

КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ІМЕНІ ТАРАСА ШЕВЧЕНКА



Хімічний факультет
Кафедра хімії високомолекулярних сполук

Кваліфікаційна робота
Зелінської Анни Євгеніївни

**СИНТЕЗ НОВИХ НАНОКОМПОЗИТІВ НА
ОСНОВІ ПОЛІСТИРОЛУ
ТА ПОЛІ(3,4-ЕТИЛЕНДІОКСИТІОФЕНУ)**

на здобуття освітнього ступеня «магістр»
спеціальність 102 «Хімія»
спеціалізація «Хімія високомолекулярних сполук»
галузь знань 10 «Природничі науки»

Наукові керівники:
д.х.н., доц. Вретік Л.О.
д.х.н., проф. Пуд О.А.
к.х.н., н.с. Носков Ю.В.

Допустити до захисту:

завідувач кафедри, д.х.н., професор

І.О Савченко

“ ____ ” _____ 2020 р.

Київ-2020

ЗМІСТ

Умовні позначення	3
Вступ	4
РОЗДІЛ I. ОГЛЯД ВІДОМИХ ЛІТЕРТУРНИХ ДЖЕРЕЛ	5
1.1 Електропровідні полімери та їх властивості	5
1.2 Шлях до відкриття полі (3,4-етилендіокситіофену)	8
1.3 Методи синтезу полі (3,4-етилендіокситіофену)	12
1.4 Композити на основі ПЕДОТ	18
1.5 Застосування електропровідних полімерів та комплексів на їх основі	19
1.6 Висновки з літературного огляду	21
РОЗДІЛ II. МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ	22
2.1. Вихідні речовини та матеріали	22
2.1.1 Вихідні речовини для синтезу наночастинок полістиролу та лабораторне обладнання	22
2.1.2 Синтез наночастинок полістиролу шляхом мікроемульсійної полімеризації	23
2.1.3 Синтез наночастинок без використання сурфактанту.	24
2.1.4 Вихідні речовини для синтезів полі(3,4-етилендіокситіофену) та композитів ПС/ПЕДОТ	24
2.1.5 Методика синтезу композитів полістирол/ полі(3,4- етилендіокситіофену)	25
2.2 Методи дослідження та обладнання, що використовувались	28
2.2.1 Методика проведення діалізу	29
2.2.2 Потенціометрія та рН-метрія	29
2.2.3 Трансмісійна електронна мікроскопія	29
2.2.4 Динамічне розсіювання світла	29
2.2.5 Спектроскопічні методи	30
2.2.6 Термогравіметричний аналіз	30
2.2.7 Визначення питомої електропровідності	30
Розділ III. ОБГОВОРЕННЯ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДАНИХ	32
Висновки	60
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	61

УМОВНІ ПОЗНАЧЕННЯ

Скорочена назва	Повна назва
ЕДОТ	3,4-етилендіокситіофен
ПЕДОТ	Полі(3,4-етилендіокситіофен)
ПС	Полістирол
КПС	Пероксодисульфат калію
ДБСК	Додецилбензолсульфонова кислота
ЛСК	Лаурилсульфатна кислоту
ЛСNa	Лаурилсульфат натрію
АПС	Пероксодисульфат амонію

ВСТУП

Незважаючи на те, що полімери з внутрішньою провідністю були відкриті в другій половині XX століття інтерес до них зберігся та постійно зростає. Унікальний комплекс властивостей, характерний виключно для такого типу матеріалів особливо актуальний у сучасну еру нанотехнологій. Потреба у створенні та дослідженні новітніх композитів, створених з використанням електропровідних полімерів, обумовлена сучасними вимогами до високотехнологічних матеріалів спеціального призначення. Особливий інтерес саме до нанорозмірних композитів електропровідних полімерів із іншими полімерами, які зазвичай проявляють синергетичні властивості.

У рамках даної роботи досліджувався електропровідний полімер полі(3,4-етилендіокситіофен). Полі(3,4-етилендіокситіофен) популярний матеріал для формування як макророзмірних, так і нанорозмірних композитних матеріалів. Завдяки високим значенням провідності, прозорості, високій стабільності та низькому окиснювально-відновлювальному потенціалу композитні матеріали на його основі активно застосовуються у різних галузях промисловості. Проте слабкими місцями таких композитів часто є: низька механічна стійкість, мала площа контактної поверхні та інші функціональні обмеження.

Для того щоб отримати новий композитний матеріал з покращеним набором властивостей у порівнянні з тими, що уже існують, нами було одержано нанокompозити полі(3,4-етилендіокситіофену) з полістиролом. Для отримання такого нанокompозиту було обрано метод хімічно-окиснювальної полімеризації відповідного мономеру в присутності наночастинок звичайного полімеру.

РОЗДІЛ I. ОГЛЯД ВІДОМИХ ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ

1.1 Електропровідні полімери та їх властивості

Електропровідними полімерами називають органічні полімери із спряженими подвійними зв'язками або ароматичними фрагментами, які проводять електричний струм[1]. Такі полімери можуть бути як напівпровідниками, так і хорошими провідниками, не поступаючись провідністю металам. Основною перевагою електропровідних полімерів є їх висока технологічність. Електропровідні полімери у вигляді композитів можуть поєднувати різні структурно-механічні властивості (гнучкість, міцність, еластичність та ін.) та при цьому для них можна досягнути високих значень електропровідності. Їх властивості можуть бути точно задані за допомогою спеціальних методів органічного синтезу і відомих на сьогодні методик добування.

У той час як метали володіють значною провідністю, що лежить в діапазоні від 10^4 до $10^6 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$, класичні полімери - це в основному ізолятори, провідність яких зазвичай практично не перевищує $10^{-14} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$. Дуже довгий час полімери розглядалися виключно з точки зору матеріалів з діелектричними властивостями, проте були спроби поєднати унікальні властивості полімерів та властивості електропровідних матеріалів.

Перших успіхів досягли у 50-тих роках ХХ сторіччя виробники пластмас. Їм вдалося наділити полімерні композити певною електропровідністю, вводячи в них електропровідні добавки. Такими наповнювачами виступали металеві волокна, голландська сажа та інші матеріали. При цьому електропровідність системи забезпечувалась перенесенням заряду через частинки провідників розсіяні по полімерній матриці. Полімери, модифіковані такими добавками, мають так звану «зовнішню» провідність, оскільки вона забезпечується провідними включеннями. Однак, описаний підхід мав малу ефективність, оскільки такий механізм перенесення зарядів забезпечував дуже низьку провідність, що не перевищувала $10 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$.

Першим полімером з зареєстрованою «істинною» або внутрішньою провідністю став поліацетилен $[(\text{CH})_n]$ (рис. 1.1). Вперше він був синтезований з ацетилену у 1974 році Хідекі Шіракава в Токійському технологічному інституті. Отриманий продукт мав вигляд твердих сріблястих плівок. У 1977 році він же одночасно з вченими з США встановив, що часткове окислення поліацетилену молекулярним йодом або іншими реагентами збільшує його провідність в 10^9 разів:



У частково окисненій формі полімер можна розглядати як сіль, що складається з позитивно заряджених іонів полімеру і рівномірно розподілених по його структурі протиіонів, що підтримують загальну електронейтральність системи.

На відміну від полімерів з провідним наповнювачем провідність в полімерах з внутрішньою провідністю реалізована не шляхом фізичного включення в них провідних матеріалів, а введенням домішок хімічним шляхом – допуванням. Дані домішки не є безпосередньо провідниками. У недопованому стані поліацетилен, отриманий шляхом хімічної полімеризації ацетилену, володіє провідністю від 10^{-9} до 10^{-7} Ом⁻¹ см⁻¹, і, отже, є не провідником, а напівпровідником, як кремній або арсенід галію, які активно використовуються у сфері електроніки. Натомість допований поліацетилен володіє майже такою ж провідністю, як метали. Вона досягає 10^3 Ом⁻¹ см⁻¹.

Відкриття електропровідних полімерів можна назвати справжньою сенсацією, бо воно здатне підняти на новий щабель розвиток сучасні технологій в цілому, оскільки ще з моменту відкриття таких полімерів прогнозували появу нових типів електронних і оптоелектронних пристроїв, що вимагає накопичення знань в області синтезу і вивчення властивостей подібних матеріалів.

Зазвичай електропровідні спряжені полімери отримують шляхом поліприєднання з мономерів, що містять потрібні зв'язки та ароматичні групи, внаслідок чого основний ланцюг складається з послідовно сполучених кратних

зв'язків. При цьому полімеризацію часто проводять шляхом електрохімічного окиснення на поверхні інертного електрода.

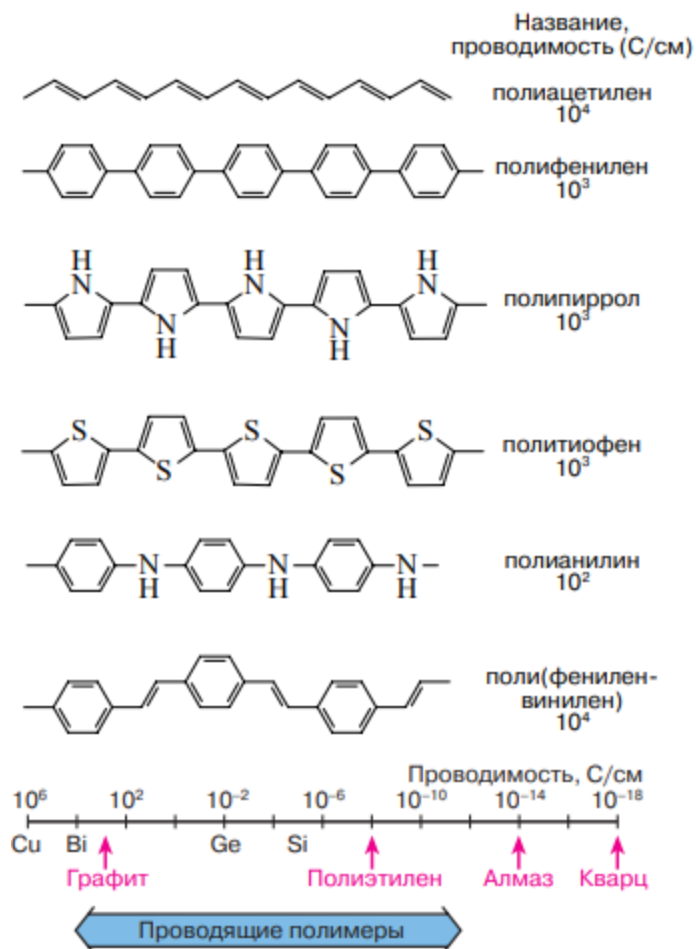


Рисунок 1.1 - Приклади провідних полімерів і порівняння їх провідності з провідністю деяких речовин[2]

Поліспряжені ланцюги є структурно жорсткими і поганорозчинними в органічних розчинниках які зазвичай використовуються в процесах полімеризації. Цей факт обмежує довжину утворюваних полімерних ланцюгів. Цю проблему вирішують введенням довгих гнучких бічних ланцюгів, що роблять полімер розчинним, або синтезують неспряжений розчинний полімер, який потім хімічно перетворюють в бажаний спряжений продукт з певними характеристиками електропровідності.

1.2 Шлях до відкриття полі (3,4-етилендіокситіофену)

Незабаром після відкриття електропровідного полі ацетилену розпочалися спроби практичного використання отриманого матеріалу з унікальними на той час властивостями. Основними проблемами для створення корисного промислового продукту обумовлені наступними особливостями поліацетилену: чутливість до повітря та нездатність до переробки допованого π -спряженого полімеру. Практично з самого початку найбільш перспективним підходом для усунення цих недоліків була стабілізація чутливих π -електронів за допомогою гетероатомів у електронодонорних замісниках. Найбільш цікавими замісниками є Нітроген (N) і Сульфур (S), що включені в гетероциклічну спряжену структуру(рис. 1.2).

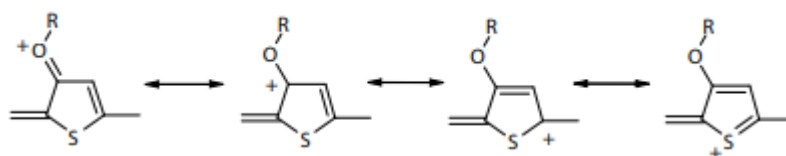


Рисунок 1.2 - Делокалізація мезомерного заряду в О-заміщеному допованому політіофеновому фрагменті.

Вбудовуючи поліацетиленовий фрагмент у полігетероциклічну систему, електронодонорна функція атомів кільця N або S стабілізує спряжену систему, особливо в допованому, позитивно зарядженому високопровідному стані (у стані біполяру). Як перспективні мономери для утворення полімерів такого типу розглядалися зокрема і тіофен та його похідні.

Вперше у політіофенів виявили внутрішню електропровідність у 1982 році[3]. Політіофен був одержаний шляхом електрополімеризації тіофену на платинових електродах в ацетонітрилі з протийонами перхлорату чи тетрафторборату. Було досягнуто високих показників провідності 100 См/см. Саме цей експеримент відкрив перспективи політіофенів і вже через декілька років вони стали одним із найбільш відомих класів електропровідних полімерів.

Однак високопровідні тіофени не зберігали довготривалу стійкість до впливу навколишнього середовища, зокрема до вологості та повітря.

Технологічна переробка допованих поліалкілтіофенів також була проблемою, що немала вирішення. Наприклад, одержані електрохімічним шляхом високопровідні доповані поліалкілтіофени важко розчинити у достатній мірі в органічних розчинниках, зокрема кетонах чи галогеналканах[4].

Доповані поліалкілтіофени зі збільшеною довжиною алкільного ланцюга рівного чи більшого ніж Н-бутил можуть бути отримані шляхом хімічного або електрохімічного перетворення проміжного розчинного недопованого полімеру[5-9].

Оксигеновмісні замісники здатні стабілізувати вільні радикали і позитивні носії заряду шляхом подальшої делокалізації. Алкокситіофени були цікавими в якості мономерів для високопровідних полімерів. На початку експериментів найкраща електропровідність складала 10^{-2} См/см (типові значення значення от 10^{-4} до 10^{-3} См/см) для зразків у вигляді таблеток з пресованого порошку[10,11]

Наступним прогресивним кроком була модифікація 3-алкокситіофену шляхом додаткового заміщення у положенні 4 метильною групою(Рис. 1.3)

Одержані шляхом хімічної полімеризації 3-алкокситіофени та 3-алокси-4-метилтіофени також продемонстрували високу електропровідність[11]. Детальна інформація щодо провідності та структури замісників наведена у Таблиці 1 (блок А).

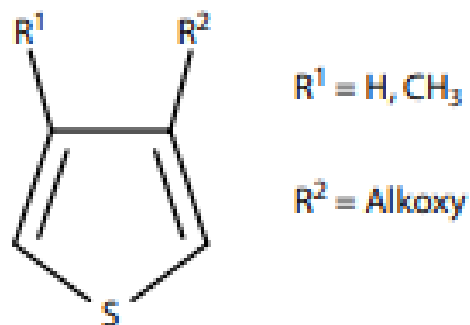


Рисунок. 1.3 Структурна формула алкокситіофенів з різними замісниками R1 та R2

Таблиця 1.1 Структура замісників та електропровідність поліалкокситіофенів

	R ¹	R ²	Тип полімеризації	Протийон	Електропровідність, См/см
А	H	CH ₃ O	Електрохімічна	BF ₄ ⁻	0.01
		C ₂ H ₅ O			0.01
		C ₃ H ₇ O			0.006
	CH ₃	CH ₃ O			220
		CH ₃ OCH ₂ CH ₂ O			30
		C ₁₂ H ₂₅ O			5
Б	H	n-BuO	Хімічна	FeCl ₄ ⁻	8×10 ⁻⁴
	CH ₃	n-BuO			2
		n-OctO			1
	n-BuO	n-BuO			10 ⁻⁵
В	H	CH ₃ O	Електрохімічна	PF ₆ ⁻	0.01
	CH ₃ O			ClO ₄ ⁻	0.01
				PF ₆ ⁻	0.006
				BF ₄ ⁻	220

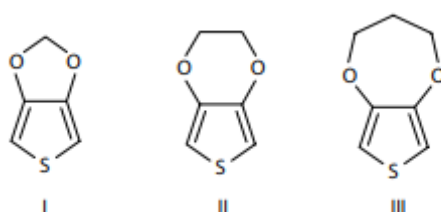
**R1 и R2 відповідають формулі на рис. 1.3*

Група канадських вчених також займалася дослідженням алкокситіофенів полімеризованих методом хімічного окиснення[12]. Інформація про структуру та значення провідності наведені у Таблиці 1.1 (блок Б).

Японські вчені також опублікували дані для дещо інших 3,4-диалкокситіофенів, що були отримані шляхом електрохімічної полімеризації і мали кращі значення провідності, наведені у Таблиці 1.1 (блок В)[13,14].

Хоча полімери із моноалкокси- і 3,4-диалкоксизаміщених тіофенів були достатньо перспективними, проте хімічна стійкість все ж була недостатньою для широкого практичного використання.

Наступний прорив був досягнутий дослідниками компанії Bayer, які вирішили замкнути кільце двох алкоксизамісників з утворенням діоксанол-, діоксан- або діоксепам-3,4- anellated thiophenes(рис.1.4)



Рисинок. 1.4 Біциклічнідіалкокситіофени: I – метилендіокситіофен, II – етилендіокситіофен, III –пропілендіокситіофен.

Першим цікавим мономером було похідне діоксанолу 3,4-метилендіокситіофен (I, MDOT). Нажаль дослідникам компанії Bayer не вдалося одержати необхідну кількість3,4-метилендіокситіофену хоча вони відтворили схему синтезу (рис. 1.5)[15,16].

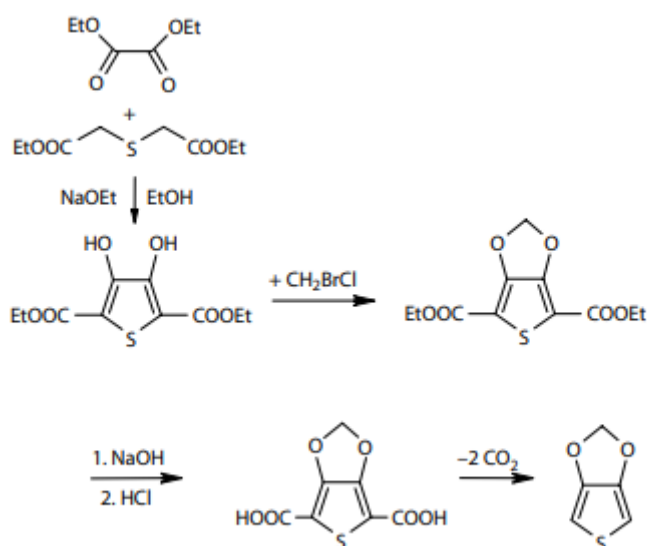


Рисунок 1.5 Схема синтезу 3,4-метилендіокситіофену

Після перших невдач було синтезовано МДОТ розширивши розмір кільця ацетиленового діоксану до шестичленного діоксанового кільця в 3,4-етилендіокситіофені (рис.1.4, молекула II = ЕДОТ), що мало великий успіх. ПЕДОТ був одержаний шляхом полімеризації ЕДОТу під дією тривалентного хлориду заліза. Одержаний таким шляхом ПЕДОТ продемонстрував особливо високу провідність і стабільність[17].

