

УДК 541.64

ИССЛЕДОВАНИЕ ПЛЕНОК ПОЛИАНИЛИНА, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ВАКУУМНОГО НАПЫЛЕНИЯ

Г.В. АБАГЯН, С.И. ПЕТРОСЯН

Институт физических исследований НАН Армении, Аштарак

(Поступила в редакцию 4 февраля 2009 г.)

Методами FTIR и оптической спектроскопии, а также с помощью электронного сканирующего микроскопа исследованы пленки полианилина, полученные методом фракционного термического вакуумного напыления. Структура полученных пленок полианилина существенно зависит от температуры напыления и молекулярного веса исходного полимера. Для полимера с низким молекулярным весом при температурах напыления $\leq 250^\circ\text{C}$ образуется однородная олигомерная пленка. При более высоких температурах напыления ($>300^\circ\text{C}$) происходят сшивки олигомерных фрагментов, приводящие к появлению более сложных структурных образований. Это отражается на морфологии пленок, напыленных при разных температурах. Пленки обладают высокой прозрачностью и относительно высоким для полимеров показателем преломления в видимой и ближней ИК областях спектра.

1. Введение

В ряду органических проводящих полимеров полианилин является наиболее устойчивым и перспективным соединением. В качестве дешевого полупроводникового материала он нашел применение в электротехнике, электронике, оптике и других областях [1,2]. С точки зрения технологичности наиболее широко применяются пленки полианилина [3,4]. В литературе описаны различные методы получения пленок полианилина [5-7], одним из которых является метод вакуумного напыления, впервые осуществленный в работах [8,9]. Дальнейшее усовершенствование этот метод получил в работах [10-12], где был использован метод фракционного вакуумного напыления. Было показано [10,11], что свойства пленок полианилина существенно зависят от режима напыления и, в частности, от температуры испаряемого вещества. Исследования пленок полианилина методами УФ и видимой оптической спектроскопии, а также методом циклической вольтамперметрии [9,10-12] показали, что при относительно низких температурах напыления ($<300^\circ\text{C}$) происходит образование эмеральдиново-подобной структуры. При более высоких температурах образуются пленки с более сложной, дефектной структурой.

В данной работе исследованы пленки полианилина (из его эмеральдиновой формы), полученные методом фракционного вакуумного напыления, с целью получения дополнительных данных относительно структуры и механизма образования пленок. Наряду с данными оптической спектроскопии (в УФ, види-

мой и ближней ИК областях спектра), исследованы FTIR-спектры, микроструктура пленок, а также влияние молекулярного веса исходного полианилина на структуру образующихся пленок. Эти данные сравниваются с соответствующими данными, полученными для пленок, осажденных из раствора эмеральдиновой формы полианилина в N-метилпирролидоне, а также с характеристиками синтезированного исходного полимера.

2. Методика эксперимента

Исходный полианилин (эмеральдиновая форма) был получен синтезом в воде и муравьиной кислоте. Перед синтезом анилин марки ХЧ перегонялся под вакуумом, бисульфат аммония марки ХЧ использовался без дополнительной очистки. Синтез полианилина проводился при концентрации анилина $[Ca] = 0.13$ моль/л и бисульфата аммония $[Cr]=0.08$ моль/л в 0.1 и 0.05 М соляной кислоте или муравьиной кислоте при температуре 5°C по методике [13]. Были исследованы образцы с различным молекулярным весом (коэффициентом динамической вязкости η). Пленки полианилина получали методом вакуумного напыления, а также осаждением полианилина из раствора эмеральдиновой формы полимера в N-метилпирролидоне.

Напыление производилось в вакуумной установке ВУП-2К с начальным вакуумом $5 \cdot 10^{-5}$ мм рт.ст. сублимацией порошка полианилина из закрытой вольфрамовой лодочки с отверстиями, при температурах испарителя, не достигающих до точки разрушения молекул полианилина. Контроль температуры испарителя производился с помощью хромель-копелевой термопары, расположенной непосредственно на испарителе. Испарение производилось в разных температурных диапазонах, так как начало процесса сублимации (т.е. образования пленки) для полимеров с различными молекулярными весами оказалось различным. Первая фракция напылялась при температурах испарителя 160–240; 170–250; 170–290; 300–390°C с предварительным прогревом лодочки с порошком до 170°C при закрытой заслонке в течение 10 мин для очистки порошка. Вторая фракция напылялась в интервалах температур 240–310; 240–350; 250–340; 290–390°C, а третья – в интервалах 310–470; 335–470; 390–480°C. Осаждение пленок производилось на холодные подложки из стекла К8 (для оптической спектроскопии в УФ и видимом диапазонах) и KBr (для FTIR-спектроскопии).

