

УДК 541.64

ИССЛЕДОВАНИЕ ПЛЕНОК ПОЛИДИФЕНИЛАМИНА, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ВАКУУМНОГО НАПЫЛЕНИЯ

Г.В. АБАГЯН¹, С.И. ПЕТРОСЯН¹, Т.С. КУРТИКЯН²

¹Институт физических исследований НАН Армении, Аштарак

²Центр исследования строения молекул НАН Армении, Ереван

(Поступила в редакцию 10 апреля 2012 г.)

Методами FTIR и оптической спектроскопии, а также с помощью электронного сканирующего микроскопа исследованы пленки полидифениламина, полученные методом фракционного термического вакуумного напыления. Структура полученных пленок полидифениламина существенно зависит от температуры напыления. При температурах напыления $\leq 300^\circ\text{C}$ образуется однородная олигомерная пленка. При более высоких температурах напыления ($> 500^\circ\text{C}$) происходят сшивки олигомерных фрагментов, приводящие к появлению более сложных структурных образований. Это отражается на морфологии пленок, напыленных при разных температурах. Пленки обладают высокой прозрачностью в видимой и ближней ИК областях. Измерена также проводимость полученных пленок.

1. Введение

Проводящие полимеры являются одной из привлекательных, успешно прогрессирующих областей научных исследований. В качестве дешевого полупроводникового материала они находят широкое применение в электротехнике, электронике, оптике и других областях [1,2]. В ряду органических проводящих полимеров полианилин и его производные являются наиболее востребованными и перспективными материалами. С целью создания новых и улучшения физико-химических характеристик проводящих полимеров были предприняты усилия для получения модифицированных производных полианилина, путем включения заместителей в полимерную цепь [3]. Одним из таких полимеров является полидифениламин (поли(4-аминодифенил)) ПДФА, который обладает промежуточной структурой между полианилином и поли(*n*-фениленом). Проблемой для более широкого использования этого полимера являются невысокие механические свойства и нерастворимость в большинстве общеизвестных органических растворителей. Последнее ограничивает также возможность получения пленок.

С точки зрения технологичности, более широко используются полимерные пленки [4,5], однако в литературе число работ, посвященных исследованию пленок ПДФА, весьма ограничено: в основном, исследованы пленки, получен-

ные методом электрохимического синтеза полимера [6]. С целью частично восполнить этот пробел, мы исследовали пленки ПДФА, полученные методом вакуумного напыления, из синтезированного нами полимера с улучшенной растворимостью. В литературе описаны различные методы получения пленок [7,8], одним из которых является метод вакуумного напыления, впервые для полимеров осуществленный в работах [9,10]. Дальнейшее усовершенствование этот метод получил в работах [11,12]. Ранее нами [13] методом вакуумного напыления были получены и исследованы пленки полианилина. Было показано, что структура и свойства полученных пленок существенно зависят от режима напыления, молекулярной массы полимера и, в частности, от температуры испаряемого вещества.

В данной работе исследованы пленки полидифениламина, полученные из его эмеральдиновой соли (допант H_2SO_4) методом фракционного вакуумного напыления, с целью получения дополнительных данных относительно структуры и механизма образования пленок. Наряду с данными оптической спектроскопии (в УФ, видимой и ближней ИК областях спектра), исследованы FTIR спектры, а также микроструктура пленок. Эти данные сравниваются с соответствующими данными, полученными для пленок полианилина, а также с характеристиками синтезированного исходного полимера.

2. Методика эксперимента

Исходные образцы полидифениламина были получены методом окислительной полимеризации двумя способами. В одном случае – в смеси серная кислота (H_2SO_4)–этанол, в другом – фосфорная кислота (H_3PO_4)–этанол. Перед синтезом дифениламин марки ХЧ перегонялся под вакуумом, бисульфат аммония марки ХЧ использовался без дополнительной очистки. Синтез полидифениламина проводился при концентрации дифениламина $[Ca] = 0.2$ моль/л и бисульфата аммония $[Cr] = 0.1$ моль/л в растворах H_2SO_4 или H_3PO_4 согласно методике, приведенной в [14-16]. В случае синтеза в H_2SO_4 получался полимер с коэффициентом динамической вязкости $\eta = 0.17$, что соответствует молекулярной массе (ММ) полимера $\sim 5-6 \times 10^3$ г/моль, в случае синтеза в H_3PO_4 – $\eta = 0.24$ и, соответственно, ММ полимера составляла $\sim 12-15 \times 10^3$ г/моль.