1.3 Методи синтезу полі (3,4-етилендіокситіофену)

На сьогодні для синтезу електропровідних полімерів використовують три методи:

- Електрохімічної полімеризації
- Хімічного окиснення у розчині
- Парофазної полімеризації (vapourphase polymerisation)
 - хімічної парофазної полімеризації (chemical vapourphase polymerisation)
 - електрохімічної парофазної полімеризації (electrochemical vapourphase polymerisation)

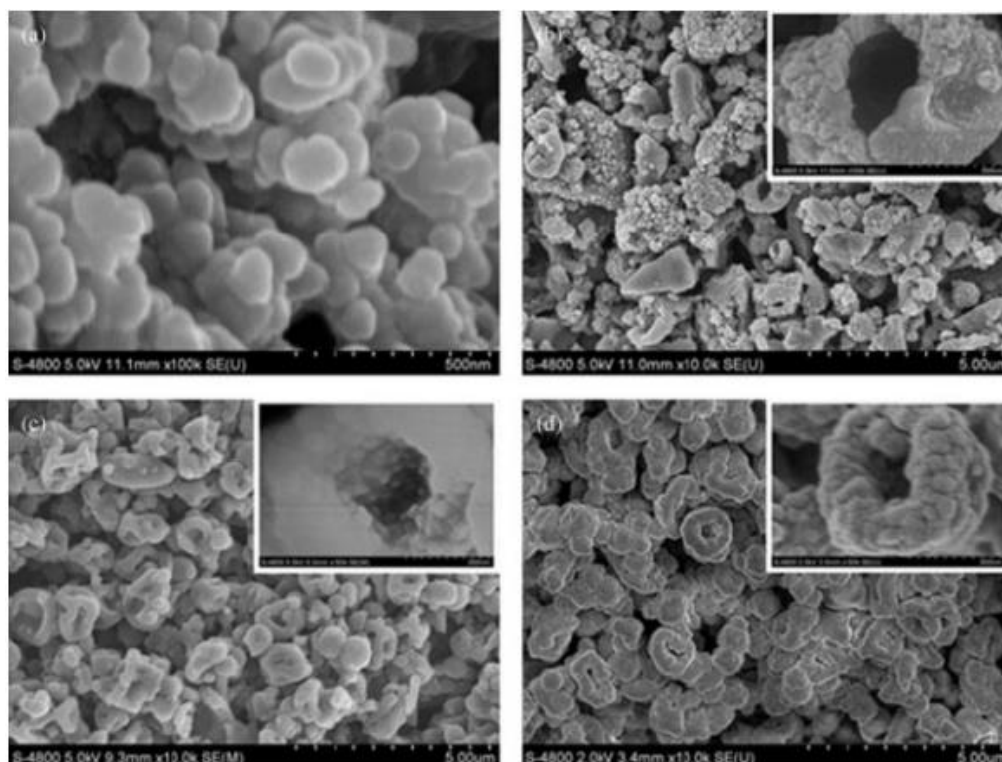
Методом електрохімічної полімеризації ПЕДОТ одержують у вигляді плівок. Залежно від ступеня допування, окиснення і товщини плівки колір одержаних матеріалів може змінюватись від майже прозорого блакитного до інтенсивного синьо-чорного. Перші такі плівки було отримано Йонасом та співавторами шляхом електрохімічної полімеризації в ацетонітрилі. Отримані плівки мали питому електропровідність до 200 См/см[18]. Група інших учених одержала таким шляхом ПЕДОТ допований перхлоратом з електропровідністю до 210 См/см[19]. ЕДОТ можна електрополімеризувати у водних розчинах додецилсульфату натрію тим самим вирішується проблема низької розчинності ЕДОТу у воді[20,21].

Також ЕДОТ можна електрохімічно полімеризувати в розчинах поліелектролітів. Одержаний таким чином полімер демонструє термопластичні

властивості[22]. Поліаніони такі як сульфатований полі-бета-гідроксифір і сульфатований полібутадієнс були використані у якості допуючих добавок, що дозволило досягти провідності 390 См/см.

Методом хімічної окиснювальної полімеризації переважно отримують ПЕДОТ у вигляді нерозчинних порошків. Перші зразки ПЕДОТ одержані шляхом хімічної полімеризації ЕДОТу в ацетонітрилі з використанням в якості окисників різних солей тривалентного заліза[23]. Незважаючи на обмежену розчинність ЕДОТу у воді його можна полімеризувати з використанням хлориду тривалентного заліза, але в такому випадку за кімнатної температури одержують низький вихід продукту, а підвищення температури реакційного середовища приводить в такому випадку до зниження провідності на декілька порядків. Недолік низької розчинності ЕДОТу у воді можна компенсувати шляхом проведення емульсійної полімеризації з використанням поверхнево активної речовини (ПАР). Наприклад, додавання солей Fe (III) до емульсії ЕДОТу стабілізованої алкілнафталінсульфонат натрію сприяє більш ефективній полімеризації (більший вихід впродовж даного часу у порівнянні з реакціями без ПАР)[24]. ПЕДОТ синтезований таким чином мав провідність майже 100 См/см, що на два порядки вище ніж у синтезованого без ПАР.

Автори статті [25] одержали наночастинки ПЕДОТ шляхом хімічної окиснювальної полімеризації ЕДОТу і пероксидисульфату амонію (АПС) у якості окисника з додаванням або без ПАР. У якості ПАР було використано додецилбензолсульфонова кислота (ДБСА) і додецилсульфат натрію (НаДС). Було досліджено ефекти пов'язані зі зміною концентрації АПС та поверхнево-активних речовин. У результаті експериментів було одержано частинки різноманітні форми. Про це свідчать знімки одержані за допомогою скануючої електронної мікроскопії (СЕМ). Деякі з них показані на рис.1.6



Рисинок 1.6 Морфологія наночастинок ПЕДОТ, одержаних із використанням різних NaДС : (a) 0.25×10^{-2} моль/л; (b) 0.25×10^{-12} моль/л; (c) 0.05^2 моль/л; (d) 0.10^2 моль/л.

Розмір частинок і електропровідність знаходяться у діапазоні від 60 до 900 нм і <1 до 153 См / см залежно від умов полімеризації. Наночастинки ПЕДОТ синтезовані без ПАВ мали найменші розміри і мали найвищу електропровідність. У такому випадку збільшення провідності пов'язане з більшою площею поверхні для переносу електронів. Було встановлено, що використання ПАВ впливає на форму частинок, бо ПАВ можуть утворювати різні міцелярні форми в залежності від типу поверхнево-активної речовини. З використанням DBSA одержуємо сферичні міцели тоді як з NaДС утворюються одношарові везикули під час синтезу ПЕДОТ, що забезпечують пористість структури зручної для структурної модифікації.

У роботі Kirchmeyer[26] описаний механізм окиснювальної полімеризації ЕДОТ, що зображений на рис. 1.7

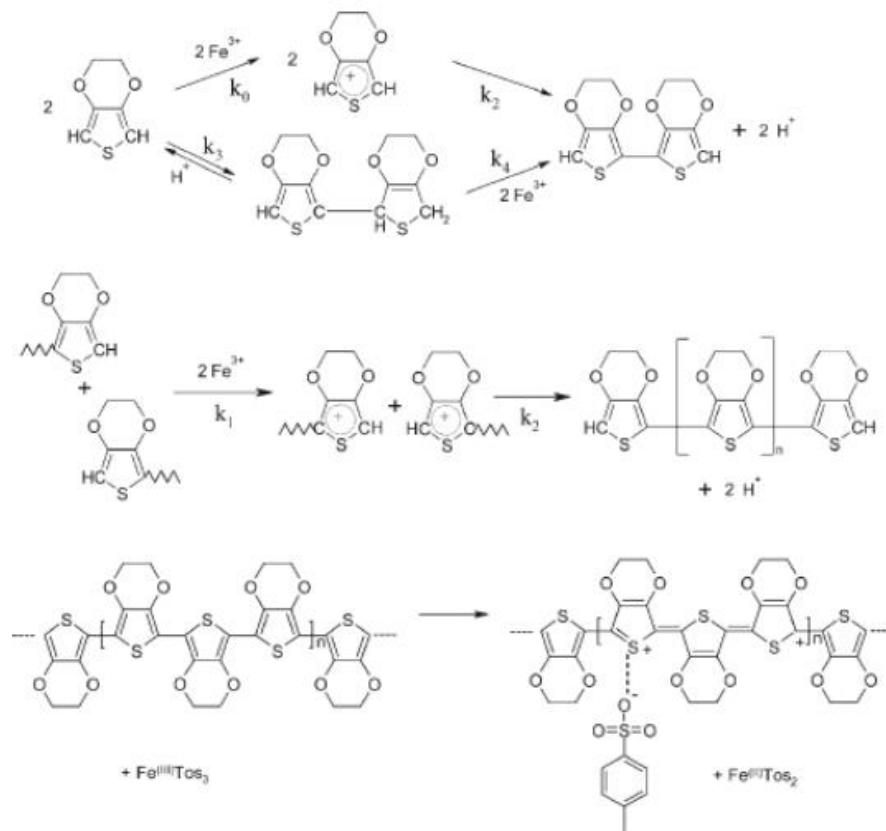


Рисунок 1.7 Запропонований механізм реакції окиснення ЕДОТ до провідного ПЕДОТ-тозилату

Реакція починається із найповільнішої стадії окиснення ЕДОТ до катіон радикалу (константа швидкості реакції $k_1 = 0.16 \text{ л/моль*год}$) з подальшою димеризацією вільних радикалів ($k_2 = 109 \text{ л/моль*год}$). Окиснення кінцевих груп олігомерів починаючи з димерів відбувається швидше ніж окиснення мономерів ($k_5 = 3.000 \text{ л/моль*год}$ пропонується для всіх довжин ланцюгів) і призводить до рекомбінації двох катіон радикальних кінцевих груп з утворенням вищих олігомерів з тою самою константою швидкості рекомбінації, що і з катіонами мономерів ($k_2 = 109 \text{ л/моль*год}$). Далі олігомери чи полімери допуються шляхом подальшого окиснення. На рис. 1.8 також показано першу стадію допуювання і проміжний стан до високопровідного діаманітного біполярного стану.

Підкислення значно збільшує швидкість реакції. Протонні кислоти і кислоти Льюїса каналізують рівноважну реакцію ЕДОТ з відповідним димерами та тримерами без подальшого окиснення.

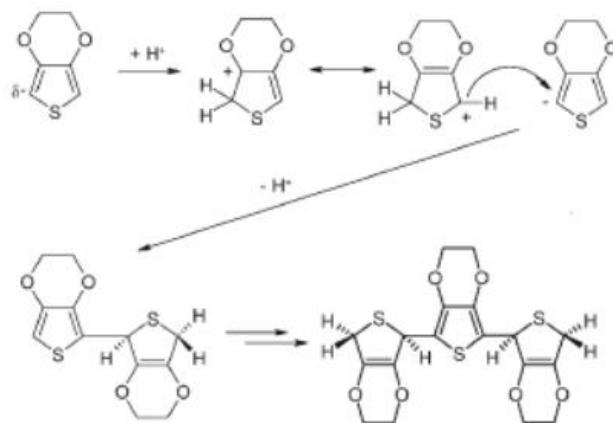


Рисунок 1.8 Продукти реакції ЕДОТ-ди- и тримеризації (показані тільки R-ізомердимеру та R, S-ізомер тримеру)[27]

Використовуючи ефективні каталізатори такі як BF_3 , AlCl_3 , TiCl_4 , SnCl_4 , SbCl_5 одержують бажаний димер в межах від 25 до 50 мас% разом з приблизно 5-15 мас.% тримерних сполук. Аналогічні результати були одержані з деякими кислотами, наприклад, трифтороцтовою та сірчаною. DOT-димер може бути легко окиснений до біс- (3,4-етилendioкситіофену) (БЕДОТ) з використанням хінонів, таких як хлораніл або 2,3-дихлор-4,5-диціано-1,4-бензохінон[28]. Методика парофазної полімеризації зараз добре відпрацьована і використовується для синтезу електропровідних полімерів (поліанілін, поліпірол, полі (3,4-етилendioкситіофену) та полімерів, що не проводять струм (полістирол, поліетилен, поліпропілен, поліуретани). Суть методу полягає у тому, що підкладка оброблена окисником знаходиться у парі мономеру. Принципова схема парофазної полімеризаційної комірки наведена на рис.1.9

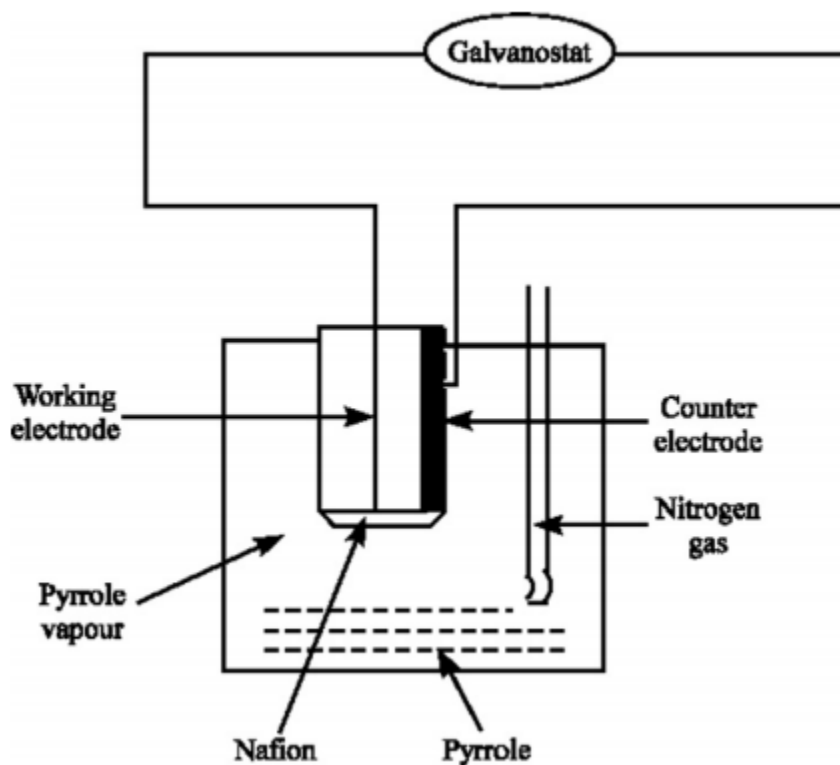


Рисунок 1.9 Принципова схема парофазної полімеризаційної комірки[29]

Полімеризація в паровій фазі може бути хімічною (chemical vapour phase polymerisation) або електрохімічною (electrochemical vapour phase polymerisation). Хімічна парофазна полімеризація - процес, що не потребує розчинника, використовується для одержання однорідного, тонкого і високопровідного полімерного шару на різних підкладках. Цей метод описується як інноваційний технологічний метод який дозволяє рівномірно формувати шари будь-якої товщини на підкладках[30]. Процес осадження з парової фази має декілька переваг перед іншими способами нанесення провідних полімерів, адже мономері використовуються у вигляді пари, а не розчину і немає рідини, що могла б слугувати транспортним середовищем для агломерації частинок.

Вінтер-Жан у своїх роботах[31-33] використовував метод паро фазної полімеризації для одержання плівок поліпіролу та полі(3,4-етилendioкситіофену) у якості окисника використовували Fe(III)р-толуенсульфонат. Іншими вченими було досліджено вплив бінарних

розчинників у вигляді суміші тетрагідрофуран/етанол на тонкі плівки ПЕДОТ нанесені тим самим методом на моношар 3-амінопропілтриметоксисилан. У якості окисника використовували FeCl_3 . Було встановлено оптимальне співвідношення тетрагідрофурану до етилового спирту як 1:1 для нанесення FeCl_3 на моношар 3-амінопропілтриметоксисилан(3-aminopropyltrimethoxysilane) щоб отримати якісну плівку полі(3,4-етилендіокситіофену) найбільша провідність якої становила 525 См/см[34].

1.4 Композити на основі ПЕДОТ

Одним із важливих кроків у розвитку практичного застосування електропровідних полімерів стало створення композитних матеріалів на їх основі, зокрема на базі ПЕДОТ. Основними причинами розробки таких композитів є можливість зробити кінцевий матеріал дешевшим, що важливо для промислового застосування, та покращити його властивості за рахунок комбінації корисних властивостей компонентів композиту.

Одним з найпростіших прикладів успішно реалізованого композиту є нитки полісульфонаміду вкриті шаром ПЕДОТ. Реалізовано та досліджено таку систему у Університеті інженерних наук міста Шанхай JialiYu з колегами [35]. Процедура отримання ними ниток використовувала принцип парофазної полімеризації ЕДОТу безпосередньо на поверхні ниток полісульфонаміду. Окисником в даному випадку виступав хлорид Fe(III) . Отримані композити досліджувались методами скануючої електронної мікроскопії та інфрачервоної спектроскопії, що дозволило довести позитивний результат проведеного синтезу. Серед інших досліджень проводилось також вивчення електротермічних характеристик отриманих композитів за різних значень напруги та варіативних видів контакту між кількома нитками.

Більш технологічний варіант композитної системи з використанням ПЕДОТ безпосередні комплекси з іншими полімерами, для прикладу з полістиролсульфоною кислотою (ПСС). Такі комплекси відрізняються від

попередніх композитів, адже в даному випадку ПСС використовується не лише як структурна підкладка. ПСС в комплексі має дві функції. Перша - виступати джерелом протилежного заряду для збереження електронейтральності системи. Без ПСС - протилежний заряд забезпечувався за рахунок окисника. Друга функція ПСС - забезпечення стабілізувати вторинну структуруланцюгів у водному середовищі. Комплекс ПЕДОТ-ПСС не є істинно водорозчинним, він утворює стабільні, легкі в обробці мікродисперсії[26]. На базі таких комплексів також можна виготовляти композитні матеріали. Одним із таких композитів є целюлозні нановолокна вкриті ПЕДОТ-ПСС[36]. У цьому випадку покриття целюлозних волокон проводилось аналогічно до покриття чистим ПЕДОТ за рахунок синтезу комплексу *insitu*.

1.5 Застосування електропровідних полімерів та комплексів на їх основі

Однією з особливостей використання чистого ПЕДОТ є необхідність синтезу *insitu*. Тобто, у випадку, якщо існує технологічна необхідність вкрити провідним полімером деяку поверхню – необхідно проводити синтез безпосередньо на ній. З композитами та комплексами ситуація дещо простіша. Вони можуть використовуватись як уже готові компоненти, проте їх властивості, зокрема провідність можуть бути суттєва нижчими за чистий ПЕДОТ.

Першим і найпростішим застосуванням для провідних полімерів стали антистатичні покриття. Вимогою до антистатичних шарів зазвичай є: достатня електропровідність, прозорість, безбарвність, механічна стійкість та достатній рівень адгезії. Для таких цілей використовуються ПЕДОТ та ПЕДОТ-ПСС[37]. Останній продукт для промисловості вперше був реалізований компанією Agfa, як антистатичний шар у фотоплівці. Також ці полімери використовувались як антистатичні покриття катодних ламп та розроблялись технології для покриття дисплеїв[38]та інших поверхонь.

Трішки інші вимоги до електропровідних покриттів, які використовуються для робочого струму певного обладнання. Густина струму у таких випадках зазвичай на порядки вище порівняно з антистатичним струмом. Тому тут необхідно отримати шари з максимальною провідністю.

У більшості застосувань ПЕДОТ функціонує як прозорий провідник. Для прозорого провідника товщина обмежена питомим поглинанням провідника і прозорістю провідного шару. Для люмінесцентних приладів [39] використання полімерних провідників цікаве передусім у зв'язку з можливістю нанесення шляхом друку, що простіше та дешевше в порівнянні з процедурами нанесення провідних покриттів на основі оксидів індію та титану (ІТО покриттів). Ця ж причина робить перспективними використання ПЕДОТ та композитів на його основі у друкованих мікросхемах та подібних пристроях, особливо за необхідності прозорого провідника (розумні дисплеї зокрема інтегровані на скло).

Окремо слід зазначити використання ПЕДОТ та композитів на його основі у новітній технології органічних світлодіодів (OLED) [40] та фотовольтаїці [41]. Перспективним також є використання у чутливих елементах сенсорів та біосенсорів.

У галузі біоелектроніки існує необхідність реалізувати матеріал, що буде поєднувати в собі біологічну активність та електропровідність. Одним із шляхів вирішення даної проблеми могло б бути використання електропровідних полімерних матеріалів на основі ПЕДОТ, проте відомі на сьогодні матеріали мають доволі низьку біологічну активність. Для вирішення цієї проблеми досліджуються можливості створення композитів ПЕДОТ з біополімерами та біомолекулами у якості матриць, допантів чи стабілізаторів. Також розробляються методи модифікації безпосередньо мономеру ЕДОТ для отримання матеріалу з необхідними властивостями [42].

1.6 Висновки з літературного огляду

Електропровідні полімерні матеріали перспективні для застосування у багатьох галузях сучасної промисловості та цікаві з точки зору наукових досліджень. ПЕДОТ та композити на його основі активно вивчаються та модифікуються з метою розширення сфери застосування цього типу провідних полімерів. Особливий інтерес становлять нові типи композитів на основі ПЕДОТ, адже саме комбінація властивостей різних речовин найшвидший спосіб досягти необхідних параметрів та створити новий матеріал.

Саме тому метою цієї роботи є:

- створення нанокompозиту ПЕДОТ-полістирол, де ПС являє собою полімерне ядро, а ПЕДОТ виступає у якості оболонки;
- синтез та первинна характеристика наночастинок полістиролу вкритого ПЕДОТ;
- встановлення потенційної сфери застосування отриманого матеріалу.

Відомостей про такий матеріал на сьогодні не опубліковано, отже існує можливість виготовити композит з унікальними властивостями.

В ході виконання роботи потрібно було розв'язати наступні задачі:

- Опрацювати доступні літературні джерела з метою встановлення механізмів та методів синтезу ПЕДОТ та їх композитів. Розглянути можливі сфери застосування ПЕДОТ та його композитів.
- Розробити та відпрацювати методологію синтезу наночастинок полістиролу, полімеризації полі (3,4-етилendioкситіофену) та композитів ПС/ПЕДОТ.
- Здійснити моніторинг процесу полімеризації полі (3,4-етилendioкситіофену) шляхом контролю за зміною рН, RedOx потенціалу та еволюцією UV-vis спектрів.
- Дослідити спектральними методами композити ПС/ПЕДОТ та їх індивідуальні компоненти.
- Дослідити морфологію композитів ПС/ПЕДОТ та їх компонентів за допомогою трансмісійної електронної мікроскопії. Визначити розмір синтезованих наночастинок полістиролу та композитів.
- Визначити електропровідність та термостабільність отриманих зразків.

