
ВПЛИВ ДОПАНТУ НА ОСОБЛИВОСТІ ФОРМУВАННЯ ТА ВЛАСТИВОСТІ НАНОКОМПОЗИТІВ ПОЛІ(3-МЕТИЛТІОФЕНУ) З ПОЛІВІНІЛІДЕНФТОРИДОМ

О.А. Пуд, М.О. Огурцов, О.С. Кругляк

<https://doi.org/10.15407/akademperiodyka.444.159>

Одним з ефективних шляхів мінімізації екологічних проблем, пов'язаних з накопиченням шкідливих сполук та наявністю електромагнітних полів у навколишньому середовищі та безпосередньо на місцях роботи і проживання людей, є використання матеріалів, придатних до реєстрації та/або абсорбування цих хімічних або фізичних забруднень. До таких матеріалів належать, наприклад, електропровідні полімери (ЕПП) та їх композити, що зумовлено унікальним комплексом їх властивостей. Зокрема, для таких представників ЕПП, як похідні політіофену (ПТ), а також композитів на їх основі характерні здатність до фізико-хімічних, хімічних та фізичних взаємодій з активними компонентами зовнішнього середовища, висока електропровідність, фотолюмінесценція, електрохромні властивості, фотоелектрична активність, можливість абсорбування електромагнітної енергії, генерування та розділення зарядів тощо [1, 2]. Очевидно, що поліфункціональність ЕПП та їх композитів свідчить про їх високу чутливість до різних фізичних і хімічних впливів і, відповідно, можливість їх використання як для реєстрації таких впливів (сенсорні матеріали), так і для їх пригнічення або навіть повного елімінування (екранувальні/поглинальні матеріали) [3, 4].

З моменту відкриття ПТ багато робіт було спрямовано на створення його зручних для переробки та використання розчинних та плавких форм, зокрема його похідних, які містять, наприклад, у положенні 3 тіофенового кільця досить довгі алкільні замісники. Починаючи з бутильного радикала недопована форма заміщеного політіофену обмежено розчиняється в деяких розчинниках, а в разі гексильного і вищих алкільних радикалів розчинність та плавкість таких політіофенів (у недопованому стані) значно поліпшується [5, 6]. Однак такі полімери поки що досить високовартісні, що гальмує їх практичне використання. Відповідно, є інтерес до застосування дешевших, хоча й погано розчинних ПТ, особливо найпростішої його по-

хідної, полі(3-метилтіофену) (ПЗМТ), для якої в допованому стані вже вдалося досягти високої електропровідності (до 2000 См/см) [7, 8]. Недоліки, пов'язані з нерозчинністю чи неплавкістю цього полімеру, можуть бути мінімізовані отриманням його нанокомпозитів з термопластичними полімерами або іншими наноматеріалами, наприклад вуглецевими нанотрубками, графеном, оксидами металів тощо [9–12]. Такий підхід дозволяє не лише поєднувати властивості компонентів, а й досягати синергетичних ефектів завдяки специфічним взаємодіям, які, своєю чергою, значно посилюються за умови полімеризації відповідного мономера в присутності частинок темплатного (матричного компонента) [13]. Зокрема, нещодавно полімеризацією 3-метилтіофену (ЗМТ) в присутності субмікронних (200 нм) частинок полівініліденфториду (ПВДФ) отримано нанокомпозити ПВДФ/ПЗМТ, доповані хлорид-аніонами з морфологією типу ядро/оболонка, зі значно поліпшеними структурою та електронними властивостями ПЗМТ в оболонці внаслідок більшої довжини спряження, вищої регіорегулярності та вищого молекулярного порядку) [9]. Однак керувати такими властивостями все ще складно через недостатньо досліджені особливості формування таких матеріалів, впливи різних допантів на цей процес та стабільність наношарів ПЗМТ, а також через відсутність відомостей про взаємодії на межі поділу фаз їх компонентів.

Враховуючи сказане вище, головною метою цієї роботи було встановлення кінетичних аспектів утворення ПЗМТ у процесі полімеризації ЗМТ під дією окисника FeCl_3 у дисперсіях ПВДФ у присутності допантів різної природи, зокрема додецилбензолсульфонатних (DBS^-), перфтороктаноатних (PFO^-) та хлоридних (Cl^-) аніонів, а також визначення впливу останніх та вмісту ПЗМТ на практично важливі властивості сформованих нанокомпозитів (термостабільність, електропровідність, чутливість до летких органічних сполук).

Експериментальна частина

Формування нанокомпозитів ПВДФ/ПЗМТ здійснювали за методикою, близькою до описаної в роботі [9], зокрема проводили хімічну окиснювальну полімеризацію необхідної кількості ЗМТ в ацетонітрилі (Merck) у присутності диспергованих (200 нм) частинок ПВДФ марки Kynar 6000 (Arkema) за постійної температури 18 °C (термостат СС1-К6, Huber) в атмосфері аргону. Як окисник використовували безводний FeCl_3 (Merck), який, відповідно, був джерелом допуючих аніонів Cl^- у синтезованому ПЗМТ. Для введення в ПЗМТ поверхнево-активних заряд-компенсуючих аніонів-допантів (DBS^- , PFO^-) в реакційне середовище додавали додецилбензолсульфонову (ДБСК) або перфтооктанову (ПФОК) кислоту при мольному співвідношенні $[\text{ЗМТ}]:[\text{кислота}] = 1:1$. Перебіг реакції відстежу-

вали за змінами редокс-потенціалу платинового електрода, розміщеного в полімеризаційному середовищі, за допомогою рН-редоксметра Greisinger GMH 3530, поєданого з комп'ютером. Такі зміни відповідають витратам окисника в процесі окиснювальної полімеризації мономера [14]. Потенціали вимірювали відносно насиченого Ag/AgCl-електрода порівняння. Реакцію проводили в ацетонітрилі (Merck) в атмосфері аргону. Синтез ПЗМТ та композитів здійснювали в однакових умовах. Різний вміст ПЗМТ у нанокompозитах забезпечували різним масовим співвідношенням ЗМТ з ПВДФ у полімеризаційному середовищі.

Вміст ПЗМТ у композиті визначали ваговим методом, припускаючи нульову втрату ПВДФ при синтезі та очищенні композитів. У розрахунках виходу ПЗМТ ми приймали, що ступінь допування становить один аніон на тетрамер. Для середовищ, що містять ДБС⁻ і ПФО⁻, враховували тільки ці аніони, з огляду на те, що їх маса значно вища за масу Cl⁻.

