

**НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ ХІМІЇ ВИСОКОМОЛЕКУЛЯРНИХ СПОЛУК**

МИХАЙЛОВ Сергій Дмитрович

УДК 54-185: 54.057: 544.169

**ОСОБЛИВОСТІ УТВОРЕННЯ ТА ВЛАСТИВОСТІ
НАНОСТРУКТУРОВАНИХ КОМПОЗИТІВ ЕЛЕКТРОПРОВІДНИХ
ПОЛІМЕРІВ ТА ОКСИДІВ МЕТАЛІВ ДЛЯ ДЕТЕКТУВАННЯ
АМІАКУ ТА АМІНІВ**

02.00.06 – хімія високомолекулярних сполук

АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата хімічних наук

Київ – 2016

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана в інституті біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України та університеті Лілль 1 (Мін-де-Дуе), Франція.

Наукові керівники:

доктор хімічних наук, професор

Пуд Олександр Аркадійович

Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України,
завідувач відділу хімії функціональних матеріалів

HDR, професор

Патріс Коддевіль

Університет Лілль 1, Мін-де-Дуе, Франція,
завідувач відділу атмосферних наук та інженерної екології

Офіційні опоненти:

доктор хімічних наук, професор

Рябов Сергій Володимирович

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України,
завідувач відділу модифікації полімерів

доктор хімічних наук, професор

Барсуков В'ячеслав Зіновійович

Київський національний університет технології та дизайну,
завідувач кафедри електрохімічної енергетики та хімії

Захист відбудеться 01 лютого 2017 р. о 14 годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.179.01 в інституті хімії високомолекулярних сполук НАН України за адресою: 02160, м. Київ-160, Харківське шосе, 48.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці інституту хімії високомолекулярних сполук НАН України за адресою: 02160, м. Київ-160, Харківське шосе, 48.

Автореферат розісланий 27 грудня 2016 р.

Учений секретар
спеціалізованої вченої ради



О.О. Бровко

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми

Стрімкий розвиток промисловості неминуче призводить до забруднення атмосфери. Викиди забрудників часто представлені цілим спектром речовин, помітне місце серед яких посідають високотоксичні аміак та аміни, що негативно впливають на здоров'я людини. Рішенням проблеми контролю їх концентрації є створення хімічних сенсорів на основі електропровідних полімерів (ЕПП), зокрема поліаніліну (ПАНІ), що швидко реагує на наявність таких сполук зміною електричного опору та інших властивостей. Цей полімер характеризується рядом переваг порівняно з іншими поліспряженими ЕПП, такими як легкість зміни стану допування та електропровідності, хімічна стійкість та термостабільність, простота синтезу і низька вартість. Разом з тим, чистий ПАНІ має такі недоліки як: низькі механічні і плівкоутворюючі властивості, нерозчинність у більшості органічних розчинників, неплавкість. Ефективним шляхом поліпшення властивостей ПАНІ є створення на його основі наноструктурованих композиційних матеріалів з наночастинками оксидів металів. Такі гібридні матеріали можуть бути сформовані у вигляді електропровідних шарів, які часто виявляють синергетичний ефект у сенсорних властивостях за рахунок специфічних фізико-хімічних взаємодій на границі поділу полімер-наночастинка та високої результуючої питомої площі поверхні. Однак, особливості утворення та функціонування таких нанокомпозитів недостатньо вивчені і охарактеризовані, що утруднює їх використання у різних напрямках. Зокрема, відсутня інформація про вплив будови допantu, природи і вмісту наночастинок оксидів металу на кінетичні особливості формування нанокомпозитів, молекулярні характеристики ПАНІ, що утворюється, та на морфологію, стабільність, електропровідність, сенсорні й інші властивості отримуваних гібридних наноматеріалів. Відповідно, отримання такої інформації, її аналіз та застосування з метою контрольованого створення гібридних нанокомпозитів з наперед заданими властивостями на сьогоднішній день є актуальною проблемою.

Зв'язок з науковими програмами, планами, темами

Робота була виконана в рамках українсько-французького проекту щодо аспірантури зі спільним керівництвом, на основі діючої угоди про міжнародне співробітництво між університетом Лілль 1 (Франція), Мін-де-Дуе (Франція) і Інститутом біоорганічної хімії та нафтохімії Національної Академії Наук України (ІБОНХ НАН України, Україна), а також згідно до планів ІБОНХ НАН України у відповідності до науково-дослідних робіт: «Синтез та дослідження гібридних нанокомпозитів на основі електропровідних полімерів з регульованою структурою та властивостями» (2010 – 2014 рр., №0112U005144); «Утворення, властивості та взаємодії нанокомпозитів електропровідних полімерів і біоактивних сполук у гетерофазних системах» (2013 – 2017 рр., №0113U003093); «Сенсорні прилади для медико-екологічних та промислово-технологічних потреб: метрологічне забезпечення та дослідна експлуатація» (2013 – 2017 рр., №0115U002691).

Метою роботи було встановлення особливостей утворення та властивостей наноструктурованих композиційних матеріалів на основі електропровідних полімерів і наночастинок оксидів металів, чутливих до аміаку та амінів.

Для досягнення цієї мети необхідно було вирішити такі **задачі**:

- Встановити особливості формування фази ПАНІ на поверхні наночастинок оксидів металів на основі аналізу змін окисно-відновлювального потенціалу та рН полімеризаційного середовища.
- Визначити вплив ряду сульфокислот-допантів і наночастинок оксидів TiO_2 (анатазу, рутилу) та SnO_2 на кінетику процесу полімеризації аніліну та провести порівняльний аналіз властивостей та морфології отриманих матеріалів.
- Встановити вплив допantu та неорганічної фази (наночастинок оксидів) на молекулярні характеристики та стан фази електропровідного полімеру у синтезованих нанокomпозитах.
- Показати зв'язок властивостей синтезованих нанокomпозитів з їх кількісним і якісним складом, морфологією та структурою.
- Визначити оптимальні співвідношення полімеру та наночастинок і умови для формування нанокomпозитів з найкращими сенсорними характеристиками для детектування аміаку та амінів.
- З'ясувати вплив природи допantu, вмісту і природи електропровідного полімеру та наночастинок на сенсорні та інші властивості отриманих гібридних матеріалів.
- Дослідити ефективність хімічно синтезованих нанокomпозитів порівняно з механічно змішаними аналогами.
- Охарактеризувати стійкість синтезованих матеріалів до дії ультрафіолетового (УФ) опромінення.

Об'єктом дослідження є процес формування гібридних наноструктурованих композитів на основі електропровідних полімерів і наночастинок оксидів металів.

Предметом дослідження є нанокomпозитні матеріали на основі поліаніліну та поліпіролу і наночастинок оксидів металів для детектування аміаку та амінів.

Методи дослідження, що використовуються в роботі, включають: потенціометричний (редокс потенціал) та рН моніторинг, інфрачервону (FTIR) і електронну спектроскопію при визначенні складу, ступеня окиснення полімеру і виходу продукту, сканувальну (SEM) та трансмісійну (TEM) електронну мікроскопію для дослідження структури і морфології матеріалів, термогравіметрію (ТГ) і диференційний термічний аналіз (ДТА) для дослідження термоокиснювальної стабільності матеріалів, рідинну хроматографію зі спектрофотометричною реєстрацією для встановлення молекулярної маси поліаніліну, вимірювання електропровідності та сенсорні дослідження синтезованих нанокomпозитів.

Наукова новизна одержаних результатів:

- Розроблено новий підхід до дослідження кінетики процесу полімеризації аніліну із застосуванням одночасного моніторингу редокс потенціалу та рН реакційного середовища.
- Вперше встановлено лінійну кореляцію між вмістом наночастинок оксидів металів у реакційному середовищі та зворотними величинами тривалості окремих стадій полімеризації аніліну.
- Вперше показано вплив ряду сульфокислот-допантів та лаурилсульфату,

вмісту і природи наночастинок оксидів металів (TiO_2 рутил та анатаз, SnO_2) на кінетику хімічної полімеризації аніліну та оцінено величину констант швидкості реакції.

- Вперше встановлено вплив допantu та наночастинок оксидів на молекулярну масу, молекулярно-масовий розподіл та ступінь окиснення поліаніліну у синтезованих нанокompозитах з морфологією ядро-оболонка.
- Вперше встановлено вищу ефективність у сенсорних вимірюваннях хімічно синтезованих нанокompозитів порівняно з механічно змішаними аналогами та чистими полімерами.
- Вперше знайдено, що дія УФ опромінення веде до фотодеградації та зміни експлуатаційних характеристик синтезованих матеріалів.

Практичне значення одержаних результатів

Запропоновані підходи до контрольованого формування наноструктурованих композитів на основі ЕППі та оксидів металів зі структурою «ядро-оболонка» можуть бути покладені в основу технології виробництва таких матеріалів із наперед заданими властивостями. Розроблені нові електропровідні гібридні матеріали можуть бути використані як активні шари у виробництві хеморезистивних датчиків на аміак та аміни. Встановлені особливості фотохімічної деградації нанокompозитів ПАНі з оксидами металів необхідно враховувати при прогнозуванні стабільності не тільки їх сенсорних, але й фотокаталітичних властивостей.

Особистий внесок здобувача. Постановка задач роботи, планування та аналіз експериментів проводились спільно з керівниками роботи д.х.н. проф. Пудом О.А (ІБОНХ НАН України), проф. Коддевілем П. (Мін-де-Дуе), проф. Вожкієвичем Ж.-Л. (Мін-де-Дуе). Кінетичні та ІЧ дослідження проводились за участі к.х.н. с.н.с. Огурцова М.О. (ІБОНХ НАНУ) та д.х.н. Вдовенко С.І. (ІБОНХ НАНУ), синтез нанокompозитів проводився за участі к.х.н. Носкова Ю.В. (ІБОНХ НАНУ) та к.т.н. Сидорова Д.О. (ІБОНХ НАНУ). Визначення молекулярної маси ПАНі проведено за участі к.х.н. Дударенко Г.В (Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України). Проведення рентгенографічних досліджень здійснено за участі д.х.н. Льїна В.Г. (Інститут фізичної хімії ім. Л.В.Писаржевського НАН України). Фотохімічні дослідження здійснено за участі к.ф.-м.н. Пирятинського Ю.П. (Інститут фізики НАН України). Дослідження морфології методом ТЕМ здійснено за участі к.б.н. Войчука С.І. (Інститут мікробіології і вірусології ім. Д.К.Заболотного НАН України).

