

УДК 541.64

<https://doi.org/10.37827/ntsh.chem.2021.66.007>

**Олена АКСИМЕНТЬЄВА¹, Галина МАРТИНЮК², Богдан ЦІЖ^{3,4},
Ярослав КОВАЛЬСЬКИЙ¹, Микола ЯЦКОВ⁵**

ФОРМУВАННЯ ГНУЧКИХ ЕЛЕМЕНТІВ ОПТИЧНИХ СЕНСОРІВ НА ОСНОВІ КОМПОЗИТІВ ПОЛІАМІНОАРЕНІВ І ПОЛІВІНІЛОВОГО СПИРТУ

¹Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6/8, 79005 Львів, Україна
e-mail: aksimen@ukr.net

²Рівненський державний гуманітарний університет,
вул. Пластова, 31 в, 33000 Рівне, Україна
e-mail: galmart@ukr.net

³Львівський національний університет ветеринарної медицини та
біотехнології імені С.З. Гжицького,
вул. Пекарська, 50, 79010 Львів, Україна

⁴Kazimierz Wielki University in Bydgoszcz,
Chodkiewicza St, 30, 85-06 Bydgoszcz, Poland

⁵ВСП «Рівненський технічний фаховий коледж
Національного університету водного господарства та природокористування»,
вул. Орлова, 35, 33027 Рівне, Україна
e-mail: m.v.yatskov@nuwm.edu.ua

Для створення чутливих елементів оптичних сенсорів вивчено умови формування полімер-полімерних композитів спряжених поліаміноаренів (поліаніліну, полі-о-анізідину, полі-о-толуїдину) в матрицях полівінілового спирту (ПВС) в умовах окиснювальної полімеризації аміноаренів. Доведено, що введення ПВС у реакційну суміш спричиняє зовільнення швидкості окиснення мономерів. У процесі полімеризації утворюється композиційний полімерний матеріал, який може бути сформований у вигляді вільної гнучкої плівки товщиною 0,05–0,15 мм. Згідно з аналізом ІЧ-спектрів у процесі полімеризації відбувається міжмолекулярна взаємодія між аніліновими фрагментами та спиртовими групами ПВС. В оптичних спектрах композиційних плівок простежуються смуги поглинання за 380–400 нм, 450–500 нм і 700–800 нм, характерні для спряжених полімерних систем. Виявлено, що гнучкі композиційні плівки виявляють газохромний ефект під час дії аміаку, де найбільш чутливою є смуга поглинання в області 700–800 нм. Час визначення рівноважного значення оптичної густини під дією аміаку не перевищує 10–12 хвилин. Отримані композити можуть бути використані як гнучкі елементи оптичних сенсорів газових середовищ, зокрема аміаку.

Ключові слова: окисна полімеризація, оптична густина, полівініловий спирт, поліаміноарен, газовий датчик.

Вступ

Чистота атмосфери, води, свіжість їжі – найважливіші умови збереження здоров'я та життя людини, забезпечення її виживання в умовах дії техногенних чинників чи військових дій. Виявити шкідливі гази нижче межі їх сприймання органами чуття людини стає можливим завдяки використанню спеціальних пристроїв – детекторів, сенсорів, різних датчиків [1–4]. Тому однією з провідних тем дослідження вчених є розроблення нових ефективних сенсорних речовин і виготовлення на їхній основі доступних, малогабаритних, безпечних для людини сенсорів/детекторів газів та індикаторів свіжості харчових продуктів [5, 6]. Аналіз сучасного стану проблеми свідчить, що сьогодні в світі розроблено складні сенсорні системи й окремі датчики для контролю газових середовищ у промисловому виробництві, транспорті, побуті, навколишньому середовищі, контролю свіжості харчової продукції та інших цілей [1, 7–9]. Загальним недоліком існуючих сенсорних систем, що побудовані головно на неорганічних напівпровідниках, є їхня дуже висока вартість, власна токсичність та високі робочі температури сенсорного елемента (200–400 °С), що стримує їх широке використання. Є потреба у простих, надійних, дешевих і загальнодоступних сенсорах, які би могли використовуватись у «польових умовах» для моніторингу стану довкілля, свіжості продуктів, а також на підприємствах малого і середнього бізнесу та для індивідуальних користувачів у побуті. Особливо актуальними є прості візуальні (кольорові) індикатори та оптичні сенсори, які не потребують зовнішнього електричного сигналу, а їхній відклик можна передавати за допомогою волоконно-оптичних систем [1, 6, 9–11].

Одними з найперспективніших сенсорних середовищ для моніторингу газів у довкіллі вважаються газочутливі плівки на основі електропровідних полімерів (поліаніліну та його похідних, поліокситіофенів та ін.). Властивості цих полімерів засновані на хімічних окисно-відновних реакціях і забезпечують різноманітні механізми виникнення і перетворення електрохімічних, електричних чи оптичних сигналів [1, 11]. Створення композиційних сенсорних середовищ на основі електропровідних полімерів і діелектричних полімерних матриць дає змогу використати переваги кожного з компонентів – чутливість спряжених полімерів до дії газів поєднати з гнучкістю, легкістю полімерних матриць, їхньою здатністю до переробки, можливістю роботи сенсорного елемента за звичайних температур.

Нанокompозити на основі спряжених поліаміноаренів досить чутливі до газів, що виділяються при порушенні свіжості продуктів (NH_3 , H_2S [3,10]), парів органічних сполук [12], а також до хімічних компонентів бойових вибухових речовин та газів, що виділяються під час їхнього зберігання (NO_2 , SO_2 та ін.) [4].

