen. De initiële monomeerconcentratie tijdens de polymerisatie is afhankelijk van de grootte van de batch. Voor kleinere polymerisatie batchen (10 g monomeer) kan er gewerkt worden met een monomeerconcentratie van 0.2 M, zonder dat er een gel gevormd wordt. Wanneer er gewerkt wordt met grotere polymerisatie batchen (30 g monomeer), moet de initiële monomeerconcentratie verlaagd worden tot 0.15 M om gelvorming te vermijden.

De zuivering van het polyelectrolyet is geoptimaliseerd. Door gebruik te maken van een ultra-filtratie toestel, verloopt de zuivering sneller dan wanneer men de polyelectrolyetoplossing dialyseert tegen water. Een ander voordeel is het feit dat de polymeeroplossing opgeconcentreerd kan worden tot de gewenste concentratie.

De stabiliteit van de polyelectrolyetoplossing is gedurende drie maanden gevolgd met UV-spectroscopie. Hieruit blijkt dat de oplossing het best bewaard kan worden bij 4°C (of kouder), afgesloten van lucht en licht.

De omzetting naar poly(fenyleen vinyleen) is volledig nadat de polyelectrolyet film verwarmd is tot 180°C gedurende 24 uur.

De synthese van poly(2,5-dimethoxy fenyleen vinyleen) levert ook geen probleem. De chloormethyleringsreactie voor de synthese van 1,4-dichloormethyl-2,5-dimethoxybenzeen gaat door met een opbrengst van 90%. De omzetting naar het overeenkomstig bissulfoniumzout gebeurt met een opbrengst van 63%. Er dient wel opgemerkt te worden dat het gewenste product enkel teruggevonden wordt als men werkt bij 0.75 M.

De polymerisatie tot poly(2,5-dimethoxy xylyleentetrahydrothiofenium chloride) wordt uitgevoerd met een initiële monomeerconcentratie van 0.2 M. Het precursorpolymeer is onstabiel en gelvorming treedt zeer vlug op. Dit kan op twee manieren vermeden worden. Een eerste manier is de tetrahydrothiofeen groep vervangen door een methoxy groep. Hierdoor verdwijnen de ladingen op de keten. De polyelectrolyetoplossing kan ook gestabiliseerd worden door pyridine aan de oplossing toe te voegen. Wanneer een grote hoeveelheid pyridine aan de oplossing wordt toegevoegd, substitueert het pyridine op de keten. Hierdoor wordt een stabielere maar geladen polymeerketen bekomen.

Referenties

1. Lenz R.W., Han C.-C., Stenger-Smith J., Karasz F.E.; J. Polym. Sci., A, Polym. Chem.; 26, (1988); 3241.
2. Gagnon D.R., Capistran J.D., Karasz F.E., Lenz R.W., Antoun S.; Polymer; 28; (1987), 567.
3. Garay R., Lenz R.W.; Makromol. Chem., Suppl.; 15; (1989); 1.
4. Garay R., Lenz R.W.; J. Pol. Sci., A, Polym. Chem.; 30; (1992); 977.
5. Geens R.; Docteraatsthesis; Univ. Antwerpen UIA; (1988).
6. Antoun S., Karasz F.E., Lenz R.W.; J. Polym. Sci., A, Polym. Chem.; 26; (1988), 1809.
7. Tokito S., Smith P., Heeger A.J.; Polymer; 32; (1991); 464.
8. Han C.-C., Elsembaumer R.L.; Synth. Met.; 41-43; (1991); 849.
9. Halliday D.A., Bradley D.D.C., Burn P.L., Friend R.H., Holmes A.B.; Synthetic Metals; (1991); 931.
10. Momii T., Tokito T., Tsutsui T., Saito S.; Chem. Lett.; (1988); 1201.
11. Nouwen J., Vanderzande D., Martens H., Gelan J., Yang Z., Geise H.; Synth. Met.; 46; (1992); 23.



Hoofdstuk VIII.

EXPERIMENTEEL DEEL.

VIII.1. Gebruikte identificatietechnieken	192
VIII.2. p-xyleen-bis(tetrahydrothiofeen chloride)	196
VIII.3. Synthese van het polyelectroliet	196
VIII.4. Zuivering van het polyelectroliet	197
VIII.5. 1,4-di(chloormethyl)-2,5-dimethoxybenzeen	197
VIII.6. 2,5-dimethoxy-xyleen bis(tetrahydrothiofenium chloride)	198
VIII.7. Synthese van het dimethoxy-polyelectroliet	198
VIII.8. Stabilisatie van het dimethoxy-polyelectroliet	199
VIII.9. Maken van de filmen en de eliminatie	199
VIII.10. Invoeren van tegenionen	200
VIII.10.1. Op de polyelectrolietoplossing	200
VIII.10.2. Op de polyelectroliet film	201
VIII.11. Staalvoorbereiding	202

VIII.1. Gebruikte identificatietechnieken.

-Smeltpuntsbepalingen

Het smeltdomein wordt bepaald met een Buchi 510 toestel. Hierbij wordt een gecontroleerde temperatuursstijging van 0.5 °C/min uitgevoerd.

-Ultra-violetspectroscopie.(UV)

De U.V.-spectra zijn opgenomen met een Sim Aminco, DW-2000TM spectrometer. Het scandomein ligt tussen 200 en 600 nm en de scansnelheid is telkens 1nm/sec.

-Infra-Roodspectroscopie (IR).

Alle IR-spectra zijn opgenomen met een Philips PYE UNICAM sp 3 - 300 toestel. De voornaamste pieken van het spectrum worden gegeven, uitgedrukt in cm^{-1} .

-Thermische gravimetrie(TGA).

De TGA spectra zijn opgenomen met een Dupont TGA 983 toestel. Het temperatuursprogramma dat aan het staal wordt opgelegd is 10 °C/min tot 700 °C/min. Het draaggas is N₂.

-Massaspectrometrie(MS).

De MS spectra zijn opgenomen met een Finnigan 1020 toestel. Het temperatuursprogramma dat aan het staal wordt opgelegd is 15°C/min tot 300°C. Als ionisatietechniek gebruikt men electron impact.

-Kernmagnetische resonantie(NMR).

Er zijn twee toestellen gebruikt. Voor de identificatie van de monomeren en polymeren hebben we gebruik gemaakt van een Varian 200 MHz en een Varian 400 MHz. De producten die in oplossing opgenomen kunnen worden, zijn opgenomen op de Varian 400 MHz. Van de materialen die niet oplossen zijn vaste stof spectra opgenomen op de Varian 200 MHz. De filmen worden in kleine stukjes gesneden voordat ze in de vaste stof rotor gebracht worden.

Om kwantitatieve vaste stof metingen te bekomen, moet er een reeks metingen uitgevoerd worden. Dit houdt in dat men metingen uitvoert met verschillende contacttijden (CT). Het logaritme van de intensiteit van de signalen, bekomen bij de verschillende contacttijden, wordt uitgezet tegen de contacttijd. Door de intensiteiten met een CT groter dan de maximale CT te extrapoleren naar $CT=0$, kan met de samenstelling van een mengsel kwantitatief bepalen.

