

УДК 378.2

**Чохань М.І.**, к.т.н., доцент ©*Львівський національний університет ветеринарної медицини  
та біотехнологій імені С.З.Гжицького, м. Львів, Україна***ГНУЧКІ ЕЛЕМЕНТИ ОПТИЧНИХ СЕНСОРІВ НА ОСНОВІ  
СПРЯЖЕНИХ ПОЛІМЕРІВ**

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. 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 має складний характер. Для композитів ПоТІ-ПАК питома провідність досягає максимуму при 5,7-6,5% 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  $10^{-4} \dots 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ . Вигляд залежності питомої електропровідності плівок від об'ємного вмісту полімерного наповнювача свідчить про перколяційний 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:** поліаміноарени, гнучкі плівки, оптичні сенсори, аміак, поліортотолуїдин, полімерні матриці, поліакрилова кислота, полівініловий спирт, композит, електропровідність, морфологія, структурний матричний ефект

УДК 378.2

**Чохань М.И.**, к.т.н., доцент*Львовский национальный университет ветеринарной медицины  
и биотехнологий имени С.З.Гжицкого, г. Львов, Украина***ГИБКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ ОПТИЧЕСКИХ СЕНСОРОВ НА ОСНОВЕ  
СОПРЯЖЕННЫХ ПОЛИМЕРОВ**

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. Гибкие сенсорные пленки, чувствительные к воздействию аммиака, были сформированы на основе композиции электропроводящего полимера – полиорто-толуидина 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 5,7-6,5% содержании ПоТИ, а при последующем увеличении концентрации полиаминоарена – 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:** полиаминоарены, гибкие пленки, полиорто-толуидин, полимерные матрицы, полиакриловая кислота, поливиниловый спирт, композит, электропроводность, морфология, структурный матричный эффект

UDC 378.2

**Chokhan M. I.**, Ph.D., assoc. prof.

Lviv National University of Veterinary Medicine and Biotechnologies  
named after S.Z. Gzytskyj, Lviv, Ukraine

#### **FLEXIBLE ELEMENTS OF THE OPTICAL SENSORS BASED ON CONJUGATED POLYMER**

*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. 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 5,7-6,5% 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  $10^{-4} \dots 10^{-6} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ . 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.** 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. В цьому плані перспективними є сенсори на основі спряжених полімерів з власною електронною провідністю інформаційний сигнал яких міг би сприйматись людиною візуально (наприклад, за зміною кольору), 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 [8].

У 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  $80^{\circ} \text{ C}$ , міцність на розрив  $500\text{-}600 \text{ кг/см}^2$ ) змішували з водою і нагрівали до  $T = 353\text{-}363 \text{ K}$  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.

**Результати і обговорення.** Як було встановлено у попередніх дослідженнях [10, 11], тонкі плівки спряжених поліаміноаренів, отримані електрохімічним осадженням на скляні пластини з прозорим струмопровідним шаром SnO<sub>2</sub> 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. Полімеризація аміноаренів у ПВС гелі супроводжується зміною забарвлення від повністю прозорого до зеленого, що легко прослідкувати за зміною оптичної густини (*D*) реакційної суміші (табл. 1).

Таблиця 1

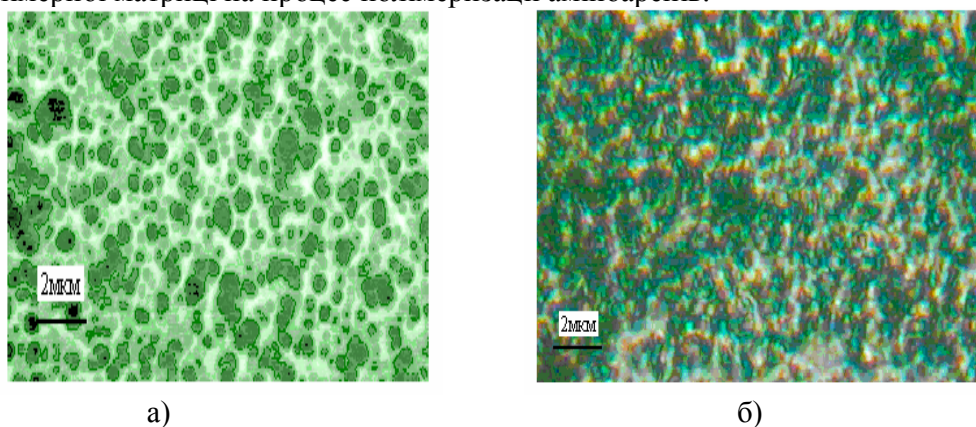
**Вплив концентрації ПВС на константи швидкості полімеризації аміноаренів (Концентрація мономерів і окисника 0,025М, T = 295 К)**

