

ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИЕ ПОЛИМЕРНЫЕ ПЛЕНКИ, ПОЛУЧЕННЫЕ В РАЗРЯДЕ ПОСТОЯННОГО ТОКА ИЗ 1-АМИНО-9,10-АНТРАХИНОНА

А.И. Драчев, Е.И. Шклярова, Т.В. Дорофеева, А. Б. Гильман, А.А. Кузнецов

Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова

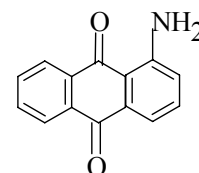
Российской академии наук

117393, Москва, ул. Профсоюзная, 70, plasma@ispm.ru

Тонкие пленки, получаемые полимеризацией в плазме органических соединений различных классов (например, различных углеводов, в том числе с конденсированными ароматическими фрагментами), являются, как правило, диэлектриками с проводимостью $\sigma = 10^{-14} - 10^{-16} \text{ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ при 20°C [1].

При полимеризации в плазме гетероциклических соединений, таких как тиофен, винилтиофен, 3-метилтиофен, 1-бензтиофен, α, β -дифтор- β -хлорвинилтиофен, пиридин и др. получены полимеры с $\sigma = 10^{-7} - 10^{-13} \text{ом}^{-1}\text{см}^{-1}$, т.е. обладающие полупроводниковыми свойствами [2–7]. Допирование таких пленок иодом и HCl приводило к увеличению их проводимости в некоторых случаях до $\sim 10^{-4} \text{ом}^{-1}\text{см}^{-1}$. Аналогичный эффект наблюдали при адсорбции пленками влаги воздуха. При полимеризации анилина [8] в плазме разряда частотой 125–375 кГц получены пленки с $\sigma = 10^{-11} \text{ом}^{-1}\text{см}^{-1}$. После допирования HCl проводимость возрастала на три порядка.

В настоящей работе исследовали полимеризацию в плазме 1-амино-9,10-антрахинона (ААХ) (см. структурную формулу). Предполагали, что из этого соединения может быть получен полимер типа полианилина, содержащий в боковой цепи функциональные группы.



ААХ (Aldrich) – кристаллическое вещество красно-коричневого цвета с температурой плавления 253°C, применялось без дополнительной очистки. Процесс полимеризации проводили в разряде постоянного тока в вакуумной реакционной камере (1) (рис.1) с двумя горизонтальными плоскопараллельными электродами (2) диаметром 50 мм. На аноде располагали керамическую чашечку с исходным веществом (3). Верхнюю часть камеры помещали в электрическую печь (4), которая обеспечивала возможность нагревания до 400°C. Температуру контролировали с помощью термопары (5), расположенной у стенки реакционной камеры. Для проведения процесса осаждения полимера реакционную камеру вакуумировали до остаточного давления 10^{-3} Па, нагревали до 240°C и подавали на электроды разрядное напряжение. Полимеризацию осуществляли при 240°C, токе разряда 5 мА и давлении $2 \cdot 10^{-2}$ Па в течение 5–120 минут.

Морфологию поверхности образующегося полимера изучали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с помощью прибора JSM-5300LV фирмы Jeol при увеличении $\times 5.000$ и $\times 10.000$. Для определения толщины полимерной пленки кремниевую пластину с покрытием, осажденным на катоде, раскалывали в жидком азоте. Для нахождения толщины пленки, осажденной на аноде, в качестве подложки использовали пластину LiF, которую затем раскалывали по кристаллической плоскости (100).

Состав и химическую структуру полимера из ААХ, полученного в плазме (ППААХ), изучали методами электронной спектроскопии для химического анализа (ЭСХА) и ИК-Фурье-спектроскопии. Спектры ЭСХА ППААХ получали на рентгеновском фотоэлектронном спектрометре Riber SIA-100 с анализатором MAC-2, в котором используется $\text{MgK}\alpha$ -излучение (100 Вт, 15 кВ, 20 мА). Положение пиков (энергии связи) калибровали по стандартному пику C_{1s} (284,6 эВ).

