

УДК 541.64

ГНУЧКІ ЕЛЕМЕНТИ ОПТИЧНИХ СЕНСОРІВ НА ОСНОВІ СПРЯЖЕНИХ ПОЛІМЕРНИХ СИСТЕМ

*О. І. Аксіментьєва¹⁾, О. І. Конопельник¹⁾, Б. Р. Ціж²⁾,
О. М. Євчук¹⁾, М. І. Чохань²⁾*

¹⁾Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6/8, Львів, 79005, e-mail: aksimen@ukr.net

²⁾Львівський національний університет ветеринарної медицини та біотехнологій
імені С. З. Гжицького, вул. Пекарська, 50, Львів, 79012, e-mail: tsizhb@ukr.net

ГНУЧКІ ЕЛЕМЕНТИ ОПТИЧНИХ СЕНСОРІВ НА ОСНОВІ СПРЯЖЕНИХ ПОЛІМЕРНИХ СИСТЕМ

О. І. Аксіментьєва, О. І. Конопельник, Б. Р. Ціж, О. М. Євчук, М. І. Чохань

Анотація. Запропоновано метод формування чутливих до дії полярних газів вільних еластичних плівок спряжених поліаміноаренів, включених у матрицю полівінілового спирту. Вивчено структуру, оптичні і термомеханічні властивості отриманих плівок. Показано, що під дією аміаку відбуваються спектральні, і, відповідно, візуальні зміни кольору вільних плівок. На цій основі розроблено метод отримання гнучких кольорових індикаторів для експрес-контролю вмісту аміаку у повітрі.

Ключові слова: поліаміноарени, гнучкі плівки, оптичні сенсори, аміак, експрес-контроль

FLEXIBLE ELEMENTS OF THE OPTICAL SENSORS BASED ON CONJUGATED POLYMER SYSTEMS

О. І. Aksimentyeva, О. І. Konopelnyk, В. R. Tsizh, О. М. Yevchuk, М. І. Chokhan

Abstract. It is proposed a method to formation of the sensitive to polar gas free standing elastic films of the conjugated polyaminoarenes embedded in the polyvinyl alcohol matrix. The structure, optical and thermomechanical properties of the obtained composite films were studied. It's shown that action of ammonia causes spectral and corresponded visible changes in the films color. On this basis the method of obtaining the flexible color indicators for express control an ammonia content in gas environment has been developed.

Keywords: polyaminoarenes, flexible films, optical sensors, ammonia, express-indicator

ГИБКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ ОПТИЧЕСКИХ СЕНСОРОВ НА ОСНОВЕ СОПРЯЖЕННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМ

Е. И. Аксиментьева, О. И. Конопельник, Б. Р. Циж, О. Н. Евчук, М. И. Чохань

Аннотация. Предложен метод формирования чувствительных к действию полярных газов свободных эластичных пленок сопряженных полиаминоаренов, включенных в матрицу поливинилового спирта. Изучена морфология, оптические, электрические и термо-механические свойства полученных пленок. Показано, что под влиянием аммиака происходят спектральные и, соответственно, визуальные изменения цвета свободных пленок. На этой основе разработан метод получения гибких цветных индикаторов для экспресс-контроля содержания аммиака в воздухе.

Ключевые слова: полиаминоарены, гибкие пленки, оптические сенсоры, аммиак, экспресс-контроль

