



<https://doi.org/10.15407/polymerj.45.02.125>  
УДК 539.264+539.25

**М.О. ОГУРЦОВ,**

Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії імені В.П. Кухаря НАН України, 1, вул. Мурманська, Київ, 02094, Україна,

e-mail: ogurtsov@bpchi.kiev.ua

ORCID: 0000-0002-5193-2276

**М.В. БОРИСЕНКО,**

Інститут хімії поверхні імені О.О. Чуйка НАН України, 17, вул. Генерала Наумова, Київ, 03164, Україна,

e-mail: borysenko@nas.gov.ua

ORCID: 0000-0001-8707-1749

**О.А. ПУД,**

Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії імені В.П. Кухаря НАН України, 1, вул. Мурманська, Київ, 02094, Україна,

e-mail: alexander.pud@gmail.com

ORCID: 0000-0002-0681-633X

## **ВЛАСТИВОСТІ НАНОСТРУКТУРОВАНИХ КОМПОЗИТІВ ПОЛІВІНІЛІДЕНФТОРИДУ З ДОПОВАНИМ ПОЛІ(3-МЕТИЛТІОФЕНОМ)**

Поєднання властивостей електропровідних полімерів (ЕПП) і функціональних наноструктурованих температурних частинок в одному композитному матеріалі відкриває значні перспективи їх використання у різних галузях, від біоелектроніки до сенсорики та перетворення енергії. Вдалі поєднання долають один з важливих недоліків багатьох ЕПП, пов'язаний з їх нерозчинністю та неплавкістю і, відповідно, дають змогу ефективніше реалізувати їх потенціал у матеріалах різного призначення, придатних до термічної переробки. При розробці таких гібридних матеріалів необхідно враховувати чутливість властивостей ЕПП до міжфазових взаємодій, пов'язану, зокрема, з притаманною цим полімерам великою довжиною ланцюга  $\pi$ -спряження в макромолекулах. Однак, цей аспект нанокompозитів на основі ЕПП недостатньо вивчений. У цій роботі нами досліджено вплив матричних субмікронних частинок ПВДФ і природи допанта на властивості синтезованого на їх поверхні полі(3-метилтіофен)у (ПЗМТ). Для цього ми порівняли властивості ПЗМТ у складі композитів з властивостями "чистого" ПЗМТ, допованого додецилбензолсульфонатними (ДБС), перфтороктаноатними (ПФО) і хлорид-аніонами. Показано, що ПЗМТ, синтезований хімічною окиснювальною полімеризацією 3-метилтіофену, в дисперсії частинок полівініліденфториду (ПВДФ) утворює композити з морфологією ядро-оболонка. В композитах наночастинки ПЗМТ мають більш асиметричну форму і локалізуються переважно на поверхні частинок ПВДФ. За ступенем  $\pi$ -спряження "чисті" полімери, як свідчить ІЧ-спектральний аналіз, утворюють такий ряд: ПЗМТ-Cl > ПЗМТ-ДБС > ПЗМТ-ПФО. У складі композитів ступінь  $\pi$ -спряження ПЗМТ, допованого Cl<sup>-</sup>, не змінюється помітно, тоді як для ДБС- і ПФО-аніонів він зростає і для ДБС перевищує такий, що спостерігається для ПВДФ/ПЗМТ-Cl. Рентгенофазовий аналіз показав збільшення ступеня кристалічності ПЗМТ-Cl і ПЗМТ-ДБС фаз у складі композитів в 1,4 і 1,3 раза відносно відповідних величин для об'ємних фаз. Зміна властивостей ПЗМТ під впливом ПВДФ компоненти підтверджена і підвищенням термостабільності ПЗМТ фази нанокompозитів. Вимірювання електропровідності показало істотний вплив природи аніона-допанта.

**Ключові слова:** полі(3-метилтіофен), полівініліденфторид, міжфазові взаємодії, кристалічність, термостабільність.

Цитування: Огурцов М.О., Борисенко М.В., Пуд О.А. Властивості наноструктурованих композитів полівініліденфториду з допованим полі(3-метилтіофеном). *Полімерний журнал*. 2023. 45, № 2. С. 125—134. <https://doi.org/10.15407/polymerj.45.02.125>

## Вступ

Гібридні наноструктуровані функціональні матеріали, що містять електропровідний полімер, зокрема полі(3-метилтіофен) (ПЗМТ) і полівініліденфторид, мають значний потенціал використання в оптиці, біоелектроніці, електроніці, каталізі, сенсориці, виробленні та зберіганні енергії, захисті від електромагнітного випромінювання, статичної електрики та корозії тощо. Це зумовлено чутливістю ПЗМТ до різних фізичних і хімічних зовнішніх впливів, електропровідністю, фотолюмінесценцією, електрохромією, електрохімічною активністю, фотоелектричною та електрокаталітичною активністю, відносною дешевизною та простотою синтезу, нетоксичністю, стабільністю за умов навколишнього середовища [1–4]. Полівініліденфторид (ПВДФ), у свою чергу, забезпечує відмінну комбінацію механічних й електрофізичних властивостей у поєднанні з технологічністю та хімічною стійкістю [5–7]. Раніше було показано, що властивості ПЗМТ у складі композитів з ПВДФ у порівнянні з “чистим” (об’ємним) ПЗМТ можуть помітно змінюватися, відкриваючи додаткові можливості для їх застосування. Зокрема, темплатна електрохімічна полімеризація 3-метилтіофену у поровому об’ємі плівок ПВДФ дає змогу досягти не тільки *p*-допування, а й *n*-допування ПЗМТ, що уможливорює створення ефективного електродного матеріалу для суперконденсаторів [8]. ПЗМТ-Cl (ПЗМТ, допований Cl аніоном), синтезований за наявності субмікронних частинок ПВДФ, характеризується вищою ефективною довжиною  $\pi$ -спряження, регіорегулярністю молекулярної структури, покращеним порядком внутрішньоланцюгової упаковки та меншим співвідношенням біполярон/полярон [9], що, зокрема, помітно впливає на сенсорні властивості таких матеріалів [10]. Однак, незважаючи на певні успіхи методичних підходів до отримання та дослідження властивостей подібних матеріалів, області їх практичного застосування тільки формуються і сфера їх застосування ще досить обмежена. Практичному використанню відомих на тепер гібридних наноматеріалів та їх вдосконаленню перешкоджає недостатній рівень знань про особливості їх утворення, вплив розмірності, просторової організації та специфічних

взаємодій на межі поділу фаз на властивості компонентів, а також шляхів управління цими факторами. Це зумовлює необхідність додаткових досліджень особливостей синтезу таких матеріалів і вивчення залежності властивостей від їх складу та структури. В нашій роботі ми дослідили вплив матричних субмікронних частинок ПВДФ і природи допанта на властивості ПЗМТ компоненти композитів.