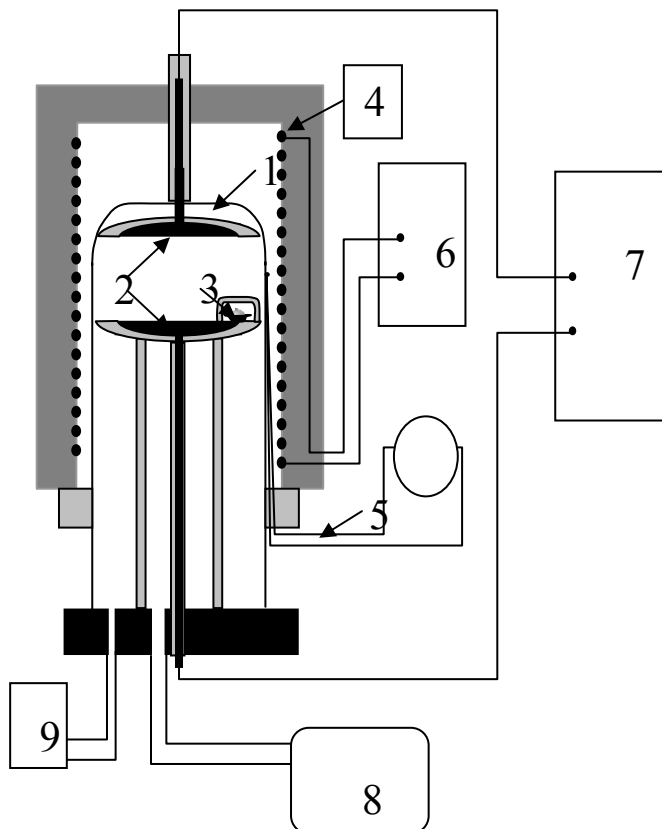


Рис. 1. Схема вакуумной реакционной камеры для полимеризации в плазме соединений с высокой температурой плавления:

- 1 – камера,
- 2 – электроды,
- 3 – чашечка с веществом,
- 4 – электропечь,
- 5 – термопара хромель–копель,
- 6 – блок питания электропечи,
- 7 – блок питания разряда,
- 8 – система вакуумирования,
- 9 – система измерения давления.

ИК–спектры регистрировали с помощью Фурье–спектрометра Bruker Equinox 50S в области $400\text{--}4000\text{см}^{-1}$ с 500–кратным накоплением, чувствительность прибора составляла 2см^{-1} . Для проведения измерений полимер ППААХ, полученный на катоде, отделяли от электрода, измельчали и изучали спектры поглощения (таблетки с CsI).

Для измерения объемной электропроводности полимерной пленки, осажденной на металлической фольге, электроды наносили методом вакуумного термораспыления алюминия. Электропроводность синтезированных пленок изучали в интервале температур от 20° до 300°C . Для измерения поверхностной проводимости плёнку отделяли от алюминиевой фольги, на ее поверхность помещали медную проволоку толщиной 100мкм и напыляли металл. В результате на исследуемой поверхности получали два металлических электрода, отстоящие друг от друга на расстояние 100мкм .

Пленки, осажденные на катоде, были черного цвета с характерным металлическим блеском, имели толщину от 1 до 9мкм (в зависимости от времени осаждения) и не растворялись в органических растворителях, кислотах и щелочах. Осажденные на аноде пленки красного цвета имели толщину не более 1мкм и были растворимы в ацетоне.

По данным электронной микроскопии пленки, осажденные на катоде, имели гладкую, однородную структуру поверхности, а пленки с анода – выраженную слоистую структуру.

Пленки ППААХ, полученные на катоде и аноде, существенно различаются по своим электрическим свойствам. Для пленки, осажденной на аноде, найдено значение проводимости $\sim 10^{-16}\text{ом}^{-1}\text{см}^{-1}(20^\circ\text{C})$, типичное для диэлектриков, синтезированных в плазме [1,9]. Пленка же, осажденная на катоде, имеет при 20°C $\sigma = 10^{-5}\text{--}10^{-4}\text{ом}^{-1}\text{см}^{-1}$, т.е. на 11-12 порядков выше, причем это значение сохраняется после прогрева до 300°C . Из литературы известно [5–8], что для пленок, синтезированных в плазме на основе 1–бензтиофена и анилина, столь высокий уровень проводимости достигается только после допирования иодом.

При измерении проводимости для пленок разной толщины, осажденных на катоде, было установлено, что в диапазоне $1\text{--}9\text{мкм}$ электрическое сопротивление практически не зависит от толщины пленки. Это связано с тем, что основная часть электрического сопротивления образца приходится на тонкий поверхностный слой. Поверхностная проводимость пленки, осажденной на катоде, оказалась равной $3,7 \cdot 10^{-14}\text{ом}^{-1}$, т.е. имела значение, типичное для диэлектриков. Полученные результаты позволяют говорить о

резко выраженной анизотропии электрических свойств осажденной на катоде пленки ППААХ.