Вивчення морфології синтезованих матеріалів проводили методом трансмісійної електронної мікроскопії (ТЕМ) за допомогою електронного мікроскопа JEOL JEM-1400. Для цього зразки отриманих гібридних нанокompозитів ПВДФ/ПЗМТ-ДБС, ПВДФ/ПЗМТ-Cl з різним вмістом допованого ПЗМТ та «чистих» ПЗМТ-ДБС і ПЗМТ-Cl суспендували в етанолі за допомогою ультразвуку впродовж 30 хв. Далі 1—2 мкл отриманих суспензій з концентрацією 0,8 мг/мл наносили на мідну сітку, вкриту аморфною вуглецевою мембраною.

Термічну стабільність ПЗМТ, допованого різними аніонами, та його гібридних композитів з ПВДФ з різним складом досліджували методом термогравіметрії за допомогою автоматизованого дериватографа системи F. Paulik, J. Paulik, L. Erdey (Угорщина). Термограми зразків масою 100 мг записували від кімнатної температури до 1000 °C у повітряній атмосфері зі швидкістю 10 °C/хв.

Для визначення електропровідності синтезованих нанокompозитів з отриманих порошків пресували прямокутні таблетки товщиною 150–350 мкм під тиском 10 МПа. Питому електропровідність (σ) отриманих таблеток визначали за допомогою стандартного 4-електродного методу за кімнатної температури. Для вимірювань використовували універсальний вольтметр-електрометр В7-30.

Сенсорні властивості отриманих нанокompозитів характеризували вимірюванням змін їх опорів у присутності парів летких органічних сполук (ЛОС) ацетону та ізопропанолу аналіту за допомогою обладнання, описаного в роботі [15]. Для виготовлення сенсорних елементів ми формували з 0,1—0,3 мас.% дисперсій нанокompозитів (у хлорбензолі або ізопропанолі, чи в етанолі) їх шари на золотих растрових електродах. Сформовані сенсорні структури висушували в сушильній шафі при 60 °C. Величину сенсорного відгуку нанесених нанокompозитних шарів визначали як відносну

зміну їх електричного опору R в суміші аналіту з повітрям відносно його початкового значення R_0 : $(R_0 - R)/R_0 \times 100\%$ за температури навколишнього середовища та відносної вологості близько 50 %.

Результати та обговорення

Особливості полімеризації 3-метилтіофену в дисперсійному середовищі. Відомо, що процес окиснювальної полімеризації ЗМТ, як і тіофену та інших його похідних, проходить через послідовні стадії окиснення мономера з утворенням катіон-радикалів, їх димеризації з депротонуванням інтермедіата, наступним окисненням димерів, а пізніше і олігомерів, з їх подальшою рекомбінацією з мономерними, димерними та олігомерними катіон-радикалами [16] (рис. 1).

У такому процесі під впливом типового окисника FeCl_3 утворюється ПЗМТ, допований хлорид-аніонами. Однак, очевидно, що в разі присутності в реакційному середовищі інших аніонів (A^-), наприклад ДБС⁻ і ПФО⁻, вони також увійдуть до складу катіон-радикальної полімерної солі, якою є допований ПЗМТ. Вплив додаткових аніонів у реакційному середовищі на перебіг полімеризації добре видно з кінетичних залежностей зміни його редокс-потенціалу, які, своєю чергою, корелюють зі зменшенням концентрації окисника (FeCl_3) [17]. Дійсно, як видно з рис. 2а, введення великих поверхнево-активних аніонів (ДБС, ПФО) у реакційне середовище приводить до зменшення швидкості витрат Fe^{3+} , тобто до гальмування полімеризації ЗМТ порівняно з системою, в якій присутні тільки хлорид-аніони.

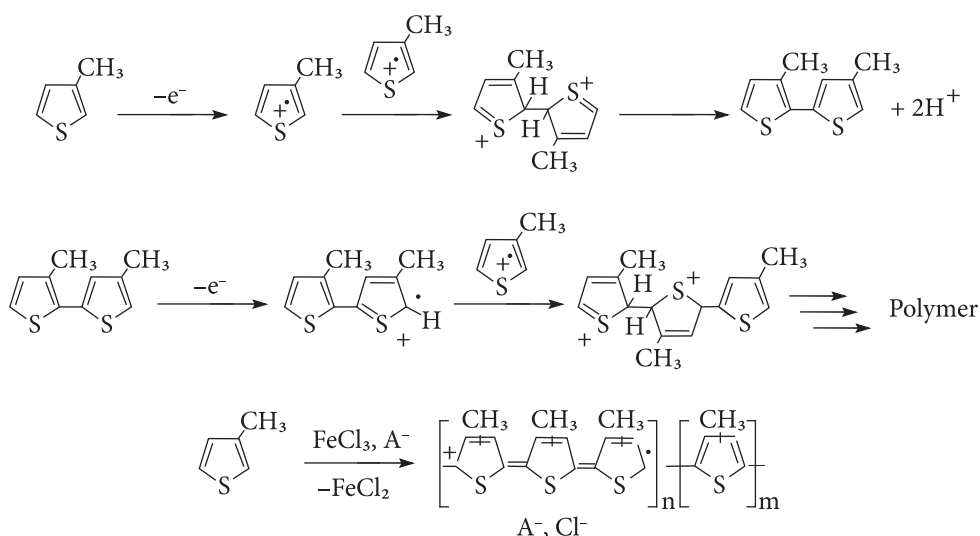


Рис. 1. Реакційна схема окиснювальної полімеризації 3-метилтіофену

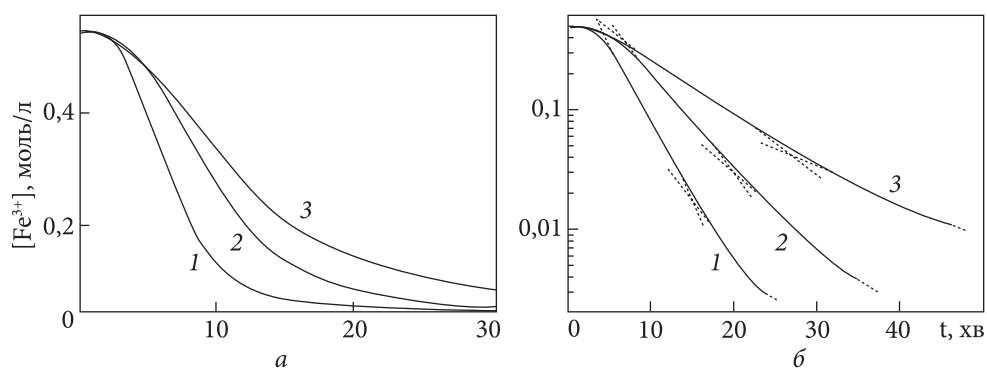


Рис. 2. Кінетичні криві витрат Fe^{3+} (а) та їх напівлогарифмічні анаморфози (б) при полімеризації 3-метилтіофену без (1) та в присутності ДБСК (2) і ПФОК (3)

Зокрема, напівлогарифмічні анаморфози кінетичних кривих апроксимуються двома лінійними ділянками з різними нахилами (рис. 2б), які свідчать про утворення ПЗМТ через дві послідовні кінетично відмінні стадії псевдопершого порядку за концентрацією окисника з константами швидкості витрат Fe^{3+} — k_1 і k_2 (табл. 1).

