

На правах рукописи

Федосеева Евгения Николаевна

**ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ОСОБЕННОСТИ
ПОЛИМЕРИЗАЦИИ АНИЛИНА**

Специальность 02.00.04 – Физическая химия

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва 2010

Работа выполнена в Федеральном государственном унитарном предприятии «Ордена Трудового Красного Знамени Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова»

- Научный руководитель: Драчев Александр Иванович
кандидат физико-математических наук
- Официальные оппоненты: Тверской Владимир Аркадьевич,
доктор химических наук
Смолянский Александр Сергеевич
кандидат химических наук
- Ведущая организация: Федеральное государственное унитарное предприятие государственный научный центр Российской Федерации «Троицкий институт инновационных и термоядерных исследований»

Защита состоится «3» июня 2010г. в ___ часов на заседании диссертационного совета Д 217.024.02 при Федеральном государственном унитарном предприятии «Ордена Трудового Красного Знамени Научно-исследовательский физико-химический институт имени Л.Я. Карпова» по адресу 105064, Москва, ул. Воронцово поле, 10.

С авторефератом и диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Федерального государственного унитарного предприятия «Ордена Трудового Красного Знамени Научно-исследовательский Физико-химический институт имени Л.Я. Карпова», 105064, Москва, ул. Воронцово поле, 10.

Автореферат разослан «___» апреля 2010 г.

Ученый секретарь Диссертационного совета
Д 217.024.02, кандидат химических наук

Воронцов П.С.

Общая характеристика работы

Актуальность темы. Проводящие полимеры нашли широкое применение в различных областях науки и техники от микроэлектроники до аналитической практики. Среди данного класса «синтетических металлов» полианилин (ПА) привлекает наибольшее внимание благодаря своим уникальным свойствам, а также дешевизне и доступности мономера. Электрохимические свойства ПА обратимо изменяются в зависимости от состава газовой среды, поэтому он является перспективным материалом для создания химических и потенциометрических сенсоров. Разработка сенсоров на основе композитных материалов, для создания которых ПА используют в качестве проводящей матрицы, представляет интерес для специалистов в области водородной энергетики.

Распространенными способами получения ПА являются химическая и электрохимическая полимеризация. Начиная с 80-х гг. XX в. стали появляться работы по плазмохимической полимеризации анилина. Интерес исследователей к данному методу обусловлен тем, что он позволяет получать равномерные полупроводящие слои толщиной от 0,001 до 10 мкм с помощью сравнительно простой технологии вакуумного осаждения на подложках любой формы и природы. Кроме того, плазмохимический метод относится к числу экологически чистых технологий, т.к. не требует использования растворителей и химически агрессивных реагентов.

На сегодняшний день накоплен большой объем экспериментальных данных по структуре и свойствам ПА, синтезированного в плазме. В частности, известно, что во всех полианилиновых пленках, полученных плазмохимическим методом, присутствуют алифатические фрагменты. С этой особенностью структуры связывают более низкую примесную проводимость синтезированного в плазме ПА по сравнению с соответствующей величиной для ПА, полученного стандартными методами. Однако механизмы возникновения дефектных звеньев не известны, т.к. до настоящего времени ни в одной из работ не изучались газофазные плазмохимические процессы. Концентра-

ция алифатических фрагментов в полимере исследователями также не оценивалась. Кроме того остается открытым вопрос о влиянии состава реакционной смеси на структуру и свойства полимера.

В связи с вышесказанным исследование плазмохимических превращений анилина, а также выявление зависимости структуры и электрофизических свойств ПА от условий плазмохимического синтеза является актуальной задачей.

Цель работы: изучить кинетику и механизм плазмохимических превращений анилина. Определить соотношение газофазных (разложение анилина) и поверхностных (полимеризация) процессов. Установить зависимость структуры и электрофизических свойств полианилина от состава плазмообразующей смеси.

Выполнение поставленных целей осуществлялось путем решения следующих задач:

1. Проведение кинетических исследований газофазных превращений анилина и стабильных молекулярных продуктов его фрагментации в плазме методом масс-спектрометрии.

2. Установление количественного соотношения газофазных и поверхностных процессов. Анализ возможности участия газофазных продуктов разложения анилина в процессе полимеризации на электроде.

3. Анализ влияния соотношения парциальных давлений паров анилина и буферного газа (азот, аргон) в реакционной смеси на кинетику газофазных плазмохимических процессов.

4. Исследование структуры полианилина методами ИК-, РФЭ-, УФ- и ЯМР-спектроскопии.

5. Исследование электрофизических и оптических свойств ПА.

6. Анализ влияния состава плазмообразующей смеси на структуру и свойства ПА.

Научная новизна. Впервые была подробно изучена кинетика газофазных превращений анилина в низкотемпературной плазме. Дана количествен-

ная оценка соотношения поверхностных (полимеризация анилина) и газофазных (разложение анилина) процессов. Предложен механизм разложения анилина в газовой фазе с образованием молекулярных продуктов.

На основе сопоставления данных о структуре пленок ПА, осаждающихся на электроде, и кинетике газофазных плазмохимических процессов впервые дана количественная оценка концентрации алифатических групп в структуре ПА, синтезированного в плазме

Впервые обнаружено, что структура и, следовательно, электропроводящие свойства ПА, полученного методом плазмохимической полимеризации, определяются составом плазмообразующей смеси.

Научная и практическая значимость работы. Результаты исследований в целом являются важным вкладом в установление кинетики и механизмов плазмохимических превращений, протекающих в процессе синтеза полимерных полупроводников.