Данные анализа образцов пленок ППААХ методом ЭСХА свидетельствуют о наличии в полимере атомов углерода, азота и кислорода (таблица). Образец, осажденный на катоде содержит атомы кислорода в виде связи С=О (531,4эВ). Содержание атомов азота в пленке, осажденной на катоде, и в исходном ААХ совпадает. Для пленки, осажденной на аноде, характерно присутствие атомов кислорода в виде связей С=О и С–О (531,9эВ). Содержание атомов азота ниже, чем в исходном ААХ.

Таблица.

Содержание элементов в исходном ААХ и в полимерах ППААХ, осажденных на катоде и аноде

Объект	C/N	C/O
ААХ (расчет)	14	7
Пленка на катоде	13,8	7,1
Пленка на аноде	16,4	7

Поскольку осажденный на катоде полимер ППААХ обладает полупроводящими свойствами, на основании строения исходного соединения можно предположить, что он содержит полисопряженные цепи. Можно представить два механизма образования полисопряженной цепи из ААХ: первый – поликонденсация аминогрупп с карбонильными группами ААХ, второй – окислительная поликонденсация с участием аминогрупп, т.е. процесс, подобный электрохимической полимеризации анилина [10]. Если бы образование ППААХ происходило по первому механизму, в полимере должно было уменьшаться содержание атомов кислорода, что не подтверждается данными ЭСХА. Поэтому более вероятным представляется второй механизм, в котором полисопряженные цепи образуются, как и в полианилине, путем присоединения катион–радикала к атому углерода ароматического кольца в положении 4. На рис. 2 приведены ИК–Фурье спектры исходного ААХ (1) и пленки ППААХ, осажденной на катоде (2). Полосы поглощения в ИК–Фурье спектре ППААХ сильно уширены, что характерно для спектров практически всех полимеров, синтезированных в плазме [9]; это связывают обычно с высокой степенью сшивки. В ИК–спектре ППААХ присутствуют полосы, отнесенные к колебаниям С=О в циклических хинонах (1620см^{-1}), колебаниям С–Н ароматических фрагментов (валентные колебания в области 3050см^{-1} , нормальные колебания кольца при 1610 , 1460 и 1387см^{-1} , плоские деформационные колебания при 1170 и 1010см^{-1} , внеплоскостные деформационные колебания С–Н, относящиеся к различным видам замещения в кольце -709 , 803 и 740см^{-1} и в полисопряженных структурах -832 и 782см^{-1}) [10, 11]. Поглощение в области 3400см^{-1} отнесено к валентным колебаниям НН в первичных и вторичных аминогруппах и, возможно, к валентным колебаниям ОН фенольных фрагментов, возникающих при частичном восстановлении хинонной структуры продуктами реакции. В спектре полимера появляется полоса поглощения при 2220см^{-1} , которая связана, по-видимому, с образованием нитрильной группы, сопряженной с ароматическим кольцом или с α,β -ненасыщенным алифатическим фрагментом. Кроме того, в области $2850\text{-}2950\text{см}^{-1}$ появляются полосы поглощения, отвечающие, валентным колебаниям групп СН₂ в алифатических фрагментах, которые могут образоваться при разрыве части ароматических колец. Полоса поглощения при 1287см^{-1} , характерная для полициклических хинонов, в спектре полимера сохраняется. Новые полосы при 1773см^{-1} (С=О в алифатических кислотах) и при 1718см^{-1} (С=О в ароматических кислотах, альдегидах или амидах) свидетельствуют об образовании амидных и, возможно, карбоксильных групп.

