

А.Л. Степура, О.І. Аксіментьєва, П.Ю. Демченко

Особливості структури та фізико-хімічних властивостей поліортогалуїдину легованого толуенсульфокислотою

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

Досліджено особливості кристалічної структури, електропровідності і термічної стабільності поліортогалуїдину (ПоГі), отриманого методом окисної полімеризації в середовищі сульфатної та толуенсульфокислоти (ТСК). Встановлено, що для зразків ПоГі-ТСК характерна висока кристалічність. За даними фізико-хімічних досліджень, легування зразків толуенсульфокислотою спричиняє збільшення термічної стабільності, електропровідності і сенсорної чутливості ПоГі в порівнянні з сульфатно-легованими зразками. На основі температурної залежності питомого опору розраховані значення енергії активації провідності, які лежать в межах 0,2 - 0,4 еВ в залежності від типу допанта.

Ключові слова: поліортогалуїдин, толуенсульфокислота, структура, питомий опір, термічна стабільність.

Стаття поступила до редакції 23.01.2019; прийнята до друку 15.03.2019.

Вступ

Серед родини електропровідних полімерів велике зацікавлення викликають поліаміноарени (ПА), які є об'єктами багатьох досліджень завдяки їх малій вартості, високій стабільності, простоті синтезу та можливості контролю провідного і непровідного стану за допомогою кислотно-основної взаємодії [1-5]. Відомо, що електропровідність поліаміноаренів може бути змінена в широкому інтервалі (від 10^{-8} до 10^2 См/см) за рахунок так званого «протонного» легування [1]. При обробці ПА протонними кислотами або в процесі синтезу ПА в середовищі цих кислот утворюються високопровідні форми полімерів, які переважно являють собою емеральдинові солі відповідних кислот. При цьому, природа аніона легуючої кислоти суттєво впливає не тільки на провідність, але й на структуру, морфологію та термічну стабільність ПА. Тому важливим питанням є вивчення впливу природи допантів на структуру і фізико-хімічні властивості електропровідних полімерів.

Поряд з добре вивченим поліаніліном в даний час активно досліджуються його похідні - поліаміноарени, зокрема, поліортоанізидин [2], поліортогалуїдин [3, 4] та інші [5]. Особливий інтерес викликають їхні фізико-хімічні властивості, такі як оптичне поглинання, електрична провідність

та сенсорна чутливість [6]. Завдяки наявності алкільного замісника ароматичного кільця, ці електропровідні полімери мають покращену розчинність порівняно з поліаніліном, і завдяки особливостям структури спряженого полімерного ланцюга можуть виявляти нові функціональні властивості.

Полі-орто-галуїдин (ПоГі) має структуру елементарної ланки досить подібну до поліаніліну (рис. 1), однак наявність електрондонорного замісника, метильної групи, в орто-положенні до аміногрупи, зумовлює ряд цікавих фізичних, електрохімічних та електрохромних властивостей [7-10]. Так, повідомляється про використання ПоГі в діодних структурах [4], як електрохромного матеріалу органічних дисплеїв [9, 10], компонентів сенсорів для детектування газів [3, 6] та створення композиційних іонообмінних матеріалів [6].

З іншого боку, керувати функціональними властивостями поліортогалуїдину як і інших електропровідних полімерів, дає можливість вибір

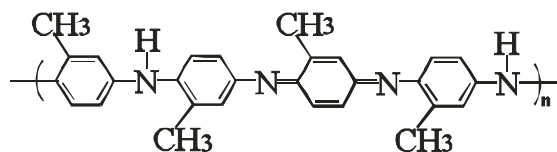


Рис. 1. Хімічна структура поліортогалуїдину.

легуючого агента - допанта. Серед відомих кислотних допантив досить перспективною, проте мало дослідженою є толуенсульфокислота (ТСК). Повідомляється про пластифікуючу дію ТСК в полімерних композитах на основі поліаніліну [11], але вплив цього допанта на структуру і властивості ПоТі повністю не встановлений.

Метою роботи стало встановлення особливостей структури і властивостей поліортотолуїдину, легованого ТСК.

