

СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕР-ПОЛИМЕРНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ

© 2013 г. М.А. ЯРМОЛЕНКО, П.А. ЛУЧНИКОВ*, А.В. РОГАЧЕВ,
ЛЮ ЧЖУБО, Т.П. ГАМИЛОВА**

Гомельский государственный университет им. Ф. Скорины, Беларусь,

*НОЦ «Технологический центр» МГТУ МИРЭА, г. Москва,

**Московский институт электроники и математики НИУ ВШЭ

e-mail: simmak79@mail.ru

Введение

Эффективным способом модифицирования основной молекулярной цепи полимеров является метод молекулярного легирования [1] или формирования наноконпозиционной структуры путем введения в полисопряженные полимеры нанодобавок [2]. При этом необходимо обеспечение структурного упорядочения проводящей полимерной фазы. Модифицированные таким образом полимерные материалы обладают высокой изменяемостью электропроводности в широком интервале значений величины и имеют улучшенные механические характеристики [3].

Поскольку сорбционная способность полимерных пленочных покрытий определяется молекулярной и надмолекулярной структурой, то технологические режимы их формирования являются определяющими для получения их заданных свойств.

В этой связи весьма перспективным является метод нанесения покрытий из активной газовой фазы, при котором создается генерация молекулярного потока паров электронно-лучевым диспергированием (ЭЛД) исходных материалов [4–6]. Метод позволяет осаждать вакуумные полимерные пленки сложного состава и заданной конструкции при создании тонкопленочных полимерных систем с регулируемой молекулярной структурой.

В настоящей работе исследованы процессы структурообразования полимерных слоев и композитов на основе полимерной матрицы – полианилина. Определена сорбционная активность к аммиаку полимерных наноконпозиционных пленок, сформированных из летучих продуктов ЭЛД полианилина, политетрафторэтилена и полиуретана при конденсации на поверхности подложки кремния.

Образцы и методика эксперимента

Полимерные покрытия формировали на подложке полированного монокристалла кремния осаждением молекулярного потока паров исходного полимера при давлении в вакуумной камере $\sim 4 \cdot 10^{-3}$ Па, генерируемого при ЭЛД исходных порошков органических и неорганических соединений согласно методике работ [4–6]. При ЭЛД использовалась электронная пушка с потоком ускоренных электронов энергией 800...1600 эВ и плотностью тока 0,01...0,03 А/см².

В качестве исходных органических высокомолекулярных материалов мишени использовались порошки полианилина (основание эмеральдина; ПАНИ, $M_w = 5000$), полиуретана (ПУ) и политетрафторэтилена (ПТФЭ).

Подложками служили полированные пластины монокристалла кремния и подложки кремния с подслоем политетрафторэтилена (ПТФЭ) с эффективной толщиной 100 нм, который наносили в вакууме при ЭЛД исходного ПТФЭ.

Электропроводность получаемых покрытий исследовали на прецизионном анализаторе HP4156B (Hewlett-Packard, США) по стандартной двухзондовой методике.

Результаты исследований и их обсуждение

Сорбционные свойства композиционных покрытий на аммиак. Проведена оценка эффективности использования полученных композиционных покрытий на основе ПАНИ в качестве активных элементов сенсоров сорбционного типа. В качестве анализируемого газа выбран аммиак.

Известно [7], что аммиак может быть физически адсорбирован на поверхности как NH_3 с образованием координационной связи с льюисовскими кислотными центрами и в форме NH_4^+ при адсорбции на бренстедовских кислотных центрах. Оксидные фрагменты макромолекул ПАНИ способны выступать в качестве льюисовских кислотных центров (акцепторов электронов). Низкая сорбционная активность на аммиак, вакуумных покрытий ПАНИ, осажденных при ЭЛД, подтверждает результаты спектроскопических исследований о незначительном содержании в молекулярной структуре полимера ПАНИ оксидных фрагментов макромолекул.

Проведены исследования композиционных полимер-полимерных пленочных покрытий, полученных осаждением на подложку при диспергировании в тигле смеси порошков исходных компонентов ПАНИ+ПУ в пропорциях 1:1 и 3:1 методом ЭЛД. Сорбционную активность покрытий оценивали по изменению массы покрытия, находившегося в среде аммиака. Покрытия ПАНИ+ПУ наносились на подложки кремния, обработанного пучком ионов аргона, а также на подложки кремния с подслоем вакуумного покрытия ПТФЭ с эффективной толщиной ~ 100 нм. Результаты определения сорбционной активности композиционных покрытий на основе ПАНИ+ПУ представлены в таблице 1.

