

8. *Ryndin E.A., Kulikova I.V.* Algoritm fiziko-topologicheskogo modelirovaniya PTSh [The algorithm physical-topological modeling with], *Izvestiya TRTU [Izvestiya TSURE]*, 2000, No. 3 (17), pp. 150-154.
9. *Shpak A.A., Kulikova I.V.* Metodika rascheta ekvivalentnykh mekhanicheskikh parametrov membran slozhnoy topologii dlya elementov mikrosistemnoy tekhniki [The method of calculating the equivalent mechanical properties of the membranes of complex topology for items Microsystem technology], *Inzhenernyy vestnik Dona [Engineering Journal of Don]*, 2013, No. 2 (25), pp. 41-46.
10. *Frayden Dzh.* Sovremennye datchiki [Modern sensors]: cpravochnik. Moscow: Tekhnosfera, 2005, 592 p.
11. *Zaliznyak K.E.* Osnovy vychislitel'noy fiziki [Foundations of computational physics]. Part 1. Vvedenie v konechno-raznostnye metody [Introduction to finite-difference methods]. Moscow: Tekhnosfera, 2008, 224 p.

Статью рекомендовал к опубликованию д.ф.-м.н., профессор А.А. Лаврентьев.

Куликова Ирина Владимировна – Южный федеральный университет; e-mail: cuttlefish99@mail.ru; 347928, г. Таганрог, пер. Некрасовский, 44; тел.: +78634371603; кафедра конструирования электронных средств; доцент.

Лысенко Игорь Евгеньевич – e-mail: ielysenko@sfedu.ru; кафедра конструирования электронных средств; зав. кафедрой.

Приступчик Никита Константинович – e-mail: nkpristupchik@sfedu.ru; кафедра конструирования электронных средств; доцент.

Лысенко Александр Сергеевич – e-mail: designcenter61@gmail.com; кафедра конструирования электронных средств; студент.

Kulikova Irina Vladimirovna – Southern Federal University; e-mail:cuttlefish99@mail.ru; 44, Nekrasovskiy, Taganrog, 347928, Russia; phone: +78634371603; the department of electronic apparatuses design; associate professor.

Lysenko Igor Evgenievich – e-mail: ielysenko@sfedu.ru; the department of electronic apparatuses design; head of department.

Pristupchik Nikita Konstantinovich – e-mail: nkpristupchik@sfedu.ru; the department of electronic apparatuses design; associate professor.

Lysenko Aleksandr Sergeevich – e-mail: designcenter61@gmail.com; the department of electronic apparatuses design; student.

УДК 54.057: 54.06: 546.831:547:681

Т.А. Моисеева, Т.Н. Мясоедова, Е.Н. Шишляникова

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ЦИРКОНИЙ СОДЕРЖАЩЕГО ПОЛИАНИЛИНА*

Освещена актуальность применения полимеров в различных областях электроники. Показано, что одним из наиболее перспективных является полианилин и композиты на его основе. Для получения полианилина и композита полианилин/диоксид циркония использована окислительная химическая полимеризация анилина. Для установления форм полианилина

* Работа выполнена на оборудовании ЦКП «Микросистемная техника и интегральная сенсорика» (ЮФУ) и поддержана государственным заданием Минобрнауки РФ (тема № 213.01-11/2014-14).

и полианилин/диоксид циркония были получены спектры оптического поглощения. В результате анализа спектров оптического поглощения установлено, что полученный полианилин и композит полианилин/диоксид циркония имеют форму депротонированного основания эмеральдина. Исследовано влияние времени термостатирования на свойства полианилина и композита полианилин/диоксид циркония. Установлено, что оптимальным временем термостатирования является 22 часа и дальнейшее увеличение времени не влияет на структурные свойства полученных материалов. Сформированы пленки на основе полученных материалов на стеклянных подложках с использованием метода полива. Проведены исследования морфологии поверхности методом сканирующей электронной микроскопии. Показано, что полианилин имеет гранулярную структуру, а частицы циркония на поверхности пленок полианилина /диоксид циркония имеют моноклинную модификацию.

Полианилин; композит полианилина; основание эмеральдина; полимеризация анилина; оптические спектры поглощения.

