

МИНОБРНАУКИ РОССИИ
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н.Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО»

Кафедра материаловедения, технологии
и управления качеством

**ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЛЭНГМЮРОВСКИХ ПЛЕНОК НА
ОСНОВЕ ПОЛИАНИЛИНА**

АВТОРЕФЕРАТ МАГИСТЕРСКОЙ РАБОТЫ

студента магистратуры 2 курса 2291 группы
направления 22.04.01 «Материаловедение и технологии материалов»,
профиль «Нанотехнологии, диагностика и синтез современных материалов»
института физики

Рылькова Ивана Сергеевича

Научный руководитель,
доцент, к.ф.-м.н.

должность, уч. степень, уч. звание

подпись, дата

Е.Г. Глуховской

инициалы, фамилия

Зав. кафедрой,
д.ф.-м.н., профессор

должность, уч. степень, уч. звание

подпись, дата

С.Б. Вениг

инициалы, фамилия

Саратов 2025

Введение.

Проводящие полимеры становятся все более популярными в широком спектре новых применений, включая электронику, термоэлектричество, электромеханические устройства и электролюминесцентные приборы. Их привлекательность заключается в возможности вторичной переработки, превосходных электрических и механических свойствах по сравнению с другими материалами и доступности по цене [1-3].

В настоящее время полимерные пленки, особенно на основе полианилина, представляют значительный интерес для современной науки и техники. Это обусловлено их уникальными физико-химическими свойствами и широкими возможностями практического применения. Особую значимость приобретает разработка методов создания тонких пленок с заданными характеристиками, которые могут быть использованы в различных областях техники и медицины.

Технология Лэнгмюра-Блоджетт (ЛБ) базируется на принципах самоорганизации молекул поверхностно-активных веществ (ПАВ) на границе раздела фаз «вода-воздух». Данная технология предназначена для решения важных задач формирования структур на межфазных границах на основе наноразмерных или молекулярных компонентов [4].

Актуальность работы заключается в оригинальности и простоте метода создания тонких пленок со специфическими свойствами, которые затем могут быть перенесены на твердую подложку в виде монослойных или многослойных структур. Исследование характеристик лэнгмюровских монослоев имеет решающее значение для расширения области их применения.

Цель магистерской работы: изучение организации полимерных пленок на основе полианилина на поверхности воды и на твердой подложке и комплексное изучение их свойств.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

- 1) проведение анализа литературы по методам получения полимерных пленок и их свойствам;
- 2) освоение методики создания полимерной пленки на основе полианилина с использованием метода Лэнгмюра-Блоджетт;
- 3) создание образца полимерной пленки и проведение исследования его свойств;
- 4) обсуждение результатов и составление вывода о возможности формирования пленок на основе полианилина.

Научная новизна данной работы заключается в отличительных свойствах используемого проводящего полимера и пленок, получаемых на его основе. Пленки на основе полианилина могут использоваться в качестве материалов для создания имплантов в медицине, таких как стенты, кардиоверсеры и т.д.; электропроводящие свойства полианилина позволяют использовать пленки Лэнгмюра-Блоджетт на его основе для создания электронных устройств, таких как датчики или транзисторы; гибкость лэнгмюровских пленок позволяет использовать их для различных приложений в промышленности; структура полианилина может быть легко изменена путем введения различных физических и химических воздействий, что позволяет создавать пленки Лэнгмюра-Блоджетт на основе полианилина с различными свойствами и функциональными возможностями.

Положения выносимые на защиту:

- Апробировано использование арахидиновой кислоты в качестве ПАВ-матрицы для формирования плавающих лэнгмюровских слоев проводящего полимера – ПАНИ, не имеющего амфифильных свойств.

- Для формирования плавающих лэнгмюровских слоев ПАНИ на границе раздела воздух-вода могут быть использованы растворы с широким диапазоном соотношений мольных долей ПАНИ:АК 7:3, 1:1, 3:7 и 1:9. На изотермах сжатия плавающих слоев, сформированных на основе этих растворов, имеются участки с типичными признаками формирования различных фазовых состояний: разреженных (с нелинейной зависимостью π от A), плотноупакованных (с

линейной зависимостью π от A , наличием точки перегиба), участки коллапса (где поверхностное давление после локального максимума начинает снижаться).