Вступ

Використання сенсорів для моніторингу стану довкілля, визначення вмісту газів у повітрі або рівня рН у водоймах на даний час є гостро необхідним у зв'язку з погіршенням екологічної ситуації і її впливом на здоров'я і безпеку людини. Водночас існуючі сенсорні пристрої, які виготовляються із застосуванням енергоємних вакуумних технологій і дорогих напівпровідникових матеріалів, не можуть забезпечити індивідуальну потребу кожної людини у надійних і недорогих засобах контролю оточуючого середовища (води, повітря) у «польових» умовах, оскільки вимагають зовнішніх джерел енергії, складного та вартісного обладнання для обробки інформації. Важливо, щоб інформаційний сигнал такого сенсора міг би сприйматись людиною візуально (наприклад, за зміною кольору). В цьому плані перспективними є сенсори на основі спряжених полімерів з власною електронною провідністю, які поєднують в собі оптичні і електричні властивості напівпровідників з гнучкістю, термопластичністю і легкістю полімерів [1, 2]. Відома чутливість спряжених полімерів, зокрем а, поліаніліну та його похідних, до дії полярних газів (аміаку, діоксиду азоту, фосфіну) та випарів органічних розчинників — ацетону, спирту, бензолу та ін. [3–5]. На відміну від широко відомих оксидних або керамічних сенсорів [4, 6, 7], застосування полімерних плівок не потребує високих робочих температур, а самі плівки можуть бути отримані безвакуумними хімічними методами з використанням вітчизняної сировини, зокрема, полівінілового спирту (ПВС), який широко застосовується для виготовлення плівок, характеризується високою прозорістю, достатньою гнучкістю і міцністю [8].

В даній роботі вивчено закономірності формування і властивості гнучких елементів оптичних сенсорів на основі спряжених поліаміноаренів (поліаніліну, поліортотолуїдину), сформованих у матрицях ПВС, для експрес-контролю вмісту аміаку в повітрі.

Експериментальна частина

Отримання вільної гнучкої плівки, яка би була композитом спряженого поліаміноарену і полівінілового спирту здійснювали шляхом окисної полімеризації 0,01–0,025 М розчину

аміноарену у водному гелі ПВС концентрацією від 0,125 до 5 мас. % згідно розробленого методу [8]. ПВС (марка П/2, молекулярна маса 36000, температура скловання 80 °С, міцність на розрив 500–600 кг/см²) змішували з водою і нагрівали до $T = 353\text{--}363$ К до повного розчинення полімеру. Як мономерні сполуки використовувались свіжоперегнані аміноарени — анілін та о-толуїдин (Aldrich), окисником був персульфат амонію марки «хч». Зразки готували методом поливу композиції на поверхню тефлону або органічного скла та монолітизації плівки протягом 48 годин при кімнатній температурі та 4-х годин у термостаті при 323–333 К. Після відділення від підкладки отримували рівномірну, гнучку плівку зеленого кольору, яку використовували для подальших досліджень. Товщину композиційних плівок вимірювали мікрометром з точністю до 0,01 мм. Морфологію отриманих композитів вивчали методом оптичної мікроскопії за допомогою мікроскопа «Micromed XS-2610» з цифровою фотокамерою «Nicon-2500».

Оптичні спектри поглинання вільних плівок знімали на спектрофотометрі СФ-46 у спектральному діапазоні 300...1200 нм за кімнатних температур. Спектрофотометричне дослідження кінетики полімеризації проводили у кварцовій кюветі спектрофотометра, фіксуючи зміну оптичної густини реакційного розчину на довжині хвилі 610 нм в часі. Фізико-механічні та термомеханічні вимірювання здійснювали в умовах одноосного стиснення зразків як описано в [9]. Величина високоеластичної деформації полімеру дає можливість оцінити такі структурно-механічні характеристики як модуль високо-еластичності (E_{∞}) та молекулярну масу кінетичного сегмента (M_c). Для розрахунку цих параметрів використовували формули:

$$E_{\infty} = \frac{Ph}{F\Delta h_0} \quad (1)$$

$$M_c = \frac{3\rho RT}{E_{\infty}} \quad (2)$$

де P — навантаження, яке діє на зразок, H ; F — площа поперечного перерізу (зразка або пуансона), до якого прикладене це зусилля, м²; h — початкова висота зразка; Δh_0 — деформація зразка в ділянці високоеластичності, ρ — питома густина досліджуваного матеріалу.