Такий перехід від швидкого розвитку процесу до більш повільного відбувається при суттєвому зменшенні концентрації окисника (рис. 2б) і, можливо, відповідає завершенню стадії утворення розчинних олігомерів та початку стадії формування нерозчинного ПЗМТ, як це, наприклад, спостерігалось для поліаніліну [14, 17, 18]. У присутності поверхнево-активних аніонів ДБС⁻ та ПФО⁻ обидві стадії уповільнюються приблизно в 1,5 і 3 рази відповідно.

Важливою особливістю кінетичних кривих (рис. 2) є початкові ділянки без суттєвої зміни $[\text{Fe}^{3+}]$, що свідчить про наявність індукційного періоду в окиснювальній полімеризації ЗМТ. Існування такого періоду, пов'язаного з формуванням перехідного стану або зі стадією утворення олігомерних продуктів спостерігали, зокрема, у випадку полімеризації аніліну [18].

Таблиця 1

Вплив природи аніонів на константи швидкості полімеризації ЗМТ k_1 і k_2 у середовищі без диспергованих частинок ПВДФ та в їх присутності (зниження швидкості в %)

Аніон	k_1 (без/з ПВДФ), хв^{-1}	k_2 (без/з ПВДФ), хв^{-1}
Cl^-	0,302/0,172 (43 %)	0,198/0,123 (38 %)
ДБС ⁻	0,189/166 (12 %)	0,139/0,108 (22 %)
ПФО ⁻	0,106/0,090 (15 %)	0,066/0,061 (8 %)

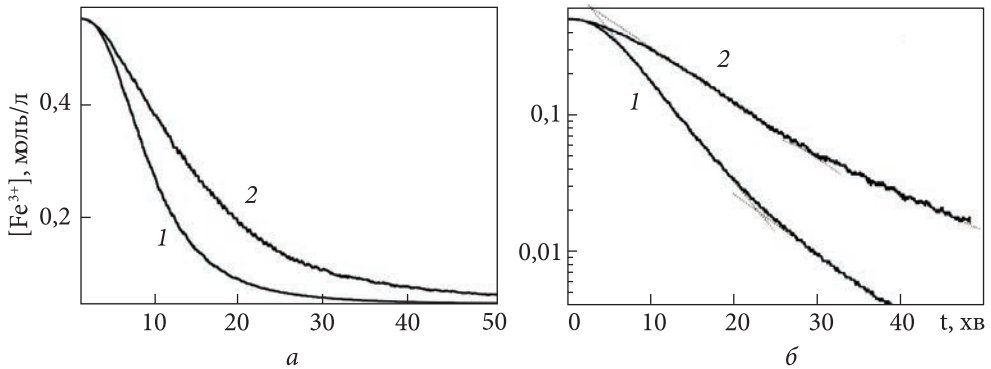


Рис. 3. Кінетичні криві витрат Fe^{3+} (а) та їх напівлогарифмічні анаморфози (б) при полімеризації ЗМТ у дисперсії ПВДФ ($[\text{ПВДФ}]/[\text{ЗМТ}] = 70:30$, мас.) в присутності ДБСК (1) і ПФОК (2)

Кінетичні закономірності витрат Fe^{3+} в присутності ДБСК і ПФОК характерні і для полімеризації ЗМТ в дисперсії субмікронних частинок ПВДФ. З рис. 3 добре видно, що реакція відбувається з прискоренням після закінчення індукційного періоду та послідовно проходить через дві кінетично відмінні реакції псевдопершого порядку за концентрації Fe^{3+} . Однак їх швидкість в такому дисперсійному середовищі порівняно з системою без ПВДФ (рис. 2) істотно знижена (на $\sim 43\%$) за відсутності великих поверхнево-активних ДБСК і ПФОК (табл. 1). Їх введення в реакційний розчин в 2—3 рази (залежно від стадії) послаблює ефект уповільнення полімеризації ЗМТ частинками ПВДФ (табл. 1).

Слід зазначити, що такий ефект є неочікуваним, оскільки відомо, що у випадку аніліну додавання інертних (нано)частинок полімерної або неорганічної природи прискорює всі стадії його полімеризації у водному середовищі [14, 17, 18]. Відповідно, для з'ясування природи ефекту уповільнення полімеризації ЗМТ в ацетонітрилі під дією Fe^{3+} в присутності частинок ПВДФ необхідно проведення подальших досліджень. Одним з можливих попередніх пояснень може бути припущення про наявність специфічних взаємодій поверхні цих частинок з компонентами реакційного середовища.

Однак присутність ПВДФ слабо впливає на вихід допованого ПЗМТ і, відповідно, на його вміст у наноккомпозиті (табл. 2), за умови тривалого синтезу, який мінімізує розглянуті вище кінетичні обмеження за однакового іонного складу реакційного середовища. Так, за відсутності поверхнево-активних ДБСК та ПФОК, коли утворюється допований тільки хлорид-аніонами ПЗМТ-Cl, його вихід перебуває в межах 72,8—78,7 % при зміні вмісту ПВДФ частинок від 0 до 90 %. Аналогічна картина зі слабким впливом ПВДФ спостерігається і для виходу ПЗМТ-ДБС та ПЗМТ-ПФО (табл. 2).

Разом з тим суттєвим є саме вплив природи доптанту на вихід полімеру, який відносно ПЗМТ-СІ зменшується в середньому на 38 і 49 % для аніонів ДБС⁻ і ПФО⁻ відповідно (табл. 2). При цьому, на перший погляд, природа доптанту слабо впливає на вміст допованого ПЗМТ у композиті при встановленій значній різниці у виходах, які, власне, і задають реальну кількість цього полімеру (табл. 2). Зокрема, для вихідних співвідношень [ПВДФ]/[ЗМТ] = 50/50 і 70/30 вміст допованого ПЗМТ знижується всього на 2,9 і 3,4 % для ДБС і на 3,4 і 11,4 % для ПФО відносно вмісту ПЗМТ-СІ у композиті ПВДФ/ПЗМТ-СІ. Причиною такого уявно низького впливу додаткових аніонів насправді є їх висока молекулярна маса, яка при їх входженні в позитивно заряджений ПЗМТ збільшує його реальну масу і таким чином показує їх нібито слабкий вплив на вміст ПЗМТ у композиті.