- При увеличении количества слоев в пленке (толщины пленки) проводимость пленок на основе ПАНИ:АК экспоненциально увеличивается, что связывается, главным образом, с достижением высокой однородности толщины получаемых пленок.

- Установлено оптимальное количество – пятьдесят процентов арахидиновой кислоты в растворе ПАНИ:АК. При таком количестве состояние плавающего слоя на поверхности водной субфазы легко контролируется, а проводимость пленок после переноса остается достаточно высокой.

Дипломная работа занимает 52 страницы и имеет 15 рисунков.

Обзор составлен по 20 информационным источникам.

В введении рассматривается актуальность работы, устанавливается цель и выдвигаются задачи для достижения поставленной цели.

Первый раздел работы посвящен литературному обзору по теме магистерской работы. Литературный обзор включает в себя теоретические особенности технологии Лэнгмюра-Блоджетт (ЛБ), а также проводящие полимеры в технологии ЛБ. Рассмотрены наиболее используемые методы для формирования пленок на основе проводящих полимеров. Описаны основные модели и некоторые из наиболее распространенных методов исследования моно- и мультимолекулярных пленок на границе раздела фаз жидкость/газ. Приводятся схемы измерительных установок и аспекты измерения.

Во втором разделе работы описана методика исследования лэнгмюровских монослоев на границе раздела фаз вода/воздух и на твердых подложках. Представлены основные результаты исследования и их анализ.

Основное содержание работы

В рамках настоящей работы были сформированы монослои из растворов со следующими мольными соотношениями ПАНИ:АК – 1:9, 3:7, 1:1, 7:3 и 9:1 для построения изотерм сжатия на жидкой субфазе, а так же осуществлен

горизонтальный перенос плавающих слоев методом Лэнгмюра-Шеффера (ЛШ) с помощью ванны KSV NIMA 2002 KN LB (Biolin Scientific, Финляндия).

Для получения дополнительной информации о формировании монослоя (МС) использовался метод скачка поверхностного потенциала – зависимости изменения поверхностного потенциала от площади, занимаемой плавающим лэнгмюровским слоем. Перенос плавающих слоев смеси ПАНИ:АК с поверхности жидкой субфазы на поверхность твердых подложек осуществляли по методу ЛШ с горизонтальной ориентацией подложек.

Исследование происходило на твердых стеклянных подложках с ИТО (индий-оловянный оксид). Таким образом было получено 2 образца с 5 нанесенными слоями с мольным соотношением ПАНИ:АК – 1:1 и 2 образца с 5 слоями, состоящими только из ПАНИ – на стеклянной подложке с ИТО и на кремниевой подложке.

В данной работе представлены результаты, полученные методом изотерм сжатия при исследовании плавающих слоев смеси ПАНИ:АК 100:0, 9:1, 7:3, 1:1, 3:7, 9:1 и 0:100.

Изотермы сжатия показали некоторую зависимость от соотношений веществ раствора, осажденного на поверхности субфазы. Максимальное давление сжатия составляло 67 мН/м. Поскольку чистый полианилин не является поверхностно-активным веществом, то при сжатии такого монослоя, максимальное поверхностное давление меняется слабо: едва достигает 7 мН/м. Для изотерм МС смесей ПАНИ:АК с соотношениями 7:3, 1:1; 3:7; 1:9 при давлениях 8 мН/м и ниже состояние монослоя можно классифицировать как жидко-расширенное и газообразное. Здесь модуль сжатия не является постоянным из-за меняющихся условий межмолекулярных взаимодействий.

При более высоких давлениях упаковка молекул изменяется незначительно – механические свойства МС остаются практически неизменными. Это косвенное свидетельство того, что в области давления 25 мН/м монослой находится в напряженном состоянии, и при этих напряжениях его структура сохраняется.

При давлении около 55 мН/м и выше в монослое начинают формироваться 3D-объекты: многослойные складки, молекулярные агрегаты и пр. Стоит заметить, что рост поверхностного давления происходит за счет молекул арахидиновой кислоты, которая является типичным поверхностно-активным веществом. Из анализа кривых на рисунке 1 можно видеть, что для смесей с мольными соотношениями ПАНИ:АК 9:1 и 7:3 кривые π -A сдвигаются относительно чистого ПАНИ, в сторону больших значений удельных площадей. При этом на изотерме не наблюдается коллапс. Такой сдвиг может быть связан с встраиванием молекул арахидиновой кислоты между молекулами ПАНИ. При дальнейшем увеличении доли арахидиновой кислоты в смеси ПАНИ:АК в ряду 1:1, 3:7 и 1:9 стабильность монослоя улучшается, что можно заметить на изотермах.