Пленки сразу после напыления были прозрачными с коричнево-желтым оттенком. Толщины образующихся пленок измерялись с помощью профилометра Ambios XP-1. Микрофотографии пленок были получены с помощью электронного сканирующего микроскопа Vega-TS (разрешение 10–50 нм). Спектры FTIR регистрировались на спектрометре фирмы NexusThermoNicolet, а спектры в ближнем ИК, видимом и УФ диапазонах – на спектрофотометрах SPECORD-M40 и СФ-8. Показатель преломления пленок определялся методом интерференционной спектроскопии по спектрам отражения, полученным с помощью спектрофотометра СФ-8, на основе измеренных профилометром значений толщин пленок.

3. Обсуждение результатов

Отличительной особенностью полианилина в классе проводящих органических полимеров является его исключительная стабильность на воздухе. Аналогичной устойчивостью обладают пленки полианилина, полученные методом вакуумного напыления: FTIR-спектр (диапазон 4000–200 см⁻¹) пленки, полученной напылением при 170–240°C (рис.1а), идентичен FTIR-спектру образца, пролежавшего на воздухе более двух лет.

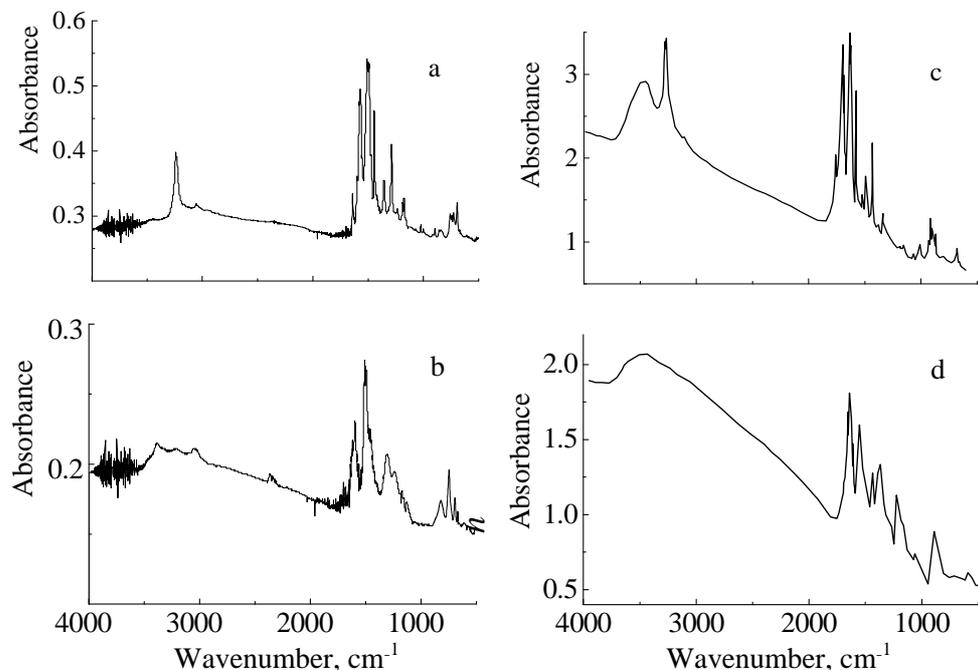


Рис.1. Спектры FTIR пленок полианилина ($\eta < 0.2$): а) напыленных при 170–240°C, б) при 310–470°C и спектры FTIR исходного полимера (таблетки с KBr): с) $\eta < 0.2$; д) $\eta > 0.2$.

