

УДК 544.164

ЕЛЕКТРОХІМІЧНИЙ СИНТЕЗ І ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КОМПОЗИТІВ СПРЯЖЕНИХ ПОЛІАМІНОАРЕНІВ З ПОЛІМЕТИЛМЕТАКРИЛАТОМ

Г. Мартинюк¹, О. Аксіментьєва², О. Конопельник², Д. Польовий²

¹ Рівненський державний гуманітарний університет,
вул. Остафова, 31, 33000 Рівне, Україна
e-mail: galmart@ukr.net

² Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005, Львів, Україна
e-mail: aksimen@ukr.net

Електросинтез плівкових композитів спряжених поліаміноаренів з поліметилметакрилатом (ПММА) проводили методом електрохімічної полімеризації відповідного мономера (*o*-толуїдин, анілін) у плівці ПММА, попередньо сформованій на поверхні оптично прозорого електрода. Згідно з електрохімічними дослідженнями, у плівкових композитах зберігаються основні редокс-переходи, характерні для спряжених поліаміноаренів. При потенціалах електрохімічної активності поліаміноаренів відбувається зміна інтенсивності смуг поглинання і, відповідно, забарвлення композиційних плівок, що й зумовлює електрохромну активність композитів.

Ключові слова: електрохромність, поліметилметакрилат, поліаміноарени, композити, електросинтез.

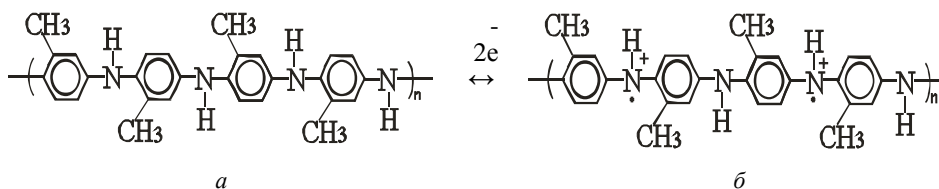
Композиційні плівки на основі електропровідних полімерів і діелектричних полімерних матриць є перспективними матеріалами нового покоління електрооптичних пристроїв, а саме – гнучких невиспромінювальних дисплеїв, табло, сенсорів. Тому активно досліджуються композити спряжених полімерів (поліпіролу, поліаміноаренів) з полівініловим спиртом (ПВС), полівінілхлоридом, полікарбонатом та ін. [1–3]. Поряд з матрицями ПВС, які застосовуються для одержання прозорих композиційних плівок [2], перспективною полімерною матрицею є поліметилметакрилат (ПММА), прозорий у всьому видимому діапазоні спектра, який широко використовують як “органічне скло” [4]. Відомі методи отримання композитів ПММА з електропровідними полімерами стосуються переважно термічного пресування, утворення “блендів” із спільного розчинника [5]. Такі композити не прозорі, і не можуть бути використані як елементи оптичних пристроїв. Метою нашої роботи стало вивчення умов отримання і оптичних властивостей плівкових композитів ПММА з поліаміноаренами, здатними до електрооптичних переходів при переключенні потенціалу – поліортотолуїдином (ПоТі) та поліаніліном (ПАНі).

Синтез плівкових композитів проводили методом електрохімічної полімеризації відповідного мономера в полімерній плівці ПММА, попередньо нанесеній на поверхню оптично прозорого електрода. Товщина плівки становила 3 мкм. Як розчинник для електросинтезу використовували 0,5 М сульфатну кислоту у суміші вода-етанол (1:1).

Оптичні вимірювання проводили з використанням спектрофотометра СФ-46 в діапазоні довжин хвиль 400–900 нм. Спектроелектрохімічні дослідження виконували у спеціально сконструйованій кварцовій кюветі, поміщеній у робочу камеру спектрофотометра і з'єднаній з потенціостатом за 3-електродною схемою. Як робочий електрод використовували скляну пластинку зі струмопровідним шаром оксиду стануму (SnO_2), допоміжним електродом була платинова дротинка. Електрод порівняння – насичений хлорсрібний – Ag/AgCl .