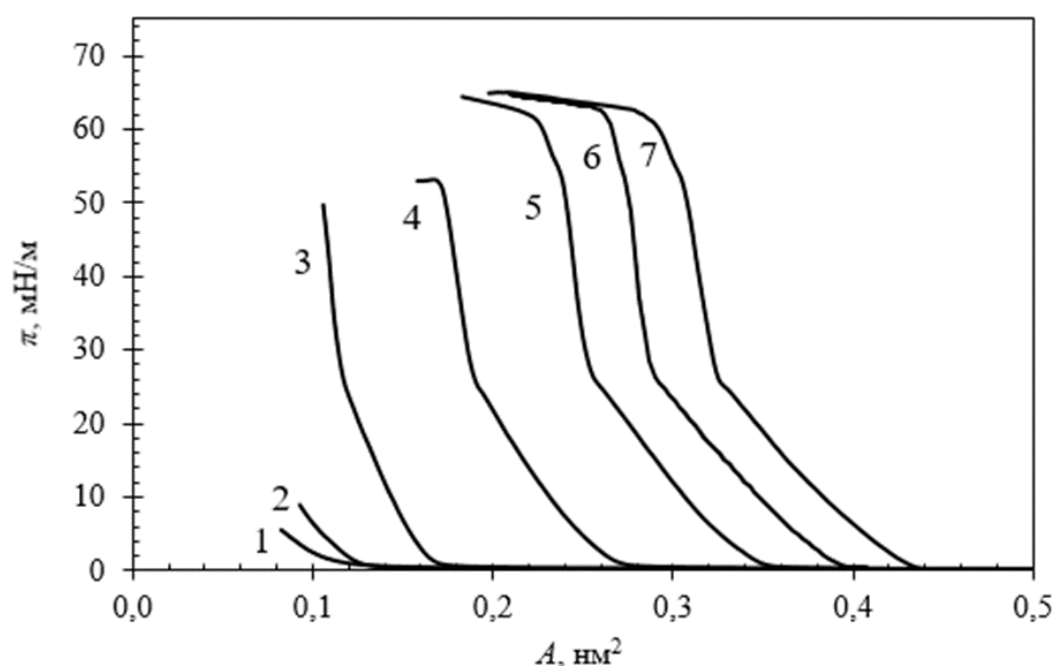


Рисунок 1— π -A зависимости для монослоев смеси ПАНИ и АК с различным мольным соотношением: 1 – ПАНИ:АК 100:0; 2 – ПАНИ:АК 9:1; 3 – ПАНИ:АК 7:3; 4 – ПАНИ:АК 1:1; 5 – ПАНИ:АК 3:7; 6 – ПАНИ:АК 1:9; 7 – ПАНИ:АК 0:100

С увеличением доли арахидиновой кислоты в смеси ПАНИ:АК растет площадь, занимаемая монослоем при поверхностном давлении 2,5 мН/м. Это

говорит о возможном встраивании молекул арахидоновой кислоты между молекулами полианилина.

После анализа изотерм сжатия монослоя ПАНИ:АК на водной субфазе, было выбрано значение поверхностного давления осаждения пленок – пленка полученная из 100% раствора ПАНИ при 1,5 мН/м; пленка, полученная из раствора с арахидоновой кислотой – ПАНИ – АК – 50/50% при 40 мН/м.

Для исследования проводящих свойств протонированной эмеральдиновой формы полианилина использовался стенд для измерения электрофизических характеристик, состоящего из анализатора параметров Agilent (Keysight) B1500A и зондовой станции РМ-5. Для исследования проводимости полученных пленок максимальная развертка по напряжению составляла 1,5 В (рисунок 3).

