

КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

ІМЕНІ ТАРАСА ШЕВЧЕНКА



Хімічний факультет

кафедра хімії високомолекулярних сполук

Кваліфікаційна робота

Сас Вікторії Ігорівни

«Нанокompозити типу «ядро-оболонка» полістирол/полі(N-ізопропілакриламід)-поліакриламід /полі(3,4-етилендіокситіофен)»

на здобуття освітнього ступеня «Бакалавр»

спеціальність 102 «Хімія»

спеціалізація «Хімія високомолекулярних сполук»

галузь знань 10 «Природничі науки»

Наукові керівники:

д.х.н., проф. Людмила ВРЕТІК

д.х.н., проф. Олександр ПУД

к.х.н., с.н.с. Юрій НОСКОВ

Допустити до захисту:

завідувач кафедри, д.х.н., професор

Ірина САВЧЕНКО

“ ____ ” _____ 2023 р.

Київ – 2023

АНОТАЦІЯ

Сас Вікторія Ігорівна

Нанокompозити типу «ядро-оболонка» полістирол/полі(N-ізопропілакриламід)-поліакриламід /полі(3,4-етилендіокситіофен)

Робота присвячена синтезу та дослідженню властивостей нанокompозитів на основі полістиролу, термочутливого кополімеру полі(N-ізопропілакриламід)-поліакриламід (ПНІПАМ-ПАА) та електропровідного полі(3,4-етилендіокситіофену) (ПЕДОТ). Робота містить ґрунтовний огляд наукової літератури, на основі якого підтверджено широкий спектр використання ПЕДОТу, систематизовано методи його синтезу та переведення у водорозчинний стан; обґрунтовується актуальність введення ПЕДОТ у нанокompозити.

Синтезовано серію нанокompозитів ПС@ПНІПАМ-ПАА/ПЕДОТ методом хімічної окиснювальної полімеризації в присутності додецилсульфату натрію, аніон якого виступав допантом для синтезованих макромолекул ПЕДОТу. Вміст даного полімеру в композитах після їх отримання встановлено методом УФ-видимої спектроскопії, він варіювався від ~3,4 до 12,6 мас. %.

Природа отриманих нанокompозитів підтверджена методом Фур'є-ІЧ спектроскопії, вивчена морфологія даних метеріалів методом трансмісійної електронної мікроскопії, визначена їх електропровідність, доведено термочутливість синтезованих нанокompозитів методом динамічного розсіювання світла.

Ключові слова: наночастинки типу «ядро-оболонка», полі(N-ізопропілакриламід-ко-поліакриламід), полі(3,4-етилендіокситіофен), термочутливі нанокompозити.

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

Summary

Viktoriia Sas

Core–shell nanocomposites of polystyrene/poly(N-isopropylacrylamide)-polyacrylamide/poly(3,4-ethylenedioxythiophene)

The work is devoted to the synthesis and investigation of the properties of nanocomposites based on polystyrene, thermosensitive copolymer poly(N-isopropylacrylamide)-polyacrylamide (PNIPAM-PAA) and conductive poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT). The work contains a thorough review of the scientific literature, on the basis of which a wide range of PEDOT uses, methods of its synthesis and dissolution in water were confirmed, which proves the relevance of introducing PEDOT into nanocomposites.

In particular, we synthesized a series of PS/PNIPAM-PAA/PEDOT nanocomposites by chemical oxidative polymerization in the presence of sodium dodecyl sulfate, the anion of which acted as a dopant for synthesized PEDOT macromolecules. The content of this polymer in the composites after their preparation was determined by UV-visible spectroscopy, it varied from ~3.4 to 12.6 wt. %.

The nature of the obtained nanocomposites was confirmed by the method of FTIR spectroscopy, the morphology of these materials was studied by the method of transmission electron microscopy and their electrical conductivity was established as well as thermo sensitivity.

Key words: core-shell nanoparticles, poly(N-isopropylacrylamide-polyacrylamide), poly(3,4-ethylenedioxythiophene), thermosensitive nanocomposites.

Supervisors: Dr. Chem. Sci., Prof., L. O. Vretik, PhD Yu. V. Noskov, Dr. Chem. Sci., Prof., A. A. Pud

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ.....	5
РОЗДІЛ I. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ.....	7
1.1 Полі(3,4-етилендіокситіофен) (ПЕДОТ) – загальні відомості.....	7
1.2 ПЕДОТ – методи синтезу	7
1.3 Методи створення розчинних форм ПЕДОТу	15
1.3.1 Комплекс полі(3,4-етилендіокситіофен):полі(стиролсульфонат).....	15
1.3.2 Функціональні похідні ЕДОТ	18
1.4 Напрямки використання ПЕДОТ та композитів на його основі.....	22
РОЗДІЛ II. МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ	24
2.1 Вихідні речовини та матеріали	24
2.1.1 Вихідні речовини та лабораторне обладнання.....	24
2.1.2 Методика синтезу композиту ПС@ПНІПАМ-ПАА/ПЕДОТ	25
2.2 Методи дослідження та обладнання, що використовувались	27
2.2.1 Методика проведення діалізу	27
2.2.2 рН-метрія	27
2.2.3 Спектроскопічні методи	27
2.2.4 Висушування зразка	28
2.2.5 Визначення питомої електропровідності	28
2.2.6 Трансмісійна електронна мікроскопія	29
2.2.7 Динамічне розсіювання світла	29
Розділ III. ОБГОВОРЕННЯ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДАНИХ	30
ВИСНОВКИ.....	46
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	47
ДОДАТКИ	54

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

Скорочена назва	Повна назва
АПС	Пероксодисульфат амонію
ДБСК	Додецилбензолсульфонова кислота
ДРС	Динамічне розсіювання світла
ЕДОТ	3,4-етилендіокситіофен
ПАР	Поверхнево-активна речовина
ПЕДОТ	Полі(3,4-етилендіокситіофен)
ПЕДОТ-С	Полі(3,4-етилендіокситіофен) - сульфонат
ПЕДОТ:ПСС	Полі(3,4-етилендіокситіофен): полі(стиролсульфонат)
ПС	Полістирол
ПСС	Полістирол-сульфонат
ПНІПАМ	Полі(N-ізопропілакриламід)
ТЕМ	Трансмійна електронна мікроскопія
SDS	Додецилсульфат натрію

ВСТУП

В сучасному світі полімерні матеріали займають провідне місце майже у всіх сферах людського життя. Розвиток промисловості, медицини спонукає науковців до вивчення і створення нових полімерних речовин, комбінування їх для отримання матеріалів з унікальним набором властивостей. XXI століття – це століття нанотехнологій. Саме тому великий інтерес вчених привертають електропровідні полімери та нанокомпозити на їх основі, які володіють унікальним комплексом властивостей, що робить дані матеріали придатними для застосування у безлічі різноманітних напрямків як промисловості, так і медицини.

Завдяки таким властивостям як висока прозорість у видимому діапазоні та чудова термічна стабільність [2], висока стабільність в окисненому стані та сумісність з водними електролітами [4] тощо полі(3,4-етилендіоксітіофен) (ПЕДОТ) на сьогодні є одним з найбільш перспективних електропровідних полімерів. Комбінуючи його з термочутливим полі(N-ізопропілакриламідом) можна отримати термочутливі композити із здатністю змінювати свою густину під впливом температури, які в подальшому можуть застосовуватись у медичних цілях, наприклад для доставки лікарських засобів.

Метою даної роботи були синтез та дослідження колоїдально стабільних нанокомпозитів типу «ядро-оболонка», що складаються з полістирольного (ПС) «ядра», термочутливої «оболонки» полі(N-ізопропілакриламід)-поліакриламід (ПНІПАМ-ПАА), та включеного в оболонку ПНІПАМ-ПАА електропровідного полі(3,4-етилендіоксітіофену) (ПЕДОТ).

РОЗДІЛ I. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ

1.1 Полі(3,4-етилендіокситіофен) (ПЕДОТ) – загальні відомості

Полі(3,4-етилендіокситіофен) (англ. - PEDOT), що складається з 3,4-дизаміщених тіофенових кілець, є одним із типових провідних полімерів, раніше розроблених компанією Bayer AG у 1980-х роках [1].

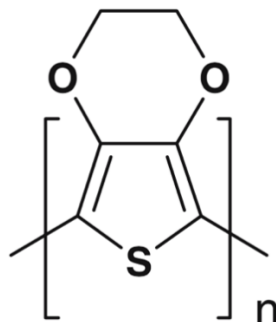


Рис. 1.1 Полі(3,4-етилендіокситіофен).

Останніми роками ПЕДОТ отримав значний науковий і комерційний інтерес завдяки ряду переваг, таких як висока прозорість у видимому діапазоні та чудова термічна стабільність [2].

Попри його нерозчинність, вчених зацікавили також його висока провідність (приблизно $300 \text{ См} \times \text{см}^{-1}$), прозорість окисненої тонкої плівки та відмінна стабільність в окисненому стані [3].

Полі(3,4-етилендіокситіофен) є унікальним прикладом політіофену, який поєднує в собі високу стабільність в окисненому стані та сумісність з водними електролітами [4].

1.2 ПЕДОТ – методи синтезу

Зазвичай ПЕДОТ одержують хімічною чи електрохімічною окислювальною полімеризацією ЕДОТу. Електрохімічна полімеризація є оптимальною для отримання тонких плівок ПЕДОТу, однак цей метод не забезпечує високий вихід продукту. З іншого боку, для синтезу ПЕДОТ шляхом хімічної окислювальної полімеризації використовуються хімічні окиснючі агенти, які забезпечують великий вихід даного полімеру [5,6,7].

Загалом, в окислювальній полімеризації можна використовувати різні види окиснювачів залежно від умов реакції. Так, Корраді та Армс (англ. - Corradi R., Armes S. P.) [8], як окиснювачі використовували FeCl_3 , $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ і $(\text{NH}_4)\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$. Електропровідність ПЕДОТ змінювалася від $6,80 \times 10^{-4}$ до $5,30 \text{ См} \times \text{см}^{-1}$ залежно від типу окиснювача, температури реакції та часу реакції (див. табл. 1.1, рис. 1.2., рис. 1.3., табл. 1.2, табл. 1.3).

Табл. 1.1 Вплив температури на вихід і провідність ПЕДОТ з використанням окиснювача FeCl_3 у 20 мл води*.

Зразок	Температура ($^{\circ}\text{C}$)	Вихід ПЕДОТу (g)	Електропровідність ($\Omega^{-1} \text{ см}^{-1}$)
RC 8	25	0.028	4.3
RC 13	50	0.081	1.8
RC 17	75	0.118	0.3
RC 14	95	0.233	5×10^{-3}

*Початкова маса мономеру в кожному випадку становила 0,20 г; включення аніону допantu призводить до виходу, що перевищує вихідну масу мономеру. Молярне співвідношення окиснювач:мономер становило 2,33:1.

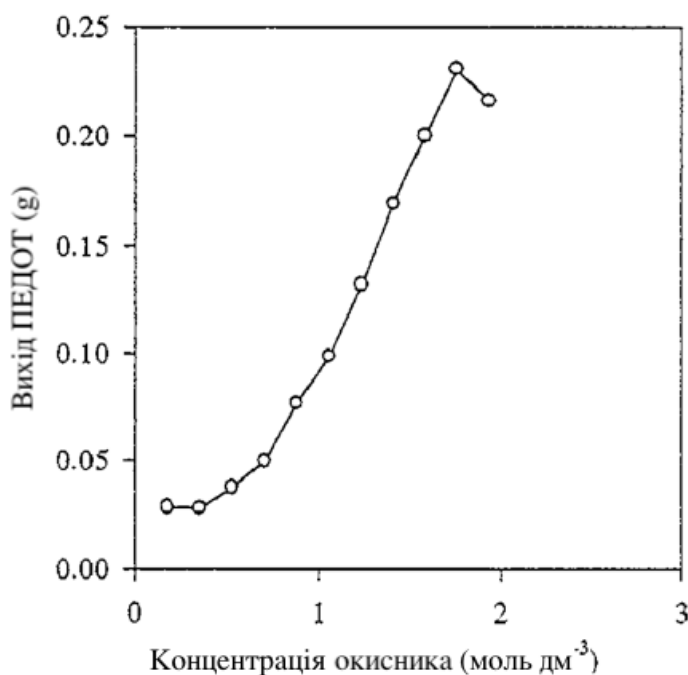


Рис. 1.2. Вплив концентрації окисника на вихід ПЕДОТ. Окиснювач FeCl_3 у воді при 25°C протягом 24 годин; 0,20 г мономеру ЕДОТ.

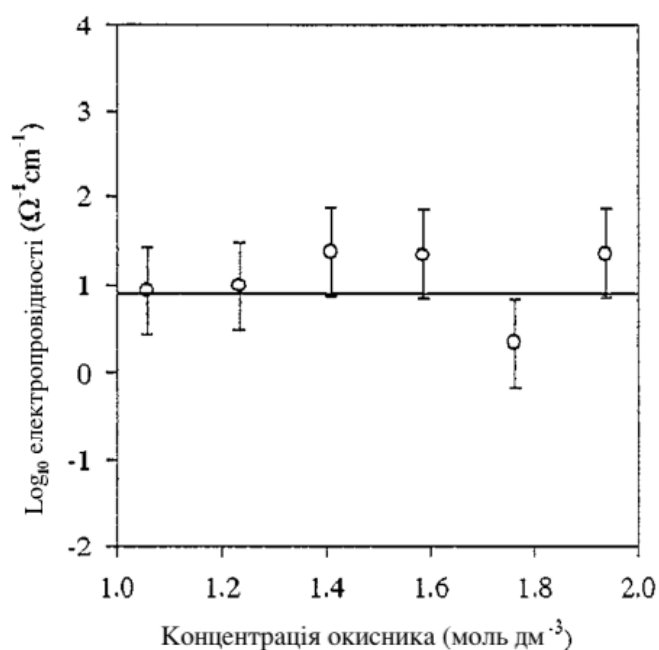


Рис. 1.3. Вплив концентрації окисника на електропровідність ПЕДОТ. Окиснювач FeCl₃ у воді при 25 °С протягом 24 годин; 0,20 г ЕДОТ.

Табл. 1.2. Вплив умов полімеризації на електропровідність та залишковий вміст ПЕДОТ, синтезованого з використанням Ce(SO₄)₂.*

Зразок	Умови	Електропровідність (Ω ⁻¹ см ⁻¹)	*Залишки (Wt. %)
RC 70	24 год, 25 °С	0.5	20
RC 73	6 год, 25 °С	0.2	6
RC 74	6 год, 0 °С	0.3	4
RC 75	24 год, 25 °С, H ₂ SO ₄	9 x 10 ⁻³	45
RC 77	6 год, 25 °С H ₂ SO ₄	5.3	25
RC 78	6 год, 0 °С, H ₂ SO ₄	1.7	25

*Отримано за допомогою термогравіметричного аналізу при 900 °С на повітрі. Залишки через неідентифіковані сполуки церію.

Табл. 1.3. Вплив умов полімеризації на електропровідність та залишковий вміст ПЕДОТ, синтезованого з використанням $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$.**

Зразок	Умови	Електропровідність ($\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$)	*Залишки (Wt. %)
RC 76	24 год, 25 °C	1.1×10^{-2}	1.4
RC 79	6 год, 25 °C	7.5×10^{-2}	0.2
RC 80	6 год, 0 °C	2.3×10^{-2}	1.2
RC 88	24 год, 25 °C, *NaTSA.	3.4×10^{-3}	2.5
RC 89	24 год, 25 °C, 3 x надлишок окиснювача	6.8×10^{-4}	2.1

**пара*-толуолсульфонат натрію

** Отримано з термогравіметричного аналізу

Найбільш цікавими для сучасних досліджень є методи синтезу ПЕДОТ у формі наночастинок. Незважаючи на велику кількість опублікованої літератури про синтез провідних полімерних наночастинок, звітів про виготовлення наночастинок ПЕДОТ було доволі мало через відносно низьку розчинність мономеру 3,4-етилендіокситіофену (ЕДОТ) у водному середовищі. Повідомлялося [9,10,11,12,13] про кілька синтетичних методів із застосуванням затравкової полімеризації, емульсійної полімеризації та дисперсійної полімеризації.

У 1999 році Армс (*англ.* – Armes) та його співробітники [9,10] повідомили про виготовлення латексу полістиролу, покритого ПЕДОТ, за допомогою затравкової полімеризації. Полівінілпіролідон-стабілізований латекс полістиролу (ПС) діаметром 1,8 мкм використовувався як затравка ядра, оскільки частинки ПС можна було легко приготувати з вузьким розподілом частинок за розміром. Полімеризацію у водному середовищі проводили з використанням трис(*п*-толуолсульфонату заліза) при 85°C.