I. Речовини та методи:

Для синтезу експериментальних зразків як мономер використовували о-толуїдин – $(\text{H}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_2)$ – марки „хч”; отриманий від фірми «Сфера-Сім»), перед використанням переганяли у вакуумі. Відносна молекулярна маса – $107,16 \text{ г/см}^3$; $\rho = 0,449 \text{ г/см}^3$. Окисником був амоній персульфат – $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ – марки „чда”, який додатково очищували перекристалізацією з водних розчинів. Як легуючі агенти використовували п-толуенсульфокислоту – $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$ – марки „хч” та сульфатну кислоту – H_2SO_4 – марки „ч”; $\rho^{20} = 1,835 \text{ г/см}^3$. Використовувались без додаткової очистки.

Хімічний синтез ПоТі здійснювали відомим методом окисної полімеризації 0,1 М розчину о-толуїдину під дією еквімолярної кількості окисника - амоній персульфату [1, 7]. Як реакційне середовище використовували водні 0,1 М розчини кислот: ТСК або сульфатної кислоти. Полімеризацію здійснювали за температури 293 К при перемішуванні реакційної суміші магнітною мішалкою протягом 8 годин, після чого залишали на 24 години для завершення процесу. Отриманий осад відфільтровували і промивали на фільтрі дистильованою водою до отримання прозорого фільтрату, та ацетоном для видалення низькомолекулярних залишків. Продукт сушили до постійної маси в умовах динамічного вакууму при температурі 60°C. В результаті отримували леговану в процесі синтезу форму ПоТі-ТСК або ПоТі- H_2SO_4 у

вигляді емеральдинової солі, про що свідчив яскраво-зелений колір зразків. Для отримання нелегованої форми полімеру, отримані порошки промивали 5 % розчином аміаку до нейтральної реакції і сушили у вакуумі. Отримували непровідну форму ПоТі у вигляді емеральдинової основи.

Молекулярна структура отриманих зразків була підтверджена методом ІЧ-спектроскопії з використанням спектрофотометра Specord-M80 в діапазоні хвильових чисел $400 - 4000 \text{ см}^{-1}$. Зразки для спектроскопії отримували у вигляді таблеток, спресованих з КВг після перетирання в агатовій ступці.

Фазовий склад зразків та кристалічна структура ПоТі досліджувались методом рентгеноструктурного аналізу за допомогою рентгенівської дифрактометрії полікристалу з використанням дифрактометра STOE STADI P: $\text{Cu K}\alpha_1$ - випромінювання, $2\theta/w$ -сканування, інтервал кутів 2θ $4,000 \leq 2\theta \leq 109,585^\circ 2\theta$ з кроком $0,015^\circ 2\theta$, час сканування в кроці 300 с. Вимірювання проведені у міжфакультетській науково-навчальній лабораторії рентгеноструктурного аналізу ЛНУ ім. І. Франка.

Дослідження термічної поведінки зразків проводили на дериватографі „Q-1500D” системи Paulik-Paulik-Erdey. Вимірювання здійснювали в атмосфері повітря при використанні корундових тиглів. Дослідження проводили в діапазоні температур 273 – 1073 К, при швидкості нагріву 10 К/хв, як еталон використовували Al_2O_3 . За ТГ кривою, визначали відносну втрату маси зразка при фіксованій температурі. Відносна середньоквадратична похибка вимірювань не перевищувала 5 %.

Електричний опір фіксували за допомогою автоматичного імпульсного омметра-вольтметра В7-35, з діапазоном вимірювання $10-10^9 \text{ Ом}$. Питомий опір розраховували, виходячи з формули: $R = (\rho \times l) / S$, де S – площа поперечного перерізу циліндричного зразка, l – висота, R – виміряне значення опору, ρ – питомий опір. Питому об'ємну провідність (σ) визначали як величину, обернену до питомого опору. Відносна похибка визначення σ для