## Експериментальна частина

Нові наноструктуровані композити ПВДФ із ПЗМТ, допованого додецилбензолсульфонатними (ДБС), перфтороктаноатними (ПФО) та хлоридними аніонами, синтезували в атмосфері Ar шляхом хімічної окиснювальної полімеризації 3-метилтіофену (ЗМТ) в ацетонітрилі за наявності диспергованих частинок ПВДФ, згідно з [9]. Синтези ПЗМТ-ДБС і ПЗМТ-ПФО проводили в середовищах, що містили додецилбензолсульфонову (ДБСК) і перфтороктанову (ПФОК) кислоти відповідно, за мольних співвідношень [ДБСК]/[ЗМТ] і [ПФОК]/[ЗМТ], що дорівнювали 1:1 і [ЗМТ]=0,1 М. Використовували порошок ПВДФ із частинками, діаметром близько 200 нм, виділений з латексу ПВДФ (Kynar 6000, Arkema), відповідно до роботи [9]. Вміст допованого ПЗМТ у композитах, розрахований з приросту маси ретельно відцентрифугованого, промитого та висушеного продукту, становив приблизно 45 мас. % для ПВДФ/ПЗМТ-ДБС і 44 мас. % для ПВДФ/ПЗМТ-ПФО і ПВДФ/ПЗМТ-Cl. Відповідно вміст дедопованого ПЗМТ (без аніонів) становив приблизно 30,7; 27,5 і 41,8 мас. % при врахуванні теоретичного вмісту одного аніона на тетрамер. Невелику частину зразків ПЗМТ і їх нанокompозитів дедопували за методикою [9].

Зображення трансмісійної електронної мікроскопії (ТЕМ) отримували за допомогою мікроскопа JEOL JEM-1400. Для цього 1 мг нанокompозиту диспергували у 1,3 мл ректифікованого етанолу за допомогою ультразвукової бані впродовж 30 хв. На мідну сітку (300 меш), покриту вуглецевою плівкою, наносили 1 мкл отриманої дисперсії і висушували на повітрі. ІЧ-спектри записували на Фур’є-ІЧ спектрофотометрі Bruker Vertex 70 за спектрального розділення  $1 \text{ cm}^{-1}$ , використовуючи таблетки

порошків нанокompозитів з КВг. Ширококутові дифрактограми отримували на автоматичному дифрактометрі ДРОН-3М у випромінюванні мідного анода з нікелевим фільтром у відбитих променях і геометрією фокусування рентгенівських променів за Брегом-Брентано. Для цього порошки нанокompозитів за пресували у латунне кільце за тиску 40 МПа. Отримані дифрактограми згладжували методом суміжного усереднення за 5 точками та аналізували в середовищі графічного програмного забезпечення Origin. Термоокиснювальну деградацію зразків досліджували методом термогравиметрії на автоматизованому дериватографі системи F. Paulik, J. Paulik, L. Erdey (Угорщина) з записом термограм у повітряній атмосфері за швидкості 10 °С/хв. Питому електропровідність ( $\sigma$ ) нанокompозитів після їх пресування у прямокутні таблетки товщиною 200–300 мкм під тиском 10 МПа визначали 4-електродним методом з використанням універсального вольтметра-електрометра В7-30.

## Результати дослідження та їх обговорення

Типові ТЕМ знімки синтезованих ПЗМТ-ДБС, ПЗМТ-ПФО, ПЗМТ-СІ та їх нанокompозитів з ПВДФ подано на рис. 1, з якого видно, що всі доповані ПЗМТ організовані з наночастинок у різні за розмірами агрегати. Наночастинок помітно відрізняються своєю асиметричністю залежно від розміру допанта. Зокрема ПЗМТ-ДБС і ПЗМТ-ПФО з більшими допантами утворюють наночастинок більш асиметричні, ніж ПЗМТ-СІ. Зокрема для ПЗМТ-ДБС лінійні розміри цих наночастинок, від мінімальних до максимальних, варіюють від приблизно 7 нм (менша вісь) до 60 нм (більша вісь), для ПЗМТ-ПФО – від 10 до 70 нм, тоді як для ПЗМТ-СІ вони змінюються від 20 до 45 нм.

Ще більш помітно різняться нанокompозитні частинки (рис. 1). Наночастинок допованого ПЗМТ локалізуються на поверхні частинок ПВДФ (рис. 1) за рахунок, очевидно, впливу