Het aantonen van ladingsoverdracht complexen tussen de polymeersystemen en de organische acceptoren vereist eveneens een aantal metingen met verschillende contacttijden. De $T_{1\rho H}$ -tijdsconstante wordt verkregen uit de helling van de rechte die men verkrijgt door extrapolatie naar $CT=0$. De extrapolatie gebeurt door een lineaire kleinste kwadraten fit.

-Spectrofotometrie.

Het vlokpunt van de polyelectrolyetoplossing is bepaald met behulp van een LBK 4040 Rapid spectrofotometer. De transmissie is gemeten bij 750 nm. Als referentie is zuiver polyelectrolyet genomen.

-Cyclische voltametrie.

De cyclische voltagrammen zijn opgenomen tegen een verzadigde calomel electrode in acetonitrile. Het draagelectrolyet is tetrabutylammoniumtetrafluoroboraat. De scansnelheid bedraagt 100 mV/sec. De maximale stroomsterkte is 2000 μA en de spanning wordt gevarieerd tussen 1.25 V en -1.97 V. De polymeerfilmen worden aangebracht op een platina-electrode. Deze electrode is bestand tegen hoge temperaturen; ze kan verwarmd worden tot 200°C.

-Geleidbaarheidsmetingen.

De meetopstelling die gebruikt werd in deze studie, bestaat uit een preparaatkamer met aangepaste electrodes, een spanningsbron, een stroommeter en een computer om de metingen en de datacollectie te sturen.

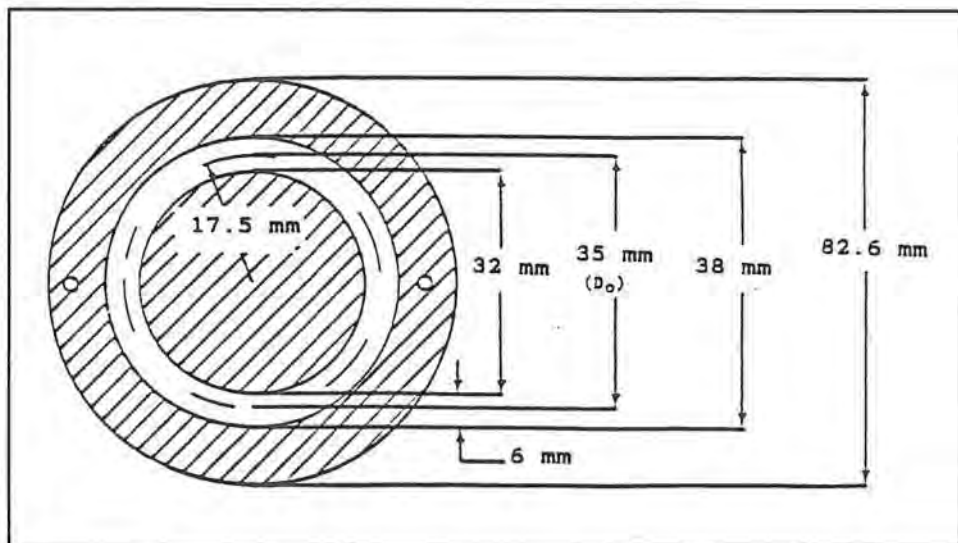
Voor de spanningsbron en de stroommeter werd gebruik gemaakt van een Keithley 487 picoammeter. Dit toestel kan elektrische spanningen leveren gaande van 0 V tot 500 V. Stroomsterkten kunnen gemeten worden in het gebied van 10 fA tot 2 mA. Zoals blijkt uit het meetbereik van de K487-stroommeter, is dit toestel aangewezen voor het nauwkeurig meten van zeer kleine elektrische stromen.

De preparaatkamer, gebruikt voor deze toepassing, is het commercieel verkrijgbaar model Keithley 6105. De standaard electrodes zijn vervangen door electrodes met gewijzigde afmetingen; beter afgestemd op de afmetingen van de te onderzoeken polymeerfilmen (Figuur VIII.1).

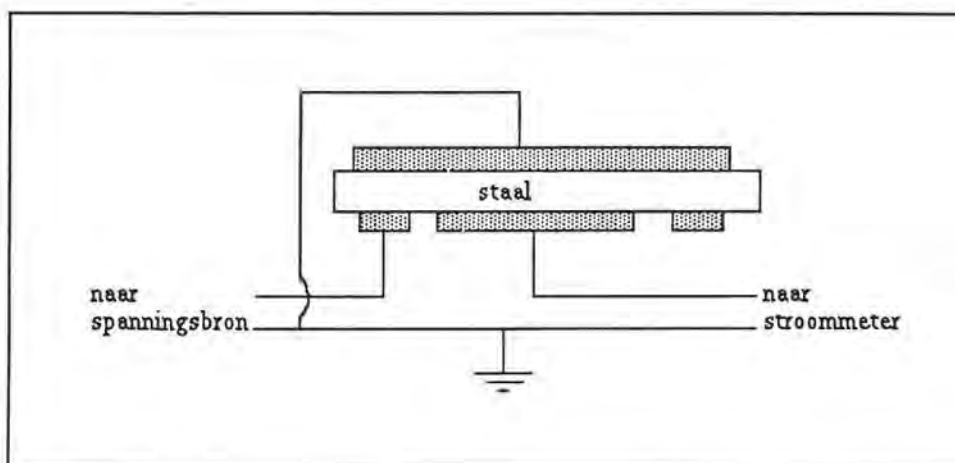
In de kamer rust het preparaat op een metalen guard-ring en een centrale metalen schijf die zich op een veersysteem bevindt (figuur VIII.2). Op het preparaat wordt een tweede metalen schijf aangebracht. Door het gewicht van de electrode, verkrijgt men een homogene mechanische druk op het te meten preparaatoppervlak en verbetert men het contact met de electrodes. Er wordt een spanningsverschil aangebracht tussen de buitenste guard-ring en de centrale electrode. De spanning die aangelegd wordt, bedraagt 1, 10, 100 V. De tijdsduur van de spanningsbelasting is 10 min. De bekomen stroom wordt in periodes van 2 seconden door de K487-stroommeter gemeten en doorgestuurd naar de computer.

De polymeerfilmen worden aangebracht op glazen draagplaatjes. Bij het meten van de oppervlakteweerstand van de polymeerfilmen is de invloed van het glazen substraat omwille van zijn lage geleidbaarheid verwaarloosbaar.

Figuur VII.1.: Afmetingen van de electrodes.



Figuur VIII.2.: Voorstelling van de preparaatkamer.



VIII.2. p-xyleen-bis(tetrahydrothiofeen chloride)

Aan 60 g α,α' -dichloorxyleen (0,343 mol) in 460 ml methanol wordt 91 g tetrahydrothiofeen (1,03 mol) toegevoegd. Dit mengsel wordt bij 50°C geroerd gedurende 24 uren. Vervolgens wordt het mengsel afgekoeld en geconcentreerd. p-xyleen-bis(tetrahydrothiofeen chloride) wordt afgezonderd door het mengsel uit te gieten in 750 ml ijsgekoelde aceton. De witte neerslag die ontstaat wordt afgefiltreerd, gewassen met ijsgekoelde aceton en petroleumether en gedroogd onder vacuüm. Men bekomt een wit, korrelig poeder. De opbrengst bedraagt 67%. Het smeltpunt ligt tussen 148,5 en 150°C (lit: 149 - 151°C).