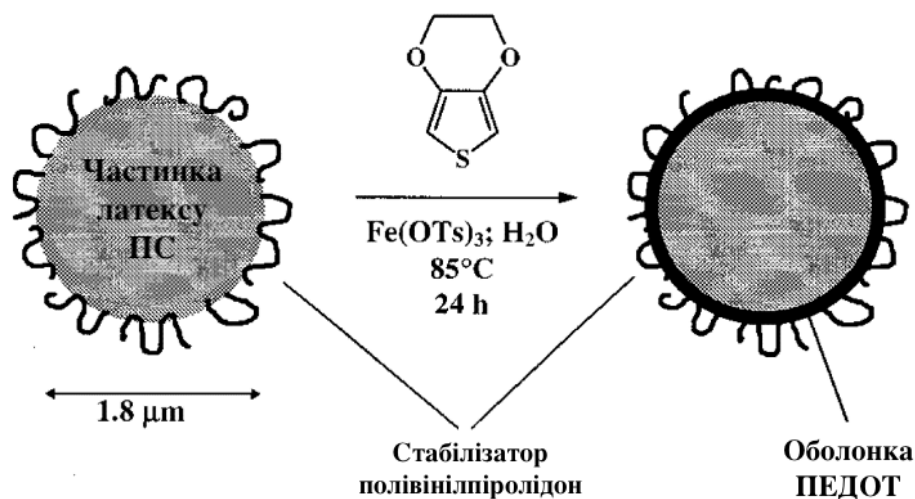


Схема 1.1. Схематичне зображення синтезу латексу ПС з покриттям ПЕДОТ, стабілізованого полівінілпіролідом.

Дисперсійна полімеризація була застосована для виготовлення частинок полістиролу з оболонкою ПЕДОТ. Як матеріал ядра використовували наночастинки ПС розміром 100 нм [11]. З метою покращення стабільності частинок ПС, як поверхнево-активну речовину (ПАР) використовували додецилбензолсульфонову кислоту (ДБСК). Вважається, що гідрофобні алкільні ланцюги ПАР розташовані до поверхні частинок ПС, а група сульфанової кислоти – до водної фази. Мономер ЕДОТ був адсорбований на поверхні наносфери ПС, і полімеризація була ініційована додаванням окиснювача – амоній пероксодисульфату (АПС).

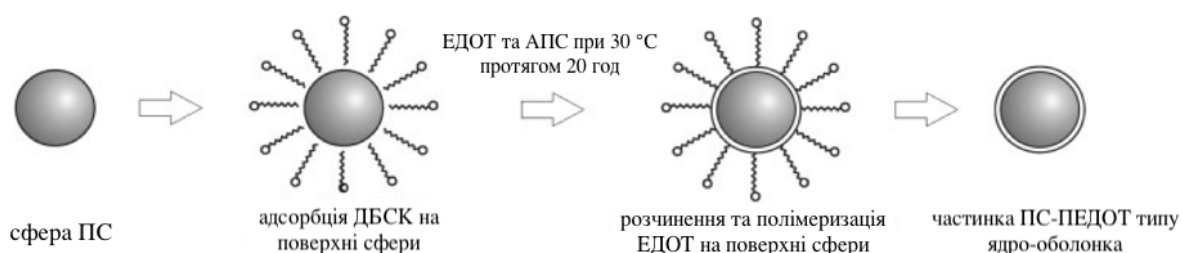


Рис. 1.4. Схема отримання полістирольних сфер з покриттям ПЕДОТ.

Структура ядро-оболонка ПС-ПЕДОТ була чітко візуалізована за допомогою трансмісійного електронного мікроскопу. Легована оболонка

ПЕДОТ мала вищу густину електронів, ніж ядро ПС, а товщина оболонки ПЕДОТ становила приблизно 8 нм.

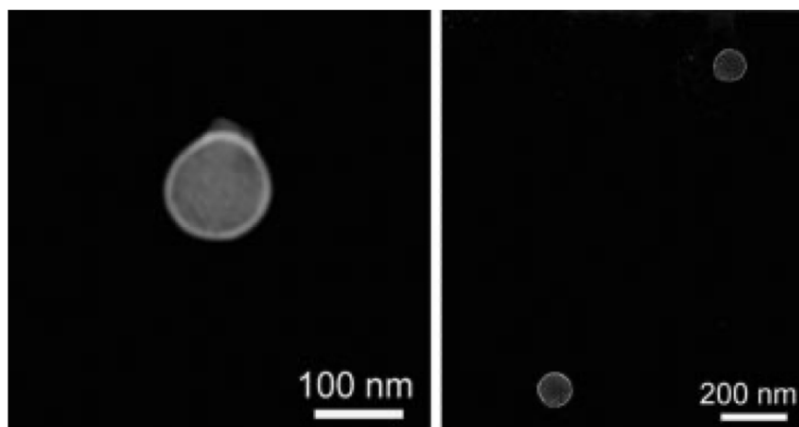


Рис. 1.5. Трансмiсійна електронна мiкрофотографiя частинок ПС, покритих ПЕДОТ.

Чой (англ. - Choi J. W.) та iншi [12] вивчали приготування наночастинок ПЕДОТ за допомогою ПАР для емульсiйної полiмеризацiї. ДБСК використовується як ПАР для утворення мiцел. Як окиснювачi використовували FeCl_3 та АПС. Отриманi наночастинок ПЕДОТ були сферичними, iх дiаметр змiнювався вiд 35 до 120 нм, а електропровiднiсть – вiд 1 до $50 \text{ См} \times \text{см}^{-1}$.

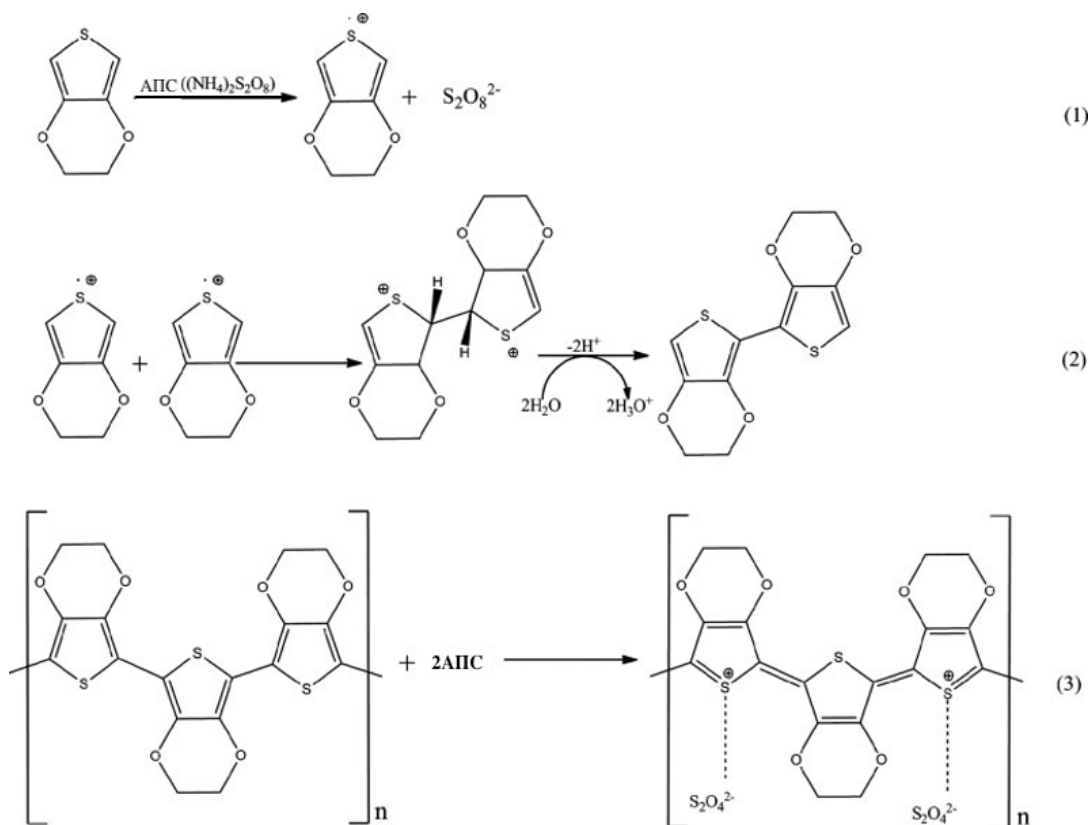


Схема 1.2. Механізм полімеризації ЕДОТ: (1) ЕДОТ як мономер окислюється АПС до катіонного радикалу; (2) катіон-радикали ЕДОТ утворюють димери, які згодом депротонуються; і (3) полімер ПЕДОТ легований, а сульфат-іон діє як проти іон [1].

Хуадзін (*англ.* – Huaqing) та інші [13] приготували наночастинки ПЕДОТ методом оберненої (*англ.* - reversed) емульсійної полімеризації. Біс(2-етилгексил)сульфосукцинат натрію, змішаний з FeCl_3 , використовувався для створення активного центру окисника на межі поділу оберненої міцели. Отримані наночастинки ПЕДОТ мали розміри частинок від 30 до 100 нм і електропровідність від 16,7 до 33,7 $\text{См}\times\text{см}^{-1}$. Також встановлено, що розмір частинок ПЕДОТ залежить від інших параметрів синтезу: температури реакції, часу реакції та концентрації окиснювача. Отриманий розмір частинок ПЕДОТ безпосередньо впливає на електропровідність.

Табл. 1.4. Значення електропровідності різних за діаметром наночастинок ПЕДОТ при однаковій концентрації допанту.

Радіус частинки (нм)	Початкова провідність (См/см)	Провідність після подальшого окиснення(См/см)	Провідність після відновлення(См/см)
30–40	33.7	156.3	0.05
50–60	28.3	96.2	0.03
80–100	16.7	54.6	0.02

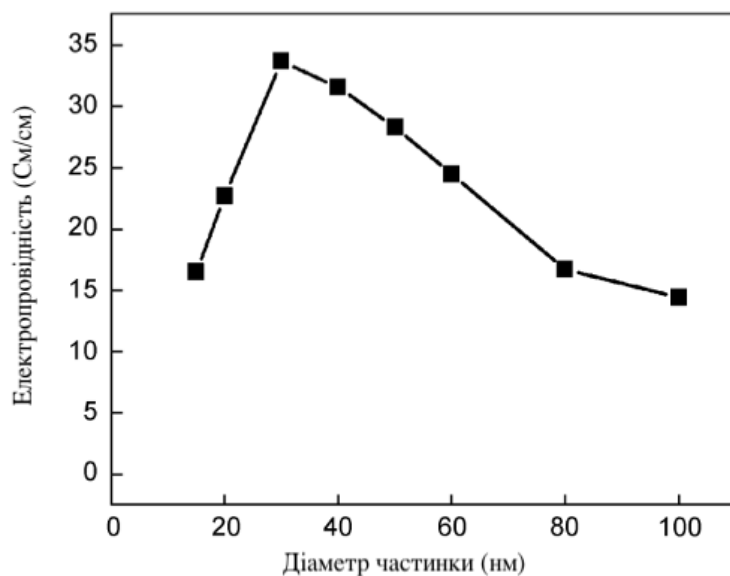


Рис. 1.7. Зв'язок між електропровідністю та розміром наночастинок ПЕДОТ.

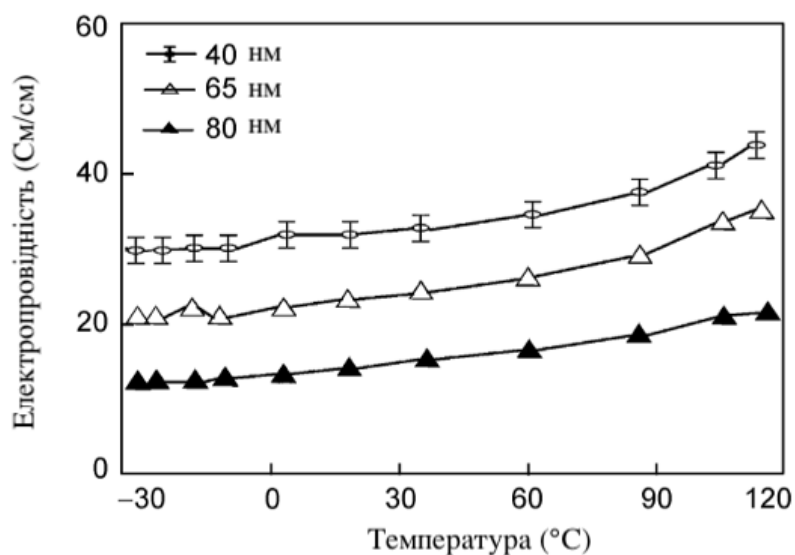


Рис. 1.8. Криві залежності електропровідність-температура для частинок ПЕДОТ різного розміру.

1.3 Методи створення розчинних форм ПЕДОТу

На сьогодні ПЕДОТ є одним з найпопулярніших провідних полімерів, які використовуються в біомедичних цілях. Як уже зазначалось раніше, попри велику кількість важливих властивостей ПЕДОТ, значним недоліком залишається його нерозчинність у воді та більшості органічних розчинників. Для того, щоб перевести ПЕДОТ у водорозчинну форму, створюються композити з іншими полімерами та синтезуються його похідні.

1.3.1 Комплекс полі(3,4-етилендіокситіофен):полі(стиролсульфонат)

На даний момент найбільш успішним варіантом водорозчинної форми ПЕДОТ є його комплекс з полістиролсульфонатом (ПСС). Незважаючи на те, що ПЕДОТ:ПСС не є істинно водорозчинним полімером, він привернув велику увагу наукових спільнот головним чином завдяки перспективним властивостям.

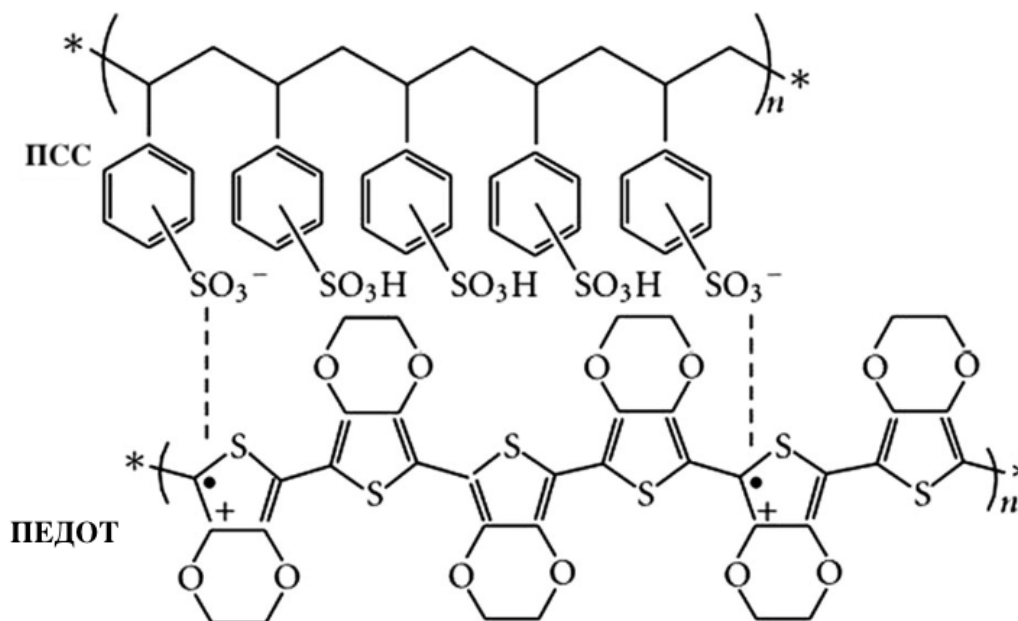


Рис. 1.9. Хімічна структура ПЕДОТ:ПСС [16]

Водно-диспергований комплекс ПЕДОТ:ПСС, відомий як Baytron™, утворює стабільну, просту в обробці темно-синю водну дисперсію з низкою корисних властивостей, включаючи оптичну прозорість, здатність до

плівкоутворення, змішуванисть, регульовану провідність, низьку шорсткість поверхні, розтяжність та інші фізико-хімічні властивості.