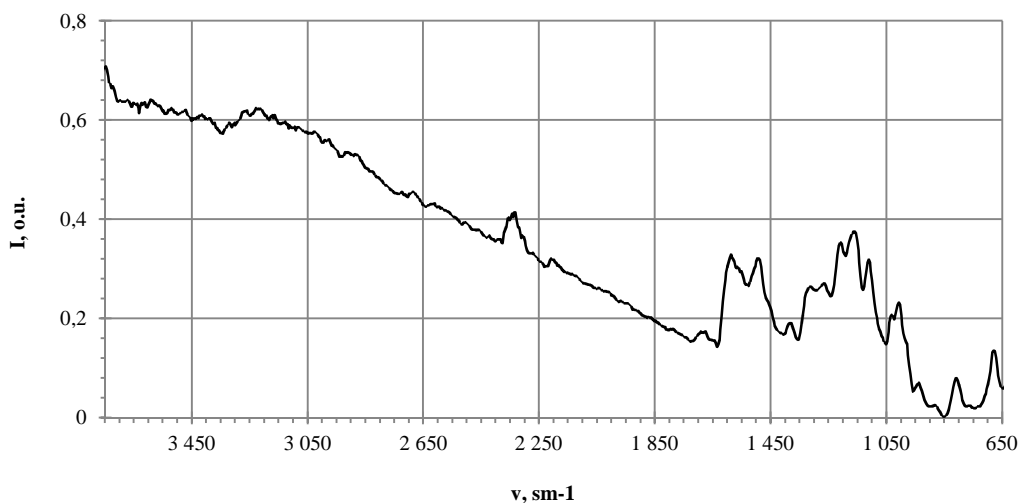


Рис. 2. ІЧ-спектр зразка ПоТі, легованого ТСК.

серії паралельних вимірювань не перевищувала 5 %.

II. Результати та обговорення:

Для дослідження молекулярної та кристалічної структури поліортотолуїдину, легованого сульфатною та толуенсульфою кислотою, а також нелегованої форми, використано комплекс фізико-хімічних методів: ІЧ-спектроскопію, рентгенівську дифракцію, термогравіметричний аналіз.

На рисунку 2 наведено ІЧ спектр ПоТі легованого ТСК. Як можна бачити з рисунку, спектр характеризується наявністю смуг поглинання, характерних для більшості поліаміноаренів [3, 12].

Зокрема, ІЧ-спектр легованого полімеру (ПоТі-ТСК) характеризується наявністю смуги при 3300 см^{-1} , пов'язаної з водневим зв'язком (N-H) та смуги при 2910 см^{-1} , віднесеної до коливань (-CH₃) аліфатичного зв'язку. Дві смуги, що з'являються при 1590 см^{-1} та 1480 см^{-1} , можуть належати до коливань зв'язків хіноїдного та бензоїдного кільця, відповідно. Смуги при 1375 см^{-1} обумовлені деформаційними коливаннями метильної групи. Смуги 1320 см^{-1} , 1210 см^{-1} можуть бути віднесені до коливальної моди C-N. Враховуючи те, що поглинання при 1150 см^{-1} , 1110 см^{-1} , і 1105 см^{-1} є характерним для C-H, три смуги, що з'являються при 810 см^{-1} , 880 см^{-1} і 940 см^{-1} , були віднесені до позаплощинних (C-H) коливань хіноїдних кілець. Наявність смуг при 1590 см^{-1} і 1480 см^{-1} показує, що полімер складається з аміно-імінних ланок. У спектрі спостерігається знижена інтенсивність водневого зв'язку (-NH-група) при 3300 см^{-1} , внаслідок утворення сольової форми (-N⁺H₂CH₃C₆H₄SO₃).

Відомо, що спряжені поліаміноарени характеризуються аморфно-кристалічною структурою і являють собою аморфну матрицю з вкрапленими «доменами» кристалічної фази. Вміст

цієї фази або рівень кристалічності ПА суттєво залежить від типу допанта та рівня легування полімеру [2].