Морфологія синтезованих нанокompозитів ПВДФ з полі(3-метилтіофеном). Вплив природи доптанту проявляється не лише в кінетиці процесу полімеризації ЗМТ та виході допованого ПЗМТ, а й у морфології отриманих матеріалів, що добре видно з їх типових ТЕМ-знімків на прикладі чистих ПЗМТ-СІ, ПЗМТ-ДБС та їх нанокompозитів з ПВДФ (рис. 4 і 5).

Зокрема, ПЗМТ-ДБС утворює більш асиметричні наночастинки, ніж ПЗМТ-СІ (рис. 4). Для ПЗМТ-ДБС лінійні розміри в основному варіюють

Таблиця 2

Вплив умов синтезу нанокompозитів ПВДФ/ПЗМТ-А на вихід та вміст ПЗМТ-А, де А — аніони СІ⁻ ДБС⁻ та ПФО⁻

[ПВДФ]/[ЗМТ], мас.%	Вихід ПЗМТ-А, %	Вміст ПЗМТ-А в композиті, мас.%
ПЗМТ-СІ		
0/100	72,8	—
50/50	78,7	46,2
70/30	76,8	26,4
90/10	75,1	8,3
ПЗМТ-ДБС		
0/100	48,5	—
50/50	44,6	44,9
70/30	43,7	25,5
90/10	50,6	9,3
ПЗМТ-ПФО		
0/100	38,5	—
50/50	34,8	43,7
70/30	37,9	23,4
90/10	44,6	9,2

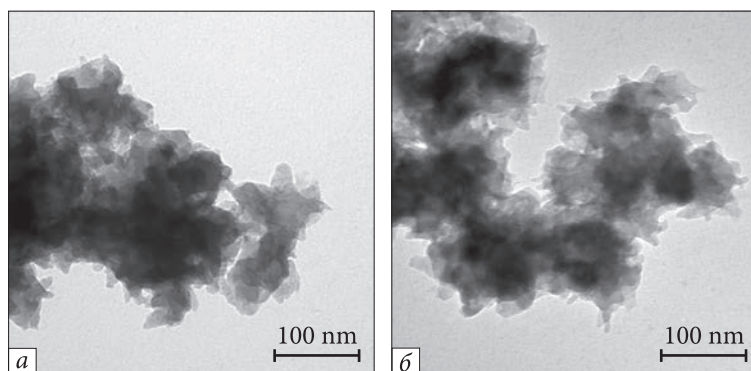


Рис. 4. ТЕМ-знімки чистих ПЗМТ-СІ (а) і ПЗМТ-ДБС (б)

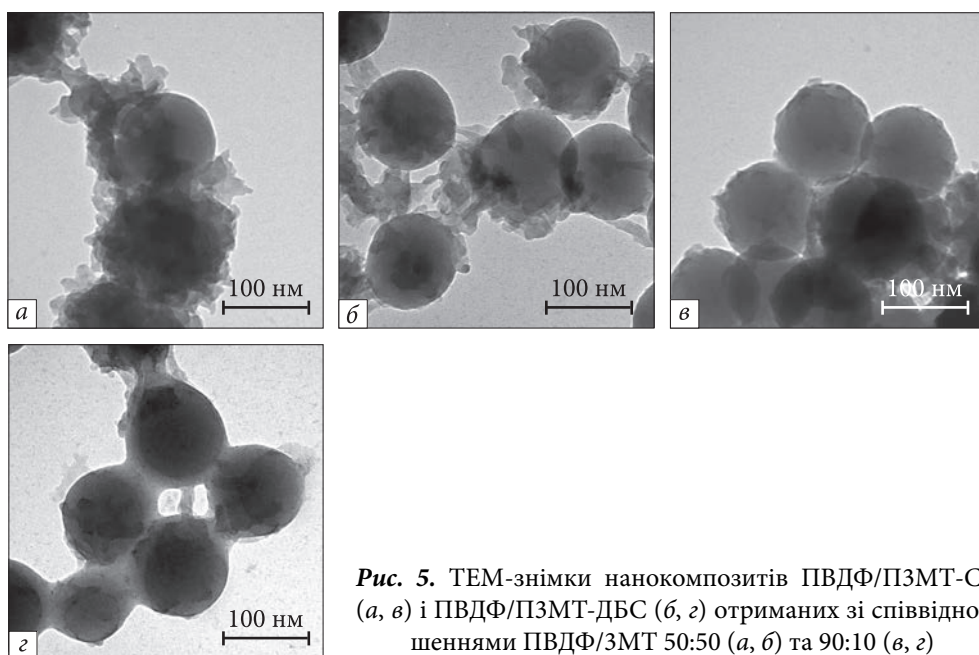


Рис. 5. ТЕМ-знімки нанокompatитів ПВДФ/ПЗМТ-СІ (а, в) і ПВДФ/ПЗМТ-ДБС (б, г) отриманих зі співвідношеннями ПВДФ/ЗМТ 50:50 (а, б) та 90:10 (в, г)

від 7 нм (менша вісь) до 60 нм (більша вісь), тоді як для ПЗМТ-СІ — від 20 до 45 нм. В обох випадках ці наночастинки формують агрегати з розмірами в діапазоні 100—350 нм. Причому в разі ПЗМТ-ДБС приблизно половина з них напівпрозорі, що може вказувати на те, що вони, як і наночастинки, що їх утворюють, є значно більш тонкими, ніж у випадку ПЗМТ-СІ.

При синтезі в присутності субмікронних (~200 нм) сферичних частинок ПВДФ наночастинки допованого ПЗМТ, незалежно від природи допанту, утворюють на них поверхневий нерівномірний шар, формуючи таким