Апробація результатів дисертації. Результати досліджень, представлені в дисертації, оприлюднено на 7 конференціях: Conference on Oxide Materials for Electronic Engineering «OMEE-2012» (Львів, Україна, 2012); International conference of European Materials Research Society «E-MRS 2013 Fall Meeting» (Варшава, Польща, 2013); XXIX наукова конференція з біоорганічної хімії та нафтохімії (Київ, Україна, 2014); International conference of European Materials Research Society «E-MRS 2015 Spring Meeting» (Лілль, Франція, 2015); The International research and practice conference «Nanotechnology and nanomaterials» (Львів, Україна, 2015); International conference of European Materials Research Society «E-MRS 2016 Spring Meeting» (Лілль, Франція, 2016); International Conference Electronic processes in organic and inorganic materials «ICEROM-10» (Тернопіль, Україна, 2016).

Публікації. За результатами дисертації опубліковано 12 наукових праць, у т.ч. 5 статей у фахових виданнях, 7 матеріалів конференцій.

Структура та обсяг дисертації. Дисертація складається зі вступу, 5 розділів, висновків, списку використаних джерел. Робота викладена на 145 сторінках (обсяг основного тексту – 122 сторінки) і включає в себе 72 рисунки, 12 таблиць, 307 найменувань у списку літератури.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано актуальність вибраної теми дисертаційної роботи, сформульовано мету та задачі дослідження, показано наукову новизну та практичне значення отриманих результатів.

Перший розділ присвячено огляду публікацій за темою дисертаційної роботи і аналізу сучасних тенденцій у підходах до синтезу ПАНІ та композитів на його основі і застосуванні гібридних матеріалів у пристроях хеморезистивного типу для детектування аміаку та амінів.

У **другому розділі** наведено методики синтезу чистого полімеру та отримання гібридних органо-неорганічних матеріалів на основі електропровідних полімерів з наночастинками оксидів металів. Описані основні методи дослідження структури та морфології матеріалів, їх термо- та фотостабільності, електропровідності, молекулярної маси, сенсорної чутливості до аміаку та амінів.

У **третьому розділі** охарактеризовано і представлено аналіз змін, що відбуваються при полімеризації аніліну (Ан) в присутності наночастинок оксидів металів (TiO_2 і SnO_2) та різних сульфокислот-допантів і лаурилсульфату.

Для характеристики і аналізу змін, що відбуваються в системі в ході цього процесу, вперше використано одночасний моніторинг окисно-відновного (редокс) потенціалу та рН полімеризаційного середовища. Цей вибір ґрунтується на наявності характеристичних точок на кінетичних кривих (профілях) змін обох фізико-хімічних параметрів у часі, що відповідають основним стадіям полімеризації. Зокрема, як видно з відомої загальної схеми (рис. 1) полімеризація аніліну супроводжується вивільненням протонів та утворенням основного проміжного продукту перніграніліну (ПН), що являє собою найбільш окиснену форму ПАНІ, і насамкінець відновлюється залишками мономера до найстабільнішої кінцевої форми ПАНІ, а саме солі емеральдину (ЕС).

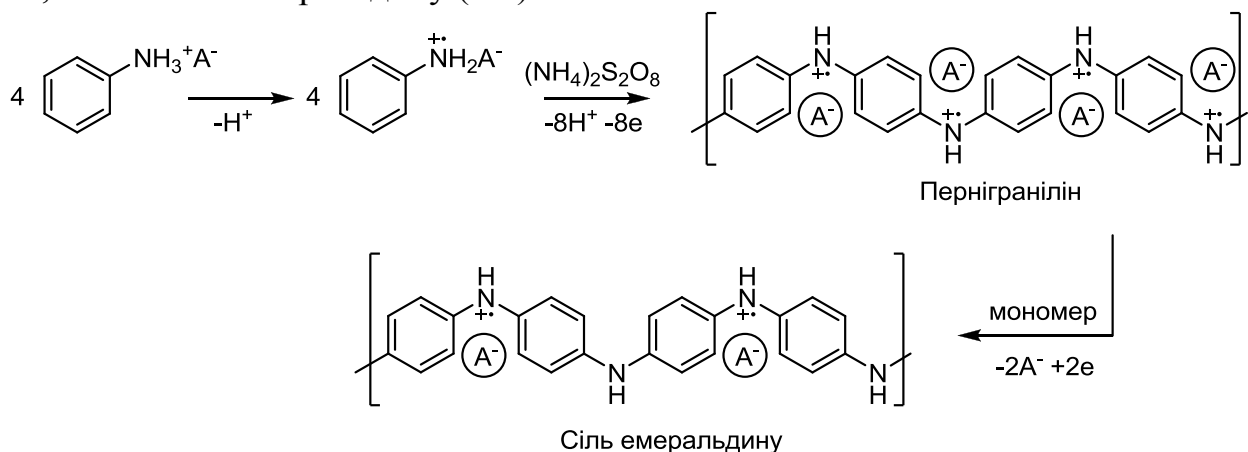


Рис. 1. Загальна схема полімеризації аніліну.

Окремі стадії цього процесу ідентифіковані за кінетичними редокс (E) і рН профілями полімеризаційного середовища (рис. 2). Характеристичні точки $t_{\text{інд}}$ (крива 1) та $t'_{\text{інд}}$ (крива 3) відповідають моменту завершення індукційного періоду та початку гомогенної стадії накопичення ПН; $t_{\text{ПН}}$ (крива 1) та $t'_{\text{ПН}}$ (крива 3) – завершенню гомогенного періоду та переходу до гетерогенного етапу полімеризації ПН, що триває до моменту t_{max} (крива 1), при якому кількість ПН у системі є максимальною, а окисник ПСА повністю вичерпаний; $t_{\text{відн}}$ (крива 1) – моменту уповільнення відновлення перніграніліну мономером у зв'язку зі зменшенням їх концентрації; $t_{\text{ЕС}}$ (крива 3) – повній конверсії ПН у ЕС. Слід зазначити, що визначення положення деяких точок, зокрема $t_{\text{інд}}$ та $t_{\text{відн}}$ значно спрощується при застосуванні першої похідної редокс профілю (крива 2).

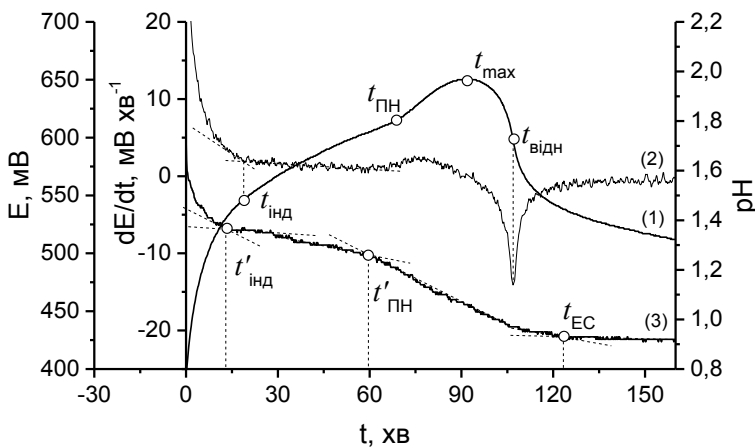


Рис. 2. Типові (1) E, (2) перша похідна E та (3) рН профілі полімеризації аніліну в присутності TiO_2 . Умови: $\text{TiO}_2:\text{Ан} = 20:80$ мас.%, допант ДБСК, $[\text{Ан}] = 0,0134 \text{ M}$, $[\text{АПС}] = 0,01678 \text{ M}$, $[\text{кислота}] = 0,02013 \text{ M}$.

пов'язано з різною фізико-хімічною природою параметрів, що реєструються. Так, значення рН відображає поточну концентрацію протонів, тоді як редокс потенціал залежить від активностей усіх присутніх у системі компонентів та являє собою певне компромісне значення. Разом з тим, результати напівкількісної оцінки кінетичних параметрів реакції дали близькі значення при використанні цих характеристичних точок. Зокрема, на прикладі полімеризації аніліну у присутності наночастинок TiO_2 встановлено, що обернені величини тривалості окремих стадій цього процесу (визначені за обома профілями) лінійно залежать від вмісту TiO_2 :

$$1/t = a + b f_{\text{wt}}^{\text{TiO}_2} \quad (1)$$

де t – тривалість окремих стадій процесу полімеризації ($t'_{\text{інд}}$ та $t_{\text{інд}}$ – індукційний період, $(t_{\text{max}} - t_{\text{інд}})$ – накопичення ПН); a , b – коефіцієнти рівняння; $f_{\text{wt}}^{\text{TiO}_2}$ – масова частка наночастинок TiO_2 у реакційному середовищі.

Важливим результатом цих досліджень є те, що швидкість утворення ПАНІ зростає з вмістом наночастинок TiO_2 . При цьому, ступінь прискорення кожної стадії полімеризації аніліну відрізняється. Причиною такого прискорення, ймовірно, є адсорбція учасників реакції на поверхні дисперсної фази і, отже, утворення локальних концентраційних максимумів цих реагентів, порівняно до загального об'єму розчину. Поряд з цим, ПН та, відповідно, наночастинок покриті ПН можуть

Відомо, що у разі присутності у полімеризаційному середовищі диспергованих наночастинок, на їх поверхні формується оболонка з ПН. Відповідно, розташування точки максимуму (t_{max}) редокс профілю свідчить про завершення формування цієї оболонки. Варто відзначити, що на редокс та рН профілях спостерігається незначна розбіжність у розташуванні однакових характеристичних точок ($t_{\text{інд}}$ та $t'_{\text{інд}}$, $t_{\text{ПН}}$ та $t'_{\text{ПН}}$), що, ймовірно,

також прискорювати реакцію полімеризації за рахунок відомого автокаталітичного ефекту. Різницю у характері прискорення добре видно при порівнянні форми та положення максимумів редокс профілів процесу полімеризації, проведеного за різних масових співвідношень наночастинки : мономер (рис. 3).