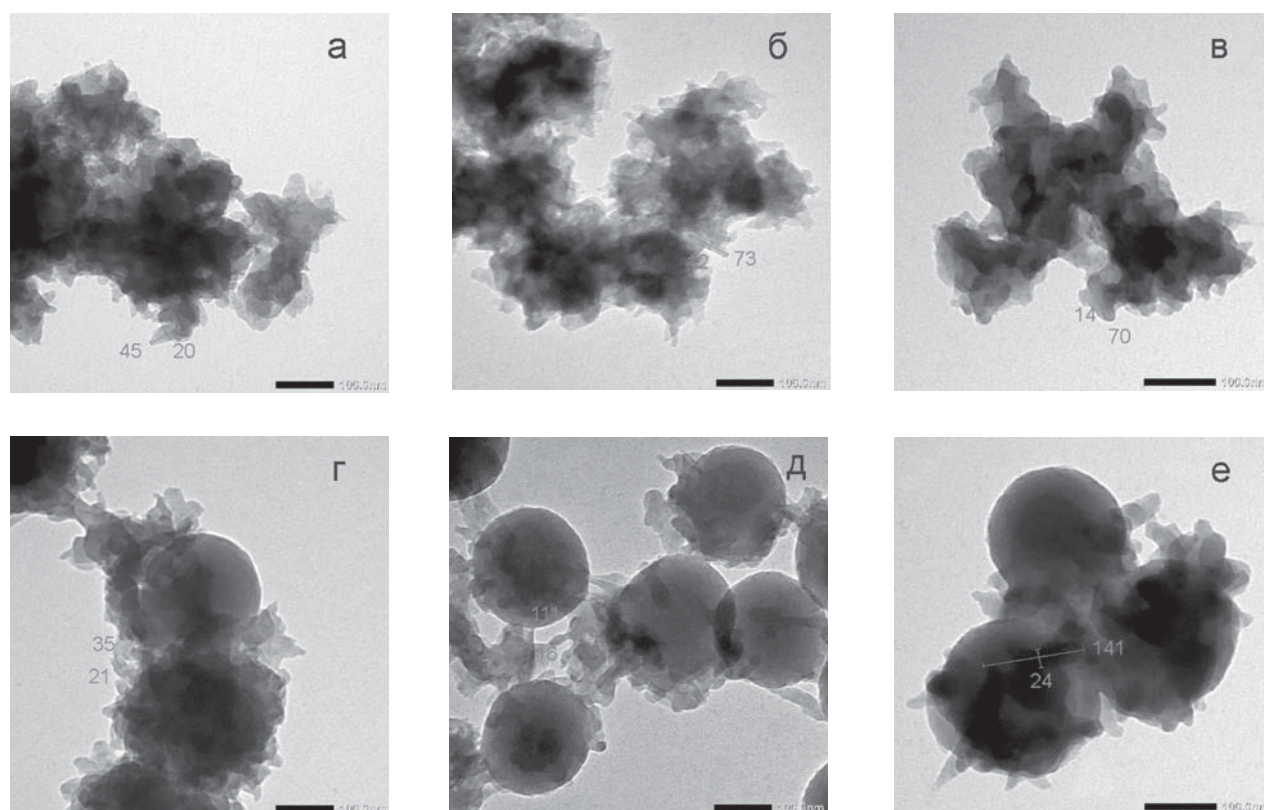


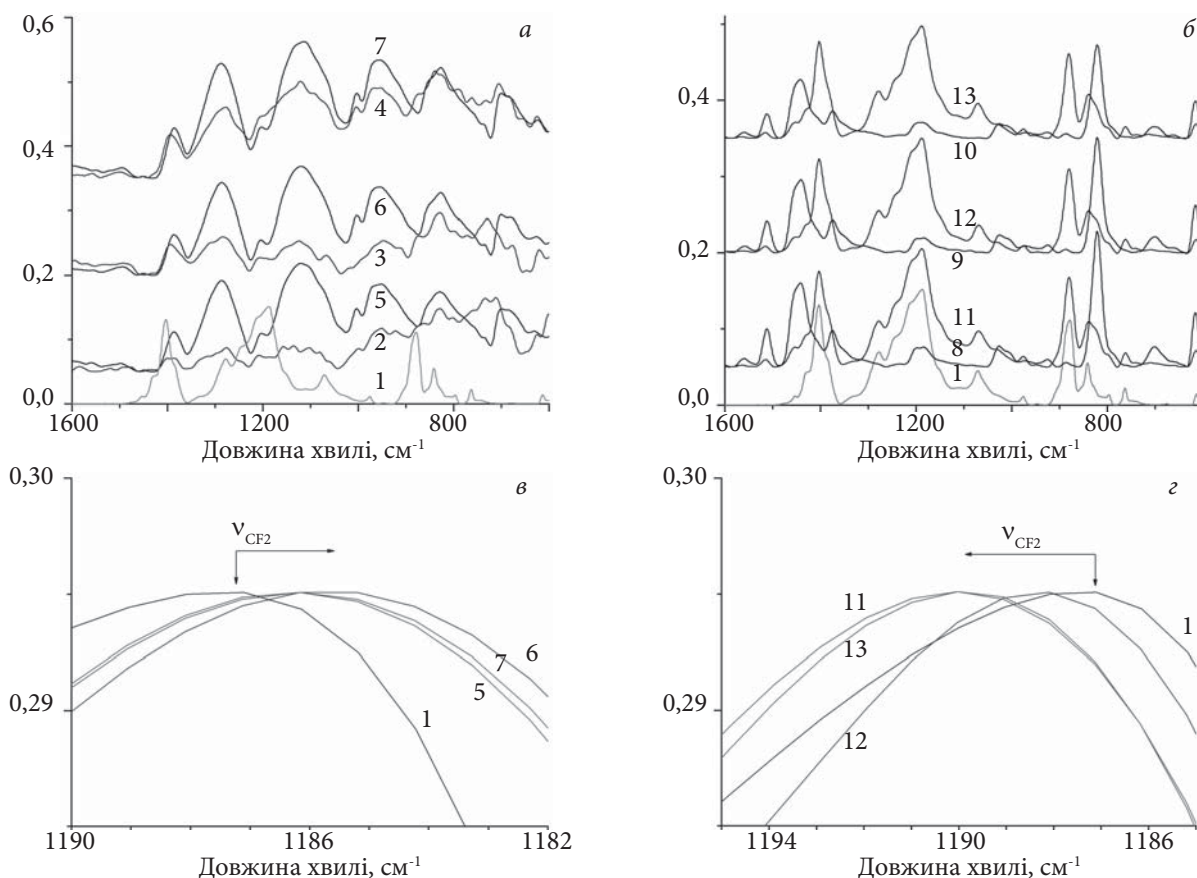
Рис. 1. ПЕМ знімки: ПЗМТ-СІ (а); ПЗМТ-ДБС (б); ПЗМТ-ПФО (в); ПВДФ/ПЗМТ-СІ (44 мас. %) (г); ПВДФ/ПЗМТ-ДБС (45 мас. %) (д) і ПВДФ/ПЗМТ-ПФО (44 мас. %) (е)

достатньо сильних міжфазних взаємодій між компонентами. Зокрема, за наявності субмікронних (~200 нм) сферичних частинок ПВДФ, ПЗМТ, допований великими допантами, утворює наночастинки більш асиметричні. Так для ПВДФ/ПЗМТ-ДБС їх розмір змінюється від приблизно 8 до 120 нм, для ПВДФ/ПЗМТ-ПФО - від 10 до 120 нм, а для ПВДФ/ПЗМТ-СІ - від 15 до 35 нм.