Циклічні вольтамперограми, одержані в процесі електрохімічної полімеризації *o*-толуїдину на SnO_2 електроді та на електроді з плівкою ПММА, зображено на рис. 1, *а*, *б*. На отриманих ЦВА-кривих спостерігаємо окисно-відновні максимуми в області $E = -0,2 \dots +1,2$ В, які свідчать про перебіг тих самих електрохімічних реакцій окиснення–відновлення у процесі синтезу як поліортотолуїдину [6], так і полімерних композитів. Подібні залежності справджуються і для полімеризації аніліну [3] в матриці ПММА (рис. 1, *в*, *г*). За наявності на поверхні електрода тонкої плівки ПММА, яка має певний вільний об'єм і, відповідно до праці [7], характеризується достатньо високою проникністю для низькомолекулярних речовин, молекули мономеру можуть дифундувати до поверхні електрода. Реакція електроокиснення аміноарену з утворенням катіон-радикала (ініціювання полімеризації) починається безпосередньо у приелектродному шарі. Згідно з дослідженням топології отриманої композиційної плівки (мікроскоп МІБ-3 з цифровою фотокамерою “Nicon-2500”, збільшення 600 разів), з'ясовано, що в процесі полімеризації аміноарену у матриці ПММА утворюється композиційна плівка, в якій забарвлені частинки електропровідного полімеру рівномірно розподілені в прозорій матриці ПММА, тобто процес полімеризації, який ініціюється на поверхні електрода, продовжується безпосередньо у матриці ПММА, заповнюючи об'єм пор. Наявність спряженої системи π -електронних зв'язків та ароматичних фрагментів у структурі спряжених поліаміноаренів зумовлює їхню оптичну активність у видимій частині спектра, а також у ближній УФ області. Як свідчать електрохімічні дослідження, у плівкових композитах спряжених поліаміноаренів та ПММА зберігаються основні редокс-переходи, які зумовлюють збереження електрохромних характеристик композитів.

Згідно з відомим механізмом редокс-перетворень у плівках поліаміноаренів [8, 9], перший анодний пік відповідає окисненню непровідної, безбарвної лейко-емеральдинової форми PoTi (*а*) до електропровідної форми – катіон-радикала, провідної поляронної форми (*б*):



