

КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ІМЕНІ ТАРАСА ШЕВЧЕНКА



Хімічний факультет
Кафедра хімії високомолекулярних сполук

Кваліфікаційна робота
Левченко Марії Юріївни

**Тернарні наноккомпозити типу «ядро-оболонка»
полістирол/ПНШАМ-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., доц. Вретік Л.О.
д.х.н., проф. Пуд О.А.

Допустити до захисту:

завідувач кафедри, д.х.н., професор

Савченко І.О.

“ ____ ” _____ 2021 р.

Київ-2021

ЗМІСТ

Умовні позначення.....	3
Вступ.....	4
РОЗДІЛ I. ОГЛЯД ВІДОМИХ ЛІТЕРТУРНИХ ДЖЕРЕЛ.....	6
Електропровідні полімери та їх властивості.....	6
Редокс-полімери.....	8
Методи синтезу полі (3,4-етилендіокситіофену).....	9
Нанокompозити на основі ПЕДОТ.....	14
Практичні аспекти застосування електропровідних полімерів.....	17
Напрямки використання електропровідних полімерних сполук.....	20
РОЗДІЛ II. МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ.....	22
Вихідні речовини та матеріали.....	22
Вихідні речовини та лабораторне обладнання.....	22
Синтез наночастинок типу ядро-оболонка: ядро полістирол, оболонка ПНІПАМ шляхом мікроемульсійної полімеризації.....	23
Вихідні речовини для синтезу композиту ПС/ПНІПАМ/ПЕДОТ.....	25
Методика синтезу композиту ПС/ПНІПАМ/ПЕДОТ.....	25
Методи дослідження та обладнання, що використовувались.....	27
Методика проведення діалізу.....	27
Потенціометрія та рН-метрія.....	28
Динамічне розсіювання світла.....	28
Спектроскопічні методи.....	29
РОЗДІЛ III. ОБГОВОРЕННЯ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДАНИХ.....	30
ВИСНОВКИ.....	45
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ... ..	46

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
BiS	N,N'-метиленбісакриламід
ПНІПАМ	Полі(N-ізопропілакриламід)
КСК	Камфорсульфонова кислота
ПАНІ	Поліанілін
ПП	Поліпірол
ТГФ	Тетрагідрофуран
ГПХ	Гель-проникна хроматографія
ДРС	Динамічне розсіювання світла
ПРОДОТ	Пропілендіокситіофен
ПММА	Полі(метилметакрилат)
ПОЕГМА	Полі(етиленгліколь метиловий ефір метакрилат)
AgНД	Нанодропи срібла
БЦ	Бактеріальна целюлоза
ПСС	Полістиролсульфонат

ВСТУП

В сучасному світі полімери використовуються майже у всіх галузях людської діяльності і щороку сфера використання полімерних матеріалів невпинно зростає. Особливо нашу увагу привертають провідні полімери. Зацікавленість до полімерів з електронною провідністю виправдана їхніми властивостями - проведення електричного струму, що в перспективі має широкий спектр використання. Зокрема вони використовуються в якості антистатичних матеріалів [1], органічні світлодіоди [2], перспективні в суперконденсаторах [3], біосенсорах, для підвищення стабільності та чутливості біопрепаратів, підсилюють адгезію клітин [4], для OLED панелів та світлодіодів [5], сонячній батареї [6].

Але недоліками провідних полімерів кон'югованими ароматичними фрагментами є їх погана розчинність, не здатність давати розчини у воді, високі температури топлення, тощо [7]. Тому щоб змінити ці властивості зараз для науки набувають широкий інтерес створення тренарних полімерних нанокомпозитів. У рамках цієї роботи значна перевага нанорозмірних композитів у їх поєднанні електропровідних полімерів з іншими полімерами, які проявляють синергічні властивості.

Сучасним напрямком є комбінування властивостей різних полімерів в одній наночастинці. З цієї точки зору цікавими є нанокомпозити, які містять полімери різного типу з різноманітними корисними властивостями. Тож наночастинки які поєднують в собі різні властивості полімерів привертають особливу увагу для дослідження.

Нами [8] раніше було одержано термочутливий латекс потрійного нанокомпозиту ядро-оболонка з ядром полістиролу, оболонки полі(N-ізопропілакриламід) (ПНІПАМ), вкладених у наночастинки поліаніліну (ПАНІ), леговані камфорсульфоною кислотою (КСК) виявляють низьку

провідність через локалізацію та неповне легування наночастинок ПАНІ-КСК у фазі ПНІПАМ. Однак при впливі парів HCl провідність збільшується, що свідчить про можливість застосування таких компонентів як чутливих матеріалів для виявлення аналітів з кислотними властивостями. Було виявлено, що сильні фізико-хімічні взаємодії в оболонці між ПНІПАМ і ПАНІ-КСК спричиняють конформаційні зміни в ПНІПАМ, подібні до тих, що відбуваються під час переходу «клубок-глобула» ПНІПАМ. Ці зміни впливають на температурну чутливість синтезованих латексів. Створені латекси ПС/ПНІПАМ/ПАНІ-КСК демонструють залежність в'язкості розчину від температури, а також завдяки їх оптичному поглинанню в ближньому інфрачервоному спектральному діапазоні можуть проявляти фототермічний ефект, який виявляється в залежності від часу зростання їх температури при опроміненні ІЧ-лазером при 808 нм [8].

У роботі [8] обговорюються властивості мікрочастинок, що складаються з ядра полістиролу (ПС)а зовнішня оболонка утворена шаром ПАНІ. Вимірювання провідності подвійного композиту показало, що вона майже відсутня у одержаних зразках, але зростає в присутності кислих парів, що відкриває перспективи для використання їх у якості сенсорів.

Також вже створено подібну нанодисперсну систему на основі полістиролу та полі(3,4-етилендіокситіофену) (ПЕДОТ), де було досліджено, що в одержаних композитах ПС/ПЕДОТ провідність ПЕДОТ зберігається, але суттєво залежить від природи окисника, що був використаний для синтезу провідного полімеру [9].

Представлена робота є продовженням напрямку створення композитів з термочутливого полімера ПНІПАМ, нанорозмірного носія ПС і провідного полімера ПЕДОТ, [10] які у подальшому можуть використовуватись у медицині та фармакології для доставки лікарських засобів, контролю активності ферментів у різних системах.

РОЗДІЛ I. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ

Електропровідні полімери та їх властивості

Відомо, що класичними провідниками є метали, а полімерам зазвичай притаманні гарні ізоляційні властивості. Але вже останні 40 років нам відкриті і нові полімери, які мають чудову електропровідність, що ненабагато гірша за електропровідність металів. Мова йде про електропровідні полімери, що є органічними полімерами зі спряженими подвійними зв'язками чи ароматичними фрагментами в основному ланцюзі.

Провідні полімерні матеріали за складом поділяються на 2 групи: доповані домішками полімери, електропровідність яких залежить від введених компонентів у полімер (графіт, дрібнодисперсний метал, тощо) та електропровідні полімери, провідність яких обумовлено їх структурою. До другої групи відносяться полімери з іонною провідністю та полімери з електронною провідністю. [11] Схематичне зображення провідних полімерів наведено на Рис. 1.

Нас цікавлять полімери з електронною провідністю, яка у свою чергу поділяється на так звані органічні метали, які також мають назву «провідні полімери». Їх особливість у тому, що ці полімери мають провідність, близьку за механізмом до електропровідності металів; і редокс-полімери, тобто сполуки, в яких перенесення електрона здійснюється головним чином за рахунок протікання окисно-відновних реакцій між сусідніми фрагментами полімерного ланцюга.

Полімер з зовнішньою провідністю одержують введенням в звичайний полімер, який слугує вихідною матрицею для провідних добавок, домішок, наприклад, металевого пилу. Всі типи полімерів використовуються в якості матриць для створення таких полімерів, як полівінілхлорид (ПВХ), поліуретан або нейлон [12].

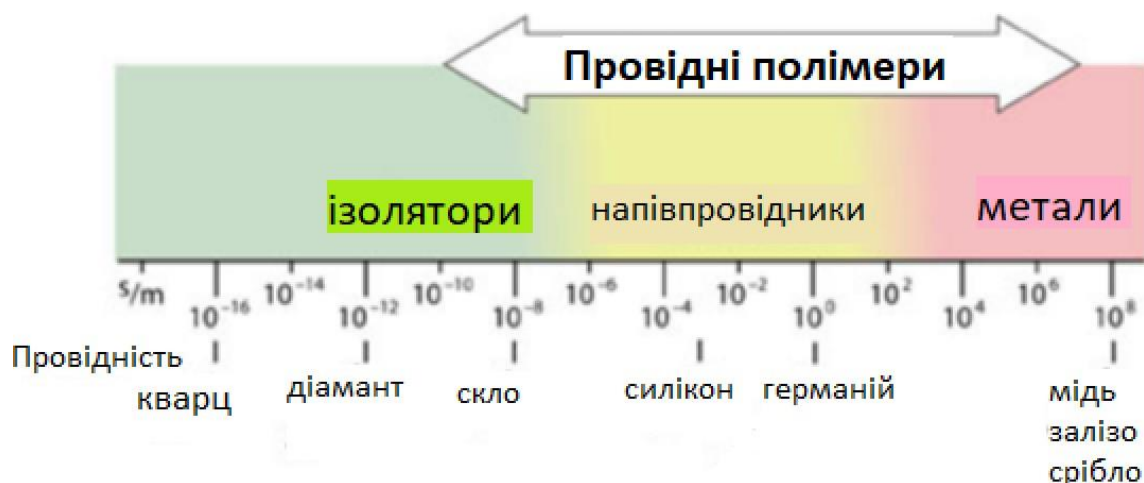


Рис. 1. Схематичне зображення провідних полімерів.

Значна кількість провідних полімерів можуть бути отримані з мономерів методом електрохімічного окислення на поверхні інертного електрода. До їх числа відноситься, наприклад, поліпірол (ПП) (див. схема2), вперше отриманий дослідником з компанії ІВМ Артом Діасом в 1980 році методом електрохімічного окислення пірола в ацетонітрильному розчині ПП, містить для надання йому електропровідності перхлорат тетрабутиламонію:

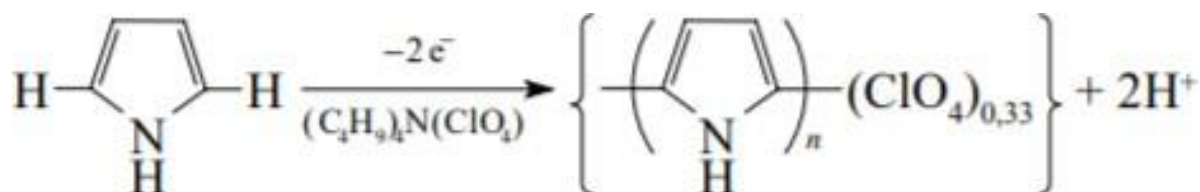


Схема 2.Одержання поліпірола.

Полімери, отримані електрохімічним методом на поверхні електрода, можуть бути переведені з провідного (окисленого) в непровідний (відновлений) стан шляхом зміни потенціалу електрода. Перехід полімеру з окисленого в нейтральний відновлений стан супроводжується виходом зарядкомпенсуючих протийонів з полімеру в розчин електроліту, в якому проводиться процес, і навпаки.

Редокс-полімери

Більшість з відомих до теперішнього часу редокс-полімерів - це металокомплексні сполуки, отримання яких, як правило, здійснюють шляхом електрохімічної полімеризації вихідних мономерних комплексних сполук, що мають як октаедричні, так і плоскоквдратну конфігурацію.

Як приклад редокс-полімерів, одержуваних з октаедричних вихідних комплексних сполук, можна привести поліпіридинові комплекси складу $poLy$ - $[Me (v-bpy)_x (L)_y]$, де $Me = Co, Fe, Ru, Os$; $L = v-bpy$ (4-вініл-4'-метил-2,2'-біпірідин), фенантролін-5,6-діон, 4-метілфенантролін, 5-амінофенантролін, 5-хлорфенантролін ($x + y = 3$) (Рис. 3.). Зазначені сполуки отримують шляхом електрохімічного відновлення мономерних комплексів, при якому спочатку утворюються радикальні проміжні частинки, далі взаємодіючі між собою або з молекулами вихідного комплексу. На схемі 3. приклад утворення полімеру з октаедричного комплексу з 5-хлорфенантроліновими лігандами:

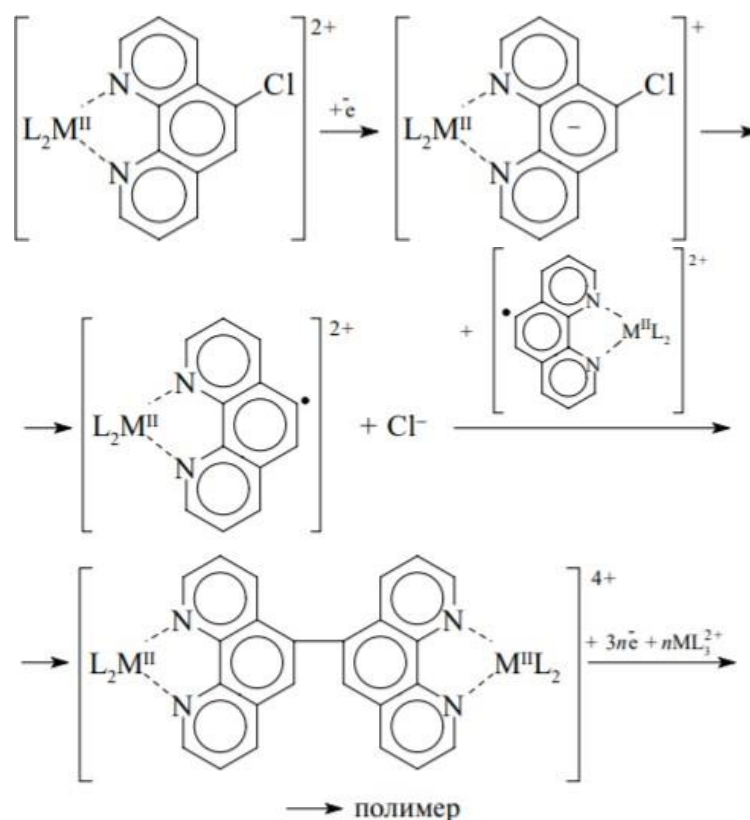


Схема 3. Одержання поліпіридинового комплексу.

Зшивання вихідних молекул відбувається за трьома напрямками відповідно до їх геометрії, в результаті чого полімер має тривимірну структуру [13].

Методи синтезу полі (3,4-етилендіокситіофену)

Синтез похідних ПЕДОТ можна розділити на три різні типи реакцій полімеризації: окислювальна хімічна полімеризація мономерів на основі ЕДОТ; електрохімічна полімеризація мономерів на основі ЕДОТ; конденсація дигалоген похідних ЕДОТ під дією перехідних металів.

