

УДК 378.2

Чохань М.І., к.т.н., доц. ©

Львівський національний університет ветеринарної медицини та біотехнологій
Імені С.З.Гжицького. м.Львів, Україна**ЕЛЕКТРОПРОВІДНІСТЬ ГНУЧКИХ СЕНСОРНИХ ПЛІВОК НА
ОСНОВІ КОМПОЗИТІВ ПОЛІОРТОТОЛУЇДИНУ З
ДІЕЛЕКТРИЧНИМИ ПОЛІМЕРНИМИ МАТРИЦЯМИ**

Для моніторингу довкілля та газових середовищ у харчовій промисловості 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. В даній роботі проведено дослідження впливу складу композитів на електричну провідність сенсорних плівок на основі поліортотолуїдину (ПоТІ) в матрицях полівінілового спирту (ПВС) та поліакрилової кислоти (ПАК), вивчено морфологію і питому провідність отриманих композитів. Гнучкі сенсорні плівки, чутливі до дії аміаку, були сформовані на основі композиції електропровідного полімеру – поліортотолуїдину і діелектричних полімерних матриць методом матричної полімеризації. Встановлено, що в залежності від складу композиту та типу полімерної матриці залежність питомої електропровідності (σ) має складний характер. Для композитів ПоТІ-ПАК питома провідність досягає максимуму при 5,5-6% вмісті ПоТІ, а з подальшим збільшенням концентрації поліаміноарену – зменшується, що пов’язане з погіршенням механічних властивостей композиту. Питома електропровідність композитів ПоТІ-ПВС досягає максимального значення на рівні $10^4 \dots 10^6 \text{ Om}^{-1}\text{cm}^{-1}$. Вигляд залежності питомої електропровідності плівок від об’ємного вмісту полімерного наповнювача свідчить про переколяційний характер провідності в отриманих композитах. Структурними дослідженнями підтверджено формування лінійних ланцюжків електропровідного полімеру в діелектричній матриці, що свідчить про виникнення структурного матричного ефекту. Наявність структур такого типу забезпечує збереження властивостей, притаманних гнучким полімерним матрицям ПВС та ПАК, і напівпровідникового характеру електропровідності, властивого спряженим полімерам.

Ключові слова: гнучкі сенсори, поліортотолуїдин, полімерні матриці, поліакрилова кислота, полівініловий спирт, композит, електропровідність, переколяція, залежність від складу, морфологія, структурний матричний ефект

УДК 378.2

Чохань М.И., к.т.н., доц.

Львовский национальный университет ветеринарной медицины и
биотехнологий имени С.З.Гжиського. г.Львов, Украина

ЕЛЕКТРОПРОВОДИМОСТЬ ГИБКИХ СЕНСОРНЫХ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ КОМПОЗИТОВ ПОЛИОРТОТОЛУИДИНА С ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИМИ ПОЛИМЕРНЫМИ МАТРИЦАМИ

Для мониторинга состояния окружающей среды и газовых сред в пищевой промышленности перспективными являются сенсоры на основе сопряженных полимеров с собственной электронной проводимостью, которые объединяют в себе оптические и электрические свойства полупроводников с гибкостью, термопластичностью и легкостью полимеров. В данной работе проведено исследование влияния состава композитов на электрическую проводимость сенсорных пленок на основе полиортотолуидина (ПоТИ) в матрицах поливинилового спирта (ПВС) и полиакриловой кислоты, изучены морфология и удельная проводимость полученных композитов. Гибкие сенсорные пленки, чувствительные к воздействию амиака, были сформированы на основе композиции электропроводящего полимера – полиортотолуидина и диэлектрических полимерных матриц методом матричной полимеризации. Установлено, что в зависимости от состава композита и типа полимерной матрицы зависимость удельной электропроводности имеет сложный характер. Для композитов ПоТИ-ПАК удельная проводимость достигает максимума при 5,5-6% содержании ПоТИ, а при последующем увеличении концентрации полiamиноарена – уменьшается, что связано с ухудшением механических свойств композита. Удельная электропроводность композитов ПоТИ-ПВС достигает максимального значения на уровне $10^4 \dots 10^6 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$. Вид зависимости удельной электропроводности пленок от объемного содержания полимерного наполнителя свидетельствует о перколяционном характере проводимости в исследованных композитах. Структурными исследованиями подтверждено формирование линейных цепочек электропроводящего полимера в диэлектрической матрице, что свидетельствует о возникновении структурного матричного эффекта. Наличие структур такого типа обеспечивает сохранение свойств, присущих гибким полимерным матрицам ПВС и ПАК, а также полупроводникового характера проводимости, свойственного сопряженным полимерам.