Полученные результаты позволяют проводить направленный плазмохимический синтез путем выбора начальных условий процесса – состава плазмообразующей смеси – для получения пленок ПА, обладающих свойствами, необходимыми для их практического применения в различных микроэлектронных устройствах.

Личный вклад автора. Синтез полимерных пленок, анализ их структуры и физико-химических свойств, электрофизические и оптические измерения и исследования плазмохимических процессов в газовой фазе выполнены непосредственно автором. Обсуждение результатов проведено автором при участии научного руководителя и соавторов публикаций.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Массовая доля анилина, расходуемого на образование полианилиновой пленки на катоде, составляет 75%; оставшиеся 25% мономера разлагаются в газовой фазе с образованием C_2H_2 , HCN и других продуктов.

2. Присутствие буферного газа (аргона или азота) ускоряет процесс полимеризации анилина и увеличивает выход продуктов разложения.
3. Причиной включения алифатических звеньев в структуру полианилина является участие гофазных продуктов плазмохимического разложения анилина, таких как $C_5H_6^+$, C_4H_4NH , C_2H_2 , в процессе роста полимерной пленки на поверхности электрода.
4. Структура и электропроводящие свойства ПА при плазмохимической полимеризации анилина определяются начальным составом реакционной смеси.

Апробация работы. Результаты работы докладывались и обсуждались на Всероссийской (с международным участием) конференции «Физика низкотемпературной плазмы – 2007» (Петрозаводск, 2007 г.), 4-ой Конференции молодых ученых (с международным участием) «Современные проблемы науки о полимерах» (С.-Петербург, 2008 г.), 9-ом Международном совещании «Фундаментальные проблемы ионизирующего твердого тела» (Черноголовка, 24–27 июня 2008 г.), V Международном симпозиуме по теоретической и прикладной плазмохимии (Иваново, 3–8 сентября 2008 г.), Всероссийской конференции по физической химии и нанотехнологиям «НИФХИ-90» (с международным участием) (Москва, 10–14 ноября 2008 г.), IV Всероссийской конференции (с приглашением стран СНГ) «Актуальные проблемы химии высоких энергий» (Москва, 2–3 ноября 2009), Всероссийской конференции «Физико-химические аспекты технологии наноматериалов, их свойства и применение» (Москва, октябрь–ноябрь 2009).

Публикации. По материалам диссертационной работы опубликовано 3 статьи в журналах списка ВАК, 6 публикаций тезисов докладов.

Объем и структура диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, 2 глав, выводов и библиографии. Общий объем диссертации составляет 101 страницы, включая 6 таблиц и 34 рисунка. Список литературы содержит 117 наименований.

Содержание работы

Во введении обоснована актуальность проблемы, сформулированы цели и задачи исследования, отмечена научная новизна и практическая ценность работы.

1. Литературный обзор.

Рассмотрены особенности структуры и свойств ПА. Приведены и проанализированы литературные данные, касающиеся процессов полимеризации анилина различными методами. Рассмотрен механизм химической и электрохимической полимеризации анилина. Приведены и проанализированы литературные данные по плазмохимическому методу синтеза ПА. Сделан вывод, что в литературе отсутствует информация о механизмах взаимодействия молекул анилина с компонентами плазмы. Известно, что причиной отсутствия селективности реакций, протекающих в разряде, является участие в них широкого спектра частиц с различными энергиями. Поэтому только на основе исследования кинетики плазмохимических процессов, можно сделать заключение о соотношении газофазных (разложение анилина) и поверхностных (полимеризация) процессов, а также выяснить какое влияние оказывает состав реакционной смеси на структуру и свойства ПА. Все это определило постановку задачи данного исследования.

2. Влияние условий плазмохимического синтеза на структуру и электрофизические свойства полимерной пленки

В экспериментально-методической части описана установка для исследования газофазных плазмохимических процессов (рис. 1), которая включала вакуумную реакционную камеру объемом $\sim 400 \text{ см}^3$. Внутри камеры располагались круглые электроды диаметром 7 см, расстояние между которыми составляло 3,5 см. Через микронное отверстие в тонкой диафрагме реакционная камера соединялась с ионизационной камерой времяпролетного масс-

спектрометра MX5302, что позволяло непрерывно следить за составом газовой фазы. После вакуумирования камеры до давления 10^{-1} Па в нее вводили пары мономера, а затем аргон или азот. Величину начального давления в реакционной смеси устанавливали 10 Па. Эксперименты проводили в замкнутом объеме. Разряд зажигали от источника переменного тока (300 В, 50 Гц), величина тока разряда составляла 2–20 мА. Импульсная схема подключения источника тока через электронный прерыватель, позволяла включать разряд на короткое время (0,5–1 с). В промежутках между импульсами записывали масс-спектр газофазных продуктов.