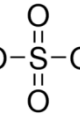
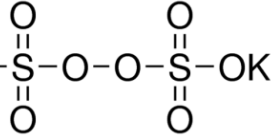
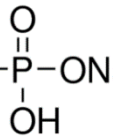
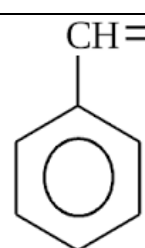
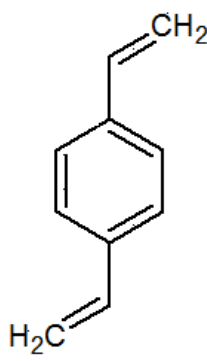
РОЗДІЛ II. МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ

2.1. Вихідні речовини та матеріали

2.1.1 Вихідні речовини для синтезу наночастинок полістиролу та лабораторне обладнання

Для проведення синтетичної частини роботи використовувалися вихідні речовини, структура та назва яких наведена у табл. 2.1.

Таблиця 2.1 Вихідні сполуки для синтезу наночастинок полістиролу

Назва сполуки	Структурна формула	Характеристики
Лаурилсульфат натрію	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_2\text{O}-\text{S}(=\text{O})_2-\text{ONa}$ 	W = 99,0%, вироблено Sigma-Aldrich, Мм = 288,38 г/моль, густина = 1,01 г/см ³ , T _{пл} = 206 ⁰ С.
Пероксодисульфат калію	$\text{KO}-\text{S}(=\text{O})_2-\text{O}-\text{O}-\text{S}(=\text{O})_2-\text{OK}$ 	W= 99,0%, вироблено Sigma-Aldrich, Мм = 270,32 г/моль, густина = 2,477 г/см ³ , T _{пл} = розкл. <100 ⁰ С nD ²⁰ = 1,461; 1,467; 1,56
Дигідрофосфат натрію	$\text{HO}-\text{P}(=\text{O})(\text{OH})-\text{ONa} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 	W=99.0% (Т), вироблено Sigma-Aldrich, Мм = 119,98 г/моль, густина = гідр. 1,9096 г/см ³ , T _{пл} = гідр. 60 ⁰ С.
Стирол		виробництва Sigma-Aldrich, Мм=104,15г/моль, густина=0.909 г/см ³ , T _{кип} = 145 ⁰ С
Дивінілбензол		виробництва Sigma-Aldrich, Мм=130,19 г/моль, густина= 0.914 г/см ³ , T _{кип} =195 ⁰ С.

Для синтезів використовувались: круглдонні тригорлі реактори об'ємом 100 мл та 250 мл, плитка з магнітною мішалкою, баня заповнена силіконовим маслом, термометр, холодильник, силіконові корки, шприци для подачі мономеру та ініціатора, система подачі аргону.

2.1.2 Синтез наночастинок полістиролу шляхом мікроемульсійної полімеризації

Круглдонний тригорлий реактор на 250 мл з 90 мл води при кімнатній температурі занурювали в силіконову баню під якою знаходилась плитка з магнітною мішалкою. При інтенсивному перемішуванні та за температури 50⁰С додавали дигідрофосфат натрію та додецилсульфат натрію. Для забезпечення інертної атмосфери упродовж 20 хв реактор продували аргонем. Після цього шприцом повільно по краплі прикапували стирол і підвищували температуру до 70⁰С. Після досягнення температури 70⁰С шприцом імпульсно вводили попередньо приготівлений розчин 0,16г пероксодисульфату калію у 10 мл води. Далі впродовж 4 год. Витримували сталу температуру системи на рівні 70⁰С при інтенсивному перемішуванні та під постійним продуванням аргонем. Після цього температуру підвищували до 90⁰С і завершували процес відкриттям реактора і охолодженням його під проточною водою до кімнатної температури.

Систему очищували методом діалізу впродовж трьох діб.

На рис.2.1 наведений приклад Uv-vis спектрів діалізних вод нанодисперсії полістиролу синтезованого методом мікроемульсійної полімеризації

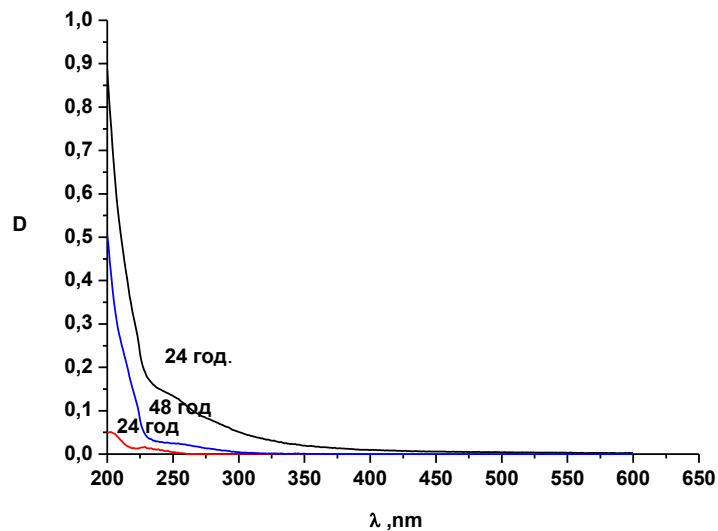


Рисунок 2.1 – UV-Vis спектри окремих проб діалізних вод нанодисперсії полістиролу відібраних в процесі очистки через 24, 48 та 71 год.

2.1.3 Синтез наночастинок полістиролу використання сурфактанту.

У тригорлий реактор об'ємом 100 мл з 28,8 мл води при кімнатній температурі додавали метанол, пероксидисульфат калію та стирол. Продували аргоном упродовж 15 хв. Нагрівали на силіконовій бані впродовж години при температурі 70°C. Далі шприцом вводився дивінілбензол та ще 12 годин витримувалась температура 70°C. Увесь процес відбувається при інтенсивному перемішуванні.

Систему очищували методом діалізу впродовж двох діб.

2.1.4 Вихідні речовини для синтезів полі(3,4-етилендіокситіофену) та композитів ПС/ПЕДОТ

Для синтезів використовували 3,4-етилендіокситіофен (**Aldrich**, ЕДОТ), додецилбензолсульфо кислоти (Acros, ДБСК), лаурилсульфат натрію (Aldrich, ЛСNa). Лаурилсульфатну кислоту (ЛСК) отримували з лаурилсульфату натрію шляхом іонообмінної реакції зі смолою КУ-2-8 (Україна), пероксодисульфат амонію (чда, АПС), сульфат заліза ($\text{FeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, Aldrich), хлорид заліза ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Aldrich). Полістирольний (ПС) латекс отримано, як описано вище

(див. розділ 2.1.2 та 2.1.3). Інші реактиви були кваліфікації «ч.д.а» або «х.ч.». Значення молекулярних мас вихідних сполук наведені у табл. 2.2

Таблиця 2.2 Вихідні сполуки для синтезу наночастинок полістиролу

Реагент		Молекулярна маса, г/моль
Мономер	Етилендіокситіофен ЕДОТ	142,17
Окисники	Пероксодисульфат амонію (АПС)	288
	$\text{FeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	526
Сурфактанти	Додецилбензолсульфонові кислота (ДБСК)	326
	Лаурилсульфонова кислота (ЛСК)	266
	Лаурилсульфат натрію(ЛСNa)	288,38

Для полімеризації ЕДОТ використовували термостатовану комірку об'ємом 50 мл.

2.1.5 Методика синтезу композитів полістирол/полі(3,4-етилендіокситіофену)

До дисперсії полістиролу додавали лаурилсульфат натрію етилендіокситіофен у мольному співвідношенні 1:1. Занурювали рН і RedOx електроди та термопару. За допомогою термостату температуру системи підтримували на рівні 20 °С. Окремо у 3 мл води розчиняли суміш окисників пероксодисульфат амонію та сульфат заліза(III) у мольному співвідношенні 10:1 та додавали отриманий розчин у реакційну комірку. Контролювали значення параметрів реакційного середовища. Синтез тривав до досягнення сталих значень рН та RedOx потенціалу (приблизно півтори доби) при

постійному перемішуванні на магнітній мішалці та сталій температурі. Очистку полімеру проводили методом діалізу відносно води на целофановій мембрані.

Синтези та дослідження ПЕДОТУ та його нанокомпозитів проведено на експериментальній базі відділі хімії функціональних матеріалів Інституту біоорганічної хімії ім. В.П. Кухаря НАН України. Детальні умови одержання зразків ПЕДОТУ та його композитів наведені у талб.2.3

Таблиця 2.3 Умови синтезу зразків ПЕДОТу та його композитів

№	Зразок, шифр	Умови синтезу
1	ПЕДОТ-ДБС, зр. РТ1	$C(\text{ЕДОТ})=0,67$ мас.%, $[\text{ЕДОТ}]/[\text{АПС}]=1/1,165$ (моль), $[\text{ЕДОТ}]/[\text{ДБСК}]=1/1,5$ (моль), $t_{\text{syn}}=$ кімнатна
2	ПЕДОТ-ЛС, зр. РТ2	$C(\text{ЕДОТ})=0,67$ мас.%, $[\text{ЕДОТ}]/[\text{АПС}]=1/1,165$ (моль), $[\text{ЕДОТ}]/[\text{ЛСК}]=1/1,93$ (моль), $t_{\text{syn}}= 30$ °С.
3	ПЕДОТ-ЛС, зр. РТ3	$C(\text{ЕДОТ})=0,67$ мас.%, $[\text{ЕДОТ}]/[\text{АПС}]=1/1,165$ (моль), $[\text{ЕДОТ}]/[\text{ЛСНА}]=1/1,93$ (моль), $t_{\text{syn}}= 30$ °С.
4	ПЕДОТ-ЛС/ПС, зр. РТ4	$C(\text{ЕДОТ})=0,17$ мас.%, $[\text{ЕДОТ}]/[\text{АПС}]=1/1,165$ (моль), $[\text{ЕДОТ}]/[\text{ЛСНА}]=1/1,93$ (моль), $[\text{ЕДОТ}]/[\text{ПС}]=10/90$ %, $t_{\text{syn}}= 30$ °С.
5	ПЕДОТ-ЛС, зр. РТ5	$C(\text{ЕДОТ})=0,17$ мас.%, $[\text{ЕДОТ}]/[\text{АПС}]=1/1,165$ (моль), $[\text{ЕДОТ}]/[\text{ЛСНА}]=1/1,93$ (моль), $t_{\text{syn}}= 30$ °С.
6	ПЕДОТ-ЛС/ПС, зр. РТ6	$C(\text{ЕДОТ})=0,13$ мас.%, $[\text{ЕДОТ}]/[\text{АПС}]=1/1,165$ (моль), $[\text{ЕДОТ}]/[\text{ЛСК}]=1/1,93$ (моль), $[\text{ЕДОТ}]/[\text{ПС}]=10/90$ %, $t_{\text{syn}}= 30$ °С.
7	ПЕДОТ-ДБС, зр. РТ8	$C(\text{ЕДОТ})=0,67$ мас.%, $[\text{ЕДОТ}]/[\text{АПС}]=1/1,165$ (моль), $[\text{ЕДОТ}]/[\text{ДБСК}]=1/1,5$ (моль), $t_{\text{syn}}= 30$ °С.
8	ПЕДОТ-ТС, зр. РТ9	$C(\text{ЕДОТ})=0,67$ мас.%, $[\text{ЕДОТ}]/[\text{Fe}(\text{ТС})_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]=1/2,33$ (моль), $t_{\text{syn}}= 30$ °С.
9	ПЕДОТ-ЛС/ПС-ППАА, зр. РТ10	$C(\text{ЕДОТ})=0,094$ мас.%, $[\text{ЕДОТ}]/[\text{АПС}]=1/2$ (моль), $[\text{ЕДОТ}]/[\text{ЛСК}]=1/3$ (моль), $[\text{ЕДОТ}]/[\text{ПС-ППАА}]=20/80$ %, $t_{\text{syn}}= 25$ °С.
10	ПЕДОТ-ЛС, зр. РТ11	$C(\text{ЕДОТ})=0,48$ мас.%, $[\text{ЕДОТ}]/[\text{АПС}]=1/2$ (моль), $[\text{ЕДОТ}]/[\text{ЛСК}]=1/3$ (моль), $t_{\text{syn}}= 25$ °С.
11	ПЕДОТ-ЛС/ПС, зр. РТ12	$C(\text{ЕДОТ})=0,094$ мас.%, $[\text{ЕДОТ}]/[\text{АПС}]=1/2$ (моль), $[\text{ЕДОТ}]/[\text{ЛСК}]=1/3$ (моль), $[\text{ЕДОТ}]/[\text{ПС}]=10/90$ %, $t_{\text{syn}}= 25$ °С.
12	ПЕДОТ-ЛС, зр. РТ13	$C(\text{ЕДОТ})=0,67$ мас.%, $[\text{ЕДОТ}]/[\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]=1/2$ (моль), $[\text{ЕДОТ}]/[\text{ЛСНА}]=1/3$ (моль), $t_{\text{syn}}= 20$ °С.
13	ПЕДОТ-ЛС, зр. РТ16а	$C(\text{ЕДОТ})=0,2$ мас.%, $[\text{ЕДОТ}]/[\text{АПС}]=1/1$ (моль), $[\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}]/[\text{АПС}]=0,1/1$ (моль), $[\text{ЕДОТ}]/[\text{ЛСНА}]=1/3$ (моль), $t_{\text{syn}}= 20$ °С.
14	ПЕДОТ-ЛС, зр. РТ16б	$C(\text{ЕДОТ})=0,2$ мас.%, $[\text{ЕДОТ}]/[\text{АПС}]=1/1$ (моль), $[\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}]/[\text{АПС}]=0,1/1$ (моль), $[\text{ЕДОТ}]/[\text{ЛСНА}]=1/3$ (моль), $t_{\text{syn}}= 20$ °С.

Продовження Таблиці 2.3		
№	Зразок, шифр	Умови синтезу
15	ПЕДОТ-ЛС, зр. РТ17	$C(\text{ЕДОТ})=0,03$ мас.%, $[\text{ЕДОТ}]/[\text{АПС}]=1/1$ (моль), $[\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}]/[\text{АПС}]=0,1/1$ (моль), $[\text{ЕДОТ}]/[\text{ЛСНА}]=1/3$ (моль), $t_{\text{syn}}=20$ °С.
16	ПЕДОТ-ЛС, зр. РТ20	$C(\text{ЕДОТ})=0,034$ мас.%, $[\text{ЕДОТ}]/[\text{АПС}]=1/1$ (моль), $[\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}]/[\text{АПС}]=0,1/1$ (моль), $[\text{ЕДОТ}]/[\text{ЛСНА}]=1/1$ (моль), $t_{\text{syn}}=$ кімнатна (~ 20 °С).
17	ПЕДОТ-ЛС/ПС, зр. РТ21	$C(\text{ЕДОТ}+\text{ПС})=0,15$ мас.%, $[\text{ЕДОТ}]/[\text{АПС}]=1/1$ (моль), $[\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}]/[\text{АПС}]=0,1/1$ (моль), $[\text{ЕДОТ}]/[\text{ЛСНА}]=1/1$ (моль), $[\text{ЕДОТ}]/[\text{ПС}]=60/40$ %, $t_{\text{syn}}=20$ °С.
18	ПЕДОТ-ЛС, зр. РТ22	$[\text{ЕДОТ}]/[\text{АПС}]=1/1$ (моль), $[\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}]/[\text{АПС}]=0,1/1$ (моль), $[\text{ЕДОТ}]/[\text{ЛСНА}]=1/1$ (моль), $t_{\text{syn}}=20$ °С.
19	ПЕДОТ-ЛС/ПС, зр. РТ23	$C(\text{ЕДОТ}+\text{ПС})=0,0374$ мас.%, $[\text{ЕДОТ}]/[\text{АПС}]=1/1$ (моль), $[\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}]/[\text{АПС}]=0,1/1$ (моль), $[\text{ЕДОТ}]/[\text{ЛСНА}]=1/1$ (моль), $[\text{ЕДОТ}]/[\text{ПС}]=50/50$ %, $t_{\text{syn}}=20$ °С.
20	ПЕДОТ-ЛС/ПС, зр. РТ24	$C(\text{ЕДОТ}+\text{ПС})=0,12$ мас.%, $[\text{ЕДОТ}]/[\text{АПС}]=1/1$ (моль), $[\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}]/[\text{АПС}]=0,1/1$ (моль), $[\text{ЕДОТ}]/[\text{ЛСНА}]=1/1$ (моль), $[\text{ЕДОТ}]/[\text{ПС}]=80/20$ %, $t_{\text{syn}}=20$ °С.

2.2 Методи дослідження та обладнання, що використовувались

2.2.1 Методика проведення діалізу

Діаліз— це метод очищення дисперсних систем від залишків мономеру, емульгатора, ініціатора та інших низькомолекулярних домішок водою або іншим розчинником за допомогою напівпроникної мембрани. Для проведення діалізу між дисперсною системою і розчинником розміщується пориста перегородка — мембрана, пори якої проникні для іонів і молекул низькомолекулярної речовини і непроникні для частинок дисперсної фази. Метод ґрунтується на законах дифузії.

У нашому випадку ми використовували цей метод для очистки дисперсій полістиролу, полі(3,4-етилendioкситіофену) та їх композитів. Для

цього брали діалізний мішок Spectra/PorDialysis Membrane. Molecularporous membrane tubing з MWCO = 3.500 Да. У нього поміщали необхідну кількість розчину зразка. Заціпали мішок з обох боків. Занурювали його у стакан з дистильованою водою, яка постійно перемішувалась магнітною мішалкою. Воду періодично міняли на чисту. Діалізат перевіряли на чистоту за допомогою Uv-vis спектроскопії.

2.2.2 Потенціометрія та рН-метрія

Моніторинг процесу полімеризації здійснювали методом потенціометрії та рН-метрії з використанням RedOx Hamilton Polyplast Oxidation Reduction Potential та скляного Hamilton Polyplast BNC електродів на рН/redox/температура-метрі „Greisinger GMH 3530” (Greisinger Electronics), спряженого з комп’ютером.

2.2.3 Трансмісійна електронна мікроскопія

Морфологічні дослідження індивідуальних компонентів та зразків проводили методом трансмісійної електронної мікроскопії (ТЕМ) за допомогою електронного мікроскопа JEM-1400 фірми “JEOL” (Японія). Підготовку зразків для проведення дослідження здійснювали шляхом нанесення малих крапель ($1 \cdot 10^{-4} \text{ см}^3$) розбавлених дисперсійних розчинів на мідні сіточки, вкриті плівкою формвару та вуглецю, і далі швидко висушували протягом ~ 0.5 -1 хв. на повітрі, а потім у вакуум-ексикаторі при кімнатній температурі.

2.2.4 Динамічне розсіювання світла

Розмір наночастинок полістиролу та композитів ПС/ПЕДОТ було визначено методом динамічного розсіювання світла (ДРС). Гідродинамічний радіус діалізованих дисперсій зразків, а також температурні залежності

гідродинамічних параметрів було отримано цим методом на приладі ZetasizerNanoZS90 (Malvern Instruments Ltd., UK) з 4-мВт He-Ne лазером (довжина хвилі 632,8 нм), розсіяне світло реєструвалося під кутом 173°.

2.2.5 Спектроскопічні методи

Зміни електронних спектрів підчас полімеризації ЕДОТ в кварцових кюветах з $l=0,1$ см. та $l=1$ см реєстрували при кімнатній температурі в області $\lambda=200-1000$ нм, використовуючи Varian Cary 50 scan UV-VIS спектрофотометр.

Фур'є-ІЧ спектри ПЕДОТ та його нанокompatитів в таблетках з KBr були записані на Фур'є-ІЧ спектрофотометрі Bruker Vertex 70 з роздільною здатністю 1 см^{-1} .

2.2.6 Термогравіметричний аналіз

Термостабільність синтезованих матеріалів досліджували методом термогравіметричного аналізу (ТГА) за допомогою автоматизованого дериватографа системи F. Paulik, J. Paulik, L. Erdey (Угорщина). Термограми зразків записували від кімнатної температури до $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ в повітряній атмосфері зі швидкістю $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{хв}$.

2.2.7 Визначення питомої електропровідності

Визначення питомої електропровідності пресованих таблеток зразків проводили 2-х електродним методом за допомогою цифрового мосту Щ402-М1.

Таблетку формували на ручному пресі при тиску 5 МПа діаметром $2,7 \text{ мм}$ за кімнатної температури з 1 хв витримкою. 2-х електродним методом

безпосередньо одержуємо значення опору таблетки затиснутої між двома позолоченими електродами. Використовуючи одержані значення опору можна розрахувати електропровідність за формулою:

$$\sigma = \frac{1}{\rho \cdot 10^{-2}} \quad (1)$$

Де, σ – питомий опір (в Ом·м), який в свою чергу розраховують з отриманого значення опору, товщини і площі таблетки:

$$\rho = \frac{R \cdot S}{h \cdot 10^{-3}} \quad (2)$$

Де R – встановлений опір таблетки (в Ом), S – її площа (в мм²), а h – товщина таблетки (в мкм).