VIII.3. Synthese van het polyelectrolyet.

In een driehalzige kolf waarop een toevoegtrechter, een stikstof-inlaat en een uitlaat staan, wordt 10 g p-xyleen-bis(tetrahydrothiofeen chloride) (0,028 mol) gebracht, opgelost in 140 ml water (0,2 M). Hieraan wordt 560 ml pentaan toegevoegd, waardoor er een tweefasen systeem ontstaat. Ook de toevoegtrechter is voorzien met een stikstof-inlaat. Hierin wordt 140 ml NaOH (0,2 M, 0,028 mol) gedaan. Gedurende een uur laat men stikstof door de oplossingen bubbelen. Dan wordt de NaOH-oplossing snel toegevoegd onder stikstof-bubbeling. Na een uur reageren wordt het pentaan gedecanteerd. Het mengsel wordt geneutraliseerd met HCl (0,095 M). Daarna schermt men de kolf af van het licht en laat men overnacht stikstof door de oplossing bubbelen. Men bekomt een groene, zeer viskeuze oplossing.

Voor een polymerisatie op grotere schaal wordt vertrokken van 30 g p-xyleen-bis(tetrahydrothiofeen chloride) (0,0854 mol) in 570 ml water (0,15 M). Wanneer het monomeer opgelost is, wordt 2275 ml pentaan aan het water toegevoegd. In de toevoegtrechter met N₂-inlaat wordt 570 ml NaOH (0,15 M, 0,0854 mol) gebracht. Nadat gedurende één uur stikstof door de oplossingen gebubbeld heeft, laat men het NaOH langzaam bij het monomeer druppelen. Dit laat men één uur reageren. De reactie wordt beëindigd door het pentaan te decanteren en de oplossing te neutraliseren met HCl (0,095 M). De oplossing die bekomen wordt is zeer viskeus. De opbrengst wordt bepaald uit het gewicht van een volledig geëlimineerde film door een gekende hoeveelheid polymeeroplossing in een film te gieten en te elimineren.

Voor elke polymeerbatch is deze handeling drie maal herhaald.. Voor een kleine polymeerbatch wordt na zuivering een concentratie bekomen van 2.5 g/l en de opbrengst bedraagt 91 %. De concentratie en opbrengst van grotere polymeerbatches na zuivering bedraagt 2.6 g/l en 72 % respectievelijk.

VIII.4. Zuivering van het polyelectrolyet.

Het type toestel dat hier gebruikt wordt, is geschikt om 100 tot 2000 ml oplossing te zuiveren. Voordat er aan de zuivering wordt begonnen, worden de filters eerst gespoeld met 1% formaldehydeoplossing en Milli-Q water. Dan wordt de polyelectrolyetoplossing geconcentreerd. Voor de eerste concentratie is ook hier de druk hoog (12 psi), waardoor het noodzakelijk is om met een lage pompsnelheid te werken (pompsnelheid 1). Nadat een eerste keer geconcentreerd is tot 500 ml en weer aangelengd tot 1500 ml met Milli-Q water, is de druk veel lager (7 psi) en kan met pompsnelheid 7 gewerkt worden. Na enkele uren zijn er geen Cl-anionen meer te detecteren in het filtraat. De polyelectrolyetoplossing wordt in een fles gedaan en bewaard in de diepvriezer. Het toestel wordt na elke zuivering weer gespoeld met water en 1% formaldehydeoplossing. De filters moeten vochtig en afgesloten van de lucht bewaard worden.

VIII.5.1.4-di(chloormethyl)-2,5-dimethoxybenzeen.

Aan een oplossing van 80 ml geconcentreerd HCl, 20 ml geconcentreerd H_3PO_4 en 200 tot 300 ml ijsazijn wordt 22g paraformaldehyde toegevoegd. Deze oplossing wordt verwarmd tot 50°C en mechanisch geroerd tot alle paraformaldehyde oplost. Vervolgens wordt de oplossing verzadigd door er 1 tot 2 uur HCl-gas door te borrelen. Het 1,4-dimethoxybenzeen (27,6; 0.2 mol) wordt als vaste stof in kleine porties toegevoegd, waarbij roeren noodzakelijk is. Het reactiemengsel wordt op een temperatuur van 60° C tot 70° C gehouden en continu doorborreld met HCl-gas. Er ontstaat ogenblikkelijk een wit-gele neerslag. Na 5 tot 6 uur wordt het reactieproduct, na afkoelen, afgefiltreert, gewassen met koud water en gedroogd in een exiccator. Het product wordt niet verder gezuiverd en de opbrengst bedraagt 88%.

VIII.6. 2,5-dimethoxy-xyleen bis(tetrahydrothiofenium chloride).

De synthese van het 2,5-dimethoxy-xylyleen bis(tetrahydrothiofenium chloride) gebeurt analoog aan de bereiding van het p-xylyleen bis(tetrahydrothiofenium chloride). 10.8 g 1,4-di(chloormethyl)-2,5-dimethoxybenzeen (46.18 mmol) wordt in 62 ml methanol/aceton (1/2) (0.75 M) gebracht. Hieraan wordt een overmaat tetrahydrothiofeen (12.2g: 138.54 mmol) toegevoegd. Het uitgangproduct lost niet volledig op. Na 24 uur wordt het reactiemengsel uitgenomen in ijsgekoeld aceton. Hierin ontstaat een witte neerslag, die oplost in water. Deze witte neerslag wordt gewassen met ijsgekoeld aceton en petroleumether. De opbrengst is 63%.

VIII.7. Synthese van het dimethoxy-polyelectrolyet.

In een driehalzige kolf waarop een toevoegtrechter, een stikstof inlaat en een uitlaat staan, wordt 4g 2,5-dimethoxy xylyleen bis(tetrahydrothiofenium chloride) (9.8 mmol) gebracht, opgelost in 49 ml water (0.2 M). In tegenstelling tot de bereiding van het polyelectrolyet van PPV geeft de polymerisatie in het tweefasen systeem pentaan/water een onverwerkbare massa. De reactie wordt daarom uitgevoerd in 196 ml water. Ook de toevoegtrechter is voorzien van een stikstof inlaat. Hierin wordt 49 ml NaOH-oplossing (0.2 M; 9.8 mmol) gedaan. Gedurende één uur laat men stikstof door de oplossing borrelen. Dan wordt de NaOH-oplossing snel toegevoegd onder stikstof-bubbeling. Na 10 minuten reageren wordt de pH van de polyelectrolyetoplossing op 7 gebracht met HCl (0.095 M). Daarna schermt men de kolf af van het licht en laat men twee uur stikstof door de oplossing borrelen. Men bekomt een witte viskeuze massa, die gezuiverd wordt door dialyse tegen water.