Результати і обговорення

Таблиця 1

Вплив концентрації ПВС на константи швидкості полімеризації аміноаренів (Концентрація мономерів і окисника 0,025 М, T = 295 К)

Концентрація ПВС, мас. %	о-Толуїдин		Анілін	
	$k_1 \times 10^3, c^{-1}$	$k_2 \times 10^3, c^{-1}$	$k_1 \times 10^3, c^{-1}$	$k_2 \times 10^3, c^{-1}$
0	$5,5 \pm 0,20$	$0,7 \pm 0,15$	$3,80 \pm 0,15$	$0,8 \pm 0,1$
0,125	$3,4 \pm 0,15$	$0,7 \pm 0,15$	$3,25 \pm 0,15$	$0,8 \pm 0,1$
0,375	$3,1 \pm 0,15$	$0,9 \pm 0,15$	$3,04 \pm 0,15$	$0,9 \pm 0,2$
0,563	$2,3 \pm 0,20$	$0,8 \pm 0,15$	$2,25 \pm 0,15$	$0,8 \pm 0,1$
1,00	$2,8 \pm 0,15$	$0,5 \pm 0,15$	$1,88 \pm 0,15$	$0,8 \pm 0,1$
3,00	$1,6 \pm 0,10$	$0,8 \pm 0,15$	$1,03 \pm 0,15$	$0,9 \pm 0,1$

Як було встановлено у попередніх дослідженнях [10, 11], тонкі плівки спряжених поліаміноаренів, отримані електрохімічним осадженням на скляні пластини з прозорим струмопровідним шаром SnO₂ або ІТО, легко змінюють свій оптичний спектр і відповідно, колір, під дією малих тисків аміаку, що було використано для розробки візуальних індикаторів свіжості продуктів тваринництва [11]. Однак для практичної реалізації необхідно запропонувати більш доступні і дешеві індикатори, для чого доцільно проводити отримання гнучких індикаторних плівок на основі композитів спряжених поліаміноаренів з еластичними полімерними матрицями, зокрема, з таким відомим плівкоутворювачем як ПВС.

В хімічному синтезі, зокрема, при синтезі нанорозмірних полімерних композитів, застосовують технологію темплатного або матричного синтезу з так званими «м'якими» темплатами (шаблонами) [12]. М'який матричний синтез реалізується за умови хімічної і просторової відповідності (комплементарності) мономерів у ланцюзі, з одного боку, і матриці з іншого; при цьому елементарні акти здійснюються між мономерами і зростаючими макромолекулами (а також олігомерами — при матричній поліконденсації), зв'язаними з матрицями. Такі підходи використані нами для отримання композитів спряжених поліаміноаренів з ПВС, коли полімеризація аміноарену відбувається фактично у водному гелі ПВС, макромолекули якого виступають «м'якими» темплатами.

Полімеризація аміноаренів у ПВС гелі супроводжується зміною забарвлення від повністю прозорого до зеленого, що легко прослідкувати за зміною оптичної густини (D) реакційної суміші. Як показали дослідження, кінетика початкової і кінцевої стадій полімеризації аміноаренів в матриці ПВС добре описується напівлогарифмічним рівнянням:

$$\ln D = kt \quad (3),$$

де k — константа швидкості, t — час. Встановлено, що полімерна матриця ПВС має суттєвий вплив на кінетику процесу, сповільнюючи першу, початкову стадію полімеризації, якій відповідає константа швидкості k_1 і майже не впливає на кінцеві стадії полімеризації, зокрема, константу k_2 (Таблиця 1).