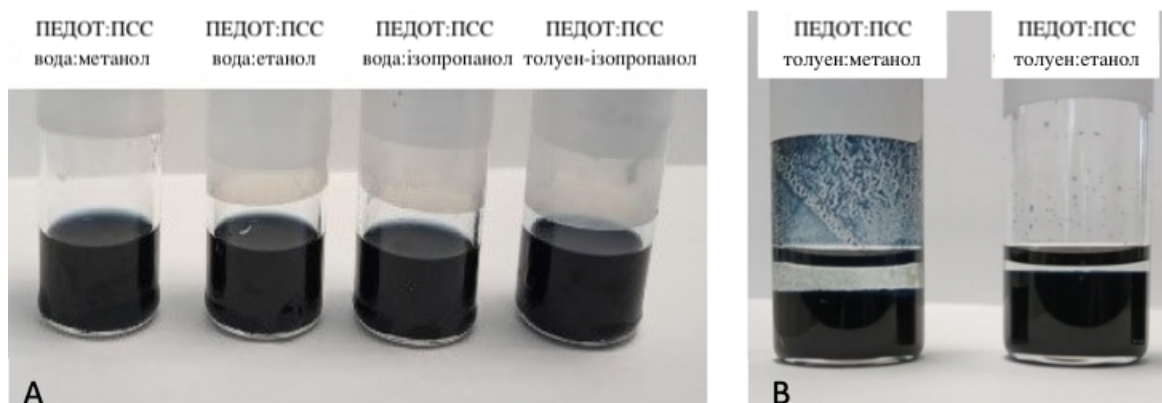


Рис. 1.10. ПЕДОТ:ПСС у воді або толуені, змішаний з різними спиртами: метанолом, етанолом та ізопропанолом ((А) – стійкі суміші, (В) – нестійкі суміші) [21]

У водно-диспергованих комплексах ПЕДОТ:ПСС ПЕДОТ є речовиною, що несе позитивні заряди, тоді як ПСС є полімерною поверхнево-активною речовиною, заряд-компенсуючим протиполіаніоном і допантом, який врівноважує заряд, його роль полягає в диспергуванні та стабілізації ПЕДОТ та утворенні придатної для обробки водної дисперсії негативно заряджених набряклих колоїдних частинок, що складається як з надлишку ПСС, так і з ПЕДОТ.

ПЕДОТ:ПСС зазвичай синтезують двома методами (схема 1.3). Метод 1 є найпоширенішим шляхом синтезу, до нього належить синтез комерційно доступної водної дисперсії ПЕДОТ:ПСС. Його проводять наступним чином: зазвичай ЕДОТ додають до водного розчину полістиролсульфонової кислоти, суміш енергійно перемішують на водяній бані при кімнатній температурі в атмосфері азоту, при цьому утворюється емульсія. Після додавання окиснювачів $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ і FeCl_3 полімеризація розпочинається одразу з утворенням комплексу. Комплекс перемішують та знесолюють. Потім розбавляють двічі дистильованою водою і змішують з сильноосновною

аніонообмінною смолою. Далі смолу відфільтровують, а фільтрат обробляють сильнокислою катіонообмінною смолою таким же чином. Розведений фільтрат концентрують при зниженому тиску в роторному випарнику до отримання суспензії з певним вмістом твердої речовини. Однорідну дисперсійну водну суміш ПЕДОТ:ПСС з різним рН, в'язкістю та електропровідністю було отримано при високошвидкісному зсуві в гомогенізаторі [14,22,23,24]. Синтез згідно методу 2 полягає в наступному: по-перше, нерозчинні порошки ПЕДОТ з надзвичайно високою провідністю були синтезовані окиснювальною полімеризацією ЕДОТ з FeCl_3 у киплячому CH_3CN . Потім полістиролсульфонову кислоту використовували для диспергування порошків ПЕДОТ. В кінці була отримана відносно стабільна дисперсія ПЕДОТ:ПСС [15].

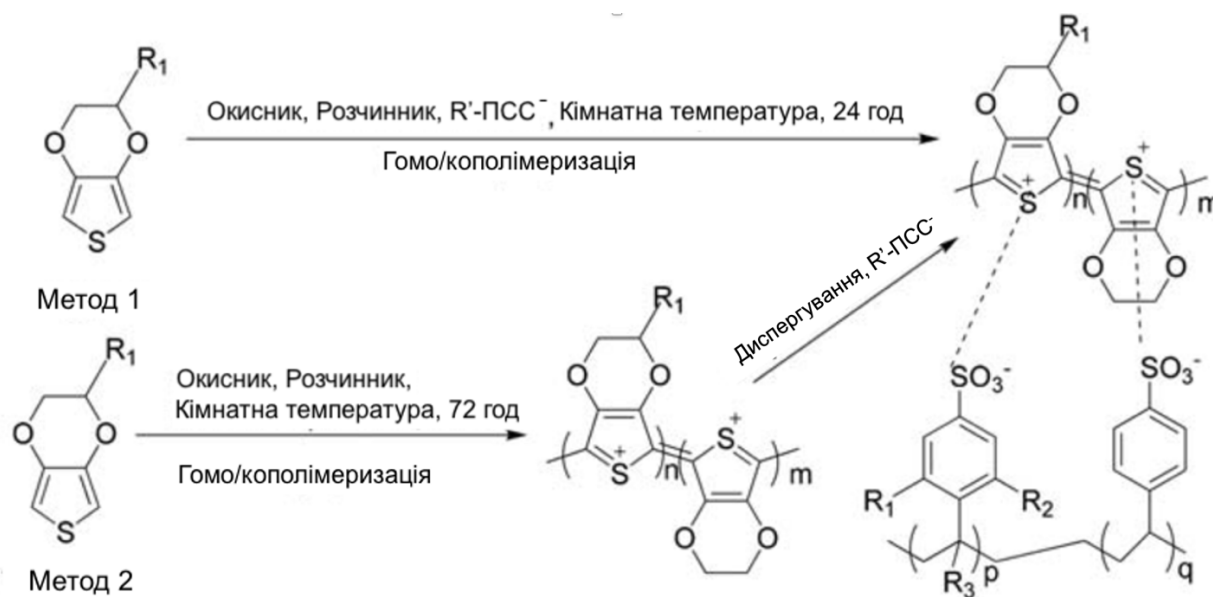


Схема 1.3. Методи синтезу водорозчинного комплексу ПЕДОТ:ПСС [15].

Розчинні комплекси ПЕДОТ:ПСС можуть бути отримані в воді, N,N -диметилформаміді, N -метил-2-піролідоні та диметилсульфоксиді, іонних рідинах, розчині, що містить поверхнево-активну речовину [14, 24].

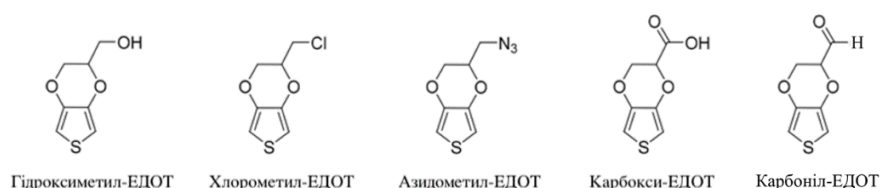
Плівка ПЕДОТ:ПСС є гладкою та має шорсткість поверхні, як правило, менше 5 нм (залежно від техніки осадження). У видимому діапазоні світла тонка плівка ПЕДОТ:ПСС майже прозора. Наприклад, шар товщиною 100 нм

може мати коефіцієнт пропускання (T) вище 90 % при довжині хвилі 550 нм. ПЕДОТ:ПСС демонструє широкий діапазон електропровідності від 10^{-2} до 10^3 См \times см $^{-1}$, що залежить від умов синтезу, технологічних добавок або обробки отриманого матеріалу. Плівки ПЕДОТ:ПСС мають роботу виходу 5,0–5,2 еВ. Високі електропровідність і робота виходу часто можуть викликати спонтанну передачу заряду зі швидкою кінетикою, таким чином забезпечуючи ПЕДОТ:ПСС каталітичні властивості. ПЕДОТ:ПСС має гарну фото- та електричну стабільність на повітрі. Завдяки вищезазначеним властивостям ПЕДОТ:ПСС або ПЕДОТ без допування ПСС знайшли широке застосування в сферах перетворення та зберігання енергії [16].

ПЕДОТ:ПСС на сьогоднішній день є найуспішнішим водорозчинним електропровідним полімером. Його виробляють у великих масштабах і продають для академічного та промислового застосування. Даний матеріал є досить перспективним для створення антистатичних і електропровідних покриттів, електрохромних пристроїв, фотоелектричних комірок, електролюмінесцентних екранів, термоелектричних і електрохімічних систем. Також на основі ПЕДОТ:ПСС можуть бути виготовлені різноманітні гнучкі та/або розтяжні провідні пристрої, такі як електронна шкіра, приводи, штучні м'язи, сенсорні екрани, діоди, транзистори, датчики, батареї, суперконденсатори тощо [17,18,19,20].

1.3.2 Функціональні похідні ЕДОТ

За останні кілька років було синтезовано ряд функціональних похідних мономерів ЕДОТ, включаючи гідроксиметильну [25], хлорметильну [26], азидометильну [27], карбоксильну [28] та альдегідну функціональні групи [29, 30].



Серед різних мономерів ЕДОТ, які були синтезовані, є деякі похідні катіонного типу, що містять аміногрупи [41], імідазолій [42, 43] або піридиній [44] (рис.1.13).

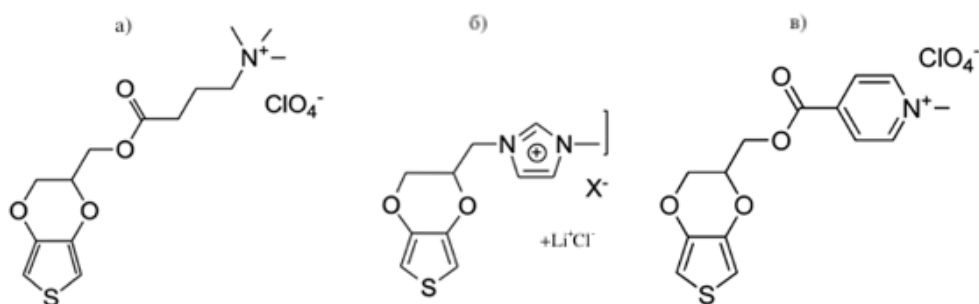


Рис. 1.13. Приклади функціоналізації ЕДОТ: а) аміно-функціоналізований ЕДОТ; б) імідазолій-функціоналізований ЕДОТ; в) піридиній-функціоналізований ЕДОТ

Мінудрі (*англ.* – Minudri) та інші [46] синтезували катіонну похідну ПЕДОТ – ПЕДОТ-Н (полі(2-((2,3-дигідротієно[3,4-*b*][1,4])діоксин-2-іл)метокси)-*N,N,N*-триметилетан-1-аміній йодид), яка є розчинною у воді, електропровідною та може знайти застосування в біоелектроніці [45]. Крім того, були досліджені її електрохімічні властивості, а також біосумісність. Даний матеріал може бути використаний для створення тонких плівок [30], отриманих шляхом пошарового нанесення, а також з нього легко приготувати електропровідні гідрогелі.

Гомополімер ПЕДОТ-Н синтезували за схемою ба. Крім того, за схемою бб були синтезовані статистичні кополімери різного складу, названі ПЕДОТ-ко-ПЕДОТ-Н. Було синтезовано два кополімери, що містять 50 моль% і 75 моль% комерційного комономеру ЕДОТ, та, відповідно, 50 моль% і 25 моль% 2-((2,3-дигідротієно[3,4-*b*][1,4])діоксин-2-іл)метокси)-*N,N,N*-триметилетан-1-аміній йодид (ЕДОТ-ТМЕАЙ).

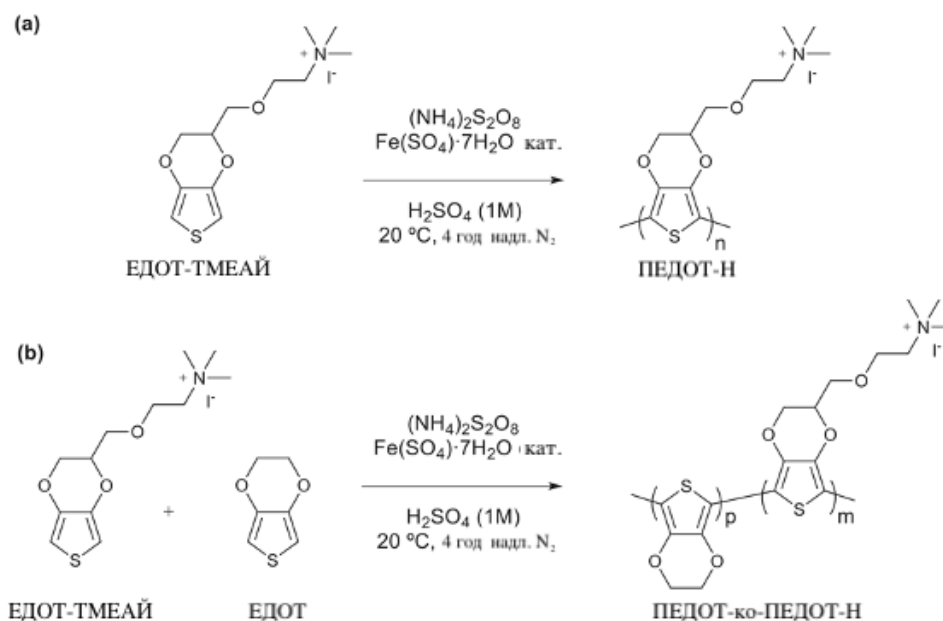


Схема 1.6. Синтез а) гомополімеру ПЕДОТ-Н та б) кополімеру ПЕДОТ-ко-ПЕДОТ-Н [46].

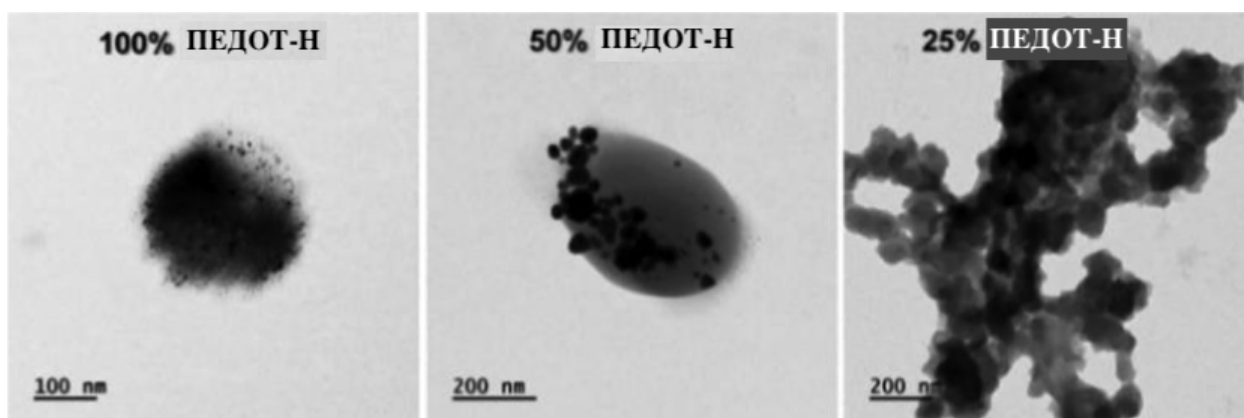


Рис. 1.14. Трансмiсійні електронні мікрофотографії гомополімеру ПЕДОТ-Н, 50% ПЕДОТ-Н та 100% ПЕДОТ-Н [46].

Матеріали на основі ПЕДОТ-Н демонструють типові характеристики ПЕДОТ, такі як поглинання ультрафіолетового випромінювання та наявність біполярної смуги, електропровідність, електрохімічна поведінка і можливість формування плівкових структур. Гомополімер ПЕДОТ-Н демонструє вищу розчинність у воді та кращу якість плівок. Матеріали ПЕДОТ-Н демонструють хорошу біосумісність по відношенню до клітин НЕК-293 (*англ.* – human embryonic kidney cells). Провідні полімерні гідрогелі,

що поєднують як електронну, так і йонну провідність, мають значний потенціал застосування в енергетиці та біоелектроніці. Тому Мінудрі (*англ.* – Minudri) та інші спробували інтегрувати ПЕДОТ-Н в гідрогелеві матеріали. Для цього різні кількості гомополімеру ПЕДОТ-Н розчиняли у воді в присутності поліетиленгліколь діакрилату та фотоініціатора. За допомогою швидкої УФ-фотополімеризації було приготовано гідрогелі з різними кількостями ПЕДОТ-Н (див рис. 1.15). Це досить простий експеримент, який демонструє можливість формування провідних гідрогелів на основі даного матеріалу. Такі гідрогелі можуть знайти застосування, наприклад, в тканинній інженерії [46].