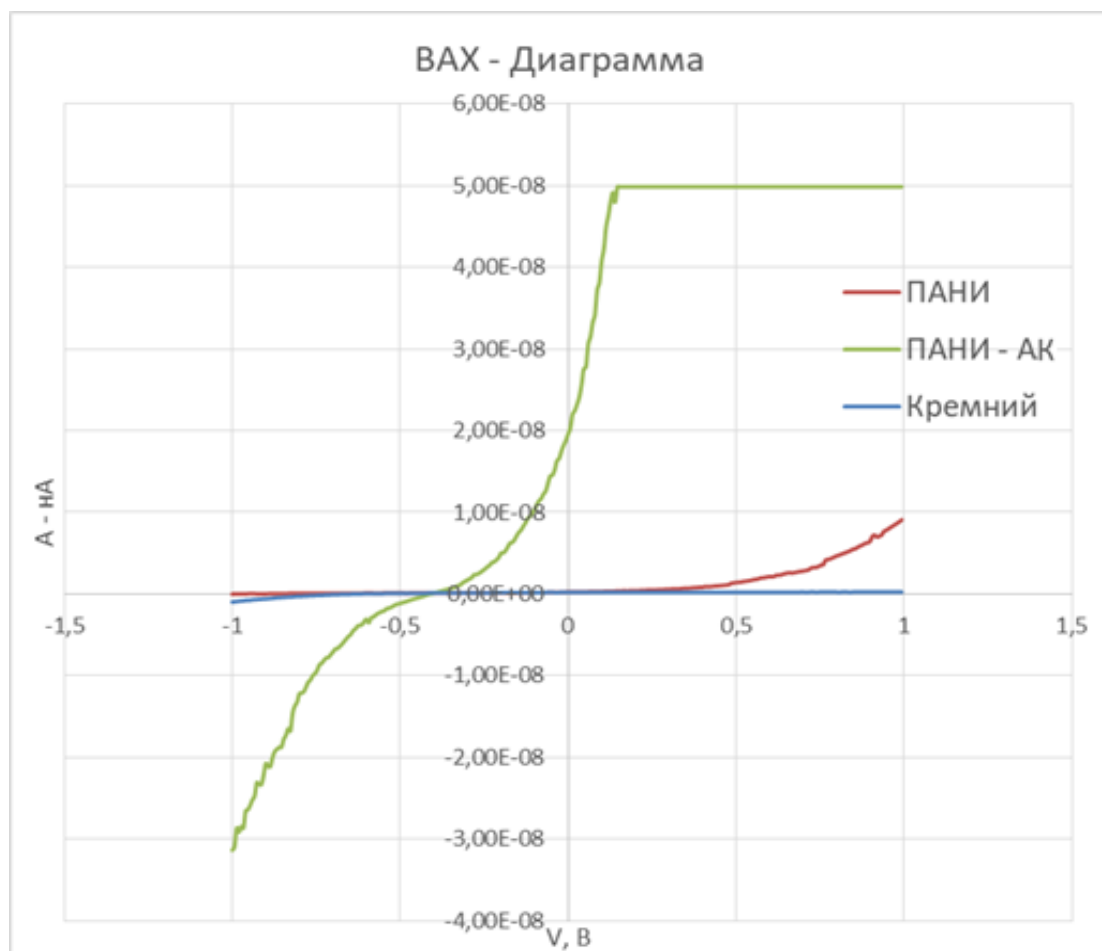


Рисунок 2 – ВАХ – диаграммы пленок из 100% ПАНИ и ПАНИ – АК – 50/50% на кремниевой подложке

Для достоверности результата синтеза полианилина в форме соли эмеральдина форме был проведен анализ образцов методом абсорбционной спектроскопии (рисунок 4) и методом нарушенного полного внутреннего отражения (ATR или НПВО) в инфракрасной области с преобразованием Фурье (ИКФС) (рисунок 5).