Особливості міжмолекулярних взаємодій та молекулярної структури ПЗМТ на межі поділу з поверхнею ПВДФ добре ілюструються методом ІЧ-спектроскопії. На рис. 2 наведені Фур'є-ІЧ спектри вихідних ПВДФ, допованих (рис. 2 а) та дедопованих (рис. 2 б) форм ПЗМТ і їх нанокомпозитів. Отримані спектри мають набір характеристичних смуг поглинання. Зокрема, спектр ПВДФ має слабкі смуги  $\nu(\text{CH}_2)$  (2984 та 3025  $\text{cm}^{-1}$ , на рисунку не показані); сильні

$\delta(\text{CH}_2)$  за 1403  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{CF}_2)$  за 1187  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\nu(\text{C}-\text{C})$  за 1071  $\text{cm}^{-1}$ , складові  $\nu^s(\text{C}-\text{C})$  і  $\delta(\text{CF}-\text{CH}-\text{CF})$  за 879  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\delta(\text{CF}_2)$  близько 489  $\text{cm}^{-1}$  [11–13]. Спектри ПЗМТ відповідають літературним даним [14–17] і містять смуги, що відповідають ароматичним  $\nu(\text{C}-\text{H})$  за 3052  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{CH}_3)$  близько 2963, 2945 і 2914  $\text{cm}^{-1}$  (на рисунку не показані),  $\nu^s(\text{C}=\text{C})$  та  $\nu^{as}(\text{C}=\text{C})$  близько 1442 і 1512  $\text{cm}^{-1}$  відповідно,  $\nu^{as}(\text{C}-\text{C})$  за 1375  $\text{cm}^{-1}$ . Смуги в області від 700 до 850  $\text{cm}^{-1}$  відповідають позаплощинним  $\delta(\text{C}-\text{H})$  коливанням тіофенових кілець. Зокрема смуга близько 822  $\text{cm}^{-1}$  пов'язана з 2,3,5-тризаміщеними тіофеновими ланками, що свідчить про їх поєднання переважно у лінійні ланцюги.

Для визначення впливу природи аніона-допанта під час полімеризації на молекулярну структуру ПЗМТ ми використали співвідношення інтенсивності смуг симетричних



**Рис. 2.** Фур'є-ІЧ спектри вихідних зразків (а): ПВДФ (1), ПЗМТ-СІ (2), ПЗМТ-ДБС (3), ПЗМТ-ПФО (4), нанокомпозитів ПВДФ/ПЗМТ-СІ (44 мас. %) (5), ПВДФ/ПЗМТ-ДБС (45 мас. %) (6) і ПВДФ/ПЗМТ-ПФО (44 мас. %) (7); дедопованих зразків (б): ПЗМТ<sub>д</sub>(СІ) (8), ПЗМТ<sub>д</sub>(ДБС) (9), ПЗМТ<sub>д</sub>(ПФО) (10), нанокомпозитів ПВДФ/ПЗМТ<sub>д</sub>(СІ) (11), ПВДФ/ПЗМТ<sub>д</sub>(ДБС) (12), ПВДФ/ПЗМТ<sub>д</sub>(ПФО) (13). Нормовані Фур'є-ІЧ спектри ПВДФ вихідних (в) і дедопованих (г) нанокомпозитів в області валентних коливань  $\text{CF}_2$  груп ПВДФ

$\nu^s(\text{C}=\text{C})$  і асиметричних  $\nu^{as}(\text{C}=\text{C})$  валентних коливань  $\text{C}=\text{C}$  зв'язків тієніленового кільця ( $I_{\text{sym}} / I_{\text{asym}}$ ) спектрів дедопованих зразків. Як відомо, це співвідношення обернено пропорційне ступеню  $\pi$ -спряження в полімерному ланцюзі [15]. Результати показали, що для "чистих" полімерів ступінь  $\pi$ -спряження в ланцюгах тієніленових кілець знижується згідно з таким рядом:

ПЗМТ-СІ > ПЗМТ-ДБС > ПЗМТ-ПФО.

Синтез ПЗМТ-СІ за наявності дисперсії субмікронних частинок ПВДФ не викликає помітної зміни ступеня  $\pi$ -спряження, тоді як для ПЗМТ-ДБС і ПЗМТ-ПФО він помітно збільшується. Зразки за цим показником розташовуються у такий ряд:

ПВДФ/ПЗМТ-ДБС > ПВДФ/ПЗМТ-СІ > ПВДФ/ПЗМТ-ПФО.

Аналіз ІЧ-спектрів дає також інформацію про міжмолекулярні взаємодії на межі поділу фаз ПВДФ і ПЗМТ. На рис. 2 в і 2 г наведено

нормовані Фур'є-ІЧ спектри ПВДФ і нанокompозитів в області валентних коливань  $\text{CF}_2$  групи ПВДФ. Для спектрів допованих нанокompозитів спостерігається зсув валентних коливань  $\text{C}-\text{F}$  у бік низьких частот (рис. 2 в), а для дедопованих – зсув у бік високих частот приблизно до  $3 \text{ cm}^{-1}$  (рис. 2 г). Така поведінка може свідчити про  $\text{F}-\pi$  взаємодії між  $\text{CF}_2$  групами ПВДФ та ароматичними тієніленовими кільцями ПЗМТ. Зміна напрямку зсуву при цьому може свідчити про електростатичну природу взаємодії. У разі допованих зразків, де внаслідок наявності в полімерному ланцюзі поляронів і біполяронів тієніленове кільце є електрон-дефіцитним, це може відбуватися за рахунок часткового переносу електрона з атома фтору на ароматичне кільце з відповідним ослабленням  $\text{C}-\text{F}$  зв'язку і пониженням частоти його валентного коливання. Для дедопованих зразків ароматичне кільце навпаки виконує роль донора і напрямку зсуву змінюється на протилежний.