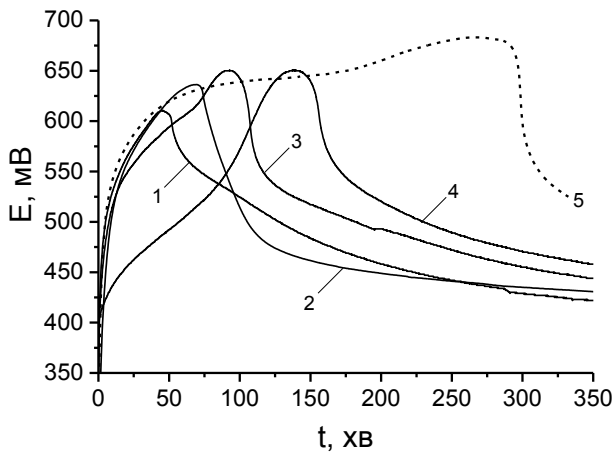


Рис.3. Зміна редокс профілів полімеризації аніліну в залежності від використаного при синтезі масового співвідношення TiO_2 :Ан: (1) 95:5; (2) 90:10; (3) 80:20; (4) 50:50; (5) 0:100 на прикладі допанту ДБСК; $[\text{Ан}] = 0,0134 \text{ М}$, $[\text{АПС}] = 0,01678 \text{ М}$, $[\text{кислота}] = 0,02013 \text{ М}$.

Варіювання умов синтезу та застосування різних методів вимірювання призводить до виникнення значних розбіжностей у значенні отримуваних констант k_1 , іноді, до декількох порядків. У зв'язку з цим, більш надійною вважають константу швидкості k_2 . Було вперше показано, що константа k_2 може бути оцінена на підставі положення характеристичних точок редокс профілю, зокрема, вона обернено пропорційна загальній тривалості гетерогенної стадії, що включає етапи накопичення і відновлення ПН мономером. Як правило, початок завершального етапу полімеризації збігається з положенням максимуму редокс потенціалу. Однак, в

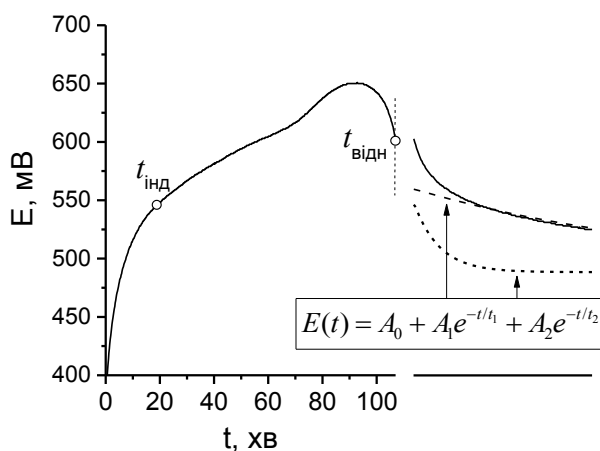


Рис.4. Приклад обчислення k_2 за допомогою редокс профілів процесу полімеризації аніліну на прикладі розчину із співвідношенням TiO_2 :Ан = 80:20 мас. %.

на основі аналізу форми спаду редокс профілів після досягнення максимуму потенціалу було оцінено величини констант швидкості k_2 гетерогенної стадії полімеризації аніліну, що входить до загального кінетичного рівняння:

$$\frac{-d[\text{Ан}]}{dt} = k_1[\text{Ан}][\text{АПС}] + k_2[\text{Ан}][\text{ПАНИ}] \quad (2)$$

де k_1 та k_2 константи, що характеризують швидкість процесу на гомогенному та гетерогенному етапі полімеризації аніліну.

Згідно з літературними даними, на першу константу швидкості сильно впливають вихідні концентрації реагентів, наявність каталізаторів і температура.

Однак, в умовах присутності дисперсної фази максимум розмитий, тому, замість неї було використано положення точки перегину ($t_{\text{відн}}$), що також характеризує кількість ПН у системі. Оскільки фінальна ділянка кривої не має характеристичних точок та супроводжується різким падінням редокс потенціалу разом з наступним плавним зниженням, її було замінено апроксимуючою функцією (рис. 4):

$$E(t) = A_0 + A_1 e^{-t/t_1} + A_2 e^{-t/t_2} \quad (3)$$

Обернені значення отриманих з рівняння (3) констант t_1 та t_2 є лінійними функціями від масової частки дисперсної

фази у розчині. Беручи до уваги, що константа t_1 відповідає різкому падінню потенціалу, та відому логарифмічну залежність потенціалу від концентраційного співвідношення окиснених і відновлених учасників реакції (рівняння Нернста), константа t_1 може розглядатися як параметр, що характеризує завершальну стадію полімеризації. Іншими словами, для спрощення порівняння результатів, отриманих з використанням різних відомих кінетичних підходів та за допомогою запропонованого в дисертаційній роботі, окремі стадії накопичення ПН та його відновлення представлено у вигляді об'єднаної стадії утворення ЕС із характеристичним часом $(t_{\text{відн}} - t_{\text{інд}} + t_1)$, а константа швидкості реакції, відповідно,

Таблиця 1 має вигляд:

Вплив масового співвідношення $\text{TiO}_2:\text{Ан}$ на вихід ПАНІ, $[\text{Ан}] = 0,0134 \text{ М}$, $[\text{АПС}] = 0,01678 \text{ М}$, $[\text{кислота}] = 0,02013 \text{ М}$.

$\text{TiO}_2:\text{Ан}$	95:5	90:10	80:20	50:50
$k_2 \times 10^4$, $\text{М}^{-1} \cdot \text{хв}^{-1}$	3,53	1,94	1,51	0,93
Вихід ПАНІ	67%	80%	84%	46%

$$k_2 = \frac{1}{(t_{\text{відн}} - t_{\text{інд}} + t_1)} [\text{Ан}]^{-1} \quad (4)$$

Встановлено, що при збільшенні вмісту дисперсної фази спостерігається ріст константи k_2 , що, в свою чергу, впливає на вихід продукту (табл. 1).

Вплив кислоти-допанту

На прикладі ряду бензол- (БСК), п-толуол- (ТСК), камфор- (КСК) та додецилбензосульфонової (ДБСК) кислот і лаурилсульфату (ЛСК), які були присутні у реакційному середовищі та виконували роль допанту ПАНІ, показано, що суттєвий вплив на полімеризацію аніліну має розмір аніону кислоти та його поверхнева активність. Так, як видно з редокс профілів процесу, полімеризація аніліну в присутності кислот з умовно «малими» аніонами (БСК, ТСК, КСК) відбувається повільніше, ніж у випадку кислот з «великими» поверхнево-активними ЛСК та ДБСК (рис. 5). Зокрема, константи k_2 для ЛСК та ДБСК у 1,5 – 2 рази вищі ніж для БСК, ТСК та КСК (табл. 2). Дана тенденція зберігається і в присутності наночастинок TiO_2 і SnO_2 (співвідношення наночастинок:Ан = 90:10 мас.%).

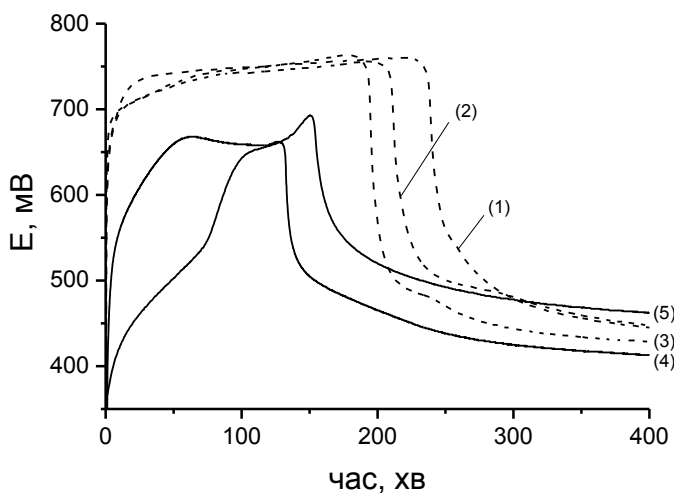


Рис.5. Вплив кислоти-допанту на редокс профілі полімеризації аніліну: (1) БСК; (2) ТСК; (3) КСК; (4) ЛСК; (5) ДБСК. $[\text{Ан}] = 0,0268 \text{ М}$, $[\text{АПС}] = 0,0335 \text{ М}$, $[\text{допант}] = 0,0402 \text{ М}$.

Така поведінка, ймовірно, є результатом утворення міцел у випадку поверхнево-активних ЛСК та ДБСК, що веде до концентрування протонowanego аніліну в міцелах аніонів цих кислот і підвищення ефективності полімеризації. Це припущення добре узгоджується з тим фактом, що критичні концентрації міцелоутворення (ККМ) для ДБСК та ЛСК мають значення 0,0069 та 0,0084 М відповідно, тоді як в умовах дослідження концентрації цих кислот становили 0,02 – 0,04 М.

Таблиця 2

Вплив типу кислоти-допанту на константу швидкості k_2 та вихід ПАНІ. Синтез без наночастинок: $[An]=0,0268$ М, $[APC]=0,0335$ М, $[кислота]=0,0402$ М; з наночастинками: $[An]=0,0134$ М, $[APC]=0,01678$ М, $[кислота]=0,02013$ М.

Допант	$k_2 \times 10^4, M^{-1} \cdot хв^{-1}$			Вихід ПАНІ	
	Без наночастинок	з TiO_2	з SnO_2	з TiO_2	з SnO_2
БСК	1,29	0,69	0,50	22%	41%
ТСК	1,45	0,65	0,60	31%	45%
КСК	1,65	0,90	0,56	31%	43%
ЛСК	3,65	2,37	1,49	65%	58%
ДБСК	2,52	1,77	0,91	80%	63%

та значно сильнішою взаємодією між вихідними компонентами. Останнє досягається за рахунок того, що ріст ланцюгів полімеру відбувається безпосередньо на поверхні наночастинок з утворенням структури типу ядро-оболонка. Очевидно, що товщина та структура полімерної оболонки, яка вкриває наночастинку, залежить від умов проведення полімеризації (співвідношення реагентів, природи наночастинок, типу допанту тощо). В свою чергу, це може впливати на експлуатаційні властивості нанокompозитів ПАНІ.

У **четвертому розділі** показано, що молекулярна маса (ММ) та молекулярно-масовий розподіл (ММР) ПАНІ у нанокompозитах, їх структура та морфологія, електричні характеристики, термо- та фото стабільність суттєво залежать від природи та вмісту диспергованих наночастинок оксидів металів у гібридних матеріалах та типу кислоти-допанту.

Молекулярні характеристики ПАНІ

Встановлено, що ММ і ММР ПАНІ суттєво залежать від використаного при синтезі масового співвідношення $TiO_2:An$ (табл. 3). Зокрема, як видно із табл. 1 та 3, вплив співвідношення $TiO_2:An$ на вихід ПАНІ, його ММ та ММР має екстремальний характер. Так, найнижчі значення як виходу так і ММ та найбільша полідисперсність спостерігаються для систем без наночастинок, та з їх максимальним вмістом ($TiO_2:An = 95:5$ мас.%).