Найбільш важливим застосуванням електропровідних полімерних композитів такого типу є антистатичні та антирадарні покриття, електрохромні дисплеї [13–15]. Останнім часом велике зацікавлення викликає застосування спряжених полімерів та їхніх композитів у різних сенсорах [1, 11, 16], однак практичної реалізації таких пристроїв поки що не виконано.

Композити електропровідних полімерів з діелектричними полімерними матрицями здебільшого одержують шляхом змішування дисперсії електропровідного полімерного наповнювача, наприклад, поліаніліну (ПАН), з непровідними високопластичними полімерами (поліметилметакрилатом, полівінілхлоридом, полістиро-

лом, похідними целюлози) з наступним термічним пресуванням [13, 14]. Одержані композити мають питому провідність 10^{-6} – 10^{-4} См/см. Композити також отримують шляхом диспергування субмікронної дисперсії електропровідного полімеру в розчині діелектричної матриці, наприклад, ПАН в толуольному розчині поліметил-метакрилату [17], або у водному розчині ПВС [18], використовуючи ультразвук. Ми запропонували спосіб полімеризації аміноаренів в матрицях ПВС [19, 20], який дає змогу спростити технологію отримання полімерного композита, розширити коло полімерних наповнювачів і підвищити їхню електропровідність. Проте закономірності формування композиційного матеріалу в діелектричних полімерних матрицях ПВС досліджені недостатньо.

Мета нашої праці – вивчити вплив полімерної матриці на умови формування і фізико-хімічні властивості композитів поліаміноаренів і полівінілового спирту та можливості застосування отриманих композитів у газових сенсорах.

Методика експерименту

Для формування полімерних композитів використали полівініловий спирт (ПВС) марки П/2. Молекулярна маса, знайдена за характеристичною в'язкістю водних розчинів ПВС за 20 °С становила 36000, $\rho^{20} = 1,20$ – $1,30$ г/см³, $n_D^{20} = 1,49$ – $1,53$. Вміст залишкових ацетатних груп <3%. Температура деструкції $T_D = 230$ °С. Для одержання розчину наважку ПВС (2–10 %) змішували з водою і нагрівали до $t = 80$ – 90 °С до повного розчинення полімеру.

Аміноарени – анілін, о-анізидин та о-толуїдин переганяли безпосередньо перед використанням. Як окисник використовували персульфат амонію марки «хч», для створення кислого середовища брали сульфатну кислоту «ч» без додаткового очищення. Всі розчини готували на дистильованій воді. Реактиви були закуплені від «Сфера Сім».

Отримання вільної гнучкої плівки, яка би була композитом спряженого поліаміноарену і діелектричної полімерної матриці, виконували шляхом окисної полімеризації 0,01 –0,025 М розчину аміноарену у водному гелі ПВС з концентрацією 0,125–5 мас.% згідно з [19–21] за наявності 0,5 М сульфатної кислоти. Плівки формували методом поливу композиції на поверхню тефлону або скла, монолітизацією плівки за температури 55–60 °С з наступним термічним відпалюванням за $T = 85$ °С протягом години. Після відокремлення від підкладки утворювалась рівномірна, гнучка плівка, як показано на рис. 1, яку використовували для виготовлення сенсора.

Оптичні спектри поглинання реакційних розчинів у різні моменти часу знімали на спектрофотометрах SP-700A та СФ-46 у кварцових кюветках. Робочий діапазон довжин хвиль становив 186–1100 нм. Зміну оптичної густини в часі визначали за фіксованої довжини хвилі у видимому спектральному діапазоні.

Спектри поглинання отриманих плівок знімали на спектрофотометрі СФ-46 в діапазоні довжин хвиль 300–1100 нм. Плівкові зразки закріплювали в картонних рамках з вікном розмірами 1×3 см для проходження оптичного сигналу. Як еталон було використано прозору безбарвну плівку ПВС. ІЧ-спектри плівок були отримані з використанням спектрофотометра Specord M-80 в діапазоні 400–4000 см⁻¹ за кімнатної температури.

Для дослідження мікроструктури і морфології композитів використовували метод оптичної мікроскопії (мікроскоп МИБ-3) з цифровою фотокамерою «Nikon-

2500», збільшення 120 разів. Визначення товщини плівок проводили за допомогою мікрометра МК-25. Проводили до 5 вимірювань у різних точках зразка; отримані дані усереднювали.

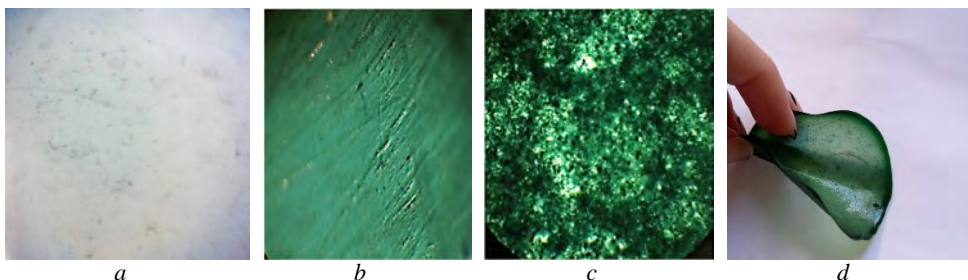


Рис. 1. Мікрофотографії поверхні гнучких композиційних плівок, отриманих окисною полімеризацією аміноарену в 2,5 % розчині (гелі) ПВС: *a*) ПВС; *b*) ПАН–ПВС; *c*) ПоТІ–ПВС, *d*) світлина плівки ПВС–ПАН.