Пленки полидифениламина получали методом вакуумного напыления. Напыление производилось в вакуумной установке ВУП-2К с начальным вакуумом 5×10^{-5} мм рт.ст. сублимацией порошка полидифениламина из закрытой вольфрамовой лодочки с отверстиями, при температурах испарителя, не доходящих до точки разрушения молекул полидифениламина. Контроль температуры испарителя проводился с помощью хромель-копелевой термопары, расположенной непосредственно на испарителе. Испарение проводилось в разных температурных диапазонах. Первая фракция напылялась при температурах испарителя $200-300^\circ C$ с предварительным прогревом лодочки с порошком до $170^\circ C$ при закрытой заслонке в течение 10 мин для очистки порошка. Вторая фракция напылялась в интервале температур $300-400^\circ C$, третья – в интервале

400–530°C, четвертая – в интервале 530–580°C. Осаждение пленок производилось на холодные подложки из стекла К8, сапфира (для оптической спектроскопии в УФ и видимом диапазонах) и KBr (для FTIR-спектроскопии).

Пленки сразу после напыления были прозрачными с матовым оттенком. Толщины образующихся пленок измерялись с помощью профилометра Ambios XP-1. Микрофотографии пленок были получены с помощью электронного сканирующего микроскопа Vega-TS. Спектры FTIR регистрировались при помощи спектрометра фирмы Nexus<ThermoNicolet>, а спектры в ближнем ИК, видимом и УФ диапазонах – на спектрофотометрах SPECORD-M40 и СФ-8. Электропроводность синтезированных полимеров (таблетки) и полученных пленок определялась четырехконтактным методом.

3. Обсуждение результатов

Отличительной особенностью ПДФА в классе проводящих органических полимеров, также как и полианилина [13], является их исключительная стабильность на воздухе. Аналогичной устойчивостью обладают их пленки, полученные методом вакуумного напыления: FTIR-спектр (диапазон 4000–200 см⁻¹) пленок ПДФА, полученных напылением при 200–300°C, идентичен FTIR-спектру образца, пролежавшего на воздухе более двух лет. Образование пленок ПДФА методом вакуумного напыления происходит в определенном температурном диапазоне – 200–600°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 исходного полимера.

На рис.1 приведен FTIR-спектр исходного образца, синтезированного методом окислительной полимеризации с H₂SO₄, и спектры FTIR пленок, полученных при различных температурных режимах напыления: в частности, при 200–300°C (1-ая фракция, рис.1a) и при температуре 530–580°C (4-ая фракция, рис.1b). Спектры FTIR образцов, синтезированных в H₂SO₄ и H₃PO₄, почти идентичны, за исключением интенсивностей пиков 748 и 694 см⁻¹, характеризующих концевые фенильные группы [15,16]. В образце ПДФА, синтезированного в H₃PO₄ (спектр FTIR не приведен), обладающего большей молекулярной массой, по сравнению с ПДФА, синтезированным с H₂SO₄, интенсивность этих пиков очень мала. FTIR-спектры полученных пленок во многом совпадают со спектром FTIR олигомерной компоненты полимера, синтезированного в H₂SO₄ [15]. В отличие от FTIR-спектра исходного образца (рис.1d), линии в спектрах пленок разрешены лучше (рис.1a,b), очевидно, за счет отсутствия в спектре линий, соответствующих допанту, и окислительной компоненты полимера. Действительно, по данным [15], содержание хиноидиминных звеньев в структуре полимера не более 5%. Вместо широкой полосы в области 3400 см⁻¹ в спектре исходного полимера (рис.1d), соответствующей, очевидно, наложению различных валентных колебаний, таких как фениленаминовые N–H (3392 см⁻¹), хиноимин-