Таблиця 3

Вплив співвідношення $TiO_2:An$ (мас.%) на ММ та ММР ПАНІ, допант ДБСК. $[An]=0,0134$ М, $[APC]=0,0168$ М, $[кислота]=0,02013$ М.

$TiO_2:An$	0:100	80:20	90:10	95:5
ММ (M_w)	56000	75800	79000	38000
ММР (M_w/M_n)	3,93	1,71	2,09	3,26

Значно кращі характеристики отримані для проміжного вмісту TiO_2 , зокрема, при співвідношеннях $TiO_2:An = 80:20$ та $90:10$ мас.%, ММ та вихід ПАНІ зростають у ~ 2 рази та з 67% до 80 – 84% відповідно, при одночасному звуженні ММР. Такі позитивні зміни молекулярних характеристик та виходу ПАНІ, скоріше за все, пояснюються певним упорядкуванням

заряджених аніонів мономера, міцел та позитивно заряджених зростаючих макромолекул на поверхні наночастинок TiO_2 . Разом з тим, різке погіршення

молекулярних характеристик та виходу ПАНІ при подальшому збільшенні вмісту TiO_2 ($\text{TiO}_2:\text{АН} = 95:5$ мас.%) у полімеризаційному середовищі може бути пов'язано зі зниженням кількості адсорбованих реагентів на поверхні наночастинок і, відповідно, з ростом макромолекул або в тонкому шарі, або, навіть, в несущій адсорбційному шарі, тобто в окремих локальних «острівцях».

Не менш суттєвий вплив на молекулярні характеристики синтезованого ПАНІ має розмір кислоти-допantu. Так, полімер отриманий в присутності кислот з поверхневою активністю ЛСК та ДБСК характеризується у 1,6 – 2 рази вищими значеннями ММ та вужчим ММР,

порівняно з синтезованими у присутності «малих» допantів без поверхневої активності БСК, ТСК та КСК (табл. 4). Це узгоджується із припущенням про концентрування мономера у міцелах ЛСК та ДБСК, що разом з упорядковуючим ефектом наночастинок веде до отримання полімеру з кращими молекулярними характеристиками.

Таблиця 4

Вплив допantu на ММ та ММР ПАНІ отриманого при співвідношенні $\text{TiO}_2:\text{АН} = 90:10$ мас.%. $[\text{АН}] = 0,0134$ М, $[\text{АПС}] = 0,01678$ М, $[\text{кислота}] = 0,02013$ М.

Допант	БСК	ТСК	КСК	ЛСК	ДБСК
ММ	40800	48600	42000	99800	79000
ММР	2,19	2,92	3,33	2,16	2,09

Вплив допantu на ММ та ММР ПАНІ отриманого при співвідношенні $\text{TiO}_2:\text{АН} = 90:10$ мас.%. $[\text{АН}] = 0,0134$ М, $[\text{АПС}] = 0,01678$ М, $[\text{кислота}] = 0,02013$ М.

Морфологія та структура синтезованих матеріалів

Використані наночастинки TiO_2 мають асиметричну рисоподібну форму із середньою довжиною близько 20 – 30 нм і діаметром 10 – 15 нм (рис. 6а). В процесі синтезу наночастинки не змінюють свою форму і, як видно з рисунків 6б та 6в повністю покриті шаром полімеру, з утворенням структури ядро-оболонка. Детальний аналіз збільшених ТЕМ знімків показав, що товщина оболонки ПАНІ є досить близькою в обох випадках і варіюється в межах 6 – 12 нм.

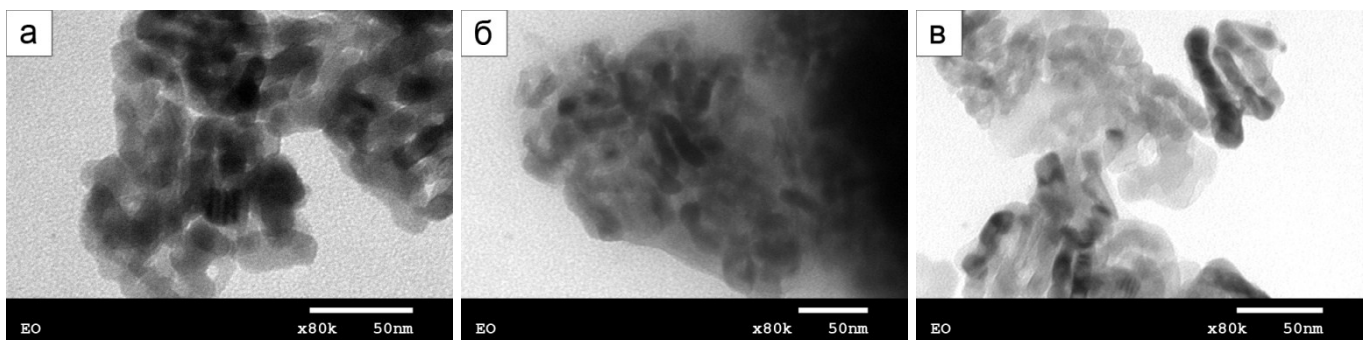


Рис.6. ТЕМ знімки (а) наночастинок TiO_2 та нанокомпозитів (б) $\text{TiO}_2/\text{ПАНІ-ДБСК}$, (в) $\text{TiO}_2/\text{ПАНІ-ЛСК}$, отриманих при співвідношенні $\text{TiO}_2:\text{АН} = 90:10$ мас.%.

Рентгенівські дифрактограми нанокомпозитів з невисоким вмістом полімеру практично не демонструють присутність ПАНІ, та майже повністю повторюють дифрактограму чистого TiO_2 (на прикладі анатазу, рис. 7). Така поведінка може бути пов'язана з малою товщиною оболонки ПАНІ. При збільшенні вмісту полімеру до 36,1 мас.%, його кількість стає достатньою для формування окремої фази: спостерігається ріст піка власне ПАНІ ($2\theta \approx 19^\circ$) та одночасне послаблення інтенсивностей усіх піків TiO_2 .

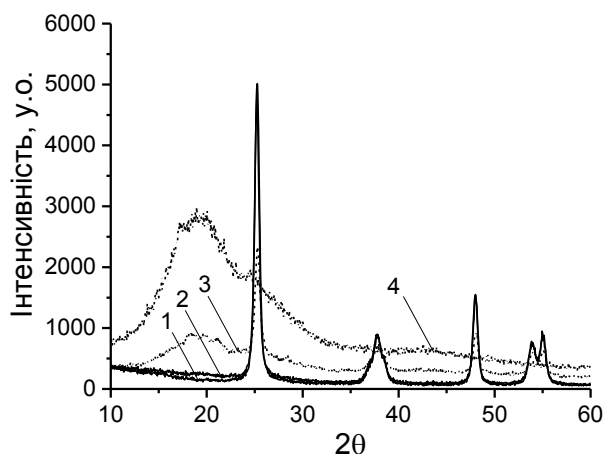


Рис.7. Рентгенівські дифрактограми порошоків ПАНІ та нанокompatивів з різним вмістом ПАНІ-ДБСК, мас. %: (1) чистий TiO_2 ; (2) 18,9; (3) 79,2; (4) 100 на прикладі допанту ДБСК.

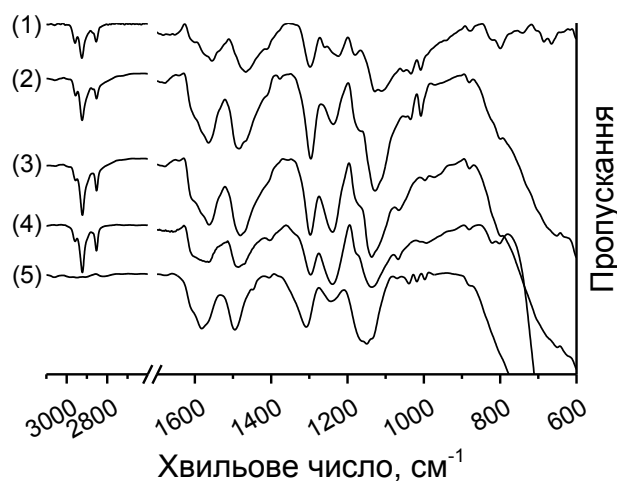


Рис.8. ІЧ спектри (1) ПАНІ-ДБСК; (2) TiO_2 /ПАНІ-ДБСК, (3) TiO_2 /ПАНІ-ЛСК, (4) SnO_2 /ПАНІ-ДБСК, (5) TiO_2 /ПАНІ-БСК, отриманих при співвідношенні наночастинки:Ан = 90:10 мас. %.

різний електронний стан. Це підтверджується також результатами розрахунків ступеня окиснення (OD) ПАНІ (табл. 5) за відношенням інтенсивностей піків

Інфрачервона спектроскопія

ІЧ спектри індивідуального ПАНІ і його нанокompatивів містять типовий для допованого поліаніліну набір смуг, що відповідають коливанням хіноїдних ($1564 - 1555 \text{ cm}^{-1}$) та бензеноїдних ($1468 - 1466 \text{ cm}^{-1}$) кілець, C–N ($1298 - 1293 \text{ cm}^{-1}$), C–N⁺ ($1234 - 1224 \text{ cm}^{-1}$), C–H ($1180 - 1175 \text{ cm}^{-1}$; $\sim 800 \text{ cm}^{-1}$), B–N⁺H=Q груп (1115 cm^{-1}) тощо. При зміні допанту від моноалкілового естеру сірчаної кислоти (ЛСК) до ароматичних сульфокислот (БСК, ТСК, ДБСК) більшість характеристичних піків ПАНІ зсувається на $2 - 9 \text{ cm}^{-1}$.

Разом з тим, в присутності оксидної складової ці смуги зсуваються в область високих частот на $10 - 20 \text{ cm}^{-1}$, а співвідношення їх інтенсивностей дещо змінюється (рис. 8). Така зміна інтенсивностей характеристичних піків, імовірно, пояснюється різницею у ступені допування та відмінностями у типі використаного допанту. Додатковим фактором, що впливає на форму і зсув піків є формування водневих зв'язків між допованим полімером і ОН-групами на поверхні наночастинок SnO_2 і TiO_2 .

В цілому, зміни у положенні та інтенсивності смуг ПАНІ в залежності від допанту та наявності/відсутності наночастинок оксидів свідчать про його

Таблиця 5
Вплив допанту та типу наночастинок на OD ПАНІ та нанокompatивів синтезованих при співвідношенні наночастинок:Ан 90:10 мас. %.