T.A. Moiseeva, Y.N. Shishlyanikova, T.N. Myasoedova

SYNTHESIS AND STUDY OF ZIRCONIUM-BEARING POLYANILINE

Polymers applicability in various branches of electronic engineering is herein covered. Polyaniline and polyaniline-based composites are shown to be the most perspective. Oxidative aniline polymerization is applied to prepare polyaniline and polyaniline/zirconia composite. Optical absorption spectra are obtained to define polyaniline and polyaniline/zirconia forms. The optical absorption spectra analysis results show that the prepared polyaniline and polyaniline/zirconia composite take the form of the deprotonated emeraldine base. The thermostating time effect on polyaniline and polyaniline/zirconia composite is examined. The optimal thermostating time is found to be 22 hours, and further time increase does not have an effect on structural properties of the resulting materials. On the basis of resulting materials, glass-substrate cast films are formed. Surface morphology research is done involving scanning electron microscopy. It is demonstrated that polyaniline has a granular structure and zirconium particles on the surface of polyaniline / zirconia composite films are monoclinic.

Polyaniline; a composite of polyaniline; emeraldine form; polymerization of aniline; optical absorption spectrums.

Введение. В последние годы возрастает интерес к использованию электропроводящих полимеров, таких как полианилин, политиофен, полипиррол [1]. Среди этих полимеров одним из наиболее перспективных является полианилин (ПАНИ). В настоящее время этот полимер занимает лидирующее положение по числу публикаций, связанных как с исследованием его структуры и свойств, так и возможностями практического применения в качестве электропроводящих и противокоррозионных пленочных покрытий, различного типа электрохромных и электролюминесцентных устройств и других электронных приборов [2].

ПАНИ представитель класса органических высокомолекулярных полупроводников – электропроводящих полимеров. Макромолекулы ПАНИ формируют систему полисопряжения в результате строгого чередования бензольных колец и атомов азота, находящихся в основной полимерной цепи. Носители заряда – положительные поляроны – вводятся в полимер путем его химического или электрохимического окисления. Делокализация носителей заряда и повышение электропроводности происходит в результате стабилизации поляронов сильными кислотами. В зависимости от состояния окисления и степени протонирования кислотами ПАНИ может существовать в различных формах [3]. Выделяют три основные формы ПАНИ: лейкоэмеральдин ($y = 1$), эмеральдин ($y = 0,5$) и пернигранилин ($y = 0$), которые различаются по цвету и электропроводности [4].

Основные способы получения ПАНИ включают электрохимическую и окислительную химическую полимеризации анилина. В настоящее время также показана возможность ферментативной полимеризации анилина, однако снижение активности большинства используемых ферментов (например, пероксидазы хрена) в кислых средах затрудняет получение ПАНИ, снижая его выход и электропроводность [5], поэтому в данной работе использован второй способ.

Также широкое применение нашли композиты ПАНИ с неорганическими наполнителями из-за ряда полезных свойств в электронике и электротехнике. Гибридные материалы, состоящие из органических и неорганических наноконпонентов, особенно востребованы в микроэлектронике. Они обладают чувствительностью к свету и различным газам, каталитической активностью [6, 7].

В данной работе были синтезированы композиты ПАНИ/ ZrO_2 . Оксид циркония является одним из самых перспективных материалов из-за его высокой электрической проводимости, энергии запрещенной зоны, термической стабильности, химической инертности, отсутствия токсичности и улучшенных оптических и электронных свойств [8].

Методика исследования. ПАНИ был получен химическим окислением анилина без добавления какой-либо кислоты. Данный способ является альтернативным способом, позволяющим получать ПАНИ без использования специальных высококислотных реактивов, обладающих коррозионной стойкостью и аммиака для нейтрализации полимера, что уменьшает трудоемкость данного способа и делает его более безопасным для окружающей среды.

Для получения ПАНИ персульфат калия растворяли в дистиллированной воде и перемешивали в течение 15 минут. Анилин добавляли по каплям при постоянном перемешивании. Далее проводили термостатирование при температуре $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 5–48 часов. Порошок ПАНИ осаждали, погружая реакцию смесь в дистиллированную воду [9]. После осадок фильтровали через фильтр Шотта и промывали дистиллированной водой до нейтрального pH. В завершении полученный осадок проходил термическую обработку при $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 60 мин. Технологическая схема получения представлена на рис. 1, а.

