

АСМ исследование трансформации надмолекулярной структуры полианилина и композита «полианилин/углеродные нанотрубки» при допировании додецилбензолсульфоукислотой в присутствии растворителя

И.А. Лобов¹, Н.А. Давлеткильдеев^{1,2}, Д.В. Соколов¹

¹Омский научный центр СО РАН, 644024, Омск, Россия

LI_87@mail.ru

²Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского, 644077, Россия

На основе анализа АСМ изображений изучен механизм трансформации надмолекулярной структуры пленок полианилина и композита «полианилин/углеродные нанотрубки» в форме основания в результате совместного воздействия допанта – додецилбензолсульфоукислоты и растворителя.

AFM study of the supramolecular structure transformation of polyaniline and composite "polyaniline/carbon nanotubes" upon doping with dodecylbenzenesulfonic acid in the presence of a solvent

I.A. Lobov¹, N.A. Davletkildeev^{1,2}, D.V. Sokolov¹

¹OSC SB RAS, 644024, Omsk, Russia

²F.M. Dostoevsky Omsk State University, 644077, Omsk, Russia

Based AFM image analysis, the supramolecular structure transformation mechanism of polyaniline films and the "polyaniline/carbon nanotube" composite films in the base form as a result of combined effect of dopant–dodecylbenzenesulfonic acid and a solvent was studied.

Полианилин (ПАНИ) – электропроводящий полимер, являющийся перспективным материалом для создания широкого спектра электронных устройств, таких как химические сенсоры, суперконденсаторы и прочие [1]. Введение в матрицу ПАНИ углеродных нанотрубок (УНТ) приводит к увеличению прочности, электропроводности и термостабильности полимера [2], что делает приоритетным использование композитов ПАНИ с УНТ. Для использования ПАНИ и композитов на его основе в различных приложениях актуальным является развитие методов формирования слоёв полимера с заданной морфологией.

В работе методом АСМ исследовались плёнки ПАНИ и композита ПАНИ/многостенные УНТ (ПАНИ/МУНТ) до и после допирования их смесью 1-метил-2-пирролидона (НМП) и додецилбензолсульфоукислоты. Исследования производились на АСМ Solver Pro (NT-MDT) и MFP-3D SA (Asylum Research) в полуконтактном режиме сканирования на воздухе.

Морфология поверхности плёнок ПАНИ и ПАНИ/МУНТ в форме основания имеет слаборазвитую поверхность (Рисунок 1 А и В). Наблюдается типичная гранулярная структура плёнок.

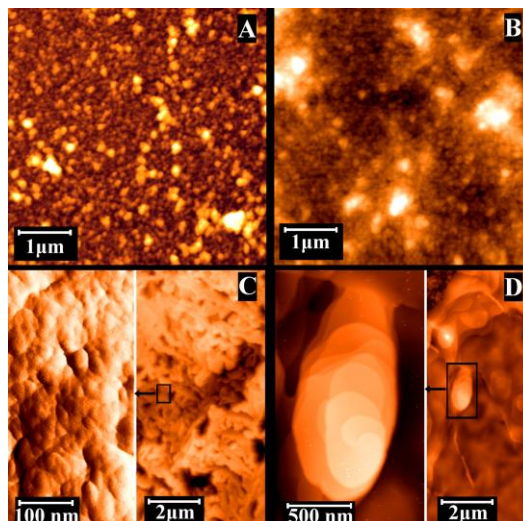


Рисунок 1. АСМ изображения поверхности плёнок ПАНИ и ПАНИ/МУНТ в форме основания (А и В) и после допирования додецилбензолсульфоукислотой (С и D).

Воздействие смеси растворителя и допанта приводит к трансформации морфологии плёнок. На поверхности плёнки ПАНИ формируется структура, представляющая собой хаотично переплетённые волокна шириной от 200 до 350 нм (Рисунок 1 С). При этом шероховатость поверхности возрастает на порядок по отношению к шероховатости исходной пленки. Волокна имеют отчетливую гранулярную структуру.