чином композитні частинки з морфологією типу ядро-оболонка (рис. 5). В таких оболонках залежно від вихідного співвідношення [ПВДФ]/[ЗМТ] можуть бути присутні окремі агрегати наночасток ПЗМТ. Так, коли це співвідношення дорівнює 50:50, агрегати утворюються в невеликій кількості, при співвідношенні 70:30 їх дуже мало, а при 90:10, агрегати повністю відсутні (рис. 5). Водночас у присутності частинок ПВДФ відбувається також певне видозмінення наночастинок допованого ПЗМТ. Зокрема, для нанокompозитів, отриманих при співвідношенні [ПВДФ]/[ЗМТ] = 50:50, розмір наночастинок ПЗМТ-Cl зменшується до 15—35 нм (рис. 5). Однак при співвідношенні 70:30 асиметрія наночастинок в оболонці збільшується для ПЗМТ-Cl до 10 нм (менша вісь) і 80 нм (більша вісь), а для ПЗМТ-ДБС — до 10 і 115 нм відповідно. Причому, на відміну від ПВДФ/ПЗМТ-Cl, у нанокompозитах ПВДФ/ПЗМТ-ДБС фаза ПЗМТ додатково утворює на поверхні частинок ПВДФ тонкий щільний шар нерівномірної товщини від ~4 нм. Особливо добре його видно для композитів, що утворилися при співвідношенні [ПВДФ]/[ЗМТ] = 90:10 (рис. 5г). Така морфологія свідчить про досить сильні міжфазні взаємодії між компонентами [13]. Разом з тим у нанокompозитах є невелика кількість дрібніших, відокремлених від ПВДФ-фази, наночастинок розміром 5—10 нм (для ПЗМТ-Cl) і 2—8 нм (для ПЗМТ-ДБС). Їх кількість збільшується зі зростанням співвідношення [ПВДФ]/[ЗМТ], а частка їх в нанокompозитах ПВДФ/ПЗМТ-ДБС вища, ніж у ПВДФ/ПЗМТ-Cl.

Термічна стабільність синтезованих нанокompозитів

Дослідження термічних властивостей полімерних електропровідних нанокompозитів дозволяє встановити не лише параметри їх термостабільності, важливі для процесів їх промислової високотемпературної переробки і експлуатації, а й додаткову інформацію про специфічні взаємодії в таких матеріалах [13]. У нашому випадку ці дослідження полегшені значною різницею в термостійкості двох різних за природою полімерних фаз нанокompозитів ПВДФ та ПЗМТ (на приклади аніонів-допантів Cl⁻ та ДБС⁻). Так, як видно з термограми та диференційної термограми (ДТГ) вихідного ПВДФ (рис. 6 і 7, криві 2), він залишається стабільним принаймні до 370 °С, тоді як чисті ПЗМТ-Cl і ПЗМТ-ДБС (криві 1) термічно стійкі приблизно до 195 °С. Початкові температури деградації ПЗМТ-Cl і ПЗМТ-ДБС в нанокompозитах з високим вмістом ПЗМТ (46,2 і 44,1 мас.% відповідно) зміщуються в бік вищих температур приблизно на 18 і 11 °С і досягають значень 213 та 206 °С (криві 3 на рис. 6 і 7) відповідно.

Для композитів з низьким вмістом допованого ПЗМТ (8,3 і 9,3 мас.%) початкові температури термічної деградації зміщуються в бік вищих температур ще більше — приблизно на 28 і 19 °С, досягаючи значень 223 та

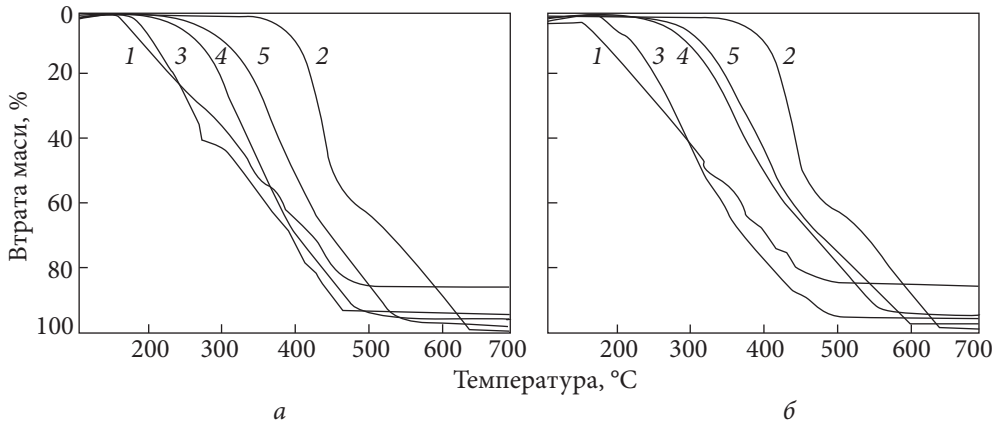


Рис. 6. Термограми: *а* — ПЗМТ-СІ (крива 1), PVDF (крива 2) та їх нанокompозитів із вмістом ПЗМТ-СІ — 46,2 мас.% (крива 3); 26,4 мас.% (крива 4); 8,3 мас.% (крива 5); *б* — ПЗМТ-ДБС (крива 1), PVDF (крива 2) та їх нанокompозитів із вмістом ПЗМТ-ДБС — 44,1 мас.% (крива 3); 25,5 мас.% (крива 4); 9,3 мас.% (крива 5)

214 °С відповідно. Температура втрати 10 % маси також збільшується приблизно на 23 та 36 °С відповідно (див. криві 5 на рис. 6).

На наш погляд, підвищення термостабільності полімерної фази в нанокompозиті, крім бар'єрних властивостей більш термостабільної фази або її дії як радикального акцептора, запропоновані раніше при вивченні властивостей полімерних нанокompозитів іншої природи [19], може відбуватися також завдяки зміні властивостей самої фази ПЗМТ на рівні молекулярної і надмолекулярної організації, в разі його безпосереднього синтезу в присутності іншого компонента нанокompозиту.

Так, з рис. 6 і 7 видно, що сам механізм термічної деградації ПЗМТ-фази в нанокompозитах зазнає значних змін. Чисті ПЗМТ-СІ і ПЗМТ-ДБС показують два основні етапи втрати ваги в діапазоні температур: для першого — 190—370 і 370—520 °С, для другого — 190—355 і 355—520 °С (рис. 7, крива 1). Причому співвідношення втрати маси на першому етапі до втрати маси на другому (m_1/m_{II}) становить 1,35 для ПЗМТ-СІ і 1,41 для ПЗМТ-ДБС.

Для нанокompозитів як механізм, так і співвідношення m_1/m_{II} сильно залежать від вмісту ПЗМТ-фази. Так, для нанокompозитів ПВДФ/ПЗМТ-СІ і ПВДФ/ПЗМТ-ДБС з високим вмістом допованого ПЗМТ (46,2 і 44,1 мас.% відповідно) все ще можна спостерігати всі основні стадії термодеструкції, характерні для чистого електропровідного полімеру, але з меншим внеском першої низькотемпературної стадії. Для обох композитів перша стадія термодеструкції закінчується при ~ 310 °С. Однак для ПВДФ/ПЗМТ-ДБС вона розщеплюється на дві підстадії і загальна втрата маси на ній становить 30,6 мас.%, тоді як для ПВДФ/ПЗМТ-СІ ці втрати помітно біль-