Окислювальна хімічна полімеризація мономерів на основі ЕДОТ

Цим методом отримують ПЕДОТ переважно у вигляді нерозчинних порошків. Хімічна полімеризація похідних ЕДОТ може проводитися за допомогою декількох методів та окисників. Класичний метод використовує окисники, такі як FeCl_3 або $\text{Fe}(\text{OTs})_3$. [14] Беручи до уваги сам ЕДОТ, цей метод призводить до отримання чорної, нерозчинної та легкоплавкої сполуки ПЕДОТ. Шляхом хімічної полімеризації ЕДОТу в ацетонітрилі були одержані перші зразки ПЕДОТ₃ використанням в якості окисників різних солей тривалентного заліза [15].

Також за допомогою цього методу можна отримати плівки на основі субстрату з потенційно корисними електричними та оптичними властивостями. Хімічна полімеризація алкільованих або алкоксильованих [16] похідних ЕДОТ призводить до нерегулярних похідних ПЕДОТ, які розчинні у звичайних органічних розчинниках, таких як CHCl_3 , CH_2Cl_2 та тетрагідрофуран (ТГФ). В результаті ці полімери можуть бути охарактеризовані за допомогою стандартних структурних методів. Наприклад, гель-проникною хроматографією (ГПХ) визначали значення M_w для ПЕДОТ $\pm \text{C}_{14}\text{H}_{29}$ в діапазоні від 10000 ± 25000 г / моль (у порівнянні зі стандартами ПС). Кумар та Рейнольдс продемонстрували, що, збільшуючи співвідношення $[\text{FeCl}_3]/[\text{мономер}]$ до більш ніж двох при полімеризації

ЕДОТ, частка полімеру стає нерозчинною в органічних розчинниках, ймовірно через зшивання.

При співвідношенні $[\text{FeCl}_3]/[\text{мономер}]$, що перевищує або дорівнює п'яти, утворюється повністю нерозчинний полімер. Де Леу та співавтори [17] повідомили про другий метод полімеризації ЕДОТ. Використання Fe^{III} (ОТс) $3 \text{Fe}(\text{ОТс})_3$ при підвищеній температурі в поєднанні з імідазолом як основи (Схема 4.) призвело до отримання чорної нерозчинної та інфузійної плівки ПЕДОТ, яка після промивання водою та н-бутанолом демонструвала провідність до 550 С/см .

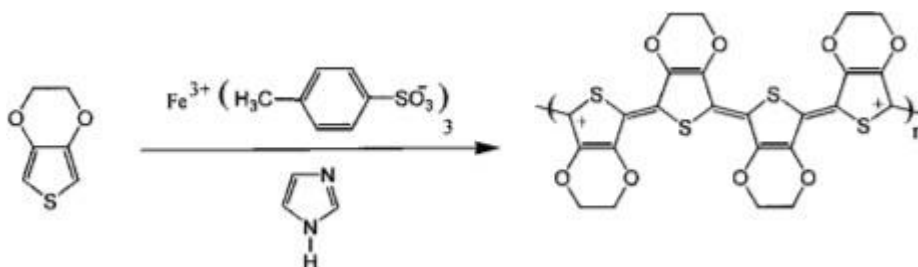


Схема 4. Хімічна полімеризація ЕДОТ, розроблена Де Леу.

Третім і найбільш практичним методом полімеризації для ЕДОТ є синтез ВАУТРОН Р., який був розроблений в Вауег АГ. [18]. Цей метод використовує полімеризацію ЕДОТ у водному розчині поліелектроліту (найчастіше ПСС) з використанням $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ як окислювач. Проведення цієї реакції при кімнатній температурі призводить до отримання темно-синьої водної дисперсії ПЕДОТ/ПСС, яка комерційно доступна від Вауег АГ під торговою назвою ВАУТРОН Р (Схема 5.). Цікавим аспектом ВАУТРОН Р є те, що після висихання залишена плівка ПЕДОТ/ПСС є високопровідною, прозорою, механічно міцною та нерозчинною в будь-якому загальному розчиннику.

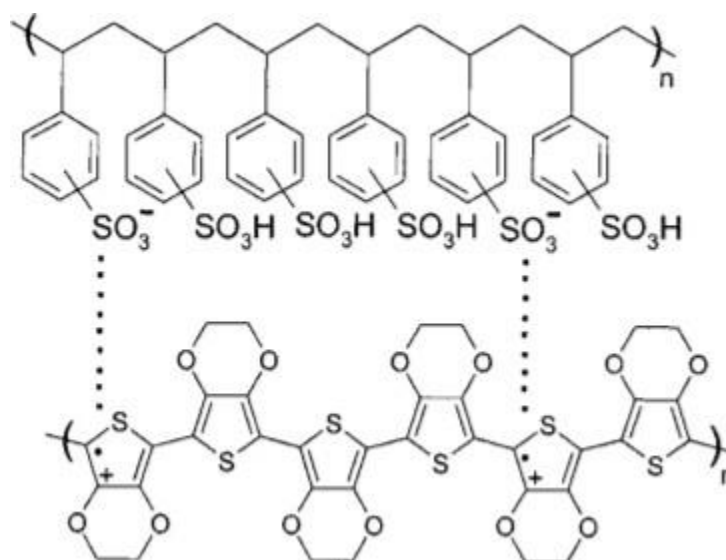


Схема 5. Суміш ПЕДОТ/ПСС (BAYTRON P).

BAYTRON P спочатку був розроблений для фотоіндустрії, як антистатичний засіб. На сьогоднішній день він служить багатофункціональною провідниковою полімерною сумішшю для багатьох застосувань. Так як розчинні алкільовані похідні ПЕДОТ дозволяють застосовувати стандартні методи характеристики полімерів, нерозчинні похідні ПЕДОТ та ПЕДОТ/ПСС в значній мірі виключають характеристикацію на молекулярному рівні. На основі електронної спектроскопії можна встановити, що обидві сполуки легко окислюються, однак їх детальні структурні особливості, такі як їх молекулярна маса, полідисперсність та кінцеві групи, залишаються незрозумілими [19].

У роботі [12] було описано механізм окиснювальної полімеризації ПЕДОТ (зображений на рис. 6).

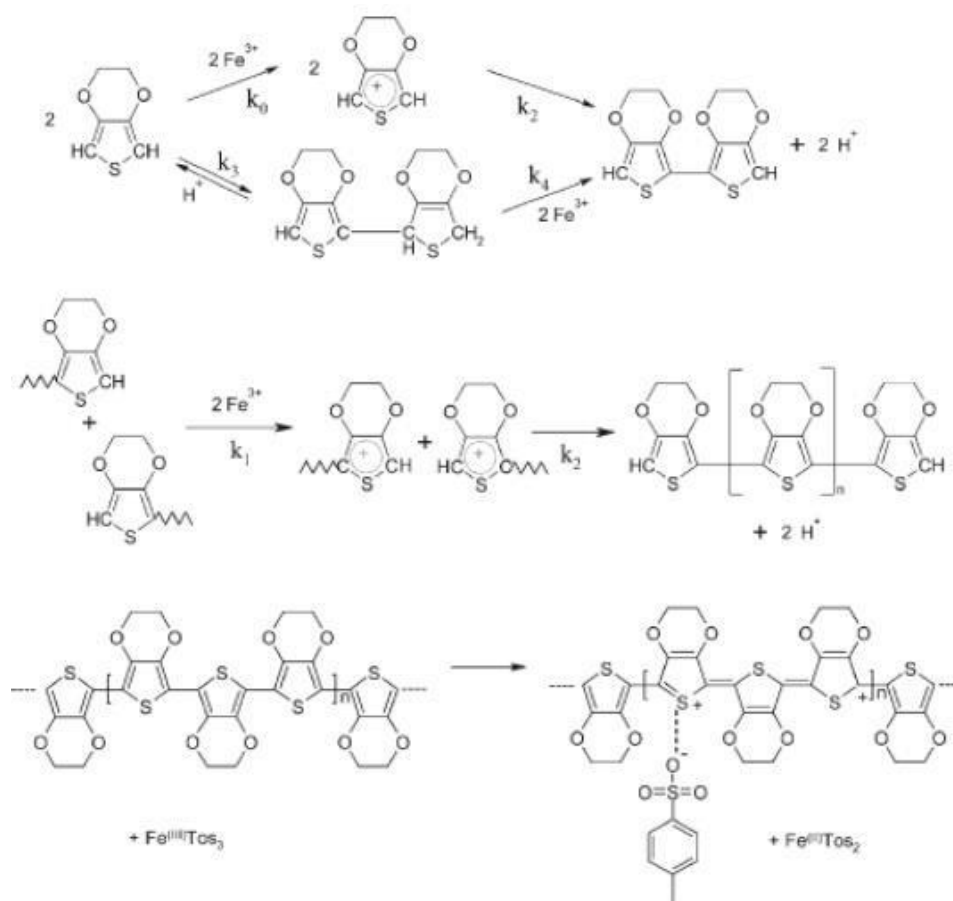


Рисунок 6. Механізм реакції окиснення ЕДОТ до провідного ПЕДОТ-тозилату

Важливий внесок у структурну характеристику ПЕДОТ був представлений Інганьясом та його колегами, які першими запропонували структурну модель для ПЕДОТ, легованого тозилатом. [20] Використовуючи хімічний метод де Леу, при полімеризації на поверхні, [17] вони отримали тонкі плівки ПЕДОТ, які вивчали за дифракцією рентгенівських променів з використанням синхротронного опромінювання. З цих досліджень вони дійшли висновку, що матеріал є дуже анізотропним і що в цих тонких плівках існує обмежений кристалічний порядок. Крім того, вони мають дані про паракристалічний стан з малими паракристалічними областями. Ця ж група також вивчала електронну структуру ПЕДОТ за допомогою рентгенівської та ультрафіолетової фотоелектронної спектроскопії [21], а також за допомогою спектроскопічної еліпсометрії [22]. Ці результати дозволяють припустити,

що отриманий таким чином ПЕДОТ можна розглядати як анізотропний метал.

Електрохімічна полімеризація похідних ЕДОТ.

Інший особливо корисний метод полімеризації використовує електрохімічне окиснення багатих електронами мономерів на основі ЕДОТ. Цим методом ПЕДОТ одержують у вигляді плівок.

Цей метод відрізняється тим, що потребує лише невеликих кількостей мономеру, короткого часу полімеризації та може давати як плівку на електроді, так і окремі плівки. Від товщини плівки, ступення окиснення та допування залежить колір одержаних матеріалів. У випадку самого ЕДОТу електрохімічна полімеризація призводить до утворення на аноді сильнопроникної небесно-блакитної легованої плівки ПЕДОТ[23]. Йонасом та співавторами плівки ПЕДОТу були отримані шляхом електрохімічної полімеризації в ацетонітрилі. Одержані плівки мали питому електропровідність до 200 См/см[24].

Вернетом та його колегами [25] було продемонстровано, що поліелектроліти сумісні з полімеризацією похідних ЕДОТ. ЕДОТ можна полімеризувати електрохімічно. [26] У трохи модифікованому методі електрохімічної полімеризації, електрохімічному десилілюванні, використовуються одисильовані мономери на основі ЕДОТ. [27] Цей метод, який заснований на втраті групи триметилсилилу (ТМС), призводить до полімерів, що мають таку ж елементарну повторювану ланку, що і при полімеризації вихідних мономерів. Переваги, що виділяються при використанні похідних від біс-ТМС мономерів: сесформовані плівки сильніше прилягають до електродних поверхонь на основі оксиду (оксид олова індію (ІТО), Au та ін.), надаючи їм посилені комутаційні властивості. Крім того, у міру одержання більш складних і великих багатокільцевих мономерів, дериватизація ТМС значно збільшує їх розчинність, отже, покращуючи їх полімеризаційні характеристики. Щоб вирішити проблему низької розчинності ЕДОТу у воді,

його можна електрополімеризувати у водному розчині додецилсульфату натрію [28]. При полімеризації ЕДОТу в розчинах поліелектролітів, полімер демонструє термопластичні властивості [29].

Конденсація дигалоген похідних ЕДОТ з використанням як каталізатора перехідного металу.

Багато полімерів на основі тіофену готували протягом багатьох років із використанням як каталізатора перехідного металу [30]. Ямамото та ін. застосували цю методику до безпосереднього формування нейтрального ПЕДОТ. [31] Хоча цей метод дає сполуки з низькою молекулярною масою, він може виявитись особливо цікавим, коли його застосовують до мономерів із солюбілізуєчими бічними групами.

Нанокompозити на основі ПЕДОТ

ПЕДОТ є провідним полімером з найбільшими перспективами в галузі електроніки завдяки своїй високій електропровідності та прозорості у вигляді тонких плівок. Зазвичай він використовується у вигляді водних дисперсій, стабілізованих полістиролсульфонатом. Однак нові полімери ПЕДОТ необхідні з такими властивостями, як реагування на подразники, біофункціональність або біосумісність у нових сферах застосування, таких як біоелектроніка. Вченими було досліджено синтетичний шлях до нових кінцевих функціональних полімерів або макрономерів пропілендіокситіофену (ПРОДОТ) та нового покоління мультиреактивних трансплантатних кополімерів ПЕДОТ. Де макромономери були синтезовані за допомогою оборотної полімеризації додавання-фрагментація-перенос (RAFT), опосередкованої новим агентом ланцюгового переносу. Щоб показати свою універсальність, було синтезовано три різні макромономери ПРОДОТ з кінцевим покриттям: α -ПРОДОТ-полі(метилметакрилат)

(ПРОДОТ-ПММА), α -ПРОДОТ-полі(етиленгліколь метиловий ефір метакрилат) (ПРОДОТ-ПОЕГМА) та α -ПРОДОТ -полі (N-ізопропілакриламід) (ПРОДОТ- ПНІПАМ). Потім гомополімеризацію макромономерів ПРОДОТ-ПММА проводили шляхом хімічної окислювальної полімеризації з отриманням полімакромономерів, що мають напівкон'югований полімерний каркас. Наступним етапом макромономери були кополімеризовані з мономером ЕДОТ у воді шляхом хімічної окислювальної полімеризації для отримання нових щеплених кополімерів. В результаті були отримані нові ПЕДОТ-трансплантат-ПОЕГМА та ПЕДОТ-трансплантат-ПНІПАМ у вигляді водних дисперсій. ПЕДОТ-трансплантат-ПНІПАМ показав терморективний характер, що показує об'ємний фазовий перехід між 26 і 34 °C залежно від складу та довжини макромономера[32].

Також вченими був виготовлений електрохімічний датчик з регульованою температурою «ON/OFF» на основі пристосованої провідної мікротелевої плівки, що складається з термочутливого ПНІПАМ та провідного ПЕДОТ. Створений датчик продемонстрував хорошу термочутливість і циклічне перемикавання при виявленні 5-фторурацилу (5-FU). Повторюване включення / вимикання CV-реакцій 5-FU на ПНІПАМ -ПЕДОТ/GCE було досягнуто за допомогою контролю температури розчину. Крім того, цей реверсивно перемикаючий датчик дозволяє визначати 5-FU в хорошій чутливості з низькою межею виявлення 15 нМ при 40 °C порівняно з 25 °C (0,37 мкМ). Цей реверсивний комутований електрохімічний датчик дав нову ідею застосування терморективних полімерів [33].