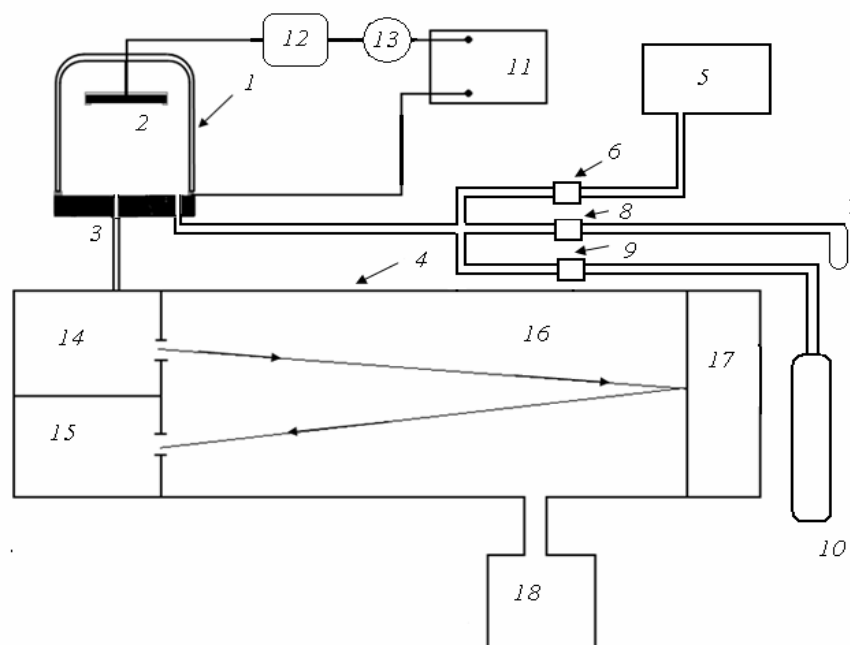


Рис. 1. Схема установки для исследования газофазных плазмохимических процессов: вакуумная реакционная камера (1), электрод (2), диафрагма (3), времяпролетный масс-спектрометр MX5302 (4), вакуумная система (5), кран (6), ампула с мономером (7), краны (8, 9), баллон (10), источник переменного тока (50 Гц) (11), электронный прерыватель, управляемый реле времени (12), цифровой мультиметр UT-70D (13), источник ионов масс-спектрометра (14), приемник ионов масс-спектрометра (15), труба дрейфа масс-спектрометра (16), отражатель ионов масс-спектрометра (17), магниторазрядный насос НОРД-100 (18).

Синтез образцов полимера для исследования его электрофизических

свойств и структуры осуществляли в установке типа «колпак», снабженной двумя электродами диаметром 95 мм, расстояние между которыми составляло 45 мм. Полимеризацию проводили на катоде в разряде постоянного тока в парах анилина и газовых смесях анилин/аргон, анилин/азот. После вакуумирования камеры до давления 10^{-3} Па в нее вводили аргон или азот до давления 6,6 Па, затем напускали пары мономера до общего давления 10 Па. Для проведения плазмохимического синтеза в парах анилина камеру откачивали и производили напуск паров мономера до давления 10 Па. Синтез проводили в проточном режиме в течение 10–30 мин при токе разряда $0,1 \text{ мА/см}^2$. В зависимости от условий плазмохимической полимеризации полученные пленки имели толщину от 0,1 до 5 мкм.

В экспериментально-методической части приведены методики допирования и измерения электропроводности полимерных пленок, а также характеристики приборов, использованных для изучения их структуры (методами ИК-спектроскопии, спектроскопии ЯМР в твердом теле) и оптических свойств (методом УФ-спектроскопии).

2.1. Исследование состава газовой фазы в процессе плазмохимической полимеризации анилина.

В структуре полимерных пленок, синтезированных из анилина плазмохимическим методом, как правило, присутствуют алифатические фрагменты. Это обусловлено широким энергетическим спектром активных компонентов плазмы, где в зависимости от внешних параметров разряда существуют частицы с энергией достаточной для разрыва связи в бензольном кольце мономера. Поэтому в условиях плазмохимической полимеризации часть молекул анилина разлагается в газовой фазе, а продукты разложения могут участвовать в росте полимерной пленки на электроде. Для установления взаимосвязи и количественного соотношения газофазных (разложение) и поверхностных (полимеризации) процессов путем исследования кинетики газофазных превращений анилина и стабильных промежуточных продуктов в разряде, мы

использовали метод масс-спектрометрии.

Исходный масс-спектр анилина (рис. 2а) содержит молекулярный ион m/e 93 и осколочные ионы m/e 39, 65, 66, 92 и др. После включения разряда в масс-спектре появляется дополнительный пик m/e 26 и значительно увеличивается интенсивность пика m/e 27 (рис. 2б). Данные линии масс-спектра соответствуют ионам $C_2H_2^+$ и HCN^+ , что свидетельствует о протекании газофазных реакций с образованием молекул C_2H_2 и HCN , поскольку молекулярный пик в масс-спектре этих соединений является основным.

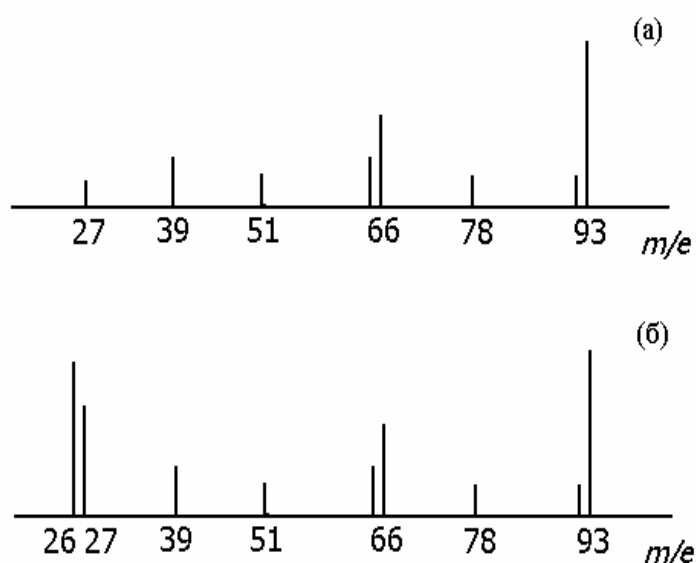


Рис. 2. Масс-спектр паров анилина до (а) и после (б) действия разряда.