Образование пленок полианилина методом вакуумного напыления происходит в определенном температурном диапазоне – 170–500°C. Данные по анализу FTIR-спектров полученных пленок указывают на то, что структура пленок в этом температурном интервале претерпевает существенные изменения. Причем структура образующихся пленок зависит как от температуры напыления, так и от молекулярного веса (коэффициента динамической вязкости η) исходного полимера. В образцах с разными η температурные интервалы образования пленок, т.е. минимальные температуры, необходимые для начала процесса сублимации, различны. Как видно из табл.1, с увеличением η уменьшаются количество сублимирующегося полимера и, соответственно, толщина образующихся пленок.

Табл.1. Толщины пленок полианилина в зависимости от начальной температуры напыления и коэффициента динамической вязкости η .

η	0,11	0,2–0,3	0,4	0,7–0,8
T , °C	170–250	170–290	170–300	170–320
d , мм	715	400	284	300

FTIR-спектры полученных пленок условно можно отнести к двум группам: первая группа – это FTIR-спектры пленок полианилина с $\eta < 0.2$, напыленных при $T \leq 250^\circ\text{C}$; вторая – FTIR-спектры пленок полианилина с $\eta > 0.2$, напыленных при $T > 250^\circ\text{C}$. FTIR-спектр пленки при температурах напыления $\leq 250^\circ\text{C}$ для образцов с $\eta < 0.2$ приведен на рис.1а. Этот спектр почти идентичен спектру исходного полимера с $\eta < 0.2$ (таблетка с KBr, рис.1с). Как видно, в отличие от FTIR-спектра исходного полимера с $\eta > 0.2$ (таблетка с KBr, рис.1д), наличие в FTIR-спектре (рис.1а) пика на 1638.4 см^{-1} , а также поглощения в области выше 3000 см^{-1} , согласно [14], указывает на существование незаряженной концевой NH_2 группы [15] в олигомерной структуре. Это свидетельствует о том, что пленки, полученные методом вакуумного напыления образцов с $\eta < 0.2$ при температурах $\leq 250^\circ\text{C}$, обладают олигомерной структурой. В пользу данного предположения указывают также микрофотографии пленок, полученные при различных температурах испарителя (рис.2) а также данные таблицы: в образцах полимера с различной динамической вязкостью при этих температурах в основном сублимируют низкомолекулярные фрагменты. Однородная морфология поверхности пленки (рис.2а) при температурах напыления $170\text{--}240^\circ\text{C}$ образцов с $\eta < 0.2$, очевидно, соответствует равномерному распределению сублимирующих низкомолекулярных фрагментов полимера. При более высоких тем-

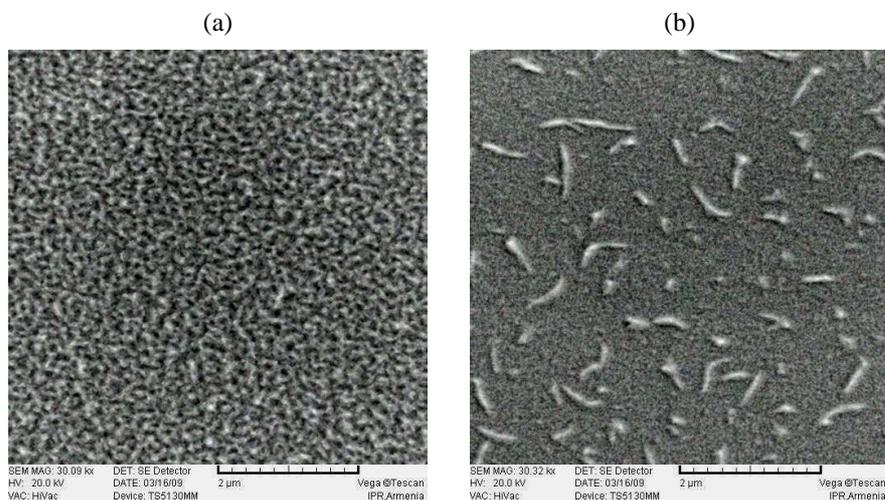


Рис.2. Микрофотографии пленок полианилина, полученных при температурах напыления $170\text{--}240^\circ\text{C}$ (а) и $310\text{--}470^\circ\text{C}$ (б).

пературах напыления (310–470°C) одновременно с процессом сублимации протекают вторичные реакции низкомолекулярных сублимирующих фрагментов, приводящие к появлению более сложных структурных образований, что отражается соответственно в изменении морфологии поверхности пленки (рис.2b). Полученные результаты для образцов с $\eta < 0.2$ подтверждаются также данными, полученными при исследовании пленок полианилина в более “мягких” условиях вакуумного напыления – при вакууме порядка 10^{-2} мм рт.ст. и температуре 150°C [16].