Fig. 1. Photomicrographs of the surface of flexible composite films obtained by oxidative polymerization of aminoarene in 2.5% solution (gel) of PVA: *a*) PVA; *b*) PVA–PAN; *c*) PVA–PoTI, *d*) photo of PVA–PAN film.

Результати та обговорення

При формуванні композиції шляхом полімеризації *in situ*, коли синтез електропровідного полімеру відбувається безпосередньо в розчині (або гелі) діелектричної полімерної матриці, утворюються полімер-полімерні композити з упорядкованою структурою (див. рис. 1), а також нанорозмірні композити, які не можна отримати з готових полімерів унаслідок нерозчинності одного з них. У цьому випадку кінетичні параметри процесу, які визначають у підсумку властивості композитів, досліджені недостатньо.

В ході окиснення аміноаренів у кислому середовищі утворюється забарвлена речовина – поліаміноарен, концентрація якого, і, відповідно, оптична густина розчину зростають з часом полімеризації [22]. Тому для дослідження кінетики окиснювальної полімеризації аміноаренів у розчині полівінілового спирту, як матричного полімеру, ми обрали спектрофотометричний метод [23].

Як можна бачити зі спектрів пропускання, вихідний аміноарен (у цьому випадку анілін) оптично активний лише в УФ-ділянці спектра в області $\lambda = 200\text{--}250$ нм (рис. 2, *a*), що характерно для ароматичних амінів. Смуги поглинання аніліну в ближній УФ-ділянці зумовлені поглинанням бензенового кільця та аміногрупи [23, 24]. В процесі перебігу окиснювальних і полімеризаційних процесів, область оптичної активності зміщується у видиму область $\lambda > 400$ нм (рис. 2, *b*). У разі взаємодії з пероксодисульфат (ПДСА)-аніоном відбуваються суттєві зміни в оптичних спектрах у ближній УФ (рис. 2, *a*) та у видимій області (рис. 2, *b*). Найбільш чутливою виявилась смуга поглинання в околі 460 нм, яку і було використано для вивчення кінетики окисної полімеризації аміноаренів.

Спектри пропускання, отримані у видимій області спектра, свідчать про суттєву залежність оптичних характеристик реакційного розчину від часу полімеризації. Практично в усій області спостерігається закономірне зменшення оптичного

пропускання (збільшення поглинання). В процесі хімічного синтезу розчин забарвлюється спочатку у синій колір (характерний для пернігранлінового катіон-радикала [22, 25]), а потім переходить в зелений, властивий напівокисненій емеральдиновій формі поліаміноарену.

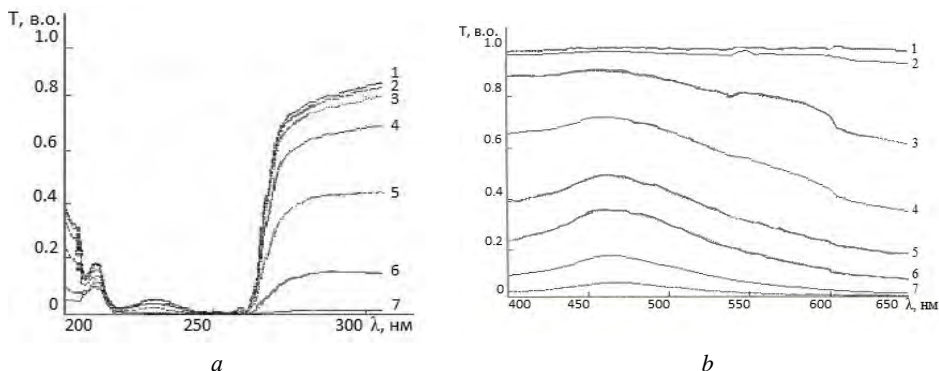


Рис. 2. (а) Спектри пропускання в ближній УФ області в процесі полімеризації 0,01 М розчину аніліну під дією ПДСА в 0,5 М сульфатній кислоті.

Час полімеризації: 1 – 3-5 хв; 2 – 11-13 хв; 3 – 15-17 хв; 4 – 18-20 хв; 5 – 22-24 хв; 6 – 26-28 хв; 7 – 30-32 хв. (б) Зміна оптичного пропускання у видимій області спектра в процесі полімеризації аніліну під дією персульфату амонію в 0,5 М сульфатній кислоті.

Час полімеризації: 1 – 3-5 хв; 2 – 11-13 хв; 3 – 15-17 хв; 4 – 18-20 хв; 5 – 22-24 хв; 6 – 26 – 28 хв; 7 – 30-32 хв.

Fig. 2. (a) Transmission spectra in near UV region in the process of polymerization of 0.01M aniline under PDSA in a solution of 0.5 M sulfuric acid.

Polymerization time: 1 – 3-5 min.; 2 – 11-13 min.; 3 – 15-17 min.; 4 – 18-20 min.;

5 – 22-24 min.; 6 – 26 – 28 min.; 7 – 30-32 min. (b) Changing in optical transmission in the visible region of the spectrum during the polymerization of aniline.

Polymerization time: 1 – 3-5 min.; 2 – 11-13 min.; 3 – 15-17 min.; 4 – 18-20 min.; 5 – 22-24 min.; 6 – 26-28 min.; 7 – 30-32 min.

Кінетичні закономірності хімічних процесів можна описати за допомогою диференційних рівнянь, що виражають швидкість хімічної реакції через зміну концентрації вихідних або кінцевих речовин. За законом Бугера-Ламберта-Бера [23], концентрація забарвленої речовини прямо пропорційна оптичній густині розчину (D)

$$D = e \cdot C \cdot l, \quad (1)$$

де e – молярний коефіцієнт поглинання; C – концентрація речовини; l – товщина кювети.