Допант	ПАНІ	рутил TiO_2 /ПАНІ	анатаз TiO_2 /ПАНІ	SnO_2 /ПАНІ
БСК	0,443	0,484	0,495	0,469
ТСК	0,438	0,479	0,479	0,465
КСК	0,435	0,481	0,490	0,465
ЛСК	0,440	0,472	0,463	0,469
ДБСК	0,441	0,456	0,480	0,468

поглинання хіноїдних (D_Q) до загальної кількості хіноїдних і бензеноїдних ($D_Q + D_B$) структур.

Всі синтезовані матеріали демонструють слабку кореляцію OD з природою кислоти-допанту. Разом з тим, тип наночастинок має помітний ефект. Так, гібридні матеріали на основі TiO_2 демонструють ступені окиснення ближчі до

ідеального теоретичного значення 0,5 у порівнянні з оксидом олова, що свідчить про більшу кількість хіноїдоїмінних груп у полімерній фазі наноккомпозитів. З практичної точки зору, це може сприяти отриманню більш сильного сенсорного відгуку до аналізу основної природи (див. розділ 5). Разом з тим, природа допantu слабо впливає на ОД полімеру при використанні наночастинок SnO₂, що може бути пов'язано з різним ступенем фізико-хімічної взаємодії між NH групами ПАНІ і кисню на поверхні TiO₂ і SnO₂.

Електропровідність

Отримана в дисертації на прикладі наночастинок TiO₂ (анатаз) та допantu ДБСК нелінійна залежність електропровідності синтезованих наноккомпозитних матеріалів структури ядро-оболонка від вмісту полімеру має форму, характерну для перколяційних систем (рис. 9). Враховуючи те, що вимірювання електропровідності проводилося для пресованих таблеток, було припущено, що такі наноккомпозити можуть розглядатися як аналог перколяційно-подібної системи, в якій провідна фаза ПАНІ розподілена у непровідній пористій неорганічній матриці. Відповідно, в роботі було отримано таку залежність електропровідності наноккомпозитів від

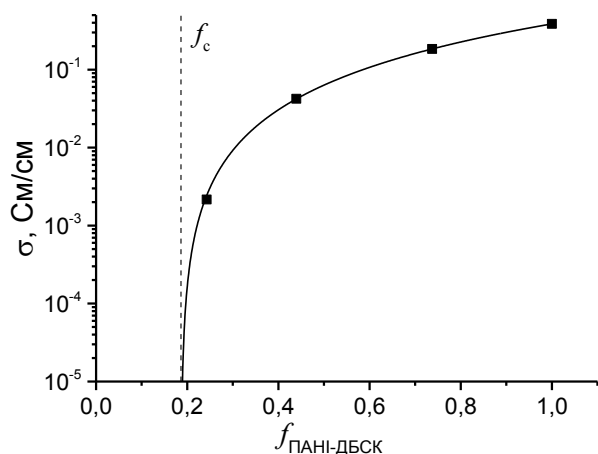


Рис.9. Залежність електропровідності синтезованих матеріалів від вмісту полімерної фази.

Таблиця 6

Вплив допantu та наночастинок на електропровідність матеріалів отриманих при співвідношенні наночастинок: Ан 90:10 мас. %.

Допант	ПАНІ	TiO ₂ анатаз	TiO ₂ рутил	SnO ₂
	Електропровідність [$\sigma \times 10^3$], См/см			
БСК	2,89	0,008	3,92	0,85
ТСК	58,4	0,033	4,36	1,26
КСК	24,5	0,039	2,30	0,11
ЛСК	55,0	0,552	17,1	4,48
ДБСК	386,0	24,3	30,77	76,9

об'ємної частки наночастинок:

$$\sigma = \sigma_0 (f - f_c)^t = 0,57 (f - 0,19)^{1,9} \quad (6)$$

де σ – електропровідність наноккомпозита; σ_0 – розрахована електропровідність фази ПАНІ-ДБСК у наноккомпозиті; f – об'ємна частка ПАНІ-ДБСК у наноккомпозиті; f_c – перколяційний поріг; t – критична експонента. Слід зазначити, що розрахована електропровідність ненаповненого ПАНІ-ДБСК ($\sigma_0 = 0,57$ См/см) вища за виміряну ($\sigma = 0,386$ См/см, табл. 6). Це свідчить про вищу якість полімеру, отриманого у присутності наночастинок, що добре узгоджується з результатами вимірювання молекулярної маси (табл. 3).

Як видно з табл. 6, синтезовані матеріали доповані ЛСК та ДБСК загалом більш електропровідні, у порівнянні з допованими БСК, ТСК та КСК, вірогідно, за рахунок кращої пластифікуючої здатності великих допantів та вищого вмісту полімеру у наноккомпозитах (див. розділ 3). Значний вплив наночастинок, імовірно, пов'язаний з вище згаданим різним ступенем їх фізико-хімічної взаємодії з допованим ПАНІ та різницею в їхньому ступені окиснення.

Термічна стійкість синтезованих гібридних матеріалів

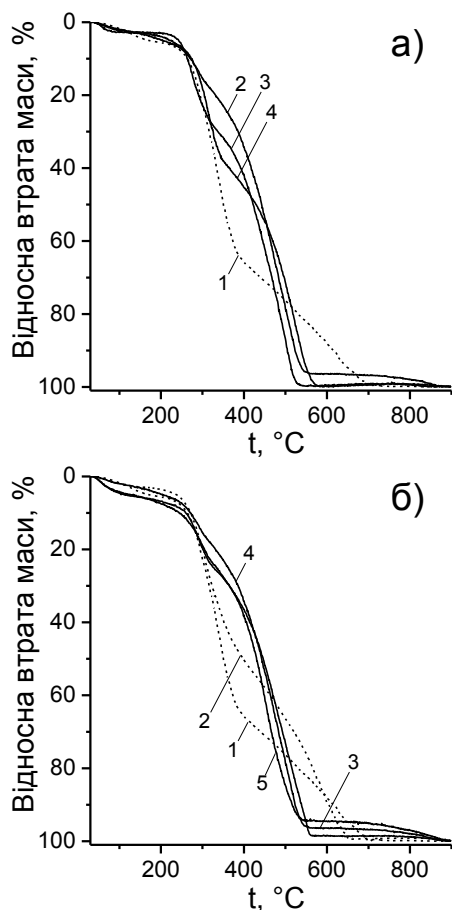


Рис.10. Термостійкість матеріалів в залежності від (а) типу наночастинок: (1) ненаповнений ПАНІ-ДБСК, нанокompозити з (2) TiO_2 анатаз (10 нм, вміст ПАНІ-ДБСК 18,9 мас.%), (3) TiO_2 рутил (20 нм, вміст ПАНІ-ДБСК 12,3 мас.%), (4) SnO_2 (50 нм, вміст ПАНІ-ДБСК 15,7 мас.%); (б) вмісту ПАНІ-ДБСК у композиті з TiO_2 (анатаз), мас. %: (1) 8,7, (2) 18,9, (3) 36,1, (4) 79,2, (5) 100.

Всі синтезовані нанокompозити мають високу стійкість у середовищі повітря до температур $\sim 280^\circ\text{C}$, незалежно від природи оксиду та використаного допанту. Зокрема, їх термограми (ТГ, рис. 10, на прикладі допанту ДБСК) свідчать про незначні втрати вологи ($20 - 120^\circ\text{C}$) та незв'язаного допанту. В діапазоні $280 - 450^\circ\text{C}$ всі нанокompозити демонструють помірні втрати маси, що можуть бути віднесені до термодисоціації солі ПАНІ, яка супроводжується випаровуванням та деструкцією допанту. Однак, ці втрати суттєво залежать від природи оксиду і зростають в ряду $\text{SnO}_2 > \text{TiO}_2$ (рутил) $> \text{TiO}_2$ (анатаз) (рис. 10а). Більша стабільність полімерної фази в останньому випадку, ймовірно, пов'язана з більш високим ступенем окиснення ПАНІ та виникненням специфічних взаємодій між допантом та гідроксильними групами на поверхні оксидів, що у випадку анатазу проявляється сильніше ніж для рутилу та SnO_2 .

При $t > 450^\circ\text{C}$, після практично повної втрати зразками допанту, термостабільність матеріалів в основному залежить від початкового вмісту фази ПАНІ і значно меншою мірою залежить від природи використаного оксиду та допанту. Зокрема, якщо вміст полімерної фази перевищує 79,2 мас.%, то поведінка нанокompозитів ближча до ненаповненого полімеру (рис. 10б, криві 1 та 2). За нижчого вмісту полімерної фази ($< 79,2$ мас.%) ТГ криві нанокompозитів практично збігаються.

Фотостабільність нанокompозитів ПАНІ

Враховуючи відому фотокаталітичну активність таких матеріалів, можна очікувати часткову деградацію їх полімерної фази у світлових умовах експлуатації та зберігання. Для оцінки такої можливості, вперше досліджено зміну ступеня окиснення та сенсорних властивостей фази ПАНІ саме у порошках нанокompозитів під дією ближнього ультрафіолету. Типовий електронний спектр поглинання дедопованого ПАНІ має дві смуги при 330 (В) і 638 нм (Q) (рис. 11), що характеризують $\pi-\pi^*$ переходи у бензеноїдних ланках і $n-\pi^*$ переходи екситонного типу з вищої зайнятої молекулярної орбіталі (ВЗМО) бензеноїдних структур на нижчу незайняту молекулярну орбіталь хіноїдних структур (ННМО) ПАНІ відповідно. Виходячи з відомого факту, що положення екситонного піка та співвідношення інтенсивностей обох смуг (Q/V) дозволяють розрахувати ступінь окиснення ПАНІ, було оцінено зміни полімерної фази під дією УФ опромінення у нанокompозитних матеріалах і вплив типу використаного оксиду (табл. 7). Дію

опромінення досліджено на прикладі нанокompatитів допованих ДБСК. З метою якісної оцінки змін, зокрема шляхом порівняння електронних спектрів вихідного матеріалу та після опромінення, зразки було переведено у дедоповану форму, що є більш розчинною у зручному для спектрофотометричних досліджень розчиннику N-метилпіролідоні (NMP).

Положення піків та OD фази ПАНІ (табл. 7) до опромінення свідчать про її практично однаковий стан у всіх випадках. Після опромінення спостерігаються різні за величиною батохромні зсуви смуги В та гіпсохромні зсуви Q і зміна OD. Так, на відміну від нанокompatитів із анатазом та SnO₂, в яких зміни невеликі, матеріал з наночастинками рутилу демонструє помітний зсув обох смуг на 10 – 13 нм та ріст OD на ~17%, що свідчить про суттєві зміни у електронному стані полімерної фази.