FTIR-спектры пленок, полученных при вакуумном напылении образцов с $\eta > 0.2$ при более высоких температурах напыления, имеют много общего, а в некоторых случаях почти идентичны. Наиболее характерный из этих спектров для пленки, напыленной при 350–480°C, приведен на рис.1b. Во всех спектрах наблюдаются интенсивные пики при 1597 см^{-1} и 1507 см^{-1} , характеризующие, соответственно, хиноидные и бензоидные структуры, которые свидетельствуют о том, что ароматическая структура полианилина в пленках, полученных методом вакуумного напыления, в основном, сохраняется. Поглощение при 1570 см^{-1} обусловлено деформационными колебаниями хиноидной структуры [17,18], а пик на 1507 см^{-1} соответствует колебаниям бензоидного кольца. Соотношение интенсивностей этих пиков может характеризовать окислительное состояние полимера [19]. В то же время, отсутствие поглощения в области 1355 см^{-1} и уменьшение интенсивностей хиноидного пика и пика на 1638.4 см^{-1} , а также поглощения в области выше 3000 см^{-1} , согласно [20], свидетельствуют о сшивке полимера за счет раскрытия связи N–H, приводящей к образованию более сложных гетероароматических структур; поэтому FTIR-спектры пленок, полученных при высоких температурах, имеют много общего с FTIR-спектром поли-N-винилкарбазола [21] и феназина. FTIR-спектр пленки полианилина, полученной осаждением из раствора, близок к FTIR-спектрам пленок, полученных при вакуумном напылении образцов полианилина с $\eta > 0.2$ при высоких (300°C) температурах, т.е. в этих спектрах олигомерная компонента (наличие поглощения в области выше 3000 см^{-1} и пика на 1638.4 см^{-1}) не проявляется.

Исследование оптических спектров пленок полианилина показало, что они имеют высокое пропускание в видимой области спектра (рис.3) и относительно высокий для органического соединения показатель преломления. На рис.4 представлены зависимости показателей преломления для двух пленок полианилина, напыленных при температурах 170–240°C и 310–470°C, от длины волны. Относительно высокое для органических пленок значение показателя преломления ($n \approx 2$ в видимой области спектра) и их прозрачность в видимой и ближней ИК областях спектра указывают на возможность их использования в тонкопленочной оптике для изготовления различных многослойных интерференционных покрытий (зеркал, фильтров Фабри–Перо и др.) и в качестве реактива с высоким показателем преломления в паре с каким-либо другим полимером с низким показателем преломления. Их можно использовать также для просветления элементов в ИК-оптике; например, он идеально подходит для про-

светления кремния, так как значение его показателя преломления почти точно удовлетворяет условию идеального просветления $n = \sqrt{n_{Si}}$. Пленки полианилина более пластичны, чем неорганические пленки, и поэтому более удобны при нанесении на очень тонкие или гибкие подложки. Они совершенно не изменяют своих оптических свойств на воздухе – это показали повторные спектральные измерения в видимой и инфракрасной областях спектра, проведенные на тех же пленках через 2 года после их нанесения. А тот факт, что, как видно из рис.4, коэффициент преломления пленок полианилина практически не зависит от температуры напыления, делает их удобными для использования в тонкопленочной оптике.

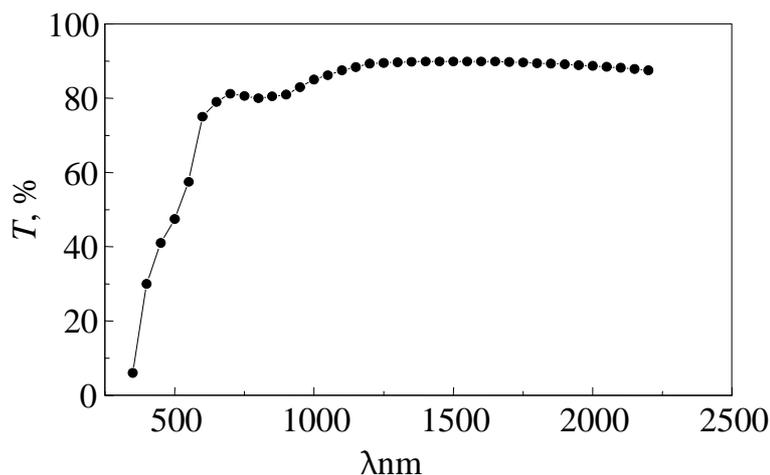


Рис.3. Оптический спектр пропускания пленки полианилина.