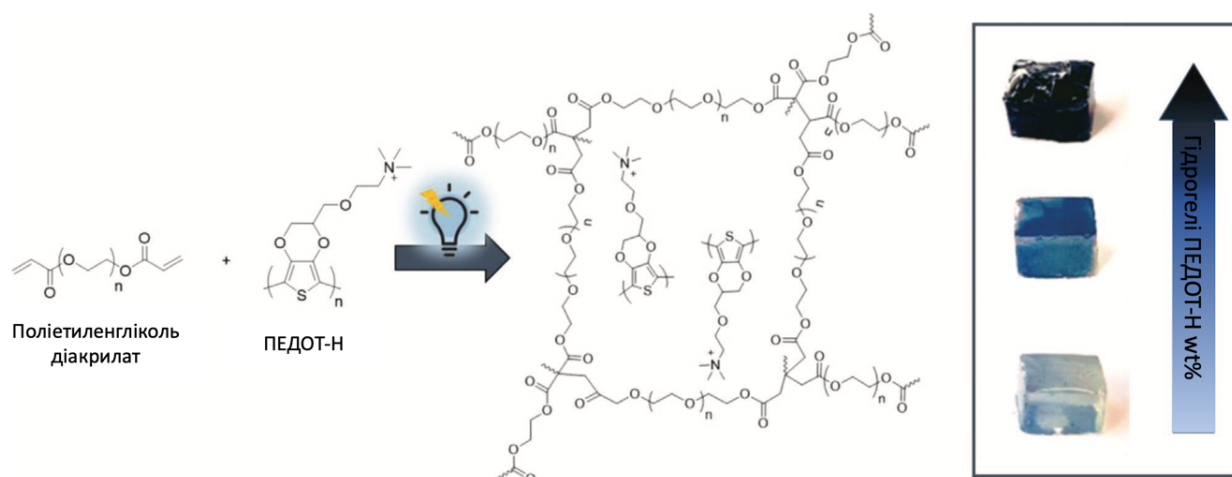


Рис. 1.15. Гідрогелі з різним вмістом частинок ПЕДОТ-Н [46].

1.4 Напрямки використання ПЕДОТ та композитів на його основі.

На сьогодні ПЕДОТ є одним з найбільш перспективних провідних полімерів. Він поєднує в собі безліч цікавих та корисних властивостей, що робить його унікальним представником похідних політіофену. Завдяки цьому ПЕДОТ та матеріали на його основі мають великий потенціал для практичного використання.

ПЕДОТ та його похідні знайшли своє застосування у виробництві акумуляторів [47], суперконденсаторів [48], паливних елементів [49], оптоелектронних приладів [50], фотодіодів [51], сонячних елементів [52], органічних світлодіодів [53], електрохромних пристроїв [54],

фототранзисторів [55], термоелектричних приладів (ТЕ прилади) [56], датчиків [57], біосенсорів [58], у тканинній інженерії [59], доставці ліків [60], нейронному записі [61] тощо.

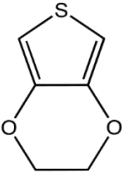
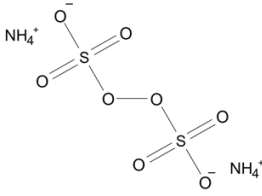
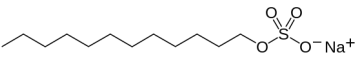
РОЗДІЛ II. МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ

2.1 Вихідні речовини та матеріали

2.1.1 Вихідні речовини та лабораторне обладнання

Для проведення експериментальної частини роботи були використані наступні речовини: 3,4-етилендіокситіофен (ЕДОТ) (*Acros*), додецилсульфат натрію (SDS) (*AppliChem*), пероксодисульфат амонію (АПС) (*Uoslab*), сульфат заліза (III) ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) (*Україна*). Вихідна дисперсія полістирол@полі(N-ізопропілакриламід)-поліакриламід (ПС@ПНІПАМ-ПАА) була синтезована раніше Колюшко О. В [випускна кваліфікаційна робота бакалавра, 2022 р.]. Структура та назва використаних речовин наведена у табл. 2.1.1.

Таблиця 2.1.1 Вихідні сполуки для синтезу композиту ПС@ПНІПАМ-ПАА/ПЕДОТ

Реагент		Структура	Молекулярна маса, г/моль	Виробник
Мономер	ЕДОТ		142,17	Acros
Окисники	АПС		288	Uoslab
	Сульфат заліза (III)	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	562.02	Україна
Сурфактант	SDS		288.38	AppliChem

Для роботи використовували термостатовану комірку об'ємом 50 мл, рН-метр Greisinger GMH 3530 та скляний електрод Hamilton Slimtrod, спряжений з комп'ютером.

2.1.2 Методика синтезу композиту ПС@ПНІПАМ-ПАА/ПЕДОТ

До дисперсії ПС@ПНІПАМ-ПАА додали 3,4-етилендіокситіофен (ЕДОТ) та додецилсульфат натрію (SDS) у мольному співвідношенні 1:1. Отриману суміш перемішували протягом 1 год. Далі температуру даного р-ну довели до 25 °С та підтримували її за допомогою термостату. Для ініціації полімеризації в 1 мл води розчинили окисник АПС у мольному співвідношенні з ЕДОТ 1:1, в який додали невелику домішку $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ як каталізатора для пришвидшення початку процесу полімеризації (АПС та $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ у мольному співвідношенні 10:1). Дисперсію ПС@ПНІПАМ-ПАА з мономером і сурфактантом помістили у реакційну комірку та додали до неї р-н окисника (при температурі 25 °С). Синтез проводили протягом ~1 доби з постійним перемішуванням на магнітній мішалці (швидкість обертання – 500 rpm). Після синтезу композит очищували діалізом відносно 1 л води в целофановій трубці. Також від реакційного середовища відбирали 0,5 мл реакційної суміші в 1 мм кварцеву кювету і з певною періодичністю знімали її UV-Vis спектри на спектрометрі *Shimadzu* в термостатичних умовах при 25 °С з певним інтервалом. Детальні умови синтезу композитів ПЕДОТу наведено в табл.2.1.2.

Таблиця 2.1.2. Умови синтезу зразків композитів та їх маса.

№	Композит, шифр зразка	Вміст сухого залишку ПС@ПНІПАМ-ПАА, мас.%	[ЕДОТ]/[ПС@ПНІПАМ-ПАА], %	Умови синтезу, що залишались незмінними
1	PT39	3,30	5/95	[ЕДОТ]/[АПС]=1/1 (моль),
2	PT40	3,15	7,5/92,5	$[\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]/[\text{АПС}] = 0,1/1$ (моль),
3	PT41	3,17	10/90	[ЕДОТ]/[SDS] =1/1(моль),
4	PT42	3,35	12,5/87,5	$t_{\text{syn}} = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

5	PT43	1,76	12,5/87,5	
---	------	------	-----------	--

2.2 Методи дослідження та обладнання, що використовувались

2.2.1 Методика проведення діалізу

Діаліз – це метод очищення колоїдних та високомолекулярних розчинів від різних домішок, таких як залишки мономерів, електролітів, емульгаторів, ініціаторів тощо за допомогою води чи іншого розчинника з використанням напівпроникної мембрани. Метод заснований на процесах дифузії. Для проведення діалізу, розчин, який потрібно очистити, поміщують у мішечок з напівпроникної мембраною, пори якої проникні для йонів і молекул домішок і непроникні для частинок дисперсної фази. Далі мішечок занурюють у посудину з іншим розчином. Молекули, які можуть пройти через мембрану, рухаються всередину мішечка або з нього в напрямку зменшення концентрації. Частинки дисперсної фази, розмір яких перевищує розмір пір мембрани, утримуються всередині діалізного мішечка.

Ми використовували діаліз для очищення дисперсії ПС@ПНІПАМ-ПАА/ПЕДОТ. Для цього використовували діалізний мішечок Dialysis tubing cellulose membrane (*Sigma*) з MWCO = 3.500 Да. У нього було поміщено необхідну кількість розчину зразку. Мішечок був заціплений з обох боків затискачами, закріплено на штативі та занурено у стакан з 1 л дистильованої води. Діаліз проводився при постійному перемішуванні дистилляту. Контроль чистоти діалізату перевіряли за допомогою UV-Vis спектроскопії.

2.2.2 рН-метрія

Процес полімеризації контролювали за допомогою рН-метрії з використанням рН-метра Greisinger GMH 3530 та скляного електроду Hamilton Slimtrod, спряженого з комп'ютером.

2.2.3 Спектроскопічні методи

Під час полімеризації композиту ПС@ПНІПАМ-ПАА/ПЕДОТ зміни електронних спектрів реакційного середовища реєстрували при 25 °С в області $\lambda=200-1100$ нм, використовуючи *Shimadzu UV-3600i plus*

спектрофотометр та кварцову кювету з $l=0,1$ см.

Фур'є-інфрачервона спектроскопія композитів ПС@ПНІПАМ-ПАА/ПЕДОТ була проведена в таблетках з KBr на Фур'є-ІЧ спектрофотометрі *Bruker Vertex 70* з роздільною здатністю 1 см^{-1} .

2.2.4 Висушування зразків

Частини отриманих водних дисперсій ПС@ПНІПАМ-ПАА/ПЕДОТ були висушені спочатку за кімнатних умов, а після досушені при нагріві до $50 \text{ }^\circ\text{C}$ під вакуумом на протязі 5 годин.

2.2.5 Визначення питомої електропровідності

Питома електропровідність пресованих таблеток зразків була визначена 2-х електродним методом за допомогою цифрового мосту *Щ402-М1*. Таблетка була сформувана на ручному пресі при тиску 5 МПа діаметром 2,7 мм за кімнатної температури з 1 хв витримкою. 2-х електродним методом було одержано значення опору таблетки, затиснутої між двома позолоченими електродами. Електропровідність розраховано за наведеними формулами (1) і (2), використовуюючи одержані значення опору:

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

де, σ – питомий опір (в Ом·м), який 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 мм^2), а h – товщина таблетки (в мкм) (аналогічно до методики, зазначеної Зелінською А. Є. [випускна кваліфікаційна робота бакалавра, 2020 р.]).

2.2.6 Трансмійна електронна мїроскопїя (ТЕМ)

Морфологїя отриманих нанокмпозитних зразкїв дослїджена методом електронної мїроскопїї напросвіт на мїроскопї *Jem-1230* фїрми *Jeol*.

2.2.7 Динамїчне розсїювання свїтла (ДРС)

Гїдродинамїчний дїаметр синтезованих водних диспрсїй наночастинок полїстирольного (ПС) «ядра», вихїдної дисперсїї ПС@ПНїПАМ-ПАА та композиту ПС@ПНїПАМ-ПАА/ПЕДОТ було визначено з використанням приладу ZetasizerNanoZS90 (MalvernInstrumentsLtd., UK) з He-Ne лазером (довжина хвилї випромїнювання 632,8 нм), розсїяне свїтло реєструвалося пїд кутом 173° для дисперсїй з концентрацїєю 0.2 мас.% сухої речовини.

Розділ III. ОБГОВОРЕННЯ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДАНИХ

Як уже зазначалось вище (див. *Розділ I*), електропровідні полімери, особливо полі(3,4-етилендіокситіофен), є перспективними матеріалами, які успішно застосовуються у багатьох галузях. Комбінуючи полі(3,4-етилендіокситіофен) їх з різними полімерами, наприклад з термочутливим полі(N-ізопропілакриламідом), можна отримати композитні матеріали з унікальним набором властивостей, що дозволить використовувати ці композити у біомедичних цілях, зокрема в системах доставки ліків.

Представлена робота присвячена синтезу та дослідженню нанокompозиту типу «ядро-оболонка» полістирол@ПНІПАМ-ПАА/полі(3,4-етилендіокситіофен). Наночастинки даного композиту складаються з полістиролу (ПС), який формує «ядро», термочутливого кополімеру полі(N-ізопропілакриламід)-полі(акриламід) (ПНІПАМ-ПАА), який утворює зовнішню оболонку наночастинки та електропровідного полімеру полі(3,4-етилендіокситіофену) (ПЕДОТ), який розміщений в оболонці ПНІПАМ-ПАА.

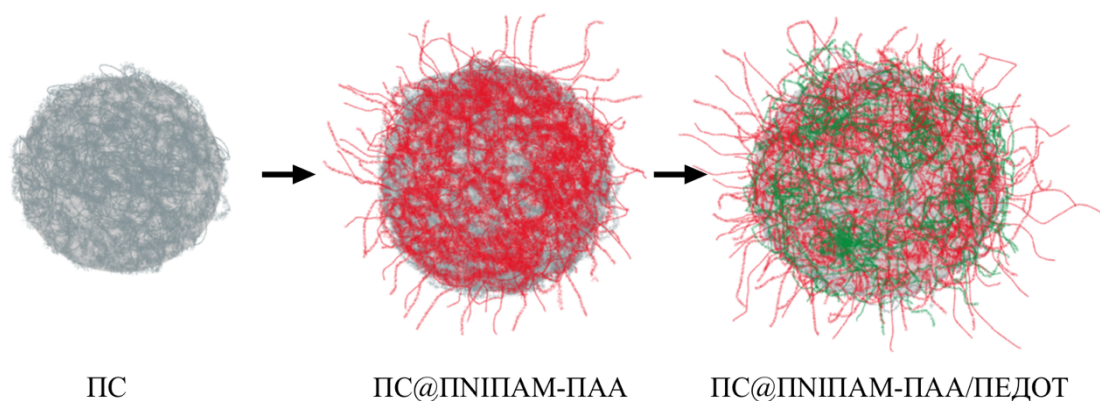


Схема 3.1. Схема утворення наночастинки ПС@ПНІПАМ-ПАА/ПЕДОТ.

У роботі О. Колюшко [*випускна кваліфікаційна робота бакалавра, 2022 р.*] було синтезовано водну дисперсію ПС@ПНІПАМ-ПАА. Використання кополімеру ПНІПАМ-ПАА в мольному співвідношенні ПНІПАМ/ПАА =

0,9:0,1 дозволяє зсунути перехід «клубок-глобула» з 32 °С (для ПС@ПНІПАМ) до близько 39 °С (для ПС@ПНІПАМ-ПАА). Методом динамічного розсіювання світла (ДРС) було вивчено наночастинки типу «ядро-оболонка» та визначено розміри полістирольного ядра і частинок ПС@ПНІПАМ-ПАА за інтенсивністю, які становили 29 нм та 205 нм відповідно.

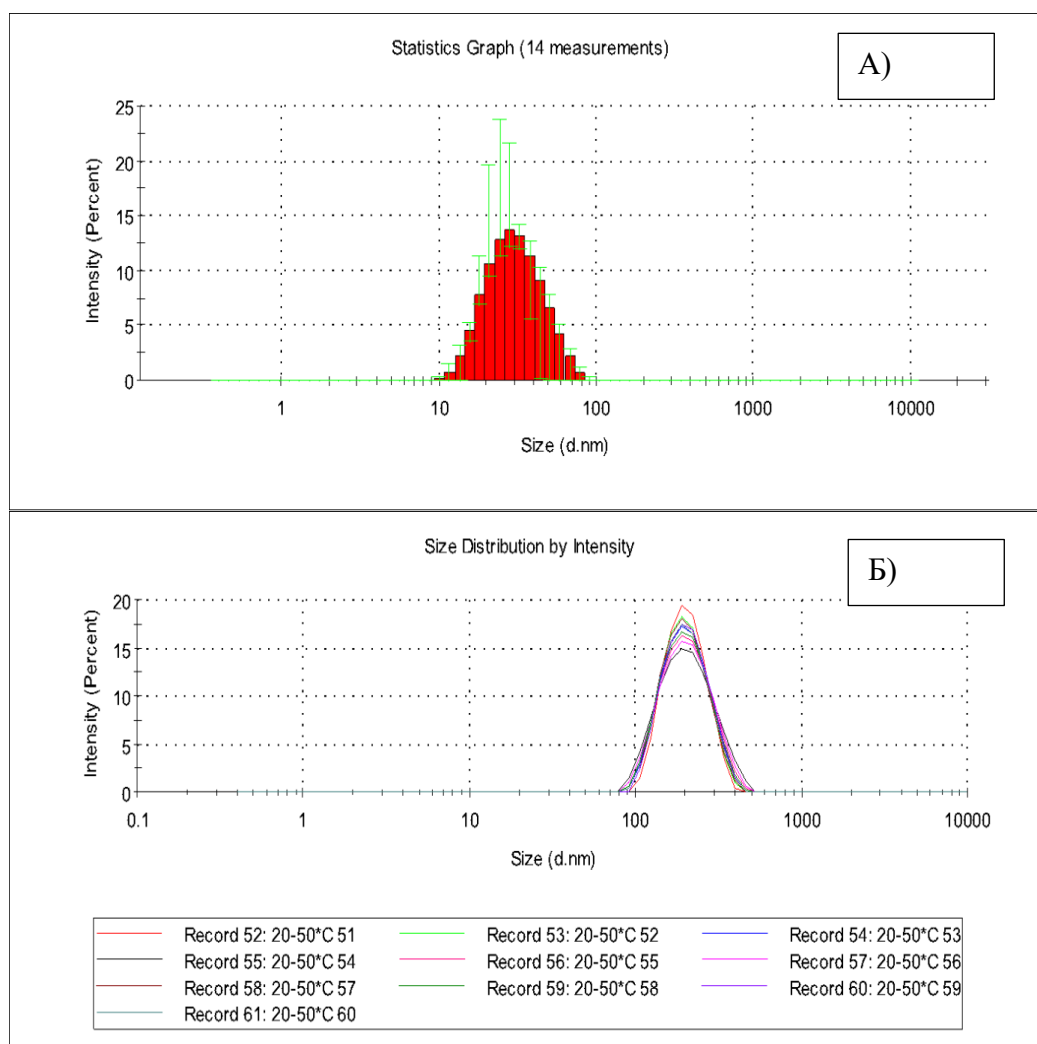


Рис. 3.1. Статистичний розподіл за інтенсивністю при температурі 25 °С: А) полістирольного ядра, Б) наночастинок ПС@ПНІПАМ-ПАА.