Розділ III. ОБГОВОРЕННЯ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДАНИХ

Враховуючи те, що

- електропровідні полімерні матеріали є перспективними для застосування у багатьох галузях сучасної промисловості та цікаві з точки зору наукових досліджень,
- ПЕДОТ та композити на його основі активно вивчаються та модифікуються з метою розширення сфери застосування цього типу провідних полімерів,

дану роботу було спрямовано на синтез та дослідження нанокompозитів типу ядро-оболонка на основі полістиролу (ПС, ядро) та електропровідного полі(3,4-етилендіокситіофен) (ПЕДОТ, оболонка).

Синтез проходив у два етапи. На першому етапі було синтезовано наночастинки полістиролу, на другому - сформовано нанокompозит ПС/ПЕДОТ шляхом полімеризації ЕДОТу в водній дисперсії наночастинок полістиролу (ПС).

Було синтезовано наночастинки полістиролу (ПС) методом мініемульсійної полімеризації[43] (див.пункт 2.1.2) у воді. У водному 0,01% розчині дигідрофосфату натрію розчинили сурфактант - лаурилсульфат натрію (ЛСNa) у співвідношенні по масі $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} / \text{ЛСNa} = 1/20$. До отриманого розчину по краплям додавали стирол. Усі процедури синтезу проводили в інертній атмосфері аргону. Потім вводили окисник - пероксидисульфат калію (КПС) у співвідношенні по масі стирол/КПС= 10/1. Після завершення процесу полімеризації дисперсію очищали методом діалізу. Отриману із застосуванням ЛСNa водну дисперсію наночастинок полістиролу було досліджено методом динамічного розсіювання світла (ДРС) для встановлення середнього розміру частинок. Z-середній розмір становив 31,6 нм (рис.3.1). Вміст полістиролу у водній дисперсії складав 1,88 мас.%

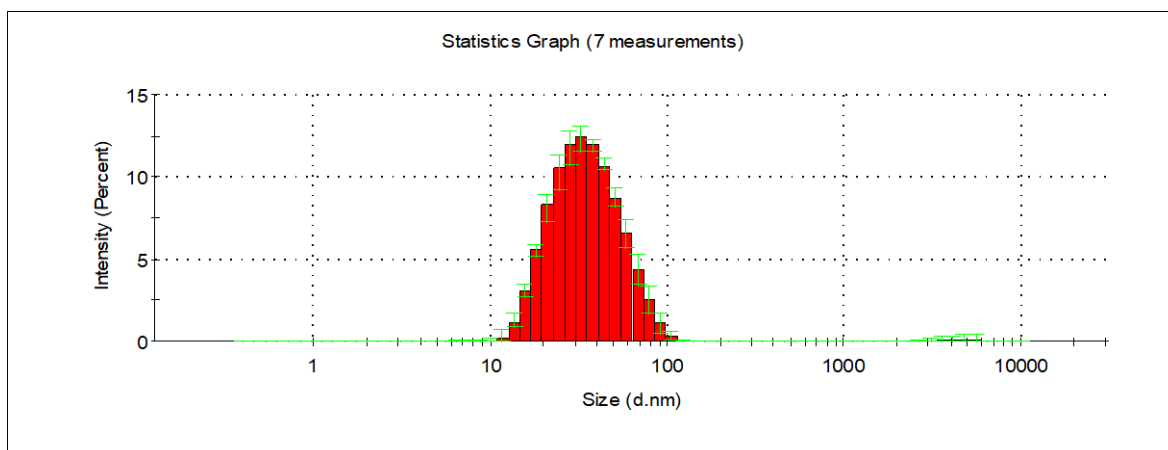


Рисунок 3.1 - Статистичний розподіл наночастинок полістиролу, синтезованих у присутності сурфактанту (розподіл за кількістю).

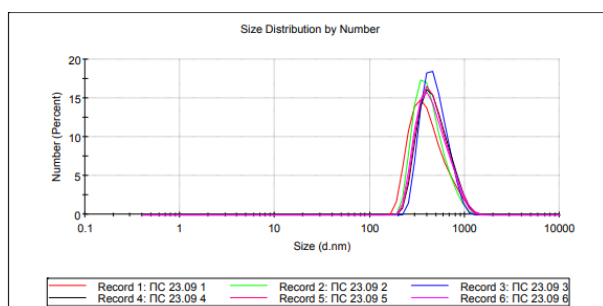
Для більшої варіативності досліджуваних композитів була поставлена задача синтезувати також частинки розміром від 100-300 нм. Оскільки методом мініемульсійної полімеризації за наявності у розчині сурфактантів можна одержати частинки не більше 100 нм, було необхідно застосувати також інший метод синтезу. Нами була розроблена і застосована нова методика (див. пункт 2.1.3), аналогічна до методу, опублікованого у [44]. Стирол та пероксидисульфат калію (КПС, окисник) вносили в розбавлений водний розчин метанолу при об'ємному співвідношенні MeOH/H₂O=1/5. У атмосфері аргону вводили зшиваючий агент- дивініл бензол. Однією з переваг даного методу є відсутність необхідності використання сурфактанту, наслідком чого є те, що така дисперсія потребує мінімального часу очистки шляхом діалізу.

Таким чином було отримано серію зразків Д.2, Д.4, Д.7 та Д.8, інформація про розмір частинок та масовий вміст полістиролу в дисперсії наведена у таблиці 3.1. Статистичний розподіл розміру наночастинок полістиролу в одержаних після діалізу водних дисперсіях встановлений методом динамічного розсіювання світла продемонстрований на рис. 3.2.

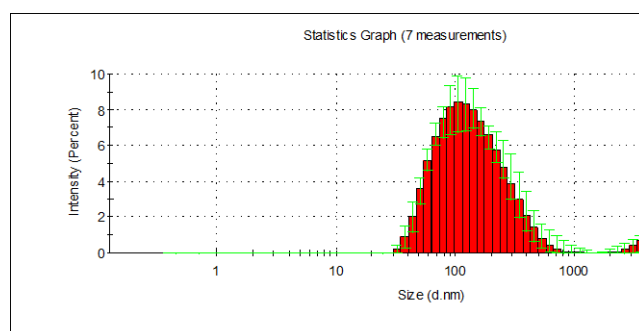
Таблиця 3.1 Середній розмір частинок та масовий вміст ПС у дисперсії

Шифр зразка	Середній розмір, нм	Вміст ПС, мас. %
Д.2	501,1	0,165
Д.4	217	0,075
Д.7	120	0,025
Д.8	185	0,17

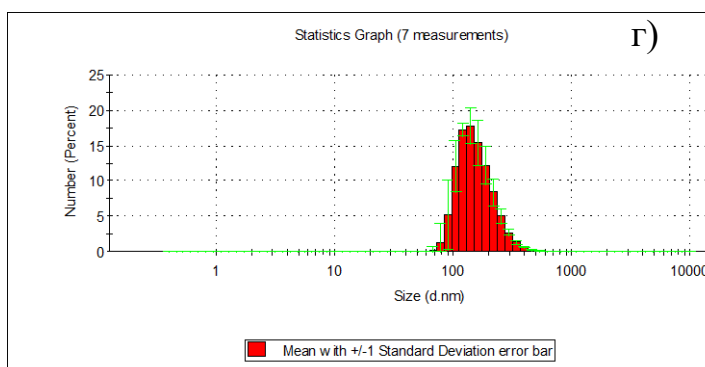
а)



в)



б)



г)

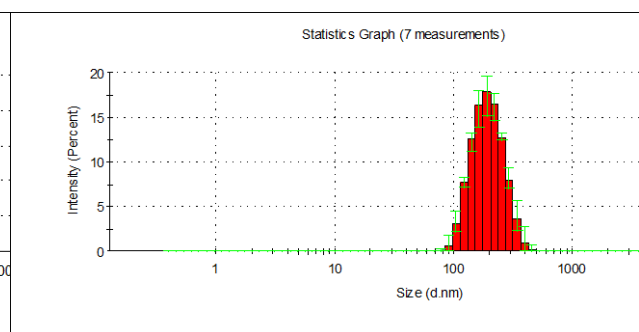


Рисунок 3.2 Статистичний розподіл розмірів наночастинок полістиролу (розподіл за кількістю). Зразків а)Д.2, б)Д.4, в)Д.7, г)Д.8




Отримані водні дисперсії наночастинок полістиролу задовольняють необхідним вимогам для подальшого їх використання як основи для створення композитів з електропровідним полімером-ПЕДОТом, а саме: вони є стабільними впродовж тривалого часу, мономодальними за розміром.












Наступний етап роботи був пов'язаний з підбором оптимальних умов синтезу електропровідного полімеру - ПЕДОТ. З опрацьованих літературних джерел (див. розділ І) відомо, що на властивості, зокрема провідність ПЕДОТу,

впливають умови синтезу. Зважаючи на це, було синтезовано серію тестових зразків ПЕДОТу методом хімічно-окиснювальної полімеризації. Для синтезу як окисники використовували пероксодисульфат амонію (АПС), солі трьохвалентного заліза, такі, як хлорид заліза (ІІІ) і толуолсульфонат заліза (ІІІ) ($\text{Fe}(\text{ТС})_3$). Тестові зразки ПЕДОТу одержували у воді та водних розчинах сурфактантів (додецилбензолсульфонової кислоти (ДБСК), додецилбензолсульфату натрію (ДБСNa), лаурилсульфату натрію (ЛСNa) та лаурилсульфонової кислоти (ЛСК)) або толуолсульфонової кислоти (ТСК) шляхом послідовного додавання ЕДОТу та окисника.

Умови синтезу та результати вимірювань електропровідності наведені у таблиці 3.2

Таблиця 3.2- Умови синтезу та значення електропровідності тестової серії зразків

№	Зразок	Окисник	Кислота чи її замінник	[ЕДОТ]/[окисник], моль	[ЕДОТ]/[кислота], моль	Фото дисперсії увечері 1-го дня синтезу	Фото в кінці синтезу (через 5 днів)	Електропровідність, См/см
1	ПЕДОТ- H ₂ SO ₄ , тест 1	АПС	Відсутня	1/2	-			$1,04 \cdot 10^{-4}$
2	ПЕДОТ- Cl, тест 2	FeCl ₃	Відсутня	1/2	-			-
3	ПЕДОТ- ДБС, тест 3	АПС	ДБСК	1/2	1/3			0,01
4	ПЕДОТ- ДБС, тест 4	АПС	НаДБС	1/2	1/3			$1,73 \cdot 10^{-8}$
5	ПЕДОТ- ТС, тест 5	АПС	ТСК	1/2	1/3			0,011
6	ПЕДОТ- ТС, тест 6	Fe(ТС) ₃	Відсутня	1/2	-			-

№	Зразок	Окисник	Кислота чи її замінник	[ЕДОТ]/[окисник], моль	[ЕДОТ]/[кислота], моль	Фото дисперсії увечері 1-го дня синтезу	Фото в кінці синтезу (через 5 днів)	Електропровідність, См/см
7	ПЕДОТ-ЛС, тест 7	АПС	ЛСК	1/2	1/3			0,029
8	ПЕДОТ-ЛС, тест 8	АПС	ЛСNa	1/2	1/3			$1,29 \cdot 10^{-4}$
9	ПЕДОТ-ДБС, тест 9	FeCl ₃	ДБСК	1/2	1/3			0,034
10	ПЕДОТ-ДБС, тест 10	FeCl ₃	ДБСК	1/1	1/3			-
11	ПЕДОТ-ГС, тест 11	FeCl ₃	ТСК	1/2	1/3			-
12	ПЕДОТ-ЛС, тест 12	FeCl ₃	ЛСNa	1/2	1/3			1,68

Тестові зразки 2, 6 і 11 отримали у недостатній кількості для таблеток (через вкрай низький вихід), а з зразка 10 не вдалося відпресувати плівку через недостатню очистку від ДБСК (яку не вдалося видалити діалізом до прийняттого рівня).

За результатами проведених тестових досліджень полімеризації ЕДОТу для проведення подальших синтезів ПЕДОТу було визначено як оптимальний окисник АПС та як джерело допуючого аніону - лаурилсульфат натрію. Цей вибір пов'язаний з тим, що в інших випадках, за відсутності сурфактанту та при використанні окисників-солей заліза (III), одержували порівняно низький вихід ПЕДОТу (до 10%), а із зразками, синтезованими з використанням ДБСК, виникали труднощі, пов'язані із досягненням прийнятного рівня очистки методом діалізу.

Наступним кроком стало проведення ряду синтезів ПЕДОТу з моніторингом проходження полімеризації ЕДОТу методом потенціометрії та рН-метрії.

На рис. 3.3 наведено схему полімеризації ЕДОТ. За схемою видно, що процес супроводжується підкисленням реакційного середовища, зниженням рівня рН. Тому при проведенні полімеризації ЕДОТ ми спостерігали за зміною редокс-потенціалу та рН середовища (рис. 3.4-3.7)

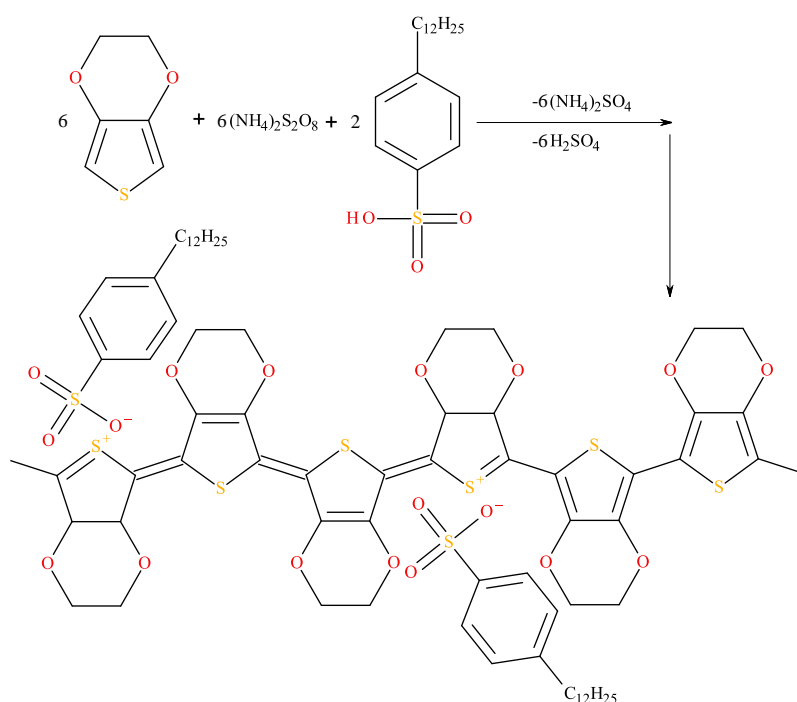


Рисунок 3.3 – Схема полімеризації ЕДОТ в присутності АПС і ДБСК

Одержані зразки ПЕДОТу були доповані різними аніонами, джерелом яких були: додецилбензолсульфокислота, лаурилсульфат натрію та лаурилсульфатна кислота. Умови синтезу див. розділ II, таблиця 2.3.

У синтезах варіювались концентрації ЕДОТ, окисника та допанту, а також температура реакційного середовища. На рис. 3.4 наведено для прикладу редокс- та рН-криві, зареєстровані в процесі полімеризації ЕДОТ за участі АПС ($[АПС]/[ЕДОТ]=1,165$ моль) в присутності ДБСК (криві 1), ЛСК (криві 2) та ЛСNa (криві 3). Помітно, що окиснення ЕДОТ супроводжується збільшенням RedOx потенціалу (рис. 3.4а, криві 1 і 3), причому потенціал не досягає максимуму, що вказує на припинення процесу полімеризації раніше, ніж вичерпується окисник. Однак, у випадку кривої 2 (синтез у присутності ЛСК) форма відрізняється та схожа, наприклад, на відому аналогічну криву полімеризації аніліну. Цікаво, що, за участі ДБСК, навіть за порівняно нижчих температур, досягаються вищі значення RedOx потенціалу середовища, ніж за участі ЛСNa та вищій температурі (кр. 1 і 3). Причини такої різниці наразі невідомі і вимагають подальших досліджень. Однак, очевидно, що пероксодисульфат ефективніше працює в кислому середовищі в присутності ДБСК. Для ЛСNa процес розпочинається в лужному середовищі, потім, за першу годину середовище стає кислим, тільки наприкінці рівень рН майже вийшов на рівень як в експерименті з ДБСК.

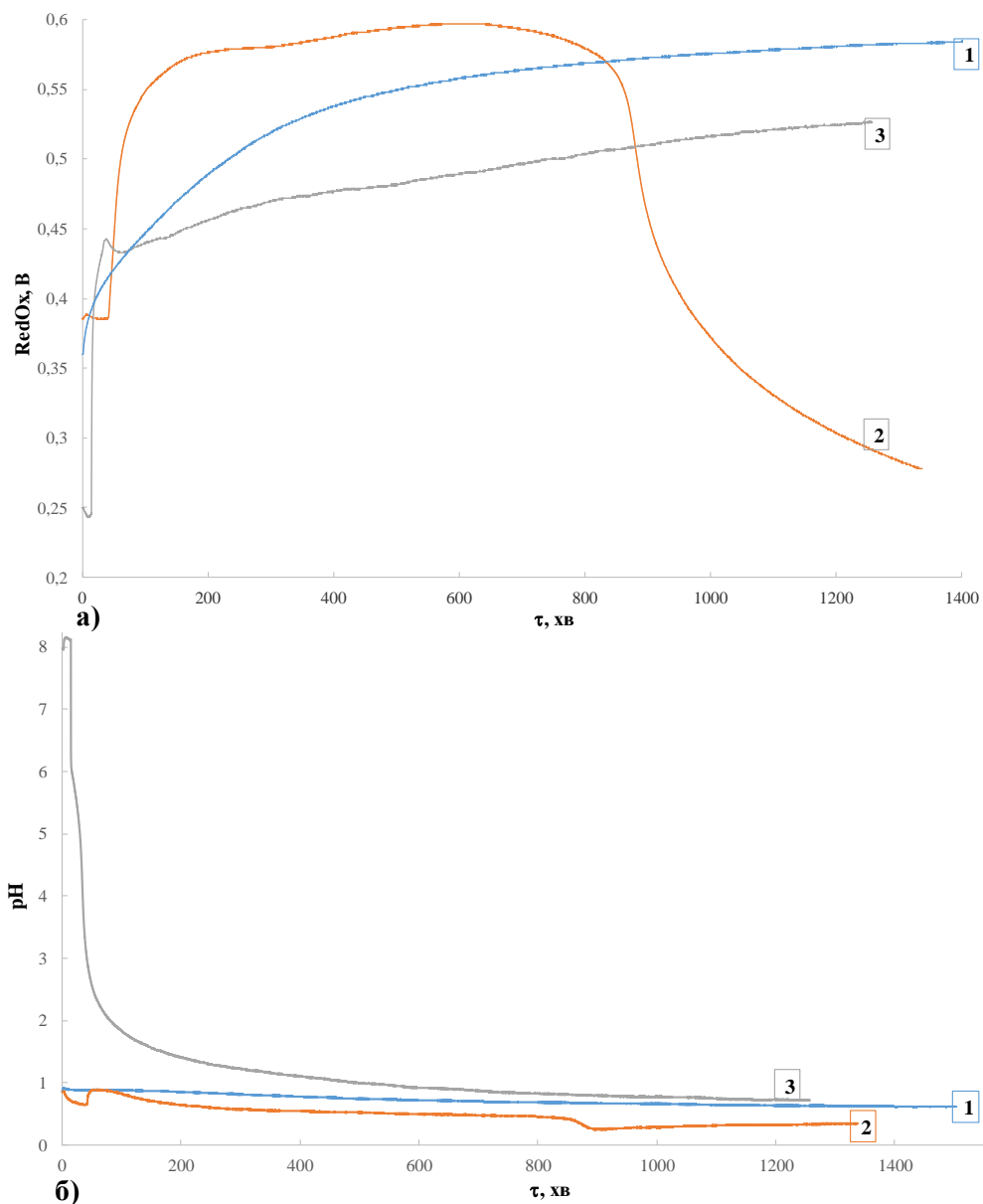


Рисунок 3.4 – Зміни редокс-потенціалу (а) та рН-кривих (б) реакційного середовища при полімеризації ЕДОТу за різних умов: 1) допант – ДБСК, $t_{\text{syn}}=18-20\text{ }^{\circ}\text{C}$; 2) допант – ЛСК, $t_{\text{syn}}=30\text{ }^{\circ}\text{C}$, 3) допант – ЛСNa, $t_{\text{syn}}=30\text{ }^{\circ}\text{C}$