Таблица 2

Сорбционные свойства покрытий на основе ПАНИ на аммиак

Состав полимерного покрытия	Изменение массы покрытия, о.е.	
	Максимальное	Установившееся
ПТФЭ	8	7
ПУ	11	9
ПАНИ+ПТФЭ (1:1)	14	14
ПАНИ	20	14
ПАНИ+ПУ(3:1)	35	33
ПАНИ+ПУ(3:1), подслой ПТФЭ	30	38
ПАНИ+ПУ(1:1)	50	34
ПАНИ+ПУ(1:1), подслой ПТФЭ	68	45

Данные таблицы 1 показывают, что наиболее высокой чувствительностью обладают композиционные покрытия ПАНИ-ПУ с исходным массовым соотношением 1:1 порошковых компонентов в тигле, нанесенные по подслою фторполимера ПТФЭ. Это показывает, что в процессе формирования композиционного покрытия между молекулярными фрагментами полимерной матрицей ПУ и ПАНИ протекают реакции химического взаимодействия. Следствием такого взаимодействия в полимерном композиционном слое образуются области оксидов, которые являются активными центрами сорбции аммиака и способствуют повышению его электрической проводимости. Использование подслоя ПТФЭ на кремниевой подложке блокирует химическое взаимодействие активных центров адсорбции с материалом подложки.

Выводы

В композиционном полимер-полимерном покрытии наличие одной из компонент с высоким электрическим сопротивлением приводит к снижению электрической проводимости всего нанесенного слоя композита. Для уменьшения доли непроводящей

полисопряженной фазы в осаждаемом композиционном слое необходимо использовать составные мишени распыляемых исходных веществ.

Введение полиуретана в полимерную матрицу полианилина, как наполнителя, эффективно увеличивает сорбционные свойства и электрическую проводимость композиционного покрытия.

Использование наноразмерного вакуумного подслоя ПТФЭ на кремниевой подложке блокирует химическое взаимодействие активных центров получаемых композиционных покрытий с материалом подложки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Леонов Е.С., Лучников П.А., Пахомов Л.Г., Травкин В.В. Особенности формирования планарных наноструктур на основе молекулярно-легированного фталоцианина ванадила // Наноматериалы и наноструктуры XXI век. 2010. Т. 1. № 2. С. 58–64.
2. Симагина Л.В., Гайнутдинов Р.В., Степина Н.Д., Сорокина К.Л., Толстихина А.Л., Стрельцов А.В. Структура и электрические свойства наноструктурированных пленок полианилина // Наноматериалы и наноструктуры XXI век. 2010. Т. 1. № 2. С. 51–54.
3. Prakash S., Chepuri R.K., Vijayan. M. New polyaniline (PAni) -polyelectrolyte (PDDMAC) composites: Synthesis and applications // *Electrochimica Acta*. 2008. V. 53. P. 5704–5710.
4. Ярмоленко М.А., Рогачев А.А., Лучников П.А., Рогачев А.В. Получение пленочных покрытий на основе полимерной матрицы с наночастицами серебра путем осаждения из газовой фазы // Наноматериалы и наноструктуры. 2012. № 2. Т. 3. С. 21–25.
5. Ярмоленко М.А., Рогачев А.А., Рогачев А.В., Лучников П.А., Джубо Лю Синтез и морфология нанокомпозиционных покрытий на основе оксида цинка и полиметилметакрилата, полученных электроннолучевым диспергированием в условиях лазерного ассистирования // Наноматериалы и наноструктуры. 2012. № 1. Т. 3. С. 21–28.
6. Ярмоленко М.А., Рогачев А.А., Рогачев А.В., Лучников П.А. Особенности формирования структуры вакуумных композиционных покрытий при электронно-лучевым диспергированием смеси полиэтилена и хлорида меди // Наноматериалы и наноструктуры. 2012. № 4. Т. 3. С. 22–29.
7. Choukourou A. *et al.* Thin polymer films from polyimide vacuum thermal degradation with and without a glow discharge // *Vacuum*. 2006. V. 80. P. 923–929.