Ключевые слова: гибкие сенсоры, полиортотолуидин, полимерные матрицы, полиакриловая кислота, поливиниловый спирт, композит, электропроводность, перколяция, зависимость от состава, морфология, структурный матричный эффект

УДК 378.2

Chokhan M. I., Ph.D., assoc. prof.
*S.Z. Gzytskyi Lviv National University of veterinary medicine and biotechnology,
 Lviv, Ukraine*

**ELECTROCONDUCTIVITY OF THE FLEXIBLE SENSOR FILMS
 BASED ON THE COMPOSITES OF POLYORTHOTOLUIDINE
 WITH DIELECTRIC POLYMER MATRICES**

To monitoring of the environment state and gas atmospheres in food industry is promising to use the sensors based on conducting polymers with electron conductivity. These polymers combine the optical and electrical properties of semiconductors with flexibility, thermal plasticity and low weight of polymers. In the present paper is carried out a study of influence of composite content on electrical conductivity of the sensor films based on polyorthotoluidine (PoTI) in the matrices of polyvinyl alcohol (PVA) and polyacrylic acid (PAA), studies the morphology and specific conductivity of the obtained composites. Flexible sensor films sensitive to action of ammonia were formed on the base of composition of conducting polymer – polyorthotoluidine and dielectric polymer matrices by the method of matrix polymerization. It has found that depending on the content of composite and nature of polymer matrix a dependence of specific conductivity has a complex character. For composites PoTI-PAA a specific conductivity achieves maximal value at 5,5-6% content of PoTI. With follow increasing concentration of polyaminoarene it decreasing, this may be caused by poor mechanical properties of composites. Specific conductivity of PoTI-PVA composites achieves a maximal value on the level $10^4 \dots 10^6 \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ at PoTI content more than 2-4%. A shape of dependence of specific conductivity from volume content of conducting polymer is evidence to percolation character of conductivity in obtained composites. With help of structure investigations is confirmed the formation of linear chains of conducting polymer in dielectric matrix due to an appearance of structure matrix effect. Existence the structure of this type provides a safety of the properties characteristics for flexible polymer matrices PVA and PAA, and also a semiconductor character of conductivity of conjugated polymers.

Key words: flexible sensors, polyorthotoluidine, polymer matrices, polyacrylic acid, polyvinyl alcohol, composite, conductivity, percolation, content dependence, morphology, structural matrix effect

Вступ. У зв'язку з розвитком нових сфер науки і техніки, зокрема, нанотехнологій, сенсорики, енергії нового типу, засобів відображення інформації, перетворювачів сонячної енергії, електропровідні полімерні матеріали і композити викликають підвищений інтерес. Особливо увага дослідників зосереджена на полімерних композитах, що мають здатність реагувати на різні чинники, особливо, складу оточуючого середовища. Важливого значення набуває розробка композитних систем, які складаються з матриці гідрогелю і електропровідного компонента, розподіленого в його об'ємі – спряженого полімеру. 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, зокрема, 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. В даній роботі проведено дослідження складу композитів на електричну провідність сенсорних плівок на основі поліортотолуїдину в матрицях полівінілового спирту та поліакрилової кислоти та вивчено морфологію і питому провідність отриманих композитів.

Матеріали і методи. Вивчення електричних властивостей плівкових полімерних композитів проведено на прикладі систем полівініловий спирт (або поліакрилова кілота) - поліортотолуїдин, в яких електропровідний полімерний наповнювач отримується шляхом полімеризації аміновмісних аренів (*o*-толуїдину) безпосередньо в розчині полімерної матриці [8].

Вимірювання питомої провідності композитів полімерної матриці і ПоТІ проводили у спеціально сконструйованій комірці за двохелектродним методом [2,3]. Зразки у вигляді таблеток були виготовлені шляхом монолітизації полімерної композиції у тефлонових формах діаметром 12-15 мм та глибиною до 5 мм.

Для вивчення морфології отриманих композитів формували плівкові зразки товщиною до 0,5 мм на поверхні предметного скла шляхом поливу полімеризаційної суміші та її монолітизації протягом 72 год. На повітрі при кімнатній температурі.

Зображення поверхні полімерних композитів отримували за допомогою оптичної мікроскопії – мікроскоп “Micromed” з цифровою фотокамерою „Nikon-2500”, збільшення 120 разів.