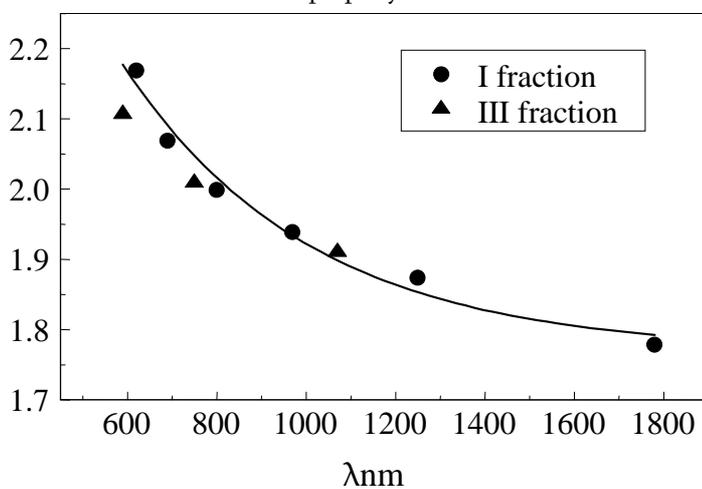


Рис.4. Зависимость коэффициента преломления от длины волны для двух фракций пленок полианилина: I – фракция с температурой напыления 170–240°C и III – фракция с температурой напыления 310–470°C.

4. Заключение

Таким образом, структура пленок, полученных методом вакуумного напыления полианилина, существенно зависит как от температуры напыления, так и от молекулярного веса исходного полимера. При низких температурах напыления ($\leq 250^\circ\text{C}$) образцов с низким молекулярным весом образуется однородная олигомерная пленка. С увеличением температуры напыления имеют место вторичные реакции олигомерных фрагментов, которые, очевидно, приводят к образованию сшитых структур и гетероароматических фрагментов в основной цепи полимера. Для дальнейшего выяснения структуры пленок, образующихся при более высоких температурах напыления, необходимы дополнительные исследования с привлечением других методов структурных исследований.

Пленки полианилина, полученные методом вакуумного напыления могут быть успешно использованы в тонкопленочной оптике для просветления оптических элементов в видимой и ближней ИК областях спектра, а также при напылении многослойных интерференционных покрытий.

Авторы выражают благодарность профессору А.А. Матнишяну за любезно предоставленные образцы полимера, а также Т.С. Куртияну за помощь при проведении измерений FTIR-спектров.