Полученный масс-спектр газовой фазы разделяли на масс-спектры анилина и молекулярных продуктов его разложения. Ионный ток прямо пропорционален концентрации. Для построения кинетических кривых концентрацию каждого из продуктов C относили к начальной концентрации анилина C_0 . На основе этих данных получена зависимость состава газовой фазы от времени действия разряда при плазмохимической полимеризации в парах анилина и в смесях анилин/аргон и анилин/азот в соотношении 1:1 и 1:2 (рис. 3, 4). Видно, что концентрация анилина в реакционном объеме уменьшается, а выход газофазных продуктов растет и за 2–3 с достигает максимума.

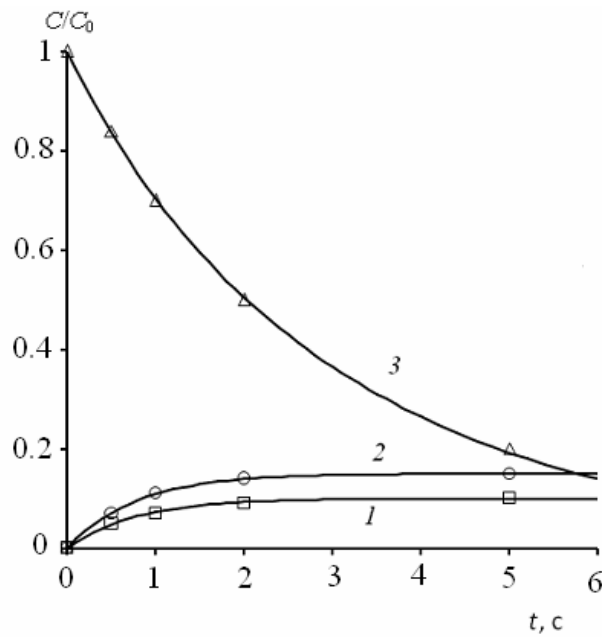


Рис. 3. Зависимость состава газовой фазы от времени горения разряда в парах анилина при начальном давлении 10 Па: HCN (1), C₂H₂ (2), C₆H₅NH₂ (3).

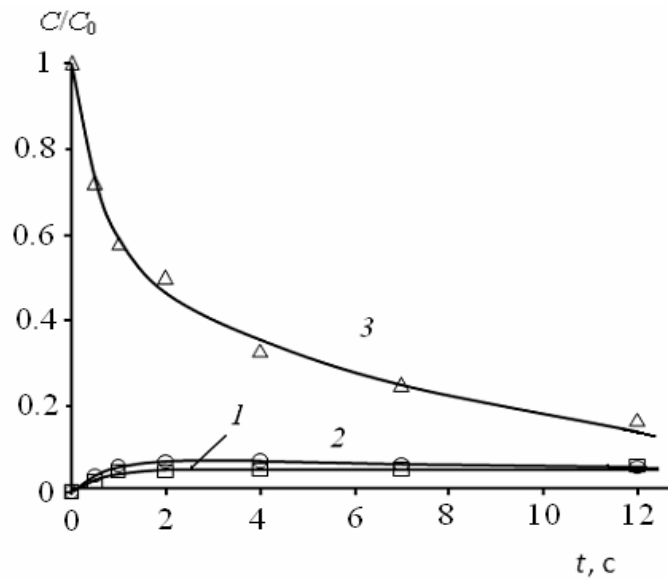


Рис. 4. Зависимость состава газовой фазы от времени горения разряда в смеси анилин/азот 1:2 при общем давлении 10 Па: HCN (1), C₂H₂ (2), C₆H₅NH₂ (3).

Более подробное изучение кинетики образования стабильных продуктов разложения молекул анилина в разряде показало, что для C₂H₂ в некоторых случаях одновременно с образованием молекулярного продукта происходит его расходование (рис. 5, кривая 2). Кинетика такого двухстадийного

процесса описывается известным уравнением для последовательных реакций:

$$C = C_m \frac{k_1}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) \quad (1)$$

где C – относительный выход продукта, C_m – относительный выход продукта при $t \rightarrow \infty$ и $k_2 = 0$, k_1 и k_2 – коэффициенты скорости образования и полимеризации продукта, соответственно.

В случае HCN (рис. 6) расхождение продукта не наблюдается ($k_2 = 0$), и уравнение (1) принимает вид:

$$C = C_m (1 - e^{-k_1 t}) \quad (2)$$

Кривые, представленные на рис. 5, 6 являются теоретическими, они построены с помощью программы ORIGIN по уравнениям (1) и (2), в которых задавались значения параметров, обеспечивающие наилучшее совпадение экспериментальных точек и теоретических кривых. Кинетические параметры, рассчитанные по уравнениям (1) и (2), приведены в табл. 1.

Таблица 1. Кинетические параметры плазмохимических реакций (1) и (2).