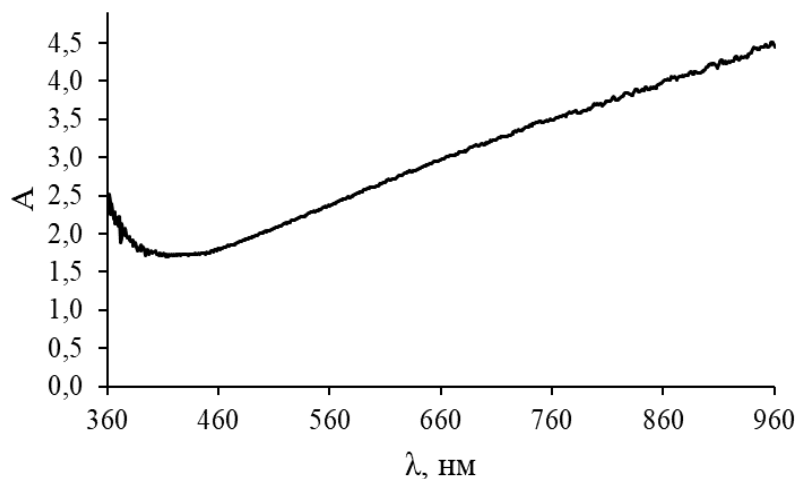


Рисунок 3 – Спектроскопия поглощения полианилина в видимом диапазоне

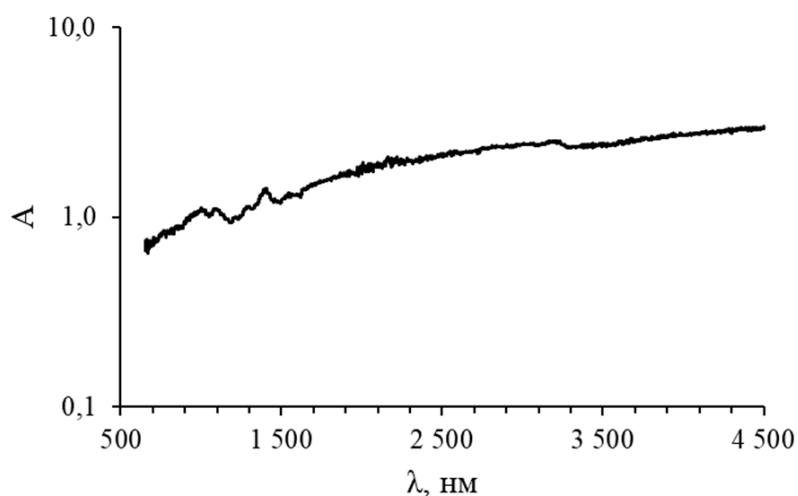


Рисунок 4 – ИК-спектроскопия поглощения полианилина

Морфология поверхности пленок ПАНИ:АК была исследована с помощью автоэмиссионного сканирующего (растрового) электронного микроскопа Mira II LMU в комплектации с интегрированной системой определения элементного состава (AztecLive Advanced Ultim Max 40 Inca Wave 500 TESCAN, Чехия) при разрешении в режиме высокого вакуума (SE, InBeam): 1,0 нм при 30 кВ. Получены СЭМ-изображения поверхности

кремниевых подложек с осажденными пленками мольного состава ПАНИ:АК 1:1.

Заключение.

В ходе магистерской работы была проанализирована научная литература, в которой найдены сведения по теме «Получение и исследование лэнгмюровских пленок на основе полианилина». Был изучен раздел полимерных пленок, их свойств, классификаций и применений, и выяснена причина их высокого спроса. Раздел проводящих полимеров, их свойств, механизма проводимости, видов и способов получения, а также выяснена актуальность их изучения. Изучены и описаны способы получения пленок на основе полианилина. Изучен вопрос актуальности использования полианилина в качестве материала для создания полимерной пленки, и разобрана методика ее создания. Изучена методика создания полимерных пленок на основе полианилина и проведена экспериментальная часть по изготовлению полимерных пленок. Изготовлены две пленки на основе растворов ПАНИ 100% и ПАНИ – АК 50/50%, а также изучена их морфология и физические свойства.

Полианилин является уникальным материалом для создания токопроводящих пленок, так как обладает хорошей проводимостью электричества, химической стабильностью, что позволяет использовать его в различных условиях, а также полианилин можно легко синтезировать из доступных и относительно недорогих мономеров, что делает его экономически привлекательным материалом.

Список использованных источников

1 Bhadra, S. Progress in preparation, processing and applications of polyaniline / S. Bhadra, D. Khastgir, N. K. Singha, J. H. Lee // Progress in Polymer Science. – 2009. – V. 34, № 8. – P. 783-810.

2 Stuart, M. A. Emerging applications of stimuli-responsive polymer materials / M. A. Stuart, W. T. Huck, J. Genzer [et al.] // Nat Mater. – 2010. – V. 9, № 2. – P.101-113

3 Tran, V. V. Recent developments and implementations of conductive polymer-based flexible devices in sensing applications / V. V. Tran, [et al]. // Polymers. – 2022. – V. 14, № 18. – P. 1-29.

4 Блинов, Л. М. Лэнгмюровские плёнки / Л. М. Блинов // Успехи физических наук. – 1988. – Т. 155, № 3. – С. 443-480.