VIII.8 Stabilisatie van het dimethoxy-polyelectroliet.

VIII.8.1. Invoeren van de methoxy-groep.

Allereerst wordt de gesynthetiseerde polyelectrolietoplossing (ongeveer 125 ml) behandeld met 130 ml 0.2 M Na-p-tolueensulfonaat. De witte neerslag die hierbij ontstaat wordt afgefiltreerd en heropgelost in 300 ml MeOH. Deze oplossing wordt overnacht geroerd bij 20°C. Er ontstaat een wit poederig neerslag. De neerslag wordt afgefiltreerd en opgelost in CHCl₃ (250 ml). Deze oplossing giet men uit in ijsgekoelde diëthylether, zodat de CHCl₃/diëthylether mengsel zich verhoudt als 1 tegen 2. Men bekomt een witte draadvormige neerslag, dat oplost in CHCl₃.

VIII.8.2. Invoeren van pyridine.

Het toevoegen van pyridine (15 gewichtsprocent van het uitgangproduct) aan de versbereide polyelectrolietoplossing, resulteert in het helder blijven van deze oplossing bij kamertemperatuur.

VIII.9. Maken van de filmen en de eliminatie.

Om een film van het polyelectroliet te maken, wordt er telkens een gekende hoeveelheid in een polystyreen kuipje gepipetteerd. Deze kuipjes worden in een ijzeren doos geplaatst waarin continu droge lucht stroomt. Na 24 uren is al het water verdampt. De filmen komen vanzelf los van de wand van de kuipjes en kunnen zeer gemakkelijk losgetrokken worden.

Voor de eliminatie worden de filmen in een glazen buisje met kraan gebracht. Nadat dit buisje afwisselend vacuüm is getrokken en gevuld met stikstofgas, wordt het buisje onder vacuüm in de oven gebracht. Er wordt langzaam opgewarmd totdat de gewenste temperatuur verkregen is. Bij deze temperatuur laat men de film gedurende 22 uur en dan wordt langzaam afgekoeld.

VIII.10. Invoeren van tegenionen.

VIII.10.1. Op de polyelectrolietoplossing.

10 ml gezuiverd polyelectroliet wordt manueel getitreerd met de zoutoplossing totdat er neerslag ontstaat.

Voor NaH_2PO_4 , Na_2SO_4 , CH_3COONa , NaF , NaIO_3 , NaHSO_4 , NaHCO_3 , NaBrO_3 en NaCl is er geen neerslag gevormd nadat 50 ml van een 1 molair oplossing is toegevoegd.

Voor de andere tegenionen is er wel neerslagvorming. Het aantal ml dat toegevoegd moet worden om neerslag te verkrijgen, wordt gegeven in tabel 9.

Alle titraties zijn driemaal uitgevoerd. Het vlokpunt is bepaald met een spectrophotometer. De transmissie van de polyelectrolietoplossing is gemeten bij 750 nm. Als referentie is de zuivere polyelectrolietoplossing genomen en bij 95 % transmissie is het vlokpunt bereikt.

Tabel VIII.1.

zout	zoutconcentratie/M	# ml
NaNO ₂	1.3	14.25 ± 0.38
	1.2	17.90 ± 0.40
	1.1	20.47 ± 0.18
	1.0	30.87 ± 0.42
NaClO ₃	1.0	3.73 ± 0.04
	0.9	4.20 ± 0.00
	0.8	5.03 ± 0.04
NaNO ₃	0.5	3.75 ± 0.16
	0.4	4.87 ± 0.04
	0.3	7.67 ± 0.11
	0.2	19.37 ± 0.06
NaBr	0.5	2.25 ± 0.09
	0.4	2.87 ± 0.11
	0.3	4.17 ± 0.24
	0.2	5.83 ± 0.11
NaBF ₄	0.10	1.93 ± 0.04
	0.09	2.21 ± 0.07
	0.08	2.85 ± 0.10
KClO ₄	0.05	1.80 ± 0.04
	0.04	2.13 ± 0.09
	0.03	3.20 ± 0.09
NaI	0.05	2.43 ± 0.04
	0.04	3.07 ± 0.09
	0.03	4.93 ± 0.09

VIII.10.2. Op de polyelectrolietfilm.

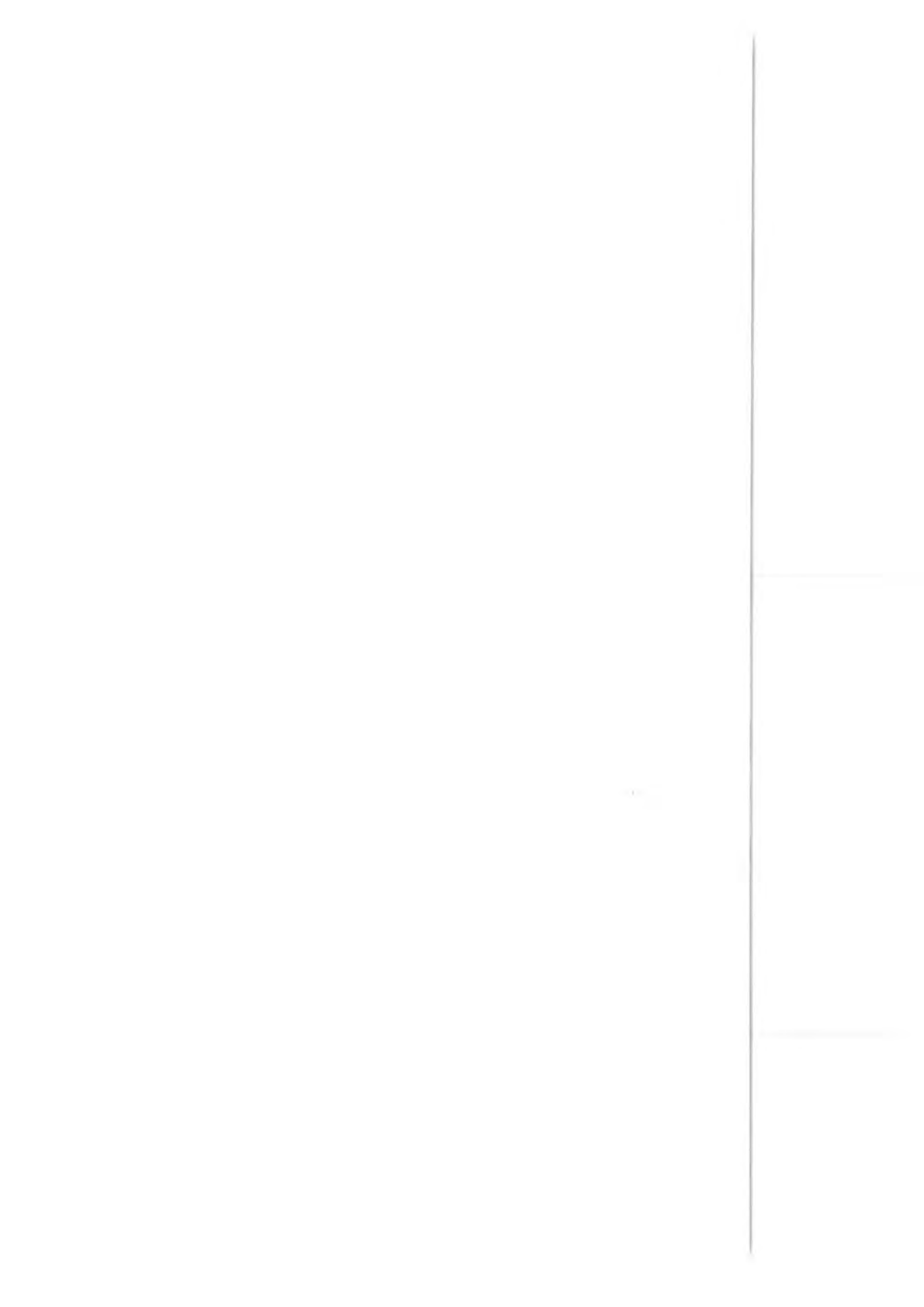
De polyelectrolietfilm wordt ondergedompeld in 100 ml zoutoplossing gedurende 24 uur. Nadien wordt de film in gedeïoniseerd water gebracht, zodat de overmaat anionen verwijderd wordt. Het water wordt regelmatig vervangen. Na 24 uur wordt de film gedroogd in een metalen doos waarin continu droge lucht circuleert. De filmen die op deze manier behandeld worden, moeten minstens 1 dag oud zijn.