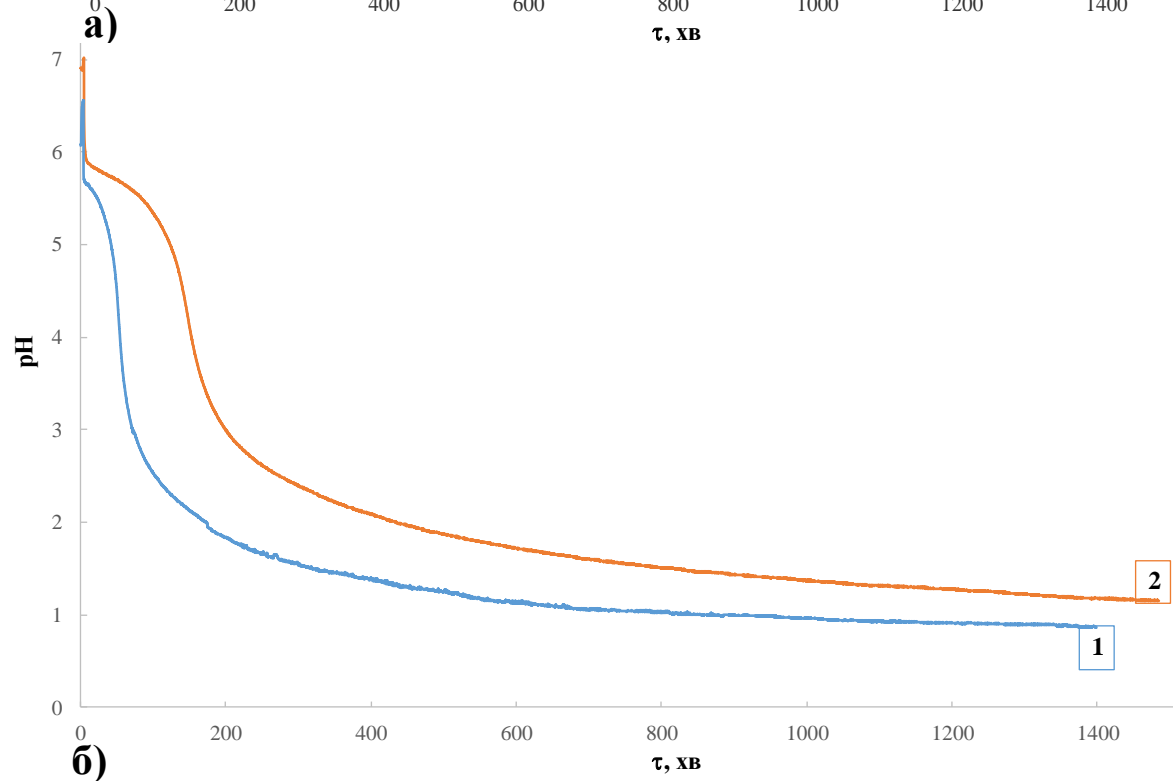
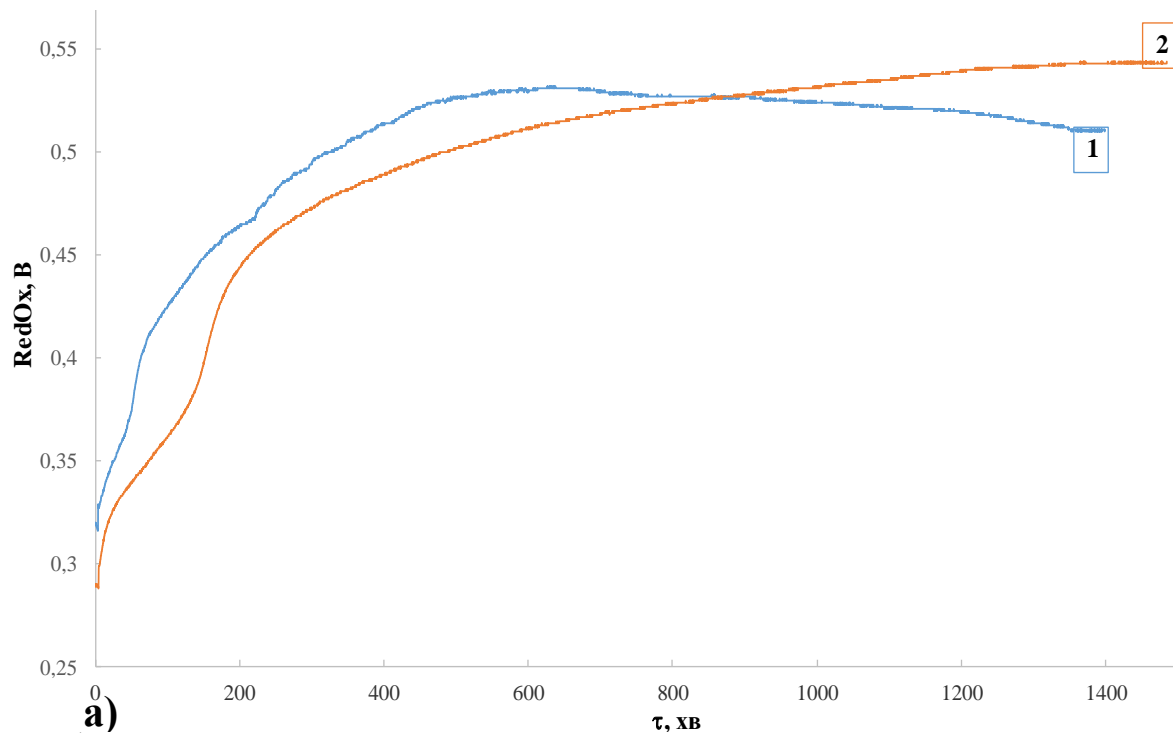


Рисунок 3.5 – Зміни редокс-потенціалу (а) та рН-кривих (б) реакційного середовища при полімеризації ЕДОТ без (1) та в присутності нанодисперсії ПС (2)

Як видно з представлених на рис. 3.5 редокс- та рН-кривих при полімеризації ЕДОТ без (криві 1) та у присутності нанодисперсії ПС (криві 2) (співвідношення компонентів $[ЕДОТ]/[ПС]=90/10$ мас%) за допомогою АПС (ЕДОТ/АПС=1/1,165 мол) в розчинах ЛСNa (ЕДОТ/ЛСNa =1/1,93 мол) і при температурі 30°C, швидкість полімеризації ЕДОТ в присутності інертної

дисперсної фази ПС дещо уповільнюється. Це, зокрема, узгоджується з меншою швидкістю падіння рН для середовища, де ПС частки відсутні. Як можливе пояснення, можна припустити, що це пов'язано з тим, що у випадку використання дисперсії ПС в реакційне середовище потрапляє додаткова кількість ЛСNa, що входить до складу дисперсії ПС в якості стабілізатора, що й спричиняє збільшення передполімеризаційного значення рН середовища.

На рис. 3.6 наведено редокс- та рН- профілі полімеризації ЕДОТ ($[E\text{ДОТ}] = 0,67 \text{ мас.}\%$) з різними окисниками і допантами (1 - ПСА, ДБСК та 2 - $\text{Fe}(\text{TC})_3$). В другому випадку, $\text{Fe}(\text{TC})_3$ відіграє роль окисника, який забезпечує в цій системі і аніони допанту. при використанні окисника АПС та кислоти-допанту ДБСК, RedOx-потенціал поступово зростає виходячи на певне стабільне значення (крива 1), тоді як у випадку $\text{Fe}(\text{TC})_3$ редокс-потенціал знижується (рис. 2.5а, крива 2). Останнє узгоджується з відновленням Fe^{3+} до Fe^{2+} , тоді як рН очікувано поступово знижується (рис. 2.5б, крива 2 та схема полімеризації на рис. 3.3).

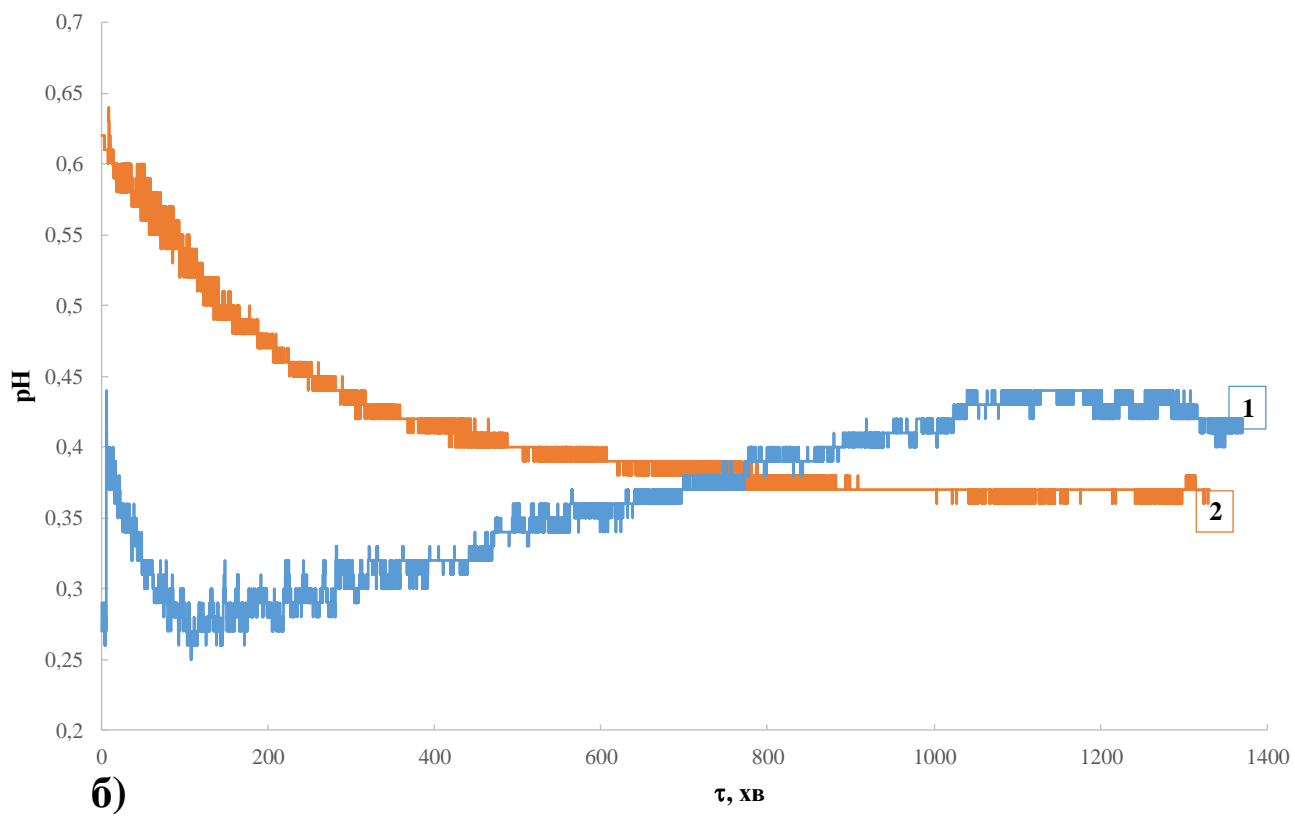
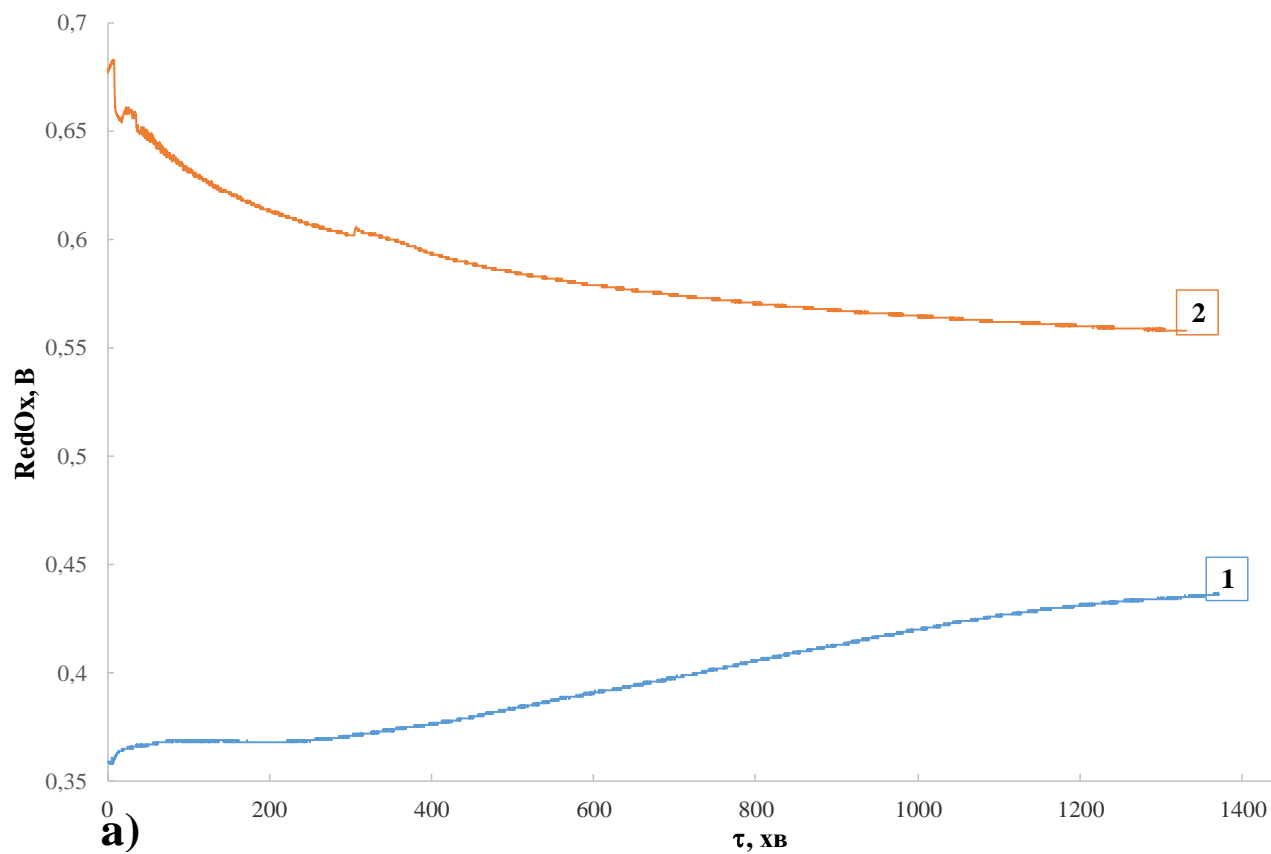
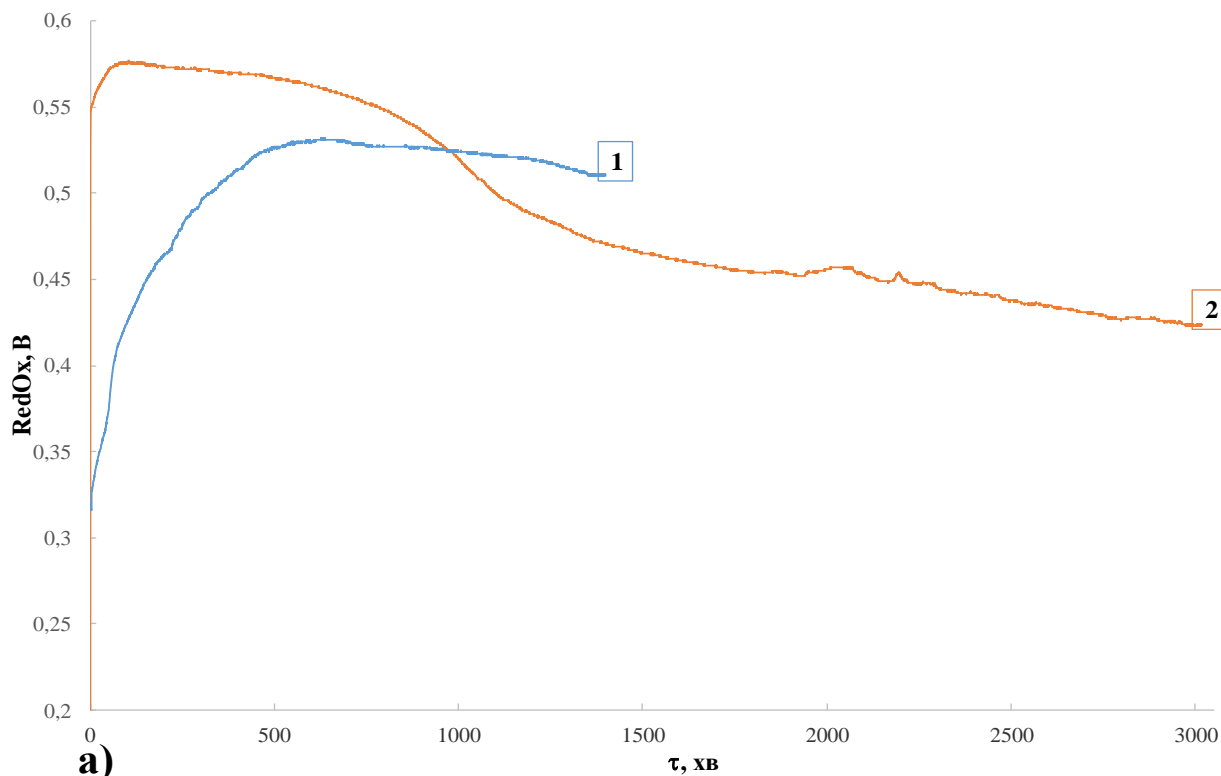
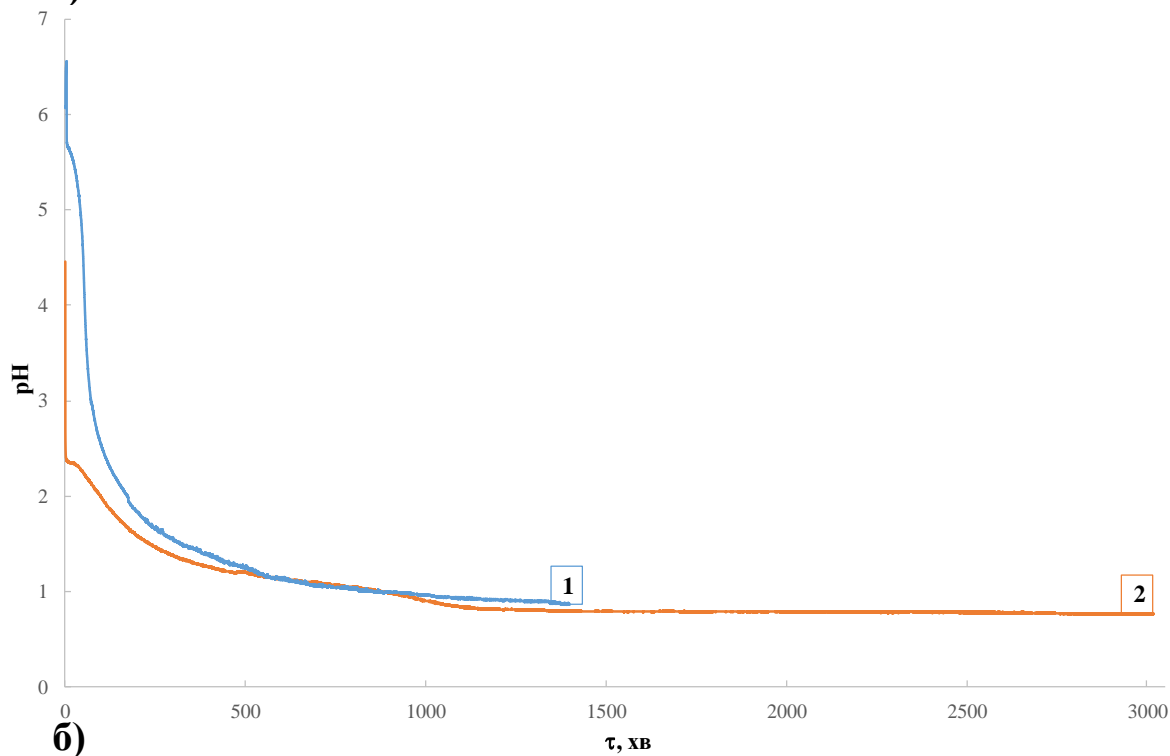


Рисунок 3.6 – Зміни редокс-потенціалу (а) та рН-кривих (б) реакційного середовища при полімеризації ЕДОТ за різних умов: 1) окисник – АПС, допант – ДБСК, $t_{syn}=30\text{ }^{\circ}\text{C}$; 2) окисник і допант – $\text{Fe}(\text{TC})_3$, $t_{syn}=30\text{ }^{\circ}\text{C}$

Відомо, що домішки сульфату заліза (III) мають каталітичний вплив на полімеризацію ЕДОТ в присутності АПС. Нами досліджено можливість такого впливу для наших умов. Як видно з рисунку 3.7а, як в випадку з домішкою заліза (III) так і без неї редокс-потенціал виходить на максимум, після чого відбувається деяке його зниження. Але швидкість виходу на максимум і його величина значно відрізняються, тобто в присутності сульфату заліза (III) швидкість процесу полімеризації під дією АПС вище, ніж за його відсутності. Можна припустити, що сульфат заліза каталізує розклад пероксодисульфату на активні компоненти, що окиснюють ЕДОТ.



