

14. Popovic Z. V. Infrared and Raman spectra of germanium dichalcogenides-II: GeSe_2 / Z. V. Popovic, H. J. Stolz // *Physica Status Solidi, Sectio B: Basic Research*. – 1981. – Vol. 108. – P. 153.
15. Skums V. F. Lead selenide / V. F. Skums, R. L. Pink, M. R. Allasov // *Inorganic Materials (USSR)*. – 1991. – Vol. 27 (8). – P. 1336–1340.
16. Slovyanskikh V. K. Lanthanide selenides $\text{LnSe}_{1,4\pm x}$ of the yttrium subgroup / V. K. Slovyanskikh, N. T. Kuznetsov, N. V. Gracheva // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. – 1982. – Vol. 27 (5). – P. 745–746.
17. Structural studies of a cubic, high-temperature (α) polymorph of Pb_2GeS_4 and the isostructural $\text{Pb}_{2-x}\text{Sn}_x\text{GeS}_{4-y}\text{Se}_y$ solid solution / K. M. Poduska, L. Cario, F. J. DiSalvo et al. // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2002. – Vol. 335. – P. 105–110.
18. Teske C. L. Darstellung und Kristallstruktur von Barium-Cadmium-Thiostannat(IV) BaCdSnS_4 / C. L. Teske // *Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie*. – 1980. – Vol. 460. – P. 163–168.
19. Urland W. Zur Kristallstruktur von Ho_2Se_3 / W. Urland, P. Helmut // *Zeitschrift fuer Naturforschung, Teil B. Anorganische Chemie, Organische Chemie*. – 1998. – Vol. 53. – P. 900–902.
20. Zhang Y. Synthesis, crystal structure and magnetic properties of Tm_8S_{11} / Y. Zhang, H. F. Franzen, B. Harbrecht // *Journal of the Less-Common Metals*. – 1990. – Vol. 166. – P. 135–140.

Марчук Олег, Гулай Любомир, Олексюк Иван, Василина Шемет. Фазовые равновесия в системах $\text{PbSe-Gd(Ho)}_2\text{Se}_3\text{-GeSe}_2$ при температуре 770 К. На основании результатов рентгенофазового анализа исследовано физико-химическое взаимодействие компонентов в квазитройных системах $\text{PbSe-Gd}_2\text{Se}_3\text{-GeSe}_2$ и $\text{PbSe-Ho}_2\text{Se}_3\text{-GeSe}_2$. Построены изотермические сечения исследуемых систем за температуры 770 К.

Ключевые слова: редкоземельные металлы, рентгенофазовый анализ, изотермическое сечение.

Marchuk Oleg, Gulay Lubomir, Olekseyuk Ivan, Vasylyna Shemet. Phase Equilibria in $\text{PbSe-Gd(Ho)}_2\text{Se}_3\text{-GeSe}_2$ Systems at 770 K. Interaction of the components in the $\text{La}_2\text{S}_3\text{-PbS-SiS}_2$ and $\text{La}_2\text{Se}_3\text{-PbSe-SiSe}_2$ systems have been investigated using X-ray phase analysis. Isothermal sections of the investigated systems have been constructed at 770 K.

Key words: rare-earth, X-ray phase analysis, isothermal section.

Східноєвропейський національний університет
імені Лесі Українки;
Луцький національний технічний університет

Стаття надійшла до редколегії
19.03.2014 р.

УДК 544.163;544.164

**Олена Аксіментьєва
Галина Мартинюк**

Віскозиметричне дослідження розчинів поліаміноаренів

Використовуючи віскозиметрію, досліджено основні характеристики в'язкості розчинів поліаміноаренів у інтервалі температур 25–45 °С на прикладі незаміщеного поліаніліну. Показано, що основні закономірності зміни показників в'язкості залежно від температури і концентрації узгоджуються зі встановленими для традиційних полімерів. За величиною характеристичної в'язкості визначено молекулярну масу поліаніліну.

Ключові слова: поліанілін, молекулярна маса, віскозиметрія, температурна залежність, характеристична в'язкість.