Структурні дослідження нелегованого ПоТі та легованого сульфатною кислотою показали наявність аморфного гало і декількох дифузійних піків, які вказують на існування кристалічних включень, ступінь кристалічності яких є невисокою [2]. Знайдено, що для зразків ПоТі, які знаходяться у нелегованому стані, переважає ближній порядок в організації будови речовини і відповідна аморфна структура. При легуванні сульфатною кислотою спостерігається підвищення дифузійних максимумів при $2\theta = 5.932^\circ$, що відповідає міжплощинній відстані $d = 14,887\text{ \AA}$. Це свідчить про утворення певної частки кристалічної фази із невисоким ступенем кристалічності, але домінуючою є аморфна складова.

При легуванні ПоТі органічною кислотою ТСК відбуваються кардинальні зміни в організації структурних елементів полімеру. Згідно з отриманими дифрактограмами (рисунок 3), для зразка ПоТі-ТСК домінантним є дальній порядок у розташуванні структурних елементів і, відповідно, високий ступінь кристалічності, тоді як вміст аморфної складової є малим, що добре узгоджується з результатами отриманими в роботі [3].

Аналітичне індексування отриманої дифрактограми показало, що поліортотолуїдин легований толуенсульфою кислотою, кристалізується у моноклінній сингонії із параметрами елементарної комірки $a = 12,717(7)$, $b = 6,938(4)$, $c = 8,069(5)\text{ \AA}$, $\beta = 106,71(1)^\circ$, об'ємом елементарної комірки $V = 681,81\text{ \AA}^3$, а можливі просторові групи – $P2_1$, $P2_1/m$.

Слід зазначити, що кристалічна структура моногідрату п-толуенсульфокислоти, визначена в роботі [12], теж характеризується моноклінною сингонією, просторова група $P2_1/c$ та параметрами

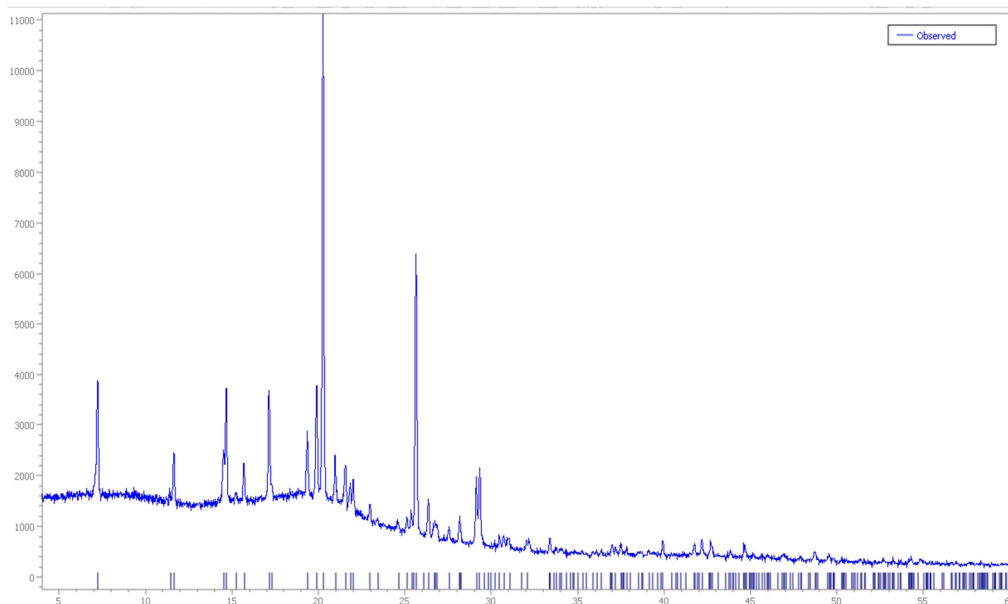


Рис. 3. Рентгенівська дифрактограма зразка ПоТі, легованого ТСК.