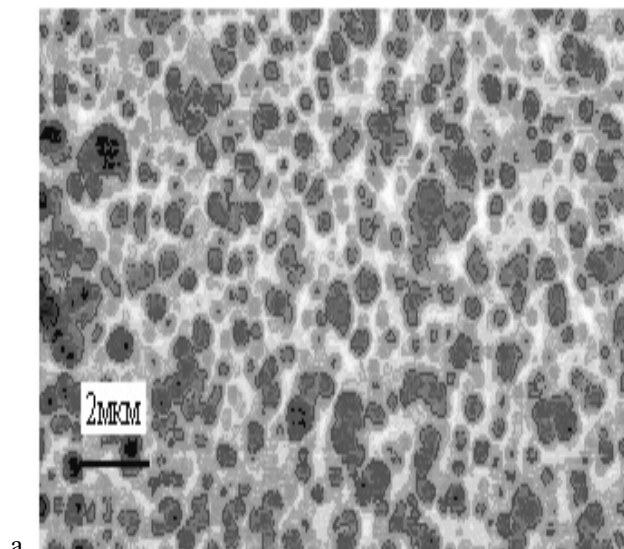
Отже, матриця ПВС гальмує швидкість ініціювання та росту ланцюгів ПоТІ і ПАН. Можливо це відбувається внаслідок закріплення аміноарену на макроланцюгах ПВС, який містить залишкові ацетатні групи, що спричиняє іммобілізацію мономеру та зароджених ланцюгів на поверхні фібрил. Це зменшує рухливість і змінює просторову орієнтацію реагуючих речовин, що знижує швидкість окиснення і окисного сполучення аміноаренів.

Як видно з представлених на рис. 1 світлин, діелектрична полімерна матриця і спряжений поліаміноарен утворюють цілісну композитну структуру. Порівняння морфології «чистої» плівки ПАН, отриманої полімеризацією аніліну на поверхні SnO₂ (рис. 1, а), та композиційної плівки, отриманої полімеризацією аніліну в матриці ПВС (рис. 1, б) вказує на суттєвий вплив матриці на структуру плівки. Можна відзначити наявність певного упорядкування (самоорганізації) в отриманому композиті з утворенням майже правильних шестикутників, побудованих з глобул ПВС, всередині яких розташовані частинки спряженого поліаміноарену.

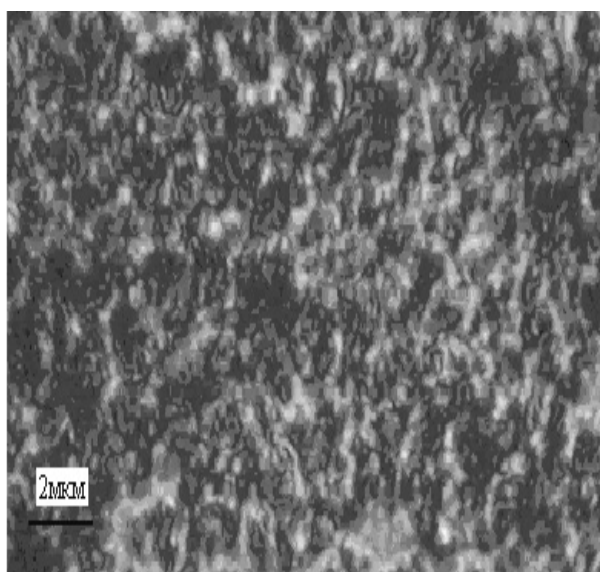
Спряжені поліаміноарени, як і ПВС, мають глобулярну структуру. Розміри глобул, згідно даних, отриманих для плівок поліаніліну на платині [2] становлять 0,1–3 мкм. В синтезованому композиті розподіл частинок за розмірами є більш рівномірним. Переважають частинки з близьким діаметром (0,3–0,4 мкм), що можливо є наслідком впливу полімерної матриці на процес полімеризації аміноаренів.

Вивчення термомеханічних властивостей отриманих полімерних композитів показало, що формування поліаміноарену в матриці ПВС в загальному не змінює вигляд термомеханічних кривих (рис. 2), однак помітно впливає

на температуру високоеластичної деформації ($T_{ве}$), значення модуля високоеластичності (E_{∞}) і молекулярної маси кінетичного сегмента (M_c) порівняно з чистим ПВС (Таблиця 2).