Оскільки водна дисперсія ПС@ПНІПАМ-ПАА є термочутливою, було визначено зміну розмірів наночастинок при нагріванні від 20 °С до 55 °С та охолодженні від 55 °С до 20 °С.

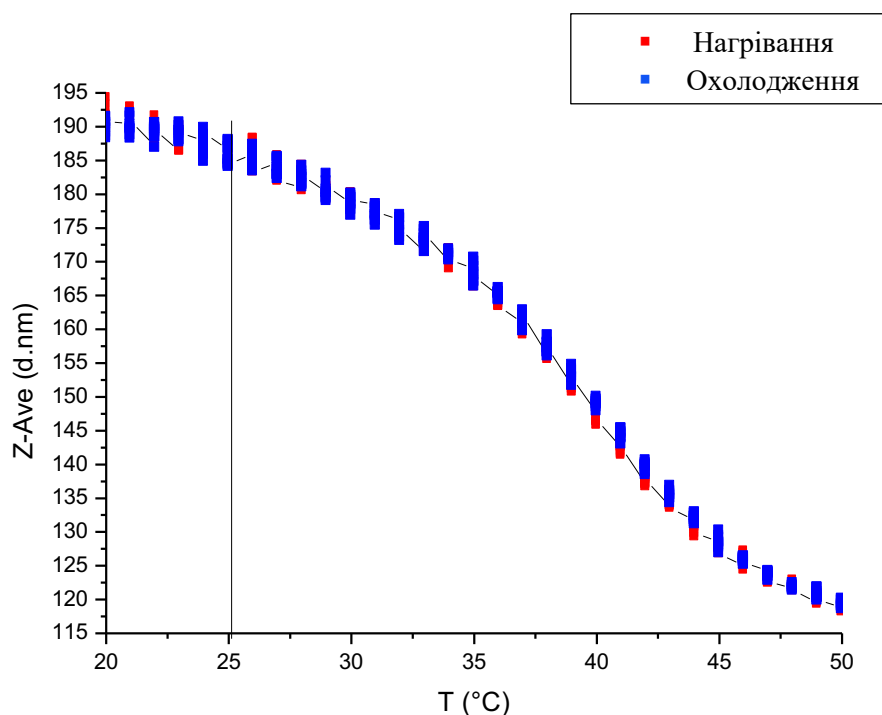


Рис. 3.2. Зміна розміру наночастинок ПС@ПНІПАМ-ПАА при нагріванні від 20 °С до 55 °С та охолодженні від 55 °С до 20 °С (температурний тренд знімався з кроком в 1°C, вимірювалось 10 точок при кожній температурі).

За результатами ДРС встановлено температуру переходу «клубок-глобула», який становить 39,1 °С при нагріванні та 39,7 °С при охолодженні.

Синтез композиту ПС@ПНІПАМ-ПАА/ПЕДОТ проводили наступним чином: до дисперсії ПС@ПНІПАМ-ПАА додали SDS та ЕДОТ у мольному співвідношенні 1:1. Отриману суміш перемішували протягом 1 години (рис.3.3). Під час перемішування відбувається адсорбція ЕДОТ та SDS наночастинками ПС@ПНІПАМ-ПАА.



Рис.3.3. Суміш ПС@ПНІПАМ-ПАА з ЕДОТ та SDS на магнітній мішалці.

Для ініціювання полімеризації в реакційну комірку додавали розчин пероксодисульфат амонію та сульфату заліза (III) у мольному співвідношенні 10:1. Вплив сульфату заліза (III) на проходження полімеризації було описано у статті [14]. В даному випадку ця сіль відіграє роль каталізатора, який пришвидшує розпад самого АПС до високоактивних йонів, які вподальшому окиснюють ЕДОТ. Вплив $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ був досліджений за допомогою двох ідентичних експериментів з полімеризації ЕДОТу [Зелінська А. Є., *випускна кваліфікаційна робота бакалавра, 2020 р.*] Концентрація мономеру в реакційних середовищах складала 0,09 мас. %, а співвідношення $[\text{ЕДОТ}]/[\text{АПС}]$ та $[\text{ЕДОТ}]/[\text{SDS}]$ в обох випадках складало 1/1 (моль). Однак в одному експерименті до АПС додали ще 10 мольних % від його кількості $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Обидва процеси моніторили методом рН-метрії. Отримані криві рН-профілів наведені на рис. 3.3

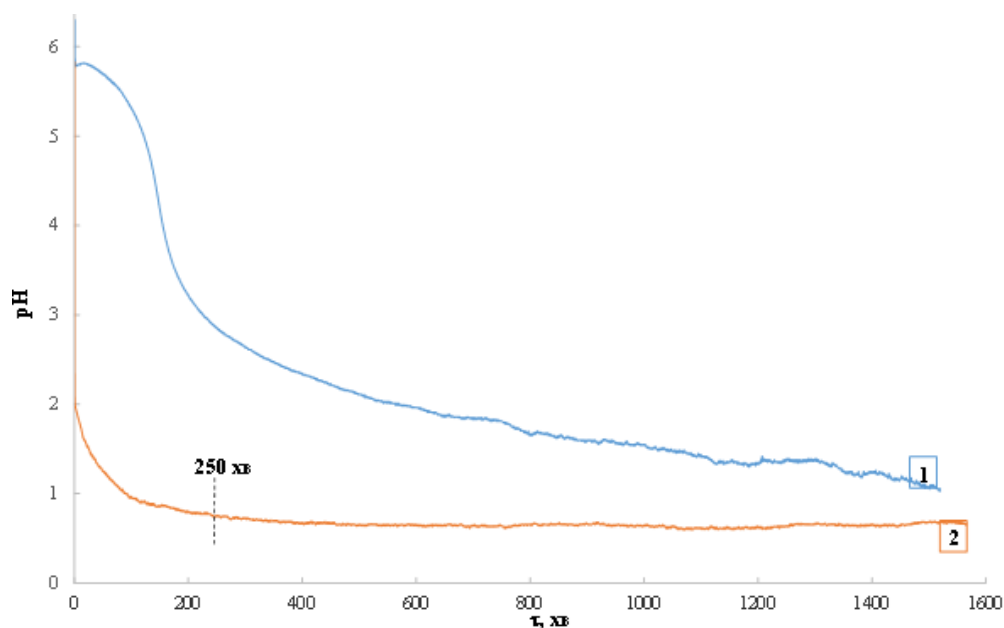


Рис. 3.3. Зміна рН реакційних середовищ при полімеризації ЕДОТу за однакових умов і в присутності чистого АПС (1) та в присутності АПС з домішкою $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (2).

Як видно з рис. 3.3, процес полімеризації супроводжується відщепленням протонів, що відображається зниженням рН реакційного середовища. З представленого рисунку видно, що в присутності сульфату заліза рН реакційного середовища знижується різко і швидко та досягає нижчих значень. Досягнення нижчого рівня рН вказує на кращу конверсію процесу (на вищий вихід полімеру). У випадку використання чистого АПС, рН знижується полого, виходить на вищі значення та до кінця експерименту не досягає мінімуму, а це вказує про незавершеність реакції. Таким чином, полімеризація ЕДОТу в присутності домішки сульфату залізу (III) проходить ефективніше і швидше, ніж на чистому пероксодисульфаті амонію.

Реакція проходила за схемою 3.1:

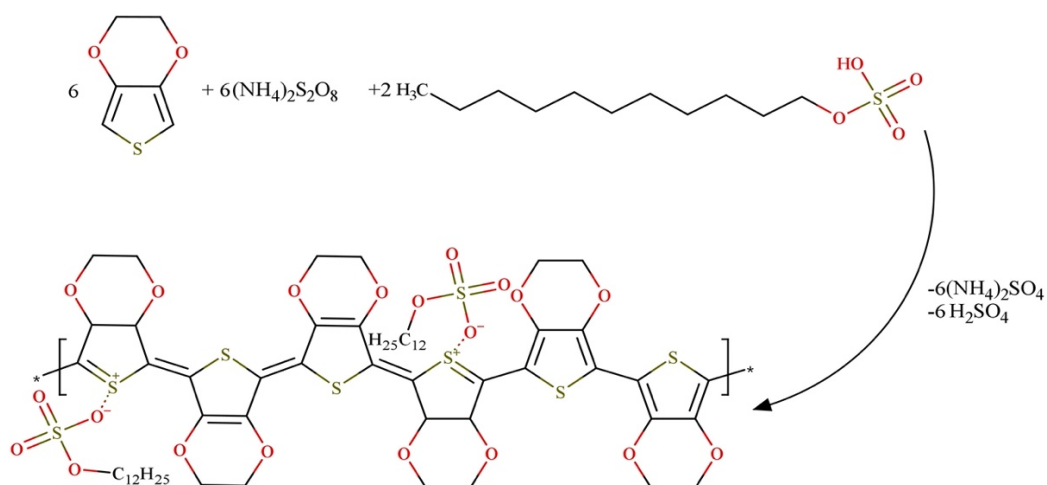


Схема 3.1. Схема окиснювальної полімеризації ЕДОТу в присутності АПС та SDS.

У результаті нами було синтезовано серію композитів РТ39-43 (див. розділ 2.1.2, табл. 2.1.2). В реакціях полімеризації співвідношення ПС@ПНІПАМ-ПАА/ЕДОТ змінювали від 5/95 до 12,5/87,5 мас. %. Також для варіативності експерименту у зразку РТ43 було зменшено у два рази концентрацію вихідної дисперсії ПС@ПНІПАМ-ПАА. Інші умови синтезу, такі як температура та мольні співвідношення ЕДОТ/АПС, ЕДОТ/SDS та Fe₂(SO₄)₃/АПС були незмінні для усіх синтезів. В результаті отримано зразки з реальним вмістом ПЕДОТ-ЛС від 3,38 до 12,564 мас.% (див. табл. 3.2).

Температуру системи підтримували за допомогою термостату на рівні 25 °С. Полімеризація ЕДОТу проходить з відщепленням протонів, тому проходження полімеризації контролювали за допомогою вимірювань значень рН, також детектували і температуру реакційного середовища. Результати вимірювань наведені на рис. 3.4., рис. 3.5.

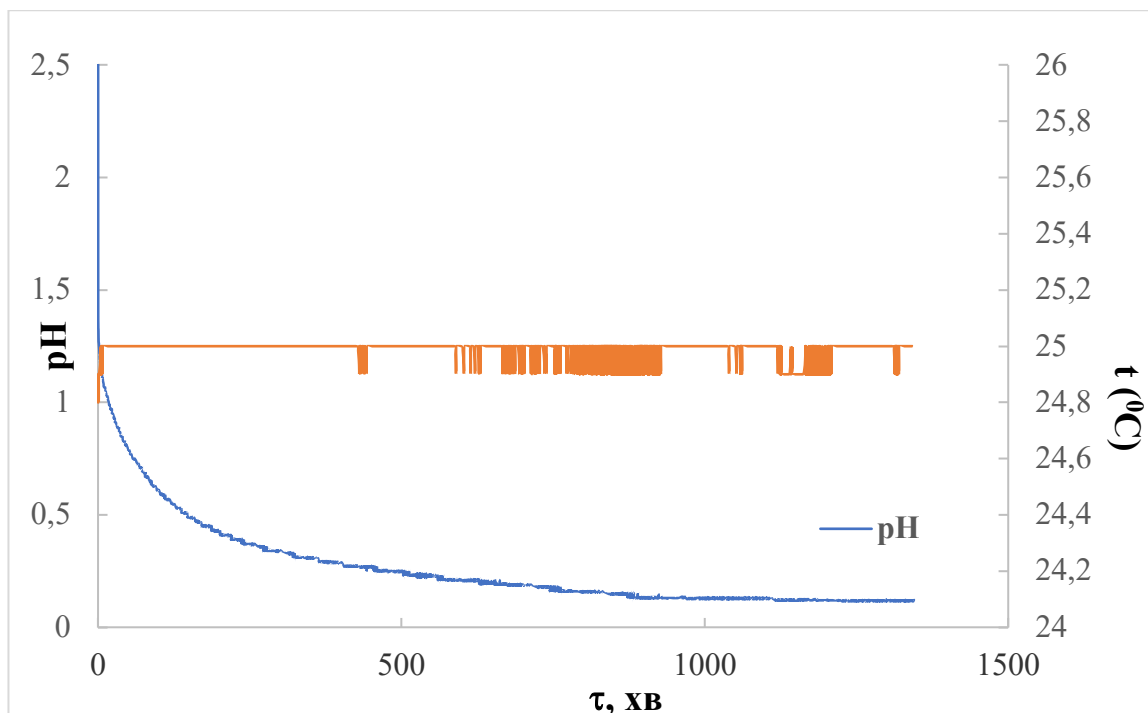


Рис. 3.4. Зміна рН і температури при полімеризації ЕДОТу в присутності АПС, SDS і нанодисперсії ПС@ПНІПАМ-ПАА в термостатичному режимі при 25 °С РТ39.

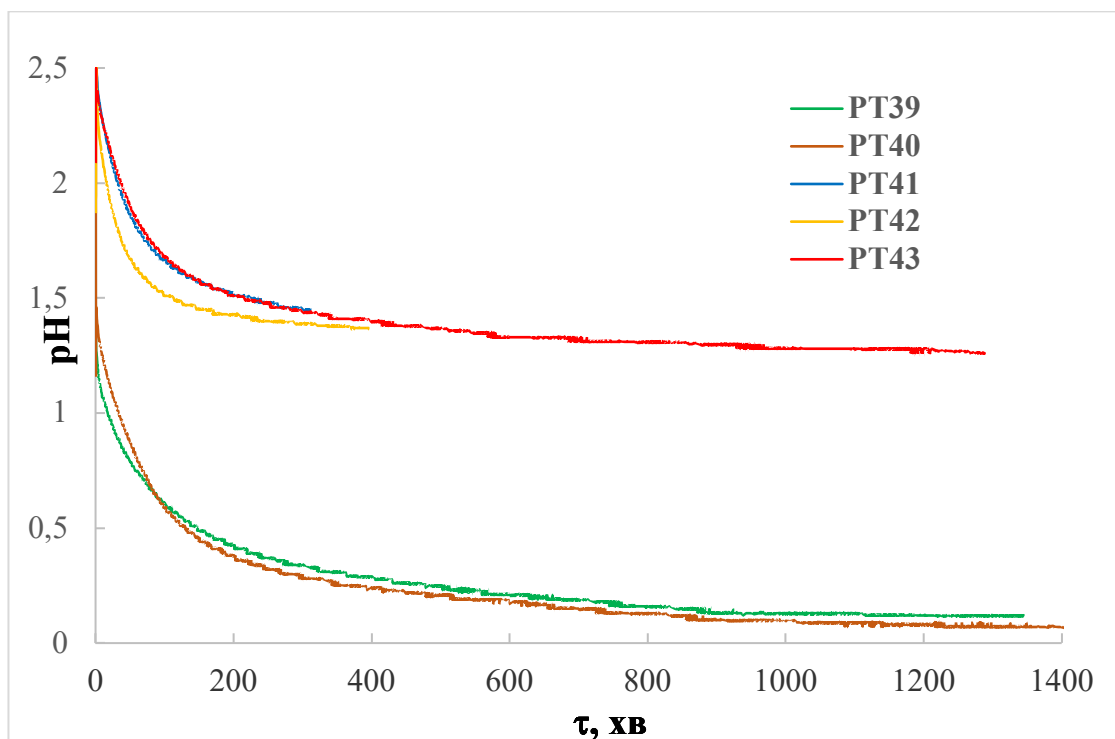


Рис. 3.5. Зміна рН при полімеризації ЕДОТу в присутності АПС, SDS і нанодисперсії ПС@ПНІПАМ-ПАА в термостатичному режимі при 25 °С зразків РТ39-43.