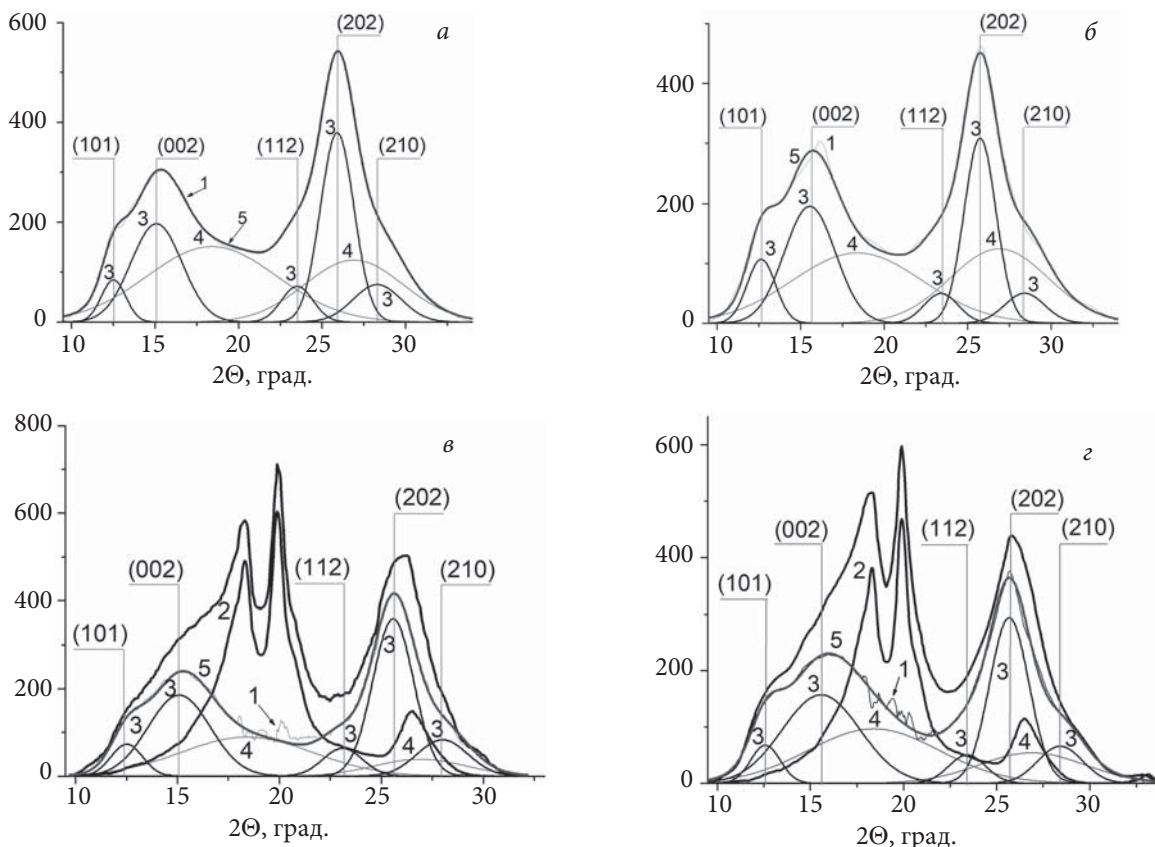


Рис. 3. Ширококутові дифрактограми: ПЗМТ-СІ (а), ПЗМТ-ДБС (б), їх нанокompозитів ПВДФ/ПЗМТ-СІ (44 мас. %) (в), ПВДФ/ПЗМТ-ДБС (45 мас. %) (г) і їх розкладення на вклади ПЗМТ (1) і ПВДФ (2). Розкладення вкладу ПЗМТ на піки кристалічності (3), аморфну компоненту (4) та їх сума (5)

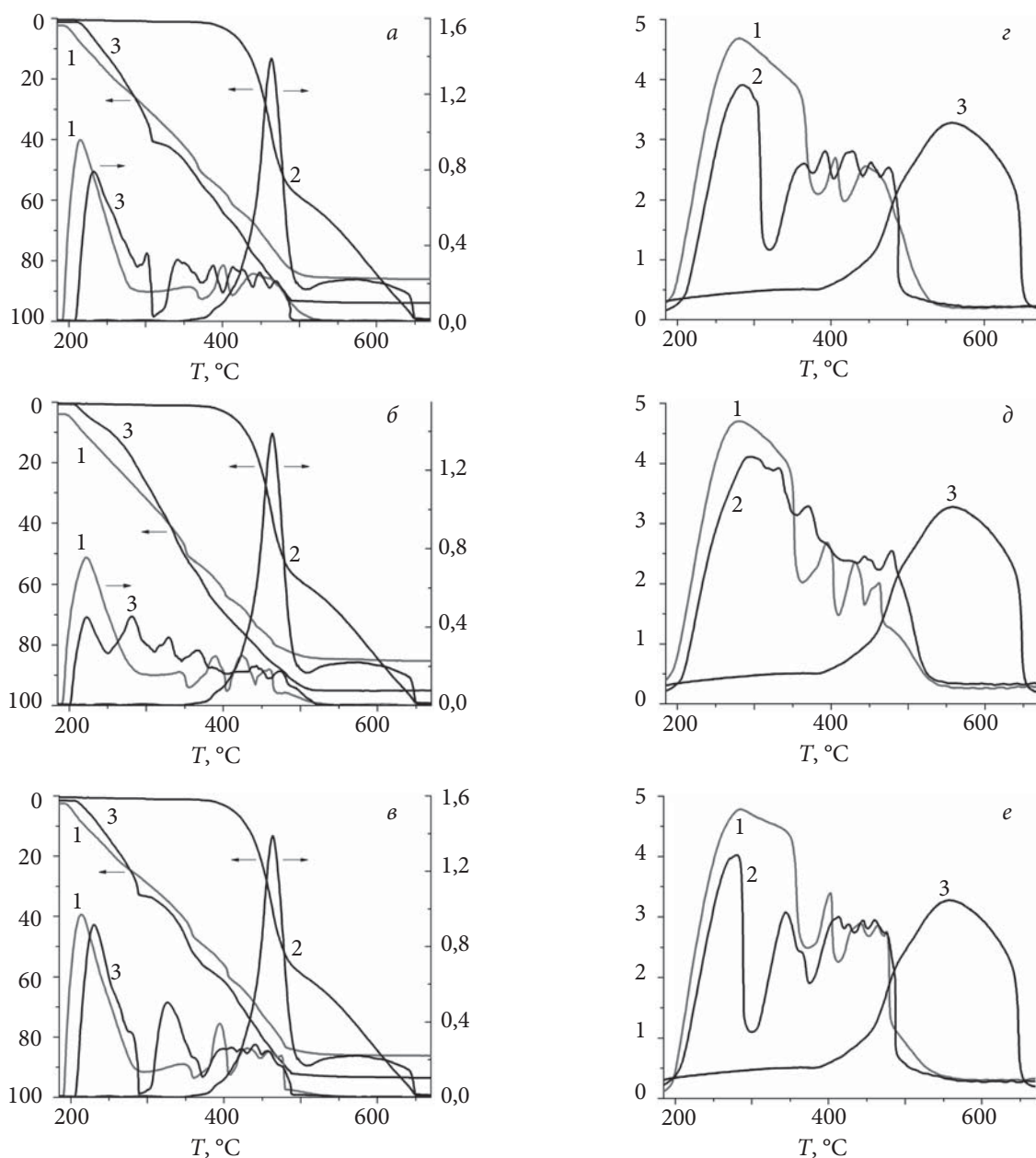


Рис. 4. ТГ, ДТТ (а, б, в) і ДТА (з, д, е) криві ПЗМТ (1), ПВДФ (2) та їх нанокompозитів (3). Аніони-допанти:  $\text{Cl}^-$  (а, з),  $\text{ДБС}^-$  (б, д) і  $\text{ПФО}^-$  (в, е)

На жаль, повне перекриття смуги симетричних валентних коливань  $\text{C}=\text{C}$  зв'язків ПЗМТ і деформаційних коливань  $\text{CH}_2$ -групи ПВДФ із максимумом близько  $1403\text{ cm}^{-1}$  заважає відстежити відповідний зсув смуги симетричних валентних коливань  $\text{C}=\text{C}$  зв'язків тієніленового кільця. Тоді як смугу відповідних асиметричних валентних коливань, ймовірно, не можна використовувати для аналізу спектрів отриманих нами нанокompозитів через можливий додатковий вплив на її положення іншого

чинника – ступеня  $\pi$ -спряження ланцюга тієніленових кілець.