ные (3174 см^{-1}), антисимметричные (3520 см^{-1}) и симметричные (3430 см^{-1}) валентные N–H колебания концевых групп, во FTIR спектре пленок, полученных данным методом напыления при $200\text{--}300^\circ\text{C}$, четко проявляется интенсивная полоса 3388 см^{-1} , соответствующая валентным колебаниям N–H связей (рис.1a). Слабая полоса (1318 см^{-1}) в исходном спектре (рис.1d), соответствующая скелетным колебаниям C–N фенилениминовых структур, в спектре пленки (рис.1a) сильно возрастает (1319 см^{-1}). В спектре FTIR пленки, по сравнению со спектром исходного полимера, также наблюдается сильное увеличение интенсивностей пиков 747 и 694 см^{-1} , обусловленных концевыми фенильными группами. Полоса средней интенсивности 1363 см^{-1} в спектре исходного полимера, соответствующая ароматическим C=C валентным колебаниям, в спектре FTIR пленок отсутствует. FTIR-спектры образцов пленок, полученных при температурах напыления до 500°C (1-ая, 2-ая и 3-я фракции), почти идентичны, за исключением относительных интенсивностей отдельных линий. Во всех трех пленках, полученных напылением при $200\text{--}300^\circ\text{C}$ (1-ая фракция), $300\text{--}400^\circ\text{C}$ (2-ая фракция) и $400\text{--}530^\circ\text{C}$ (3-я фракция), наблюдаются узкие, интенсивные пики поглощения в области 3388 , 1595 , 1504 , 1319 , 747 и 694 см^{-1} , а также слабый триплет в области 3000 см^{-1} , соответствующий валентным C–H колебаниям предельных углеводородов. Две интенсивные полосы при 1595 и 1504 см^{-1} , характерные для C–C валентных колебаний в 44'-замещенных хиноидных и бензоидных кольцах, свидетельствуют о том, что ароматическая структура ПДФА в пленках, полученных методом вакуумного напыления, в основном сохраняется. FTIR-спектры пленок, полученных при температурах вакуумного напыления выше 500°C , трансформируются (рис.1b), что приводит к существенному уменьшению интенсивностей пиков 3388 , 1318 , 747 и 694 см^{-1} . Аналогичный процесс, при нагревании олигомерных образцов, наблюдался также в [6]. Существенное изменение интенсивностей полос поглощения 3388 , 1316 см^{-1} , а также полос при 747 и 694 см^{-1} (рис.1b), свидетельствует о том, что при температурах вакуумного напыления выше 500°C протекают процессы сшивки олигомерных структур, путем раскрытия N–H и C–H связей, которые приводят к образованию более сложных гетероатомных структур. В пользу данного предположения указывают также микрофотографии пленок, полученных при различных температурах испарителя (рис.2).

Однородная морфология поверхности пленки (рис.2a) при температурах напыления $200\text{--}300^\circ\text{C}$, очевидно, соответствует равномерному распределению сублимирующих низкомолекулярных фрагментов полимера. При более высоких температурах напыления ($400\text{--}530^\circ\text{C}$) 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). Аналогичный процесс протекания вторичных реакций олигомерных фрагментов при высоких температурах напыления пленок методом вакуумного напыления, согласно [13], наблюдался также при получении пленок полианили-