Постановка наукової проблеми та її значення. Електропровідні поліаміноарени (поліанілін та його похідні) належать до наймолодшої генерації високомолекулярних сполук, що використовує і досліджує людство упродовж останніх років. Відкриття явища електронної провідності в полімерних системах, за яку присуджено Нобелівську премію у 2000 р. [6; 9], та швидкий поступ в цій галузі спричинили справжню «наукову революцію» у фізичній хімії полімерів, нанотехнологіях, сенсоричі, молекулярній електроніці та інших галузях [1; 2; 7]. З огляду на це синтез і дослідження спряжених електропровідних полімерів – актуальний напрям сучасної науки.

Виклад основного матеріалу та обґрунтування отриманих результатів дослідження. В наукових дослідженнях і практичних застосуваннях електропровідних полімерів важливого значення набуває питання розмірів макромолекул, їх конформації, ступеня дисперсності. Проте ключовою характеристикою кожного полімеру є його молекулярна маса.

Спряжені полімери переважно олігомери з молекулярною масою від 2 до 10–12 тисяч, подекуди – до 50 000 (для поліаніліну). Для заміщених поліацетиленів це значення іноді досягається на рівні мільйона [1]. Молекулярна маса поліаміноаренів – поліортометоксіаніліну та поліортоетоксіаніліну – визначена в 0,5 М розчинах літій хлориду в N-метилпіролідоні, за допомогою гель-проникаючої хроматографії, становить від 2000 до 3000, однак після сепарації і виділення основної фракції, виявилось, що це значення дорівнює 28 000–42 000 [1]. Натомість даних про віскозиметричне визначення молекулярної маси поліаміноаренів у край мало.

Основною проблемою при визначенні молекулярної маси електропровідних полімерів є те, що більшість з них, особливо поліаміноарени, у легованій (електропровідній) формі майже не розчиняються у відомих органічних розчинниках, що створює певні труднощі при застосуванні віскозиметричного методу. Водночас при використанні нелегованої (непровідної) форми поліаміноаренів у вигляді емеральдинової основи вдається кількісно розчинити полімери у деяких органічних розчинниках.

Мета роботи – вивчення можливості визначення молекулярної маси поліаміноаренів віскозиметричним методом.

Для цього слід дослідити залежність в'язкості розчинів поліаміноаренів від їх концентрації, температури, складу розчинника. При цьому визначали такі характеристики [5]:

а) в'язкісне відношення (відносна в'язкість $\eta_{від}$) визначається відношенням часу витікання розчину (t) до часу витікання чистого розчинника (t_0):

$$\eta_{від} = \frac{t}{t_0}; \quad (1)$$

б) питома в'язкість (η_{num}), яка визначається відношенням відносного інкремента в'язкості розчину до в'язкості розчинника:

$$\eta_{num} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \eta_{від} - 1; \quad (2)$$

в) число в'язкості (приведена в'язкість η_{np}) – це значення питомої в'язкості, розділене на концентрацію:

$$\eta_{np} = \frac{\eta_{num}}{c} = \frac{\eta_{від} - 1}{c}; \quad (3)$$

г) логарифмічне число в'язкості (логарифмічна в'язкість $\eta_{лог}$):

$$\eta_{лог} = \frac{\ln \eta_{від}}{c}; \quad (4)$$

г) характеристична в'язкість – це число в'язкості, приведене до $c = 0$:

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \left(\frac{\eta_{num}}{c} \right) = \lim_{c \rightarrow 0} (\ln \eta_{від} / c). \quad (5)$$

Визначивши характеристичну в'язкість, можна на основі рівняння Марка–Куна–Хаувінка визначити молекулярну масу полімерів:

$$M = \sqrt[\alpha]{\frac{[\eta]}{K}}. \quad (6)$$

Визначення відносної, характеристичної в'язкості та молекулярної маси поліаміноаренів проводили у капілярному віскозиметрі Уббеллоде з підвищеним рівнем згідно із [5]. Температуру розчину підтримували ультратермостатом УТ-2/77 з точністю до 0,2 °С.

Матеріали і методи. Дослідження проводили на прикладі найбільш відомого представника цього класу електропровідних полімерів – поліаніліну, структура елементарної ланки якого містить чотири мономерних одиниці, три амінобензоїдних і один імінобензоїдний фрагменти (рис. 1).