На поверхности плёнки композита ПАНИ/МУНТ (Рисунок 1 D) образуется развитый слой, покрытый островковыми структурами. Островки преимущественно состоят из наложенных друг на друга плоскостей округлой формы с линейными размерами, достигающими нескольких микрометров. Полностью отсутствует гранулярная структура. На краях островков наблюдаются ступени с высотой от 3 до 45 нм и кратной 3 нм.

На основании анализа АСМ изображений пленок предложена модель формирования развитой структуры поверхностей полимера и композита (Рисунок 2). При воздействии растворителя, вблизи поверхности образуется градиент концентрации молекул полимера. Присутствие молекул допанта приводит к допированию молекул, которые уже не растворимы в НМП. Из-за высокой концентрации этих молекул вблизи поверхности плёнки, протекают процессы самосборки молекул в надмолекулярные структуры, представленные на рисунке 1.

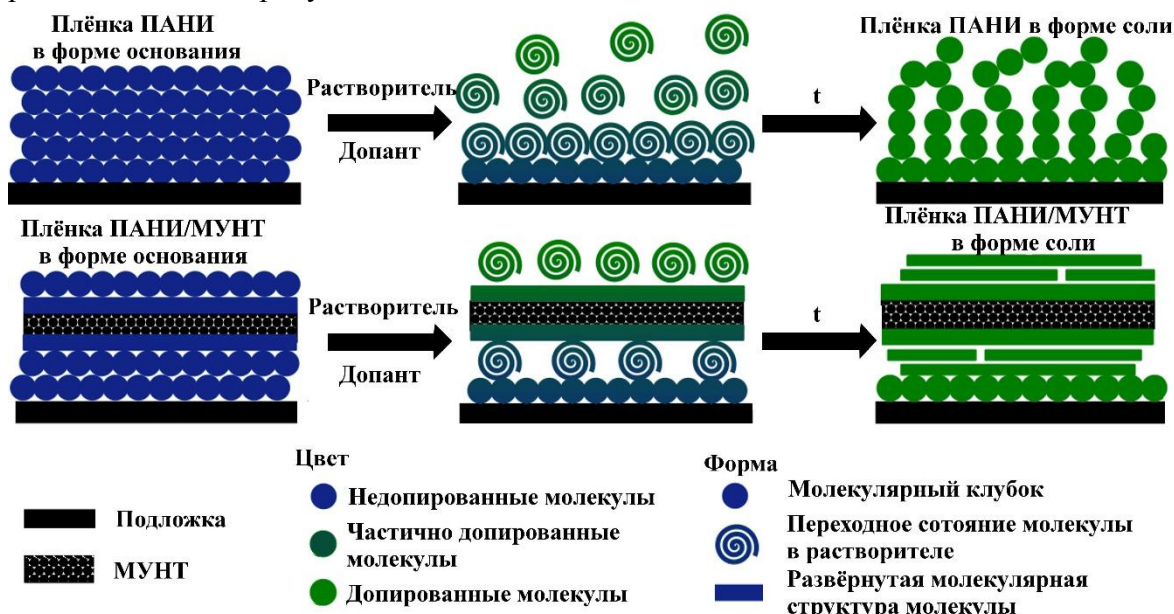


Рисунок 2. Схема формирования развитой структуры поверхности плёнок ПАНИ и ПАНИ/МУНТ.

При *in-situ* химической окислительной полимеризации ПАНИ, углеродные нанотрубки покрываются развёрнутым слоем полимера [3], при этом, молекулы ПАНИ имеют плоскую структуру полимерной цепи [4]. Предполагается, что при формировании планарной островковой структуры композита ПАНИ/МУНТ слой полимера, покрывающий нанотрубки, выступает в роли темплата, а нанотрубки выступают в качестве центров роста островковых структур.

1. G. Ciric-Marjanovic, *Synthetic Metals* **1**, 177, (2013).
2. D.S. Patil, S.A. Pawar, R.S. Devan, Y.R. Ma, W.R. Bae, J.H. Kim, P.S. Patil, *Materials Letters* **248**, 117, (2014).
3. R.-X. Wang, L.-F. Huang, X.-Y. Tian, *The Journal of Physical Chemistry C* **116**, 13120, (2012).
4. Q. Wang, Q. Yao, J. Chang, L. Chen, *J. Mater. Chem.* **22**, 17612, (2012).