Вище було згадано, що для конструкцій з електричним захистом для застосування в акумуляторах, функціональних тканинах, датчиках, автомобілях, аерокосмічній, конструкційній, медичній галузі потрібні неткані матеріали з полімерним нановолокном та з електропровідністю як у металах. Тож були дослідження електропровідності у поліакрилонітрилі (ПАН), полі (ϵ -капролактон) (ПКЛ), з використанням дуже низького вмісту нанодротів

срібла (AgНД; 3, 35 об.%). Ключ до високої провідності полягав у однорідному розподілі AgНД в нетканому матеріалі, виготовленому методом мокрого нанесення, з використанням коротковолоконного волокна і дисперсії AgНД. Над порогом 0, 36 об.% AgНД провідність нетканого матеріалу збільшується на сім порядків [34].

Варті уваги також гідрогелі, В провідних гідрогелях важко досягти високого вмісту води, оскільки для формування внутрішнього провідного шляху необхідна маса провідної складової. Тож вчені розробили анізотропні електропровідні гідрогелі з великим вмістом води на основі бактеріальної целюлози (БЦ). Полістиролсульфонат (ПСС) прищеплювали до модифікованого акрилоїлхлоридом БЦ, щоб отримати шаблон для подальшого синтезу ПЕДОТ. Отримані гідрогелі БЦ-блок-ПСС/ПЕДОТ були електропровідними завдяки іммобілізації ПЕДОТ на поверхні целюлозних нановолокон. Гідрогелі демонстрували електропровідність $0,24 \text{ S cm}^{-1}$. Крім того, вони продемонстрували еластичність при стисненні (складена до зовнішнього напруження стиснення $> 2,8 \text{ МПа}$ і підлягає відновленню), властивий високий вміст води ($\sim 95,0\%$ мас.) та анізотропія (анізотропний показник провідності 4,1 від БЦ). Включення термореактивного ПНІПАМ гідрогелю до гідрогелю БЦ-блок-ПСС/ ПЕДОТ продемонструвало одновісне термореактивне спрацьовування зі зміною опору. Очікувані зміни розміру та опору спостерігалися лише у напрямку, вертикальному до шарів нановолокна целюлози. Ці гідрогелі могли б продвинути подальші розробки в нових платформах тканинної техніки, імплантованих біосенсорах та розумних м'яких електронних пристроях [35].

В даній роботі [36] розробкою багатофункціональних гідрогелів, які мають функціональність та чудові механічні властивості, занялися вчені, які успішно виготовили самовідновлюванні провідні нанолисти Нітроген-Бор(f-VNHL) / ПЕДОТ: гідрогель ПСС/ПНІПАМ. Вони мають міцністьна стиск 700

КРа, розтягуваність 2666%, високу адгезію та здатність до фототермічного перетворення за допомогою суспензії ПЕДОТ:ПСС і функціоналізований f-VNHЛ. Ключовим у конструкції цього матеріалу є те, що між ПСС та f-VNHЛ, а також ПСС та ПНІПАМ можуть утворюватися достатньо динамічних точок зшивання водневими зв'язками, які не тільки покращують механічні властивості гелю, але й забезпечують самовідновлювання та прилипання. Що ще важливіше, виявили, що водневий зв'язок НІПАМ і ПСС може сприяти підвищеній провідності ПЕДОТ:ПСС з тієї причини, що він може послабити кулонівську взаємодію між ланцюгами ПЕДОТ і ПСС. Вченими досліджено [37], що розумні колоїди мікрогелю ПНІПАМ-со-акрилова кислота мають провідність. Вони можуть реагувати на подразники, такі як зміна температури, рН і можуть подавати електричні сигнали. Провідність мікрогелів ПНІПАМ-со-акрилова кислота визначається легуванням ПЕДОТ: ПСС. Отримані леговані мікрогелі не демонструють провідність через гідрофільність легуючої речовини. Було з'ясовано, що знизивши температуру з 52,4°C до 20,1°C, опір розумних мікрогелів збільшиться з 40 кОм до 180 кОм, а колір мікрогелів зміниться від світло-блакитного до темно-синього. Більше того, завдяки реакції мікрогелю ПНІПАМ-со-акрилова кислота на подразники, нові електропровідні мікрогелі з фотонними кристалами можуть перетворювати данні температури і рН в електричні сигнали. Тож цей мікрогель можна використовувати як інтелектуальний наповнювач штучних шкір і м'язів.

Практичні аспекти застосування електропровідних полімерів

Значний внесок у хімію провідних полімерів зроблено у роботі Хігера, Макдіарміда та Ширакави. В якій було показано електропровідність поліацетилену. Було з'ясовано, що провідність ацетилену можна підвищити на 8 порядків, що наближає полімерні провідники до металів, шляхом легування його парами йоду. Основний інтерес у використанні полімерів полягає у недорогих виробництвах з використанням розчину для обробки

плівкоутворюючих полімерів. Наприклад, світлові дисплеї та інтегральні схеми теоретично можуть бути виготовлені з використанням простих технологій струменевого принтера[38].

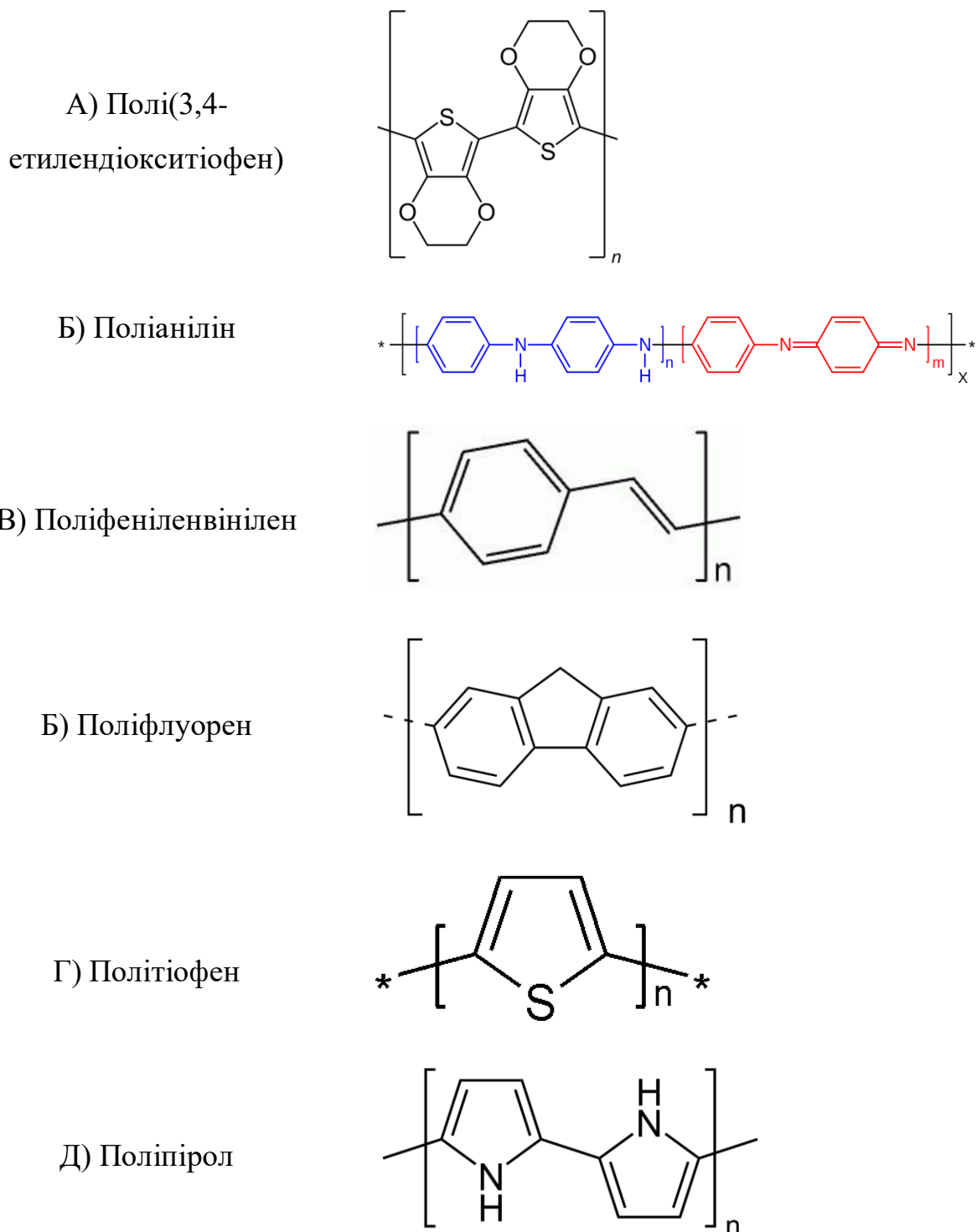


Рис 7. Елементарні ланки деяких провідних полімерів.

Елементарні ланки деяких провідних полімерів наведені на рис. 7.

Легований поліанілін використовується як провідник і для електромагнітного екранування електронних схем [39]. Поліанілін також застосовується як інгібітор корозії [40].

Поліетилендіокситіофен, легований полістиролсульфоною кислотою, виготовляється як антистатичний покривний матеріал для запобігання впливу електричних розрядів на фотоемульсіях [41], а також служить як отвір для закачування електродного матеріалу в полімерних світловипромінюючих пристроях.

Похідні поліфеніленвінілену є основними кандидатами в ролі активного шару при експериментальному виробництві електролюмінесцентних дисплеїв [42].

Похідні поліфлуорена використовуються як випромінюючий шар у повнокольорових відеоматричних дисплеях [43], створення світловідбиваючих польових транзисторів[44].

Похідні політіофену є перспективними для польових транзисторів: вони можуть знайти користь у касах супермаркетів[13].

Поліпірол також протестований як матеріал, що поглинає мікрохвилі "стелс"(невидимий радар) покриття екрану, а також як активний тонкий шар різних сенсорних пристроїв[45].

Інші можливі застосування провідних полімерів включають суперконденсатори та конденсатори електролітичного типу. [46]Деякі електропровідні полімери, такі як поліанілін, демонструють цілий діапазон кольорів в результаті багатьох форм протонування та окислення. Їх електрохромічні властивості можна використовувати для отримання, наприклад «Розумних вікон», які влітку поглинають сонячне світло. Перевага перед рідкими кристалами полягає в тому, що полімери можуть бути виготовлені у вигляді великих аркушів з необмеженими кутами зору.

Напрямки використання електропровідних полімерних сполук

Акумуляторні батареї (рис. 8, а) були одним з перших комерційних продуктів, заснованих на застосуванні провідних полімерних сполук. Як матеріал позитивного електрода в них використовують поліпіррол, політіюфен або поліанілін.

Матеріалом для виготовлення негативних електродів зазвичай служать літій або його сплави (наприклад, з алюмінієм).

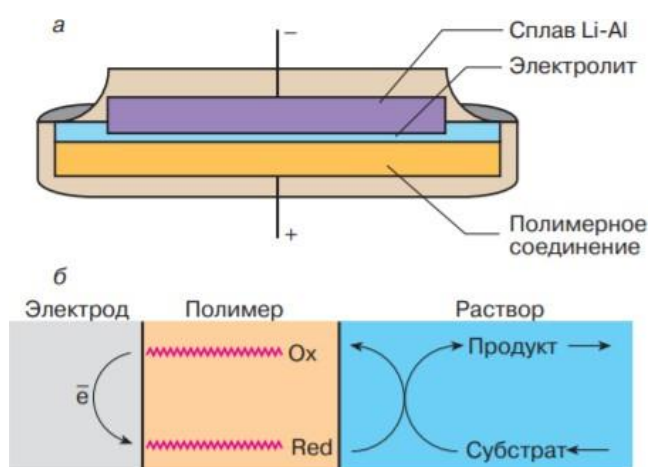


Рис. 8. Застосування провідних полімерних сполук: а - в хімічних джерелах струму; б - в електрокаталітичних системах.

В процесі розряду акумулятора електрони рухаються від негативного електрода до позитивного по зовнішньому ланцюгу. При цьому літій окислюється, переходячи в електроліт у вигляді позитивно заряджених іонів, полімерна сполука відновлюється, що супроводжується переходоманіонів,які компенсують заряд,з полімеру в електроліт. При заряді акумулятора від зовнішнього джерела струму на електродах відбуваються зворотні процеси.

Основним напрямком використання провідних полімерів і редокс-полімерів в каталітичних системах є розробка хімічно модифікованих електродів (ХМЕ). ХМЕ є електрод з хімічно інертного матеріалу з нанесеним на його поверхню шаром проводить сполуку, що є каталітично активною по

відношенню до електрохімічної реакції, яка відбувається в системі (див. рис. 8, б).

В даний час ХМЕ на основі провідних полімерних сполук використовують для каталітичного окислення метанолу та насичених вуглеводнів в м'яких умовах, відновлення галогенопохідних насичених вуглеводнів, відновлення діоксиду вуглецю, каталізу редокс-реакцій за участю біомолекул (ензимів і коензимів) [13].

РОЗДІЛ II. МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ

2.1. Вихідні речовини та матеріали

Вихідні речовини та лабораторне обладнання

Для роботи використовувалися вихідні речовини, структура та назва яких наведена у табл. 1.

Таблиця 1 Вихідні сполуки для синтезу наночастинок ПС/ПНІПАМ/ПЕДОТ

Назва сполуки	Характеристики
Лаурилсульфат натрію	W = 99,0%, вироблено Sigma-Aldrich, Мм = 288,38 г/моль, густина = 1,01 г/см ³ , T _{пл} = 206 ⁰ С.
Пероксодисульфат калію	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	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
N,N-метиленбісакриламід	виробництва Sigma-Aldrich, Мм=154,17 г/моль, густина=1,235 г/см ³ , T _{пл} =185 ⁰ С
Полі-N-ізопропілакриламід	виробництва Sigma-Aldrich, Мм=113 г/моль, густина=1.1 г/см ³ , T _{пл} =96 ⁰ С

Етилендіокситіофен	виробництва Sigma-Aldrich, $M_m=142.17$ г/моль, густина= 1.34 г/см ³ , $T_{кип}= 225$ °С
Пероксидисульфат амонію	виробництва Sigma-Aldrich, $M_m=228.2$ г/моль, густина= 1.98 г/см ³ , $T_{пл}= 120$ °С
Сульфат заліза (III)	виробництва Sigma-Aldrich, $M_m=399,88$ г/моль, густина= 3.1 г/см ³ , $T_{пл}= 480$ °С

Синтез наночастинок типу ядро-оболонка: ядро полістирол, оболонка ПНПАМ шляхом мікроемульсійної полімеризації

Полімеризацію проводили в 250 мл реакторі, який обладнаний трубкою для подачі аргону, мішалкою, а також голкою для прикапування реагентів. Круглодонний 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 38⁰С додавали 0,01 г дигідрофосфат натрію та через 10 хв 0,2 г лаурилсульфат натрію. Через 20 хв на досягненні температури в 54⁰С додали 0,2 г ПНПАМ. Для забезпечення інертної атмосфери упродовж 20 хв реактор продували аргон. Після 35 хв шприцом повільно по краплі прикапували стирол і підвищували температуру до 73⁰С. Після досягнення температури 73⁰С шприцом імпульсно вводили попередньо приготовлений розчин 0,16 г пероксидисульфату калію у 10 мл води. Через 3 хв спостерігали опалесценцію. Згодом додала через шприц в колбу розчин 3,6 г ПНПАМ і 0,36 г зшиваючого агенту N,N-метиленбісакриламід у 8 мл води. Далі впродовж 3 год витримували сталу температуру системи на рівні 73⁰С при

інтенсивному перемішуванні та під постійним продуванням аргоном. Після цього завершували процес відкриттям реактора і охолодженням його під проточною водою до кімнатної температури. Отримали 110 мл реакційної суміші.