VIII.11. Staalvoorbereiding.

De staalvoorbereiding is vrijwel altijd gelijk. Voor de TGA, MS en vaste stof NMR moet men vrijstaande filmen verkrijgen. De vorm van deze filmen is minder belangrijk. Deze worden verkregen door de polyelectrolietoplossing in een polystyrenen kuipje uit te gieten. De oplossing laat men drogen onder een continue stroom van droge lucht bij kamertemperatuur. De gedroogde polyelectroliet film laat men vervolgens gedurende twee uur weken in de tegenionoplossing en in gedeïoniseerd water. Men laat de film weer drogen en brengt hem dan onder vacuüm in de oven. Deze wordt verwarmd tot 160°C of 200°C voor PPV, respectievelijk PDMPV-filmen. Men laat de filmen afkoelen alvorens het vacuüm te verbreken.

Voor de UV-VIS metingen, de cyclische voltametrie en de geleidbaarheidsmetingen laat men de polyelectrolietoplossing drogen op een drager. Voor de UV-VIS metingen is dit op een Suprasil kwartsplaatje van 10 mm op 20 mm. De stalen voor de cyclische voltametrie zijn gemaakt op een platine-electrode en deze voor de geleidbaarheidsmetingen op een glazen draagplaatje van 70 mm op 70 mm. De drager en de polyelectroliet film worden op dezelfde manier behandeld als de vrijstaande filmen.

Alle tegenionen kunnen op deze wijze ingevoerd worden, behalve HSO_4^- . Hierin lost de polyelectroliet film op, dus moet het tegenion ingevoerd worden op de polyelectroliet oplossing. Daarom moet de polyelectrolietoplossing eerst gedialyseerd worden tegen een NaHSO_4 -oplossing (1M) en vervolgens tegen gedeïoniseerd water. Deze polyelectroliet- HSO_4^- oplossing wordt dan gedroogd in het polystyrenen kuipje of op de drager. De eliminatie wordt uitgevoerd zoals hierboven beschreven.



Hoofdstuk IX

SAMENVATTING EN ALGEMEEN BESLUIT.

In dit werk zijn de effecten van de tegenionen op de polyelectrolieten, poly(xylyleen tetrahydrothiofenium chloride) en poly(2,5-dimethoxy xylyleen tetrahydrothiofenium chloride), de geconjugeerde systemen, poly(fenyleen vinyleen) en poly(dimethoxy fenyleen vinyleen) en de eliminatiereactie tot deze geconjugeerde systemen onderzocht.

Allereerst hebben we het oplossingsgedrag van de polyelectrolieten in aanwezigheid van zouten onderzocht. De polyelectrolietoplossing is getitreerd met verschillende zoutoplossingen en het gedrag is vergeleken met de structurele entropie waarde ($\Delta S_{i \text{ str}}$ -waarde) van de anionen. De $\Delta S_{i \text{ str}}^0$ is een waarde voor het structureel effect van de ionen op water, verder dan de eerste hydratatielaag van het ion. Het precursorpolymeer slaat niet neer wanneer 50 ml $\text{NaH}_2\text{PO}_4^-$, Na_2SO_4^- , $\text{CH}_3\text{COONa}^-$,

NaF^- , NaIO_3^- , NaHSO_4^- of NaBrO_3^- -oplossing wordt toegevoegd. Voor deze anionen is de $\Delta S_{i \text{ str}}^0$ -waarde negatief (water-structuur makende ionen). Het polyelectroliet slaat neer indien NaNO_2 , NaCl , NaNO_3 , NaBr , NaBF_4 , KClO_4 of NaI wordt toegevoegd. Deze anionen hebben een positieve $\Delta S_{i \text{ str}}^0$ -waarde en zijn water-structuur brekend. Voor de laatste anionen is de kritische zoutconcentratie, CSC, bepaald. Hieruit kan afgeleid worden dat het polyelectroliet sneller neerslaat naarmate dat het anion meer water-structuur brekend is.

Naast de invloed van de anionen, is ook het effect van één- en twee-waardige kationen op het oplossingsgedrag van het polyelectroliet onderzocht. Hieruit blijkt dat de aard van de kationen de kritische zoutconcentratie niet beïnvloedt.

De kritische zoutconcentratie wordt evenmin beïnvloed door de polymeerconcentratie. Het effect van de anionen op het oplossingsgedrag van de met pyridine gestabiliseerde precursorpolymeren van PPV en dimethoxy-PPV is ook onderzocht. De oplosbaarheid

van deze precursorpolymeren in aanwezigheid van zouten is lager. De oplosbaarheid daalt een weinig als de tetrahydrothiofeengroep vervangen wordt door pyridine. De substitutie van de methoxy-groepen op de ring verlaagt de oplosbaarheid aanzienlijk. Ook voor de met pyridine gestabiliseerde polyelectrolyet oplossingen blijkt dat er een correlatie bestaat tussen de kritische zoutconcentratie van het polymeer voor een anion en de $\Delta S^{\circ}_{i\text{ str}}$ -waarde van dat anion. Hieruit blijkt dat de oplosbaarheid van precursorpolymeren in belangrijke mate bepaald wordt door de aard van het polymeer en zijn tegenion.

Naast de neerslagvorming wordt er ook de vorming van een gel waargenomen wanneer er zout aan de polyelectrolyet oplossing wordt toegevoegd. Dit gel wordt enkel gevormd wanneer het polymeer-zout mengsel in beweging is. De oorzaken van deze gelvorming achterhalen levert grote problemen op, waar de instabiliteit van het precursorpolymeer de grootste van is. Het blijkt dat de gelvorming onafhankelijk is van de aard van het zout en van de polymeerconcentratie. De roersnelheid, de zoutconcentratie en de temperatuur spelen wel een grote rol in de gelvorming.