Якщо оптична густина змінюється внаслідок утворення продукту реакції, вивчаючи залежність оптичної густини розчину від часу, можна знайти константу швидкості процесу.

Досліджуючи кінетику полімеризації аміноаренів методом спектрофотометрії, ми з'ясували, що криві нагромадження полімеру мають S – подібний вигляд (рис. 3, а), що характерно для складних автокаталітичних процесів [25, 26]. Процес окис-

нення аніліну в розчинах ПВС починається після певного індукційного періоду, який становить від 5 до 15 хв залежно від температури і концентрації. Зміна оптичної густини розчину в процесі полімеризації аніліну без ПВС (криві 1) та за 1,5 % його вмісту (криві 2) зображена на рис. 3, *a*, *b*.

Оскільки концентрація утвореної речовини прямо пропорційна оптичній густині, то для подання отриманих даних в координатах рівняння першого порядку застосовано значення логарифма оптичної густини. Використовуючи для формального опису кінетики рівняння швидкості першого порядку за нахилом залежності $\lg D$ від часу (рис. 3, *b*), визначено константу швидкості процесу окиснення мономера (аніліну), яка становить $k = (3,2 \pm 0,1) \cdot 10^{-3} \text{c}^{-1}$. За наявності матриці ПВС константа швидкості k_1 зменшується і становить $k = (2,5 \pm 0,1) \cdot 10^{-3} \text{c}^{-1}$.

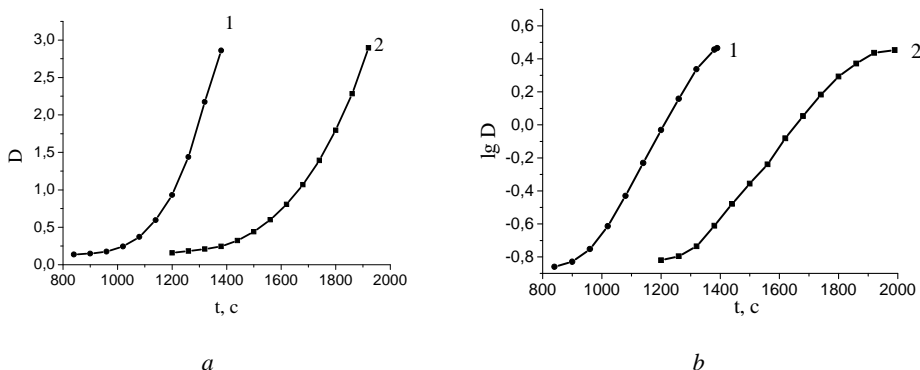


Рис. 3. Залежність оптичної густини реакційної суміші від часу (*a*) та напівлогарифмічні залежності зміни оптичної густини від часу (*b*) в процесі окиснення 0,01 М розчину аніліну еквімолярною кількістю ПДСА у 0,5 М сульфатній кислоті (криві 1) та за наявності 1,5 % ПВС (криві 2).

Fig. 3. The dependence of the optical density of the reaction mixture on time (*a*) and semi-logarithmic dependences of the change in optical density (*b*) during the oxidation of 0.01M solution of aniline with equimolar quantum of PDSA in 0.5 M sulfuric acid (curves 1) and in the presence of 1.5% PVA (curves 2).

Аналогічні дослідження, проведені з використанням інших аміноаренів – о-анізидину та о-толуїдину, виявили, що полімерна матриця ПВС впливає на швидкість полімеризаційного процесу цих мономерів (рис. 4), що характерно для процесів «матричної» полімеризації [26]. Найбільші значення констант швидкості спостерігаються в процесі окиснення о-анізидину в матриці ПВС, що можливо пов'язане з особливостями молекулярної структури аміноарену, а саме – наявністю метоксильного замісника, який зумовлює більшу рухливість кінетичних сегментів ПоА [27]. У разі о-толуїдину зменшення швидкості реакції порівняно з незаміщеним аніліном може бути зумовлене порушенням лінійності спряження, що зменшує швидкість окисного сполучення аміноаренів [25].

Сповільнення швидкості процесу ініціювання і росту полімерних ланцюгів під дією ПВС може мати декілька пояснень. За наявності макромолекул ПВС у

реакційному розчині відбувається незначне зростання в'язкості системи. Відповідно, сповільнюється дифузія молекул і зменшується швидкість ініціювання реакції полімеризації. Враховуючи, що найбільш суттєве гальмування швидкості окиснення відбувається за малих вмістів ПВС, де в'язкість розчину змінюється мало, варто розглянути інші можливості.

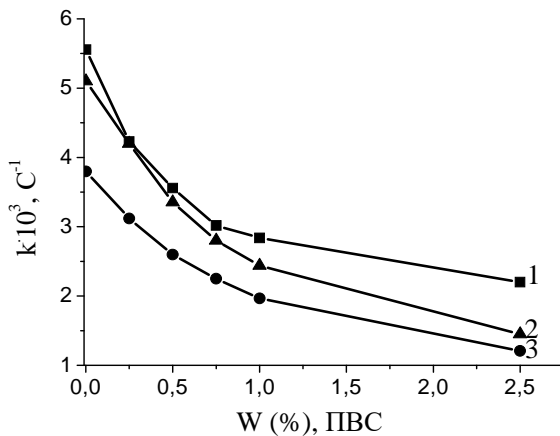


Рис. 4. Залежність констант швидкості окиснення 0,025 М розчинів аміноаренів еквімолярною кількістю персульфату амонію у 0,5 М сульфатній кислоті від вмісту ПВС у реакційному середовищі для мономерів: 1 – о-анізидин, 2 – анілін, 3 – о-толуїдин.