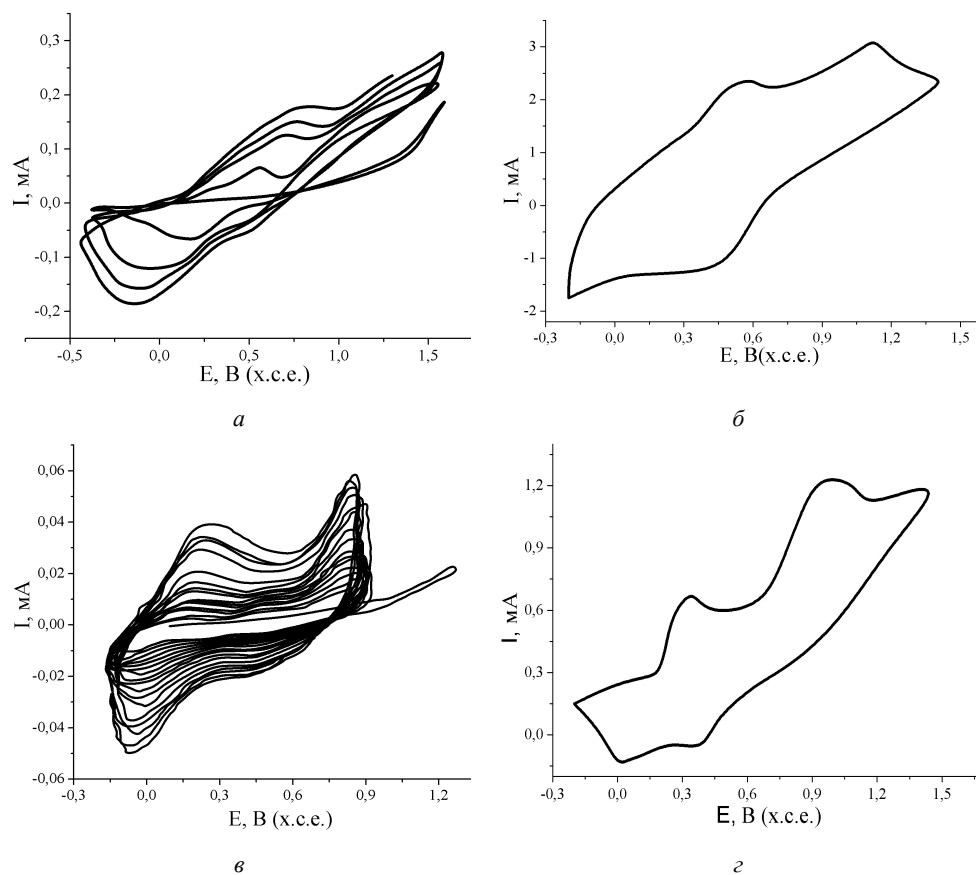


Рис. 1. Циклічні вольтамперограми, отримані під час електрополімеризації *o*-толуїдину (а) на поверхні SnO₂ електрода, (б) в матриці ПММА; (в) електрополімеризації аніліну на поверхні SnO₂ електрода, (г) електрополімеризації аніліну в матриці ПММА з 0,5 М розчину відповідного мономера у водно-етанольному розчиннику (1:1) на фоні 0,5 М H₂SO₄ при швидкості розгортки: 10 мВ/с. Для б і г ЦВА відповідає 5-му циклу розгортки

Другий пік спричинений окисненням емеральдинової форми поліортолуїдину до повністю окисненого перніграніліну загального вигляду $-(C_6H_4)N=(C_6H_4)=N-$, у молекулі якого атоми азоту перебувають переважно у хінон-діімній формі.

Отримані в процесі спектро-електрохімічних досліджень оптичні спектри плівок ПММА-ПАН та ПММА-ПоТі при різних потенціалах поляризації зображені на рис. 2.

Аналізуючи одержані спектри, можна простежити, що у композиті зберігаються смуги поглинання в діапазоні 370–430 нм, пов'язані з $\pi-\pi^*$ переходами у спряженій системі поліаміноарену, та в діапазоні 700–900 нм, що є характерним для резонансно стабілізованих катіон-радикальних частинок (поляронів). При цьому композиційні плівки виявляють помітну електрохромну активність – зміщення контура спектра при зміні поляризації (рис. 2, а, б). Отримані дані добре узгоджуються з уявленнями про

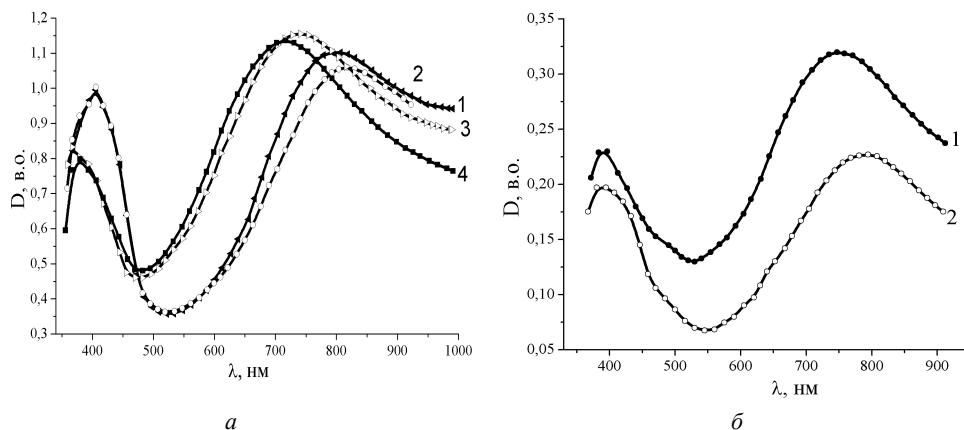


Рис. 2. Спектроелектрохімічні характеристики (а) плівок ПММА-ПАН: 1 – без поляризації; 2 – $E = +0,2$ В; 3 – $E = -0,2$ В; 4 – $E = -0,4$ В; (б) плівка ПММА-ПоТі: 1 – без поляризації; 2 – $E = -0,2$ В. Електроліт – 0,5М H_2SO_4 у водно-етанольному розчиннику (1:1)

те, що зміна забарвлення поліаміноаренів, зокрема ПАНі, ПоТі, зумовлена наявністю декількох форм полімерів, які відрізняються ступенем окиснення, як наведено на схемі для структури ПоТі.

Отже, сформовані шляхом електрохімічної полімеризації плівкові композити на основі спряжених поліаміноаренів та прозорих матриць ПММА виявляють електрооптичні властивості (зміну оптичних спектрів під дією прикладеної напруги), притаманні плівкам поліаміноаренів. Враховуючи, що час переключення кольорів в композитах ПММА-поліаміноарен становить декілька секунд, такі плівкові композити за певного технологічного доопрацювання можуть бути використані для створення розумних вікон, інформаційних табло [9], в також в сенсорних пристроях моніторингу довкілля [7].

Науково-дослідна робота виконувалась за рахунок бюджетних коштів МОН України, наданих як грант Президента України № GP-f 27/0125 (договір Ф27/61-2010).