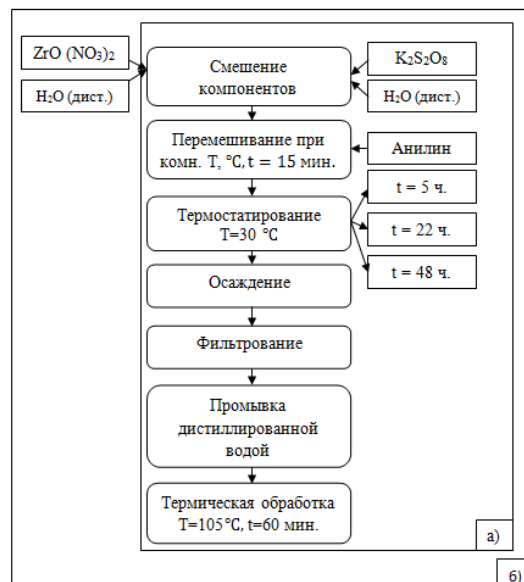


Рис. 1. Технологическая схема получения: а – ПАНИ; б – ПАНИ/ ZrO_2

Для получения композита ПАНИ с содержанием частиц ZrO_2 оксинитрат циркония растворяли в дистиллированной воде при температуре $150\text{ }^\circ\text{C}$ и интенсивно перемешивали. Далее полученный раствор добавляли к раствору персульфата калия и перемешивали в течение 15 минут. Дальнейшие этапы получения идентичны этапам получения ПАНИ описанным выше. Технологическая схема представлена на рис. 1,б.

Для исследования влияния времени термостатирования на структуру ПАНИ и цирконийсодержащего композитана его основе были получены спектры поглощения ПАНИ (рис. 2,а) и композита ПАНИ/ ZrO_2 (рис. 2,б) (прибор спектрофотометр LEKI SS1207). Синтезированные порошки растворяли в диметилформамиде (ДМФА) нагретом до $58\text{ }^\circ\text{C}$. Полученные растворы полимеров подвергались возбуждению в диапазоне длин волн $330\text{--}1000\text{ нм}$.

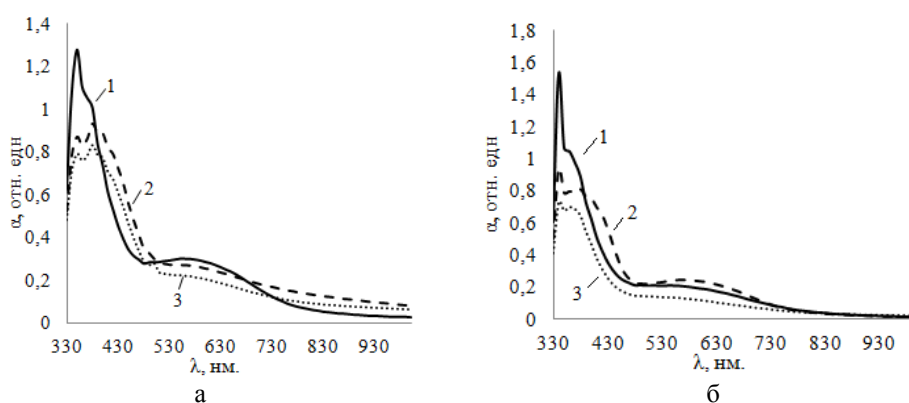


Рис. 2. Оптические спектры поглощения: а – растворов ПАНИ; б – композита ПАНИ/ ZrO_2 в ДМФА, синтезированных при различном времени термостатирования: 1 – 5 ч.; 2 – 22 ч.; 3 – 48 ч

Результаты и обсуждение. Анализ спектров оптического поглощения ПАНИ и ПАНИ/ ZrO_2 показал, что оптимальным временем термостатирования является 22 часа. Это связано с тем, что в течение этого времени происходит полная стабилизация реакционной смеси, и как видно из спектров, дальнейшее увеличение времени термостатирования не влияет на структурные свойства полученного ПАНИ и композита ПАНИ/ ZrO_2 .

Для установления форм полученного ПАНИ и ПАНИ/ ZrO_2 был проведен дополнительный анализ спектров оптического поглощения. На всех спектрах ПАНИ и ПАНИ/ ZrO_2 содержатся интенсивные и широкие полосы поглощения в диапазоне $330\text{--}450\text{ нм}$, что соответствует π,π^* -электронному переходу бензольных колец с N-заместителем в окисленном и неокисленном состоянии [3]. Повышение концентрации катион-радикалов приводит к их спариванию и образованию дикатионов (биполяронов), при этом происходит переход от бензоидной структуры к хиноидной. При дальнейшем окислении увеличение концентрации хиноидных структур приводит к появлению пика в области $530\text{--}570\text{ нм}$ (рис. 2,а,б) [2, 10]. Максимумы поглощения на спектрах областей $330\text{--}450\text{ нм}$ и $530\text{--}570\text{ нм}$, характерны для депротонированного основания эмеральдина. Вместе с тем наблюдается незначительное смещение характерного пика поглощения для основания эмеральдина в области $\lambda = 530\text{--}650\text{ нм}$, что указывает на способность ZrO_2 вызывать переход катион-радикала- π^* (рис. 2,б) [5].