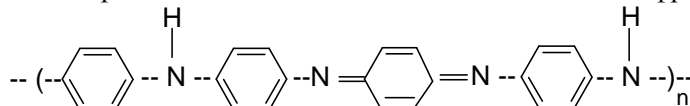


Рис. 1. Хімічна структура елементарної ланки поліаніліну

Відомо, що нейтральна (нелегована) форма поліаніліну – емеральдинова основа (*emeraldine base*) на відміну від нерозчинної легованої форми (*emeraldin salt*) кількісно розчиняється у деяких полярних органічних розчинниках – диметилформаміді, тетрагідрофурані, мета-крезолі та ін. [1; 9]. З огля-

ду доступності, низької летючості і малої токсичності як розчинник ми обрали диметилформамід (ДМФА).

Поліанілін (ПАН) отримували традиційним хімічним синтезом в умовах окиснювальної поліконденсації аніліну під дією еквімолярної кількості амоній персульфату в 0,5 моль/л розчині сульфатної кислоти згідно з [1]. Продукт багатократно промивали на фільтрі дистильованою водою і нейтралізували 5 % водним розчином аміаку. Отриманий осад сушили в умовах динамічного вакууму при температурі 80 °С до постійної маси, після чого розтирали в тонкий порошок у фарфоровій ступці. Розчини для віскозиметрії готували способом розчинення наважки полімеру (0,1 г) у 100 мл свіжоперегнаного ДМФА протягом 48 год при кімнатній температурі. Отримували прозорий розчин темно-синього кольору, який додатково відфільтровували. Вихідний розчин полімеру мав концентрацію 0,1 %, або 1 кг/м³. Розчини менших концентрацій отримували розведенням вихідного розчину розчинником у потрібному співвідношенні при кімнатній температурі.

Відносну в'язкість розчинів поліаніліну в ДМФА визначено залежно від концентрації полімеру і температури в інтервалі 25–45 °С. У таблиці 1 подано результати вимірювання часу витікання розчинника при різних температурах та розчину ПАН в ДМФА при таких самих температурах, усередненого з п'яти паралельних вимірювань. Отримані експериментальні результати і в'язкісні характеристики розчинів поліаніліну в ДМФА різної концентрації наведені в таблицях 1–3.

Таблиця 1

Час витікання розчинника та 0,1%-го розчину поліаніліну в ДМФА при різних температурах

Температура, t , °С	25	30	35	40	45
Час витікання ДМФА, $\tau \pm 0,02$ с	89,18	85,00	80,26	76,67	72,12
Час витікання 0,1 % ПАН в ДМФА, $\tau \pm 0,02$ с	126,97	118,48	110,18	102,22	96,00

Таблиця 2

Характеристики в'язкості 0,1%-го розчину поліаніліну в ДМФА при різних температурах

Температура, t , °С	Відносна в'язкість $\eta_{від}$	Питома в'язкість $\eta_{пит}$	Число в'язкості (приведена в'язкість) $\eta_{пр} \text{ м}^3/\text{кг}$	Логарифмічне число в'язкості $(\ln \eta_{від})/c$
25	1,424	0,424	4,24	0,353
30	1,394	0,394	3,94	0,332
35	1,373	0,373	3,73	0,317
40	1,333	0,333	3,33	0,287
45	1,331	0,331	3,31	0,286

На основі отриманих експериментальних результатів розраховано основні характеристики в'язкості розчину ПАН в ДМФА при різних температурах (табл. 2). Показники в'язкості для розчинів поліаніліну різної концентрації в ДМФА при температурі 25 °С представлені в таблиці 3.

Таблиця 3

В'язкісні характеристики розчинів поліаніліну в ДМФА різної концентрації при температурі 25 °С

Концентрація розчину ПАН, $\text{кг}/\text{м}^3$	Час витікання, $\pm 0,02$ с	Відносна в'язкість, $\eta_{від}$	Число в'язкості, $\text{м}^3/\text{кг}$	Питома в'язкість, $\eta_{пит}$	Логарифмічне число в'язкості $(\ln \eta_{від})/c$
0,100	86,48	1,068	6,800	0,680	2,368
0,125	84,34	1,042	2,656	0,332	2,212
0,167	90,78	1,121	4,341	0,725	1,936
0,250	89,98	1,111	1,776	0,444	1,492
0,500	99,91	1,234	0,936	0,468	0,903
1,000	126,97	1,424	0,424	0,424	0,353

Як можна бачити з даних таблиці 2 та рисунків 2 і 3, підвищення температури викликає закономірне зменшення відносної в'язкості розчину поліаніліну, ніяких аномалій не спостерігається. Підвищення концентрації ПАН закономірно приводить до підвищення відносної в'язкості, причому

така залежність зберігає лінійний характер для широкого інтервалу концентрацій ПАН (рис. 3), що добре узгоджується із закономірностями, знайденими для інших полімерів [5].