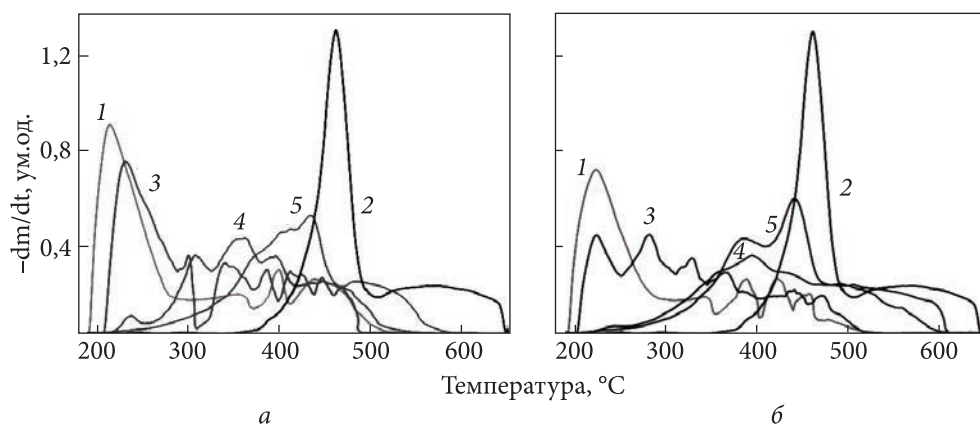


Рис. 7. Диференційні термограми: *а* — ПЗМТ-СІ (крива 1), PVDF (крива 2) та їх нанокомпозитів із вмістом ПЗМТ-СІ — 46,2 мас.% (крива 3); 26,4 мас.% (крива 4); 8,3 мас.% (крива 5); *б* — ПЗМТ-ДБС (крива 1), PVDF (крива 2) та їх нанокомпозитів із вмістом ПЗМТ-ДБС — 44,1 мас.% (крива 3); 25,5 мас.% (крива 4); 9,3 мас.% (крива 5)

ші — 39,2 мас%. Для нанокомпозитів ПВДФ/ПЗМТ-СІ і ПВДФ/ПЗМТ-ДБС з низьким вмістом ПЗМТ (8,3 і 9,3 мас.% відповідно) на кривих ДТГ піки першої стадії взагалі зникають. Піки втрати маси ПЗМТ зсуваються у високотемпературну область, зливаючись з піками розкладання ПВДФ.

Така термічна поведінка нанокомпозитів свідчить про збільшення термостабільності ПЗМТ-фази у складі нанокомпозитів і, зокрема, про більшу термостабільність ПВДФ/ПЗМТ-ДБС, ніж ПВДФ/ПЗМТ-СІ, та, відповідно, про наявність специфічних взаємодій між компонентами нанокомпозитів, що поліпшують властивості ПЗМТ. У свою чергу це узгоджується з встановленим раніше поліпшенням структури і властивостей допованого ПЗМТ-СІ у нанокомпозиті з ПВДФ [9].

Електропровідність та сенсорні властивості синтезованих нанокомпозитів

Електропровідність синтезованих полімер-полімерних нанокомпозитів залежить як від природи допantu, так і від вмісту допованого ПЗМТ. Зокрема, як видно з наведених на рис. 8 концентраційних залежностей питомої електропровідності сформованих зразків, найвищу електропровідність мають зразки чистих допованих ПЗМТ, які, відповідно, можна розташувати в такий ряд: ПЗМТ-ДБС(0,17 См/см) > ПЗМТ-СІ (0,12 См/см) > ПЗМТ-ПФО (0,06 См/см).

Такі величини електропровідності відповідають опублікованим даним для ПЗМТ-СІ, синтезованого за допомогою хлориду заліза [20]. Цікаво, що для нанокомпозитів ПВДФ/ПЗМТ-ДБС спостерігається сильніша, ніж для

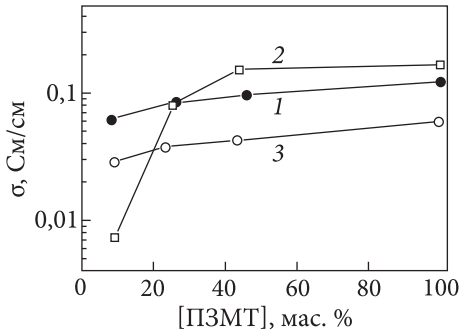


Рис. 8. Залежність питомої електропровідності наноконкомпозитів ПВДФ/ПЗМТ-Cl (1), ПВДФ/ПЗМТ-ДБС (2) та ПВДФ/ПЗМТ-ПФО (3) від вмісту ПЗМТ

інших залежність від вмісту електропровідної фази. Так, при вмісті ПЗМТ-ДБС 9,3 мас.% електропровідність становить $7,5 \cdot 10^{-3}$ См/см, а при 44 мас.% — сягає значення, характерного для чистого ПЗМТ-ДБС. Така поведінка цілком зрозуміла, беручи до уваги більш регулярну морфологію ядро-оболонка для цього наноконкомпозиту порівняно з ПВДФ/ПЗМТ-Cl (див. вище). Відповідні залежності для наноконкомпозитів ПВДФ/ПЗМТ-Cl і ПВДФ/ПЗМТ-ПФО при високому вмісті (>20 мас.%) мають помітно нижчі електропровідності.

Хоча, більш пологі залежності їхньої електропровідності можуть свідчити про менші пороги перколяції в цих наноконкомпозитах.

Загалом отримані та відомі дані свідчать, що різниця в морфології, структурі, ступені спряження, зарядовому стані електропровідного полімеру та співвідношенні компонентів істотно впливає на їхні електрофізичні, зокрема сенсорні характеристики тощо. Втім, виходячи з наведених вище даних, можна припустити, що природа допанту та вміст допованого ПЗМТ є додатковими сильними факторами впливу на властивості таких наноконкомпозитів, які слід враховувати при їх практичному використанні, зокрема для екологічного моніторингу та захисту довкілля.

Дійсно, синтезовані наноконкомпозити показують відтворювані відгуки на леткі органічні сполуки (на прикладі ацетону та ізопропанолу), величина яких залежить від цих факторів (рис. 9). Зокрема, завдяки варіюванню допанту нам вдалось суттєво вплинути на сенсорні відгуки отриманих наноконкомпозитів (рис. 9а). Так, найсильніші відгуки на ацетон дає наноконкомпозит з допантом ПФО⁻ (ПВДФ/ПЗМТ-ПФО), у випадку допанта ДБС⁻ (ПВДФ/ПЗМТ-ДБС) отримано середні за величиною відгуки, а найнижчі — для допанту Cl⁻ (ПВДФ/ПЗМТ-Cl). Фактично, найвищу чутливість до ацетону має наноконкомпозит з ПФО, який показав найнижчу електропровідність. Очевидно, що це свідчить про відсутність лінійної кореляції всіх цих властивостей розроблених наноконкомпозитів, хоча вони характеризують стан та рухливість електронної системи ПЗМТ.