Состав реакционной смеси	$k_1, \text{с}^{-1}$		$k_2, \text{с}^{-1}$	$C_m, \text{отн.ед.}$	
	C_2H_2	HCN	C_2H_2	C_2H_2	HCN
Пары анилина	1,3	1,2	0	0,14	0,07
Анилин/азот 1:1	0,8	0,7	0	0,13	0,09
Анилин/аргон 1:1	0,5	0,5	0	0,16	0,08
Анилин/азот 1:2	1,3	1,5	0,03	0,16	0,12
Анилин/аргон 1:2	1,6	1,5	0,11	0,16	0,12

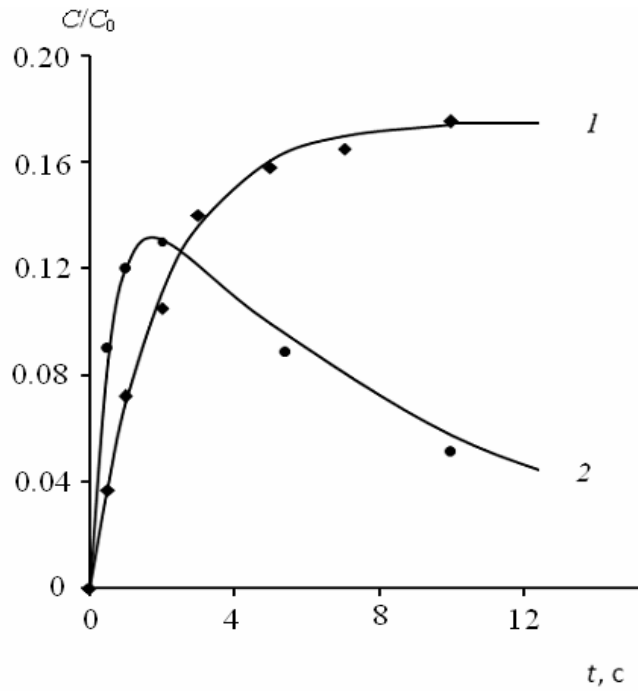


Рис. 5. Зависимость относительной концентрации C_2H_2 от времени действия разряда при соотношении парциальных давлений анилин/аргон: 1:1 (1); 1:2 (2).

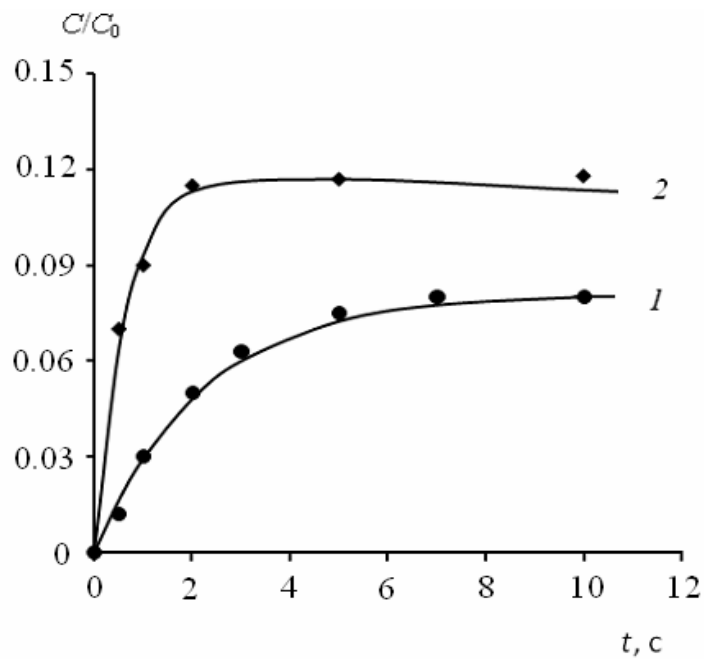


Рис. 6. Зависимость относительной концентрации HCN от времени действия разряда при соотношении парциальных давлений анилин/аргон: 1:1 (1); 1:2 (2).

Следует заметить, что полученные значения констант (табл. 1) отражают не только скорость самих физико-химических процессов, но и такие экспериментальные характеристики, как объем камеры, геометрия разряда, величина напряжения и др. Однако, их сопоставление позволяет сделать заключение о механизме плазмохимических процессов.

Как видно из табл. 1, относительный выход C_2H_2 больше, чем HCN в 1,5–2 раза, а скорости образования этих продуктов близки. Это означает, что образование C_2H_2 и HCN является результатом двух независимых процессов.

Известно, что при электронном ударе молекула анилина диссоциирует на осколочный ион $C_5H_6^+$ и молекулу HCN:



Потенциал появления иона $C_5H_6^+$ равен 10.4 эВ. Подобный процесс должен происходить в плазме при электронном ударе.

Ион, соответствующий отрыву от молекулы анилина C_2H_2 (m/e 67) в масс-спектре анилина отсутствует, а наблюдаемые пики m/e 65 и m/e 66 принадлежат осколочным ионам $C_5H_5^+$ и $C_5H_6^+$, которые не содержат атом азота. Следовательно, C_2H_2 образуется путем диссоциации возбужденных молекул анилина:



Из табл.1 видно, что при добавлении в реакционную смесь буферных газов выход HCN увеличивается при практически неизменном выходе C_2H_2 . Это может быть связано с тем, что в смесях увеличивается доля электронов, способных вызывать реакцию (3), в функции распределения электронов по энергиям (ФРЭЭ). Кроме того в плазмообразующих смесях анилина с аргонном или азотом эффективно протекают реакции диссоциативной перезарядки (5) и ионизации Пеннинга (6). В результате данных процессов образуются возбужденные молекулярные ионы анилина, которые затем диссоциируют с образованием HCN (7).



где X = Ar, N или N₂.



Из кинетических данных (табл. 1) проведена оценка относительного выхода газофазных продуктов. Сумма значений коэффициентов C_m для C₂H₂ и HCN равна 0,21–0,28, т.е. суммарный относительный выход газофазных продуктов составляет в среднем 25% от начальной концентрации анилина.

Полученные результаты по механизму и кинетике газофазных плазмохимических реакций свидетельствуют, что процессы, связанные с разложением молекул анилина, приводят, в конечном счете, к образованию алифатических групп в полимерной цепи.

