

НАНОРАЗМЕРНЫЕ И НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ

УДК 541.64:547.551

ПРОЦЕСС СТАРЕНИЯ ВОДОРАСТВОРИМЫХ КОМПОЗИЦИЙ ДЛЯ СТРУЙНОЙ ПЕЧАТИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СЛОЕВ НА ОСНОВЕ ПОЛИАНИЛИНА

© 2019 г. О. Л. Грибкова^{1, *}, А. С. Дмитриева², В. А. Тверской², А. А. Некрасов¹

¹Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН, Москва, 119071 Россия

²МИРЭА – Российский технологический университет, Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова, Москва, 119454 Россия

*e-mail: oxgribkova@gmail.com

Поступила в редакцию 18.07.2018 г.

После доработки 15.08.2018 г.

Принята к публикации 12.09.2018 г.

Изучен процесс старения водорастворимой композиции на основе комплекса полианилина с поли-2-акриламидо-2-метил-1-пропансульфоновой кислотой путем контроля рН, спектров оптического поглощения и реологических свойств ее растворов, а так же удельной электропроводности пленок политых из исследуемых растворов. Показано, что через 6 недель хранения растворы водорастворимой композиции на основе полианилина приобретают стабильные характеристики, которые сохраняются на протяжении как минимум полугода, и могут быть использованы в технологических процессах (струйная печать, спин-коутинг, дип-коутинг) получения функциональных слоев для оптоэлектроники.

Ключевые слова: полианилин, полимерные сульфокислоты, струйная печать, проводимость, вязкость, поверхностное сопротивление

DOI: 10.1134/S004418561903015X

ВВЕДЕНИЕ

При создании устройств оптоэлектроники одним из важнейших факторов является технологичность получения функциональных слоев с использованием различных недорогих методов массового производства, например, таких как струйная печать. Этот метод имеет следующие преимущества: он бесконтактен, не требует использования масок, просто программируется, обеспечивает разумную скорость работы и возможность получения слоев разной конфигурации, в том числе и на гибких подложках. Подход к разработке композиций для струйной печати состоит из различных шагов, ведущих к формированию равномерных слоев. Одним из ключевых явлений, влияющих на качество слоев, является процесс образования капель жидкости. Образование капель сильно зависит от комплекса свойств “чернил”, в первую очередь, от их вязкости и поверхностного натяжения. Эти же важнейшие параметры “чернил” влияют на процесс распространения капель на поверхности подложки, который также зависит от ее характеристик, температуры, и дальнейшего процесса сушки. Оптимизация всех этих процессов является необходимым условием для получения однородной поверхности печатных слоев.

Уникальные электрические, электрохимические и оптические свойства проводящих полимеров обуславливают возможность их использования в качестве рабочих и вспомогательных слоев в электрохромных, фотовольтаических и электролюминесцентных устройствах, в химических и биологических сенсорах, покрытиях, защищающих от коррозии, электромагнитного излучения и электростатических зарядов, аккумуляторах и суперконденсаторах и др. [1, 2]. В настоящее время получение таких функциональных слоев методом струйной печати привлекает большое внимание. Среди проводящих полимеров наибольшее развитие получила печать вододиспергируемым комплексом поли-3,4-этилендиокситиофена с полистиролсульфонокислотой [3].

Другим интенсивно исследуемым электропроводящим полимером является полианилин (ПАНИ). Нанесение его слоев методом струйной печати в основном было использовано для создания биологических и химических сенсоров и суперконденсаторов [4–7]. При этом для печати использовали полученный в присутствии камфорсульфоновой, додецилбензолсульфоновой и полистиролсульфоновой кислот ПАНИ, который диспергировали в высококипящих органических растворителях (ди-

метилсульфоксид, N-метилпирролидон) или в воде с добавлением додецилсульфоната натрия [7]. Только в работе [5], водные растворы ПАНИ для применения в гибких печатных сенсорах на влажность получали в присутствии органической сульфокислоты.

Использование водорастворимых комплексов ПАНИ с полимерными сульфокислотами является перспективным для разработки “чернил” для струйной печати функциональных слоев устройств оптоэлектроники. Ранее нами была проведена работа по установлению влияния содержания поли-2-акриламидо-2-метил-1-пропансульфоновой кислоты (ПАМПСК) на синтез и свойства ПАНИ, получаемого в ее присутствии, и определению оптимальных условий для получения стабильного проводящего продукта [8]. Так же был определен оптимальный состав электропроводящего комплекса ПАНИ-ПАМПСК для нанесения из водного раствора тонких слоев методом струйной печати и показана перспективность применения этих слоев в качестве анодных буферных слоев в органических солнечных элементах [9].