Міжфазові взаємодії, наявність розвинутої поверхні матричних частинок ПВДФ у реакційному середовищі та природа аніона-допанта можуть впливати на надмолекулярну впорядкованість синтезованого ПЗМТ і, відповідно, на притаманну їй кристалічність. На рис. 3 подано ширококутові дифрактограми ПЗМТ- $\text{Cl}$ , ПЗМТ-ДБС та їх нанокompозитів з ПВДФ. Ширококутові дифрактограми

Таблиця. Характеристики термоокиснювальної деструкції композитів ПВДФ із допованим ПЗМТ

Зразок	Стадія	$T_{\text{п}}, T_{\text{к}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{макс}}$ (ДТГ), $^\circ\text{C}$	$T_{\text{макс}}$ (ДТА), $^\circ\text{C}$	Втрата маси, %	Маса залишку, %
ПЗМТ-СІ	1	195, 373	215	281	49	-
	2	373, 413	401	406	9	-
	3	413, 511	440	445	24	14
ПВДФ/ПЗМТ-СІ	1	212, 373	233	285	54	-
	2	373, 401	388	365	9	-
	3	401, 492	413	427	30	5
ПЗМТ-ДБС	1	190, 355	222	281	47	-
	2	355, 405	390	395	13	-
	3	405, 533	424	431	21	15
ПВДФ/ПЗМТ-ДБС	1	206, 345	281	296	48	-
	2	345, 401	367	370	21	-
	3	401, 521	443	443	25	5
ПЗМТ-ПФО	1	193, 362	214	286	45	-
	2	362, 408	394	403	13	-
	3	408, 557	431	442	26	14
ПВДФ/ПЗМТ-ПФО	1	206, 373	230	282	56	-
	2	-	-	-	-	-
	3	373, 562	441	413	37	6

ПЗМТ-СІ і ПЗМТ-ДБС мають два широкі піки близько 15,9 і 25,7° із плечами близько 13,3; 23,2 та 28,6°, що вказує на часткову кристалічність полімерів. Для визначення ступеня кристалічності дифрактограми розкладали за допомогою гаусіан на кристалічні та аморфні компоненти. Це дало змогу виділити п'ять рефлексів за  $2\theta$  приблизно 12,6; 15,5; 23,4; 25°, і 28,4°, які відповідають кристалографічним площинам (101), (002), (112), (202) і (210) у гексагональній індексації [18, 19]. Неочікувано ступені кристалічності чистих ПЗМТ-СІ і ПЗМТ-ДБС, розраховані як відношення площі під піками кристалічності до загальної площі дифрактограм, виявились досить близькими (49,4 і 48,9 % відповідно), незважаючи на значну відмінність розмірів і природи допантів.

Рентгенофазовий та ІЧ-спектральний аналіз вихідного ПВДФ (дифрактограму див. на рис. 3 в і 3 г), зроблений нами раніше [9], показав ступінь кристалічності 50,6 %. Причому близько 78 % кристалічної фази становить  $\alpha$ -фаза, а залишок містить в основному  $\beta$ - та невелику кількість  $\gamma$ -фази. Ширококутові дифрактограми нанокompозитів містять характерні ознаки

розсіювання від обох фаз – як від ПЗМТ, так і ПВДФ (рис. 3 в і 3 г). Їх аналіз, з відповідним розкладанням на вклади ПЗМТ і ПВДФ і виокремленням піків кристалічності, показав збільшення ступеня кристалічності ПЗМТ-СІ і ПЗМТ-ДБС фаз до 68,7 і 62,5 %, тобто в 1,4 і 1,3 раза відносно відповідних величин для чистих допованих ПЗМТ, що вказує на додаткове надмолекулярне упорядкування електропровідного полімеру під час формування нанокompозиту, а також превалювання впливу міжфазових взаємодій і поверхні ПВДФ над впливом природи і розміру допуючого аніона. Вірогідно одним з чинників, що відповідає за збільшення ступеня кристалічності ПЗМТ-СІ і ПЗМТ-ДБС фаз у складі нанокompозитів, є вплив локального електричного поля диполів електроактивної частки кристалічної фази ПВДФ ( $\beta$ - та  $\gamma$ -фази) на просторове упорядкування заряджених (довованих) макроланцюгів ПЗМТ, що формуються на поверхні ПВДФ.

Вплив природи аніона-допанта та поверхні частинок ПВДФ на термоокиснювальну деструкцію ПЗМТ досліджували методом термогравіметрії (рис. 4). Основні характеристики термоокиснювальної деструкції композитів

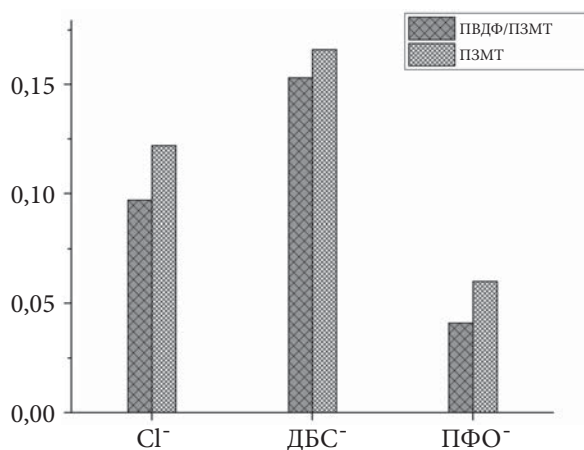


Рис. 5. Питома електропровідність ПЗМТ, допованого Cl<sup>-</sup>, ДБС<sup>-</sup> і ПФО<sup>-</sup> аніонами, та його нанокompозитів з ПВДФ

наведені у таблиці, зокрема  $T_p$ ,  $T_k$  – температури початку і кінця стадії,  $T_{\text{макс}}$  (ДТГ) – температуру максимальної швидкості втрати маси,  $T_{\text{макс}}$  (ДТА) – температуру максимуму на ДТА кривій, втрату маси на кожній стадії та залишкову масу. Аналіз ДТГ і ДТА кривих дає можливість виділити три основні стадії термоокиснювальної деструкції ПЗМТ, які відбуваються приблизно за таких температурних інтервалів: 190–360, 360–410 і вище 410 °С. Так, наприклад, ДТА крива ПЗМТ-Cl має три екзотермічні піки з максимумами за 281, 406 і 445 °С, яким відповідають максимальні швидкості втрати маси на кожній стадії за температури 215, 401 і 440 °С. Подібну поведінку спостерігали для ПЗМТ-ДБС і ПЗМТ-ПФО, за винятком деяких відмінностей перебігу високотемпературної третьої стадії деструкції.