а



б

Рис. 1. Мікрофотографії плівки поліаніліну (а), отриманої електрохімічною полімеризацією аніліну на поверхні SnO_2 ; б) композиту ПВС-ПАН отриманого окиснювальною полімеризацією 0,025 М аніліну в 2,5 % гелі ПВС. Товщина плівок 0,05 (а) і 0,15 мм (б)

Виходячи з експериментально отриманих значень відносного стиснення (ϵ), можна сказати, що у випадку композитів ПВС-ПоТІ відбувається деяке підвищення механічної міцності композитів порівняно з чистим ПВС. У випадку ПАН аналогічний вплив наповнювача має місце до вмісту ПАН $\phi \approx 10,7\%$, після досягнення якого відносна деформація композиту зростає.

Таблиця 2

Термомеханічні характеристики композитів спряжених поліаміноаренів з ПВС

Вміст електро- провідного полімеру, %	ϵ , %	$T_{ве}$, К	E_{∞} , 10^{-5} Н/м ²	M_c , Кг/моль
ПоТІ 3,20	3,79	465	26,38	549
5,67	4,09	453	24,45	578
10,71	4,14	443	24,15	572
15,09	2,68	475	37,31	397
18,18	3,38	461	29,58	486
ПАН 3,20	4,2	438	19,04	461
5,26	2,68	441	29,85	717
10,71	4,91	424	16,29	811
15,09	6,22	419	12,86	1016
18,18	8,13	416	9,84	1318
ПВС (100 %)	5,29	433	15,1	894

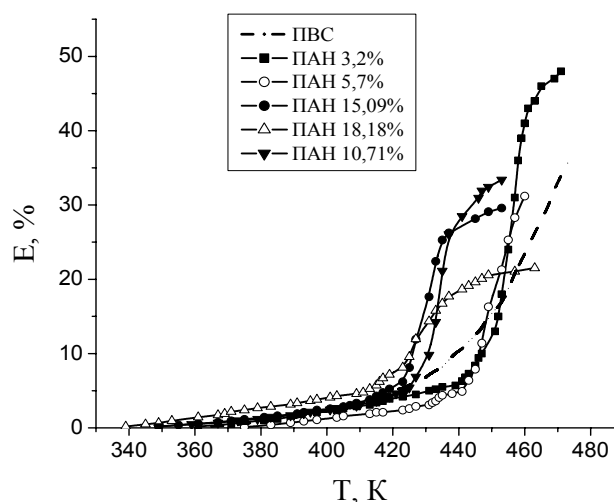


Рис. 2. Термомеханічні криві композитів ПВС-ПАН при різному вмісті спряженого поліаміноарену

Отже, у композитах ПВС із спряженими поліаміноаренами можлива взаємодія залишкових ацетатних груп полімерної матриці з аміногрупами полімерного наповнювача. Наявність такої взаємодії впливає як на кінетику полімеризації, так і на термомеханічні властивості композитів.

Встановлено, що плівкові композити поліаміноаренів у високоеластичних полімерних матрицях під дією полярних газів (аміак, сірководень та ін.) виявляють газохромний ефект, загальні закономірності якого аналогічні спостереженим для плівок поліаміноаренів [10, 11]. Спектри вільних плівок ПВС-поліаміноарен (Рис. 3) характеризуються наявністю двох основних смуг при 360–390 нм (π - π^* перехід) та 750–830 нм (поглинання у полярній зоні),

властивих спряженим полімерним системам. Під дією лужного газу (аміак) спостерігається суттєва зміна оптичного спектру вільних плівок, а саме — загальне зростання інтенсивності поглинання та поява смуги в інтервалі 580–620 нм, властивій іміно-хіноїдній структурі полімерів [1–3, 10], що супроводжується візуальними змінами кольору вільних плівок.