Для дальнейших исследований полученные ранее растворы ПАНИ и композита ПАНИ/ ZrO_2 в ДМФА наносили на предварительно очищенные стеклянные пластины методом полива. Для нанесения использовали ПАНИ и ПАНИ/ ZrO_2 полученные при времени термостатирования 22 часа. Далее полученные пленки оставляли на воздухе в течение 24 часов, после чего пленки проходили термическую обработку при 200 °С в течение 60 минут. Результаты исследования морфологии поверхности методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) (LEO 1560 сканирующий электронный микроскоп, синхротронный центр BESSY II, г. Берлин) представлены на рис. 3.

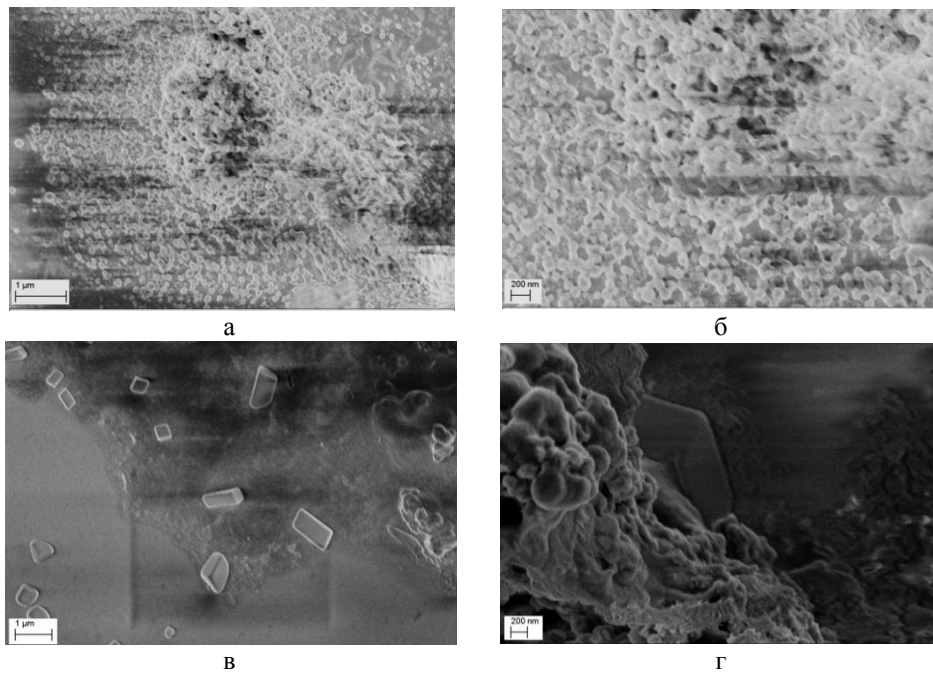


Рис. 3. СЭМ-изображения поверхности пленок: а,б – ПАНИ; в,г – ПАНИ/ ZrO_2

По данным СЭМ-измерений, полученные пленки ПАНИ/ ZrO_2 имеют типичную гранулярную структуру (рис. 3,а), при увеличении разрешения до 200 нм видно, что частицы имеют сферическую форму (рис. 3,б) [11]. На поверхности пленок ПАНИ/ ZrO_2 сформировались частицы оксида циркония моноклинной модификации [12]. Данный тип модификации свидетельствует о том, что на поверхности происходит формирование фазы ZrO_2 (рис. 3,в,г) [13].

Заключение. Таким образом, в данной работе была описана технология получения ПАНИ и композита ПАНИ/ ZrO_2 с использованием окислительной химической полимеризации анилина.

Были проведены исследования влияния времени термостатирования на свойства ПАНИ и композита ПАНИ/ ZrO_2 . Установлено, что оптимальным временем термостатирования является 22 часа и дальнейшее увеличение времени не влияет на структурные свойства полученных материалов.