Поскольку важнейшим свойством проводящих “чернил” является стабильность их характеристик во времени, то в данной работе был исследован процесс старения растворов комплексов ПАНИ-ПАМПСК путем контроля изменений во времени их рН, вязкости, спектров оптического поглощения, и удельной электропроводности сформированных из них пленок.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ПАНИ синтезировали окислительной химической полимеризацией анилина в присутствии полимерной кислоты. В качестве полимерной кислоты использовали ПАМПСК, $M_w \sim 2 \times 10^6$, 15% водный раствор, Sigma-Aldrich. Метод синтеза ПАНИ в присутствии ПАМПСК подробно описан ранее в работах [8, 9]. Концентрация анилина в исходной реакционной среде составляла 0.01 М. В качестве окислителя использовали персульфат аммония, концентрация которого в исходной реакционной среде также составляла 0.01 М. Синтез проводили при соотношении концентраций анилина и ПАМПСК 1 : 1.5 моль/г-экв. сульфокислотных групп. По окончании полимеризации водный раствор комплекса ПАНИ-ПАМПСК очищали от остатков мономера, окислителя и других низкомолекулярных продуктов путем диализа (целлюлозная мембрана ZelluTrans, MWCO 8000–10000). Готовый раствор был разделен на два равных объема, в один из которых добавлен диэтиленгликоль (ДЭГ), 99%, Sigma-Aldrich в количестве 5 мас. % от массы комплекса ПАНИ-ПАМПСК.

Для измерения рН раствора ПАНИ-ПАМПСК после его синтеза использовали рН-метр ОР-208/1 (Radelkis), точность измерения составляла ± 0.05 ед. рН. Вискозиметрические исследования растворов ПАНИ-ПАМПСК проводили на вискозиметре Уббелодде при температуре 30°C. Рассчитывали приведенную вязкость, а в дальнейшем с использованием калибровочной кривой соотношения динамической и приведенной вязкости водных растворов глицерина, на основе полученных данных была рассчитана динамическая вязкость растворов комплекса ПАНИ-ПАМПСК.

Спектры электронного поглощения растворов ПАНИ-ПАМПСК в ближней УФ-, видимой и ближней ИК-области спектра регистрировали на двулучевом спектрофотометре “Shimadzu UV-3101PC”.

Для измерения удельной электропроводности исследуемые растворы поливали на горизонтальные стеклянные подложки и высушивали в условиях медленного удаления растворителя при комнатной температуре. Удельную электропроводность определяли с помощью четырехзондового метода [10]. Источником тока и измерителем разности потенциалов служили, соответственно, Keithley 2400 и Keithley 236, синхронизированные с помощью компьютерной программы. Измерения выполняли на нескольких образцах и на нескольких участках пленки и затем усредняли. Толщину пленок определяли с помощью интерферометра МИИ-4 (ЛОМО), оборудованного видеокамерой для ввода изображения в компьютер с целью повышения точности измерений.

С помощью струйного принтера Epson Stylus Photo P50, модернизированного элементами системы непрерывной подачи чернил (СНПЧ), слои на основе комплекса ПАНИ-ПАМПСК печатали на стеклянные подложки размером 2×2 см. Печать осуществляли в режиме принтера, предназначенном для печати на CD-дисках, с использованием специально изготовленного лотка, оборудованного поворотным держателем для фиксации подложки, обеспечивающим возможность печати последующего слоя под углом 45° или 90° к предыдущему для получения более равномерного покрытия. Печать растворов ПАНИ-ПАМПСК осуществляли на подогретую до $28-30^\circ\text{C}$ подложку в 8 слоев с поворотом на 45° , 90° , 135° и т.д. Для измерения поверхностного сопототления на 2 противоположных края напечатанных образцов наносили узкие контакты из серебряной проводящей пасты. Микрофотографии слоев были получены на микроскопе Meiji MT6000.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для разработки проводящих “чернил” необходимо учитывать различные факторы, влияющие

на получение равномерного слоя с необходимыми характеристиками. Для получения раствора комплекса ПАНИ-ПАМПСК нужной вязкости необходимо подобрать его концентрацию и соотношение компонентов. На основе проведенных ранее исследований было выбрано наиболее оптимальные соотношения компонентов комплекса и концентрация реагентов [9].