2.3. Механизм плазмохимической полимеризации анилина

Основываясь на литературных данных по механизму химического и электрохимического синтеза ПА можно предположить, что плазмохимическая полимеризация анилина происходит по катионному механизму. В пользу этого предположения говорит факт, что в процессе плазмохимического синтеза полимер осаждается преимущественно на катоде. Оценки показывают, что масса полимерной пленки примерно соответствует количеству ионов, попадающих на катод.

В низкотемпературной плазме присутствуют электроны с энергией выше потенциала ионизации анилина (7.72 эВ), взаимодействие с которыми приводит к ионизации молекулы анилина с образованием дырочного состояния на атоме азота:



Образующиеся катион-радикалы дрейфуют к катоду, где происходит их последовательное присоединение к растущей полимерной цепи.

Видимо, механизм полимеризации анилина с участием молекулярного иона C₆H₅NH₂⁺ является основным в случае, если данный плазмохимический

процесс протекает в парах анилина. При добавлении буферных газов в реакционную смесь скорость полимеризации увеличивается, что может быть связано с появлением нового канала полимеризации.

Известно, что при определенных условиях активной частицей в процессе электрохимического синтеза ПА может являться ион $C_6H_5NH^+$. В условиях низкотемпературной плазмы газового разряда осколочный ион $C_5H_6NH^+$ образуется в результате диссоциативной ионизации молекул анилина:



Потенциал появления иона $C_5H_6NH^+$ равен 11.7 эВ, следовательно, реакция (9) должна протекать в тлеющем разряде. Можно предположить, что в реакционных смесях анилин/аргон и анилин/азот возрастает доля высокоэнергетических электронов в ФРЭЭ, поэтому наблюдается увеличение вклада реакции (9).

При добавлении аргона или азота в реакционную смесь происходят реакции диссоциативной перезарядки и ионизации Пеннинга с участием ионов Ar^+ , N_2^+ , N^+ и возбужденных атомов Ar^* . Образующийся в этих процессах молекулярный ион анилина является возбужденным, что должно приводить к его диссоциации с образованием осколочных ионов и прежде всего иона $C_6H_5NH^+$:



где $X = Ar, N$ или N_2 .



Таким образом, при использовании реакционных смесей анилин/аргон и анилин/азот возможен механизм полимеризации с участием осколочного иона $C_6H_5NH^+$. Участие осколочных ионов анилина в реакциях полимеризации объясняет тот экспериментальный факт, что в присутствии буферных газов увеличивается скорость полимеризации анилина.

Необходимо упомянуть, что в процессе роста полимерной пленки на

электроде должны также принимать участие фрагменты молекул анилина, образовавшиеся по реакциям (7), (4), и (3), поэтому образовавшаяся полианилиновая пленка будет содержать в своей структуре дефекты в виде алифатических фрагментов (рис. 7).

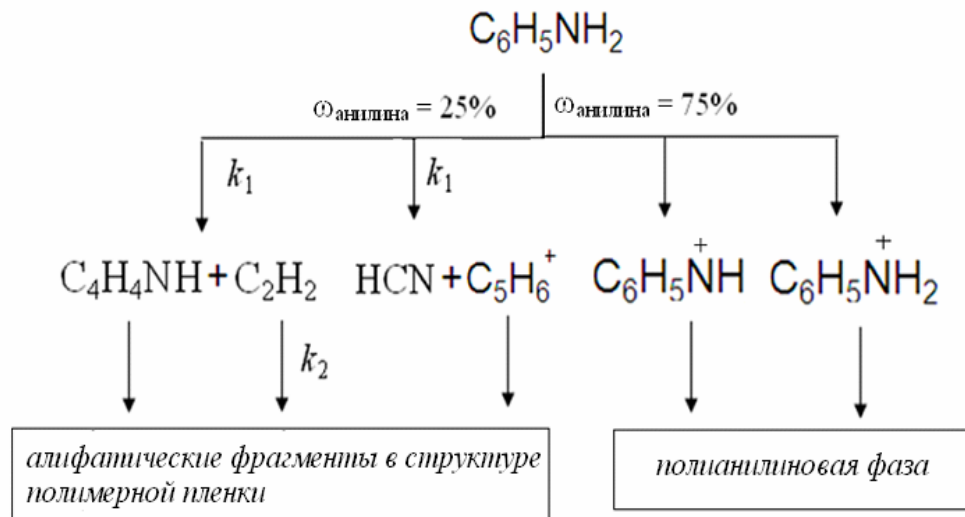


Рис. 7. Общая схема плазмохимических процессов

2.2. Структура полимера из анилина, полученного в разряде постоянного тока

Согласно данным ИК-спектроскопии (рис. 8) в спектрах полимеров, синтезированных в различных условиях, сохраняются все основные полосы поглощения, характерные для мономера: 3450 и 3370 см^{-1} (валентные колебания N–H); 3010 см^{-1} (валентные колебания C–H в бензольном кольце), 1600 и 1494 см^{-1} (деформационные колебания C–C в бензоидных и хиноидных структурах, соответственно); 1310 см^{-1} (валентные колебания C–N); 1165 см^{-1} (деформационные колебания СН–групп). Однако для образцов полимера, осажденных из реакционных смесей разного состава, имеет место существенное отличие в соотношении интенсивностей полос 1600 и 1494 см^{-1} . Это означает, что соотношение концентрации хиноидных и бензоидных звеньев в полимерной цепи зависит от условий синтеза. Видно, что только в случае осаждения полимера из реакционной смеси анилина с азотом (1:2) в структуре полимера преобладают бензоидные звенья.