а)



б)

Рисунок 3.7 – Зміни редокс-потенціалу (а) та рН-кривих (б) реакційного середовища при полімеризації ЕДОТ за різних умов: 1) окисник – АПС, допант – ЛСNa, $t_{\text{syn}}=30\text{ }^{\circ}\text{C}$; 2) окисник – АПС з домішкою $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, допант – ЛСNa, $t_{\text{syn}}=20\text{ }^{\circ}\text{C}$

Наступним етапом роботи стало створення композиту ПС/ПЕДОТ шляхом проведення хімічно-окиснювальної полімеризації ЕДОТу в дисперсії

ПС. В ході проведення синтезів варіювали масове співвідношення ЕДОТу, ПС та розмір використаних частинок ПС, дані наведені у таблиці 3.3

Таблиця 3.3 - Співвідношення маси ЕДОТу та ПС для одержання композитів ПС/ПЕДОТ та розмір ПС частинок

Композит ПС/ПЕДОТ шифр	[ЕДОТ]/[ПС], мас%	Розмір частинок ПС-латексу, нм	Окисник
PT4	10/90	31.6	АПС
PT6	10/90		
PT12	10/90		
PT15	20/80	501	[Fe ₂ (SO ₄) ₃ *7H ₂ O]/[АПС] = 0,1/1 моль
PT18	28,6/71,4	217	
PT21	60/40	120	
PT23	50/50		
PT24	80/20		
PT25	60/40	185	
PT26	20/80		

На рисунках 3.8-3.11 наведені електронні спектри реакційних сумішей під час полімеризації ЕДОТу у водних нанодисперсіях ПС з відповідними концентраціями ЕДОТу: зразок PT18 із 0,017мас.% та співвідношенням компонентів [ЕДОТ]/[ПС]=[28,6]/[71,4] мас.% (рис. 3.8) та зразок PT21 із 0,09 мас.% та співвідношенням компонентів [ЕДОТ]/[ПС]=[60]/[40] (рис.3.10). UV-vis спектри контрольних водних реакційних сумішей PT19 та PT22 під час полімеризації ЕДОТу без дисперсії ПС (PT19 контрольний для PT18, а PT22-для PT21 відповідно) наведені на рис. 3.9 та рис.3.11 (умови синтезу зразків PT18-PT22 див. табл.2.3). Поява та збільшення у спектрах цих зразків піку при $\lambda \sim 750$ нм, а також забарвлення розчинів у синій колір, характерний для дисперсій ПЕДОТу, однозначно свідчить про успішне проходження полімеризації ЕДОТу як у полістирольному дисперсійному середовищі, так і у водному за відсутності ПС фази.

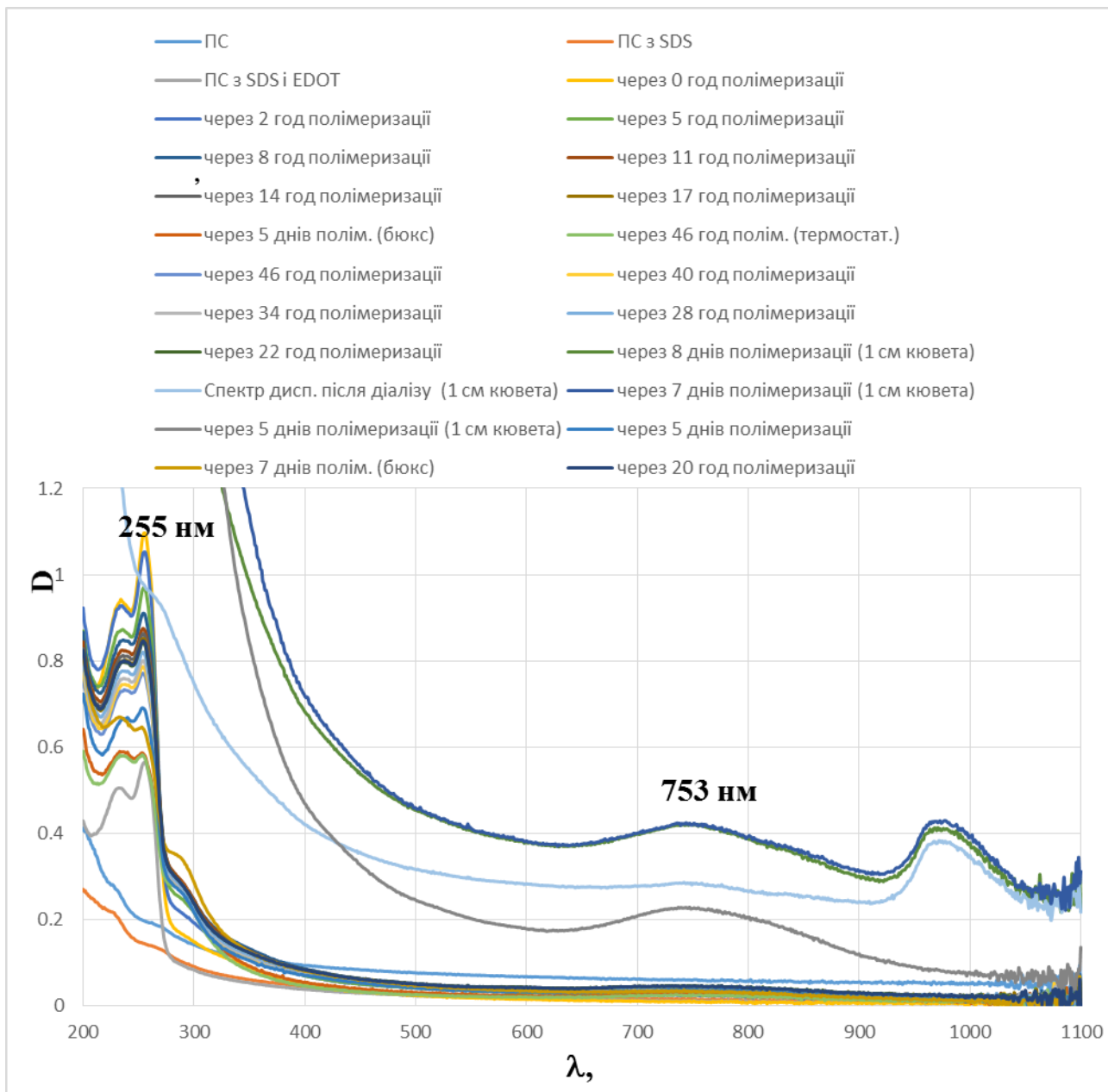


Рисунок 3.8 – Зміна UV-Vis спектрів реакційної суміші PT18 під час полімеризації ЕДОТу в середовищі водної нанодисперсії ПС в присутності ЛСNa і АПС (з каталітичною кількістю $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$) упродовж 8 днів.

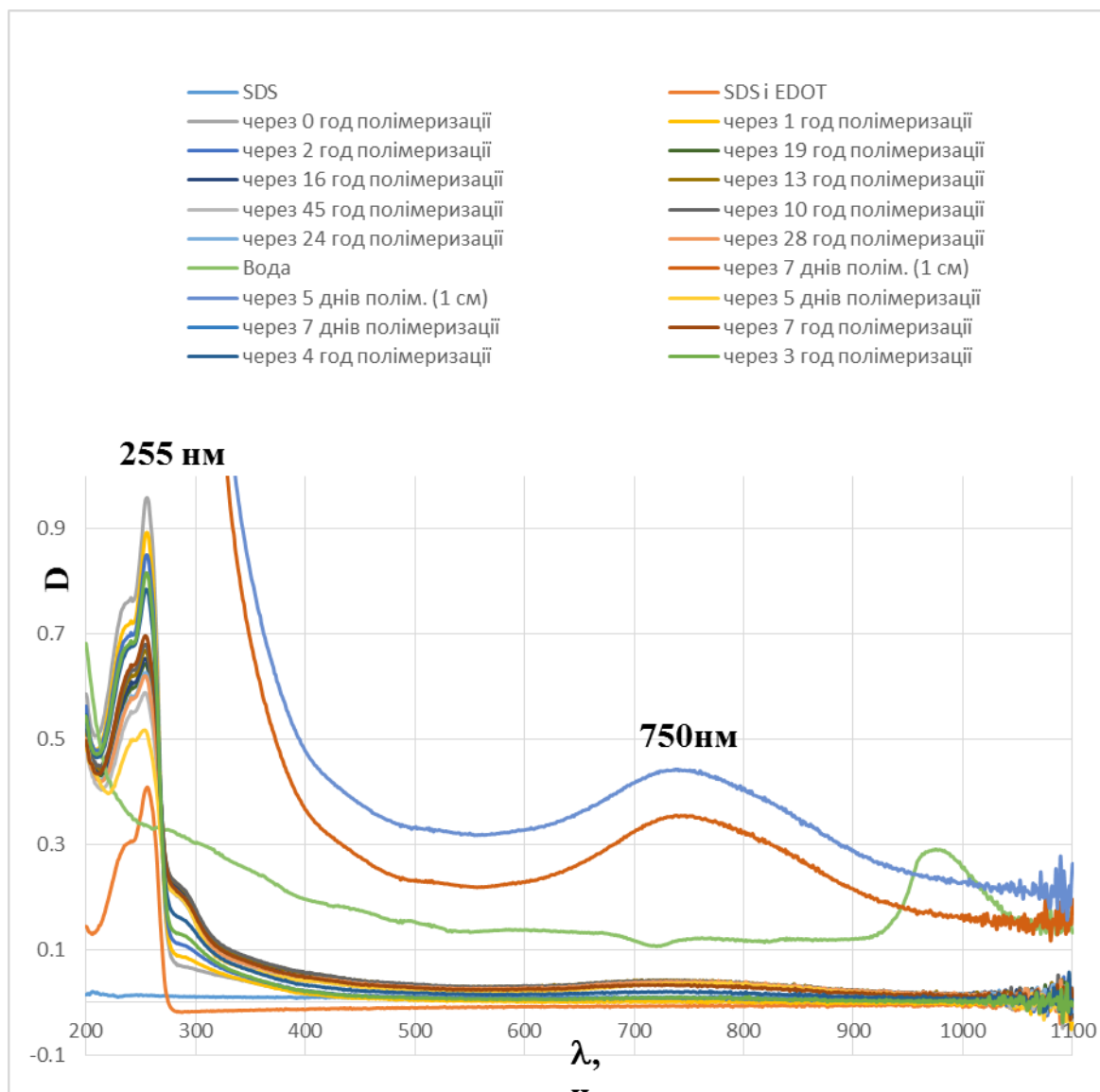


Рисунок 3.9 – Зміна UV-Vis спектрів реакційної суміші PT19 під час полімеризації ЕДОТу в присутності ЛСNa і АПС (з каталітичною кількістю $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$).

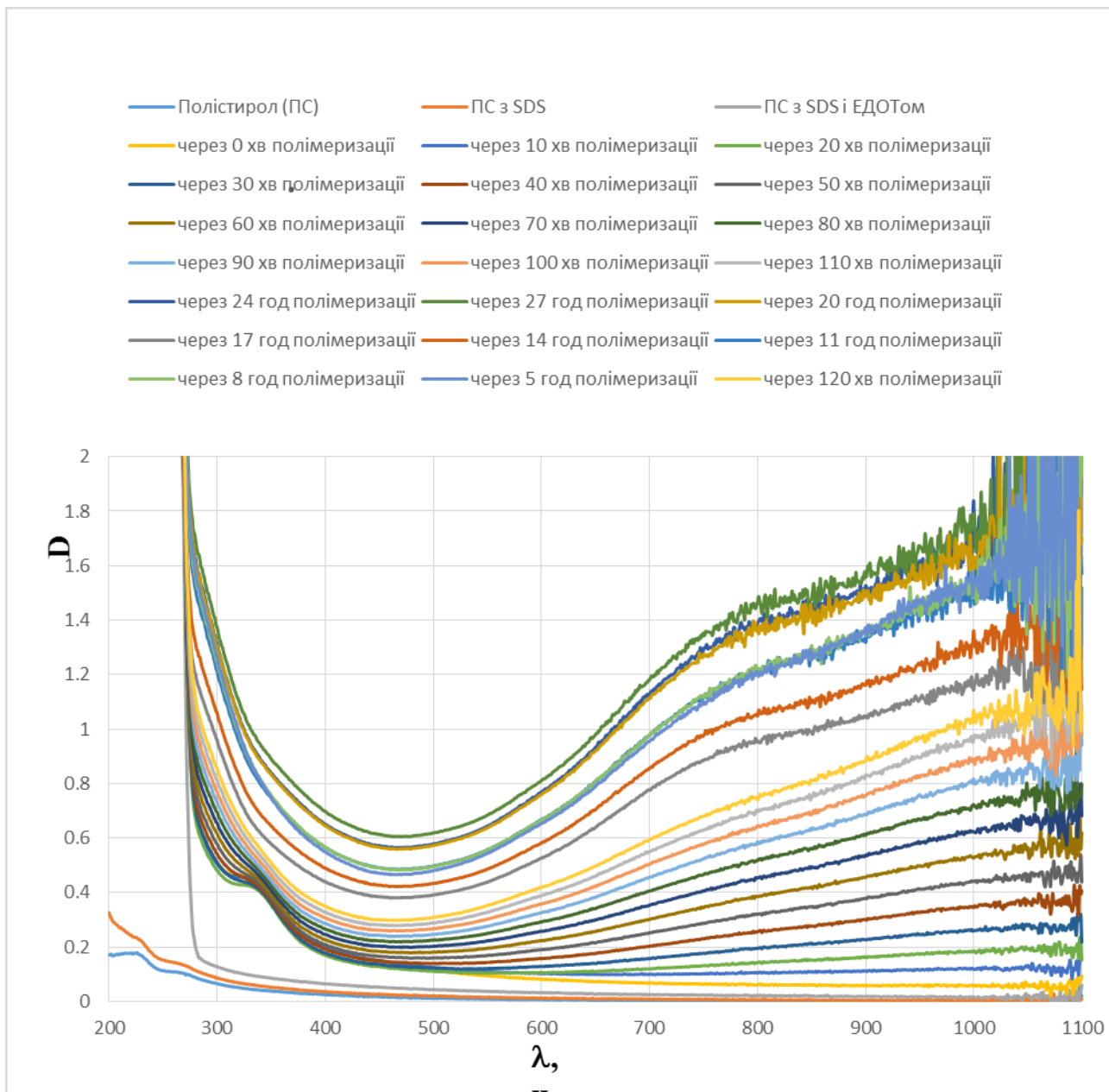


Рисунок 3.10 – Зміна UV-Vis спектрів реакційної суміші РТ21 під час полімеризації ЕДОТу в середовищі водної нанодисперсії ПС в присутності ЛСNa і АПС (з каталітичною кількістю $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$) упродовж 27 годин.

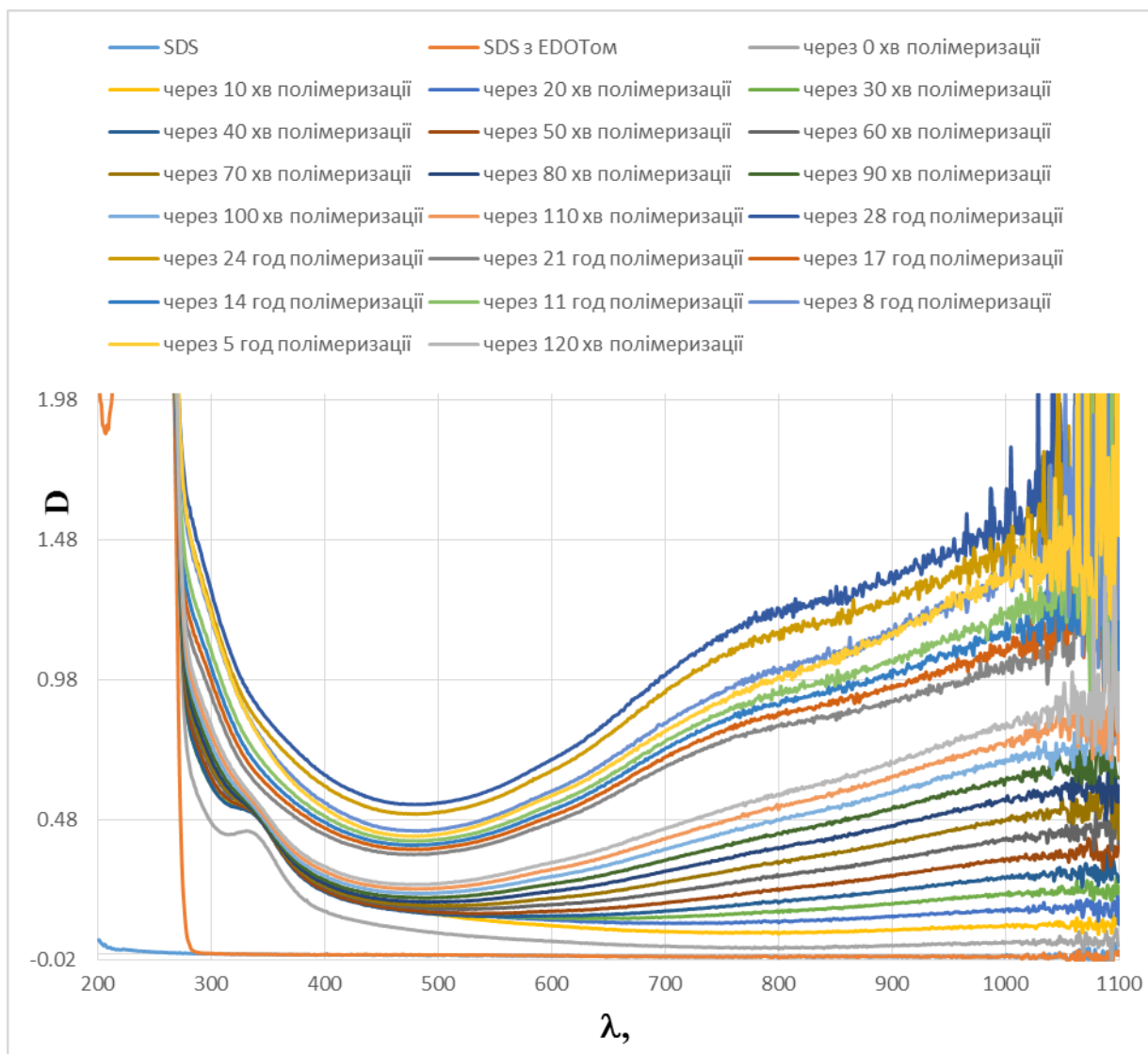


Рисунок 3.11 – Еволюція UV-Vis спектрів реакційної суміші PT22 під час полімеризації ЕДОТу в присутності ЛСNa і АПС (з каталітичною кількістю $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$) упродовж 28 годин.

За результатами UV-vis дослідження реакційних сумішей PT18 (полімеризація ЕДОТу в ПС дисперсії) та PT19 (полімеризація індивідуального ЕДОТу) було побудовано кінетичні криві (рис.3.12). Ці криві показують синхронне зниження концентрації ЕДОТу (криві 1,2) і підвищення концентрації ПЕДОТу (криві 3,4) в реакційному середовищі впродовж 45-46 годин при полімеризації чистого ЕДОТу та в середовищі дисперсії ПС (і в присутності ЛСNa і АПС). Наведені залежності побудовано за характеристичними максимумами. Криві для ЕДОТу побудовані за максимумом близько 255 нм. Криві для ПЕДОТу побудовані за максимумом близько 750 нм.

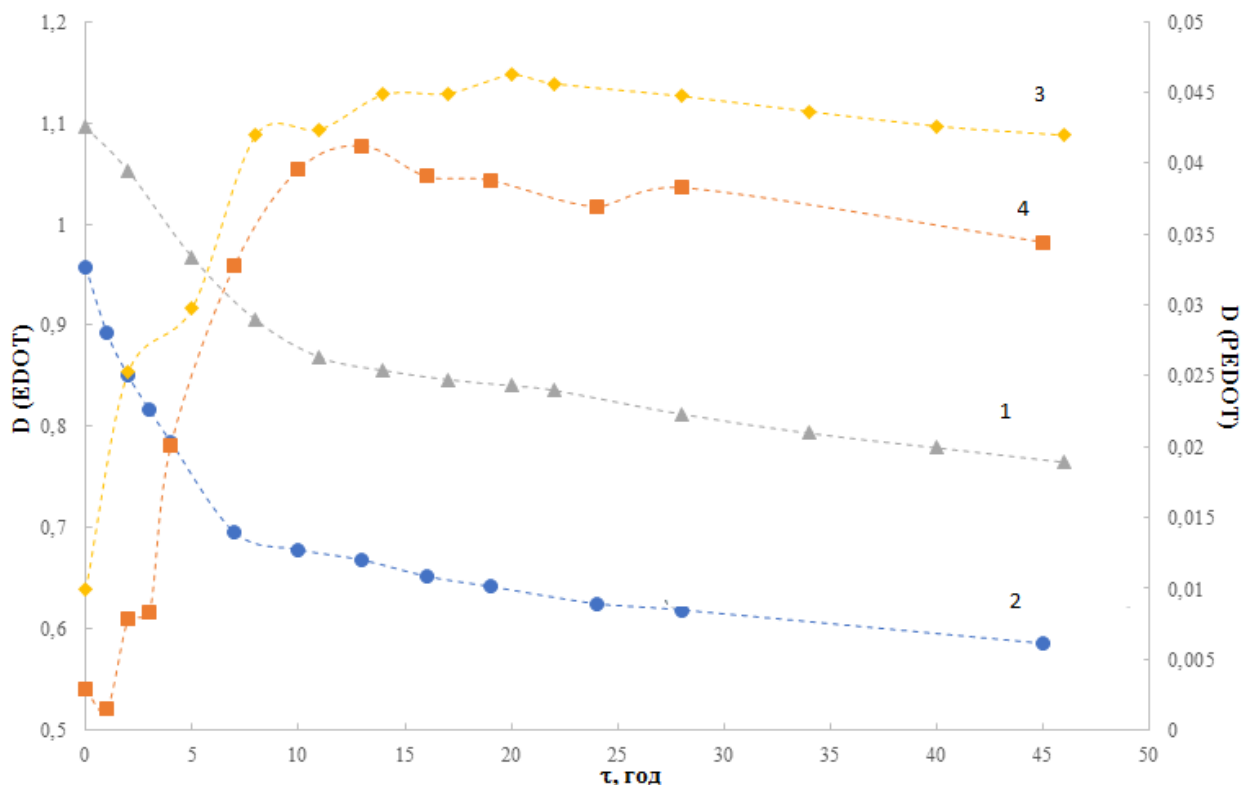


Рисунок 3.12 - Кінетичні криві зниження концентрації ЕДОТу 1) РТ18; 2) РТ19 і підвищення концентрації ПЕДОТу 3) РТ18; 4) РТ19 в реакційному середовищі впродовж 45-46год при полімеризації чистого ЕДОТу (РТ19) та в середовищі дисперсії ПС (РТ18).