1. *Mirmchseni A., Wallace G.G.* Preparation and characterization of processable electroactive polyaniline–polyvinyl alcohol composite // *Polymer*. 2003. Vol. 44. P. 3523–3528.
2. *Namazi H., Kabiri R., Entezami A.* Determination of extremely low percolation threshold electroactivity of the blend polyvinyl chloride/polyaniline doped with camphor-sulfonic acid by cyclic voltammetry method // *European Polymer Journal*. 2002. Vol. 38. P. 771–777.
3. *Bessiere A., Duhamel C., Badot J.-C.* et al. Study and optimization of a flexible electrochromic device based on polyaniline // *Electrochimica Acta*. 2004. Vol. 49. P. 2051–2055.
4. *Энциклопедия полимеров*. Т. 2. М., 1974. С. 504–510.
5. *Aksimentyeva O.I., Konopelnik O.I., Yurkiv V.V.* et al. Percolation phenomena and spin dynamics PANI-PMMA blends // *Molec.Cryst.&Liq.Cryst*. 2007. Vol. 468. P. 309–316.

6. *Aksimentyeva O.I., Konopelnyk O.I., Grytsiv M.Ya., Martyniuk G.V.* Charge transport in electrochromic films of polyorthotoluidine // *Functional Materials*. 2004. Vol. 11. N 2. P. 300–304.
7. *Matsuguchi M., Okamoto A., Sakai Y.* Effect of humidity on NH₃ gas sensitivity of polyaniline blend films // *Sensors and Actuators*. 2003. Vol. B 94. P. 46–52.
8. *Foot P.J.S., Simon R.* Electrochemical polymerization and electrochromic properties of polyanilines // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 1988. Vol. 22. P. 1598–1603.
9. *Carpi F., De Rossi D.* Colours from electroactive polymers: Electrochromic, electroluminescent and laser devices based on organic materials // *Optics & Laser Technology*. 2006. Vol. 38. P. 292–305.

**ELECTROCHEMICAL SYNTHESIS AND OPTICAL PROPERTIES
OF THE CONJUGATED POLYAMINOARENES
AND POLYMETHYLMETHACRYLATE COMPOSITES**

G. Martyniuk¹, O. Aksimentyeva², O. Konopelnyk², D. Poliovyi²

¹ *State Humanitarian University of Rine,
Astafova Str., 31, 33000 Rivne, Ukraine
e-mail: galmart@ukr.net*

² *Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla & Mephodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine
e-mail: aksimen@ukr.net*

Electrosynthesis the film composite of the conjugated polyaminoarenes with polymethylmethacrylate (PMMA) was carried out by electrochemical polymerisation of the monomer (*o*-toluidine, aniline) in PMMA film, previously obtained on the optical transparent electrode surface. According to electrochemical investigations, in the film composites saves the main redox maximums which are characteristic for conjugated polyaminoarenes. At the potential of electrochemical activity of polyaminoarenes the change in the intensity of the absorption bands proceeds and correspondently, a color of the composite films, causing an electrochromic activity of composites.

Key words: electrochromism, polymethylmethacrylate, polyaminoarenes, composites.

**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
КОМПОЗИТОВ СОПРЯЖЕННЫХ ПОЛИАМИНОАРЕНОВ
С ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТОМ****Г. Мартынюк¹, О. Аксиментьева², О. Конопельник², Д. Полевой²**

¹ *Ровенский государственный университет,
ул. Остафова, 31, 33000 Ровно, Украина
e-mail: galmart@ukr.net*

² *Львовський національний університет імені Івана Франка,
ул. Кирилла и Мефодия, 6, 79005, Львов, Украина
e-mail: aksimen@ukr.net*

Электросинтез пленочных композитов сопряженных полиаминоаренов с полиметилметакрилатом (ПММА) проводили методом электрохимической полимеризации соответствующего мономера (*o*-толуидин, анилин) в пленке ПММА, предварительно сформированной на поверхности оптически прозрачного электрода. Согласно электрохимическим исследованиям в пленочных композитах сохраняются главные редокс-переходы, свойственные сопряженным полиаминоаренам. При потенциалах электрохимической активности полиаминоаренов происходит изменение интенсивности полос поглощения и, соответственно, окраска композиционных пленок, что и обуславливает электрохромную активность композитов.

Ключевые слова: электрохромность, полиметилметакрилат, полиаминоарены, композиты.

Стаття надійшла до редколегії 02.11.2009

Прийнята до друку 23.12.2009