Для установления форм ПАНИ и ПАНИ/ ZrO_2 были получены спектры оптического поглощения. В результате анализа спектров оптического поглощения установлено, что полученный ПАНИ и композит ПАНИ/ ZrO_2 имеют форму депротонированного основания эмеральдина.

Сформированы пленки на основе полученных материалов на стеклянных подложках. По данным метода СЭМ, показано, что частицы на поверхности пленок ПАНИ имеют гранулярную структуру, а частицы диоксида циркония на поверхности пленок ПАНИ/ ZrO_2 имеют моноклинную модификацию.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Васильева И.С.* Ферментативный синтез, структура и свойства электропроводящего полианилина: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. – М., 2010. – 27 с.
2. *Гусева М.А.* Полимеризация анилина в присутствии полимерных сульфокислот, структура и свойства образующегося полианилина: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. – М., 2006. – 27 с.
3. *Шишов М.А.* Самоорганизующиеся слои полианилина и их применение в электронике // Молодой ученый. – 2012. – №.11. – С. 4-13.
4. *Меньшикова И.П., Пышкина О.А., Меньшиков Е.А., Насыбулин Э.Н., Милакин К.А., Levon K., Sergeev V.G.* Структура и свойства композиционных материалов на основе полианилина и нейлона-6 // Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 2009. – Т. 51, № 6. – С. 1008-1015.
5. *Меньшикова И.П.* Композиционные материалы на основе полианилина и полиамидных матриц, их структура и свойства: Дис. ... канд. хим. наук. – М., 2009. – 162 с.
6. *Матнищян А.А., Ахназарян Т.Л., Абагян Г.В., Бадалян Г.Р., Петросян С.И., Кравцова В.Д.* Синтез и исследование нанокompозитов полианилина с окислами металлов // Физика твердого тела. – 2011. – Т. 53, № 10. – С. 1640-1644.
7. *Петров В.В., Плуготаренко Н.К., Королев А.Н., Назарова Т.Н.* Технология формирования нанокompозитных материалов золь-гель методом. – Таганрог: Изд-во ТТИ ЮФУ, 2011. – 156 с.
8. *Rajeev Jain, Dinesh C. Tiwari, Swati Shrivastavaa.* A Sensitive Voltammetric Sensor Based on Synergistic Effect of Polyaniline and Zirconia Nanocomposite Film for Quantification of Proton Pump Inhibitor Esomeprazole // Journal of the Electrochemical Society. – 2014. – Vol. 161, № 4. – P. 39-44.
9. Патент № 2323228, 31.12.2003.
10. *Некросов А.А.* Спектроэлектрохимические процессы в полимерных слоях для регистрации, отображения и преобразования оптической информации: Автореф. дис. ... д-ра хим. наук. – М., 2011. – 58 с.
11. *Компан М.Е., Сапурина И.Ю., Шишов М.А.* Наблюдение краевой фотолуминесценции органического полупроводника – полианилина // Физика твердого тела. – 2013. – Т. 55, № 6. – С. 1221-1224.
12. *Шрамченко И.Е.* Синтез и свойства тонких пленок на основе оксидов циркония, титана и свинца: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Воронеж, 2006. – 24 с.
13. <http://promchim.com/rus/articles/zro2sv> (дата обращения: 26.08.14).

REFERENCES

1. *Vasil'eva I.S.* Fermentativnyy sintez, struktura i svoystva elektroprovodyashchego polianilina: Avtoref. dis. ... kand. khim. nauk [Enzymatic synthesis, structure and properties of conductive polyaniline. Abstract: cand. of chem. sc. diss.]. Moscow, 2010, 27 p.
2. *Guseva M.A.* Polimerizatsiya anilina v prisutstvii polimernykh sul'fokislot, struktura i svoystva obrazuyushchegosya polianilina: Avtoref. dis. ... kand. khim. nauk [Polymerization of aniline in the presence of polymeric sulfonic acids, structure and properties of the resulting polyaniline: Abstract: cand. of chem. sc. diss.]. Moscow, 2006, 27 p.
3. *Shishov M.A.* Samoorganizuyushchiesya sloi polianilina i ikh primeneniye v elektronike [Self-organizing layers of polyaniline and their application in electronics], *Molodoy uchenyy* [Young Scientist], 2012, No.11, pp. 4-13.
4. *Men'shikova I.P., Pyshkina O.A., Men'shikov E.A., Nasybulin E.N., Milakin K.A., Levon K., Sergeev V.G.* Struktura i svoystva kompozitsionnykh materialov na osnove polianilina i naylona-6 [Structure and properties of composite materials based on polyaniline and nylon-6], *Vysokomolekulyarnye soedineniya . Seriya A* [High-molecular compounds. Series A], 2009, Vol. 51, No. 6, pp. 1008-1015.