Дослідження молекулярної структури ПЕДОТ та його нанокompозитів здійснювали за допомогою Фур'є-ІЧ-спектроскопії. На рис. 3.13 наведено ІЧ-спектри вихідного ПС, ПЕДОТ та отриманого нанокompозиту ПС/ПЕДОТ-ЛС. Характеристичні смуги поглинання, присутні у спектрах, свідчать про наявність структурних елементів, характерних для ПЕДОТ, як у зразках безпосередньо ПЕДОТ, так і в нанокompозиті. Зокрема, присутні смуги при 1330 і 1519 cm^{-1} , що обумовлені валентними С–С і С=C коливаннями тіофенових кілець, відповідно. Валентні коливання 1076 і 1190 cm^{-1} пов'язані з С–О–С зв'язками в етилендіоксі-групах. Смуги при 839 і 977 cm^{-1} відповідають С–S зв'язкам в тіофенових кільцях[45]. У спектрі зразку ПЕДОТ-ДБС смуга при 1330 cm^{-1} , що зв'язана з хіноїдною структурою, вказує на досить сильну ступінь допування ПЕДОТ додецилбензолсульфо кислотою. Піки при 2800 - 3000 cm^{-1} для ПЕДОТ-ДБС пов'язані з С–Н коливаннями алкільної групи ДБС.

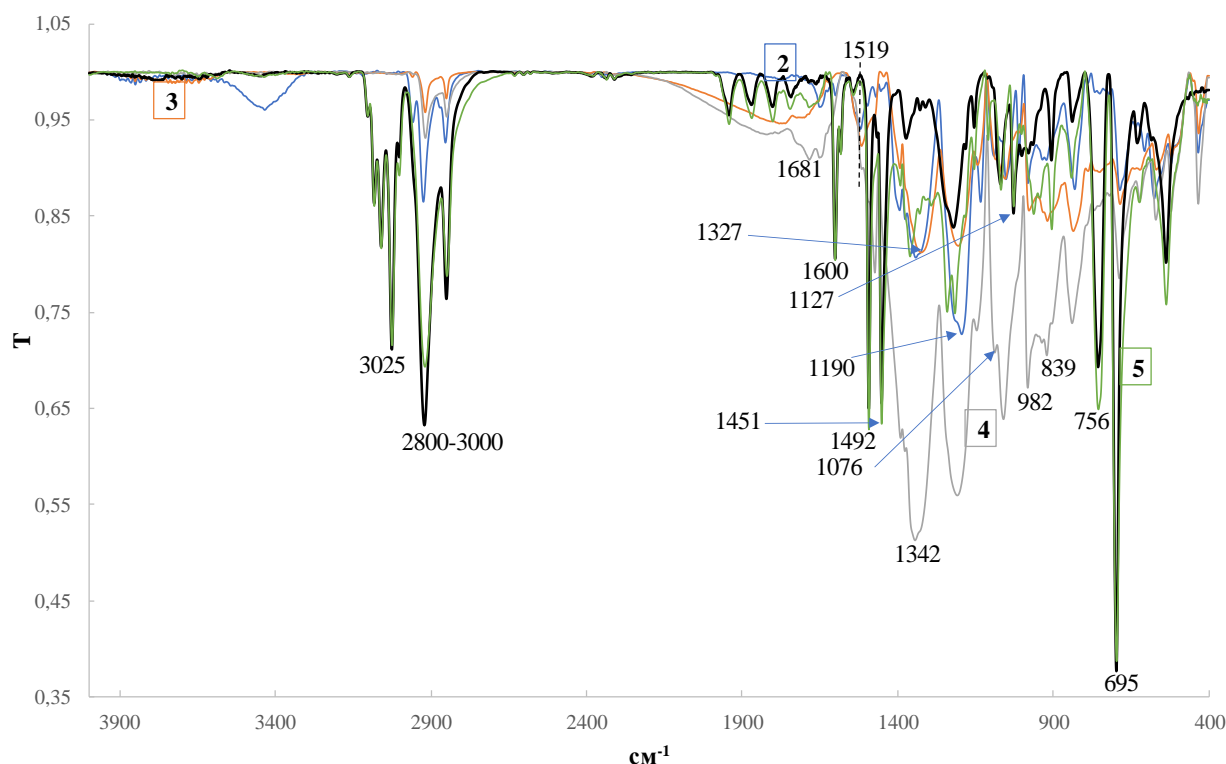


Рисунок 3.13 – Фур'є-ІЧ спектри вихідного ПС, стабілізованого ЛСNa (1), ПЕДОТ-ДБС (2), ПЕДОТ-ЛС отриманого в присутності ЛСК (3), ПЕДОТ-ЛС отриманого в присутності ЛСNa (4) та гібридного нанокompозиту ПС/ПЕДОТ-ЛС (5)

У деяких випадках спостерігається слабоінтенсивна смуга при 1681 cm^{-1} , яка вказує на наявність карбонільної групи, що обумовлено деякими побічними реакціями при синтезі полімеру, такими, як переокиснення. У випадку ПС і композиту ПЕДОТ-ЛС/ПС спостерігаються характеристичні смуги полістиролу. Зокрема, смуга при 3025 cm^{-1} обумовлена валентними коливаннями С–Н зв'язків бензольного кільця. Смуги при 1600 , 1492 і 1451 cm^{-1} відповідають валентним С–С коливанням ароматичного кільця. Піки при 1260 , 1027 , 756 та 695 cm^{-1} обумовлені деформаційними коливаннями С–Н груп ароматичного кільця.

Важливим критерієм технологічності полімерів та полімерних композитів є їх термостабільність, оскільки у промисловості до таких матеріалів застосовують метод термопластичного формування. У даній роботі з метою

дослідження термостабільності синтезованих зразків ПЕДОТ та композитів ПЕДОТ/ПС здійснювався моніторинг швидкості їх деградації при підвищенні температури у повітряному середовищі. Результати термогравіметричного дослідження зображені на рис. 3.14

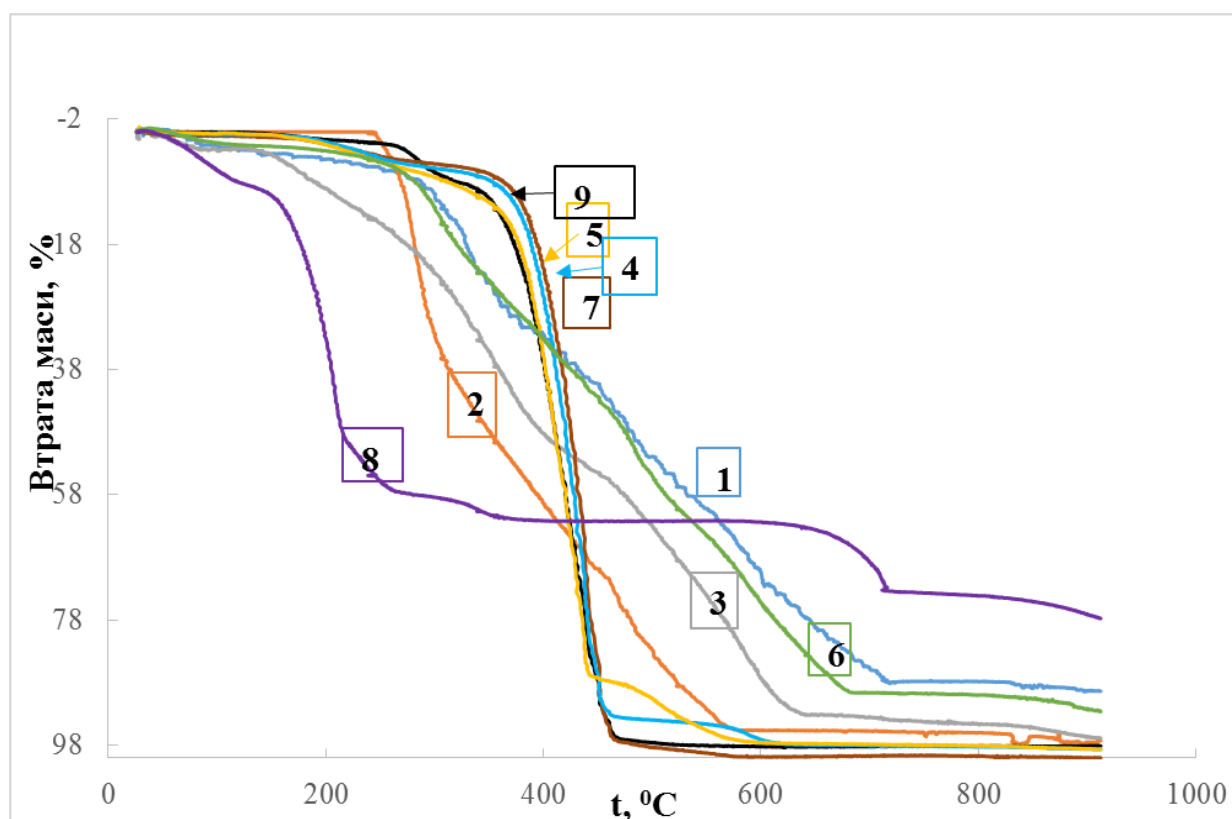


Рисунок 3.14 – Термогравіметричні криві вихідного ПС, стабілізованого ЛСNa (9), ПЕДОТ-ДБС (синтез без термостатування) зр.РТ1 (1), ПЕДОТ-ДБС зр.РТ8 (6) ПЕДОТ-ЛС отриманого в присутності ЛСК зр.РТ2 (2), ПЕДОТ-ЛС отриманого в присутності ЛСNa зр.РТ3 (3) та РТ13 (8), гібридних нанокompозитів ПС/ПЕДОТ-ЛС в присутності ЛСNa зр.РТ4 (4), ПС/ПЕДОТ-ЛС в присутності ЛСК зр РТ6 (5) та зразок РТ12(7)

Аналіз одержаних термогравіметричних кривих показує, що синтезовані зразки ПЕДОТу без суттєвих змін витримують нагрів до 200°C, а інтенсивна деградація відбувається після 300°C. Незначні зміни маси в межах декількох відсотків до температури 130°C пов'язані з випаровуванням води в зразках. Від 150 до 300°C відбувається деяка втрата маси за рахунок випаровування незв'язаних з полімером надлишку допантів (ЛСNa і ДБСК), яких не вдалося повністю позбутися шляхом діалізу. Оскільки отримані композити містили достатньо невелику кількість ПЕДОТ (до 10 мас.%), то лімітуючим фактором термостабільності композитів була полістирольна складова.

На рисунку 3.14 видно, що термогравіметричні криві гібридних нанокompозитів ПС/ПЕДОТ-ЛС в присутності ЛСNa (крива 4, зразок РТ4), ПС/ПЕДОТ-ЛС в присутності ЛСК (крива 5, зразок РТ6 та крива 7 зразок РТ12) є близькими до кривої вихідного ПС, стабілізованого ЛСNa (крива 9). Отримані результати показують, що одержані зразки ПЕДОТу та композитів ПС/ПЕДОТ мають високу термостабільність до 200 °С, що дозволяє їх переробляти методами температурного формування.

Електропровідність отриманих зразків ПЕДОТу та його композитів із ПС вимірювали двохелектродним методом, описаним у розділі II. Результати вимірювань представлені в таблиці 3.4. З таблиці видно, що електропровідність отриманих зразків сильно відрізняється і лежить у широкому діапазоні. Провідність ПЕДОТ, одержаного за однакових умов, але в присутності різних допантів (зразки 1, 2 і 6), відрізняється на два-три порядки. Так, найкращим в цьому плані є 1-й зразок ПЕДОТ, синтезований у присутності ЛСК. Його провідність в 360 разів вища за таку, що отримана в присутності ЛСNa (зразок 2), і майже в 700 разів за зразок з ДБСК (зразок 6). Різниця в електропровідності між двома останніми не так значна і складає менше ніж 2 рази.

З огляду на одержані результати можна зробити висновок, що найсуттєвіше на провідність матеріалів впливає природа окисника, який був використаний для синтезу ПЕДОТ. Так, зразки з найвищою електропровідністю отримано при використанні солей заліза, таких, як толуолсульфонат і хлорид заліза (III). Зразки отримані в присутності АПС показують меншу електропровідність. Зокрема, зразки ПЕДОТ-ЛС отримані за схожих умов, але в присутності різних окисників (зразки 2 і 10) мають різницю в електропровідності майже в 2500 разів на користь зразка, що був синтезований за допомогою хлориду заліза (зразок 10). Ще краща провідність ПЕДОТ спостерігається для зразка, отриманого в присутності толуолсульфонату заліза (зразок 7).

Таблиця 3.4-Електропровідність таблеток холодного пресування з ПЕДОТу та його композитів з полістиролом

№	Зразок	Умови синтезу	Електропровідність, См/см
1	ПЕДОТ-ЛС,	C* (ЕДОТ)=0,67 мас.%, [ЕДОТ]/[АПС]=1/1,165 (моль),	4,9 · 10 ⁻³

	зразок РТ2	[ЕДОТ]/[ЛСК]=1/1,93 (моль), $t_{syn}= 30\text{ }^{\circ}\text{C}$.	
2	ПЕДОТ-ЛС, зразок РТ3	C(ЕДОТ)=0,67 мас.%, [ЕДОТ]/[АПС]=1/1,165 (моль), [ЕДОТ]/[ЛСNa]=1/1,93 (моль), $t_{syn}= 30\text{ }^{\circ}\text{C}$.	$1,36 \cdot 10^{-5}$
3	ПЕДОТ- ЛС/ПС, зразок РТ4	C(ЕДОТ)=0,17 мас.%, [ЕДОТ]/[АПС]=1/1,165 (моль), [ЕДОТ]/[ЛСNa]=1/1,93 (моль), [ЕДОТ]/[ПС]=10/90 %, $t_{syn}= 30\text{ }^{\circ}\text{C}$.	$7,64 \cdot 10^{-10}$
4	ПЕДОТ-ЛС, зразок РТ5	C(ЕДОТ)=0,17 мас.%, [ЕДОТ]/[АПС]=1/1,165 (моль), [ЕДОТ]/[ЛСNa]=1/1,93 (моль), $t_{syn}= 30\text{ }^{\circ}\text{C}$.	$2,9 \cdot 10^{-7}$
5	ПЕДОТ- ЛС/ПС, зразок.РТ6	C(ЕДОТ)=0,13 мас.%, [ЕДОТ]/[АПС]=1/1,165 (моль), [ЕДОТ]/[ЛСК]=1/1,93 (моль), [ЕДОТ]/[ПС]=10/90 %, $t_{syn}= 30\text{ }^{\circ}\text{C}$.	$3,3 \cdot 10^{-9}$
6	ПЕДОТ-ДБС, зразок РТ8	C(ЕДОТ)=0,67 мас.%, [ЕДОТ]/[АПС]=1/1,165 (моль), [ЕДОТ]/[ДБСК]=1/1,5 (моль), $t_{syn}= 30\text{ }^{\circ}\text{C}$.	$7,07 \cdot 10^{-6}$
7	ПЕДОТ-ТС, зразок РТ9	C(ЕДОТ)=0,67 мас.%, [ЕДОТ]/[Fe(ТС) ₃ ·6H ₂ O]=1/2,33 (моль), $t_{syn}= 30\text{ }^{\circ}\text{C}$.	0,069
8	ПЕДОТ-ЛС, зразок РТ11	C(ЕДОТ)=0,48 мас.%, [ЕДОТ]/[АПС]=1/2 (моль), [ЕДОТ]/[ЛСК]=1/3 (моль), $t_{syn}= 25\text{ }^{\circ}\text{C}$.	$7,7 \cdot 10^{-3}$
9	ПЕДОТ- ЛС/ПС, зразок РТ12	C(ЕДОТ)=0,094 мас.%, [ЕДОТ]/[АПС]=1/2 (моль), [ЕДОТ]/[ЛСК]=1/3 (моль), [ЕДОТ]/[ПС]=10/90 %, $t_{syn}= 25\text{ }^{\circ}\text{C}$.	$4,58 \cdot 10^{-10}$
10	ПЕДОТ-ЛС, зразок РТ13	C(ЕДОТ)=0,67 мас.%, [ЕДОТ]/[FeCl ₃ ·6H ₂ O]=1/2 (моль), [ЕДОТ]/[ЛСNa]=1/3 (моль), $t_{syn}= 20\text{ }^{\circ}\text{C}$.	0,0336
11	ПЕДОТ-ЛС, зразок РТ16а	C(ЕДОТ)=0,2 мас.%, [ЕДОТ]/[АПС]=1/1 (моль), [Fe ₂ (SO ₄) ₃ ·7H ₂ O]/[АПС]=0,1/1 (моль), [ЕДОТ]/[ЛСNa]=1/3 (моль), $t_{syn}= 20\text{ }^{\circ}\text{C}$.	$8,3 \cdot 10^{-5}$
12	ПЕДОТ-ЛС, зразок РТ16б	C(ЕДОТ)=0,2 мас.%, [ЕДОТ]/[АПС]=1/1 (моль), [Fe ₂ (SO ₄) ₃ ·7H ₂ O]/[АПС]=0,1/1 (моль), [ЕДОТ]/[ЛСNa]=1/3 (моль), $t_{syn}= 20\text{ }^{\circ}\text{C}$.	$3,9 \cdot 10^{-3}$
13	ПЕДОТ-ЛС, зразок РТ17	C(ЕДОТ)=0,03 мас.%, [ЕДОТ]/[АПС]=1/1 (моль), [Fe ₂ (SO ₄) ₃ ·7H ₂ O]/[АПС]=0,1/1 (моль), [ЕДОТ]/[ЛСNa]=1/3 (моль), $t_{syn}= 20\text{ }^{\circ}\text{C}$.	$1,04 \cdot 10^{-9}$
14	ПЕДОТ-ЛС, зразок РТ20	C(ЕДОТ)=0,034мас.%, [ЕДОТ]/[АПС]=1/1 (моль), [Fe ₂ (SO ₄) ₃ ·7H ₂ O]/[АПС]=0,1/1 (моль), [ЕДОТ]/[ЛСNa]=1/1 (моль), $t_{syn}= \text{кімнатна } (\sim 20\text{ }^{\circ}\text{C})$.	$6,02 \cdot 10^{-7}$
15	ПЕДОТ- ЛС/ПС, зразок РТ21	C(ЕДОТ+ПС)=0,15 мас.%, [ЕДОТ]/[АПС]=1/1 (моль), [Fe ₂ (SO ₄) ₃ ·7H ₂ O]/[АПС]=0,1/1 (моль), [ЕДОТ]/[ЛСNa]=1/1 (моль), [ЕДОТ]/[ПС]=60/40 %, $t_{syn}= 20\text{ }^{\circ}\text{C}$.	$1,02 \cdot 10^{-5}$
16	ПЕДОТ-ЛС, зразок РТ22	[ЕДОТ]/[АПС]=1/1 (моль), [Fe ₂ (SO ₄) ₃ ·7H ₂ O]/[АПС]=0,1/1 (моль), [ЕДОТ]/[ЛСNa]=1/1 (моль), $t_{syn}= 20\text{ }^{\circ}\text{C}$.	$1,5 \cdot 10^{-5}$

**C – концентрація вказаної речовини у воді чи водній дисперсії*

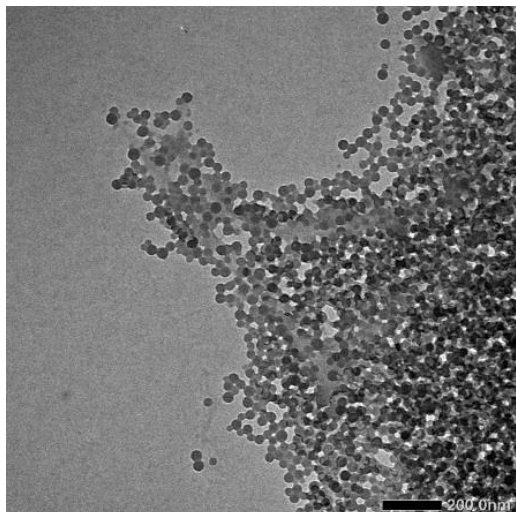
полістиролу

Морфологію ПЕДОТ, його нанокомпозитів та вихідних компонентів вивчали методом трансмісійної електронної мікроскопії (ТЕМ).