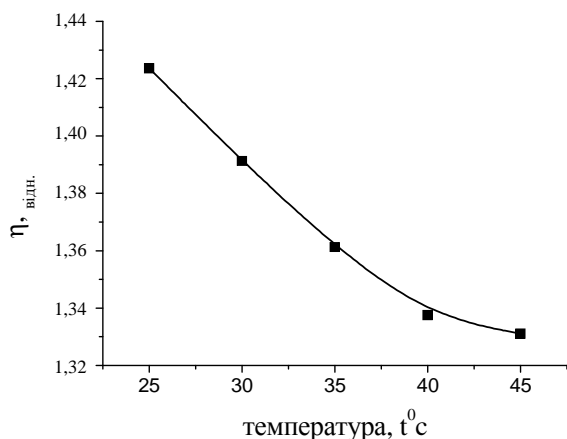


Рис. 2. Залежність відносної в'язкості розчину ПАН у ДМФА від температури

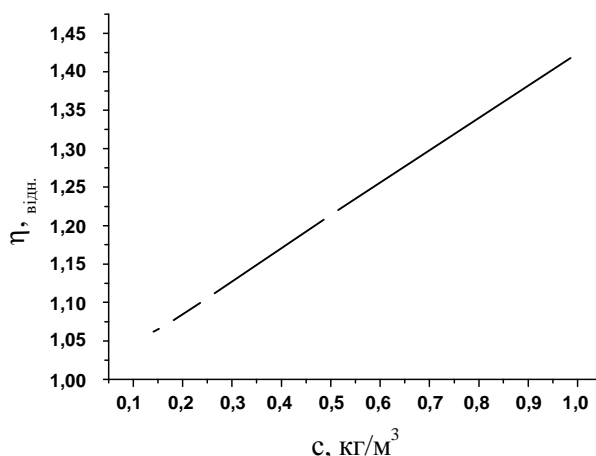


Рис. 3. Залежність відносної в'язкості розчину ПАН у ДМФА від концентрації поліаніліну при температурі 25 °С

На рисунку 4 показано залежність логарифмічної в'язкості від концентрації розчину ПАН а координатах $\ln \eta_{\text{від}}/C - f(C_{\text{ПАН}})$. Залежність лінійна у ділянці концентрацій ПАН 0,4–0,1 кг/м³. Екстраполяція цієї прямої на вісь ординат до нульової концентрації ПАН дає числове значення характеристичної в'язкості $[\eta] = 2,7498$.

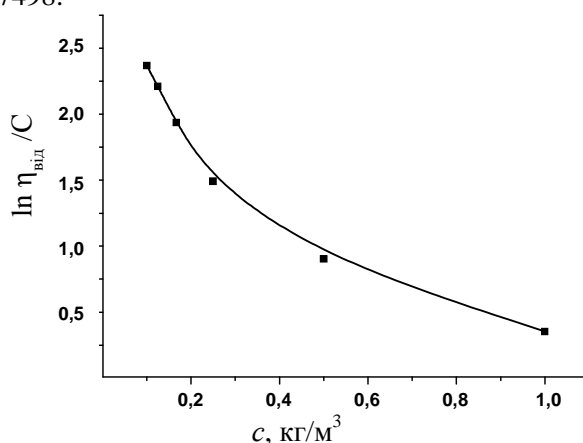


Рис. 4. Залежність $\ln \eta_{\text{від}}/C$ від концентрації розчину ПАН у ДМФА

Для визначення молекулярної маси використовували рівняння Марка–Куна–Хаувінка [3; 5]: $[\eta] = K M^\alpha$, де K й α – константи. Для цієї системи полімер-розчинник, а саме, ПАН–ДМФА при температурі 25 °С ці константи мають такі значення [3]: $K = 1,4 \cdot 10^{-4}$; $\alpha = 0,93$.