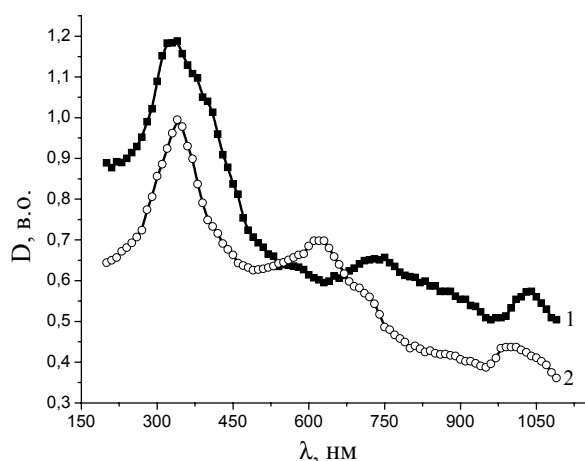
Газохромний ефект у композитних плівках обумовлений процесами дедопування кислотно легованого ПАН молекулами аміаку внаслідок відтягування протона від атома азоту з утворенням амонієвого катіона NH_4^+ [5, 10]. Процес супроводжується перебудовою електронної структури ПАН від провідної емеральдинової солі, яка має яскраво зелене забарвлення, до малопровідної основи інтенсивно синього кольору [2].

композиційної плівки вище, ніж поліаміноаренової і залежить від температури, тиску газу і типу індикаторної речовини, впровадженої у матрицю ПВС, але в загальному становить від декількох секунд до декількох хвилин. При припиненні контакту з аміачним середовищем відбуваються зворотні процеси — розклад нестійкого амонієвого катіона на іон водню і аміак, десорбція аміаку і відновлення властивостей плівки. Проте швидкість десорбції аміаку з композиційних плівок є досить повільною (від 25–30 хвилин до 2-х годин), а при вищих парціальних тисках аміаку (понад 10 кПа) процес стає необоротним.

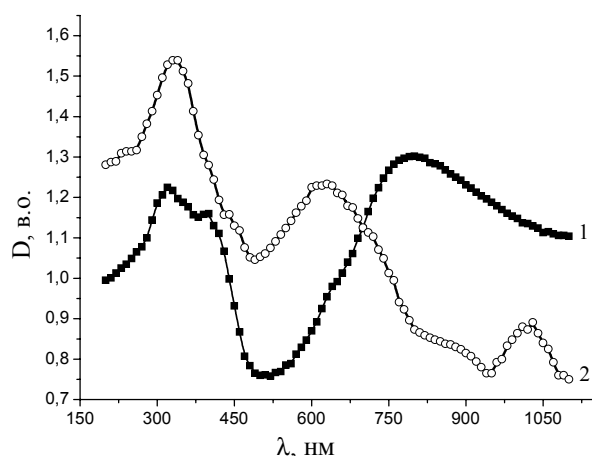
Таблиця 3

Результати випробувань гнучких сенсорів з різними індикаторними речовинами. Товщина вільних композиційних плівок 0,15 мм

Тиск аміаку, кПа	Час зміни забарвлення сенсора, секунди			
	Поліанілін (ПАН) (t = 18...20 °C)	Композит ПВС-ПАН (t = 18...20 °C)	Політолуїдин (ПоТІ) (t = 0...1 °C)	Композит ПВС-ПоТІ (t = 0...1 °C)
1	0,5–1	5	2	12
0,1	2	15–20	5	60
10^{-2}	30–40	190	65	360
10^{-3}	60	300	100	450



а



б

Рис. 3. Оптичні спектри поглинання вільних плівок композитів ПВС- ПАН: а — на повітрі, 2 — в атмосфері аміаку (P = 6,4 кПа). Товщина плівок — 0,15 (а) та 0,25 мм (б). Вміст ПАН у композиті 7,2 %

Як можна бачити з даних таблиці 3, час виходу на стаціонарне значення оптичної густини

Це явище передбачає можливість використання композиційних плівок як одноразових сенсорів аміаку, що може знайти застосування в індивідуальних засобах захисту працівників (газопроводи, хімічна промисловість), а також контролю свіжості запакованої продукції тваринного походження, псування якої супроводжується виділенням аміаку. Отримання чутливої речовини на гнучких полімерних носіях дає змогу спростити технологію виготовлення і значно зменшити собівартість сенсорів, зробити їх доступними для кожного споживача.