Синтез тривав протягом ~1 доби до досягнення сталих значень рН при постійному перемішуванні на магнітній мішалці.

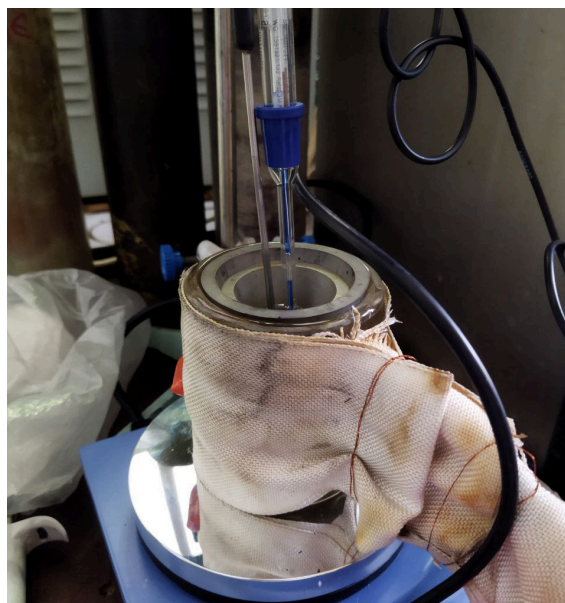


Рис. 3.6. Реакційна комірка з сумішшю ПС@ПНПАМ-ПАА, ЕДОТ, АПС, сульфатом заліза (III) та SDS.

За перебігом реакції спостерігали також, знімаючи UV-Vis спектри полімеризаційного середовища, які наведені на рис.3.7:

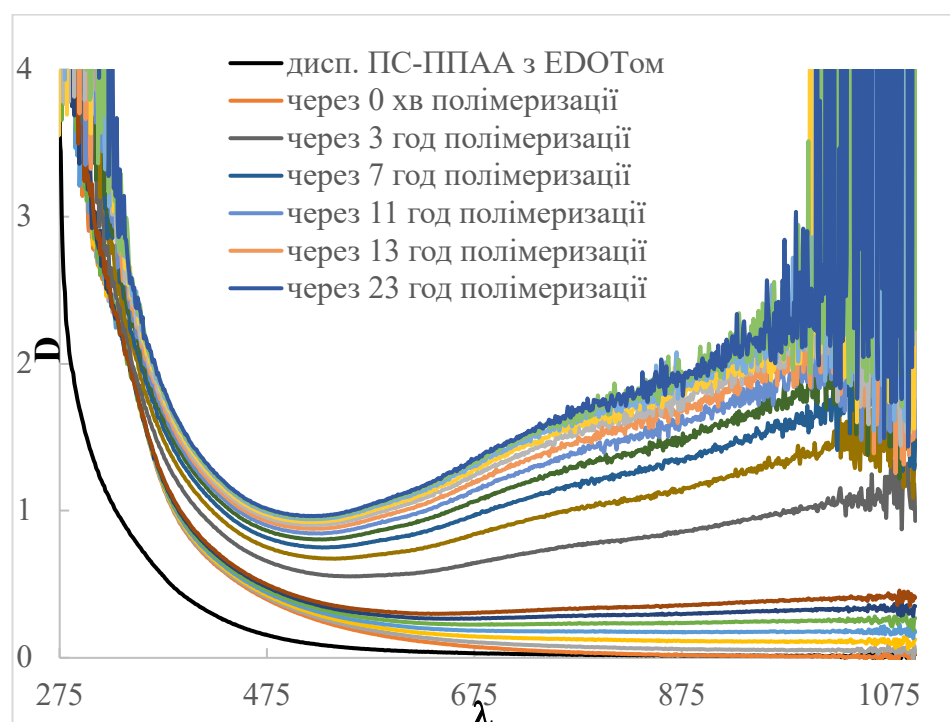


Рис. 3.7. Зміна UV-Vis спектру реакційної суміші РТ39 під час полімеризації ЕДОТу в середовищі водної нанодисперсії ПС@ПНІПАМ-ПАА.

Після полімеризації одержані композити були очищені діалізом протягом 48 год в 1л води на целофановій мембрані (рис.3.8).



Рис. 3.8. Діаліз зразка РТ39.

Готові дисперсії мають темно-синє забарвлення і залишаються стабільними після діалізу (рис.3.9).



Рис. 3.9. Зразки дисперсій РТ39-43 ПС@ПНІПАМ-ПАА/ПЕДОТ у воді після діалізу 48 год.

Реальний вміст ПЕДОТу у композитах ПС@ПНІПАМ-ПАА/ПЕДОТ був визначений по калібрувальних кривих водних дисперсій різної концентрації ПЕДОТ-ЛС (зр. РТ36) (рис.3.10), що був синтезований за умов аналогічних для даних композитів, але без ПС@ПНІПАМ-ПАА(табл.3.2).

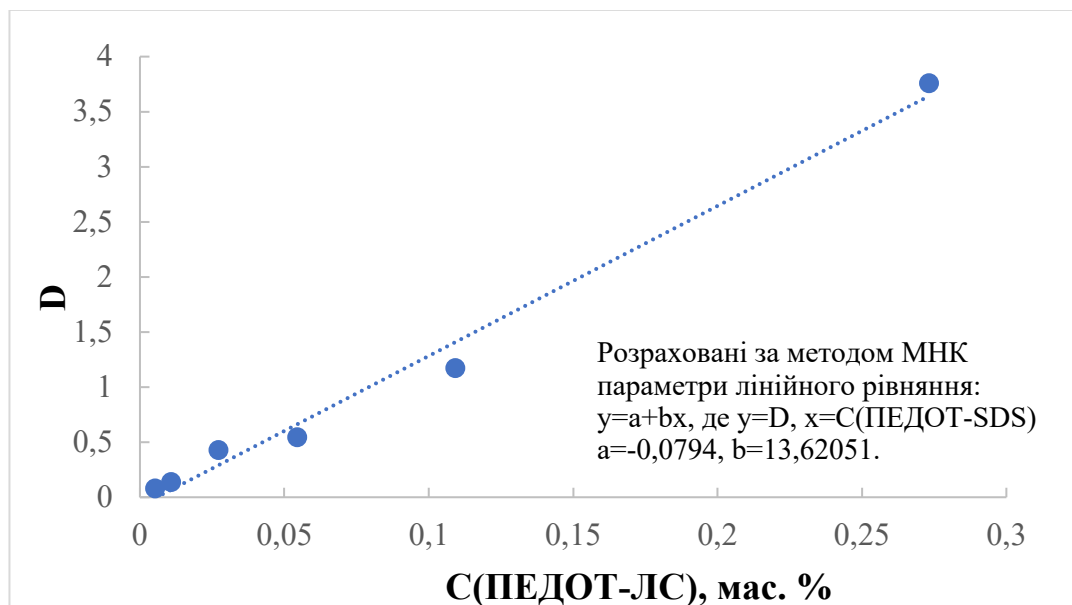


Рис. 3.10. Калібрувальна пряма концентрації ПЕДОТ-ЛС (зр. РТ36) у воді, отримана по довжині хвилі 800 нм.

Таблиця.3.2. Вміст ПЕДОТ-ЛС у композитах ПС@ПНІПАМ-ПАА/ПЕДОТ

№	Композит, шифр зразка	Вміст сухого залишку ПС@ПНІПАМ-ПАА, мас.%	[ЕДОТ]/[ПС@ПНІПАМ-ПАА], %	Приблизний теоретичний вміст ПЕДОТ-ЛС, мас.%	Приблизний реальний вміст ПЕДОТ-ЛС, мас.%	Вихід ПЕДОТ-ЛС, %
1	РТ39	3,30	5/95	9,7	3,4	34,97
2	РТ40	3,15	7,5/92,5	14,5	5,6	38,32
3	РТ41	3,17	10/90	19,3	8,4	43,47
4	РТ42	3,35	12,5/87,5	24,2	12,4	51,47
5	РТ43	1,76	12,5/87,5	24,2	12,6	52,00

Для проведення Фур'є-ІЧ спектроскопії та визначення електропровідності одержаних нанокompatитів було висушено частину від кожного зразка методом, описаним в розділі II.



Рис. 3.11. Висушування зразків РТ39 та РТ40.

Молекулярну структуру частини нанокompatитів було досліджено методом Фур'є-інфрачервоної спектроскопії. Це, зокрема, зразки РТ41 та РТ42. Для порівняння також наведено спектри чистих компонентів (ПЕДОТ-ЛС і ПС@ПНІПАМ-ПАА).

Відзначені на спектрах характеристичні смуги ПЕДОТу, що підтверджують природу отриманих матеріалів. Так, смуги при 840 і 977 см^{-1} відповідають С-S зв'язкам в тіофенових кільцях полімерних макромолекул. Вібраційні коливання 1060 і 1207 см^{-1} пов'язані з С-О-С зв'язками в етилендіоксі-групах. Смуги при 1343 і 1517 см^{-1} обумовлені пружними коливаннями С-С і С=C в хіноїдних структурах тіофенових кілець і розтягування даних кілець, відповідно [12]. У випадку чистого ПС@ПНІПАМ-ПАА можна відзначені характеристичні ПС. Зокрема, смуга при 3028 см^{-1} , обумовлена ароматичними С-Н пружними коливаннями в макромолекулах

даного полімеру. Смуга при 1453 см^{-1} відповідає ароматичним С-С пружним коливанням, смуги при 753 та 680 см^{-1} обумовлені ароматичними С-Н деформаційними коливаннями [62]. Також можна відзначити деякі смуги характерні для ПНІПАМу. Зокрема, пік при 1628 см^{-1} обумовлений карбонілом (С=О) [63]. У композиті він зміщений на 10 см^{-1} . Широка смуга при 3432 см^{-1} обумовлена валентними коливаннями вільних і зв'язаних -NH груп в аміді. Пік при 2930 см^{-1} пов'язаний зі зшитою структурою через містки -N-CH₂-, в композиті ця смуга зміщена на 7 см^{-1} (до 2923). Смуга при 1543 см^{-1} обумовлена деформаційними коливаннями -NH в аміді [64], в композиті вона зміщена до 1530 см^{-1} .

Встановлено, що в композитах характеристичні смуги компонентів, які вдалося ідентифікувати, зміщені в порівнянні з чистими речовинами. Це говорить про хімічну взаємодію між їх складовими, тобто, підтверджено саме композитну природу отриманих матеріалів.

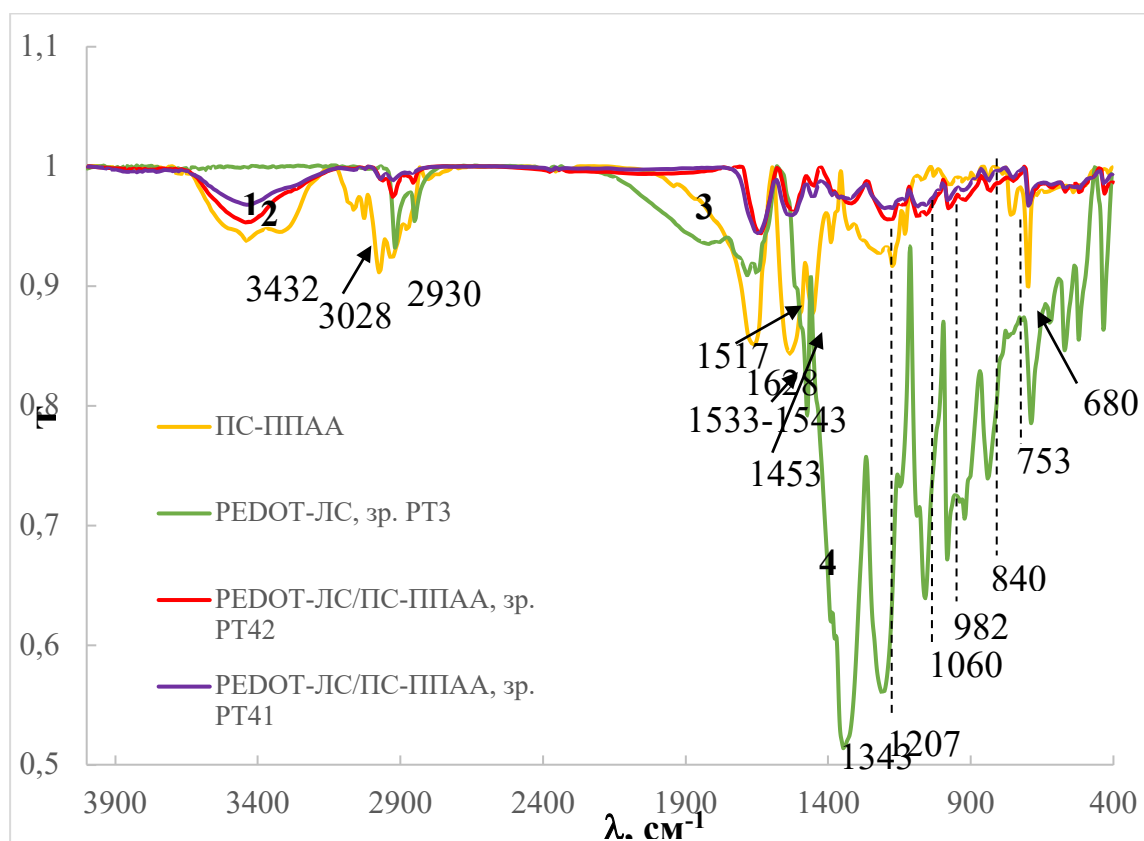


Рис. 3.12. Фур'є-інфрачервоні спектри композитів ПС@ПНІПАМ-ПАА/ПЕДОТ отриманих при співвідношенні 1) [ЕДОТ]/[ПС@ПНІПАМ-

ПАА]=10/90 (мас. %) (зр. РТ41); 2) [ЕДОТ]/[ПС@ПНІПАМ-ПАА]=12,5/87,5 (мас. %) (зр. РТ42), а також для порівняння чисті ПС@ПНІПАМ-ПАА (3) і ПЕДОТ-SDS (4).

Електропровідності отриманих зразків були визначені двохелектродним методом, описаним у розділі II. Результати вимірювань представлені в табл. 3.2.

Таблиця 3.2. Електропровідність таблеток холодного пресування з ПС@ПНІПАМ-ПАА/ПЕДОТ-ЛС нанокompозитів

№	Зразок	Діаметр таблетки, мм	Опір таблетки, МОм	Товщина таблетки, мкм	Електропровідність, См/см
1	РТ39	2,7	465	375	$1,41 \cdot 10^{-9}$
2	РТ40		4	1207	$5,27 \cdot 10^{-7}$
3	РТ41		4,5	1033	$4,01 \cdot 10^{-7}$
4	РТ42		2,8	1250	$7,8 \cdot 10^{-7}$

Отримані значення електропровідності зразків композитів ПС@ПНІПАМ-ПАА/ПЕДОТ є набагато меншими в порівнянні з електропровідністю чистого ПЕДОТу (див. Розділ I, табл. 1.1, рис. 1.2., рис. 1.3., табл. 1.2, табл. 1.3).

Було отримано TEM зображення отриманих зразків РТ39-42, а також вихідної дисперсії ПС@ПНІПАМ-ПАА та ПЕДОТ-ЛС, який був синтезований раніше за аналогічних умов, але без дисперсії ПС@ПНІПАМ-ПАА, для порівняння.