Систему очищували методом діалізу. Для цього було взято скляний стакан і додано 2 л дистильованої води, отриманий розчин наночастинок полістиролу був поміщений у напівпроникну целюлозну мембрану у вигляді мішечка та міцно стиснутий з обох сторін. Діаліз проводився при постійному перемішуванні впродовж 72 годин. Контролювали процес очищення відбираючи проби діалізних вод і їх дослідження на спектрофотометрі «Cary 50» (Varian).

На рис. 9. наведений приклад Uv-vis спектрів діалізних вод нанодисперсії полістиролу синтезованого методом мікроемульсійної полімеризації

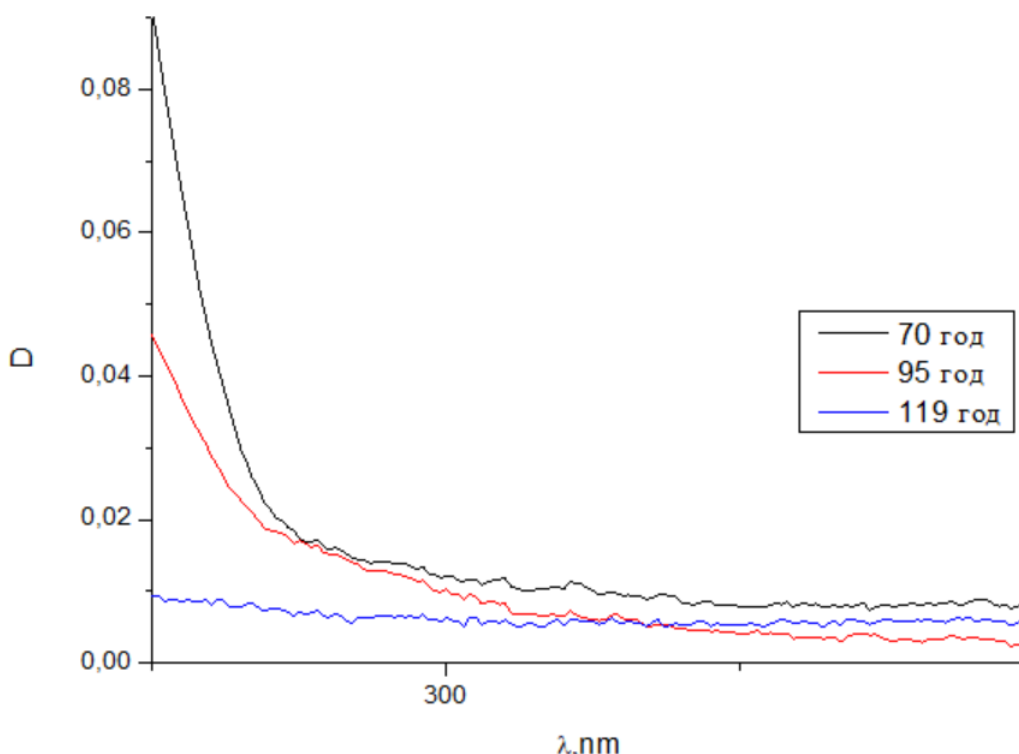


Рис. 9. Uv-vis спектри окремих проб діалізних вод нанодисперсії полістирол-НППАМ відібраних в процесі очистки через 70, 95 та 119 год.

За результатами діалізу одержаної дисперсії було встановлено, що оптимальний час для очищення складає 72 години. (чи помістити в обговорення експериментальних даних)

Вихідні речовини для синтезу композиту ПС/ПНІПАМ/ПЕДОТ

Для синтезу використовували 3,4-етилендіокситіофен (ЕДОТ), лаурилсульфат натрію (ЛСNa), пероксодисульфат амонію (АПС), сульфат заліза (III) ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$).

Для роботи використовували термостатовану комірку об'ємом 50 мл, редокс Hamilton Polyplast Oxidation Reduction Potential, скляний електрод Hamilton Polyplast BNC та рН/redox/термо-метр „Greisinger GMH 3530” (Greisinger Electronics).

Методика синтезу композиту ПС/ПНІПАМ/ПЕДОТ

До дисперсії ПС/ПНІПАМ додавали лаурилсульфат натрію і етилендіокситіофен у мольному співвідношенні 1:1. Одержану суміш перемішували протягом 3 годин. Далі температуру системи підтримували на рівні 25°C за допомогою термостату. Окремо у 1 мл води розчиняли суміш окисників: пероксодисульфат амонію (АПС) та сульфат заліза (III) у мольному співвідношенні 10:1. Отриманий розчин додавали у реакційну комірку. Контролювали значення параметрів реакційного середовища за допомогою вимірювань значень рН та температури. Синтез тривав приблизно добу до досягнення сталих значень рН та при постійному перемішуванні на магнітній мішалці та сталій температурі. Очистку полімеру проводили методом діалізу відносно води на целофановій мембрані у формі трубки. (Детальні умови одержання зразків композитів наведені у талб.2.3)

Таблиця 2 Умови синтезу зразків композитів та їх маса.

Маса зразків композитів ПЕДОТ-ЛС/ПС-ПНІПАМ.

№	Зразок	Умови отримання	Маса сухого зразку, г
1	PEDOT-ЛС/ПС-ПНІПАМ, зр. РТ27	С(ПС-ПНІПАМ)=3,434 мас.%, [EDOT]/[АПС]=1/1 (моль), [Fe ₂ (SO ₄) ₃ ·7H ₂ O]/[АПС]=0,1/1 (моль), [EDOT]/[SDS]=1/1 (моль), [EDOT]/[ПС-ПНІПАМ]=37,5/62,5 %, t _{syn} = 25 °С.	0,0918 ⁽¹⁾
2	PEDOT-ЛС/ПС-ПНІПАМ, зр. РТ28	С(ПС- ПНІПАМ)=2 мас.%, [EDOT]/[АПС]=1/1 (моль), [Fe ₂ (SO ₄) ₃ ·7H ₂ O]/[АПС]=0,1/1 (моль), [EDOT]/[SDS]=1/1 (моль), [EDOT]/[ПС-ПНІПАМ]=37,5/62,5 %, t _{syn} = 25 °С.	0,4438 ⁽¹⁾
3	PEDOT-ЛС/ПС-ПНІПАМ, зр. РТ29	С(ПС- ПНІПАМ)=3,163 мас.%, [EDOT]/[АПС]=1/1 (моль), [Fe ₂ (SO ₄) ₃ ·7H ₂ O]/[АПС]=0,1/1 (моль), [EDOT]/[SDS]=1/1 (моль), [EDOT]/[ПС-ПНІПАМ]=9,18/90,82 %, t _{syn} = 25 °С.	0,0618 ⁽¹⁾
4	PEDOT-ЛС/ПС-ПНІПАМ, зр. РТ30	С(ПС- ПНІПАМ)=2,97 мас.%, [EDOT]/[АПС]=1/1 (моль), [Fe ₂ (SO ₄) ₃ ·7H ₂ O]/[АПС]=0,1/1 (моль), [EDOT]/[SDS]=1/1 (моль), [EDOT]/[ПС-ПНІПАМ]=4,76/95,24 %, t _{syn} = 25 °С.	0,1175 ⁽¹⁾
5	PEDOT-ЛС/ПС-ПНІПАМ, зр. РТ31	С(ПС- ПНІПАМ)=3,42 мас.%, [EDOT]/[АПС]=1/1 (моль), [Fe ₂ (SO ₄) ₃ ·7H ₂ O]/[АПС]=0,1/1 (моль), [EDOT]/[SDS]=1/1 (моль), [EDOT]/[ПС-ПНІПАМ]=13,03/86,97 %, t _{syn} = 25 °С.	0,2129 ⁽¹⁾

		сх	
6	PEDOT-ЛС/ПС- ПНІПАМ, зр. РТ32	$C(\text{ПС- ПНІПАМ})=3,24 \text{ мас.}\%$, $[\text{EDOT}]/[\text{АПС}]=1/1$ (моль), $[\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}]/[\text{АПС}]=0,1/1$ (моль), $[\text{EDOT}]/[\text{SDS}]=1/1$ (моль), $[\text{EDOT}]/[\text{ПС-}$ $\text{ПНІПАМ}]=6,96/93,04 \%$, $t_{\text{syn}}= 25$ $^{\circ}\text{C}$.	0,1403 ^(*)
7	PEDOT-ЛС/ПС- ПНІПАМ, зр. РТ33	$C(\text{ПС- ПНІПАМ})=2,89 \text{ мас.}\%$, $[\text{EDOT}]/[\text{АПС}]=1/1$ (моль), $[\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}]/[\text{АПС}]=0,1/1$ (моль), $[\text{EDOT}]/[\text{SDS}]=1/1$ (моль), $[\text{EDOT}]/[\text{ПС-}$ $\text{ПНІПАМ}]=6,96/93,04 \%$, $t_{\text{syn}}= 25$ $^{\circ}\text{C}$.	0,1852 ^(*)
8	PEDOT-ЛС/ПС- ПНІПАМ, зр. РТ34	$C(\text{ПС- ПНІПАМ})=3,04 \text{ мас.}\%$, $[\text{EDOT}]/[\text{АПС}]=1/1$ (моль), $[\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}]/[\text{АПС}]=0,1/1$ (моль), $[\text{EDOT}]/[\text{SDS}]=1/1$ (моль), $[\text{EDOT}]/[\text{ПС-}$ $\text{ПНІПАМ}]=11,13/88,87 \%$, $t_{\text{syn}}= 25$ $^{\circ}\text{C}$.	

(*) – маса зразку після висушування частини дисперсії.

(1) маса основної частини зразку.

ПС- ПНІПАМ – полістирол– полі(-N-ізопропілакриламід).

Методи дослідження та обладнання, що використовувались

Методика проведення діалізу

Діаліз— це метод очищення дисперсних систем від залишків мономеру, емульгатора, ініціатора та інших низькомолекулярних домішок водою або іншим розчинником , використовуючи напівпроникну мембрани. Для проведення діалізу між дисперсною системою та розчинником розміщується мембрана, пори якої проникні для іонів і молекул низькомолекулярної речовини і непроникні для частинок дисперсної фази. Діаліз працює на

принципах дифузії розчинених речовин та ультрафільтрації рідин через напівпроникну мембрану або діалізний мішок, який містить розчин. Цей герметичний мішок для діалізу поміщається в ємність з іншим розчином (як правило, дистиллятом). Молекули, достатньо малі, щоб пройти через трубки (часто вода, солі та інші дрібні молекули), як правило, рухаються в діалізний мішок або виходять із нього у напрямку зменшення концентрації. Більші молекули, розміри яких значно перевищують діаметр пір, утримуються всередині мішка для діалізу.

У нашому випадку ми використовували цей метод для очистки дисперсій полістиролу/полі-N-ізопропілакриламід та полістиролу/полі-N-ізопропілакрил-амід/полі(3,4-етилендіокситіофену). Для цього брали діалізний мішечок Spectra/PorDialysis Membrane. Molecularporous membrane tubing з MWCO = 3.500 Да. У нього було поміщено необхідна кількість розчину зразка. Мішок заціпався з обох боків. Занурювали його у стакан з дистильованою водою, при постійному перемішуванні. Періодично змінювали воду на чисту. Контроль чистоти діалізату перевіряли за допомогою Uv-vis спектроскопії.

Потенціометрія та рН-метрія

Процес полімеризації моніторився методом потенціометрії та рН-метрії з використанням редокс Hamilton Polyplast Oxidation Reduction Potential та скляного Hamilton Polyplast BNC електродів на рН/температура-метрі „Greisinger GMH 3530” (Greisinger Electronics), спряженого з комп'ютером.

Динамічне розсіювання світла

Розмір наночастинок полістиролу/НІПАМ та композитів ПС/НІПАМ/ПЕДОТ було визначено методом динамічного розсіювання

світла (ДРС). Гідродинамічний радіус діалізованих дисперсій зразків, а також температурні залежності гідродинамічних параметрів цим методом було отримано на приладі ZetasizerNanoZS90 (MalvernInstrumentsLtd., UK) з 4-мВт He-Ne лазером (довжина хвилі 632,8 нм), розсіяне світло було зареєстрованим під кутом 173° .

Спектроскопічні методи

Підчас полімеризації ПС/ПНІПАМ/ПЕДОТ зміни електронних спектрів реєстрували при кімнатній температурі в області $\lambda=200-1000$ нм, використовуючи Varian Cary 50 scan UV-VIS спектрофотометр та кварцові кювети з $l=0,1$ см. та $l=1$ см.

Розділ III. ОБГОВОРЕННЯ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДАНИХ

Представлена робота присвячена синтезу тернарного композиту, де полімерним носієм є наночастинки (НЧ) типу «ядро-оболонка». А саме, «ядро» НЧ складається з полістиролу (ПС), зовнішня оболонка утворена шаром термочутливого полімеру полі(N-ізопропілакриламід) (ПНІПАМу), третім компонентом є провідний полімер поліетилендіокситіофен (ПЕДОТ).