Згідно зі знайденими величинами характеристичної в'язкості та відомих з літератури констант, у рівнянні Марка–Куна–Хаувінка визначено, що молекулярна маса хімічно синтезованого ПАН становить 40–42 тис.

Висновки. Отже, у результаті проведених досліджень реалізовано віскозиметричне визначення молекулярної маси поліаніліну. При цьому встановлено, що температурна і концентраційна залежність відносної в'язкості розчинів ПАН у ДМФА добре узгоджуються із закономірностями, знайденими для розчинів ПАН у розчинниках [4]. При цьому слід зазначити, що визначення молекулярної маси ПАН віскозиметричним методом доцільно проводити для концентрацій полімеру, які не перевищують 0,05 %.

Джерела та література

1. Аксіментьєва О. І. Електрохімічні методи синтезу та провідність спряжених полімерів / О. І. Аксіментьєва. – Львів : Світ, 1998. – 153 с.

2. Електрохімічний синтез і оптичні властивості композитів спряжених поліаміноаренів з полі метил-метакрилатом / Г. В. Мартинюк, О. І. Аксіментьєва, О. І. Конопельник та ін. // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім. – 2010. – Вип. 51. – С. 366–371.
3. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений / А. М. Торопцева, К. В. Белгородская, В. М. Бондаренко ; под ред. А. Торопцева. – Л. : Химия, 1972. – С. 60–72.
4. Размер и форма частиц полианилина в водных растворах поли-(N-винилпирролидона) / С. В. Осадченко, Я. О. Межуев, Ю. В. Коршак и др. // Пластические массы. – 2013. – № 1. – С. 10–14.
5. Энциклопедия полимеров : в 3 т. Т. 1–3. – М. : Сов. энцикл., 1972–1977.
6. Heeger A. J. Semiconducting and metallic polymers: the fourth generation of polymeric materials / A. J. Heeger // Synth. Metals. – 2002.– Vol. 123. – P. 23–42.
7. Hua Bai. Gas Sensors Based on Conducting Polymers / Hua Bai, Gaoquan Shi // Sensors. – 2007. – Vol. 7. – P. 267–307.
8. Kogan Ya. L. Viscosimetric Investigation of Polyaniline Solutions / Ya. L. Kogan, L. S. Pokeyeva, V. I. Savchenko // Synthetic Metals. – 1990. – Vol. 37. – P. 75.
9. MacDiarmid A. “Synthetic metals”: a novel role for organic polymers / A. MacDiarmid // Curr. Appl Phys. 2001. – Vol. 1. – P. 269–279.
10. Vilensky V. Influence of nature of solvent upon structure degradation and conductivity of polyaniline / V. Vilensky, I. Keivan // Function Materials. – 1998. – Vol. 5, N 3. – P. 395–397.

Аксиментьєва Елена, Мартинюк Галина. Вискозиметрическое исследование растворов полиаминоаренов. С использованием вискозиметрии исследованы основные характеристики вязкости растворов полиаминоаренов в интервале температур 25–45 °С на примере незамещенного полианилина. Показано, что основные закономерности изменений вязкостных показателей в зависимости от температуры и концентраций согласуются с установленными для традиционных полимеров. За значением характеристической вязкости определена молекулярная масса полианилина.

Ключевые слова: полианилин, молекулярная масса, вискозиметрия, температурная зависимость, характеристическая вязкость.

Aksimentyeva Olena, Martyniuk Galyna. Viskozymetryc Study of Polyaminoarene Solutions. The main characteristics of viscosity of polyaminoarene solution were studied using viscometry in the temperature range of 25–45 °C on the example of unsubstituted polyaniline. It is shown that the basic patterns of viscosity characteristics changes depending on temperature and concentration are consistent with the established to the traditional polymers. The magnitude of the intrinsic viscosity was defined the molecular weight of polyaniline.

Key words: polyaniline, molecular weight, viscometry, temperature dependence, intrinsic viscosity.

Львівський національний університет імені Івана Франка;
Рівненський державний гуманітарний університет

Стаття надійшла до редколегії
05.04.2014 р.