Аналіз кривих показав, що природа аніона-допанта чинить помітно менший вплив на термоокиснювальну деструкцію ПЗМТ, ніж матричні частинки ПВДФ. Зокрема температура початку деструкції змінюється залежно від природи аніона-допанта в межах 190–195 °С, тоді як для композитів початок першої стадії зсувається в бік вищих температур до 206–212 °С. Більш того, хоча ПВДФ залишається стабільним до температури 370 °С, його частинки у складі нанокompозитів впливають на механізм термоокиснювальної деструкції ПЗМТ за значно нижчих температур. Так для

ПВДФ/ПЗМТ-Cl перша стадія розщеплюється на дві, можливо, три підстадії, друга стадія зсувається в бік нижчих температур, а третя – ускладнюється. Така поведінка підтверджується відповідними змінами на ДТГ і ДТА кривих (рис. 4 а і 4 з). Подібні зміни відбуваються для ПВДФ/ПЗМТ-ДБС і ПВДФ/ПЗМТ-ПФО нанокompозитів, з тою відмінністю, що для ПВДФ/ПЗМТ-ДБС перша стадія розщеплюється на три підстадії (з  $T_{\text{макс}}$  (ДТГ) = 223, 281 і 329 °С), з котрих друга, а не перша, як у інших випадках, демонструє максимальну швидкість втрати маси. Особливістю деградації нанокompозиту ПВДФ/ПЗМТ-ПФО є зливання другої стадії з високотемпературною підстадією першої стадії (рис. 4 е).

Термограми ПЗМТ і його нанокompозитів в усіх випадках показують залишок, наявність якого пов'язана, очевидно, зі здатністю тривалентного заліза утворювати аніонні комплекси, що можуть слугувати допантами. З ДТГ кривих нанокompозитів можна також помітити зникнення високотемпературної частини термоокиснювальної деструкції ПВДФ, що, очевидно, зміщується в бік нижчих температур. Однак з практичного погляду важливіші закономірності, характерні для початкових стадій термоокиснювальної деструкції. Результати досліджень показали, що для всіх отриманих нанокompозитів спостерігається зсув в бік вищих температур, вже відзначений вище, початок першої стадії термоокиснювальної деструкції, а також температури максимальної швидкості втрати маси цієї стадії. Такі зміни свідчать про підвищення термостабільності ПЗМТ фази у складі нанокompозитів принаймні до температур, коли зрівнюються температури швидкості втрати маси ПЗМТ і їх нанокompозитів. Для ПЗМТ-Cl і ПЗМТ-ПФО це відбувається за температури 231 і 225 °С, а для ПЗМТ-ДБС – за 263 °С.

Вимірювання питомої електропровідності нанокompозитів (рис. 5) показало їх близькість до відповідних значень “чистих” полімерів, що, очевидно, є відображенням сформованих в об'ємах цих зразків перколяційних кластерів. Вплив природи аніона-допанта позначається на абсолютних значеннях електропровідності нанокompозитів, які можна розташувати в такий ряд: ПВДФ/ПЗМТ-ДБС > ПВДФ/ПЗМТ-Cl > ПВДФ/ПЗМТ-ПФО.



**Висновки**

Отже синтезовано електропровідні нанокомпозити полівініліденфториду з полі-3-метилтіофеном, допованим аніонами різної природи, з морфологією ядро-оболонка. Важливим результатом цієї роботи є регулювання властивостей ПЗМТ у складі нанокомпозитів порівняно з “чистими” ПЗМТ-ДБС, ПЗМТ-ПФО і ПЗМТ-СІ, що досягається, очевидно, завдяки як міжфазовим взаємодіям, зокрема F- $\pi$  взаємодії між CF<sub>2</sub> групами ПВДФ та ароматичними тієніленовими кільцями ПЗМТ, так і впливу локального електричного поля

сегнетоелектричних кристалітів ПВДФ на поляронні та біполяронні структури допованого ПЗМТ. Природа аніона-допанта може бути використана як додатковий інструмент регулювання властивостей електропровідного полімеру. Деякі зміни властивостей фази електропровідного ПЗМТ у складі нанокомпозитів з ПВДФ створюють сприятливі можливості для їх практичного застосування, зокрема, зростання термостабільності – для переробки за підвищених температур, варіювання ступеня  $\pi$ -спряження в макроланцюгах – для ефективного впливу на селективність газових сенсорів на їх основі.