Отриманих даних, вочевидь, недостатньо, щоб повністю пояснити розбіжності між встановленими характеристиками. Однак, як одне з можливих пояснень на нинішньому рівні наших знань щодо взаємодій у цих наноконкомпозитах, можна припустити існування специфічних взаємодій всіх їх компонентів, які модулюють роботу виходу електрона з електропровідного по-

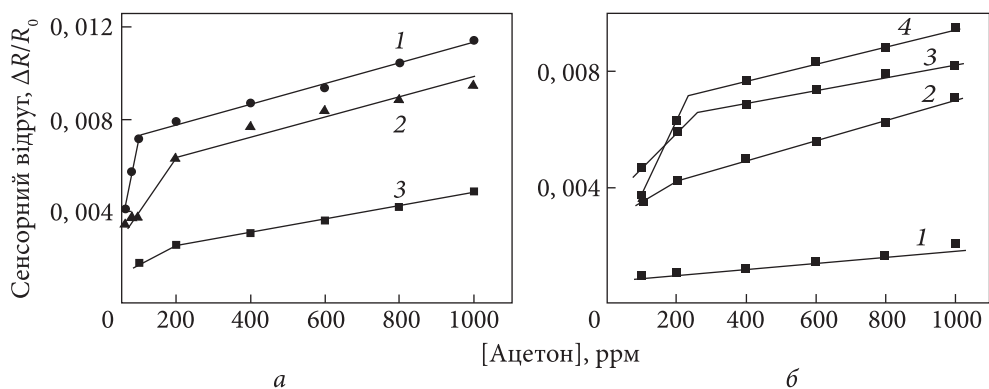
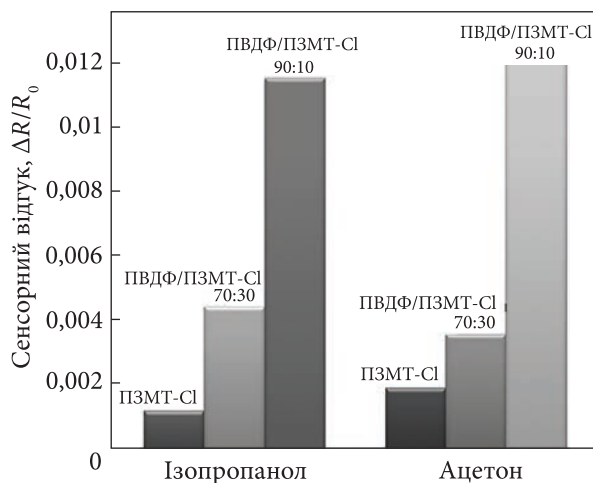


Рис. 9. Концентраційні залежності сенсорних відгуків на ацетон: *a* — нанокompозитів, отриманих зі співвідношенням [ПВДФ]/[ПЗМТ] = 70/30 і різними допантами: 1 — ПВДФ/ПЗМТ-ПФО; 2 — ПВДФ/ПЗМТ-ДБС; 3 — ПВДФ/ПЗМТ-Cl; *б* — нанокompозитів ПВДФ/ПЗМТ-ДБС з різними співвідношеннями [ПВДФ]/[ПЗМТ] у полімеризаційних сумішах: 1 — 0:100; 2 — 90/10; 3 — 50/50; 4 — 70/30

Рис 10. Вплив вмісту електропровідного полімеру (ПЗМТ-Cl) на сенсорні відгуки нанокompозитів ПВДФ/ПЗМТ-Cl до ЛОС (на прикладі ацетону і ізопропанолу)



лімеру та, як наслідок, змінюють його сенсорні відгуки [9, 21]. Таке пояснення узгоджується, зокрема, з впливом вмісту допованого ПЗМТ на сенсорні властивості нанокompозитів. Як видно з рис. 9б, чистий ПЗМТ-ДБС показує найнижчі лінійні відгуки на ацетон у широкому діапазоні концентрацій. Ситуація змінюється при переході до нанокompозитів. Навіть при найменшому вмісті ПЗМТ-ДБС (співвідношення при синтезі 90/10), спостерігаються значно сильніші відгуки (крива 2) з вищою швидкістю (судячи з нахилу калібрувальної залежності) взаємодії нанокompозиту з аналітом. Специфічним проявом є, очевидно, і те, що на відміну від чистого ПЗМТ-ДБС, ця

залежність для всіх нанокомпозитів може бути апроксимована двома лінійними ділянками з різним нахилом в діапазонах <200 ppm і >200 ppm. Уповільнення взаємодії нанокомпозитів з аналітом при концентраціях, вищих за 200 ppm, імовірно, пов'язане зі специфічною морфологією та структурою фази допованого ПЗМТ (див. вище та [9]), яка присутня в нанокомпозитах у вигляді як наноструктурованої оболонки, так і окремих наночастинок. Співвідношення цих сенсорних ПЗМТ складових (різних за доступністю для аналізу та енергетикою) залежить від природи допанту та від кількості допованого ПЗМТ у нанокомпозиті. Останнє підтверджується і екстремальною залежністю чутливості нанокомпозитів від вмісту електропровідного полімеру. Так, найсильніші відгуки спостерігаються у випадку нанокомпозиту ПВДФ/ПЗМТ-ДБС, отриманому з проміжним співвідношенням $[\text{ПВДФ}]/[\text{ЗМТ}] = 70/30$ у полімеризаційній суміші (рис. 10). Більше того, у випадку нанокомпозитів ПВДФ/ПЗМТ-СІ найвищу чутливість до летких органічних сполук (ЛОС, ацетону та ізопропанолу) проявляє нанокомпозит з найменшим вмістом електропровідного полімеру (рис. 10).

Зважаючи на ці дані, можна припустити, що зміна нахилу калібрувальної кривої після ~ 200 ppm свідчить про різні активності ПЗМТ складових, менш активна частина з яких підключається до взаємодії з аналітом при його відносно високих концентраціях після того, як більш активні кластери вже прореагували.