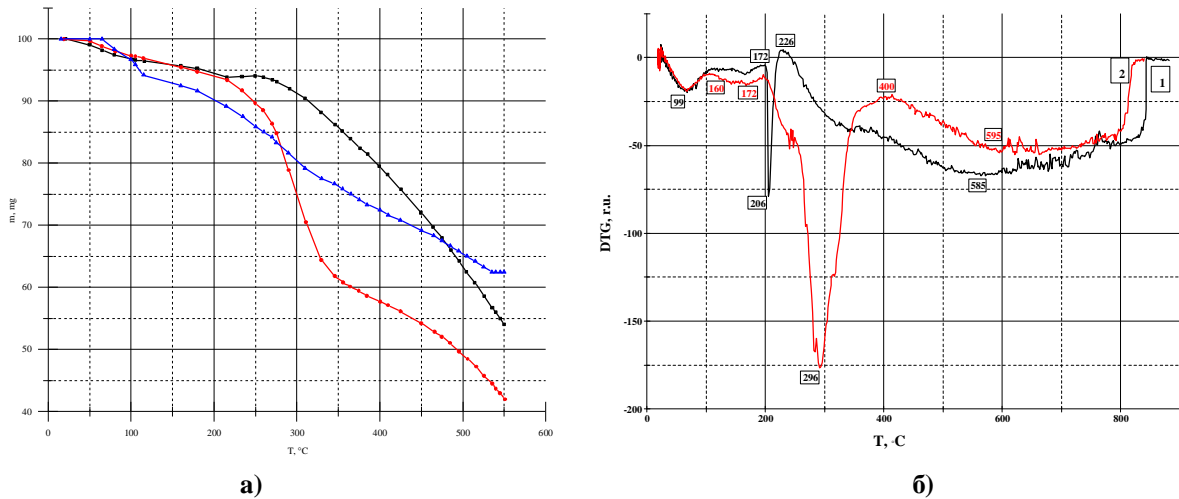


Рис. 4. (а) Термогравіметричні криві зразків нелегованого PoTi (2), PoTi легованого TСК (1) та PoTi легованого H₂SO₄ (3); (б) Диференціальні термогравіметричні криві (DTG) розкладу нелегованого PoTi (1) та PoTi легованого TСК (2).

Таблиця 1

Значення втрати маси зразків PoTi в залежності від температури

PoTi (нелегований)			PoTi-TСК			PoTi-SO ₄		
T, °C	Δm, мг	m, мг	T, °C	Δm, мг	m, мг	T, °C	Δm, мг	m, мг
80	2,58	97,42	81	1,98	98,02	80	1,66	98,33
101	3,29	96,71	100	2,73	97,57	100	3,33	96,66
150,6	4,13	95,87	150,6	4,26	95,74	160	7,5	92,5
200	4,98	95,02	200	5,98	94,02	215	10,83	89,16
250	5,93	94,07	250	10,31	89,69	250	14,16	85,83
300	8,65	91,35	301	26,09	73,91	300	19,58	80,41
350	14,17	85,83	351	38,73	61,27	350	23,75	76,25
400	20,51	79,49	401	42,32	57,68	400	27,5	72,5
450	27,97	72,03	450	45,77	54,23	450	30,83	69,16
500	36,57	63,43	501	50,95	49,05	500	35,83	64,16

елементарної комірки $a = 5,881$, $b = 7,431$, $c = 20,085 \text{ \AA}$, $\beta = 97,95^\circ$, та об'ємом елементарної комірки $V = 868,49 \text{ \AA}^3$.

Ймовірно, що в процесі легування PoTi толуенсульфокислотою, аміногрупи в ортоположенні виступають катіонами комплексної полімерної солі PoTi-TСК, де аніонами є кислотні залишки п-толуенсульфокислоти, як встановлено ІЧ-спектроскопією. Просторова і геометрична подібність фрагментів PoTi і TСК зумовлюють утворення упорядкованої і більш компактною структури легованого полімеру. При цьому, фрагменти полімерного ланцюга можуть входити в різні елементарні комірки, що доведено для інших електропровідних полімерів [1].

Формування упорядкованої кристалічної структури PoTi-TСК зумовлює особливості фізико-хімічних властивостей цього матеріалу, таких як термічна стійкість, питома електропровідність тощо.