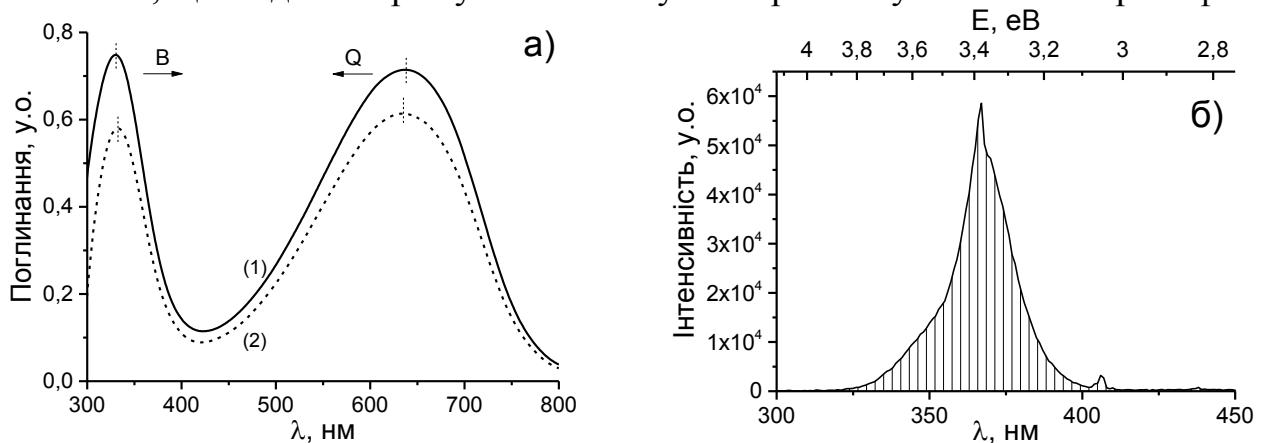


Рис.11. (а) Електронні спектри розчинів ПАНІ, отримані при диспергуванні в NMP дедопованого нанокompatита з TiO₂ (анатаз) до (1) та після (2) УФ опромінення; (б) спектр джерела опромінення.

Таблиця 7

Вплив УФ опромінення на положення піків та OD ПАНІ в залежності від природи наночастинки.

Умови дослідження	анатаз TiO ₂ /ПАНІ (ΔE _{TiO₂} = 3,2 eV)		рутил TiO ₂ /ПАНІ (ΔE _{TiO₂} = 3,0 eV)			SnO ₂ /ПАНІ (ΔE _{SnO₂} = 3,8 eV)			
	λ _{maxB}	λ _{maxQ}	OD	λ _{maxB}	λ _{maxQ}	OD	λ _{maxB}	λ _{maxQ}	OD
Початковий стан	330	638	0,49	330	636	0,46	332	639	0,47
Після опромінення	333	634	0,52	340	623	0,63	338	634	0,48

З огляду на спектр використаного джерела опромінення (рис. 11б) та ширину забороненої зони (ΔE) використаних оксидів, зрозуміло, що збудження електронів валентної зони та їх перенесення до зони провідності з подальшим відновленням кисню повітря до супероксид аніону [•]O₂⁻, що взаємодіє з ПАНІ, є вірогідним тільки у випадку TiO₂. Водночас, значно більша ΔE_{SnO₂} та низька інтенсивність випромінювання в даній області спектра (λ=326 нм), обумовлюють мінімальні зміни полімерної фази. Разом з тим, незрозумілою залишається різниця в активності рутильного і анатазного нанокompatитів, оскільки в обох випадках енергія випромінювання використаного джерела світла повністю перебиває ширину забороненої зони TiO₂. Можливим поясненням вищої стабільності нанокompatитів на основі анатазу є виникнення специфічних взаємодій на межі полімер-наночастинка оксиду. В цілому, результати дослідження властивостей ненаповненого ПАНІ та його гібридних матеріалів свідчать про значний вплив вмісту наночастинки оксидів, їх природи та типу використаної кислоти-допantu на молекулярні характеристики, OD, термо- і фотостабільність цього полімеру.

У п'ятому розділі розглянуто сенсорні властивості синтезованих матеріалів (на прикладі їх чутливості до аміаку та амінів) в залежності від природи допantu, наночастинок оксидів, морфології, вмісту та природи ЕПП.

В дисертації використано два шляхи формування сенсорних шарів нанокомпозитів. У випадку матеріалів з ПАНІ було приготовано дисперсії у дихлороцтовій кислоті (ДХОК) та хлорбензолі (ХБ), з наступним нанесенням краплі дисперсії (0,5 мкл) на поверхню гребінчастих електродів. Як альтернативу цьому методу нанесення сенсорного шару, проведено електрохімічний синтез композиту, що представляє собою двошарову гетероструктуру ZnO/поліпірол безпосередньо на електроді. Даний підхід дозволяє уникнути будь-яких змін структури нанокомпозита, пов'язаних із взаємодією з розчинником при нанесенні з дисперсій.

Відомо, що в основі сенсорних відгуків ПАНІ та його нанокомпозитів на аміак і аміни у газовому середовищі, лежить конкуренція молекул таких аналітів з ПАНІ за його допant (рис. 12).

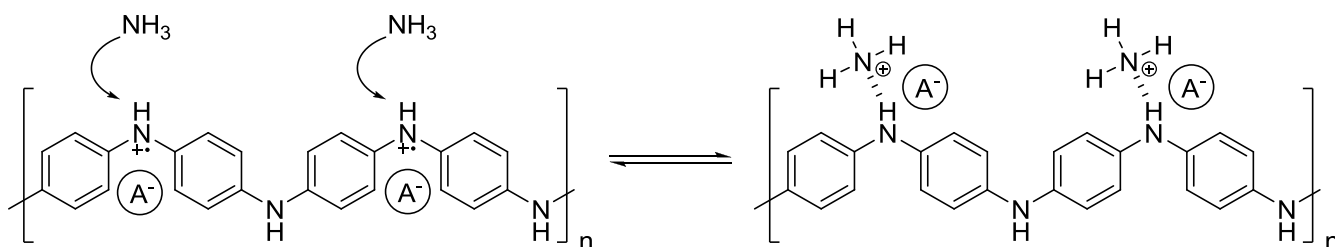


Рис.12. Схема взаємодії допованого ПАНІ з аналітами на прикладі аміаку.

В результаті такої взаємодії протон допantu знаходиться у спільному володінні ПАНІ та хемосорбованого аналіту, що змінює ступінь допування та збільшує електричний опір матеріалу. У випадку поліпіролу (ПП), опір зростає при взаємодії з аналітом за рахунок зміни ступеня окиснення полімеру. Такі зміни корелюють з концентрацією аналіту. При продуванні зразка чистим повітрям, аналіт десорбується, а значення опору повертається до початкового рівня. Для зручності порівняння зразків з різним вихідним опором, в дисертаційній роботі за силу сенсорного відгуку до аналіту (SR) було прийнято відношення зміни опору зразка ($R-R_0$) до його початкового значення опору (R_0):

$$SR = (R - R_0) / R_0 \times 100\% \quad (7)$$

Вплив диспергуючого розчинника і вмісту наночастинок оксидів

Неминучим наслідком взаємодії допованого ПАНІ та наночастинок оксидів у сформованих нанокомпозитах є вплив природи допantu не тільки на їхні властивості, але і на чутливість до різних аналітів. Зокрема, за результатами роботи вперше встановлено, що у поєднанні з факторами допant-індукованої розчинності та вмістом наночастинок оксидів, природа та температура кипіння ($t_{\text{кип}}$) розчинника, який використовується для диспергування нанокомпозитів та наступного формування з отриманих дисперсій сенсорних шарів на електродах трансдюсерів, мають критично важливу роль для сили і швидкості сенсорного відгуку таких шарів. Так, ДХОК дає в'язкі істинні розчини з ПАНІ-ДБСК, зручні для нанесення чутливих шарів на електроди. Однак, через високу $t_{\text{кип}}$ (194°C) при цьому утворюються щільні непористі шари з низькою питомою площею та послабленим сенсорним відгуком. Розчинність ПАНІ-ДБСК у ХБ ($t_{\text{кип}} = 131^\circ\text{C}$) дуже низька (рис. 13), а сформовані сенсорні шари відрізняються досить високою чутливістю до аміаку (рис. 14).

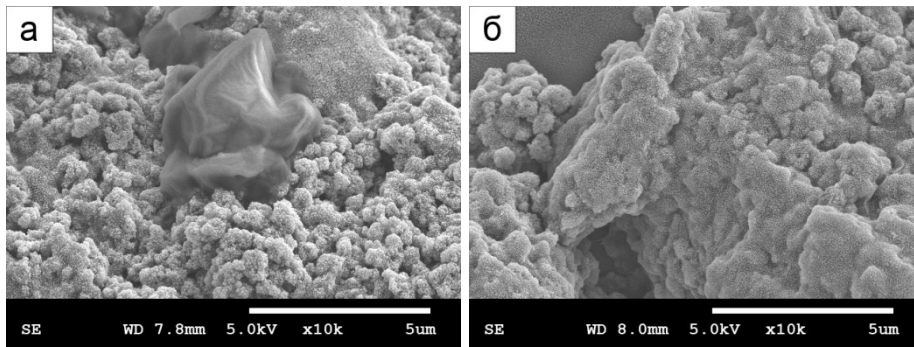


Рис.13. ТЕМ знімки шару $\text{TiO}_2/\text{ПАНИ-ДБСК}$ (36,1 мас.% ПАНИ-ДБСК), нанесеного із ДХОК (а) та ХБ (б).

Як наслідок, розчинник суттєво впливає на силу, швидкість (тангенс кута нахилу лінійної ділянки сенсорної кінетичної кривої, $\text{tg}\beta$) та оборотність сенсорного відгуку на аміак та аміни нанокompозитів з високим вмістом ПАНИ-ДБСК. Так, при найменшому вмісті фази полімеру (8,7 мас.%), морфологія поверхні та сенсорні відгуки до аміаку дуже близькі для обох розчинників.