Для улучшения реологических свойств разрабатываемых проводящих “чернил” в раствор комплекса ПАНИ-ПАМПСК добавляли такие пластификаторы как глицерин и ДЭГ (5 мас. %). При добавлении глицерина удельная электропроводность пленок уменьшалась в 3 раза, а при добавлен ДЭГ – в 1.5 раза (табл. 1).

Для исследования процесса старения были выбраны комплекс ПАНИ-ПАМПСК и его смесь с ДЭГ (5 мас. %) (ПАНИ-ПАМПСК-ДЭГ).

На рис. 1 представлены электронные спектры поглощения растворов комплекса ПАНИ-ПАМПСК с добавлением ДЭГ и без него. Видны характерные для соли эмеральдина три полосы поглощения – ~350, 430 и 750 нм, соответствующие π - π^* -переходу бензольных колец, поглощению катион-радикалов и локализованных поляронов [11]. Видно, что добавка ДЭГ не влияет на форму спектра и последняя не изменяется в течение 3 мес. Это свидетельствует об отсутствии влияния ДЭГ на электронную структуру ПАНИ и ее неизменности в течение 3 мес.

Так же с течением времени практически не изменяется рН раствора ПАНИ-ПАМПСК: сразу после диализа рН раствора равно 2.86, а через 5 мес. хранения – 2.76. Введение ДЭГ не оказало влияние на значение рН раствора.

На рис. 2 представлены результаты исследования изменения во времени приведенной вязкости растворов с добавлением ДЭГ и без него. Видно, что приведенная вязкость раствора ПАНИ-ПАМПСК

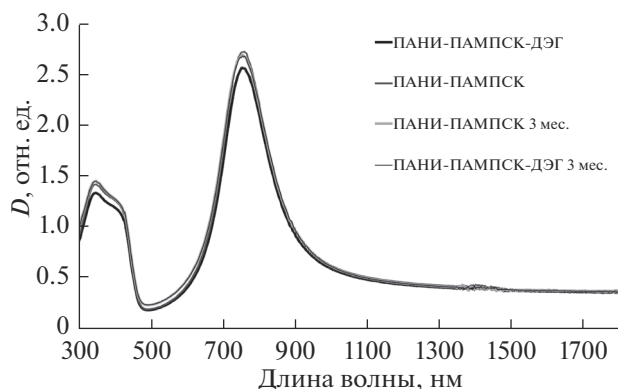


Рис. 1. Электронные спектры поглощения растворов ПАНИ-ПАМПСК и ПАНИ-ПАМПСК-ДЭГ сразу после диализа и после хранения в течение 3 мес.

Таблица 1. Влияние добавок глицерина и ДЭГ на удельную электропроводность пленок ПАНИ-ПАМПСК

Добавки	–	Глицерин	ДЭГ
Удельная электропроводность, См/см	4.54×10^{-2}	1.5×10^{-2}	2.95×10^{-2}

снизилась в 1.6 раза после добавления ДЭГ. Причиной этого является изменение конформации макромолекул комплекса: сворачивание клубка макромолекул комплекса при добавлении к воде (диэлектрическая проницаемость – 80.4) менее полярного ДЭГ (диэлектрическая проницаемость 31.7), который избирательно сольватирует комплекс, увеличивая его гидрофобность. Видно (рис. 2 и 3), что приведенные вязкости обоих растворов со временем уменьшаются, достигая через 6 нед. постоянной одинаковой величины. По-видимому, такие изменения приведенной вязкости обоих растворов связаны с перегруппировкой макромолекулярных цепей в интерполимерном комплексе ПАНИ-ПАМПСК с образованием более компактных клубков.

