

УДК 541.64:537.3

К.С.Тамбовцев (4 курс, каф. ФЭ), В.М.Капралова, к.ф.-м.н., доц.

ПЛЕНКИ ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИХ ПОЛИМЕРОВ: НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА И ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ В ЭЛЕКТРОНИКЕ

ABSTRACT: Structure, properties and possible fields of practical use of conducting polymer – polyaniline – are reviewed. Synthetic metals conductivity, doping and synthesis are discussed. It is shown that problems of polyaniline films growth and conductivity mechanism are to be solved to control the synthesis of thin films and dispersions with properties required.

Электропроводящие полимеры или как их еще называют, синтетические металлы – сравнительно «молодой» класс органических полимеров. В 1977 году Shirakawa, Mac Diarmid и Heeger открыли, что обработка парами йода ранее полученного Shirakawa транс-полиацетилена приводит к повышению его электропроводности в 10^6 раз. В 2000 году этим ученым присуждена Нобелевская премия по химии за открытие и разработки электропроводящих полимеров. Сегодня класс синтетических металлов расширен: полипиррол, полианилин, полифенилен, полифениленвинилен, политиофен и их производные; синтезируются новые: полиндола, полиенвульфен, полипирен и т.д.

Свойства проводящих полимеров определяются наличием сопряженных, то есть чередующихся одинарных и двойных связей вдоль полимерной цепи. Однако чтобы сделать полимер проводящим, его необходимо допировать. Допантами могут служить разнообразные вещества, отдающие или принимающие электроны, и для разных типов полимеров они разные. Это галогены и щелочные металлы, кислоты, соли и даже другие полимеры с необходимыми функциональными группами. Допирование – процесс обратимый, его можно проводить как в ходе синтеза полимера, так и после его получения в растворе или в парах допанта, и даже при механическом смешении твердого полимера с твердым допантом, при этом электропроводность меняется в 10^9 раз.

Электропроводность синтетических металлов очень сильно зависит от степени и условий допирования. Недопированные полимеры – диэлектрики, их электропроводность лежит в интервале 10^{-11} – 10^{-9} См/м. Добавляя носители заряда, можно последовательно достичь значений электропроводности, характерных для полупроводников и металлов. Для полиацетилена в настоящее время достигнута проводимость 10^8 См/м, для полианилина 10^5 См/м.

Почти все синтетические металлы отвечают жестким требованиям практиков: стабильны, не разрушаются не только под действием окружающей среды, но и в агрессивных средах сильных кислот и щелочей, обладают термостойкостью в 3-5 раз превышающей термостойкость привычных полимеров, практически ни в чем не растворимы. Синтез их прост и технологичен, а исходные реагенты доступны и дешевы.

Существуют два основных направления синтеза электропроводящих полимеров: общее – полимеризация мономеров (с раскрытием кратной связи для полиацетилена и окислительная или восстановительная для остальных) и частное, развитое лишь для полиацетилена и полиариленвиниленов – превращение в электропроводящий полимер полимера-предшественника.

С практической точки зрения электрохимический метод (анодное окисление мономеров) удобен для формирования покрытия из электропроводящего полимера на поверхности коррозионно стойкого материала, так как электропроводящий полимер

образуется в виде пленки толщиной от 0,01 мкм до нескольких мкм на аноде. Пленка имеет хорошую адгезию к электроду, причем более толстую пленку зачастую удается снять с электрода. По мере роста толщины пленки, полимеризация замедляется. Полианилин, полипиррол и их производные легко получают в допированном состоянии под действием химических окислителей на раствор или эмульсию мономера в воде или другом растворителе, полимер при этом образуется в виде осадка.

Существенным недостатком многих полимеров, как в допированном, так и в недопированном состоянии, является их химическая нестабильность, выражающаяся, в первую очередь, в снижении электропроводности, и зависящая от природы допанта.

Пристальное внимание ученых, изучающих электропроводящие полимеры, а также разработчиков различных электронных устройств привлекает полианилин, проводимость которого в зависимости от степени допирования, а также от степени его окисления меняется от 10^{-8} См/м до 10^5 См/м. Полимер обладает также комплексом окислительно-восстановительных, анионообменных, нелинейных оптических свойств, способностью к фотоиндуцированному переносу заряда, экранированию электромагнитного излучения и т.д. Именно поэтому полианилин - первый промышленно производимый электропроводящий полимер, и область его применения постоянно расширяется.

Полианилин может существовать в различных формах в зависимости от степени окисления и допирования: протонированный пернигранилин голубой, пернигранилин основной фиолетовый, протонированный эмеральдин зеленый, эмеральдин основной голубой, луйкоэмеральдин бесцветный.

Полианилин практически не растворим, деструктурирует, не достигая температуры плавления, в готовом виде не обладает адгезией к каким либо материалам, поэтому использование традиционных методов переработки полимеров в данном случае не приемлемо. Практическое применение полианилина становится возможным только при условии создания его перерабатываемых форм: пленок и дисперсий. И те, и другие образуются в ходе полимеризации анилина, то есть на стадии получения полимера, однако процесс их формирования оставался практически не изученным. Решение фундаментальной задачи – выяснения механизма зарождения и роста перерабатываемых форм полианилина позволит обеспечить контролируемый синтез пленок и дисперсий заданных размеров, структуры и морфологии. Остается до конца не выясненным механизм проводимости в полианилине.

В настоящее время полианилиновые пленки и дисперсии применяются при создании дешевых и достаточно эффективных солнечных батарей, миниатюрных фотодиодов, гибких дисплеев, антикоррозийных, экранирующих электромагнитное излучение и электрохромных покрытий.

ЛИТЕРАТУРА:

1. The Nobel prize in chemistry, 2000: conductive polymers. Adv. inf. of the Royal Swedish Academy of sciences: www.kva.se.