Висновки

Композити на основі ПВС і спряжених поліаміноаренів, отримані шляхом полімеризації аміноаренів у полімерній матриці, можуть бути використані для формування гнучких вільних плівок, які мають упорядковану структуру, зберігають і навіть покращують термомеханічні властивості матричного полімеру. Композиційні плівки виявляють газохромний ефект і

здатні змінювати колір і, відповідно, спектр, під дією малих тисків аміаку. На цій основі розроблено метод отримання гнучких кольорових індикаторів для експрес-контролю вмісту аміаку у повітрі, які також можуть бути використані для індикації свіжості продуктів тваринництва під упаковкою товару.

Науково-дослідна робота виконувалась за рахунок бюджетних коштів МОН України, наданих як грант Президента України № GP-f27/0125 (договір Ф27/61–2010).

Література

1. Heeger A. J. Semiconducting and metallic polymers: the fourth generation of polymeric materials // *Synth. Metals*. — 2002. — V. 123. — P.23–42.
2. Аксіментьєва О. І. Електрохімічні методи синтезу та провідність спряжених полімерів. — Л.: Світ, 1998. — 153 с.
3. Konopelnik O. I., Aksimentyeva O. I., Tsizh B. R., Chokhan M. I. Physical and Technological Properties of the Sensor Materials Based on Conjugated Polyaminoarenes // *Physics and Chemistry of Solid State*. — 2007. — V.8., № 4. — P.786–790.
4. Wilson S. A., Jourdain R. P., Zhang Q., Dorey R. A., Bowen C. R. et al., New materials for micro-scale sensors and actuators. An engineering review. // *Materials Science and Engineering R: Reports*. — 2007. — V.56(1–6). — P.1–129.
5. Стахіра П. Й., Готра З. Ю., Глушик І. П., Аксіментьєва О. І., Черпак В. В., Фечан А. В. Кінетика оптичного відгуку при абсорбції аміаку в плівці поліаніліну // *Вісник Національного університету «Львівська політехніка», сер. «Елементи теорії та прилади твердотілої електроніки»*. — 2005. — Т.108, № 542. — С.3–7.
6. Дорожкин Л. М., Розанов И. А. Химические газовые сенсоры в диагностике окружающей среды // *Сенсор*. — 2001. — № 2. — С. 2–9.
7. Чохань М. І., Ціж Б. Р., Лазоренко В. Й., Аксіментьєва О. І. Технологічні властивості напівпровідникових сенсорів для визначення вмісту етанолу у харчових продуктах // *Східно-європейський журнал передових технологій*. — 2008. — Т.6/4, № 30. — С.49–51.
8. Патент № 53159 А (UA). Спосіб одержання струмопровідних полімерних композитів. /Аксіментьєва О. І., Українець А. М., Конопельник О. І., Євчук О. М. / Опубл.15.01.2003. — Бюл.№ 1.
9. Українець А. М., Аксіментьєва О. І., Мартинюк Г. В., Конопельник О. І., Євчук О. М. Термомеханічні і електричні властивості композитів спряжених поліаміноаренів з полівініловим спиртом // *Вопросы химии и химич. технологии*. — 2004. — № 3. — С.132–135.
10. Tsizh B. R., Chokhan M. I., Aksimentyeva O. I., Konopelnik O. I., Poliovyi D. O. Sensors Based on Conducting Polyaminoarenes to Control the Animal Food Freshness // *Mol. Cryst. & Liq. Cryst.* — 2008. — Vol.497. — P. 586–592.
11. Патент № 26256, Україна, МПК7 G01N 33/02; G11B 11/00. Індикатор свіжості продуктів тваринництва / Чохань М. І., Ціж Б. Р., Аксіментьєва О. І., Польовий Д. О.; заявл. 10.05.2007; опубл. 10.09.2007р., Бюл. № 14.
12. Liu T., Christian B., Chu B. Nanofabrication in polymer matrixes // *Prog. Polym. Sci.* — 2003. — Vol. 28. — P. 5–26.