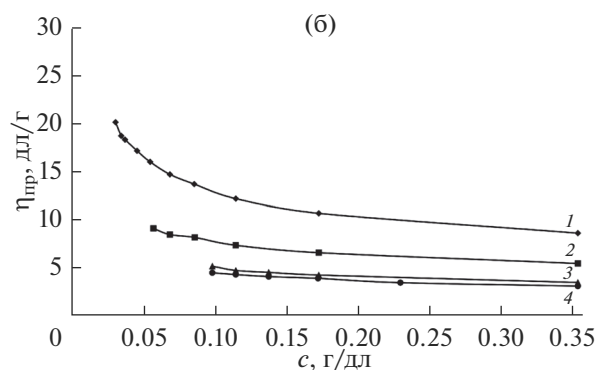
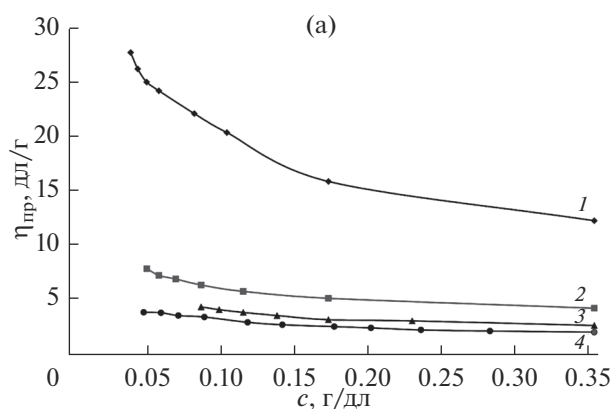


Рис. 2. Вискозиметрия растворов комплексов ПАНИ-ПАМПСК (а) и ПАНИ-ПАМПСК-ДЭГ (б) при разном времени хранения: после диализа (1), 1 нед. (2), 2 нед. (3); 1 мес. (4).

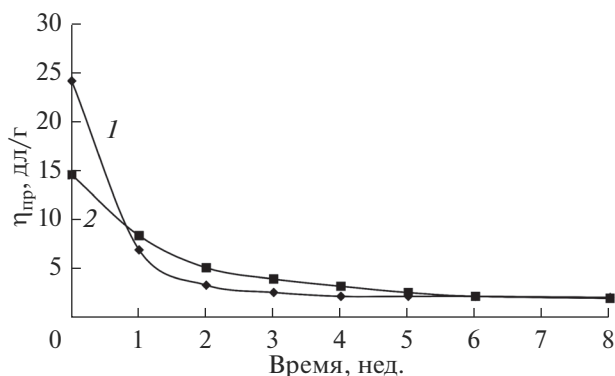


Рис. 3. Изменение во времени приведенной вязкости ($\eta_{пр}$) растворов комплекса ПАНИ-ПАМПСК с концентрацией 0.05 г/дл без (1) и с добавкой (2) ДЭГ.

Также была изучена удельная электропроводность пленок сформированных из растворов ПАНИ-ПАМПСК и ПАНИ-ПАМПСК-ДЭГ в зависимости от времени их хранения (табл. 2). В обоих случаях за три месяца она незначительно понизилась (в 1.6 раза).

Таким образом, по прошествии 6 нед. после синтеза растворы имеют стабильные характеристики — pH, вязкость, оптические свойства, при этом не наблюдается образования твердой фазы в растворах, и их можно использовать в качестве проводящих “чернил” для струйной печати. На рис. 4 представлены микрофотографии слоев комплексов ПАНИ-ПАМПСК и ПАНИ-ПАМПСК-ДЭГ, полученных методом струйной печати. Видно, что капли, образующиеся при печати, более равномерно покрывают поверхность подложки без явных промежутков в случае рас-

Таблица 2. Влияние времени хранения растворов ПАНИ-ПАМПСК без и с добавкой ДЭГ на удельную электропроводность сформированных из них пленок

Время хранения раствора	Удельная электропроводность, См/см	
	ПАНИ-ПАМПСК	ПАНИ-ПАМПСК-ДЭГ
После диализа	0.063	0.04
Один месяц	0.056	0.033
Два месяца	0.045	0.030
Три месяца	0.038	0.024

Таблица 3. Характеристики проводящих “чернил” на основе ПАНИ и нанесенных из них слоев методом струйной печати

Состав слоя	Динамическая вязкость, сП	Поверхностное сопротивление, МОм/□
ПАНИ-ПАМПСК	1.8	108
ПАНИ-ПАМПСК-ДЭГ	1.8	62

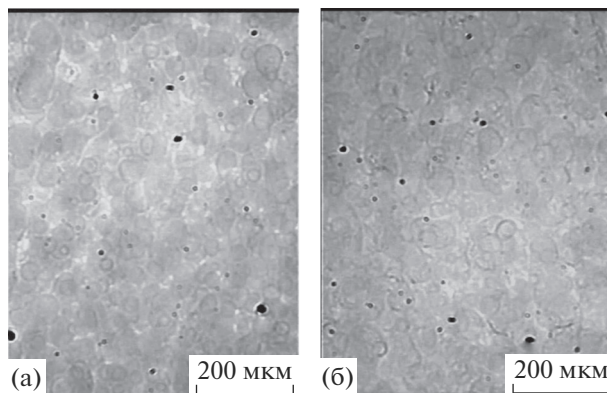


Рис. 4. Микроскопические изображения слоев ПАНИ-ПАМПСК (а) и ПАНИ-ПАМПСК-ДЭГ (б), приготовленных методом струйной печати.