Рис. 3.13. Підготовка зразка для ТЕМ: підкладка з нанесеною на неї водною дисперсією ПС@ПНІПАМ-ПАА

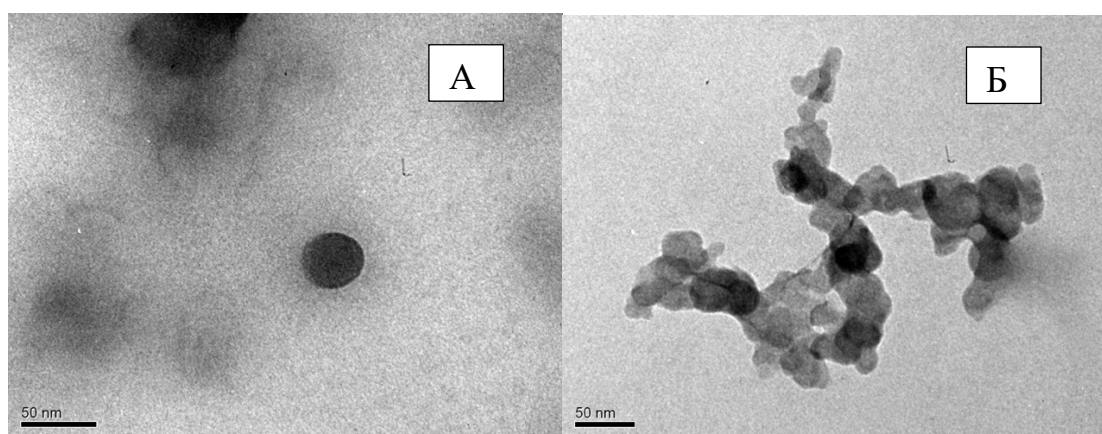
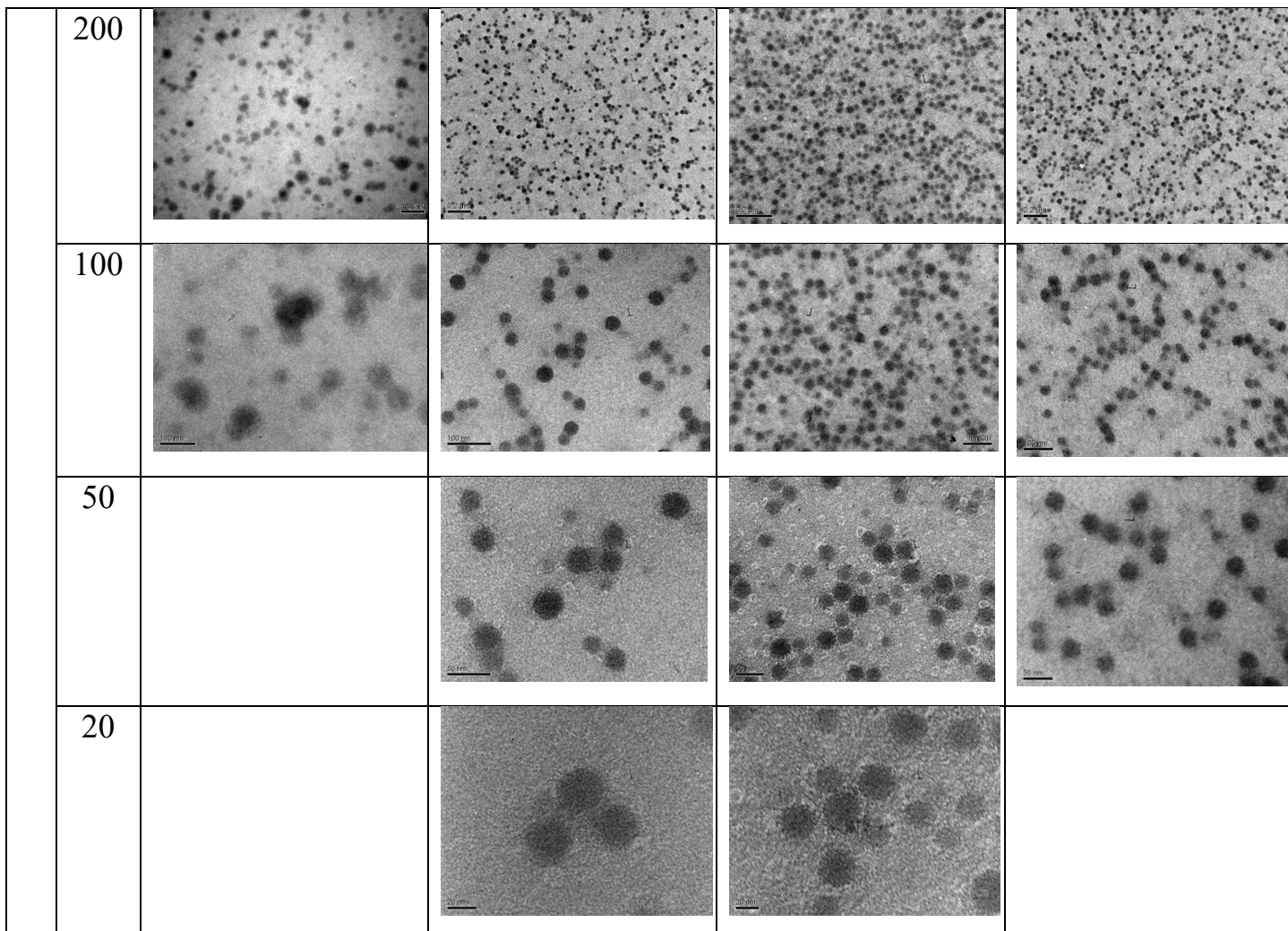


Рис. 3.13. Трансмійна електронна мікрофотографія:
А) ПС@ПНІПАМ-ПАА; Б) ПЕДОТ-ЛС

Таблиця 3.3. Трансмійні електронні мікрофотографії отриманих зразків нанокмполітів ПС@ПНІПАМ-ПАА/ПЕДОТ-ЛС

		Шифр зразка			
		PT39	PT40	PT41	PT42
Масштаб, нм	500				



Методом динамічного розсіювання світла (ДРС) було досліджено зразок РТ42, у якому концентрація ПЕДОТ була найбільша (~12,5 мас.%). Було встановлено, що така концентрація ПЕДОТ є зовнішньою для утворення колоїдально стабільного нанокompозиту, тому що ПЕДОТ полімеризується за межами наночастинки з утворенням агломератів (>1000 нм) (рис.3.14). Також зразок був досліджений на термочутливість при нагріванні від 20 °С до 55 °С та охолодженні від 55 °С до 20 °С. Термочутливість зразка доведена, проте, після 35 °С спостерігається різке збільшення розміру частинок, що пов'язано з їх агломерацією (рис. 3.15).

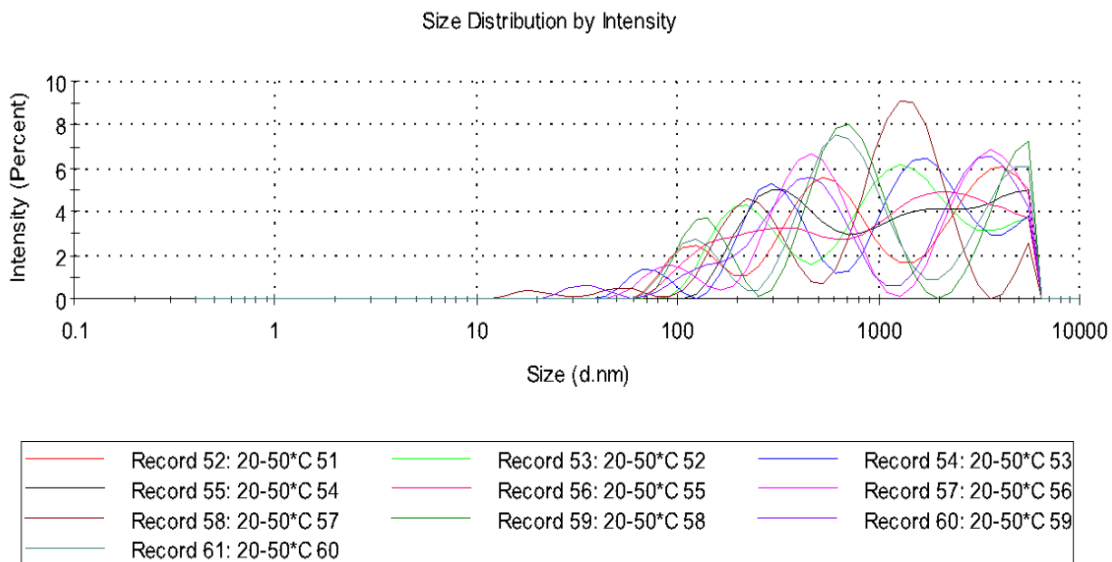


Рис. 3.14. Статистичний розподіл за інтенсивністю при температурі 25 °С наночастинок ПС@ПНІПАМ-ПАА/ПЕДОТ

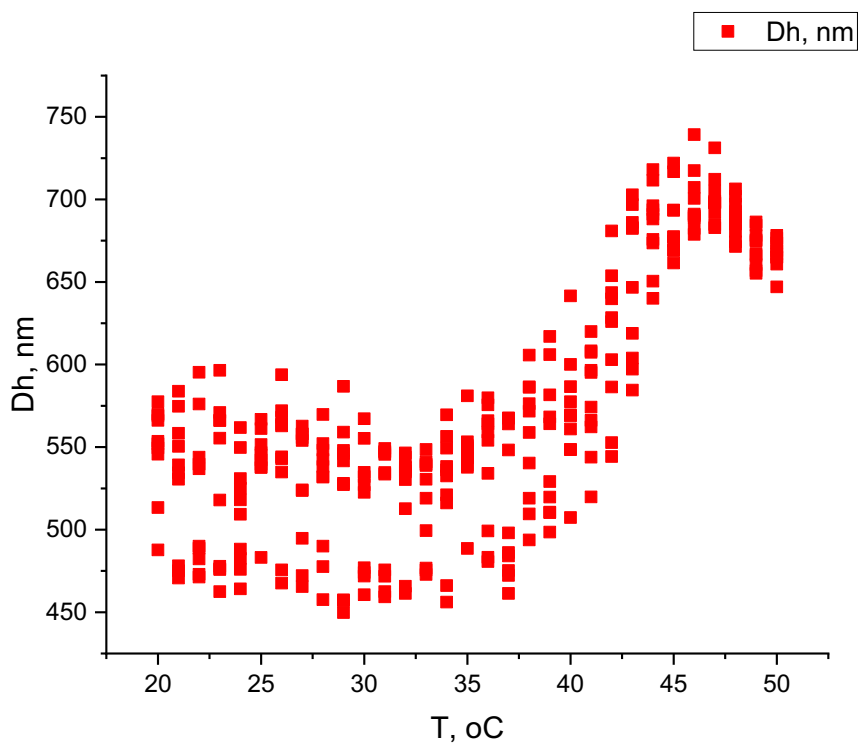


Рис. 3.15. Зміна розміру наночастинок композиту ПС@ПНІПАМ-ПАА/ПЕДОТ-ЛС при нагріванні від 20 °С до 55 °С.

ВИСНОВКИ

- 1) Проведено синтез колоїдально стабільних нанокompatитів на основі полістирол@полі(N-ізопропілакриламід)-поліакриламід/полі(3,4-етилєндиокситіофєн) з різною концентрацією вихідного 3,4-етилєндиокситіофєну.
- 2) Досліджено властивості отриманих нанокompatитів, а саме: підтверджено природу методом Фур'є-ІЧ спектроскопії, вивчено морфологія методом трансмісійної електронної мікроскопії, встановлено електропровідність, а також проведено дослідження зміни розміру наночастинок від температури методом динамічного розсіювання світла.
- 3) Встановлено, що максимальна концентрація введеного 3,4-етилєндиокситіофєну для створення стабільних нанокompatитів знаходиться в межах від 10 до 12,5%.
- 4) Встановлено, що електропровідність даних композитів є набагато меншою, порівняно з чистим ПЕДОТ. Така ж проблема спостерігалась в аналогічних зразках, які були синтезовані в попередніх дослідженнях, тож можна стверджувати, що при вході ПЕДОТу в оболонку ПНІПАМ-ПАА його електропровідність значно зменшується в порівнянні з чистим ПЕДОТ.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Paradee N., Sirivat A. Synthesis of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) nanoparticles via chemical oxidation polymerization // *Polymer International*. - 2013. - Vol. 63, № 1. - P. 106–113.
2. Pecher J., Mecking S. Nanoparticles of Conjugated Polymers // *Chemical Reviews*. - 2010. - Vol. 110, №10. - P. 6260–6279.
3. Jang J. Conducting Polymer Nanomaterials and Their Applications. Emissive Materials Nanomaterials. Berlin, Heidelberg, 2006. P. 189–260.
4. Mouffouk F., Higgins S. J. A biotin-functionalised poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-coated microelectrode which responds electrochemically to avidin binding // *Electrochemistry Communications*. - 2006. - Vol. 8, №1. - P. 15–20.
5. Jan J, Conducting polymer nanomaterials and their applications // *Adv Polym Sci* 199:189–259(2006)
6. Wu C.-H., Don T.-M., Chiu W.-Y. Characterization and conversion determination of stable PEDOT latex nanoparticles synthesized by emulsion polymerization // *Polymer*. - 2011. - Vol. 52, №6. - P. 1375–1384.
7. Kasisomayajula S. V. A structural and morphological comparative study between chemically synthesized and photopolymerized poly(pyrrole) // *Journal of Coatings Technology and Research*. - 2009. - Vol. 7, №2. - P. 145–158.
8. Corradi R., Armes S. P. Chemical synthesis of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) // *Synthetic Metals*. - 1997. - Vol. 84, №1-3. - P. 453–454.
9. Khan M. A., Armes S. P. Synthesis and Characterization of Micrometer-Sized Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-Coated Polystyrene Latexes // *Langmuir*. - 1999. - Vol. 15, №10. - P. 3469–3475.

10. Khan M. A., Armes S. P. Conducting Polymer-Coated Latex Particles // *Advanced Materials*. - 2000. - Vol. 12, №9. - P. 671–674.
11. Han M. G., Foulger S. H. Crystalline Colloidal Arrays Composed of Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-Coated Polystyrene Particles with a Stop Band in the Visible Regime // *Advanced Materials*. - 2004. - Vol. 16, №3. - P. 231–234.
12. Choi J. W. Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) nanoparticles prepared in aqueous DBSA solutions // *Synthetic Metals*. - 2004. - Vol. 141, №3. - P. 293–299.
13. Zheng H. The characteristic properties of PEDOT nano-particle based on reversed micelle method // *Science China Technological Sciences*. - 2010. - Vol. 53, №9. - P. 2355–2362.
14. S. Kirchmeyer et al. *Pedot: Principles and Applications of an Intrinsically Conductive Polymer* // Taylor & Francis Group, 2010. 377 p.
15. Wen Y., Xu J. Scientific Importance of Water-Processable PEDOT-PSS and Preparation, Challenge and New Application in Sensors of Its Film Electrode: A Review. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. -2017- Vol. 55, № 7. - P. 1121–1150.
16. K. Sun et al. Review on application of PEDOTs and PEDOT:PSS in energy conversion and storage devices // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. -2015- Vol. 26, № 7. - P. 4438–4462.
17. Jang J., Bae J., Park E. Selective Fabrication of Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) Nanocapsules and Mesocellular Foams Using Surfactant-Mediated Interfacial Polymerization. // *Advanced Materials*. - 2006- Vol. 18, № 3. - P. 354–358.
18. S. V. Selvaganesh et al. Chemical Synthesis of PEDOT–Au Nanocomposite // *Nanoscale Research Letters*. -2007- Vol. 2, № 11. - P. 546–549.
19. X. Wang et al. Recent Progress in Electronic Skin // *Advanced Science*. - 2015- Vol. 2, № 10. - P. 1500169.

20. S. J. Benight et al. Stretchable and self-healing polymers and devices for electronic skin // *Progress in Polymer Science*. -2013- Vol. 38, № 12. - P. 1961–1977.
21. B. Jewłoszewicz et al. PEDOT:PSS in Water and Toluene for Organic Devices–Technical Approach // *Polymers*. – 2020 - Vol. 12, №3. - P. 565.
22. Kirchmeyer S., Reuter K. Scientific importance, properties and growing applications of poly(3,4-ethylenedioxythiophene). // *Journal of Materials Chemistry*. -2005- Vol. 15, №21 - P. 2077.
23. Z. Wang et al. Trace analysis of Ponceau 4R in soft drinks using differential pulse stripping voltammetry at SWCNTs composite electrodes based on PEDOT:PSS derivatives // *Food Chemistry*. 2015. Vol. 180. P. 186–193.
24. Z. Wang et al. Electrochemical sensing application of poly(acrylic acid modified EDOT-co-EDOT):PSS and its inorganic nanocomposite with high soaking stability, adhesion ability and flexibility // *RSC Advances*. 2015. Vol. 5, №16. P. 12237–12247.
25. D. Mantione et al. Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) Derivatives: Innovative Conductive Polymers for Bioelectronics // *Polymers*. - 2017 - Vol. 9, №12. - P. 354.
26. J. L. Segura et al. Synthesis and Electropolymerization of a Perylenebisimide-Functionalized 3,4-Ethylenedioxythiophene (EDOT) Derivative // *Organic Letters*. – 2005 - Vol. 7, №12. - P. 2345–2348.
27. H.-B. Bu et al. “Click”-functionalization of conducting poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) // *Chemical Communications*. - 2008 - №11. - P. 1320.
28. D. Mantione et al. Synthesis of Carboxyl-EDOT as a Versatile Addition and Additive to PEDOT: PSS // *ACS Macro Letters*. - 2019 - Vol. 8, №3. - P. 285–288.