Fig. 4. Dependence of oxidation rate constants of 0.025 M aminoarene solutions with equimolar amount of ammonium persulfate in 0.5 M sulfuric acid on the content of PVA in the reaction medium for monomers: 1 – o-anisidine, 2 – aniline, 3 – o-toluidine.

З іншого боку, ймовірно, відбувається закріплення молекул мономера на макромолекулах ПВС, тому зародження нових ланцюгів поліаміноаренів відбувається на поверхні фібрил. Все це зменшує рухливість фрагментів і зумовлює зміни в просторовій орієнтації реагуючих речовин, зменшуючи швидкість окисного сполучення аміноаренів. Природа цієї взаємодії доволі складна, але можна припустити, що матриця ПВС – «м'який шаблон» або темплат при формуванні композиційного матеріалу і в цьому випадку є «матричний ефект» [26, 27]. Молекули мономера – аміноарену – містять у своїй структурі аміногрупу з основними властивостями, отже, можлива взаємодія аміногруп поліаміноарену з функціональними групами полімерної матриці.

Для дослідження впливу полімерної матриці на структуру отриманих композитів використовували метод ІЧ-спектроскопії. На рис. 5 зображені ІЧ-спектри плівок полівінілового спирту з різним умістом поліаніліну.

Отримані спектри демонструють характерні піки для ПВС і деякі додаткові піки ПАН, які виникають внаслідок хімічних взаємодій між ПВС і ПАН, а саме: в області $3500\text{--}3100\text{ cm}^{-1}$ є смуги валентних коливань зв'язаних спиртових груп OH і валентних коливань NH і NH_2 ; в області $3000\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$ – валентні коливання груп CH, CH_2 і CH_3 [28, 29]. У плівкових зразках спостерігається характеристична смуга 1724 cm^{-1} , яка відповідає валентним коливанням C=O залишкових естерних груп в

ПВС. Цю смугу вибрали як внутрішній стандарт для аналізу спектрів плівок різної товщини.

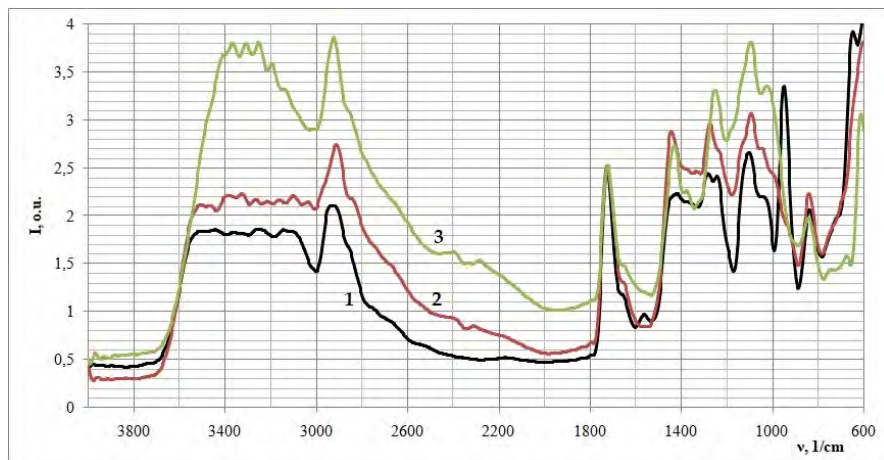


Рис. 5. ІЧ-спектри поглинання композиційних плівок ПВС-ПАН за вмісту ПАН: 1 – 0 %; 2 – 2,67 %; 3 – 8,06 %.

Fig. 5. IR absorption spectra of PVA-PAN composite films with a PAN content of: 1 – 0 %; 2 – 2.67 %; 3 – 8.06 %.

Інші смуги поглинання приписують таким коливанням: 1440 cm^{-1} віяльні коливання γ_w (CH_2); 1364 cm^{-1} деформаційні (ножичні) $\delta(\text{CH} + \text{OH})$; 1296 cm^{-1} асиметричні деформаційні ($\text{C}-\text{N}$) вторинного ароматичного аміну; $1276\text{--}1240\text{ cm}^{-1}$ віяльні коливання γ_w (CH); 1096 cm^{-1} сильні валентні коливання спиртової групи ν ($\text{C}-\text{O}$); 1088 та $1032\text{--}1012\text{ cm}^{-1}$ позаплощинні деформаційні ($-\text{NH}$), що можуть виникнути внаслідок сильних електростатичних взаємодій між ПАН з ПВС; 948 cm^{-1} деформаційні коливання групи OH в спиртах, які у взаємодії з ПАН зникають; 840 cm^{-1} позаплощинні деформаційні ароматичні вібрації ($\text{C}-\text{H}$).

Як можна бачити з зображених спектрів, під час утворення композитів майже зникає смуга валентних коливань спиртової групи ν ($\text{C}-\text{O}$) та зростають інтенсивності поглинання смуг, характерні для поліаніліну. Смуги, притаманні емеральдиновій формі ПАН, дещо зміщені порівняно до «чистого» ПАН згідно з літературними даними [29].

Це може свідчити про наявність взаємодії між полімерною матрицею ПВС і електропровідним полімером. Можливо відбувається адсорбція мономера на макроланцюгах ПВС, що змінює просторову орієнтацію молекул, а також спричиняє їх іммобілізацію на поверхні фібрил, що зменшує їхню здатність до окиснення. З'ясовано [30], що між макромолекулами ПВС і ПАН формуються міжмолекулярні водневі зв'язки різної сили, які впливають на фізико-хімічні властивості одержаних композитів.