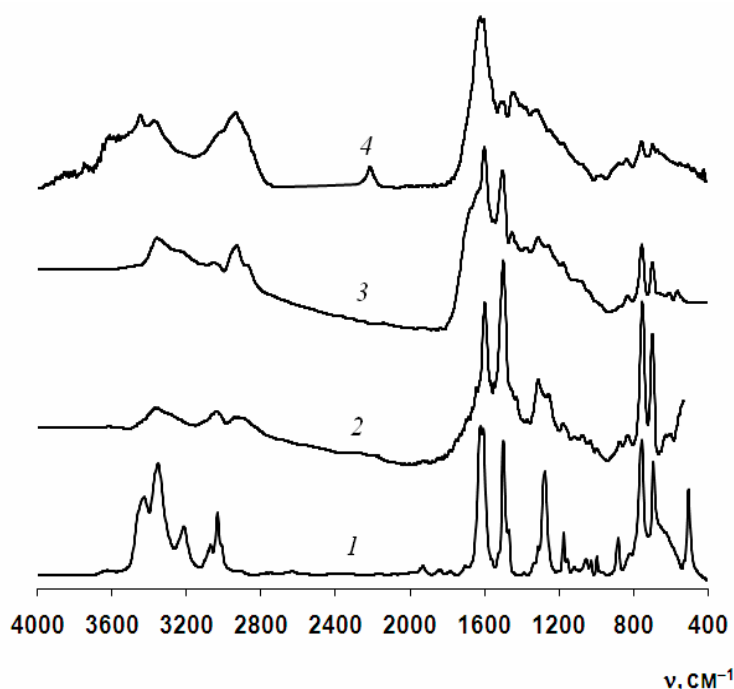


Рис. 7. ИК-спектры поглощения анилина (1) и полимерных пленок, полученных на катоде в парах анилина (2), в газовых смесях анилин/аргон 1:2 (3) и анилин/азот 1:2 (4).

Для количественной оценки содержания алифатических фрагментов цепи полимера, синтезированного в смеси анилин/аргон 1:2, было проведено исследование ЯМР на ядрах ^{13}C с применением высокомоощного подавления Н–С диполь-дипольных взаимодействий. Из сопоставления значений площадей сигналов найдено, что количество ядер ^{13}C , относящихся к алифатической части, составляет не менее 25% от общего содержания ядер ^{13}C в системе. Этот результат согласуется с данными масс-спектрометрии по степени газофазного разложения анилина в разряде с образованием алифатических фрагментов, что служит косвенным доказательством участия продуктов диссоциации молекул анилина в образовании полимерной пленки на электроде.

2.3. Электрофизические свойства полимерных пленок, осажденных из реакционных смесей различного состава.

Известно, что различные формы ПА существенно отличаются по электрофизическим свойствам. Пернигранилиновая и эмеральдиновая формы являются диэлектрическими как в исходном состоянии, так и после введения

примесей – акцепторов электронов. Лейкоэмеральдиновая форма обладает диэлектрическими свойствами, но после окислительного допирования переходит в проводящую форму – соль эмеральдина. Результаты измерения электропроводности полимерных пленок, осажденных из реакционных смесей различного состава (табл. 2), показали полное соответствие со структурными исследованиями методом ИК-спектроскопии. Собственная проводимость составляет $10^{-11} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$. Допирование парами иода полимерной пленки, осажденной из газовой смеси анилин/азот 1:2, приводит к росту электропроводности до значений $10^{-2} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$, что характерно для лейкоэмеральдиновой формы ПА. В остальных случаях существенного увеличения электропроводности после допирования не наблюдается (табл. 2), что свидетельствует о наличии в структуре полимера хиноидных звеньев.

Таблица 2. Проводимость пленок ПА в зависимости от начального состава плазмообразующего газа.

Тип проводимости	Проводимость σ , $\text{Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$		
	Пары анилина	Газовая смесь анилин/аргон	Газовая смесь анилин/азот
Собственная	10^{-11}	10^{-11}	10^{-11}
Примесная	10^{-11}	10^{-10}	10^{-2}

Таким образом, начальный состав реакционной смеси при плазмохимической полимеризации анилина оказывает существенное влияние на структуру и, следовательно, электропроводящие свойства полимера.

На основе изучения оптических спектров полимера в УФ и видимом диапазоне (рис. 8) рассчитано значение ширины запрещенной зоны. Поглощение фотона аморфными полупроводниками подчиняется зависимости:

$$\alpha h\nu = B (h\nu - E_{\text{opt}})^n, \quad (12)$$

где α – коэффициент поглощения, $h\nu$ – энергия фотона, B – константа, $n = 1/2$

(для прямых переходов), а E_{opt} – длинноволновая граница поглощения.