Om homogene filmen te kunnen maken van de polyelectrolyetoplossingen met de verschillende tegenionen, hebben we gebruik gemaakt van twee verschillende technieken. Voor de anorganische tegenionen waarmee het precursorpolymeer in oplossing blijft, wordt het tegenion uitgewisseld op de polyelectrolyetoplossing door te dialyseren tegen de zoutoplossing.

De tegenionen die het polyelectrolyet neerslaan, kunnen ingevoerd worden door de polyelectrolyet film te weken in de zoutoplossing. Op deze manier zijn twee tegenionen ingevoerd, nl. I^- en $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$. Uit de elementanalyse blijkt dat alle Cl^- -ionen vervangen zijn door de anionen waartegen de film geweekt is.

Door de ionuitwisseling uit te voeren op het niveau van de polyelectrolyet film, is het ook mogelijk organische tegenionen in te voeren. Op deze wijze zijn picrinesulfonaat, alizarinesulfonaat en 1,2-naftoquinonsulfonaat ingevoerd op de precursorpolymeren van PPV en dimethoxy-PPV. Naast een kleurverandering worden er geen veranderingen meer waargenomen wanneer de film in een tegenion oplossing wordt gebracht. Een uitzondering hierop is de polyelectrolyet film van PPV wanneer hij in een naftoquinonsulfonaat oplossing wordt gebracht. Dan zwelt de film onmiddellijk, gevolgd door een sterke krimp. Dit kan echter vermeden worden door een oudere film te gebruiken.

De ionuitwisseling is aangetoond met IR-spectroscopie. In de spectra worden naast de signalen van de precursorpolymeren ook signalen van de tegenionen waargenomen.

De eliminatie van de verschillende polyelectrolyet-tegenion filmen, hebben we gevolgd met thermische gravimetrie en massaspectrometrie. Het blijkt dat de eliminatieproducten voor alle tegenionen gelijk zijn. Tijdens de eliminatie tot PPV worden tetrahydrothiofeen, hydratatie water en het geconjugeerd zuur van het tegenion vrijgezet. PDMPV wordt gevormd uit zijn precursorpolymeer door de eliminatie van pyridine, hydratatie water en het geconjugeerd zuur van het tegenion.

De aard van het anorganisch tegenion oefent een invloed uit op de nevenreactie, de substitutie van het tegenion op de polymeerketen. Afhankelijk van de nucleofiele eigenschappen van het anion, gaat deze substitutiereactie in meer of mindere mate door. Indien het tegenion nucleofiele eigenschappen heeft (F^- , Cl^- , Br^-), worden er meestal twee eliminatiedomeinen waargenomen. In het eerste eliminatiedomein worden tetrahydrothiofeen en zijn tegenion vrijgezet. In het tweede eliminatiedomein komt er enkel het geconjugeerd zuur van het tegenion vrij. Dit is afkomstig van de eliminatie van covalent gebonden tegenion als gevolg van de nevenreactie. De temperatuur waarbij dit elimineert is afhankelijk van de leaving-group capaciteiten van het tegenion. Indien het tegenion geen nucleofiele eigenschappen heeft ($H_2PO_4^-$, HSO_4^- , SO_4^{2-}), wordt er maar één eliminatiedomein waargenomen, waarbij tetrahydrothiofeen en zijn tegenion vrijgezet worden. Een uitzondering hierop is CH_3COO^- . Wanneer dit anion ingevoerd wordt, treedt de substitutiereactie ook op en in veel grotere mate dan voor de andere tegenionen. Er wordt vrijwel geen eliminatie van tetrahydrothiofeen meer waargenomen in het TGA-diagram. Deze reactie gaat pas door wanneer het hydratatie water verdwenen is. In deze omstandigheden is de nucleofiliciteit van het acetaat enorm toegenomen, waardoor de substitutiereactie vrij volledig doorgaat.

De eliminatiereactie van de polymeren met organische tegenionen is ook gevolgd. Voor alle tegenionen blijkt dat de uitwisseling doorgaat, maar er wordt nog een weinig HCl en tetrahydrothiofeen terug gevonden in de ionogrammen. De temperatuur waarbij de eliminatie optreedt is afhankelijk van de aard van het polymeer. Het dimethoxy-PPV elimineert bij hogere temperatuur dan PPV. Met behulp van IR- en massa-spectroscopie kunnen we vaststellen dat het tegenion in de polymeer matrix blijft na eliminatie. Een uitzondering hierop is naftoquinonsulfonaat in een PDMPV-matrix. Het massa- en IR-spectrum geven aan dat er een reactie is opgetreden tijdens de eliminatie.

Met behulp van ^{13}C vaste stof NMR is bepaald hoeveel van het tegenion in de polymeermatrix is gebleven na eliminatie. In de PPV-matrix wordt 25 mol% picrinesulfonaat, 26 mol% alizarinesulfonaat en 27 mol% naftoquinonsulfonaat teruggevonden.

In de PDMPV-matrix wordt na eliminatie 39 mol% picrinesulfonaat en 12 mol% alizarinesulfonaat teruggevonden.

Het effect van de electron-acceptoren op de eigenschappen van de polymeersystemen, is met verschillende technieken nagegaan.

De vorming van het charge-transfer complex is nagegaan met ^{13}C vaste stof NMR en UV-VIS spectroscopie. De elektrische eigenschappen zijn nagegaan met cyclische voltammetrie en geleidbaarheidsmetingen.

In de PPV-acceptor filmen wordt er waarschijnlijk een charge-transfer complex gevormd. Voor alle acceptoren wordt er een verschuiving naar hogere golflengte waargenomen in de UV-VIS spectra. Deze verschuiving is het grootst wanneer een organische acceptor of HSO_4^- in de matrix aanwezig is. De donor-acceptor complexvorming is ook met ^{13}C vaste stof NMR nagegaan voor alizarinesulfonaat en naftoquinonsulfonaat. De $T_{1\rho\text{H}}$ -waarde of spin-rooster relaxatieconstante is een geschikte parameter hiervoor. Het is echter niet mogelijk om met deze techniek eenduidig te stellen dat er een complex gevormd wordt tussen PPV en alizarinesulfonaat of naftoquinonsulfonaat. De experimentele $T_{1\rho\text{H}}$ -waarde van het mengsel valt voor beide acceptoren binnen de fout op de theoretische $T_{1\rho\text{H}}$ -waarde. Dit maakt het niet mogelijk te besluiten dat er een donor-acceptor complex gevormd is. De vorming van zo een complex is echter ook niet uitgesloten.

Er zijn ook verschuivingen waarneembaar in de elektrische eigenschappen van PPV-acceptor filmen. De geleidbaarheid neemt een weinig toe indien er electronacceptoren aanwezig zijn in de matrix. Deze toename is het grootst als HSO_4^- , picrinesulfonaat of alizarinesulfonaat in de matrix aanwezig zijn.