| 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±0,20                  | 0,7±0,15                  | 3,80±0,15                 | 0,8±0,1                   |
| 0,125                    | 3,4±0,15                  | 0,7±0,15                  | 3,25±0,15                 | 0,8±0,1                   |
| 0,375                    | 3,1±0,15                  | 0,9±0,15                  | 3,04±0,15                 | 0,9±0,2                   |
| 0,563                    | 2,3±0,20                  | 0,8±0,15                  | 2,25±0,15                 | 0,8±0,1                   |
| 1,00                     | 2,8±0,15                  | 0,5±0,15                  | 1,88±0,15                 | 0,8±0,1                   |
| 3,00                     | 1,6±0,10                  | 0,8±0,15                  | 1,03±0,15                 | 0,9±0,1                   |

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

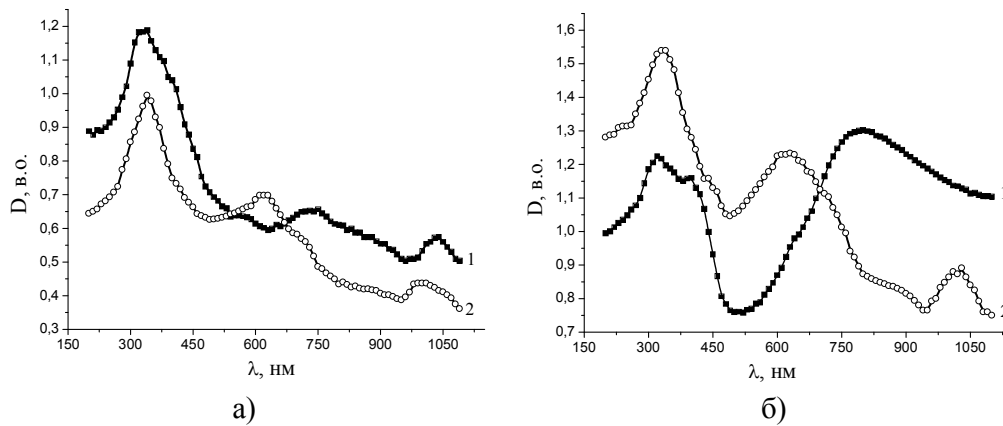
зменшує рухливість і змінює просторову орієнтацію реагуючих речовин, що знижує швидкість окиснення і окисного сполучення аміноаренів.

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  $\text{SnO}_2$  (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.



**Рис.1. Мікрофотографії плівки поліаніліну (а), отриманої електрохімічною полімеризацією аніліну на поверхні  $\text{SnO}_2$ ; 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)**

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 характеризуються наявністю двох основних смуг при 360-390 нм ( $\pi$ - $\pi^*$  перехід) та 750-830 нм (поглинання у поляронній зоні), властивих спряженим полімерним системам (рис. 2). 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.



**Рис. 2. 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 %. Газохромний ефект у композитних плівках обумовлений процесами дедопування кислотно легованого ПАН молекулами аміаку внаслідок відтягування протона від атома азоту з утворенням амонієвого катіона  $\text{NH}_4^+$  [5, 10]. Процес супроводжується перебудовою електронної структури ПАН від провідної емеральдинової солі, яка має яскраво зелене забарвлення, до малопровідної основи інтенсивно синього кольору [2].

Таблиця 2.

**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                              |

Як можна бачити з даних таблиці 2, час виходу на стаціонарне значення оптичної густини 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.

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.

#### 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. / Оpubл.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 химической технологии. – 2004.– №3.– С.132-135.

10. Tsizh B.R., Chokhan M.I., Aksimentyeva O.I., Konopelnyk 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.

Рецензент – д.т.н., професор Ціж Б.Р.