Плівкові композити поліаміноаренів у високоеластичних полімерних матрицях під впливом полярних газів, зокрема аміаку, виявляють газохромний ефект, загальні закономірності якого аналогічні до тих, що спостерігаються для плівок

індивідуальних поліаміноаренів [1, 10]. Газохромний ефект у композитних плівках зумовлений процесами дедогування кислотно легованого ПАН молекулами аміаку внаслідок відтягування протона від атома нітрогену з утворенням амонієвого катіона NH_4^+ . Процес супроводжується перебудовою електронної структури ПАН від провідної емеральдинової солі, яка має яскраво зелене забарвлення, до мало-провідної основи інтенсивно синього кольору. Коли плівки ПАН знову потрапляють у кисле середовище, вона відновлюється до початкового рівня легування.

В оптичних спектрах композиційних плівок ПВС-ПАН простежуються смуги поглинання за 380–400 нм, 450–500 нм та 700–800 нм [6]. Під дією аміаку відбувається зміна спектрів оптичного поглинання композитів, насамперед – загальний перерозподіл інтенсивності (рис. 6, *a*), а також зміщення положення максимумів смуг поглинання.

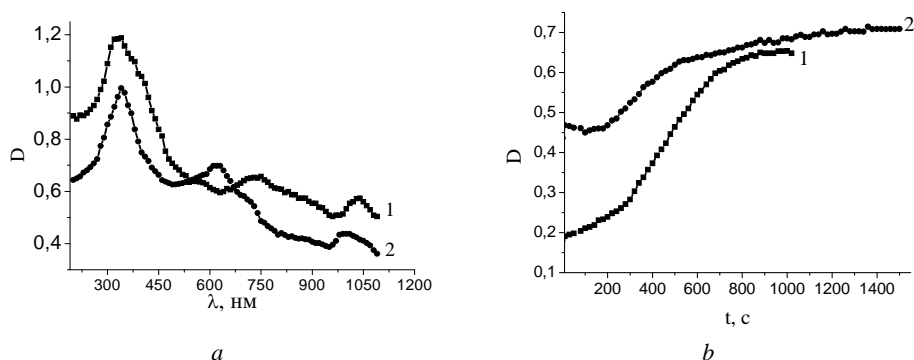


Рис. 6. (*a*) Оптичні спектри поглинання плівок композитів ПВС-ПАН: 1 – на повітрі, 2 – в атмосфері аміаку ($P = 6,4$ кПа, час витримки 10 хв.). Товщина плівки – 0,15 мм. Вміст ПАН у композиті 7,2 %; (*b*) Кінетика зміни оптичної густини плівок при 600 нм: 1 – ПВС-ПАН (7,2 %); 2 – ПВС-ПоА (7,0 %) при тиску аміаку 1,4 кПа.

Fig. 6. (*a*) Optical absorption spectra of PVA-PAN film composites: 1 – in air, 2 – in ammonia atmosphere ($P = 6.4$ kPa, exposition time 10 min.). The film thickness is 0.15 mm. The content of PAN in the composite is 7.2 %; (*b*) Kinetics of changes in the optical density of the films at 600 nm: 1 – PVA-PAN (7.2 %); 2 – PVA-PoA (7.0 %) at an ammonia pressure of 1.4 kPa.

Найбільші зміни спостерігаються для смуги 750–830 нм. Під дією аміаку вона майже повністю нівелюється внаслідок перебігу процесів депротонування з утворенням катіонів амонію та зниженням концентрації носіїв заряду. Натомість з'являється смуга в діапазоні 580–620 нм, що належить до фрагментів імінохінону в структурі поліаміноаренів [21, 31]. Все це супроводжується візуальними змінами кольору плівок. У початковий момент плівка ПВС-ПАН має інтенсивний зелений колір і зберігає його у відсутності аміаку в повітрі. За наявності невеликих кількостей аміаку (парціальний тиск $P = 10\text{--}30$ кПа) візуально відбувається зміна кольору індикатора від зеленого до синього.

Швидкодія датчика на основі полімерних композитів залежить від температури, тиску газу і типу індикаторної речовини, вбудованої в полімерну матрицю. Як видно з рис.6, *b*, час досягнення стаціонарного значення оптичної густини компо-

зитних плівок становить 10–12 хвилин, що вище, ніж у індивідуальних поліаміноаренів (10–30 с [10]).

З припиненням контакту з аміаком відбуваються зворотні процеси – розпад нестабільного катіона амонію з утворенням аміаку, десорбція аміаку і відновлення властивостей плівки. Швидкість десорбції аміаку з композитних плівок досить повільна (від 25–30 хвилин до 2 годин), а за більш високого парціального тиску аміаку (понад 10 кПа) процес стає незворотним.

Це явище передбачає можливість використання композиційних плівок як одно-разових сенсорів аміаку, що може знайти застосування в індивідуальних засобах захисту працівників (газопроводи, хімічна промисловість), а також контролю свіжості запакованої продукції тваринного походження, псування якої супроводжується виділенням аміаку.