De veranderingen in elektrische eigenschappen van het polymeer zijn ook nagegaan met cyclische voltammetrie. De resultaten zijn echter moeilijk interpreteerbaar, de verschuivingen zijn vrij klein. Voor verschillende acceptoren worden er geen verschuivingen in de oxidatie- en reductiepotentiaal waargenomen, enkel wanneer HSO_4^- , I^- , alizarinesulfonaat of naftoquinonsulfonaat in de matrix aanwezig zijn.

De effecten van de acceptoren op de PDMPV-film zijn veel kleiner dan op de PPV-film. De effecten van de anorganische acceptoren op de PDMPV film in de UV-

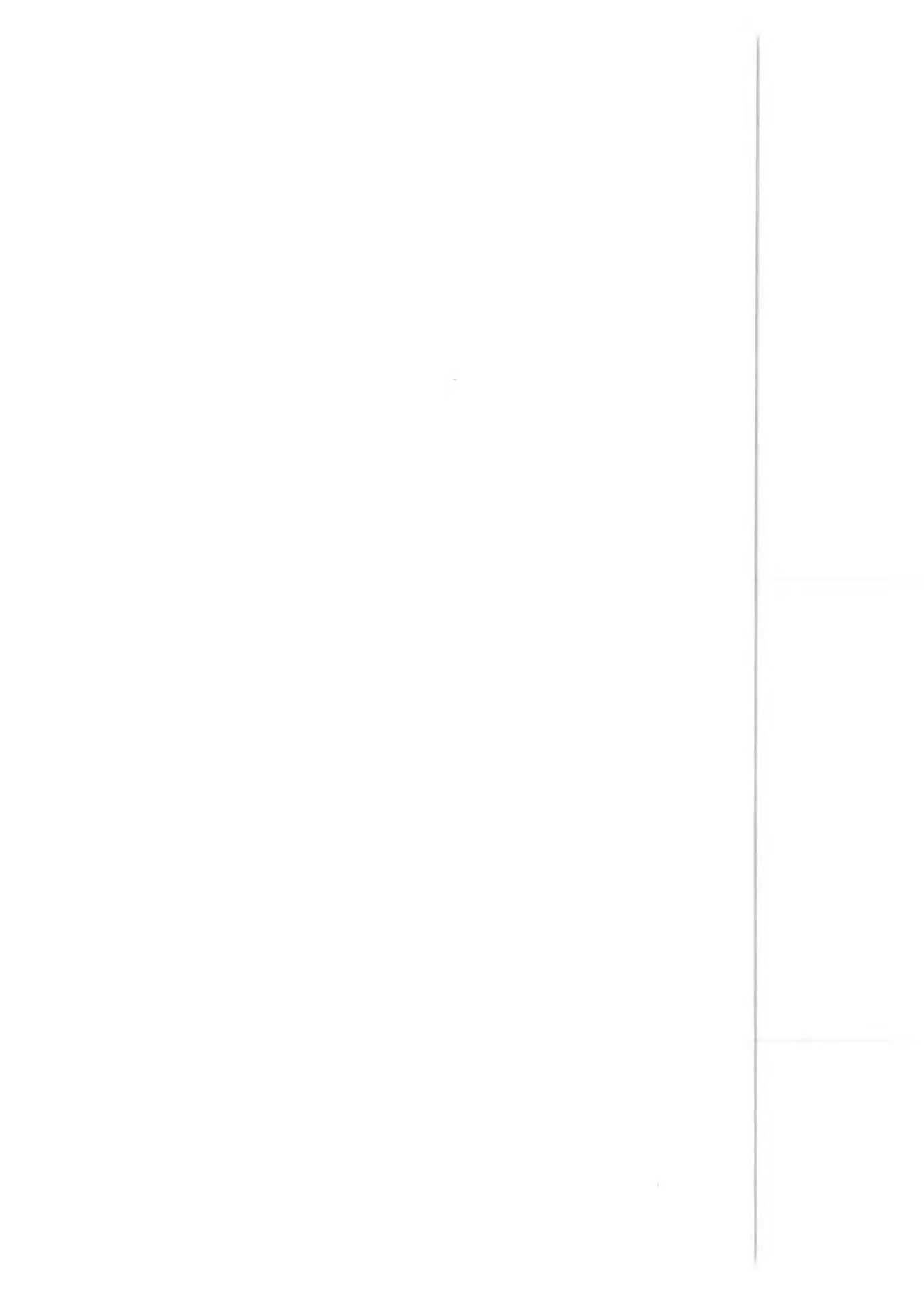
VIS-absorptie, zijn vrijwel nihil. Er is wel een toename in absorptie bij hogere golflengte waarneembaar als alizarinesulfonaat aanwezig is in de PDMPV-matrix. Het effect van picrinesulfonaat is kleiner en van naftoquinonsulfonaat wordt geen effect waargenomen aangezien dit reageert tijdens de eliminatie. De donor-acceptor complexvorming tussen PDMPV en alizarinesulfonaat kan ook afgeleid worden uit de $T_{1\rho H}$ -relaxatiestudies.

De anorganische acceptoren hebben nauwelijks een invloed op de elektrische eigenschappen van het materiaal. Er worden vrijwel geen verschuivingen in de geleidbaarheid waargenomen, net zomin als in de cyclische voltametrie. Er is wel een kleine toename in de geleidbaarheid als alizarinesulfonaat of picrinesulfonaat in de PDMPV-matrix aanwezig is. Ook in het cyclisch voltagram is een verschuiving merkbaar indien alizarinesulfonaat toegevoegd is.

De reden waarom de effecten van de tegenionen in de PDMPV-matrix zo klein zijn, kan een gevolg zijn van het feit dat de PDMPV film niet volledig geëlimineerd is na twee uur bij 200°C.

Algemeen kunnen we stellen dat de acceptoren een invloed uitoefenen op de eigenschappen van de polymeren. Maar hun effect is niet zo groot als verwacht mocht worden. Het effect van de acceptoren op PDMPV is vrijwel verwaarloosbaar, enkel alizarinesulfonaat verbetert de eigenschappen een weinig.

Toevoegen van acceptoren aan de PPV-matrix veroorzaakt wel grotere veranderingen in de elektrische en optische eigenschappen, maar ook deze zijn niet zo groot als verwacht.



Hoofdstuk X

SUMMARY AND GENERAL CONCLUSIONS

The effects of counterions on the polyelectrolytes, poly(xylylene tetrahydrothiophene chloride) and poly(2,5-dimethoxy xylylene tetrahydrothiophene chloride), the conjugated polymer, poly(phenylene vinylene) and poly(2,5-dimethoxy phenylene vinylene) and the elimination reaction to these conjugated systems are discussed.