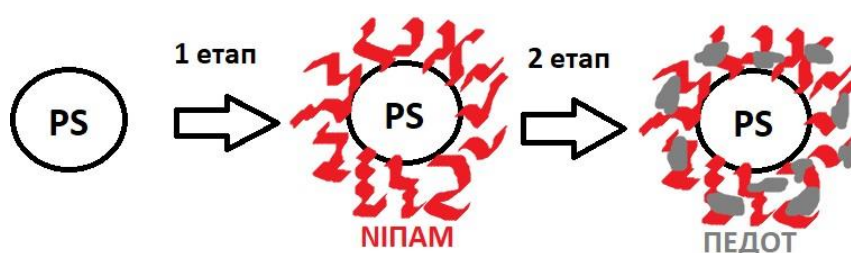


Схема10. Зображення етапів синтезу нанокompозиту
ПС/ПНІПАМ/ПЕДОТ

Синтез нано-носіїв ПС/ПНІПАМ здійснювали шляхом мікроемульсійної полімеризації у воді. Для цього до водного розчину дигідрофосфату натрію, лаурилсульфату натрію і НІПАМ по краплям додавали стирол, реакційну суміш продували аргоном впродовж 30 хвилин і вводили водний розчин ініціатора реакції полімеризації – розчин пероксодисульфату калію. Після 30 хв реакції спостерігали опалесценцію (див. фото на Рис.11. А))

На другому етапі відбувалося нарощування «оболонки» ПНІПАМу, для чого було додано водний розчин НІПАМ та зшиваючого агенту N,N-метиленбісакриламід. Витримували сталу температуру системи на рівні 73⁰С при інтенсивному перемішуванні та під постійним продуванням аргоном. Реакція йшла 4-5 годин. Процес завершували відкриттям реактора і охолодженням його під проточною водою до кімнатної температури. Отримали 110 мл реакційної суміші, фото якої одразу після завершення синтезу наведено на Рис.11. Б).

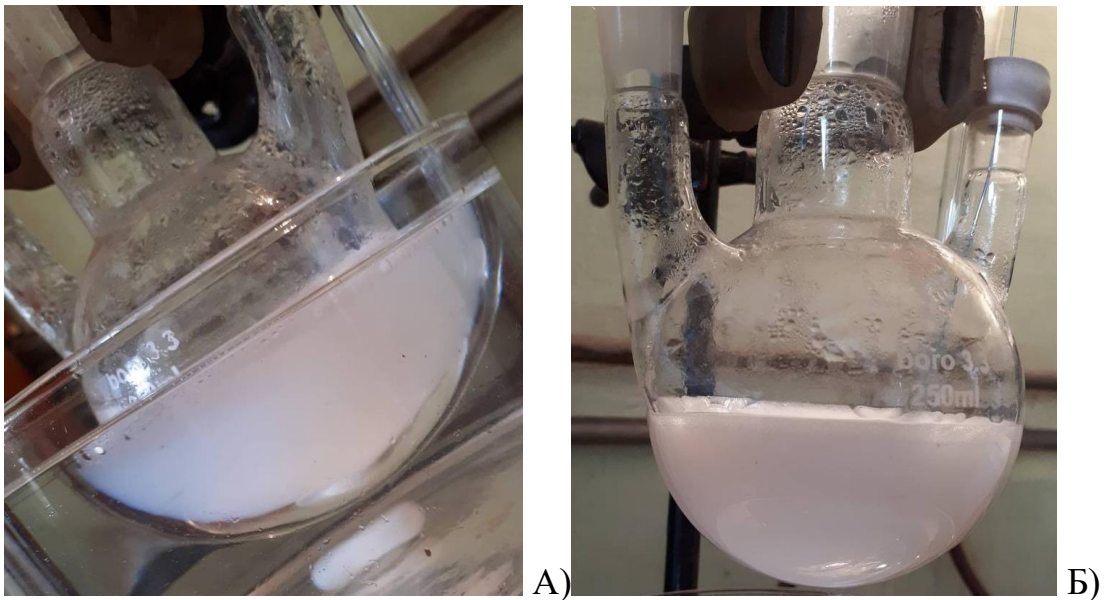


Рис. 11. А) Опалесценція дисперсії «ядра» полістиролу; Б) Дисперсія ПС/ПНІПАМ у воді після завершення синтезу.

Систему ПС/ПНІПАМ було очищено методом діалізу проти дистильованої води. Використовували напівпроникну целюлозну мембрану «Molecularporous membrane tubing» з $MWCO = 3.500$ Да. Діаліз проводився при постійному премішуванні впродовж 72 годин. Контролювали процес очищення, відбираючи проби діалізних вод (див. розд.2.1.2, Рис. 9.) та фіксуючи поглинання у середній УФ області. Фото дисперсії ПС/ПНІПАМ після діалізу наведено на Рис.12.

Нанодисперсію ПС/ПНІПАМ, очищену діалізом впродовж 72 годин, було досліджено за допомогою динамічного світлорозсіювання (ДРС) з метою визначення середнього розміру частинок. Враховуючи той факт, що оболонка наночастинок утворена термочутливим полімером, було важливим вивчити поведінку такої водної дисперсії при нагріванні та визначити температурний перехід «клубок-глобула». Для цього систему нагрівали від 20 до 55 °С, після чого охолоджували у зворотньому температурному напрямку.



Рис.12 Зразок вихідної дисперсії ПС/ПНІПАМ у воді після діалізу

На Рис.13. наведено дані ДРС для дисперсії наночастинок ПС/ПНІПАМ, де продемонстрований розподіл за інтенсивністю розсіювання при температурах 25 °С та 55 °С, а також при 25 °С після охолодження дисперсії від 55 до 20 °С. В усіх випадках спостерігаємо мономодальний розподіл НЧ за розмірами.

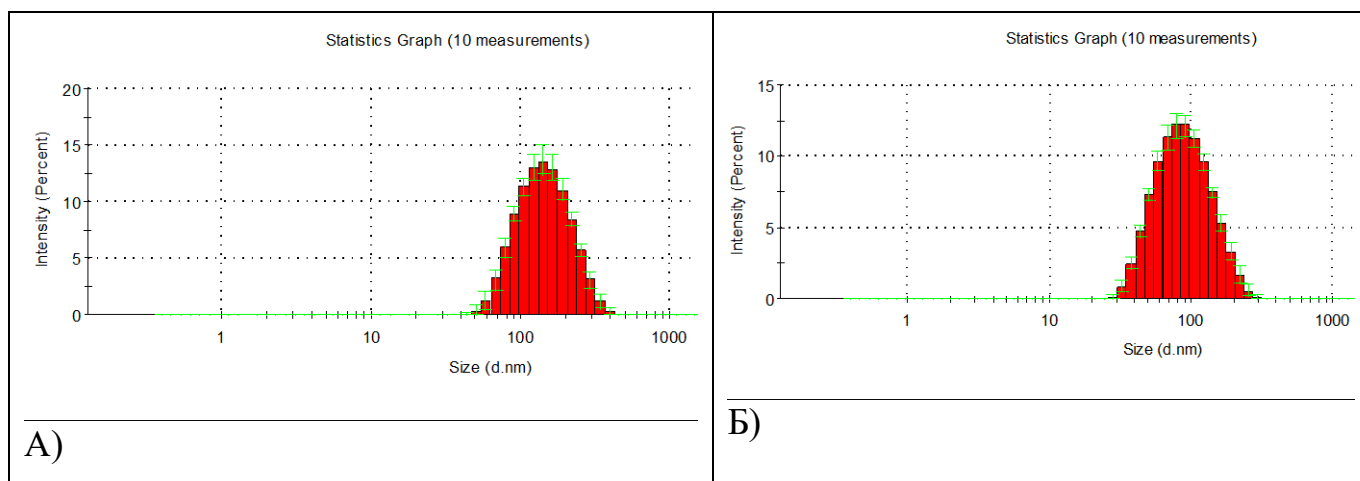


Рис.13. Дані ДРС для вихідного латексу ПС/ПНІПАМ:

А) Статистичний розподіл наночастинок вихідного латексу ПС/ПНІПАМ за інтенсивністю при температурі 25⁰С; Б) Статистичний розподіл наночастинок вихідного латексу ПС/ПНІПАМ за інтенсивністю при температурі при 55⁰С.

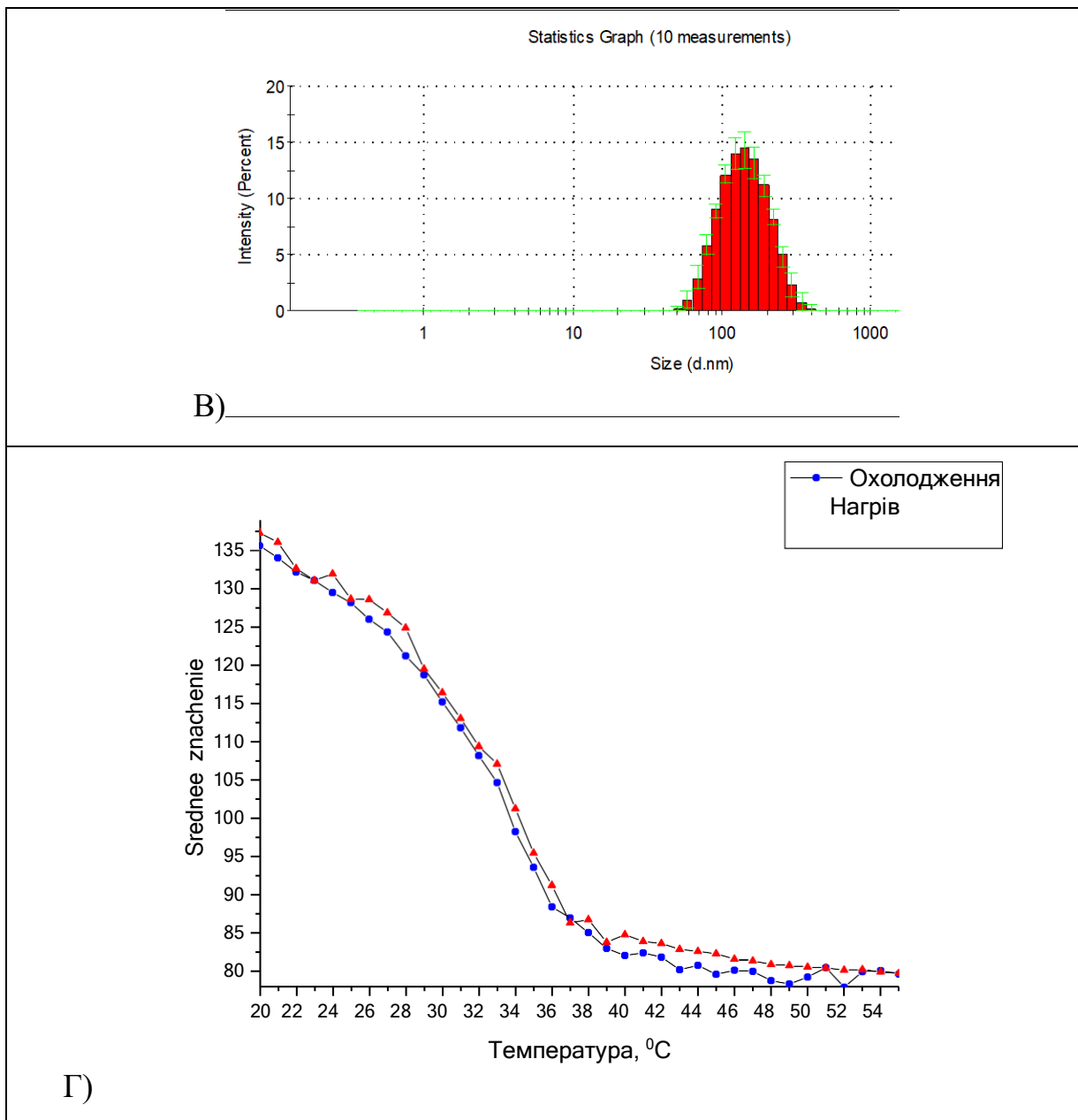
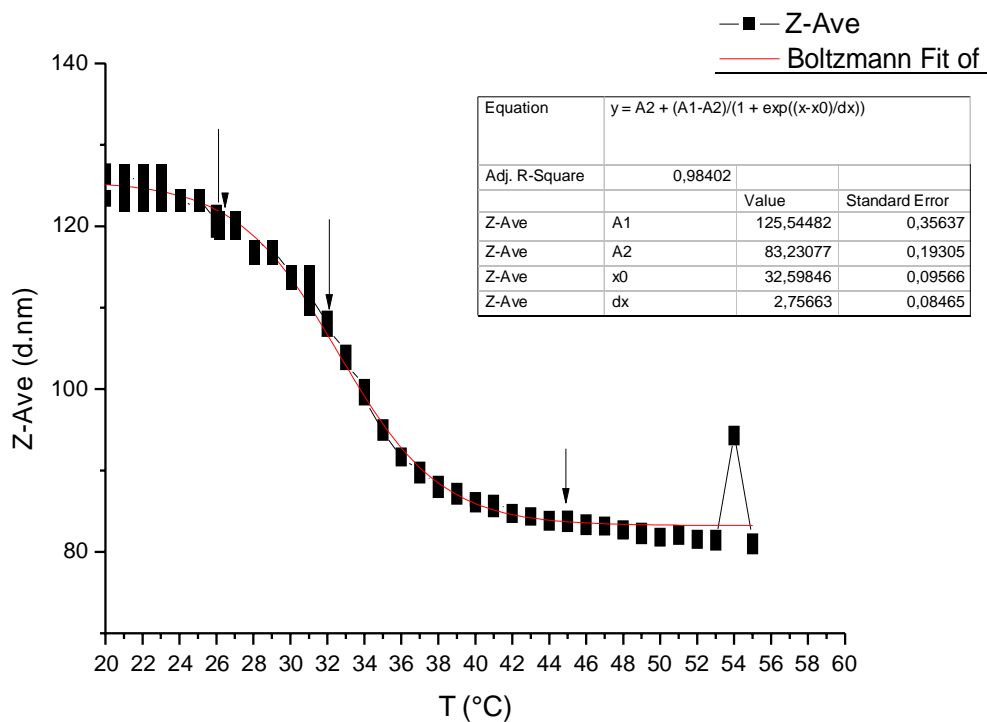


Рис.13.(продовження) Дані ДРС для вихідного латексу ПС/ПНІПАМ:
 В) Статистичний розподіл наночастинок вихідного латексу ПС/ПНІПАМ за інтенсивністю при температурі 25 °С після охолодження від 55 до 20°С; Г) залежність середнього розміру наночастинок від температури при нагрівання від 20 до 55°С та охолодження від 55 до 20 °С (температурний тренд знімався з кроком в 1 градус, вимірювалось 10 точок при кожній температурі).

Одержана водна дисперсія наночастинок ПС/ПНІПАМ є термочутливою. На Рис.14 представлено зміни розмірів наночастинок при

нагріванні від 20 до 55°C вихідної дисперсії ПС/ПНІПАМ (маса сухої речовини 0.1 мас.%) Z-середнього розміру наночастинок та криву Больцмана, за якою розраховано перехід «клубок-глобула». Розраховане значення становить 32,6 °C, що відповідає літературним значенням.



А)

T, °C	Intens., nm	Volume, nm	Number, nm	Z-average, nm
25	133	116	89	121
32	117	101	81	108
45	89	77	66	84

Б)

Рис. 14. А) Зміни розмірів наночастинок при нагріванні від 20 до 55°C для вихідної дисперсії ПС/ПНІПАМ

Б) Дані щодо розмірів дисперсії ПС/ПНІПАМ при різних температурах.