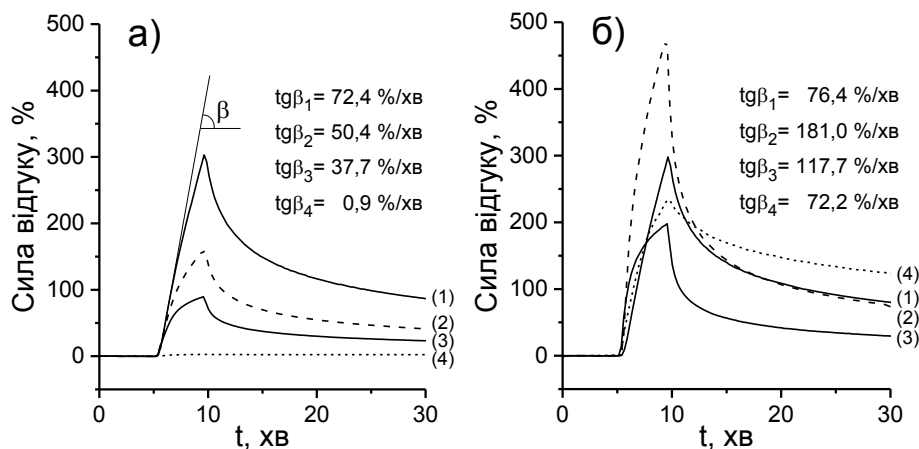


Рис.14. Сенсорні відгуки нанокompозитів $\text{TiO}_2/\text{ПАНИ-ДБСК}$ в залежності від вмісту допованого полімеру, мас. %: (1) 8,7; (2) 18,9; (3) 36,1; (4) 100, нанесених з (а) ДХОК та (б) ХБ до 100 ppm аміаку.

Однак, при збільшенні вмісту полімеру до 18,9 мас.% сила та швидкість відгуку зростають для зразка, вилитого з ХБ та падають у випадку ДХОК (рис.14). При вдвічі більшому вмісті ПАНИ-ДБСК (36,1 мас.%) сила відгуків падає в обох випадках за рахунок зміни морфології (рис.13). Співставлення морфології поверхні нанокompозитів (за СЕМ та ТЕМ знімками) та їх сенсорних властивостей свідчить про вплив різної розчинюючої здатності ДХОК і ХБ, що веде до перерозподілу (випадок ХБ), або навіть втрати (у випадку ДХОК) полімерної фази та, в свою чергу, позначається на пористості отримуваних сенсорних шарів.

Висока ефективність структури ядро-оболонка та особливого стану ПАНИ у цій оболонці для сенсорних вимірювань підтверджується також значно вищою чутливістю (в 1,8 – 4,5 рази) до аміаку хімічно синтезованих нанокompозитів $\text{TiO}_2/\text{ПАНИ-ДБСК}$ з різним вмістом полімерної фази (8,7 – 36,1 мас.%), порівняно з аналогом, отриманим механічним змішуванням (вміст ПАНИ-ДБСК 10 мас.%).

Вплив кислоти-допantu і природи наночастинок

Слід відзначити, що хоча за умови низького вмісту допованого ПАНИ, синтезовані на основі TiO_2 нанокompозити типу ядро-оболонка мають схожу морфологію незалежно від використаного допantu, їх чутливість до аміаку суттєво вища у випадку ДБСК (рис. 15), що, вірогідно, пов'язано з вищою якістю полімеру отримуваного в присутності даної кислоти. Встановлено, що сенсорна чутливість нанокompозитів загалом вища, ніж у ненаповненого ПАНИ допованого тими ж кислотами. Спостережуване посилення чутливості нанокompозита на основі TiO_2 в

2,1 рази, порівняно із найбільш чутливим ПАНІ-ДБСК, є результатом не тільки вищої якості полімерної фази, але і більшої пористості наноконкомпозитів.

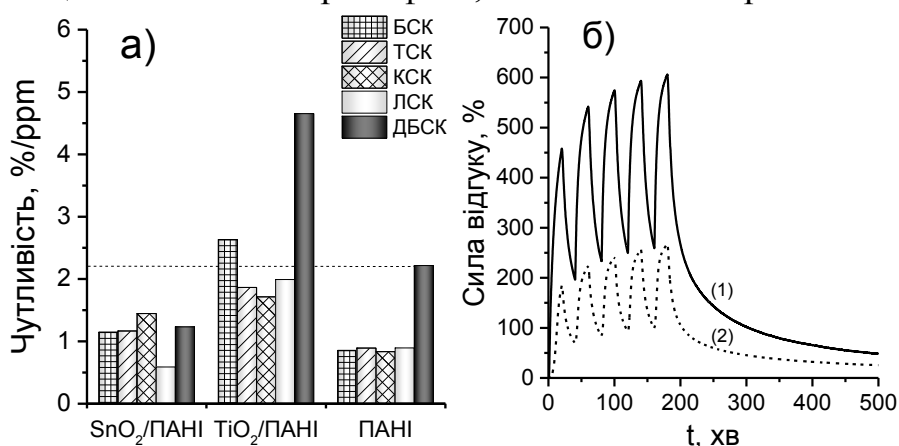


Рис.15. Сенсорні властивості матеріалів: (а) чутливість до 5 – 100 ppm аміаку; (б) типові циклічні характеристики відгук-регенерація для наноконкомпозитів (1) TiO₂/ПАНІ-ДБСК, (2) TiO₂/ПАНІ-ЛСК.

Встановлено, що при використанні наночастинок TiO₂, що мають менший розмір (10 нм) порівняно із SnO₂ (50 нм) та близькому вмісті допованого полімеру (18,9 та 15,7 мас.%, відповідно), наноконкомпозит на основі TiO₂ має більшу чутливість. Це, очевидно, обумовлено меншою загальною площею поверхні наночастинок SnO₂, а отже, більшою товщиною шару полімеру на їх поверхні та нижчою пористістю чутливого шару. Разом з тим, всі синтезовані матеріали демонструють оборотність відгуку. Зокрема, незважаючи на незначні зміни амплітуди сигналу між окремими імпульсами аміаку, опір зразків повертається до початкового значення в кінці експерименту (рис. 15б).

Вплив природи електропровідного полімеру

Варіювання умов та методів синтезу дозволяють отримувати матеріали з різними властивостями. У зв'язку з цим, порівняння сенсорних відгуків гібридних

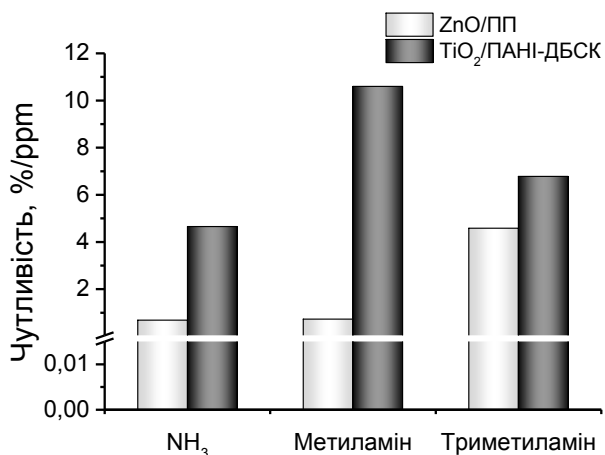


Рис.16. Порівняння сенсорної чутливості гібридних матеріалів до аміаку та амінів.

матеріалів, отриманих альтернативними до хімічного синтезу способами представляє значний інтерес з точки зору більш глибокого розуміння впливу різних чинників на сенсорні відгуки. На рис. 16 представлено результати порівняння сенсорної чутливості до аміаку та амінів наноконкомпозита TiO₂/ПАНІ-ДБСК зі структурою ядро-оболонка та електрохімічно синтезованого композиту з двошаровою гетероструктурою ZnO/ПП, допованого соляною кислотою. ZnO/ПП демонструє зниження чутливості в ряду триметиламін (ТМА) > метиламін (МА) > NH₃ в повній відповідності зі зменшенням основності аналітів, в той час як у випадку наноконкомпозита ПАНІ чутливість зменшується у ряду МА > ТМА > NH₃. Це, вірогідно, пов'язано із накладанням додаткового ефекту розміру молекули аналіту. Зокрема, проникнення молекул МА у тонку оболонку ПАНІ відбувається легше, ніж більших за розміром молекул ТМА. Водночас, висока щільність поверхні ZnO/ПП утруднює проникнення молекул незалежно від їхнього розміру, і визначальним фактором стає основність аналітів.

ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі запропоновано новий підхід щодо контролю параметрів синтезу поліаніліну шляхом одночасного моніторингу редокс та рН профілів процесу полімеризації, систематизовано уявлення щодо впливу вмісту і природи неорганічної компоненти та допantu на сенсорні та інші властивості нанокompозитних матеріалів. Найважливіші результати полягають у тому, що:

1. Встановлено, що хімічна окиснювальна полімеризація аніліну за присутності наночастинок TiO_2 (анатазу і рутилу), SnO_2 веде до утворення нанокompозитів з морфологією ядро-оболонка з покращеними характеристиками полімерної компоненти порівняно з чистим ПАНІ, зокрема, з вищою в 1,6 – 2,4 рази молекулярною масою та нижчою в 1,9 – 2,3 рази полідисперсністю, вищими ступенем окиснення, термостабільністю, електропровідністю та сенсорним відгуком (~в 2 рази).
2. На основі кінетичного аналізу змін фізико-хімічних параметрів полімеризаційного середовища (редокс потенціал, рН) показано, що швидкість полімеризації аніліну лінійно прискорюється у 2 – 6 разів з ростом вмісту наночастинок TiO_2 від 50 до 95 мас.% у полімеризаційному середовищі.
3. Встановлено, що УФ опромінення веде до фотодеградації ПАНІ та зміни експлуатаційних характеристик, що значно сильніше проявляється у нанокompозитах з наночастинками TiO_2 порівняно з нанокompозитами з SnO_2 .
4. Показано, що використання кислот-допantів з поверхневою активністю (ДБСК) для синтезу нанокompозитів з вмістом допованого ПАНІ менше 79,2 мас.% є оптимальним для утворення структури «ядро-оболонка», найвища стабільність та сенсорна чутливість досягаються у нанокompозитах з наночастинками TiO_2 при вмісті полімеру 18,9 мас%.
5. Знайдено, що розчинники-диспергенти використані для формування сенсорних шарів значно впливають на морфологію синтезованих нанокompозитів та силу їх сенсорних відгуків. Зокрема, використання хлорбензолу підвищує у 3,6 раз їх сенсорну чутливість до аміаку порівняно із дихлороцтовою кислотою.
6. Встановлено, що сенсорні властивості нанокompозитів ПАНІ слабо залежать від природи використаних наночастинок, а більшою мірою визначаються їх розміром, що впливає на товщину полімерної оболонки та пористість чутливих шарів.
7. Показано, що сенсорні відгуки гібридних матеріалів на основі поліпіролу у 1,5 – 14,5 разів слабші до аміаку і амінів (в залежності від аналіту) порівняно з нанокompозитами ПАНІ, що, ймовірно, пов'язано із значно меншою питомою площею чутливого шару поліпіролу отримуваного електрохімічним шляхом.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Влияние природы темплата на структуру и свойства электроосажденных вертикально ориентированных субмикронных стержней ZnO / Д.А. Сидоров, **С.Д. Михайлов**, Т.И. Мотронюк, Ю.П. Пирятинский, П.С. Смертенко, В.Г. Ильин, А.А. Пуд // Теорет. и эксперим. химия – 2013.– Т.49, № 4.– С.242-246. (Особистий внесок здобувача: підготовка зразків, проведення експериментів)