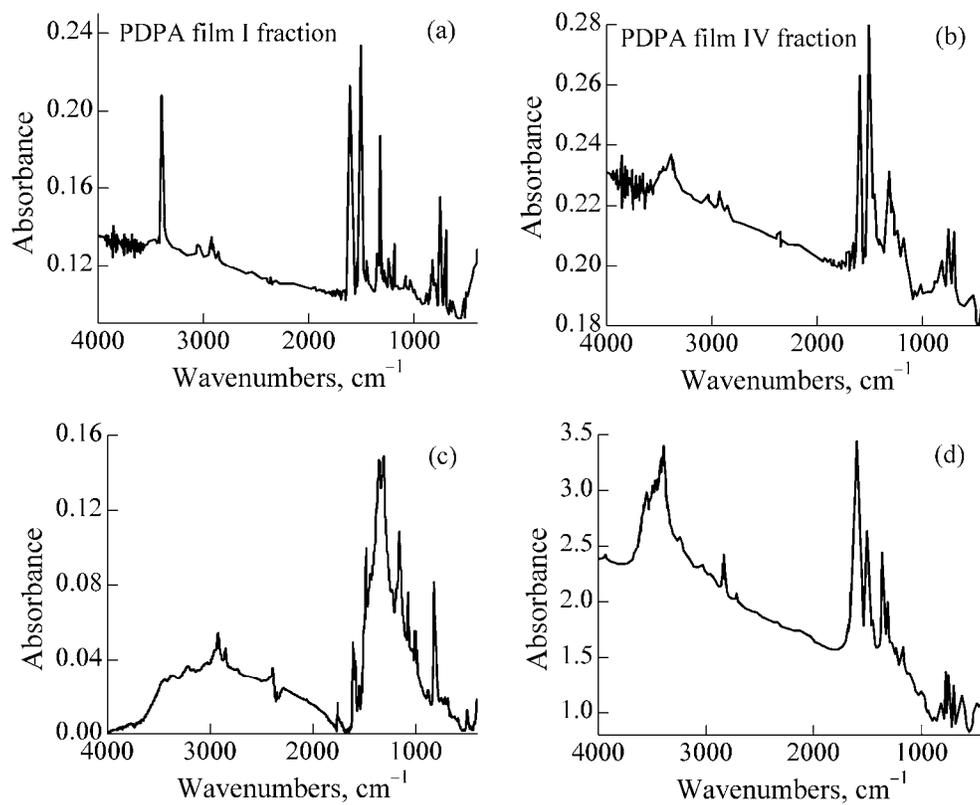


Рис.1. Спектры FTIR пленок полидифениламина: а) напыленных при 200–300°C, толщина $d = 205$ нм; б) при 530–580°C, толщина $d = 240$ нм; в) допирована HNO_3 (напыленная при 200–300°C), $d = 205$ нм; д) спектр FTIR исходного полимера (таблетка с KBr).

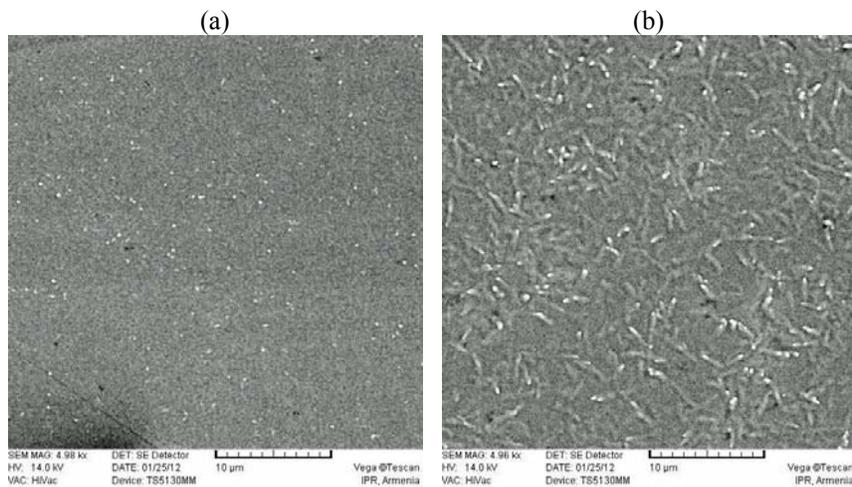


Рис.2. Микрофотографии пленок полидифениламина, полученных при температурах напыления 200–300°C (а) и 400–530°C (б).

на, однако этот процесс в случае полианилина начинается при более низких температурах напыления, уже после 300°C. Относительно высокая термическая стабильность ПДФА, согласно [17], объясняется наличием в структуре ПДФА двух сочлененных фенильных колец.

Электропроводность σ исходных полимеров, синтезированных с H_3PO_4 и с H_2SO_4 , равнялась 1.3×10^{-3} и 1.1×10^{-6} См см⁻¹, соответственно, которая, очевидно, определяется степенью допирования полимера (в образцах с H_2SO_4 она составляла не более 8–10%). Пленки, полученные методом вакуумного напыления, независимо от температуры напыления были бесцветными, с электропроводностью не более 10^{-9} См см⁻¹. Толщины пленок ПДФА, измеренные с помощью профилометра Ambios XP-1, были равны 205, 700, 535 и 240 нм для 1-ой, 2-ой, 3-ей и 4-ой фракций, соответственно.