За даними на Рис.14.А) зі збільшенням температури розмір наночастинок зменшується з 133 нм (при 25°C) до 117 нм (при 32 °C).

При такій концентрації 0.1% сухої фази у воді наночастинки стискаються, але не злипаються, немає агрегації.

Наступним етапом був синтез композиту ПС/ПНІПАМ/ПЕДОТ. Для цього до дисперсії ПС/ПНІПАМ додавали лаурилсульфат натрію і етилендіокситіофен у мольному співвідношенні 1:1. Отриману суміш перемішували протягом 3 годин. Реакція відбувалася відповідно до схеми 15.:

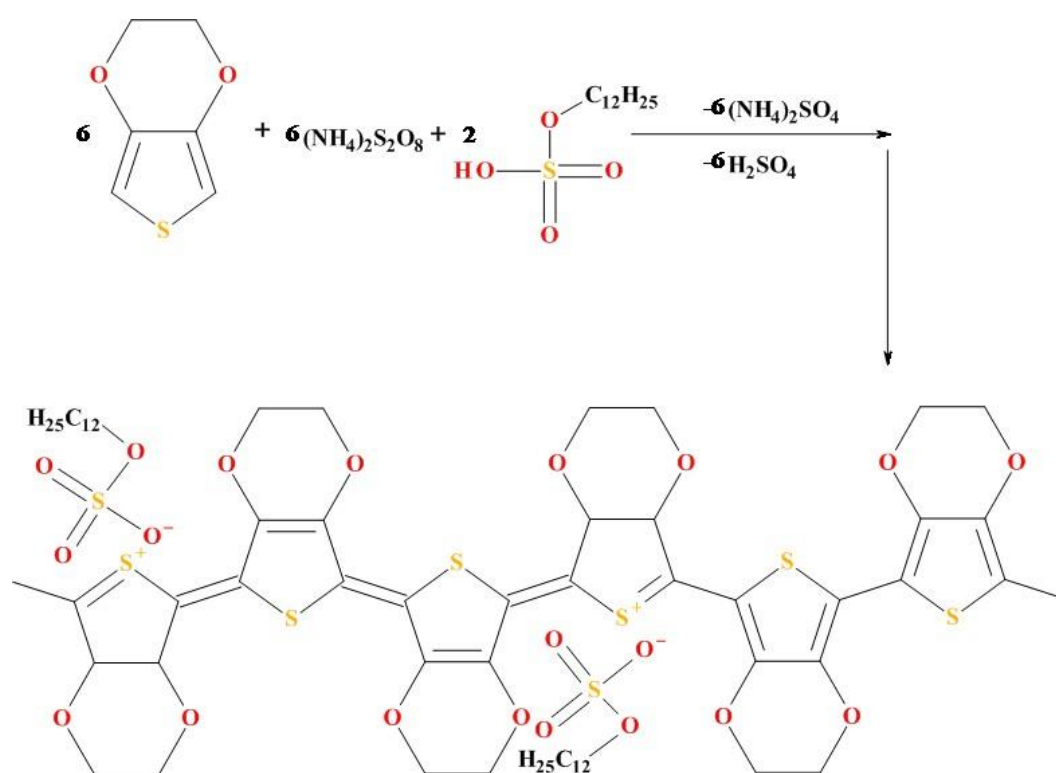


Схема15. Окиснювальна полімеризація ЕДОТу

Водний розчин пероксодисульфат амонію сульфат заліза(III) у мольному співвідношенні між собою 10:1 додавали у реакційну комірку. Температуру системи підтримували на рівні 25⁰С за допомогою термостату. Значення параметрів реакційного середовища контролювали за допомогою вимірювань значень рН та температури наведені на Рис. 15.

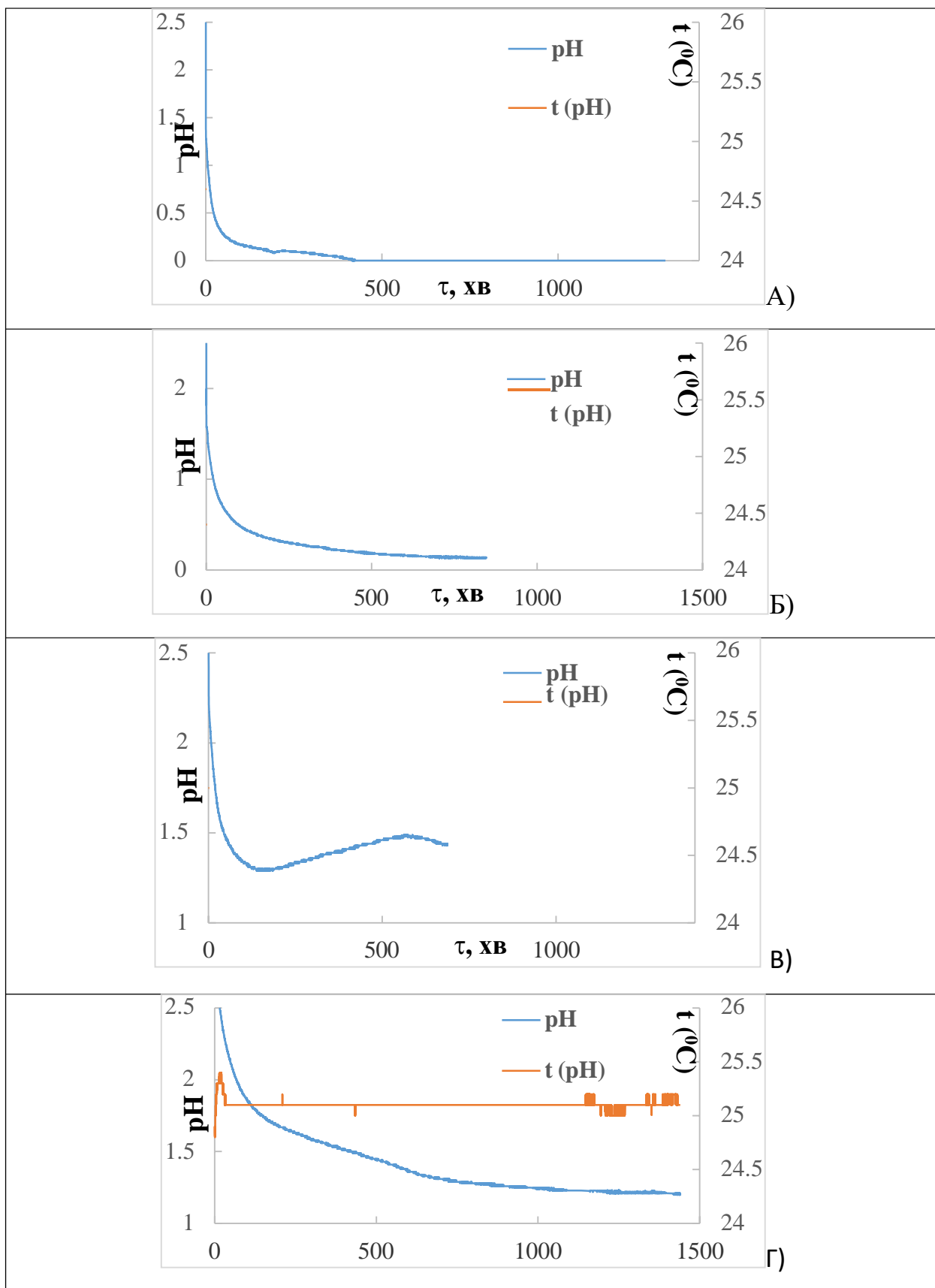


Рис.15. Зміна pH і температури при полімеризації ЕДОТу в присутності АПС, SDS і нанодисперсії ПС-ПНІПАМ в термостатичному режимі при 25 °С:
 А) Зразок 28; Б) Зразок 29; В) Зразок 31; Г) Зразок 32.

При синтезі на 3 етапі варіювали співвідношення між латексом і ЕДОТ, див. розділ 2.1.4 таблицю 2.

Синтез тривав приблизно добу до досягнення сталих значень рН при постійному перемішуванні на магнітній мішалці та сталій температурі.

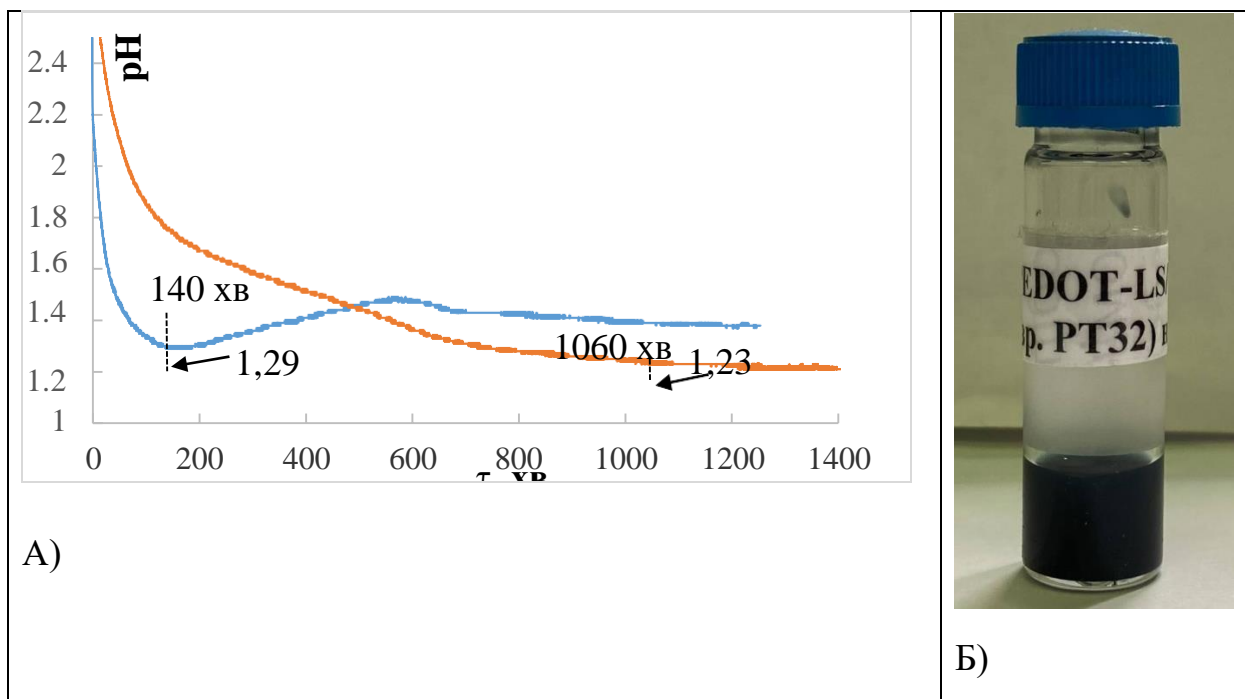


Рис.17. А)Зміна рН зразка РТ32при полімеризації ЕДОТу в присутності АПС, ЛСNa і зразка РТ31 в термостатичному режимі при 25 °С; Б) Зразок РТ32 нанодисперсії ПС/ПНІПАМ/ЕДОТ.

Зразки після полімеризації набувають темно-синього кольору, фото одержаних зразків наведені на рис.17, 21.Для всіх синтезів потрібного композиту ПС/ПНІПАМ /ПЕДОТ використовувалась одна й та сама нанодисперсія у воді, дані ДРС якої наведені на Рис.14.

Заперебігом реакції можна спостерігати, знімаючи UV-Vis спектри, які наведені на Рис.18 для тернарних композитів РТ28-РТ31. Поява полімеру фіксується за появою максимуму, візуально розчини набувають синього кольору (див. фото на Рис.17).

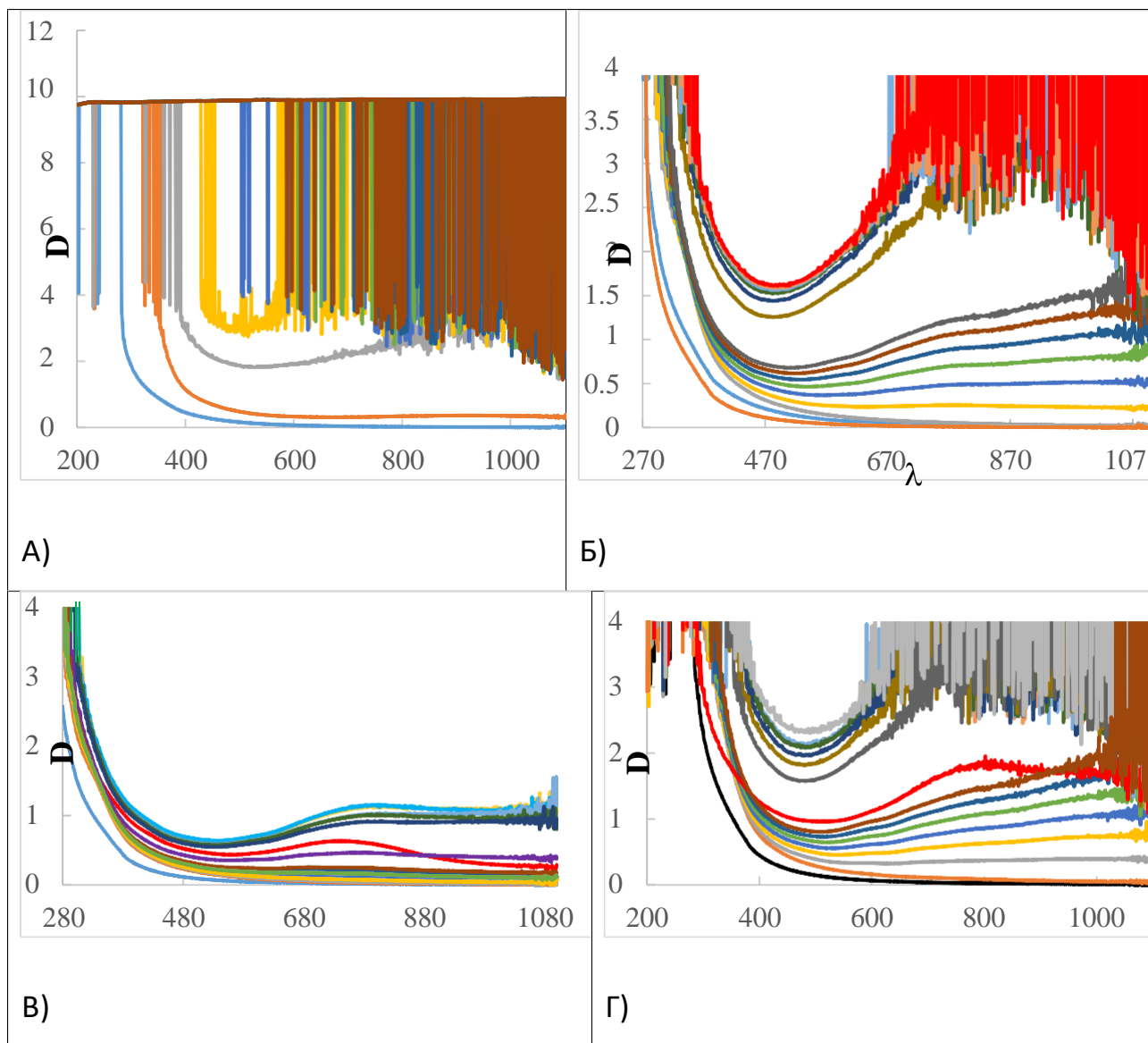


Рис.18. Зміна UV-Vis спектрів реакційних сумішей під час полімеризації EDOTу в середовищі водної нанодисперсії ПС/ПНІПАМ. Спектри з врахуванням спектру кювети з водою:

- А) Зміна UV-Vis спектру реакційної суміші РТ **28**; Б) Зміна UV-Vis спектру реакційної суміші РТ **29**; В) Зміна UV-Vis спектру реакційної суміші РТ **30**;
 Г) Зміна UV-Vis спектру реакційної суміші РТ **31**

Одержані тернарні (потрійні) композити очищали методом діалізу у воді на целофановій мембрані у формі трубки. Контролювали процес очищення, відбираючи проби діалізних вод (див. Рис.19) і вимірюючи електронні спектри поглинання.