Результати дослідження. Електрична провідність полімер-полімерних композитів при однакових рівнях наповнення у значній мірі залежить від розміру частинок, ефективності змішування і однорідності розподілу електропровідного наповнювача у полімерній матриці, характеру взаємодії компонентів непровідної і провідної фаз.

Як видно з рис.1, залежність питомої електропровідності композитів від вмісту електропровідного полімеру має доволі складний характер. Питомий опір матриці ПАК без домішок є доволі високим і становить $\rho = 10^{14}$ - 10^{15} Ом*м, а за наявності навіть малих концентрацій поліаміноарену різко зменшується, в результаті чого питома провідність зростає на на вісім–десять порядків.

Питома провідність ($\sigma = 1/\rho$) досягає максимуму при 5,5-6% вмісті ПоТІ, а з подальшим збільшенням концентрації поліаміноарену - зменшується. Імовірно, що за такого вмісту електропровідного компонента в композиті між частинками забезпечується належний контакт. Зменшення σ зі збільшенням вмісту ПоТІ пов’язане з погіршенням механічних властивостей композиту, оскільки спряжений полімер чинить розпушувальну дію [8] і його структура стає більш рихлою аж до втрати монолітності.

При формуванні полімерних композитів методом полімеризації аміноарену в розчині ПВС встановлено, що композиційна плівка стає електропровідною тільки після досягнення певної концентрації мономеру у вихідній суміші. Ця критична концентрація для *o*-толуїдину становить

0,010М. При введенні до полімерної матриці електропровідних наповнювачів залежність електропровідності σ від об'ємного вмісту наповнювача P є нелінійною, в багатьох випадках така залежність є переколяційною [3].

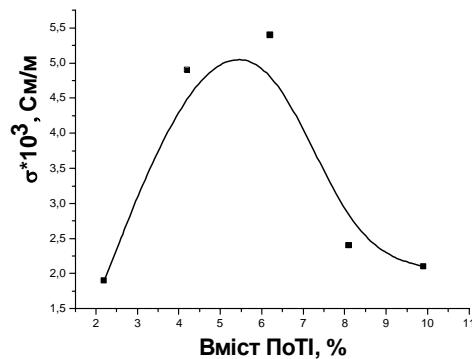


Рисунок 1. Залежність питомої електропровідності композиту ПоТІ з поліакриловою кислотою від вмісту електропровідного полімеру

При малому вмісті електропровідного компонента величина σ близька до провідності чистої полімерної матриці. Збільшення вмісту наповнювача призводить до різкого переходу з непровідного у провідний стан при вмісті наповнювача, що дорівнює порогу переколяції $P=P_c$. При деякому значенні P досягається граничний вміст наповнювача в полімерній матриці, а композиція має максимальну провідність.

Знайдено, що для синтезованих нами композитів, при досягненні P_c відбувається різкий перехід від ізолятора до електропровідного матеріалу. Питома електропровідність одержаних композитів зростає від $10^{-14} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ (питома провідність ПВС) до порогового значення $\sigma_c = 10^{-8} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$, досягаючи максимальної провідності σ_m на рівні $10^{-4} \dots 10^{-6} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$. Вигляд залежності питомої електропровідності плівок від об'ємного вмісту полімерного наповнювача (Рис.2) свідчить про переколяційний характер провідності в досліджуваних композитах. Вже при вмісті спряженого полімеру біля 1,7-2,8 об.% досягається поріг переколяції.

Такі низькі значення порогу переколяції характерні для композитів з електропровідною полімерною фазою [3, 8]. Можна припустити, що електропровідний наповнювач формує власну полімерну сітку всередині полімера “господаря” і таким чином утворюється неперервна електропровідна полімерна матриця, яка рівномірно розподіляється по всьому об'єму полімерного композиту. З іншого боку, в умовах „матричної“ полімеризації можливе утворення упорядкованих провідних комплексів завдяки чому провідність різко зростає.

При дослідження морфології композитів ПоТІ з ПВС спостерігається суттєвий вплив складу композиту на його будову (рис. 3).