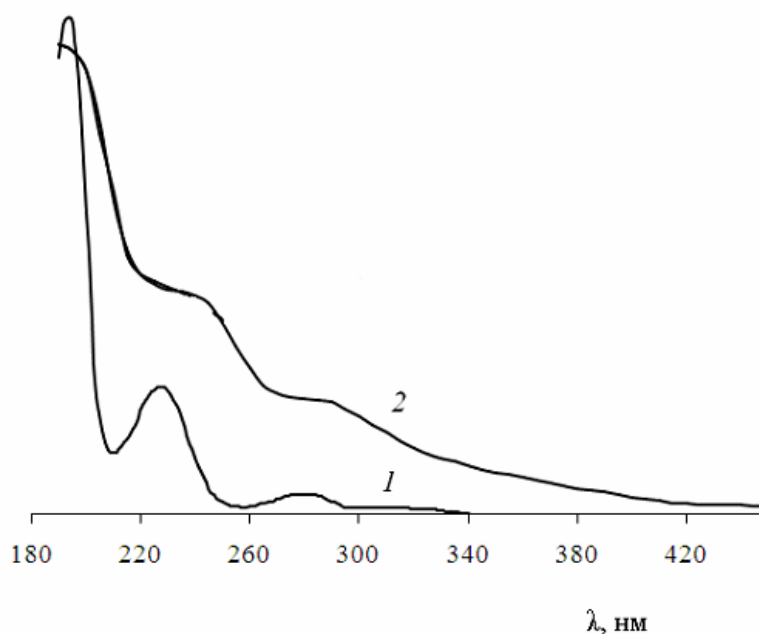


Рис. 8. Спектры поглощения анилина (1) и полимерной пленки (2), осажденной из газовой смеси анилин/азот 1:2.

Для того чтобы определить энергию прямого перехода, построен график зависимости $(\alpha h\nu)^2$ от энергии фотона ($h\nu$). Пересечение этой прямой с осью энергии дает ширину запрещенной зоны $E_g = E_{\text{opt}}$. Значение ширины запрещенной зоны составило 3.75 эВ, что близко к соответствующему значению для ПА, синтезированного химическим методом.

Основные результаты и выводы.

1. Впервые подробно изучена кинетика газозависимых превращений анилина в низкотемпературной плазме. Обнаружено, что массовая доля анилина, расходуемого на образование полианилиновой структуры на катоде, составляет 75%; оставшиеся 25% мономера разлагаются в газовой фазе с образованием C_2H_2 , HCN и других продуктов.

2. Впервые предложен механизм плазмохимического разложения анилина в газовой фазе с образованием молекулярных продуктов, согласно которому появление в газовой фазе HCN обусловлено диссоциативной ионизаци-

ей молекул анилина, а C_2H_2 образуется в результате диссоциации возбужденных молекул анилина.

3. Показано, что в некоторых случаях одновременно с образованием C_2H_2 происходит его расходование, которое связано с полимеризацией.

4. Впервые дана количественная оценка концентрации алифатических групп в полимере, синтезированном из анилина плазмохимическим методом, на основе сопоставления данных о структуре пленок, осаждающихся на электроде, и кинетике газофазных плазмохимических процессов.

5. Впервые обнаружено, что структура и, следовательно, электропроводящие свойства полимера при плазмохимической полимеризации анилина определяются начальным составом реакционной смеси.

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:

1. *Драчев А.И.* Полимерные пленки из анилина, полученные в разряде постоянного тока / Драчев А.И., Демидова Е.Н. Гильман А.Б. // Химия высоких энергий. – 2008. – Т. 42. – № 1. – С 69–73.
2. *Демидова Е.Н.* Связь газофазных процессов со структурой полианилина, синтезированного в плазме / Демидова Е.Н., Матюк В.М., Драчев А.И., Гильман А.Б., Помахина Е.Б. // Химия высоких энергий. – 2009. – Т. 43. – № 2. – С 187–190.
3. *Демидова Е.Н.* Влияние условий плазмохимического синтеза на структуру и свойства нанопленок полианилина. / Демидова Е.Н., Драчев А.И., Матюк В.М., Борщ Н.А. // Нанотехника. – 2009. – Т. 18. – № 2. – С. 80–87.
4. *Гильман А.Б.* Полупроводящие полимерные пленки из анилина, полученные в разряде постоянного тока / Гильман А.Б., Драчев А.И., Демидова Е.Н. // Сб. трудов Всероссийской (с международным участием) конференции «Физика низкотемпературной плазмы – 2007» (Петрозаводск, Россия). – Петрозаводск, 2007. – Т. 1. – С. 181–185.
5. *Демидова Е.Н.* Изучение плазмохимической полимеризации анилина /

Демидова Е.Н., Матюк В.М., Драчев А.И. // Сб. трудов 4-ой конференции молодых ученых (с международным участием) «Современные проблемы науки о полимерах» (Санкт-Петербург, Россия, октябрь 2008). – СПб., 2008. – С 17.

6. Демидова Е.Н. Синтез полупроводящих полимерных пленок из анилина в разряде постоянного тока / Демидова Е.Н., Драчев А.И., Гильман А.Б. // Сб. трудов V-го Международного симпозиума по теоретической и прикладной плазмохимии (Иваново, Россия, 3–8 сентября 2008). – Иваново, 2008.– Т. 1. – С. 298–300.
7. Демидова Е.Н. Связь газофазных процессов со структурой полианилина, полученного в тлеющем разряде постоянного тока / Демидова Е.Н., Матюк В.М. // Сб. трудов Всероссийской конференции по физической химии и нанотехнологиям «НИФХИ-90» (с международным участием) (Москва, Россия, 10–14 ноября 2008). – М., 2008. – С. 23–24.
8. Демидова Е.Н. Влияние условий плазмохимического синтеза на структуру и свойства полианилина / Демидова Е.Н., Матюк В.М., Драчев А.И., Борщ Н.А. // Сб. трудов IV Всероссийской конференции (с приглашением стран СНГ (Москва, Россия, 2–3 ноября 2009). – М., 2009. – С. 26.
9. Демидова Е.Н. Плазмохимическое разложение и полимеризация анилина / Демидова Е.Н., Матюк В.М., Драчев А.И. // Сб. трудов Всероссийской конференции «Физико-химические аспекты технологии наноматериалов, их свойства и применение» (Москва, Россия, октябрь–ноябрь 2009). – М., 2009. – С. 51.