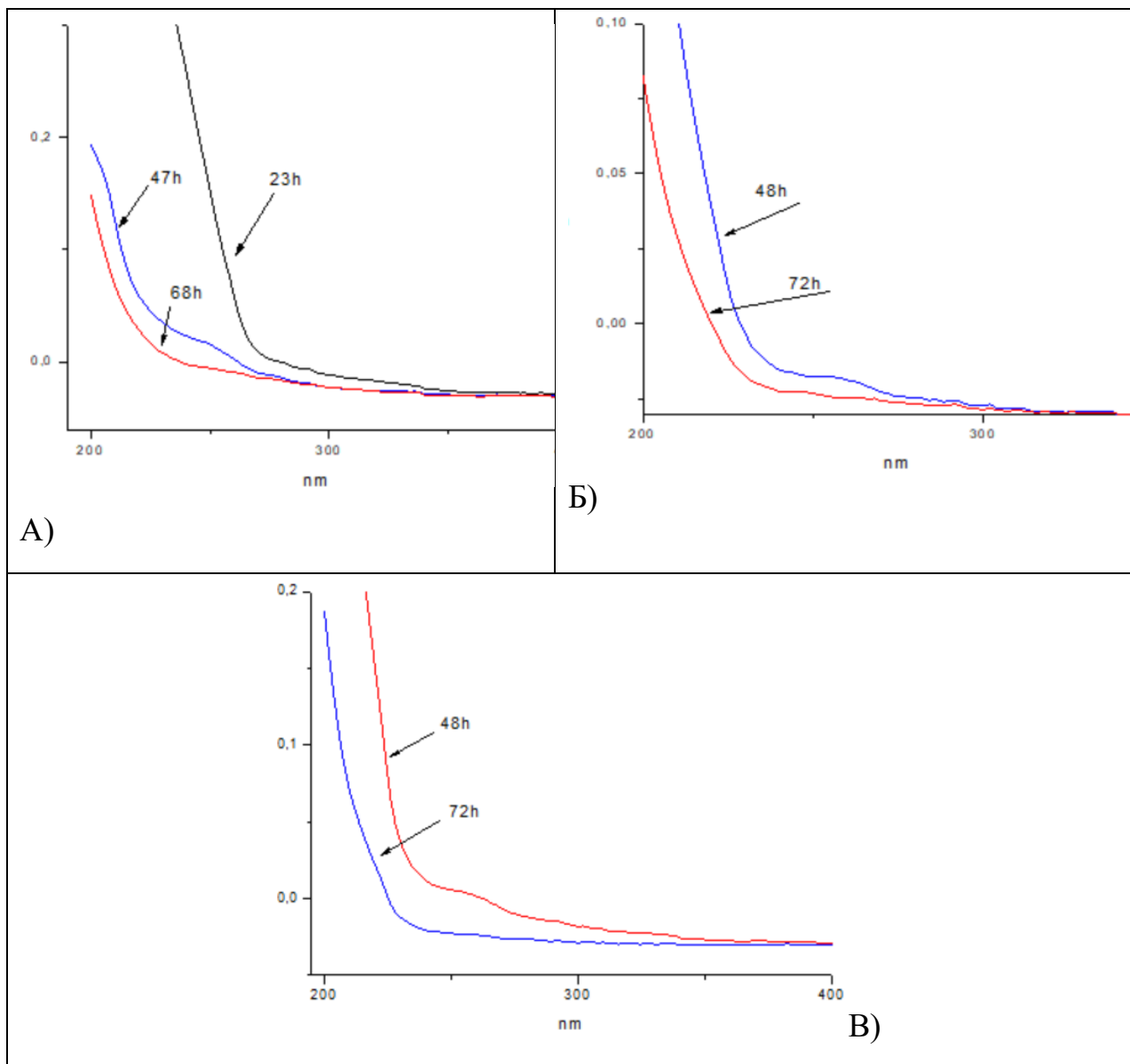


Рис.19. UV-vis спектри окремих проб діалізних вод: А) вихідної нанодисперсії ПС/ПНІПАМ, пробивідібрано в процесі очисткичерез 23, 47 та 68 годин; Б) зразка РТ34, проби відібрано в процесі очистки через 48 та 72 години; В) зразка РТ33 проби відібрано в процесі очисткичерез 48 та 72 години.

Фото зразків дисперсійпотрійних (тернарних) композитів ПС/ПНІПАМ/ПЕДОТ безпосередньо після завершення окиснювальної полімеризації ЕДОТута після діалізу 24 год наведені на Рис.20-21. З наведених на рисунку фотографій можна зробити висновок, що для зразків РТ29-РТ33 вдалося отримати наночастинки, які залишаються стабільними у воді (не агрегують) після проведеного діалізу.

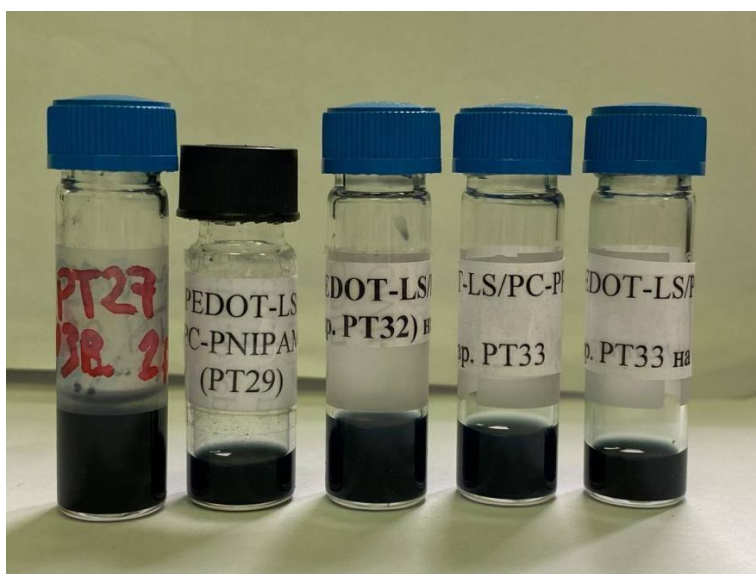


Рис.20. Зразки дисперсій РТ29-РТ33 ПС/ПНІПАМ/ПЕДОТ у воді безпосередньо після завершення окиснювальної полімеризації ЕДОТ.



Рис.21. Зразки дисперсій РТ27-РТ29 ПС/ПНІПАМ/ПЕДОТ у воді після діалізу 24 години.

Проведені дослідження ДРС для тернарних композитів РТ29-РТ34 показали, що:

- розподіл наночастинок тернарних композитів залишається моноmodalним;
- наночастинки тернарного композиту також є термочутливими (зменшують розмір) при нагріві.

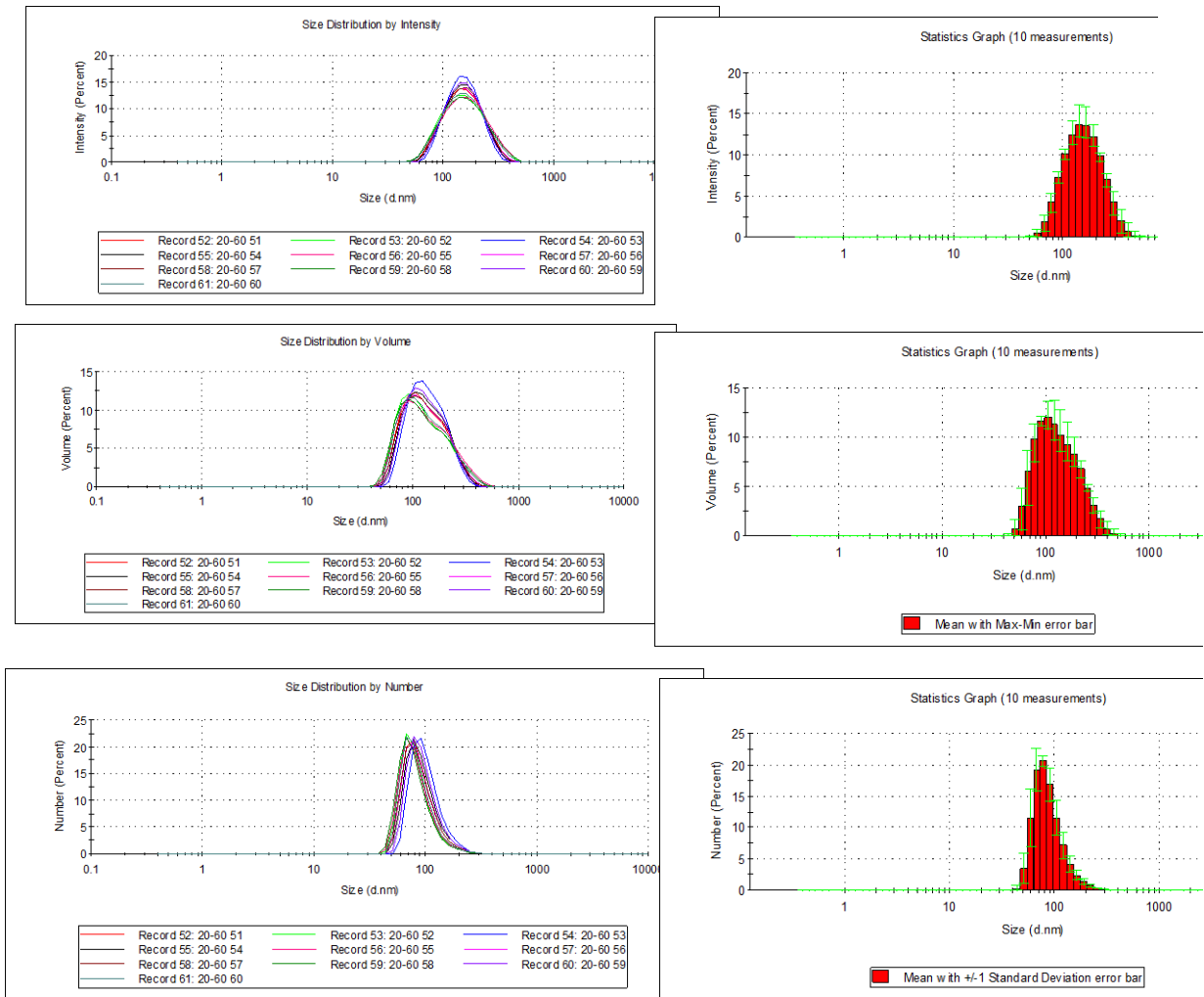
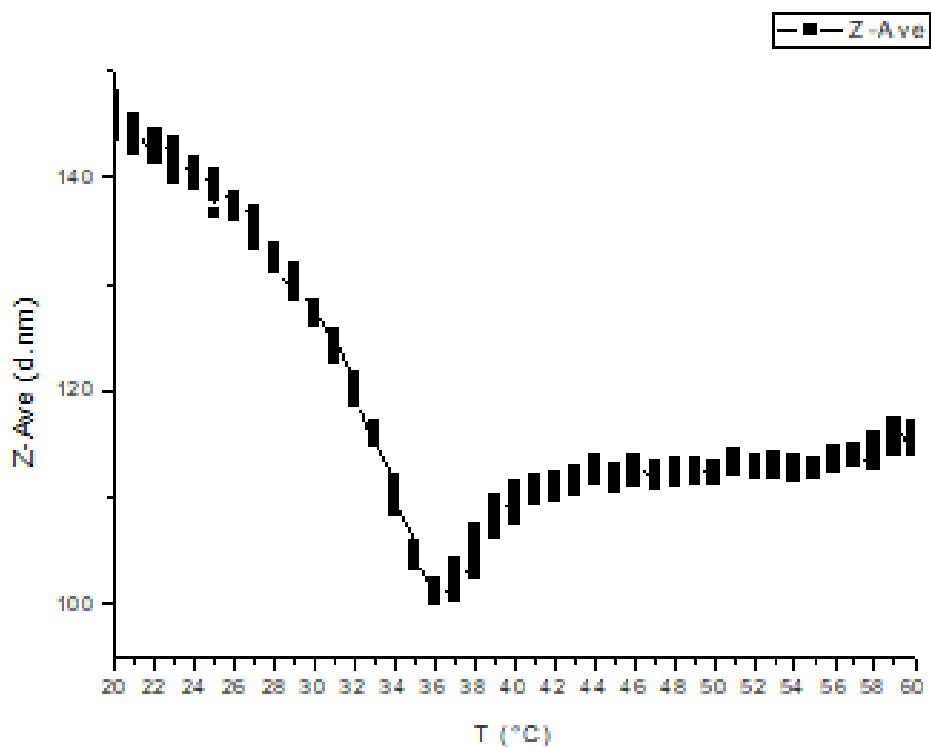


Рис.22. Статистичний розподіл наночастинок ПС/ПНІПАМ/ПЕДОТ (зразок РТ29) за інтенсивністю, об'ємом, кількістю при температурі 25⁰С

Рис.23-25 демонструють, що для композитів РТ29-спостерігається залежність розмірів від температури. Зокрема, при нагріванні наночастинок тернарного композиту РТ 29 зменшують розмір, з рис.23 видно, що найменший розмір спостерігається при 36 °С (120 нм), агрегація відсутня.