ЛИТЕРАТУРА

1. **B.Wessling, I.Skotheim.** Handbook of Conducting Polymers. New York, 1998.
2. **Y. Saxena, B.D.Malhotra.** Current Applied Physics, **3**, 293 (2003).
3. **E.M.Genies, A.Boyle, M.Lapkowski, C.Tsintavis.** Synth. Met., **78**, 139 (1990).
4. **G.Gustafsson, Y.Cao, G.M.Trescy, et al.** Nature, **357**, 477 (1992).
5. **W.S.Huang, B.D.Humphrey, A.G.MacDiarmid** J. Chem. Soc. Faraday Trans. I, **82**, 2385 (1986).
6. **Y.Gao, G.M.Treacy, P.Smith, A.J.Heeger.** Appl. Phys. Lett., **60**, 2711 (1992).
7. **E.M.Genies, M.Lapkowski.** Synth. Met., **21**, 117 (1987).
8. **A.Angelopoulos, G.E.Asturias, S.P.Ermer, A.Ray, E.M.Scherr, A.G.MacDiarmid, M.Akhtar, Z.Kiss, A.J.Epstein.** Mol. Cryst. Liq. Cryst., **160**, 151 (1988).
9. **K.Uvdal, M.Logdlund, P.Dannetun, et al.** Synth. Met., **29**, E451 (1989).
10. **A.A.Nekrasov, V.F.Ivanov, O.L.Gribkova, A.V.Vannikov.** Synth. Met., **65**, 71 (1994).
11. **V.F.Ivanov, O.L.Gribkova, A.A.Nekrasov, A.V.Vannikov.** J. Electroanalytical Chem., **372**, 57 (1994).
12. **V.F.Ivanov, A.A.Nekrasov, O.L.Gribkova, A.A.Vannikov.** Electrochimica Acta, **41**, 1811 (1996).
13. **A.A.Matnishyan, T.L.Akhnazaryan.** Polymer Science, Ser. A, **46**, 1320 (2004).
14. **G.A.Zaharias, H.H.Shi, S.F.Bent.** Thin Solid Films, **501**, 341 (2006).
15. **Y.Gao, S.Li, Z.Xue, D.Guo.** Synth. Met., **16**, 305 (1986).
16. **H.Li, H.Qiu, K.Fang, J.Li, Ch.Fang.** Synth. Met., **156**, 1097 (2006).
17. **J.S.Tang, X.B.Jin, B.C.Wang, F.S.Wang.** Synth. Met., **24**, 231 (1988).
18. **S.C.K.Misra, M.K.Ram, S.S.Pandey, B.D.Malhotra, S.Chandra.** Appl. Phys. Lett., **61**, 1219 (1992).
19. **G.E.Asturias, A.G.MacDiarmid, R.P.Mccall, A.J.Epstein.** Synth. Met., **29**, E157 (1989).

20. **А.А.Матнишян, А.О.Вардanian, Т.Л.Ахназарян и др.** Химический журнал Армении, **61**, 119 (2008).
21. **R.C.Penwell, M.M.Prest.** Polymer, **19**, 537 (1978).

ՎԱԿՈՒՈՒՄԱՅԻՆ ՆՍՏԵՑՄԱՆ ՄԵԹՈԴՈՎ ՍՏԱՅՎԱԾ
ՊՈԼԻԱՆԻԼԻՆԱՅԻՆ ԹԱՂԱՆԹՆԵՐԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Հ.Ո. ԱԲԱԳՅԱՆ, Ս.Ի. ՊԵՏՐՈՍՅԱՆ

Ֆրակցիոն վակուումային ջերմային փոշեցրման մեթոդով ստացված պոլիանիլինի թաղանթները ուսումնասիրված են FTIR և օպտիկական սպեկտրաչափման, ինչպես նաև էլեկտրոնային մանրադիտակային մեթոդներով: Ստացված թաղանթների կառուցվածքը էապես կախված է փոշեցրման ջերմաստիճանից և նախնական պոլիմերի մոլեկուլյար քաշից: Ցածր մոլեկուլային քաշ ունեցող պոլիմերի $\leq 250^\circ\text{C}$ ջերմաստիճաններում փոշեցրման ժամանակ գոյանում է համասեռ օլիգոմերային թաղանթ: Ավելի բարձր ջերմաստիճաններում ($> 300^\circ\text{C}$) փոշեցրման պայմաններում գոյանում են կցակարեր, որոնք բերում են ավելի բարդ կառուցվածքների առաջացման, ինչը ազդում է նաև տարբեր ջերմաստիճաններում նստեցված թաղանթների մորֆոլոգիայի վրա: Թաղանթները տեսանելի և մոտ ինֆրակարմիր տիրույթում ունեն բարձր թափանցիկություն և պոլիմերներին ոչ բնորոշ բարձր բեկման ցուցիչ:

INVESTIGATION OF POLYANILINE FILMS
PRODUCED BY VACUUM DEPOSITION METHOD

G.V. ABAGHYAN, S.I. PETROSYAN

Polyaniline films prepared by fractionating vacuum thermal deposition have been studied by FTIR, optical spectroscopy and scanning electron microscopy methods. The structure of produced films depends on both the temperature of deposition and molecular weight of initial polymer. At the low deposition temperature ($\leq 250^\circ\text{C}$) of polymer with low molecular weight the uniform oligomeric films were produced. In the case of the high deposition temperature ($>300^\circ\text{C}$), sewing of oligomeric fragments and formation of more complex structural forms take place which acts on the morphology of films deposited at different temperatures. Films have a high transparency and a rather high refractive index in the visible and near IR regions of the spectrum.