твора с добавлением ДЭГ. В отсутствие ДЭГ капли более обособлены.

В табл. 3 представлены рабочие характеристики разработанных проводящих “чернил” на основе ПАНИ и нанесенных из них слоев струйной печатью. В результате, через 6 недель хранения растворы ПАНИ-ПАМПСК и ПАНИ-ПАМПСК-ДЭГ имеют одинаковый pH, оптические спектры поглощения, вязкости, которые сохраняются на протяжении как минимум полугода. При этом удельная электропроводность пленок ПАНИ-ПАМПСК-ДЭГ, сформированных поливом на горизонтальную подложку, немного ниже чем пленок без ДЭГ (табл. 2). В случае же струйной печати, наоборот, поверхностное сопротивление пленки, не содержащей ДЭГ, в 1.7 раза выше. Таким образом, введение ДЭГ в раствор комплекса ПАНИ-ПАМПСК привело к снижению поверхностного натяжения, что подтверждается более равномерным покрытием поверхности подложки (рис. 4б), и тем самым снижению поверхностного сопротивления пленки ПАНИ-ПАМПСК-ДЭГ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследован процесс старения водорастворимых композиций на основе комплекса ПАНИ-ПАМПСК в течение трех месяцев. Показано, что введение в систему ДЭГ не изменяет электронную структуру ПАНИ, слегка понижая удельную электропроводность. Вместе с этим, добавление ДЭГ позволяет добиться большей равномерности

слоя, нанесенного методом струйной печати, и, соответственно, значительного снижения его поверхностного сопротивления. Показано, что рН, оптические свойства с течением времени остаются постоянными, а вязкость водных растворов комплекса ПАНИ-ПАМПСК и ПАНИ-ПАМПСК-ДГ снижается, достигая постоянного значения через 6 нед. после проведения синтеза. Только по прошествии этого периода данную полимерную композицию можно использовать в технологическом процессе.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ (Научный проект № 16-29-06423) и Минобрнауки РФ (разработка методики и изготовление установки для струйной печати). Спектральные исследования выполнены на оборудовании ЦКП ФМИ ИФХЭ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. *Wessling B.* // *Synth. Met.* 1998. V. 93. P. 143.
2. *Skotheim T.A., Reynolds J.R.* (Eds.), *Handbook of Conducting Polymers. Conju-gated Polymers. Processing and Applications*, third ed., Taylor & Francis Group, London/New York, 2007.
3. *Singh A., Katiyar M., Garg A.* // *RSC Adv.* 2015. V. 5. P. 78677.
4. *Chiolerio A., Bocchini S., Porro S.* // *Adv. Funct. Mater.* 2014. V. 24. P. 3375.
5. *Kulkarni M.V., Apte S.K., Naik S.D., Ambekar J.D., Kale B.B.* // *Sensors and Actuators B.* 2013. V. 178. P. 140.
6. *Crowley K., Smyth M.R., Killard A.J., Morrin A.* // *Chemical Papers.* 2013. V. 67. P. 771–780.
7. *Brannelly N.T., Killard A.J.* // *Talanta.* 2017. V. 167. P. 296.
8. *Якобсон О.Д., Грибкова О.Л., Некрасов А.А., Тверской В.А., Иванов В.Ф., Мельников П.В., Поленов Е.А., Ванников А.В.* // *Физикохимия поверхности и защита материалов.* 2016. Т. 52. С. 613.
9. *Грибкова О.Л., Сафьянова Л.В., Тамеев А.Р., Лыпенко Д.А., Тверской В.А., Некрасов А.А.* // *Письма в ЖТФ.* 2018. Т. 44. № 6. С. 34.
10. *Омельченко О.Д., Грибкова О.Л., Тамеев А.Р., Ванников А.В.* // *Письма в ЖТФ.* 2014. Т. 40. С. 66.
11. *Nekrasov A.A., Ivanov V.F., Vannikov A.V.* // *J. Electroanal. Chem.* 2000. V. 482. № 1. P. 11.