2. Ammonia/amine electronic gas sensors based on hybrid polyaniline-TiO₂ nanocomposites. The effects of titania and the surface active doping acid / **Mikhaylov S.**, Ogurtsov N., Noskov Y., Redon N., Coddeville P., Wojkiewicz J. L., Pud A. // RSC Advances – 2015 – V.5. – P.20218-20226. (Особистий внесок здобувача: синтез матеріалів, підготовка зразків, проведення експериментів та обробка результатів)
3. Acid-dopant effects in the formation and properties of polycarbonate-polyaniline composites / Noskov Y., **Mikhaylov S.**, Coddeville P., Wojkiewicz J.-L., Pud A. // Synthetic Metals. – 2016. – V.217. – P.266-275. (Особистий внесок здобувача: підготовка зразків, проведення сенсорних експериментів)
4. The PANI-DBSA content and dispersing solvent as influence parameters in sensing performances of TiO₂/PANI-DBSA hybrid nanocomposites to ammonia / **Mikhaylov S.**, Ogurtsov N., Redon N., Coddeville P., Wojkiewicz J. L., Pud A. // RSC Advances. – 2016. – V.6. – P. 82625-82634. (Особистий внесок здобувача: синтез матеріалів, підготовка зразків, проведення експериментів та обробка результатів)
5. Influence of Dispersed Nanoparticles on the Kinetics of Formation and Molecular Mass of Polyaniline / Ogurtsov N., **Mikhaylov S.**, Coddeville P., Wojkiewicz J. L., Pud A. // J. Phys. Chem B. – 2016. – V.120 – P. 10106-10113. (Особистий внесок здобувача: синтез матеріалів, проведення експериментів та обробка результатів)
6. Sydorov D.A., **Mykhailov S.D.**, Motronyuk T.I., Piryatinski Yu.P., Smertenko P.S., Pud A.A. Tetraalkylammonium hydroxide template effects in electrodeposited nanostructured ZnO layers // Proc. Int. Conf. “OMEE-2012” – Lviv (Ukraine), 2012. – P.43–44.
7. Pud A.A., Noskov Y.V., Ogurtsov N.A., Pud S.A., Petrychuk M.V., Kovalenko V.F., **Mykhailov S.D.**, Wojkiewicz J.-L., Coddeville P. Synthesis and structure-property relationship of polyaniline nanocomposites doped with different acid dopants // Int. Conf. “E-MRS 2013 Fall Meeting” – Warsaw (Poland), 2013. – E39.
8. **Mikhaylov S.**, Pud A., J-L.Wojkiewicz, Redon N., Coddeville P. Hybrid nanocomposites of conducting polymers for ammonia and amines detection // XXIX наук. конф. з біоорг. та нафтохімії ІБОНХ НАН України – Київ (Україна), 2014: тези доп. – Катализ и нефтехимия. – Київ. – 2014. – № 23. – с.102.
9. **Mikhaylov S.**, Wojkiewicz J-L., Pud A., Ogurtsov N., Noskov Yu., Redon N., Coddeville P. Acid-dopant effects on structure and properties of polyaniline/metal oxide hybrid nanocomposites and investigation of their gas sensing properties // Int. Conf. “E-MRS 2015 Spring Meeting” – Lille (France), 2015. – SSII-S.3.
10. Pud A., Ogurtsov N., Noskov Y., Wojkiewicz J.-L., **Mikhaylov S.**, Dudarenko G., Coddeville P. The structure-property relationship of polyaniline containing core-shell nanocomposites // Int. Conf. “NANO-2015” – Lviv (Ukraine), 2015. – P.522.
11. **Mikhaylov S.**, Wojkiewicz J-L., Pud A., Ogurtsov N., Noskov Yu., Redon N., Coddeville P. Electronic ammonia sensor based on hybrid polyaniline/metal oxides nanocomposites // Int. Conf. “E-MRS 2016 Spring Meeting” – Lille (France), 2016 – X.IX.3.
12. A.A. Pud, N.A. Ogurtsov, Yu.V. Noskov, N.V. Nestiuk, **S.D. Mikhailov**, P. Coddeville and J.-L. Wojkiewicz Interdependence of structure and properties of polyaniline containing core-shell composites // Int. Conf. “ICEPOM-10” – Ternopil (Ukraine), 2016. – P.156.

АНОТАЦІЯ

Михайлов С.Д. *Особливості утворення та властивості наноструктурованих композитів електропровідних полімерів та оксидів металів для детектування аміаку та амінів.* – На правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.06 – хімія високомолекулярних сполук. – Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, Київ, 2016.

Запропоновано новий підхід до досліджень кінетики процесу окиснювальної полімеризації аніліну в присутності у дисперсній фазі реакційному середовищі за допомогою одночасного моніторингу редокс та рН параметрів процесу. Встановлено, що збільшення вмісту наночастинок полімеризаційному середовищі та використання поверхнево активних кислот-допантів веде до прискорення процесу полімеризації в більшій мірі, ніж у присутності кислот без поверхневої активності. На підставі комплексного аналізу даних термогравиметрії, ІЧ-спектроскопії та електронної мікроскопії встановлені закономірності впливу параметрів синтезу та обраного розчинника-диспергента на сенсорну чутливість нанокompозитів до аналітів. Показано перевагу хімічно синтезованих нанокompозитів ПАНИ відносно чистого полімеру, механічної суміші ПАНИ з TiO_2 та гетероструктур ZnO /поліпірол для виявлення амінів хеморезистивним методом.

Ключові слова: поліанілін, поліпірол, нанокompозит, розчинник-диспергент, сенсор, аміак, аміни.

АННОТАЦИЯ

Михайлов С.Д. *Особенности образования и свойства наноструктурированных композитов электропроводящих полимеров и оксидов металлов для детектирования аммиака и аминов.* – На правах рукописи.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.06 – химия высокомолекулярных соединений. – Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины, Киев, 2016.

Предложен новый подход к исследованиям кинетики процесса окислительной полимеризации анилина в присутствии дисперсной фазы в реакционной среде с помощью одновременного мониторинга редокс и рН параметров процесса. Установлено, что увеличение содержания наночастиц в полимеризационной среде и использование поверхностно-активных кислот-допантов ведет к ускорению процесса полимеризации в большей степени, чем в присутствии кислот без поверхностной активности. На основании комплексного анализа данных термогравиметрии, ИК-спектроскопии и электронной микроскопии установлены закономерности влияния параметров синтеза и выбранного растворителя-диспергента на сенсорную чувствительность нанокompозитов к анализам. Показано преимущество химически синтезированных нанокompозитов ПАНИ относительно чистого полимера, механической смеси ПАНИ с TiO_2 и гетероструктур ZnO /полипирол для выявления аминов хеморезистивным методом.

Ключевые слова: полианилин, полипирол, нанокompозит, растворитель-диспергент, сенсор, аммиак, амины.

ABSTRACT

Mikhaylov S. *Formation features and properties of nanostructured conducting polymers based composites with metal oxides for ammonia and amines detection.* – Manuscript copyright.

Thesis for the candidate of chemical sciences degree on specialty 02.00.06 – Macromolecular Chemistry – Institute of macromolecular chemistry of NAS of Ukraine, Kiev, 2016.

The thesis is devoted to the synthesis and investigation of properties of inorganic-organic polyaniline (PANI) and polypyrrole (PPy) based hybrid materials with TiO₂ (rutile and anatase) and SnO₂ nanoparticles applicable for ammonia and amines detection. The direct polymer growth on the surface of nanoparticles allowed obtaining of nanocomposite materials with a “core-shell” structure which differs from simple mechanical mixture by more uniform polymer distribution and stronger interaction between source components.

A new approach to study the kinetics of the aniline oxidative polymerization adapted for use in heterophase systems containing dispersed nanoparticles and based on the simultaneous RedOx potential and pH monitoring was proposed. The influence of dopants chemical structure, dispersed phase content in the reaction medium and type of used metal oxide nanoparticles were investigated. It was found that aniline polymerization occurs 1.5 – 2 times slower in the presence of acids with relatively small anions (BSA, TSA, CSA) compared to surface-active LSA and DBSA. Moreover, in the presence of DBSA the aniline polymerization linearly accelerates in 2 – 6 times with the increase of TiO₂:An weight ratio in the reaction medium from 50 to 95 wt.%. The use of TiO₂ nanoparticles promotes the polymerization yield and molecular characteristics of the PANI phase. In particular, TiO₂ based nanocomposites had 1.6 – 2.4 times higher molecular weight and 1.9 – 2.3 times lower polydispersity (narrower molecular weight distribution) both compared to the individual PANI and its hybrid materials with SnO₂ nanoparticles.

The comprehensive data analysis on thermogravimetry, FTIR and UV-Vis spectroscopies, scanning and transmission electron microscopies revealed the close relation between applied polymerization conditions and final properties (including sensing ones) of fabricated materials. It was shown, that sensing properties of PANI nanocomposites weakly depend on the nature of used nanoparticles, and mainly determined by their size, which affects the thickness of the polymer shell and sensing layers porosity. In particular, the best sensitivity and stability are reached when the amount of PANI phase into the hybrid material obtained in the presence of surface active dopants (DBSA) is 18.9 wt%. The significant effect of the dispersing solvent used at a stage of sensing layers preparation on the resulting morphology and sensing properties was shown for the first time. Particularly, the use of chlorobenzene increases 3.6 times materials sensitivity as compared to DCAA. Furthermore, the superiority of chemically synthesized PANI based nanocomposite materials (TiO₂/PANI-DBSA) over the pure PANI-DBSA, PANI-DBSA mechanical mixture with nanoparticles and electrochemically synthesized ZnO/Polypyrrole heterostructure (doped with HCl) applied to the ammonia and amines detection by chemoresistive method was demonstrated.

Keywords: polyaniline, polypyrrole, nanocomposites, dispersing solvent, sensor, ammonia, amines.