First of all, we investigated the solution behaviour of the polyelectrolyte in presence of salts. The polyelectrolyte solution is titrated with different salt solutions and the solution behaviour of the polyelectrolyte is compared with the structural entropy value (ΔS^0_{istr}) of the anions. This ΔS^0_{istr} is a value for the structural entropy changes caused by the effects of anions on water, beyond the first hydration shell of the anion. The precursor polymer does not precipitate when 50 ml NaH_2PO_4 -, Na_2SO_4 -, NaF -, NaIO_3 -, NaHSO_4 - or NaBrO_3 -solution is added to the polyelectrolyte solution. For these anions the ΔS^0_{istr} -value is negative (water-structure making anions). The polymer precipitates if NaNO_2 , NaCl , NaNO_3 , NaBr , NaBF_4 , KClO_4 or NaI is added. These anions have a positive ΔS^0_{istr} -value and are water-structure breaking anions. We have determined the critical salt concentration, CSC, for the latter anions and found that the precipitation of the polyelectrolyte occurs earlier for anions with more water-structure breaking character.

The effect of cations is also investigated, but they do not have any effect on the solution behaviour of the polyelectrolyte. The critical salt concentration is not influenced by the polymer concentration.

The effect of the anions on the solution behaviour of the precursor polymers of PPV and PDMPV, stabilised with pyridine, is also investigated. The solubility of these precursor polymers in presence of salts is lower than that of the precursor polymer of PPV. The solubility decreases if the tetrahydrothiophene is substituted by pyridine. But the substitution of the methoxy-groups on the ring decreases the solubility considerable.

Nevertheless there exists also a correlation between the critical salt concentration of stabilised polyelectrolyte solutions and the ΔS_0^{istr} -value of the anion.

When salt is added to the polyelectrolyte solution, also a gel is formed. This gel occurs only when the polymer-salt solution is in motion. It is however very difficult to find what causes this gel formation. The basic problem is the instability of the polymer. We found that the gel formation is independent of the type of salt and the polymer concentration. The speed of stirring, the salt concentration and the temperature do influence the gel formation.

We used two different methods for the synthesis of homogenous films of the polyelectrolyte solutions with different counterions. If the precursor polymer stays in solution in presence of the salt, the counterion can be introduced by dialysing the polymer solution against the salt solution. If the precursor polymers precipitates in presence of the salt, the counterion will be introduced by soaking the polyelectrolyte film in the salt solution. We used this technique to introduce I^- and $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$. Elementanalyses showed us that all the Cl^- -ions are replaced by the I^- or $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ -anions.

This ion exchange on the polyelectrolyte film makes it also possible to introduce organic counterions, like picrinesulphonate, alizarinesulphonate and 1,2-naphthoquinon-sulphonate. The occurrence of the ion exchange is examined by means of IR-spectroscopy.

The elimination of the different polyelectrolyte-counterions films is followed with thermic gravimetry and mass-spectrometry. The elimination products are the same for all the counterions. During the elimination to PPV, tetrahydrothiophene, hydrationwater and the conjugated acid of the counterion are set free. Poly(dimethoxy phenylene vinylene) is formed out of his precursor polymer by elimination of pyridine, hydration water and the conjugated acid of its counterion.

The type of anorganic counterion has an influence on the side reaction; the substitution of the counterion on the polymer chain. Dependent on the nucleophilic properties of the anion, this reaction does or does not occur. If the counterion has nucleophilic properties (F^- , Cl^- , Br^-), the elimination takes place in two steps. In the first elimination domain tetrahydrothiophene and its counterion are set free. In the second elimination domain only the conjugated acid of the counterion is detected. This latter is due to the elimination of covalent-bound counterion as a consequence of the side reaction. The

elimination temperature of this covalent-bound counterion is dependent on the leaving group capacity of the counterion. For counterions, which don't have nucleophilic properties (H_2PO_2^- , HSO_4^- , SO_4^{2-}), there is only one elimination domain, whereby tetrahydrothiophene and the conjugated acid of the counterion are set free. CH_3COO^- is an exception. When this anion is introduced, the substitution reaction occurs in a high percentage. There is almost no tetrahydrothiophene set free during the elimination reaction. This substitution reaction takes place when almost all hydration water is disappeared. In this circumstance increases the nucleophilicity of the acetate-ion, so that the substitution reaction is favored.

The elimination reaction of the polymers with organic counterions is also followed. The ion exchange takes place for all organic counterions, but there is still HCl and tetrahydrothiophene set free during the elimination. The elimination temperature is dependent on the kind of polymer. The dimethoxy-PPV eliminates at higher temperatures than PPV. The organic counterion stays in the polymer matrix during elimination, as can be deduced from the IR- and mass-spectra. Only naphthoquinon-sulphonate reacts during the elimination. ^{13}C solid state NMR is used to determine the amount organic counterion in the polymer matrix after elimination.

We found 25 mol% picrinesulphonate, 26 mol% alizarinesulphonate and 27 mol% naphthoquinon-sulphonate in the PPV matrix and 39 mol% picrinesulphonate and 12 mol% alizarinesulphonate in the PDMPV matrix.

The effect of the electron acceptors on the properties of the conjugated polymers are investigated with different techniques. The formation of donor-acceptor complexes is examined with ^{13}C solid state NMR and UV-VIS spectroscopy. The electric properties are investigated with cyclic voltammetry and conductivity measurements.

The electron acceptors probably form charge-transfer complexes with the PPV-matrix. For all acceptors, a shift to higher wavelength is observed in the UV-VIS spectra. The largest shift occurs when an organic acceptor or HSO_4^- is introduced in the PPV-matrix. The donor-acceptor complexation is also examined ^{13}C solid state NMR for alizarinesulphonate and naphthoquinon-sulphonate. The $T_{1\rho\text{H}}$ -value or spin-lattice relaxation constant is a convenient parameter for this examination. It is however impossible to deduce from this studies if complexes are formed.

The electric properties of PPV change also if an electron acceptor is introduced in the polymer film. The conductivity increases with two or three orders of magnitude. The increase is the largest if HSO_4^- , picrinesulphonate or alizarinesulphonate are

introduced. The electric properties are also examined with cyclic voltammetry. But the changes, seen in the voltagrams, are very small and the interpretation is difficult. The shifts in oxidation and reduction potential are most clear if HSO_4^- , I^- , alizarinesulphonate or naphthoquinonsulphonate is present in the PPV-matrix.

The effects of acceptors on the properties of PDMPV are much smaller than on the properties of PPV. The influence of anorganic acceptors on the absorption in UV-VIS spectroscopy is almost nihil. There is an increase in absorption at higher wavelength if alizarinesulphonate is present in the PDMPV-matrix. The effect of picrinesulphonate is smaller and for naphthoquinonsulphonate no effect is seen since this acceptor reacts during the elimination.

The electrical properties are less influenced by the anorganic acceptors. There are no shifts observable neither in the conductivity nor in the cyclic voltagrams. There is a small increase in the conductivity if picrinesulphonate or alizarinesulphonate is present in the PDMPV-matrix. The reason of this little influence of the acceptors on the properties of PDMPV can be due to the fact that PDMPV is not completely eliminated after 2 hr at 200°C.

Generally it can be said that acceptors do have an effect on the properties of the polymers. But their influence is not as big as could be expected. The effect of the acceptors on PDMPV is negligible, only alizarinesulphonate ammiliorates the properties. Larger changes in electrical and optical properties are seen when the acceptors are added to PPV, but not as large as hoped.