Отже, отримані результати свідчать про можливість контрольованого синтезу допованого різними допантами полі-3-метилгіофену у водних дисперсіях субмікронних частинок промислового полімеру полівініліденфториду, який дозволяє отримати електропровідні нанокомпозити з морфологією ядро-оболонка. Важливою особливістю таких матеріалів є поліпшені властивості допованого ПЗМТ в оболонці порівняно з чистими ПЗМТ-ДБС, ПЗМТ-ПФО та ПЗМТ-СІ, що досягається, очевидно, завдяки специфічним взаємодіям всіх компонентів нанокомпозиту. Зокрема, зростання термостабільності фази допованого ПЗМТ у складі нанокомпозитів свідчить про можливість їх переробки за підвищених температур, а вища термостабільність ПЗМТ з пластифікуючим аніоном-допантом ДБС⁻ у складі нанокомпозитів порівняно з ПВДФ/ПЗМТ-СІ підсилює таку можливість, оскільки полегшує формування виробів складної форми з таких матеріалів. У свою чергу сприйнятливості електронної системи допованого електропровідного ПЗМТ до взаємодії з компонентами навколишнього середовища робить цей полімер, і особливо його порошкові нанокомпозити з морфологією ядро-оболонка та, відповідно, з розвинутою поверхнею, ефективними сенсорними матеріалами. Можливість зміни природи допанту в таких матеріалах варіюванням умов синтезу дозволяє ефективно впливати на їх селективність при реєстрації тих чи інших газів у навколишньому середовищі.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Kaloni T.P., Giesbrecht P.K., Schreckenbach G., Freund M.S. Polythiophene: from fundamental perspectives to applications. *Chem. Mater.* 2017. Vol. 29, No. 24. P. 10248—10283.
2. Pathirana T.M.S.K., Dissanayake D.S., Niermann C.N., Ren Y., Biewer M.C., Stefan M.C. Role of Polythiophenes as Electroactive Materials. *J. Polym. Sci., A.* 2017. Vol. 55, No. 20. P. 3327—3346.
3. Huynh T.-P., Sharma P.S., Sosnowska M., D'Souza F., Kutnera W. Functionalized polythiophenes: Recognition materials for chemosensors and biosensors of superior sensitivity, selectivity, and detectability. *Prog. Polym. Sci.* 2015. Vol. 47. P. 1—25.
4. Erdogan M.K., Karakisla M., Sacak M. Preparation, Characterization and Electromagnetic Shielding Effectiveness of Conductive Polythiophene/Poly(ethylene terephthalate) Composite Fibers. *J. Macromol. Sci., A.* 2012. Vol. 49, No. 6. P. 473—482.
5. Bjerring M., Nielsen J.S., Nielsen N.C., Krebs F.C. Polythiophene by Solution Processing. *Macromolecules.* 2007. Vol. 40, No. 16. P. 6012—6013.
6. Schopf G., Kossmehl G. *Polythiophenes — Electrically Conductive Polymers.* Springer-Verlag, Berlin, 1997.
7. Yassar J. Roncali A., Garnier F. Conductivity and conjugation length in poly(3-methylthiophene) thin films. *Macromolecules.* 1989. Vol. 22, No. 2. P. 804—809.
8. Bhardwaja P., Grace A.N. Antistatic and microwave shielding performance of polythiophene-graphene grafted 3-dimensional carbon fibre composite. *Diam. Relat. Mater.* 2020. Vol. 106. P. 107871.
9. Ogurtsov N.A., Bliznyuk V.N., Mamykin A.V., Kukla O.L., Piryatinski Yu.P., Pud A.A. Poly(vinylidene fluoride)/poly(3-methylthiophene) core-shell nanocomposites with improved structural and electronic properties of the conducting polymer component. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2018. Vol. 20, No. 9. P. 6450—6461.
10. Agüí L., Peña-Farfal C., Yáñez-Sedeño P., Pingarrón J.M. Poly(3-methylthiophene)/carbon nanotubes hybrid composite-modified electrodes. *Electrochim. Acta.* 2007. Vol. 52, No. 28. P. 7946—7952.
11. Zhao J., Jian Y., Xie Y., Le Z., Hong X., Ci S., Chen J., Qing X., Xie W. Wen Z. Lanthanum and Neodymium Doped Barium Ferrite-TiO₂/MCNTs/poly(3-methylthiophene) Composites with Nest Structures: Preparation, Characterization and Electromagnetic Microwave Absorption Properties. *Scientific Reports.* 2016. Vol. 6. P. 20496.
12. Sivaraman P., Thakur A.P., Shashidhara K. Poly(3-methylthiophene)-graphene nanocomposites for asymmetric supercapacitors. *Synth. Met.* 2020. Vol. 259. P. 116255.
13. Pud A.A., Ogurtsov N.A., Noskov Y.V., Mikhaylov S.D., Piryatinski Y.P., Bliznyuk V.N. On the importance of interface interactions in core-shell nanocomposites of intrinsically conducting polymers. *Semicond. Phys. Quantum Electron. Optoelectron.* 2019. Vol. 22. P. 470—478.
14. Pud A.A., Noskov Yu.V., Kassiba A., Fatyeyeva K.Yu., Ogurtsov N.A., Makowska-Janusik M., Bednarski W., Tabellout M., Shapoval G.S. New Aspects of the Low-Concentrated Aniline Polymerization in the Solution and in SiC Nanocrystals Dispersion. *J. Phys. Chem. C.* 2007. Vol. 111, No. 9. P. 2174—2180.
15. Pavluchenko A.S., Mamykin A.V., Kukla A.L., Konoshchuk N.V., Posudievsky, O.Y., Koshechko V.G. Estimation of multicomponent organic solvent vapor mixture composition with electroconducting polymer chemiresistors. *Sens. Actuat. B.* 2016. Vol. 232. P. 203—218.

16. Roncali J. Conjugated Poly(thiophenes): Synthesis, Functionalization, and Applications. *Chem. Rev.* 1992. Vol. 92, No. 4. P. 711—738.

17. Ogurtsov N.A., Noskov Yu.V., Pud A.A. Effect of Multiwalled Carbon Nanotubes on the Kinetics of the Aniline Polymerization: The Semi-Quantitative OCP. *Approach. J. Phys. Chem. B.* 2015. Vol. 119, No. 15. P. 5055—5061.

18. Pud A.A., Noskov Yu.V., Ogurtsov N.A., Dimitriev O.P., Piryatinski Yu.P., Osipyonok N.M., Smertenko P.S., Kassiba A., Fatyeyeva K.Yu., Shapoval G.S. Formation and properties of nano- and micro-structured conducting polymer host-guest composites. *Synth. Met.* 2009. Vol. 159. P. 2253—2258.

19. Ajayan P.M., Schadler L.S., Braun P.V. (Eds.) *Nanocomposite Science and Technology*. Weinheim: Wiley-VCH, 2003. 236 p.

20. Singh R., Kaur A., Yadav K.L., Bhattacharya D. Mechanism of dc conduction in ferric chloride doped poly(3-methylthiophene). *Curr. Appl. Phys.* 2003. Vol. 3. P. 235—238.

21. Janata J., Josowicz M. Conducting polymers in electronic chemical sensors. *Nat. Mater.* 2003. Vol. 2. P. 19—24.