ЛІТЕРАТУРА

1. *Aksimentyeva O.I., Tsizh B.R., Chokhan M.I.* Sensors for control of gaseous media in the food industry and the environment: a monograph. Lviv: Pyramida, 2017. 284 p. (in Ukrainian).
2. *Kuswandi B.* Freshness sensors for food packaging. Reference module in food science. 2017. (<https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100596-5.21876-3>).
3. *Dong X., Zhang X., Wu X., Cui H., Chen D.* Investigation of gas-sensing property of acid-deposited polyaniline thin-film sensors for detecting H₂S and SO₂. *Sensors*. 2016. Vol. 16. P. 1888–2003. (<https://doi.org/10.3390/s16111889>).
4. *Lobacheva G.K., Kairgaliev D.V.* Rapid detection of explosives in the air. *Science Journal of Volgograd State University. Technical and technological innovations*. 2015. Vol. 19(4). P. 59–68. (in Russian). (<https://doi.org/10.15688/jvolsu10.2015.4.9>).
5. *Shahzad N., Khalid U., Iqbal A., Rahman M.* Ur. eFresh – a device to detect food freshness. *IJSCIE*. 2018. Vol. 8(3). P. 1–4.
6. *Aksimentyeva O.I., Tsizh B.R., Horbenko Yu.Yu., Martyniuk G.V., Konopelnyk O.I., Chokhan' M.I.* Flexible elements of gas sensors based on conjugated polyaminoarenes. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 2018. Vol. 670(1). P. 3–10. (<https://doi.org/10.1080/15421406.2018.1542057>).
7. *Park S.J., Park C.S., Yoon H.* Chemo-electrical gas sensors based on conducting polymer hybrids. *Polymers*. 2017. Vol. 9. (<https://doi.org/10.3390/polym9050155>).
8. *Pandey S.* Highly sensitive and selective chemiresistor gas/vapor sensors based on polyaniline nanocomposite: A comprehensive review. *J. Sci.: Adv. Mater. Devices*. 2016. Vol. 1(4). P. 431–453. (<https://doi.org/10.1016/j.jsamd.2016.10.005>).
9. *Mustafa F., Andreescu S.* Chemical and biological sensors for food-quality monitoring and smart packaging. *Foods*. 2018. Vol. 7(10). P. 168. (<https://doi.org/10.3390/foods7100168>).
10. *Tsizh B. R., Chokhan M. I., Aksimentyeva O. I., Konopelnyk O. I., Poliiovyi D. O.* Sensors Based on Conducting Polyaminoarenes to Control the Animal Food Freshness. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 2008. Vol. 497. P. 586–592. (<https://doi.org/10.1080/15421400802463043>).
11. *Tsizh B., Aksimentyeva O., Goliaka P., Chokhan M.* Gas sensors for analysis of food products: monography. Lviv: SPOLOM, 2021. 236 p.
12. *Aksimentyeva O. I., Tsizh B. R., Horbenko Yu. Yu., Stepura A. L.* Detection of the organic solvent vapors by the optical gas sensors based on polyaminoarenes. *Scientific Messenger of LNU VMB. Series: Food Technologies*. 2021. Vol. 23(95). P. 20–24.

13. *Laska J., Zak R., Pron F.* Conducting blends of polyaniline with conventional polymers. Proceeding of ICSM96. – Praha, 1996. Paper N3863. P. 117–118. ([https://doi.org/10.1016/S0379-6779\(97\)80673-X](https://doi.org/10.1016/S0379-6779(97)80673-X)).
14. *Mirmchseni A., Wallace G. G.* Preparation and characterization of processable electroactive polyaniline-polyvinyl alcohol composite. *Polymer*. 2003. Vol. 44. P. 3523–3528. ([https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(03\)00242-8](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(03)00242-8)).
15. *Nynaru V., Jayamani E., Srinivasulu M., Han E. C. W., Bakri M. K. B.* Short review on conductive polymer composites as functional materials. *Key Eng. Mater.* 2019. Vol. 796. P. 17–21. (<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.796.17>).
16. *Aksimientyeva O.I., Konopelyuk O.I., Martyniuk G.V.* Chapter 9. Synthesis and Physical-Chemical Properties of Composites of Conjugated Polyaminearenes with Dielectric Polymeric Matrixes / eds.: O.V. Reshetnyak, G.E. Zaikov. Computational and Experimental Analysis of Functional Materials. Toronto: Apple Academic Press, 2017. P. 331–370. (<https://doi.org/10.1201/9781315366357-9>).
17. *Aksimientyeva O., Konopelyuk O., Opaynych I., Tzish B., Ukrainets A., Ulansky Y., Martyniuk G.* Interaction of components and conductivity in polyaniline-polymethylmethacrylate nanocomposites. *Rev. Adv. Mater. Sci.* 2010. Vol. 23. P.185–188.
18. *Grosh M., Arman A., De S. K., Chatterjee S.* Low temperature electrical conductivity of polyaniline-polyvinyl alcohol blends. *Solid State Commun.*, 1997. Vol. 103(11). P.629–633. ([https://doi.org/10.1016/S0038-1098\(97\)00236-6](https://doi.org/10.1016/S0038-1098(97)00236-6)).
19. Patent №53159A (UA). Method of obtaining conductive polymer composites / Akimientyeva O.I., Ukrainets A.M., Konopelyuk O.I., Yevchuk O.M. / Publ. 15.01.2003. Bull. № 1. (in Ukrainian).
20. Patent №65401 (UA). Sensor for visual control of ammonia content / Akimientyeva O.I., Tsizh B. R., Chokhan M. I., Yevchuk O.M. / Publ. 12.12.2011, Bull. №23 (in Ukrainian).
21. *Aksimientyeva O.I., Konopelyuk O.I., Tsizh B.R., Yevchuk O.M., Chokhan M.I.* Flexible elements of optical sensors based on conjugate polymer systems. Sensor electronics and microsystem technologies. 2011. Vol. 2 (8). P. 34–39. (in Ukrainian).
22. *Aksimientyeva O.I.* Electrochemical methods of synthesis and conductivity of conjugated polymers. Lviv.: Svit, 1998. 153 p. (in Ukrainian).
23. *Sverdlova O.V.* Electronic spectra in organic chemistry. Leningrad. 1985. 248 p. (in Russian).
24. *Murrell J.N.* The Theory of the Electronic spectra of Organic Molecules. *J. Chem. Educ.* 1965. Vol. 42(1). P. A58. (<https://doi.org/10.1021/ed042pA58>).
25. *Sapurina, I., Shishov M.* Oxidative polymerization of aniline: Polyaniline molecular synthesis and the formation of supramolecular structures. *New polymers for special applications / Edited by A.S. Gomes. INTECH.* 2012. Vol. 9. P. 251–312. (<https://doi.org/10.5772/48758>).
26. *Kabanov V.A., Papisov I.M.* Complexation between complementary synthetic polymers and oligomers in dilute solutions. *Macromolecular compounds, ser. A.* 1979. Vol. 21(2). P. 243–281. (in Russian). ([https://doi.org/10.1016/0032-3950\(79\)90245-4](https://doi.org/10.1016/0032-3950(79)90245-4)).
27. *Saharan R., Kaur A., Dhawan S.K.* Synthesis and characterization of poly(o-methoxy aniline) and its copolymer for electrochromic device energy application. *Indian J. Pure Appl. Phys.* 2015. Vol. 53. P. 316–319.
28. *Tarutina L.I., Pozdniakova F.O.* Spectral analysis of polymers. Moscow.: Khimia. 2011. 268 p. (in Russian).
29. *Maistrenko L.A., Andreeva O.A.* Infrared spectroscopic studies of new generation polymer compounds. *Bulletin of KhNTU.* 2011. Vol. 4(43). P. 143–147.
30. *Dutka V.S., Kovalskiy Ya.P., Aksimientyeva O.I., Kachmaryk V.V.* Molecular modeling of intermolecular interaction between macromolecules of polyvinyl alcohol and polyaniline in polymer composite. *Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem.* 2021. Vol. 62. P. 291–296. (in Ukrainian). (<https://doi.org/10.30970/vch.6201.291>).