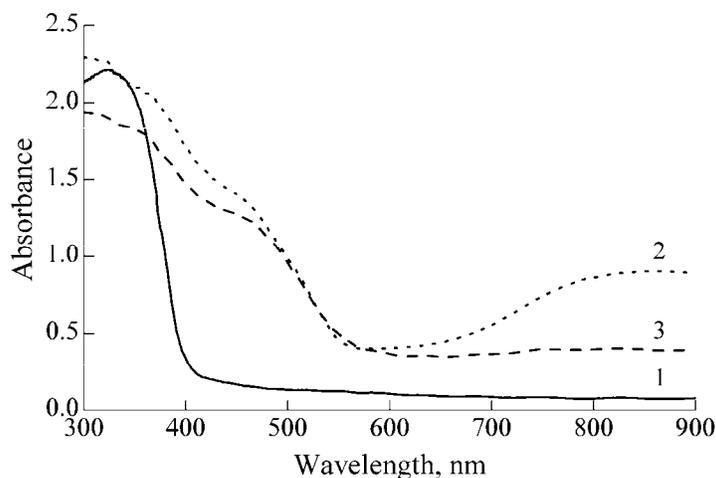


Рис.3. Оптические спектры поглощения пленок полидифениламина: 1) исходная, не допированная; 2) допированная, частично окисленная, $\sigma = 10^{-2}$ См см⁻¹; 3) полностью окисленная, $\sigma < 10^{-9}$ См см⁻¹ (пернигранилиновая). Толщина пленок $d = 535$ нм.

Исследование оптических спектров исходных пленок ПДФА, полученных при различных температурах напыления, показало, что все они обладают высоким пропусканием в видимой области и поглощением на 320 нм (рис.3а). Предложенный нами метод допирования в парах кислот позволяет визуально наблюдать за протеканием процесса допирования. Допирование исходных пленок в парах различных кислот (H_2SO_4 , HCl , HNO_3), независимо от типа допанта, протекает в результате двухступенчатого процесса окисления. В процессе первой окислительной стадии бесцветная пленка становится зеленой (на начальной стадии допирования) с поглощением на 320, 480 и широкой полосой около 850 нм (рис.3, кривая 2) и, соответственно, наблюдается увеличение проводимости до $\sigma = 10^{-2}$ См см⁻¹. На второй стадии окислительного процесса (при последующем хранении допированной пленки на воздухе в течение нескольких ча-

сов) зеленая окраска переходит в устойчивый темно-коричневый цвет с поглощением на 320 и 480 нм (рис.3, кривая 3), характерный для допированных полианилиновых пленок, полученных нами ранее [13]. Причем электропроводность пленки с устойчивым цветом становится близкой к проводимости исходной пленки. Изменение окраски от зеленой (в начальной стадии допирования) до устойчивого темно-коричневого цвета, очевидно, объясняется переходом олигомера из начального (зеленый), частично окисленного состояния (с $\sigma = 10^{-2}$ См см⁻¹), в полностью окисленное пернигранилиновое (темно-коричневое) состояние, которое наблюдали также в [16]. В спектре FTIR пленки, полученной напылением при 200–300°C и затем допированной HNO₃ (рис.1с), в отличие от исходной (рис.1а), наблюдается появление дополнительных линий в области 1410–1340 и 860–800 см⁻¹, обусловленных наличием допанта (HNO₃), что усложняет спектр и делает его трудно поддающимся однозначной расшифровке. Однако, отсутствие в спектре (рис.1с) интенсивного пика на 3388 см⁻¹ (N–H валентные колебания) и появление поглощения на 1363 см⁻¹ (C=C ароматические валентные колебания), отсутствующего в исходном спектре (рис.1а), а также значительное уменьшение интенсивности поглощения, соответствующее валентным колебаниям бензоидного кольца (1504 см⁻¹), свидетельствуют об образовании хиноидииминных звеньев и, соответственно, пернигранилиновой структуры полимера. При восстановлении (выдержка пленки в парах NH₄OH) пленка становится бесцветной, с проводимостью, равной проводимости исходной пленки, причем процесс этот обратим.