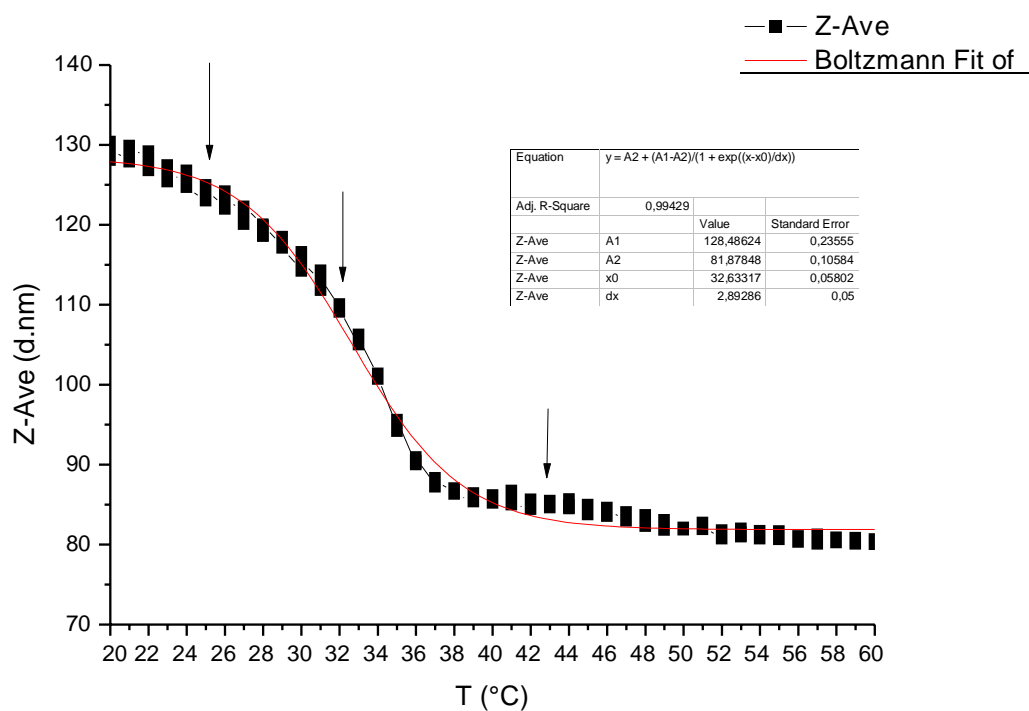


A)

T, °C	Intens., nm	Volume, nm	Number, nm	Z-average, nm
25	163	141	90	139
36	120	85	56	101
45	124	104	79	112

Б)

Рис.23. А)Зміна розмірів наночастинок композиту ПС/ПНІПАМ/ПЕДОТ(зразокРТ29) при нагріванні від 20 до 55°C; Б) Дані ДРС (розподіл за інтенсивністю розсіювання, об'ємом, кількістю, а також Z-середнім значенням для дисперсії РТ29.

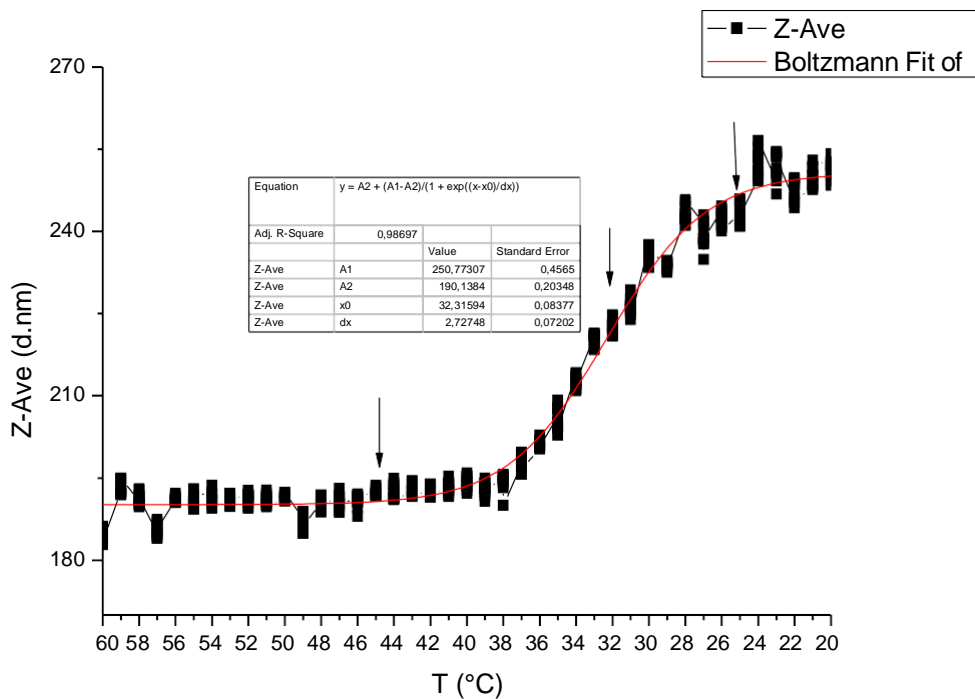


A)

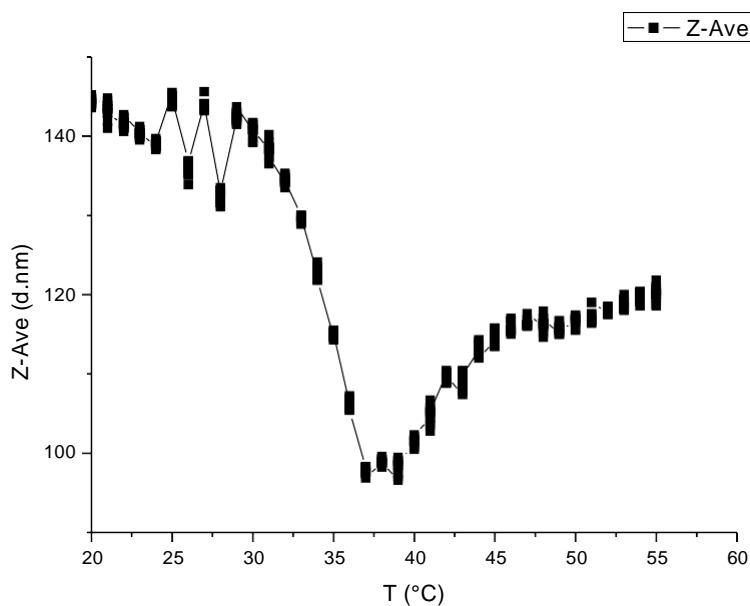
T, °C	Intens., nm	Volume, nm	Number, nm	Z-average, nm
25	143	116	76	123
32	124	102	76	110
45	93	72	56	84

Б)

Рис.24. А)Зміна розмірів наночастинок композиту ПС/ПНІПАМ/ПЕДОТ(зразокРТ30) при нагріванні від 20 до 55°C; Б) Дані ДРС (розподіл за інтенсивністю розсіювання, об'ємом, кількістю, а також Z-середнім значенням для дисперсії РТ30.



A)



Б)

Рис.25. А) Зміна розмірів наночастинок композиту ПС/ПНІПАМ/ПЕДОТ(зразок РТ31) при нагріванні від 20 до 55°C; Б). Зміна розмірів наночастинок композиту ПС/ПНІПАМ/ПЕДОТ(зразок РТ32) при нагріванні від 20 до 55°C.

ВИСНОВКИ

- 1) Розроблено методику синтезу колоїдально стабільних у воді нанодисперсій на основі полістиролу (ПС), полі(N-ізопропіл-акриламід) (ПНІРАМу) та полі(3,4-етилendioкситіофен) (ПЕДОТ).
- 2) Підібрані концентрації ЕДОТ, при яких отримані нанокompозити є монодисперсними, що може свідчити про формування ПЕДОТу у поверхневому шарі НІРАМу.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ:

1. Herbert Naarmann «Polymers, Electrically Conducting» in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry 2002 Wiley-VCH, Weinheim
2. Берруг Дж.Х., Бредлі Д.Д., Браун А.Р., Маркс Р.Н., Маккей К., Друг Р. Х., Бернс П.Л., Холмс, А.Б. «Світлодіоди на основі спряжених полімерів» 1990 Природа. 347 (6293) – с539–541
3. Rightmire R.A., «Electrical energy storage apparatus» 1983 US Patent 3288641
4. Ravichandran R., Sundarrajan S., Venugopal J.R., Mukherjee S., RamakrishnaS. «Applications of conducting polymers and their issues in biomedical engineering» 2010 J R Soc Interface – P.559–579
5. Сим П.Е., Васильев А.В., Юрченко В.И. «Исследование метода струйной печати для производства панелей и светодиодов» 2012 Вестник науки Сибири №1– (2)
6. Нургалиев И.Н., Бурханова Н.Ж., Рашидова С.Ш., Ашуров Н.Р. «Сравнительный анализ квантово-химических методов для расчета электронных характеристик политиофенов используемых в солнечных элементах» 2020 Евразийский союз ученых №9– (78)
7. Сафиуллин Р.А., Нефедьев Е.С., Кадиров М.К. «Установка для измерения температурных характеристик проводящих полимеров» 2011 Вестник Казанского технологического университета– с. 67-69
8. Pud A.A., Nikolayeva O.A., Vretik L.O., Noskov Yu.V., Ogurtsov N.A., Kruglyak O.S., Fedorenko E.A. «New nanocomposites of polystyrene with polyaniline doped with lauryl sulfuric acid» 2017 Nanoscale Research Letters. –Vol.12.– P.493-503
9. Зелінська А,Є., Пуд А.А., Вретік Л.О., Носков Ю.В. «Синтез нових нанокмпозитів на основі полістиролу та полі(3,4-етилendioкситіофену) 2020 КНУ ім. Тараса Шевченка
10. Liu, F., Tao G.L., Zhuo R.X. «Synthesis of Thermal Phase Separating Reactive Polymers and Their Applications in Immobilized Enzymes» 1993 Polymer Journal 25 – P.561-567
11. Гуль В.Е., Царский Л.Н., Майзель Н.С. «Электропроводящие полимерные материалы» 1968 с. 248
12. Тимонов А.М., Васильева С.В. «Электронная проводимость полимерных соединений» 2000 Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена с. 33-39
13. Ф. Гарнье «Физика наших дней» 1989 Успехи физических наук том 157, вып.3 с. 514-527

14. P. Schottland, J. R. Reynolds «X-ray data are unpublished results obtained by Reynolds and co-workers. For the synthesis of this oligomer» 1999 Polym. Prepr. 40(2) – 1211
15. Pei, Q.; Zuccarello, G.; Ahlskog, M.; Inganäs, O. Polymer 1994, 35, 1347,
16. Jonas, F.; Krafft, W.; Muys, B. Macromol. Symp. 1995, 100, 169
17. D. M. de Leeuw, P. A. Kraakman, P. F. G. Bon-gaerts, C. M. J. Mutsaers, D. B. M. Klaassen, Synth. Met. 1994, 66, 263
18. Bayer AG, US Patent 5 792 558, 1996.
19. K. Lerch, F. Jonas, M. Linke, J. Chim. Phys. 1997, 95, 1506.
20. K. E. Aasmundtveit, E. J. Samuelsen, L. A. A. Pettersson, O. Inganäs, T. Johansson, R. Feiderhans, Synth. Met. 1999, 101, 561
21. K. Z. Xing, M. Fahlman, X. W. Chen, O. Inganäs, W. R. Salaneck, Synth. Met. 1997, 89, 161
22. L. A. A. Pettersson, T. Johansson, F. Carlsson, H. Arwin, O. Inganäs, Synth. Met. 1999, 101, 198
23. H. Randriamahazaka, C. Chevrot, J. Electroanal. Chem. 1999, 472, 103.
24. 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.
25. H. Yamato, K. Kai, M. Ohwa, T. Asakura, T. Koshiba, W. Wernet, Synth. Met. 1996, 83, 125
26. B. Sankaran, J. R. Reynolds, Polym. Mater. Sci. Eng. 1995, 72, 319
27. G. A. Sotzing, J. R. Reynolds, P. J. Steel, Adv. Mater. 1997, 9, 795
28. Sakmeche, N.; Aaron, J. J.; Fall, M.; Aeiyaeh, S.; Jouini, M.; Lacroix, J. C.; Lacaze, P. C. Chem. Commun. 1996, 2723
29. 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
30. 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
31. T. Yamamoto, M. Abla, T. Shimizu, D. Komarudin, B.-L. Lee, E. Kurokawa, Polym. Bull. 1999, 42, 321
32. Marina, S., Mantione, D., Manoj Kumar, K., Kari, V., Gutierrez, J., Tercjak «New electroactive macromonomers and multi-responsive PEDOT graft copolymers» 2018 Polymer Chemistry, 9(27), 3780–3790
33. Mutharani, B., Ranganathan, P., & Chen, S.-M. «Temperature-reversible switched antineoplastic drug 5-fluorouracil electrochemical sensor based on adaptable thermo-sensitive microgel encapsulated PEDOT» 2019 Sensors and Actuators B: Chemical, 127361
34. A. Т. Матвеева «Полімерні нановолокна композитні нетрщини з металопоподібною електропровідністю» 2010 Науково освітній центр по нанотехнологіям с. 234-302

35. Qian, C., Higashigaki, T., Asoh, T.-A., & Uyama, H. «Anisotropic conductive hydrogels with high water content» 2020 ACS Applied Materials & Interfaces P. 576-589
 36. Cao, S., Tong, X., Dai, K., & Xu, Q. «A Super-Stretchable and Tough Functionalized Boron Nitride/ PEDOT:PSS/Poly(N-isopropylacrylamide) Hydrogel with Self-healing, Adhesion, Conductive and Photothermic Activity» 2019 Journal of Materials Chemistry
 37. Shang, S., Liu, J., He, Y., & Zhu, P. «Smart conducting PNIPAM-co-AAc microgels with controllable phase transition and stimuli responsibility» 2020 Materials Letters, 272, 127862
 38. Wang, Y., Sang, X., Xing, S., Yu, X., Gao, X., Liu, B., «Three-dimensional light-field display with enhanced horizontal viewing angle by introducing a new lenticular lens array» 2020 Optics Communications, 126327
 39. Choi, H., & Yoon, H. «Nanostructured Electrode Materials for Electrochemical Capacitor Applications» 2015 Nanomaterials, 5(2), 906–936
 40. Н.А. Огурцов, Г.С. Шаповал «Каталитическое действие полианилина в процессе ингибирования коррозии стали» 2001 Катализ и нефтехимия №9–10 с. 5-178
 41. F. Jonas, W. Krafft and B. Muys, Macromol. Symp., 1995, 100, 169
 42. А. В. Ванников «Органические полимерные светоизлучающие устройства» 2001 Росс. хим. журн. Т. 45. № 5–6. С. 41–50
 43. Н. Andriessen, EP 1 231 251 A1 (Agfa-Gevaert), Prior: 2002-08-14.
 44. Алешин А.Н., Щербаков И.П. «Светоизлучающие полевые транзисторы на основе композитных пленок полифлуорена и нанокристаллов CsPbBr₃» 2019 Physics of the Solid State 61(2):388-394
 45. Bai, H. «Gas sensors based on conducting polymers» 2007 P. 267–307
 46. Peihua Yang, Wenjie Mai «Flexible solid-state electrochemical supercapacitors» 2014 Nano Energy P. 274–290
-