Типові ТЕМ зображення вихідних наночастинок ПС, ПЕДОТ-ЛС і гібридного нанокомпозиту ПС/ПЕДОТ-ЛС, отриманих в присутності ЛСК та ЛСNa представлено на рис. 3.15 та рис. 3.16 (для масштабування на всіх зображеннях наведена мітка, розмір якої відповідає 200 нм). На рисунку 3.15 наведено: (1) – ТЕМ зображення зразка полістиролу, отриманого методом мікроемульсійної полімеризації за відомою методикою з застосуванням ЛСNa та (2) – ТЕМ зображення зразка полістиролу, отриманого за розробленою методикою синтезу без застосування сурфактантів. Як видно з наведених зображень, частинки ПС, отриманого з використанням сурфактанту мають сферичну форму, та розмір близько 30-40 нм, що додатково підтверджує дані, отримані методом ДРС (31,6 нм). Натомість наночастинки ПС синтезовані без сурфактанту значно крупніші (за даними ДРС - 217нм), округлої, проте не сферичної форми, а також більше схильні до утворення агрегатів.

ПЕДОТ-ЛС, незалежно від використаного вихідного допantu (кислота ЛСК чи сіль ЛСNa), складається з агломератів неправильної форми (рис. 3.15 (3) та (4)).

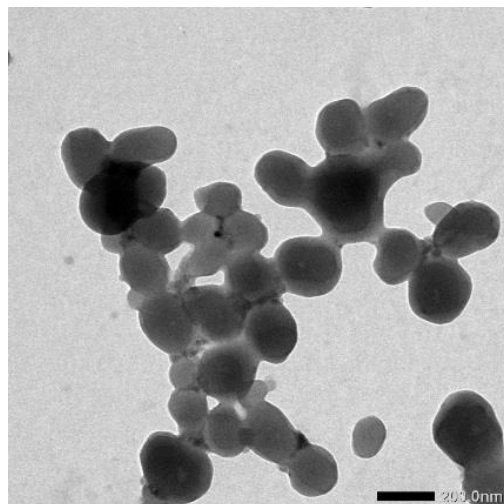
Зразки ПС



ПС Зразок д.1

(з ЛСNa)

(1)

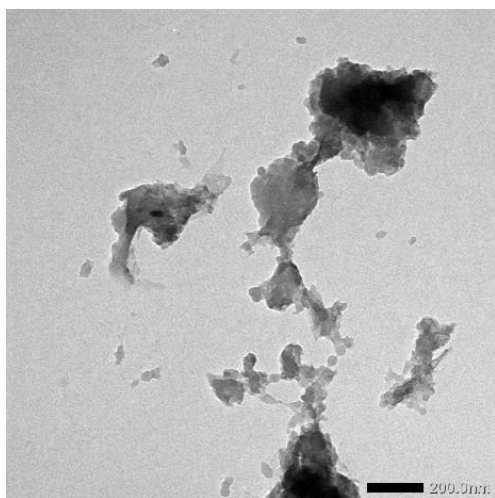


ПС Зразок д.4

(без ЛСNa)

(2)

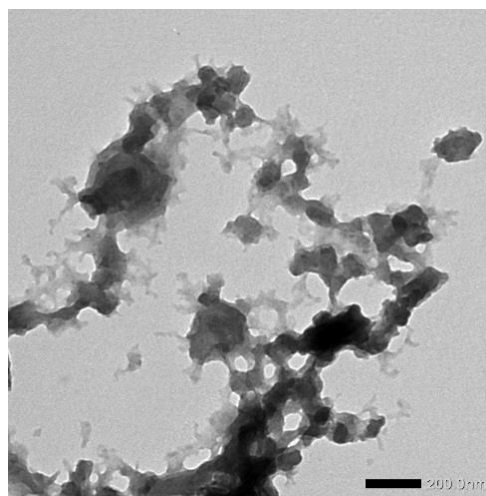
Зразки ПЕДОТ



ПЕДОТ-ЛС

Зразок PT2 (з ЛСК)

(3)



ПЕДОТ-ЛС

Зразок PT22 (з ЛСNa)

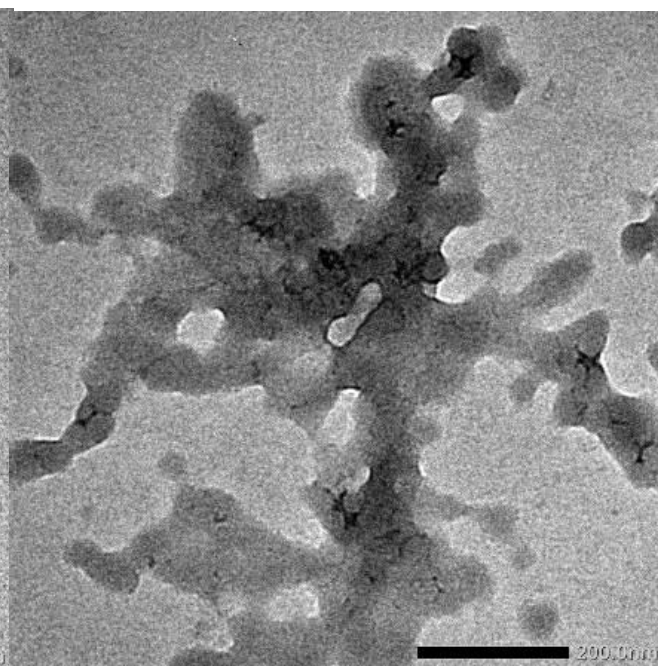
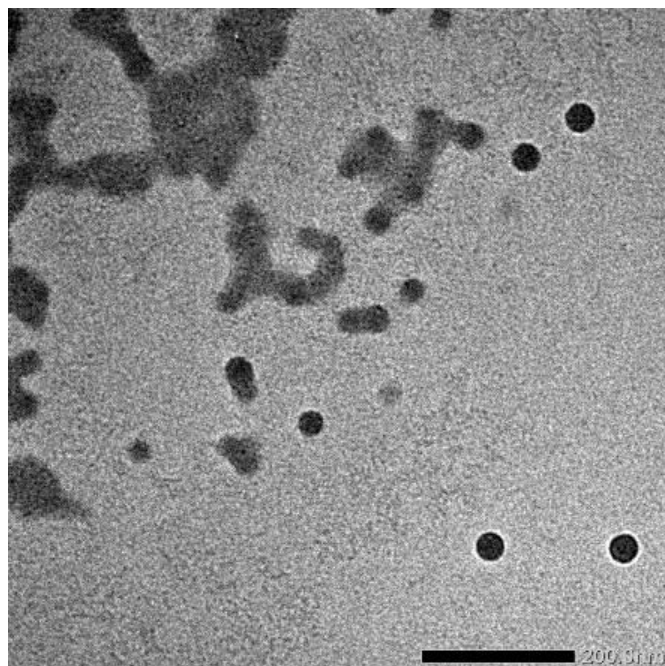
(4)

Рисунок 3.15 - TEM зображення вихідного ПС (1) та (2); ПЕДОТ-ЛС, синтезованого у присутності ЛСК (3) та ЛСNa (4).

Гібридні композити ПС/ПЕДОТ

Зразок РТ4 (з ЛСNa)

Зразок РТ6 (з ЛСК)

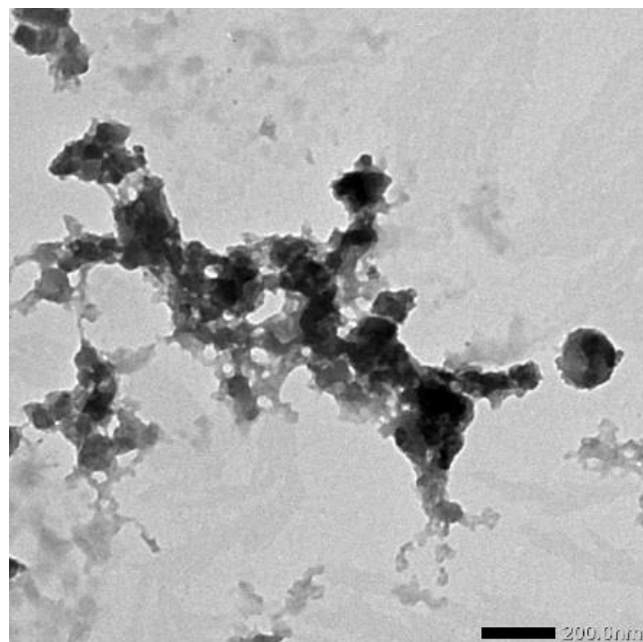
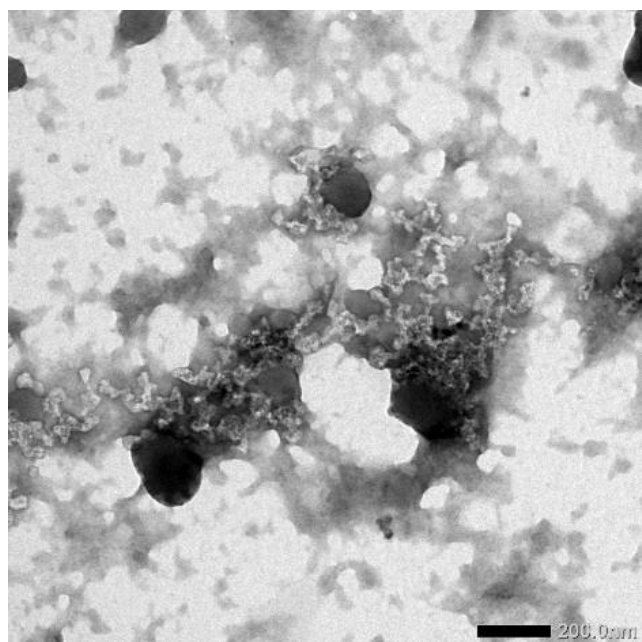


1

2

Зразок РТ18(з ЛСNa)

Зразок РТ22(з ЛСNa)



3

4

Рисунок 3.16 - ТЕМ зображення гібридних нанокompозитів ПС/ПЕДОТ-ЛС , синтезованих у присутності ЛСК (2) та ЛСNa (1), (3), (4).

Композити також, незалежно від способу одержання, мають схожу між собою морфологію. Деяка частина ПС часток, що розташовані окремо, мають структуру ядро-оболонка, де частинки ПС зовні покриті шаром ПЕДОТ (рис. 3.16 (1) та (2)). Однак в більшості випадків сферичні частинки ПС інклюдовані (включені) в тяжі і агрегати ПЕДОТу (рис. 3.16 (1)-(4)).

ВИСНОВКИ

1. Розроблено методику синтезу нано- та мікророзмірних композитів на основі полістиролу (ПС) та електропровідного полімеру полі(3,4-етилendioкситіофен) (ПЕДОТ).
2. Встановлено, що в одержаних композитах ПС/ПЕДОТ провідність ПЕДОТ зберігається, але суттєво залежить від природи окисника, що був використаний для синтезу провідного полімеру.
3. Визначено, що композити ПС/ПЕДОТ є термостабільними до 200⁰С, що дозволяє їх переробляти методами температурного формування.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.

1. W. R. Salaneck, R. H. Friend, J. L. Bredas // *Physics Reports*. - 1999. - № 319. - P. 231-251. DOI10.1016/S0370-1573(99)00052-6¹
2. Тимонов А.М., Васильева С.В 2000 Соросовский образовательный журнал, том 6, №3;34²
3. G. Tourillon and F. Garnier. 1982. New electrochemically generated organic conducting polymers. *J Electroanal Chem* 135:173–178³
4. J. Roncali, R. Garreau, A. Yassar, P. Marque, F. Garnier, and M. Lemaire. 1987. Effects of steric factors on the electrosynthesis and properties of conducting poly(3-alkylthiophenes). *J Phys Chem* 91(27):6706–6714.⁴
5. J.S. Hotta, S. D. D. V. Rughooputh, A. J. Heeger, and F. Wudl. 1987. Spectroscopic studies of soluble poly(3-alkylthienylenes). *Macromolecules* 20(1):212–215..⁵
6. S. Hotta, M. Soga, and N. Sonoda. 1988. Novel organosynthetic routes to polythiophene and its derivatives. *Synth Met* 26(3):267–279..⁶
7. R. L. Elsenbaumer, K. Y. Yen, and R. Oboodi. 1986. Processible and environmentally stable conducting polymers. *Synth Met* 15(2–3):169–174..⁷
8. M. Sato, S. Tanaka, and K. Kaeriyama. 1986. Soluble conducting polythiophenes. *J Chem Soc Chem Commun* 1986:873.⁸
9. J. Roncali. 1992. Conjugated poly(thiophenes): Synthesis, functionalization, and applications. *Chem Rev* 92(4):711–738⁹
10. M. Feldhues, T. Mecklenburg, P. Wegener, and G. Kämpf. EP 257 573 (Hoechst AG), Prior: August 26, 1986/May 26, 1987.¹⁰
11. M. Feldhues, G. Kämpf, H. Litterer, T. Mecklenburg, and P. Wegener. 1989. Polyalkoxythiophenes. Soluble electrically conducting polymers. *Synth Met* 28:C487–C493.¹¹
12. G. Daoust and M. Leclerc. 1991. Structure-property relationships in alkoxy-substituted polythiophenes. *Macromolecules* 24(2):455–459¹²
13. T. Hagiwara, M. Yamaura, K. Sato, M. Hirasaka, and K. Iwata. 1989. Synthesis and properties of poly(3,4-dimethoxythiophene). *Synth Met* 32(3):367–379.¹³
14. T. Yamamoto, A. Kashiwazaki, and K. Kato. 1989. Polymers and oligomers with substituted 2,5-thienylene units. Preparation and electrical conductivity properties. *Makromol Chem* 190(7):1649–1654.¹⁴
15. F. Dallacker and V. Mues. 1975. Zur Darstellung von 3,4-Methylenedioxythiophen-, -furan- und -pyrrol-Abkömmlingen. *Chem Ber* 108(2):569–575. ¹⁵
16. F. Dallacker and V. Mues. 1975. Reaktionen des 3,4-Methylenedioxy-2,5-thiophendicarbonsäurediethylesters. *Chem Ber* 108(2):576–581.¹⁶
17. F. Jonas, G. Heywang and W. Schmidtberg. DE 38 13 589 A1 (Bayer AG), Prior: April 22, 1988¹⁷

-
18. Heywang, G.; Jonas, F. *Adv. Mater.* 1992, 4, 116.; Dietrich, M.; Heinze, J.; Heywang, G.; Jonas, F. *J. Electroanal. Chem.* 1994, 369, 87.; Jonas, F.; Morrison, J. T. *Synth. Met.* 1997, 85, 1397.¹⁸
 19. Pei, Q.; Zuccarello, G.; Ahlskog, M.; Inganäs, O. *Polymer* 1994, 35, 1347¹⁹
 20. Sakmeche, N.; Aaron, J. J.; Fall, M.; Aeiyaeh, S.; Jouini, M.; Lacroix, J. C.; Lacaze, P. C. *Chem. Commun.* 1996, 2723.²⁰
 21. Sakmeche, N.; Bazzaoui, E. A.; Fall, M.; Aeiyaeh, S.; Jouini, M.; Lacroix, J. C.; Aaron, J. J.; Lacaze, P. C. *Synth. Met.* 1997, 84, 191.²¹
 22. Yamato, H.; Kai, K.; Ohwa, M.; Asakura, T.; Koshiba, T.; Wernet, W. *Synth. Met.* 1996, 83, 125²²
 23. Pei, Q.; Zuccarello, G.; Ahlskog, M.; Inganäs, O. *Polymer* 1994, 35, 1347, Jonas, F.; Krafft, W.; Muys, B. *Macromol. Symp.* 1995, 100, 169.²³
 24. Kudoh, Y.; Akami, K.; Matsuya, Y. *Synth. Met.* 1998, 98, 65²⁴
 25. Paradee, N., & Sirivat, A. (2013). Synthesis of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) nanoparticles via chemical oxidation polymerization. *Polymer International*, 63(1),²⁵
 26. Kirchmeyer, S., & Reuter, K. (2005). Scientific importance, properties and growing applications of poly(3,4-ethylenedioxythiophene). *Journal of Materials Chemistry*, 15(21),²⁶
 27. Reuter, K.; Nikanorov, V. A.; Bazhenov, V. M. EP 1 375 560 (H.C. Starck GmbH), Prior: 2002-06-28²⁷
 28. Reuter, K. EP 1 428 827 A1 (H.C. Starck GmbH), Prior: 2002-12-10.²⁸
 29. A. T. Lawal, G. G. Wallace, Gas phase electroformation of polypyrrole, *J. Appl. Sci.* 8 (2008) 2967–2974²⁹
 30. E. Stussi, R. Stella, D. De Rossi, Chemoresistive conducting polymer-based odour sensors: influence of thickness changes on their sensing properties, *Sensors Actuators B* 43 (1997) 180–185³⁰
 31. B. Winther-Jensen, F. C. Krebs, High-conductivity large-area semi-transparent electrodes for polymer photovoltaics by silk screen printing and vapour phase deposition, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 90 (2006) 123–132.³¹
 32. B. Winther-Jensen, J. Chen, K. West, G. Wallace, Vapor phase polymerization of pyrrole and thiophene using iron(III) sulfonates as oxidizing agents, *Macromolecules* 37 (2004) 5930–5935³²
 33. B. Winther-Jensen, K. West, Vapor-phase polymerization of 3,4-ethylenedioxythiophene: a route to highly conducting polymer surface layers, *Macromolecules* 37 (2004) 4538–4543.³³
 34. M. A. Ali, H. Kim, K. Jeong, H. Soh, J. Lee, Effect of solvents on poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) thin films deposited on a (3-aminopropyl) trimethoxysilane (APS) monolayer by vapor phase polymerization, *Electron. Mater. Lett.* 6 (2010) 17–22³⁴
 35. Yu, Jiali & Xin, Binjie & Shen, Cuicui. (2016). Preparation and characterization of PSA/PEDOT conductive composite yarns. *Textile Research Journal*. 87. 10.1177/0040517516632475³⁵

-
36. Mendez, J. D., & Weder, C. (2010). Synthesis, electrical properties, and nanocomposites of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) nanorods. *Polymer Chemistry*, 1(8),³⁶
37. F. Jonas, W. Krafft and B. Muys, *Macromol. Symp.*, 1995, 100, 169. F. Jonas and J. T. Morrison, *Synth. Met.*, 1997, 85, 1–3, 1397. F. Jonas and K. Lerch, *Kunststoffe*, 1997, 87, 10, 1401³⁷
38. O. Hotta, S. Soga and N. Sonoda, JP 02129284 (Matsushita Electric Ind. Co.), Prior: 1988-11-08. S. Y. Yoon, C. H. Lee and H. S. Son, KR 2000 009403 (Orion Electric Co.), Prior: 1998-07-24. H. Tong and J. Hu, CN 1 171 617 A (Zhonghua Kinescope Co.), Prior: 1996-07-23³⁸
39. H. Andriessen, EP 1 231 251 A1 (Agfa-Gevaert), Prior: 2002-08-14. ; A. Saito, JP 2002 124391 A2 (Seiko Precision Inc.), Prior: 2000-08-08³⁹
40. J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burns and A. B. Holmes, *Nature*, 1990, 347, 6293, 539.⁴⁰
41. F. Zhang, M. Johansson, M. R. Andersson, J. C. Hummelen and O. Inganäs, *Adv. Mater.*, 2002, 14, 9, 662⁴¹
42. Mantione, D., del Agua, I., Sanchez-Sanchez, A., & Mecerreyes, D. (2017). Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) Derivatives: Innovative Conductive Polymers for Bioelectronics. *Polymers*, 9(12), 354.⁴²
43. S. Kim, C. A. Kim, Y. H. Choi, M. Y. Jung, *Polymer Bulletin*. (2009), 62, 23–32⁴³
44. Nina M. Sekerak , Kristin M. Hutchins , Binbin Luo , Jin Gu Kang , Paul V. Braun , Qian Chen , Jeffrey S. Moore Size control of cross-linked carboxy-functionalized polystyrene particles: Four orders of magnitude of dimensional versatility // *European Polymer Journal* 101 (2018) 202–210.⁴⁴
45. Gunzler, H., Gremlich, H.-U. (2002). *IR Spectroscopy. An introduction.* Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim.⁴⁵