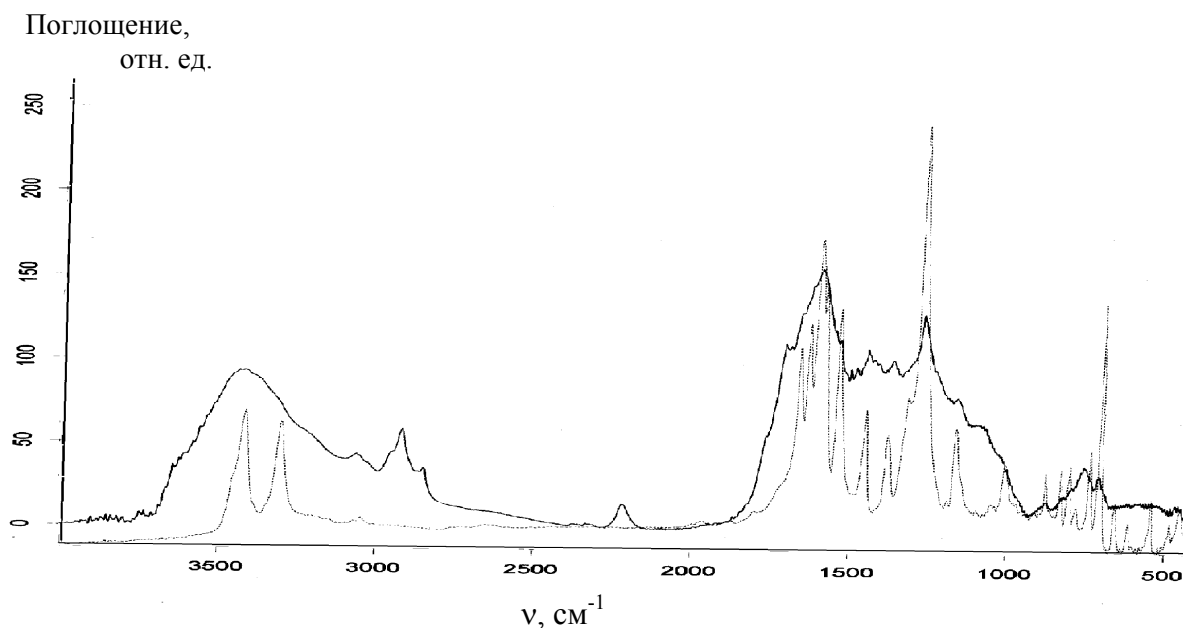


Рис. 2. ИК–спектр поглощения 1-амино-9,10-антрахинона (1) и полимера ППААХ, полученного в плазме на катоде (2).

Приведенные данные свидетельствуют о присутствии в ППААХ групп и связей, возникающих при размыкании ароматических колец. К сожалению, в настоящее время на основании этих данных не представляется возможным ни достоверно подтвердить, ни опровергнуть гипотезу 1,4–полиприсоединения. Структурные исследования будут продолжены путем сравнения спектров полимера со спектрами модельных 1,4–производных ААХ.

Таким образом, из 1–амино–9,10–антрахинона в разряде постоянного тока на катоде получены пленки полимера, обладающие полупроводящими свойствами, по-видимому, за счет наличия в них сопряженной циклической структуры.

ЛИТЕРАТУРА

1. Энциклопедия низкотемпературной плазмы. Вводный том IV. Под ред. акад. Фортова В.Е. М.: Наука. 2000. С.386.
2. Старостина Т.А., Материкин В.Л., Гильман А.Б., Возженников В.М., Рыбакова Л.Ф. // *Высокомолек. соедин.* Б. Т. 24. N4. С.269
3. Tanaka S., Yoshisawa K., Takeuchi T., Yamabe T., Yamauchi J. // *Synthetic Metals*. 1990. V. 38. N1. P.107.
4. Bhat N.V., Warahal D.S. // *J. of Appl. Polym. Sci.* 1998. V. 70. N1. P. 203.
5. Tanaka S., Yamabe T., Takeuchi T., Yoshisawa K., Nishio S. // *J. Appl. Phys.* 1991. V.70. N10. P. 5653.
6. Cruz G.J., Morales J., Castillo–Ortega M.M., Olayo R. // *Synthetic Metals*. 1997. V. 88. N3. P.213.
7. Goto H., Iino K., Akagi K., Shizakawa H. // *Synthetic Metals*. 1997. V. 85. N1–31. P.1682.
8. Xiaoyi Gong, Liming Dai, Mau A.W.H., Grieser H.J. // *J. Polym. Sci. Part A: Polymer Chemistry*. 1998. V.36. N3. P.633.
9. Ясуда Х. Полимеризация в плазме. М.: Мир. 1988. 375с.
10. Hernandez R., Diaz A.F., Waltman R., Bargon J. // *J. Phys. Chem.* 1984. V. 88. P. 3333.
11. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: Изд-во иностр. лит. 1963. 590с.
12. Смит А. Прикладная ИК-спектроскопия. М.: Мир. 1982. 327с.