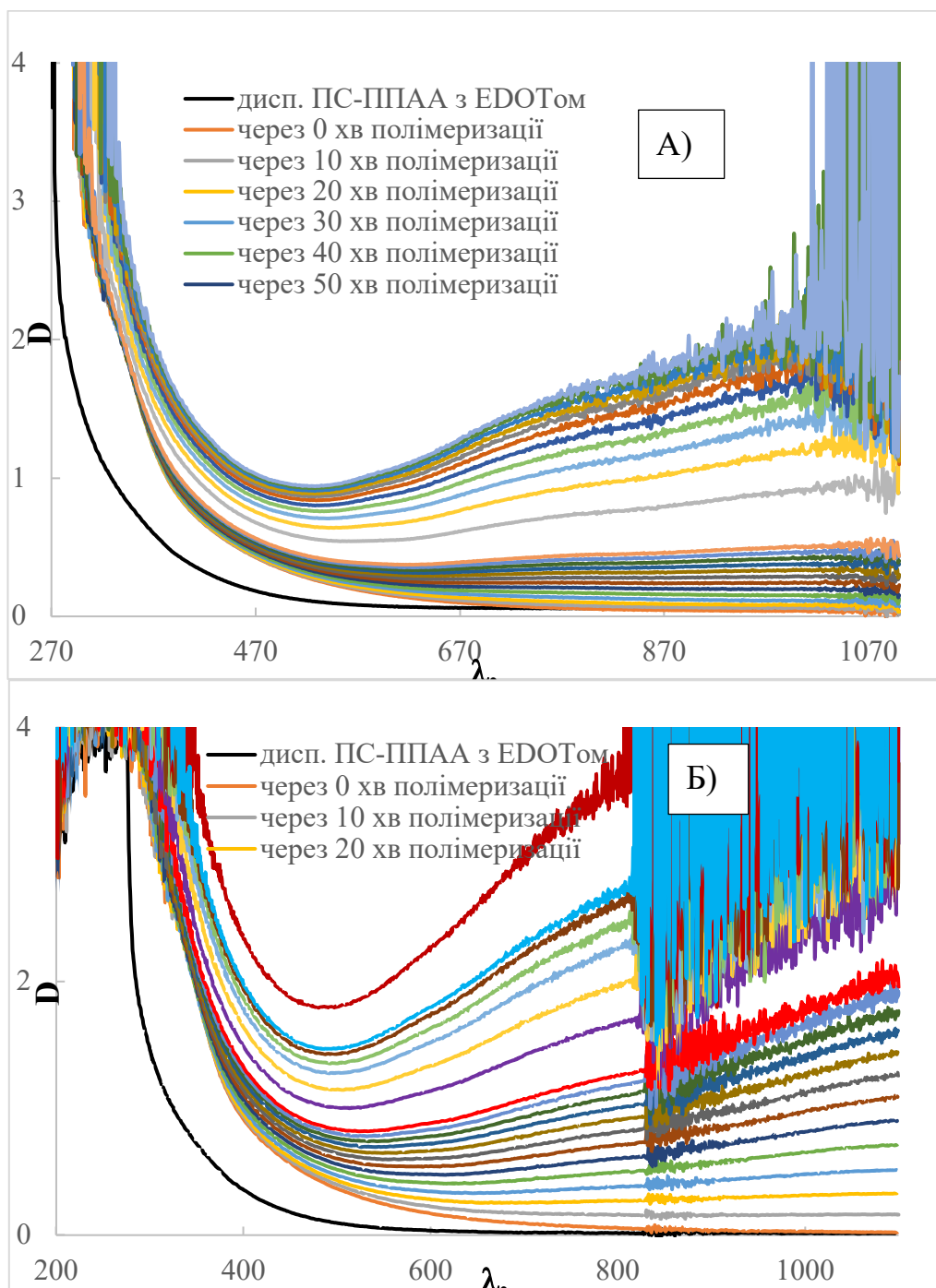
29. D. Mantione et al. Thiophene-Based Trimers for In Vivo Electronic Functionalization of Tissues // ACS Applied Electronic Materials. – 2020 - Vol. 2, №12. - P. 4065–4071.
30. S. Nagane et al. Functionalized Polythiophene Copolymers for Electronic Biomedical Devices // MRS Advances. – 2020 - Vol. 5, №18-19. - P. 943–956.
31. M. L. Blohm, J. E. Pickett, P. C. VanDort, Substituted 3, 4-polymethylenedioxythiophenes, and polymers and electro responsive devices made therefrom US 5, 111, 327, 1992.
32. O. Stéphan et al. Electrochemical behaviour of 3, 4-ethylenedioxythiophene functionalized by a sulphonate group. Application to the preparation of poly(3, 4-ethylenedioxythiophene) having permanent cation-exchange properties // Journal of Electroanalytical Chemistry. - 1998 - Vol. 443, №2. - P. 217–226.
33. C. Musumeci et al. Organic electrochemical transistors from supramolecular complexes of conjugated polyelectrolyte PEDOTS // Journal of Materials Chemistry C. – 2019 - Vol. 7, №10. - P. 2987–2993.
34. C. A. Cutler et al. Alkoxysulfonate-Functionalized PEDOT Polyelectrolyte Multilayer Films: Electrochromic and Hole Transport Materials // Macromolecules. – 2005 - Vol. 38, №8. - P. 3068–3074.
35. Xiao Y., Cui X., Martin D. C. Electrochemical polymerization and properties of PEDOT/S-EDOT on neural microelectrode arrays. // Journal of Electroanalytical Chemistry. - 2004 - Vol. 573, №1. - P. 43–48.
36. K. M. Persson et al. Electronic Control of Cell Detachment Using a Self-Doped Conducting Polymer // Advanced Materials. – 2011 - Vol. 23, №38. - P. 4403–4408.
37. F. N. Ajjan et al. High performance PEDOT/lignin biopolymer composites for electrochemical supercapacitors / Journal of Materials Chemistry A. - 2016 - Vol. 4, №5. - P. 1838–1847.

38. D. G. Harman et al. Poly(3,4-ethylenedioxythiophene):dextran sulfate (PEDOT:DS) – A highly processable conductive organic biopolymer // *Acta Biomaterialia*. - 2015 - Vol. 14. - P. 33–42.
39. E. Stavrinidou et al. In vivo polymerization and manufacturing of wires and supercapacitors in plants // *Proceedings of the National Academy of Sciences*. - 2017 - Vol. 114, №11. - P. 2807–2812
40. E. Stavrinidou et al. Electronic plants // *Science Advances*. - 2015 - Vol. 1, №10. - P. e1501136.
41. Taleb S., Darmanin T., Guittard F. Superhydrophobic conducting polymers with switchable water and oil repellency by voltage and ion exchange. // *RSC Adv.* – 2014 - Vol. 4, №7. - P. 3550–3555.
42. M. Döbbelin et al. Electrochemical synthesis of PEDOT derivatives bearing imidazolium-ionic liquid moieties // *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. – 2009 - Vol. 47, №12. - P. 3010–3021.
43. M. Döbbelin et al. Innovative materials and applications based on poly(3,4-ethylenedioxythiophene) and ionic liquids // *Journal of Materials Chemistry*. – 2010 - Vol. 20, №36. - P. 7613.
44. Taleb S., Darmanin T., Guittard F. Elaboration of Voltage and Ion Exchange Stimuli-Responsive Conducting Polymers with Selective Switchable Liquid-Repellency. *ACS Applied Materials & Interfaces*. - 2014 - Vol. 6, №10. - P. 7953–7960.
45. F. Bella et al. A water-based and metal-free dye solar cell exceeding 7% efficiency using a cationic poly(3,4-ethylenedioxythiophene) derivative // *Chemical Science*. – 2020 - Vol. 11, №6. - P. 1485–1493.
46. D. Minudri et al. Water Soluble Cationic Poly(3,4-Ethylenedioxythiophene) PEDOT-N as a Versatile Conducting Polymer for Bioelectronics // *Advanced Electronic Materials*. - 2020 - Vol. 6, №10. - P. 2000510.

47. Abdelhamid M. E., O'Mullane A. P., Snook G. A. Storing energy in plastics: a review on conducting polymers & their role in electrochemical energy storage. // *SC Advances*. -2015- Vol. 5, №15.- P. 11611–11626.
48. Zhao et al. PEDOT-based composites as electrode materials for supercapacitors // *Z. Nanotechnology*. -2015- Vol. 27, №4. - P. 042001.
49. Stanis R. J., Lambert T. N., Yaklin M. A. Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT)-Modified Anodes: Reduced Methanol Crossover in Direct Methanol Fuel Cells. // *Energy & Fuels*. -2010- Vol. 24, №5.- P. 3125–3129.
50. C. Zhan et al. Conductive polymer nanocomposites: a critical review of modern advanced devices // *Journal of Materials Chemistry C*. -2017- Vol. 5, №7. - P. 1569–1585.
51. Yazmaciyan A., Meredith P., Armin A. Cavity Enhanced Organic Photodiodes with Charge Collection Narrowing. // *Advanced Optical Materials*. -2019- Vol. 7, №8. - P. 1801543.
52. Wei W., Wang H., Hu Y. H. A review on PEDOT-based counter electrodes for dye-sensitized solar cells. // *International Journal of Energy Research*. -2014 - Vol. 38, №9. - P. 1099–1111.
53. N. Gupta et al. Efficiency enhancement in blue organic light emitting diodes with a composite hole transport layer based on poly(ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate) doped with TiO₂ nanoparticles // *Displays*. – 2015 - Vol. 39. - P. 104–108.
54. D. Levasseur et al. Color Tuning by Oxide Addition in PEDOT:PSS-Based Electrochromic Devices // *Polymers*. – 2019 - Vol. 11, №1. - P. 179.
55. C. Lee et al. Organic Phototransistors With Chemically Doped Conjugated Polymer Interlayers for Visible and Near Infrared Light Detection // *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*. – 2018 - Vol. 24, №2. - P. 1–7.

- 56.Y. Du et al. Facile Preparation and Thermoelectric Properties of Bi₂Te₃ Based Alloy Nanosheet/PEDOT:PSS Composite Films // ACS Applied Materials & Interfaces. – 2014 - Vol. 6, №8. P. - 5735–5743.
- 57.P. Bahoumina et al. VOCs monitoring using differential microwave capacitive resonant transducer and conductive PEDOT:PSS-MWCNTs nanocomposite film for environmental applications // IEEE Transactions on Nanotechnology. - 2018 - P. 1.
- 58.Naseri M., Fotouhi L., Ehsani A. Recent Progress in the Development of Conducting Polymer-Based Nanocomposites for Electrochemical Biosensors Applications: A Mini-Review. // The Chemical Record. – 2018 - Vol. 18, №6. - P. 599–618.
- 59.N. Sultana et al. Application of conductive poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate) (PEDOT:PSS) polymers in potential biomedical engineering // Journal of Pharmaceutical Investigation. – 2020 - Vol. 50, №5. - P. 437–444.
- 60.Bhat M. A., Rather R. A., Shalla A. H. PEDOT and PEDOT:PSS conducting polymeric hydrogels: A report on their emerging applications. // Synthetic Metals. – 2021 - Vol. 273. - P. 116709.
- 61.Chen R., Canales A., Anikeeva P. Neural recording and modulation technologies // Nature Reviews Materials.- 2017 - Vol. 2, №2. –P.16093.
- 62.Polystyrene (PS) – ISU MatE453/MSE 553 - Lab 3 – FTIR. [online] available at: <https://sites.google.com/site/isumate453lab3group8/data/polystyrene-ps>.
- 63.M. Balaraman, M. Agarwal, J. PonnannEttiyappan. Role of N-vinyl-2-pyrrolidinone on the thermoresponsive behavior of PNIPAm hydrogel and its release kinetics using dye and vitamin-B12 as model drug // J. of Biomaterials Sci., Polym. Ed. – 2014. – Vol. 25 (3).– P. 269-286.
- 64.M. Bhagya Dharmasiri, T. Kuruwita Mudiyansele. Thermoresponsive poly(N-isopropyl acrylamide) hydrogel with increased response rate // Polymer Bulletin – 2020. – doi.org/10.1007/s00289-020-03270-9.

ДОДАТКИ



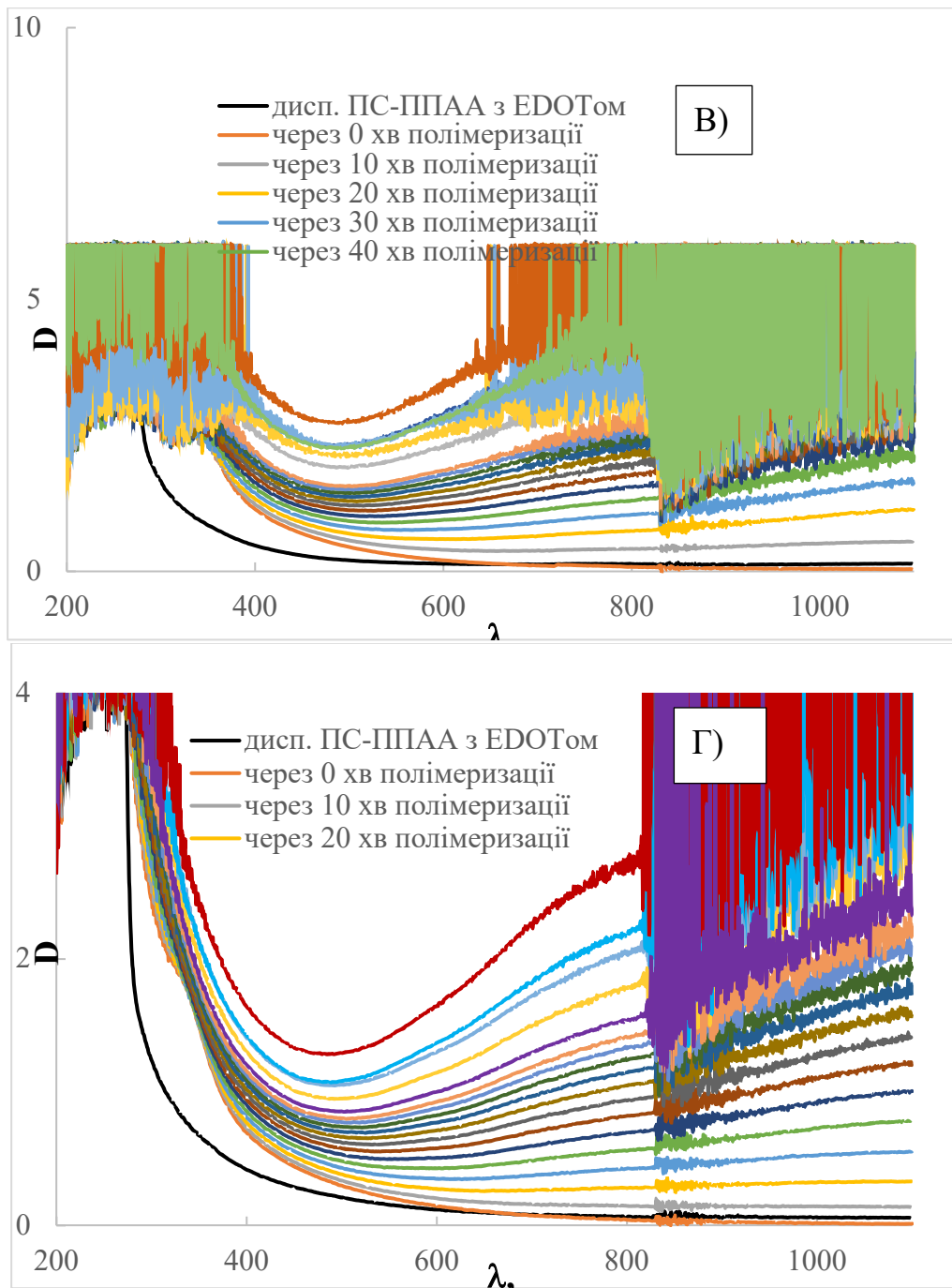


Рис. 1. Зміна UV-Vis спектрів реакційних сумішей під час полімеризації EDOТу в середовищі водної нанодисперсії ПС-ППАА. Спектри з вирахуванням спектру кювети з водою:

- А) Зміна UV-Vis спектру реакційної суміші РТ40; Б) Зміна UV-Vis спектру реакційної суміші РТ41; В) Зміна UV-Vis спектру реакційної суміші РТ42; Г) Зміна UV-Vis спектру реакційної суміші РТ43