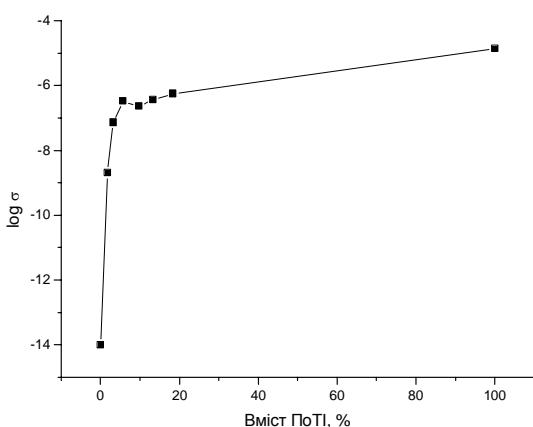


Рисунок 2. Вплив вмісту ПоTI на логарифм питомої електропровідності полімерних композитів на основі ПВС

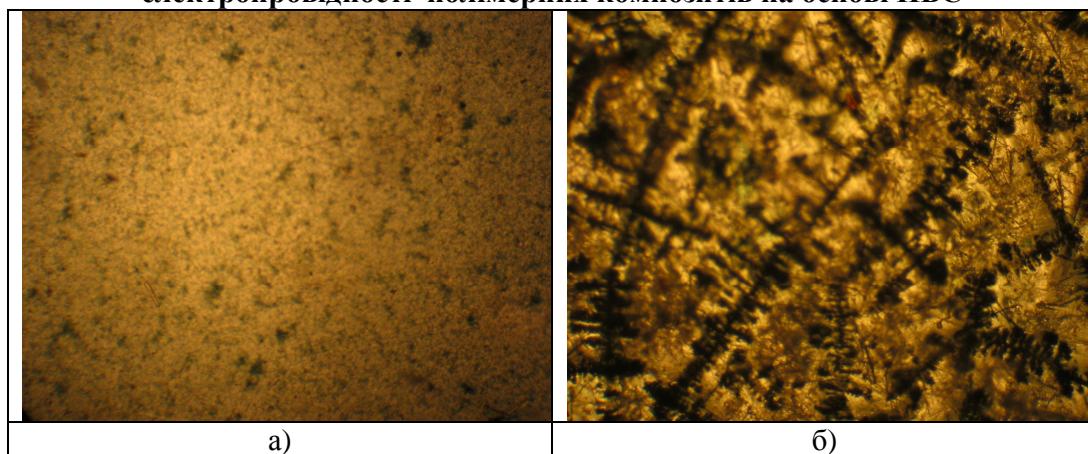


Рисунок 3. Світлини поверхні композитів ПоTI – ПВС при вмісті ПоTI : а) - 0,625 %, б) – 4,6%. Збільшення 120 разів

При малих вмістах ПоTI (до досягнення порогу перколоції) електропровідний полімер знаходиться в діелектричній полімерній матриці ПВС у вигляді глобулярних агрегатів, не зв'язаних між собою (рис. 3). При збільшенні вмісту ПоTI в матриці починають формуватися лінійні ланцюжки електропровідного полімеру. Низькі значення порогу перколоції для даних композитів (біля 2%), а також структурні особливості отриманих плівок свідчать на користь припущення про можливість виникнення структурного матричного ефекту, який полягає у здатності полімерної матриці впливати на довжину і хімічну будову ланцюгів дочірнього полімеру (поліаміноарену), в тому числі на їхню просторову структуру. Наявність структур цього типу забезпечує збереження як властивостей, притаманних матриці ПВС, так і напівпровідникового характеру електропровідності, властивого спряженим полімерам.

Висновки. Таким чином, на основі вивчення впливу складу композитів електропровідного полімеру (поліортотолуїдину) і діелектричних полімерних матриць ПВС та ПАК встановлено концентрації електропровідного полімеру,

які забезпечують максимальну електропровідність композитів при збереженні їхніх механічних властивостей. Формування композитів методом матричної полімеризації перспективне для створення гнучких сенсорних плівок, які можуть бути використані для контролю свіжості харчових продуктів [9, 10], а також контролю стану довкілля.

Перспективи досліджень. Розробка гнучких сенсорних плівок на основі електропровідних полімерів і діелектричних полімерних матриць є доволі перспективним завданням, оскільки дозволяє отримувати сенсорні матеріали як великої, так і малої площині, а також передбачає створення індивідуальних індикаторів газів (аміаку) для захисту працівників в харчовій та хімічній промисловості. В наступних дослідженнях буде вивчено температурну залежність електропровідності сенсорних плівок та їх термічну стабільність, що дозволить прогнозувати умови та терміни їх використання.

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., Глушкік 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. 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.
9. Tsizh B.R., Chokhan M.I., Aksimentyeva O.I., Konopelyk O.I., Poliovyyi D.O. Sensors Based on Conducting Polyaminoarenes to Control the Animal Food Freshness // Mol. Cryst. & Liq. Cryst. – 2008. – Vol.497. – P. 586-592.
10. 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.

Рецензент – д.т.н., професор Ціж Б.Р.