4. Заключение

Таким образом, структура пленок полидифениламина, полученных методом вакуумного напыления, существенно зависит от температуры напыления, а также от ММ полимера. При низких температурах напыления ($\leq 300^\circ\text{C}$) 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. В отличие от пленок полианилина, вторичные реакции олигомерных фрагментов в пленках ПДФА инициируются при более высоких температурах ($> 500^\circ\text{C}$). Подобная термоустойчивость пленок ПДФА обусловлена, очевидно, присутствием в полимерном звене двух сочлененных ароматических колец, придающих большую устойчивость полимерной цепи, что делает его перспективным при создании термостойких композиционных материалов. Образующиеся пленки, независимо от температуры напыления, прозрачны, бесцветны со слегка матовым оттенком. Процесс окисления исходных пленок в парах различных кислот (H₂SO₄, HCl, HNO₃) протекает по двухступенчатому циклу, который на первой окислительной стадии приводит к появлению зеленой окраски, переходящей на второй стадии в устойчивый темно-коричневый цвет.

Наблюдаемая обратимая окислительно-восстановительная способность

пленок ПДФА может найти также применение в практических целях: в частности, при определении рН в оптических сенсорах, так как главной компонентой в оптических сенсорах являются рН-чувствительные полимерные пленки, в физиологических рН измерениях, при мониторинге морской воды, в индустриальных целях при химических измерениях с оптическими волокнами для контролирования процесса [18] и многих других.

Авторы выражают благодарность профессору А.А. Матнишяну за любезно предоставленные образцы полимеров и Г.Р. Бадалян за предоставление микрофотографий пленок.

ЛИТЕРАТУРА

1. **B.Wessling**. Handbook of Conducting Polymers. **T.A.Skotheim, R.L.Elsenbaumer, J.R.Reynolds**, eds. New York, Dekker, 1998.
2. **Y.Saxena, B.D.Malhotra**. *Curr. Appl. Phys.*, **3**, 293 (2003).
3. **J.Guay, M.Leclerc, L.H.Dao**. *J. Electroanal. Chem.*, **31**, 251 (1988).
4. **E.M.Genies, A.Boyle, M.Lapkowski, C.Tsintavis**. *Synth. Met.*, **78**, 139 (1990).
5. **G.Gustafsson, Y.Cao, G.M.Treacy, et al**. *Nature*, **357**, 477 (1992).
6. **H.de Santana, M.L.A.Temperini**. *J. Braz. Chem. Soc.*, **7**, 485 (1996).
7. **W.S.Huang, B.D.Humphrey, A.G.MacDiamid**. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, **82**, 2385 (1986).
8. **Y.Gao, G.M.Treacy, P.Smith, A.J.Heeger**. *Appl. Phys. Lett.*, **60**, 2711 (1992).
9. **A.Angelopolulos, G.E.Asturias, et al**. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **160**, 151(1988).
10. **K.Uvdal, M.Logdlung, P.Dannetun, et al**. *Synth. Met.*, **29**, E451 (1989).
11. **A.A.Nekrasov, V.F.Ivanov, O.L.Gribkova, A.V.Vannikov**. *Synth. Met.*, **65**, 71 (1994).
12. **V.F.Ivanov, A.A.Nekrasov, et al**. *Electrochimica Acta*, **41**, 1811 (1996).
13. **Г.В.Абагян, С.И.Петросян**. *Изв. НАН Армении, Физика*, **44**, 298 (2009).
14. **А.А.Матнишян, Т.Л.Ахназарян**, *ВМС, сер. А и Б*, **49**, 1121 (2007).
15. **V.Chabukswar, A.Athawale**. *Chem. and Chem. Technology*, **2**, 257(2008).
16. **А.В.Орлов, С.Ж.Озкан, и др.** *ВМС, сер. А*, **48**, 1 (2006).
17. **С.Ж.Озкан, Г.П.Карпачева, и др.** *ВМС, сер. Б*, **49**, 365 (2007).
18. **Yu-Ting Tsai, Ten-Chin Wen, A Gopalan**. *Sensor Actuator B*, **96**, 646 (2003).

INVESTIGATION OF POLYDIPHENYLAMINE FILMS PREPARED BY VACUUM DEPOSITION METHOD

G.V. ABAGHYAN, S.I. PETROSYAN, T.S. KURTIKYAN

Polydiphenylamine 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 deposition temperature and molecular weight of initial polymer. At low deposition temperatures ($\leq 300^\circ\text{C}$) the uniform oligomeric films were produced. In the case of high deposition temperatures, 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 in the visible and near IR region of the spectrum. The conductivity of prepared films was measured as well.