5. *Men'shikova I.P.* Kompozitsionnye materialy na osnove polianilina i poliamidnykh matrits, ikh struktura i svoystva: Dis. ... kand. khim. nauk [Composite materials based on polyaniline and polyamide matrices, their structure and properties: Cand. of chem. sc. diss.]. Moscow, 2009, 162 p.
6. *Matnishyan A.A., Akhnazaryan T.L., Abagyan G.V., Badalyan G.R., Petrosyan S.I., Kravtsova V.D.* Sintez i issledovanie nanokompozitov polianilina s okislami metallov [Synthesis and study of nanocomposites of polyaniline with metal oxides], *Fizika tverdogo tela* [Solid State Physics], 2011, Vol. 53, No. 10, pp. 1640-1644.
7. *Petrov V.V., Plugotarenko N.K., Korolev A.N., Nazarova T.N.* Tekhnologiya formirovaniya nanokompozitnykh materialov zol'-gel' metodom [The technology of forming the nanocomposite sol-gel method]. Taganrog: Izd-vo TTI YuFU, 2011, 156 p.
8. *Rajeev Jain, Dinesh C. Tiwari, Swati Shrivastava.* A Sensitive Voltammetric Sensor Based on Synergistic Effect of Polyaniline and Zirconia Nanocomposite Film for Quantification of Proton Pump Inhibitor Esomeprazole, *Journal of the Electrochemical Society*, 2014, Vol. 161, No. 4, pp. 39-44.
9. Patent № 2323228, 31.12.2003 [Patent No. 2323228, 31.12.2003].
10. *Nekrosov A.A.* Spektroelektrokhimicheskie protsessy v polimernykh sloyakh dlya registratsii, otobrazheniya i preobrazovaniya opticheskoy informatsii: Avtoref. dis... dra khim. nauk [Spectroelectrochemical processes in polymer layers for recording, display and convert the optical information: Abstract: cand. of chem. sc. diss.]. Moscow, 2011, 58 p.
11. *Kompan M.E., Sapurina I.Yu., Shishov M.A.* Nablyudenie kraevoy fotoluminesentsii organicheskogo poluprovodnika – polianilina [Observation of the edge photoluminescence of organic semiconductor – polyaniline], *Fizika tverdogo tela* [Solid State Physics], 2013, Vol. 55, No. 6, pp. 1221-1224.
12. *Shramchenko I.E.* Sintez i svoystva tonkikh plenok na osnove oksidov tsirkoniya, titana i svintsa: Avtoref. dis. ... kand. khim. nauk [Synthesis and properties of thin films based on oxides of zirconium, titanium and lead: Abstract: cand. of chem. sc. diss.]. Voronezh, 2006, 24 p.
13. Available at: <http://promchim.com/rus/articles/zro2sv> (accessed 26 August 2014).

Статью рекомендовал к опубликованию д.т.н., профессор А.Н. Белов.

Моисеева Татьяна Анатольевна – Южный федеральный университет; e-mail: moiseeva.t.a.2012@inbox.ru; 347928, г. Таганрог, ул. Чехова, 2; тел: 88634371635; кафедра техносферной безопасности, экологии и химии; аспирант.

Шишлянникова Евгения Николаевна – e-mail: e.shishlyanikova@rambler.ru; кафедра техносферной безопасности, экологии и химии; магистрантка.

Мясоедова Татьяна Николаевна – e-mail: tnmyasoedova@sfnu.ru; кафедра техносферной безопасности, экологии и химии; к.т.н.; доцент.

Moiseeva Tatyana Anatolyevna – Southern Federal University; e-mail: moiseeva.t.a.2012@inbox.ru; 2, Chehova street, Taganrog, 347928, Russia; phone: +78634371635; the department technospheric safety, ecology and chemistry; postgraduate student.

Shishlyanikova Yevgenia Nikolayevna – e-mail: e.shishlyanikova@rambler.ru; the department technospheric safety, ecology and chemistry; MA student.

Myasoedova Tatyana Nikolaevna – e-mail: tnmyasoedova@sfnu.ru; the department technospheric safety, ecology and chemistry; cand. of eng. sc.; associate professor.