31. *Tsizh B.R., Aksimentieva O.I., Olkhova M.R., Horbenko Yu.Yu.* Sensory properties of polyaniline films obtained on optically transparent carriers. *Nauk. Bulletin of LNUVMBT named after SZ Gzhysky.* 2016. Vol. 18(68). P. 121–125 (in Ukrainian).

SUMMARY

*Olena AKSIMENTYEVA¹, Galyna MARTYNIUK², Bohdan TSIZH^{3,4},
Yaroslav KOVALSKY¹, Mykola YATSKOV⁵*

FORMATION OF FLEXIBLE ELEMENTS OF OPTICAL SENSORS BASED ON POLYAMINOARENES AND POLYVINYL ALCOHOL COMPOSITES

¹*Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla i Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine
e-mail: aksimen@ukr.net*

²*Rivne State Humanities University,
Plastova st., 31в, 33000 Rivne, Ukraine
e-mail: galmart@ukr.net*

³*Stepan Gzytsky National University of Veterinary Medicine and Biotechnologies,
50 Pekarska str., 79010 Lviv, Ukraine*

⁴*Kazimierz Wielki University in Bydgoszcz,
Chodkiewicza Str. 30, Bydgoszcz 85-064, Poland*

⁵*Separated structural subdivision Rivne Technical Professional College
of The National University of Water and Environmental Engineering
Orlova Str. 35, 33027 Rivne, Ukraine*

Today, gas-sensitive films based on electrically conductive polymers (polyaniline and its derivatives, polyoxythiophenes, etc.) are considered to be one of the most promising sensory media for monitoring gases in the environment. Creation of composite sensor media based on conducting polymers and dielectric polymer matrices allows to use the advantages of each of the components – the sensitivity of conjugated polymers to gases combined with flexibility, lightness of polymer matrices, their ability to process, the work of the sensor element at normal temperatures. To create sensitive elements of optical sensors, the conditions for the formation of polymer-polymer composites of conjugated polyaminoarenes (polyaniline, poly-*o*-anisidine, poly-*o*-toluidine) in polyvinyl alcohol (PVA) matrices under the conditions of oxidative polymerization of aminoarenes were studied. It is shown that the introduction of PVA into the reaction mixture causes a slowdown in the oxidation rate of monomers. It is possible that the monomer is adsorbed on PVA macrochains, which changes the spatial orientation of the molecules, as well as causes their immobilization on the surface of fibrils, which reduces their ability to oxidize. In the polymerization process, a composite polymeric material is synthesized, which can be formed as a free flexible film with a thickness of 0.05–0.15 mm. According to the analysis of IR spectra in the polymerization process there is an intermolecular interaction between aniline fragments and alcohol groups of PVA. In the optical spectra of composite films, absorption bands at 380–400 nm, 450–500 nm, and 700–800 nm, characteristic of conjugated polymer systems, are traced. It was found that flexible composite films exhibit a gas-chromium effect under the action of ammonia, with the absorption band in the region of 700–800 nm being the most sensitive. The time to establish the equilibrium value of the optical density under the action of ammonia does not exceed 10–12 minutes. The obtained composites can be used as flexible elements of optical sensors of gaseous media, in particular, ammonia.

Keywords: oxidative polymerization, optical density, polyvinyl alcohol, polyaminoarene, gas sensor.

Стаття надійшла: 08.07.2021.
Після доопрацювання: 05.08.2021.
Прийнята до друку: 30.09.2021.