**REFERENCES**

1. Roncali J. Conjugated Poly(thiophenes): Synthesis, Functionalization, and Applications. *Chem. Rev.*, 1992, **92**, 4: 711–738. <https://doi.org/10.1021/cr00012a009>
2. McCullough R. D. The Chemistry of Conducting Polythiophenes. *Adv. Mater.*, 1998, **10**, 2: 93–116. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-4095\(199801\)10:2<93::AID-ADMA93>3.0.CO;2-F](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-4095(199801)10:2<93::AID-ADMA93>3.0.CO;2-F)
3. Schopf G., Kossmehl G. Polythiophenes-Electrically Conductive Polymers. Berlin: Springer-Verlag, 1997: 166. ISBN 3-540-61483-4. <https://doi.org/10.1007/BFb0111619>
4. Handbook of Oligo- and Polythiophenes / Ed D. Fichou. Weinheim: Wiley-VCH, 1999: 534. ISBN 3-527-29445-7.
5. Ebnesajjad S. Fluoroplastics. Amsterdam: William Andrew, 2015, 2: 745. ISBN: 978-1-4557-3197-8.
6. Ameduri B. From Vinylidene Fluoride (VDF) to the Applications of VDF-Containing Polymers and Copolymers: Recent Developments and Future Trends. *Chem. Rev.*, 2009, **109**, 12: 6632–6686. <https://doi.org/10.1021/cr800187m>
7. Martins P., Lopes A. C., Lanceros-Mendez S. Electroactive Phases of Poly(vinylidene fluoride): Determination, Processing and Applications. *Prog. Polym. Sci.*, 2014, **39**, 4: 683–706. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2013.07.006>
8. Fonseca C. P., Benedetti J. E., Neves S. Poly(3-methyl thiophene)/PVDF composite as an electrode for supercapacitors. *J. Power Sources*, 2006, **158**, 1: 789–794. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.08.050>
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, **20**, 9: 6450–6461. <https://doi.org/10.1039/C7CP07604E>
10. Ogurtsov N. A., Mamykin A. V., Kukla, O. L., Pavluchenko A. S., Borysenko M. V., Piryatinski Y. P., Pud A. A. The Impact of Interfacial Interactions on Structural, Electronic, and Sensing Properties of Poly (3-methylthiophene) in Core-Shell Nanocomposites. Application for Chemical Warfare Agent Simulants Detection. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2022, **307**, 4: 2100762. <https://doi.org/10.1002/mame.202100762>
11. Cortili G., Zerbi G. Chain conformations of polyvinylidene fluoride as derived from its vibrational spectrum. *Spectrochimica Acta A*, 1967, **23**, 2: 285–299. [https://doi.org/10.1016/0584-8539\(67\)80231-9](https://doi.org/10.1016/0584-8539(67)80231-9)
12. Tashiro K., Kobayashi M., Tadokoro H. Vibrational Spectra and Disorder-Order Transition of Poly(vinylidene fluoride) Form III. *Macromolecules*, 1981, **14**, 6: 1757–1764. <https://doi.org/10.1021/ma50007a028>
13. Lanceros-Mendez S., Mano J.F., Costa A.M., Schmidt V.H. FTIR and DSC studies of mechanically deformed  $\beta$ -PVDF films. *J. Macromol. Sci. B*, 2001, **40**, 3–4: 517–527. <https://doi.org/10.1081/MB-100106174>
14. Hotta S., Shimotsuma W., Taketani M., Kohiti S. XPS and IR study of electrochemically or chemically redoped poly(3-methylthiophene) films. *Synthetic Metals*, 1985, **11**, 3: 139–157. [https://doi.org/10.1016/0379-6779\(85\)90060-8](https://doi.org/10.1016/0379-6779(85)90060-8)
15. Furukawa Y., Akimoto M., Harada I. Vibrational key bands and electrical conductivity of polythiophene. *Synthetic Metals*, 1987, **18**, 1-3: 151–156. [https://doi.org/10.1016/0379-6779\(87\)90870-8](https://doi.org/10.1016/0379-6779(87)90870-8)
16. Louarn G., Trznadel M., Buisson J. P., Laska J., Pron A., Lapkowski M., Lefrant S. Raman Spectroscopic Studies of Regioregular Poly(3-alkylthiophenes). *J. Phys. Chem.*, 1996, **100**, 30: 12532–12539. <https://doi.org/10.1021/jp960104p>
17. Herná'ndez V., Casado J., Ramí' rez F.J., Zotti G., Hotta S., Navarrete J.T.L. Efficient  $\pi$  electrons delocalization in  $\alpha,\alpha'$ -dimethyl end-capped oligothiophenes: A vibrational spectroscopic study. *J. Chem. Phys.*, 1996, **104**, 6: 9271–9282. <https://doi.org/10.1063/1.471674>
18. Garnier F., Tourillon G., Barraud J.Y., Dexpert H. First evidence of crystalline structure in conducting polythiophene. *Journal of Materials Science*, 1985, **20**, 8: 2687–2694. <https://doi.org/10.1007/BF00553029>

19. Nicolau Y.F., Moser P. Study of Free Volume and Crystallinity in Polybithiophene and Poly(3-methylthiophene). *Journal of Polymer Science B*, 1993, **31**, 11: 1529–1543. <https://doi.org/10.1002/polb.1993.090311110>.

Received 13.03.2023

*N.A. Ogurtsov,*

V. P. Kukhar Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry NAS of Ukraine, 1, Academician Kukhar Street, Kyiv, 02094, Ukraine,

e-mail: ogurtsov@bpci.kiev.ua

*M.V. Borysenko,*

Chuiko Institute of Surface Chemistry NAS of Ukraine, 17, General Naumov Street, Kyiv, 03164, Ukraine,

e-mail: borysenko@nas.gov.ua

*A.A. Pud,*

V. P. Kukhar Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry NAS of Ukraine, 1, Academician Kukhar Street, Kyiv, 02094, Ukraine,

e-mail: alexander.pud@gmail.com

#### PROPERTIES OF NANOSTRUCTURED COMPOSITES OF POLY(VINYLLIDENE FLUORIDE) WITH DOPED POLY(3-METHYLTHIOPHENE)

The combination of properties of intrinsically conducting polymers (ICPs) and functional nanostructured template materials opens up prospects for their use in various fields, ranging from bioelectronics to sensors and energy conversion. Successful combinations solve one of the important drawbacks of many ICPs, created by their insolubility and infusibility, and help to achieve their full potential in thermally processable materials. When developing such hybrid materials, it is necessary to take into account the sensitivity of ICP properties to interphase interactions due to extended  $\pi$ -conjugation in these polymers. However, this aspect of ICP-based nanocomposites has not been sufficiently studied yet. In this paper we investigate the effect of template submicron poly(vinylidene fluoride) (PVDF) particles and the nature of the dopant on properties of poly(3-methylthiophene) (P3MT) precipitated as the shell at the PVDF core surface in the course of the 3MT oxidative polymerization. For this purpose, we compare the properties of P3MT phase of the composites with the properties of the neat P3MT doped with dodecylbenzenesulfonate (DBS), perfluorooctanoate (PFO) and chloride anions. In the formed composite core-shell particles the P3MT is in the form of asymmetric nanoparticles which are localized almost exclusively at the surface of PVDF particles. According to the conjugation length, neat polymers form the following series: P3MT-Cl > P3MT-DBS > P3MT-PFO as evidenced by the IR spectral analysis. In their composites the conjugation length of P3MT doped with Cl<sup>-</sup> does not change noticeably, while for the DBS and PFO anions cases it increases and for the DBS case it exceeds that of Cl<sup>-</sup> case. X-ray phase analysis showed an increase in the degree of crystallinity of P3MT-Cl and P3MT-DBS phases in the composition of composites by 1.4 and 1.3 times relative to the corresponding values for the neat doped P3MTs. Such an increase can be caused by the influence of the local electric field of the dipoles of the electroactive part of the crystalline phase of PVDF ( $\beta$ - and  $\gamma$ -phase) on the spatial arrangement of charged P3MT macromolecules formed on the surface of PVDF. Thermogravimetric studies show an increase in the thermal stability of the doped P3MT phase of nanocomposites while conductivity measurements reveal a significant effect of the nature of the dopant anion.

*Key words:* poly(3-methylthiophene), poly(vinylidene fluoride), interphase interactions, crystallinity, thermal stability.