Термогравіметричні криві вказують на те, що

досліджувані полімери як у легованій, так і нелегованій формі є достатньо стабільними. Невелика втрата маси, пов'язана з видаленням вологи (2 – 2,5 %), спостерігається в околі температур 80 – 100 °C (рисунк 4, а). З підвищенням температури до 150 °C видаляється адсорбційна (зв'язана) волога. Цим процесам відповідають невеликі екстремуми на DTG кривих (рис. 4, б).

Суттєва втрата маси в залежності від складу зразків починається при досягненні температури 200 °C і більше (таблиця 1). При цьому термічна поведінка легованих і нелегованого зразків суттєво відрізняється. В нелегованому стані втрата маси становить біля 5 %, тоді як для легованих зразків – 6 % (PoTi-TСК) та 11% (PoTi-SO₄), ймовірно пов'язаних із початком видалення допанта.

Із зростанням температури на ділянці від 250 до 350 °C для зразка PoTi-TСК спостерігається різкий перегин TG кривої, якому відповідає інтенсивний екстремум на DTG кривій з максимумом при

Параметри провідності кислотнолегованих зразків PoTi

Назва зразку	ρ^{293} , Ом·м	σ^{293} , См/м	ρ_0 , Ом·м	E_a , eB	$\rho^{293}_{NH_3}/\rho^{293}$
PoTi-TCK	19,2	$5.2 \cdot 10^{-2}$	$1,8 \cdot 10^{-2}$	$0,206 \pm 0,005$	–
PoTi-SO ₄	4398,4	$2.27 \cdot 10^{-4}$	$6,6 \cdot 10^{-4}$	$0,376 \pm 0,005$	–
PoTi-TCK+NH ₃	9020,6	$1,1 \cdot 10^{-4}$	$1,16 \cdot 10^{-5}$	$0,708 \pm 0,005$	470
PoTi-SO ₄ +NH ₃	$1 \cdot 10^6$	$1 \cdot 10^{-6}$	–	$0,564 \pm 0,005$	230

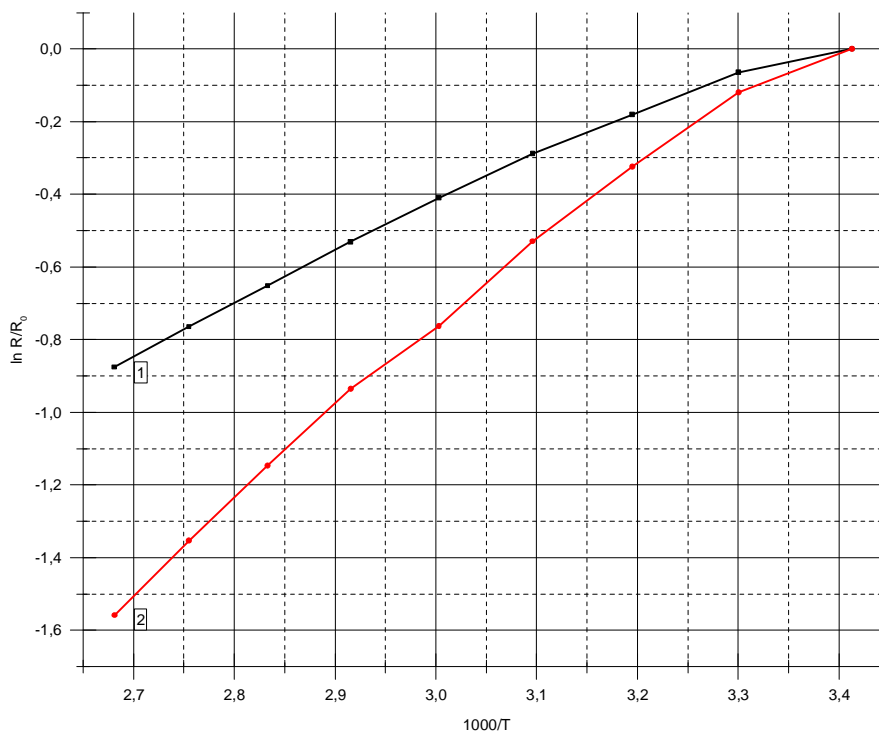


Рис. 5. Логарифмічна залежність опору від оберненої температури для зразка PoTi-TCK (1) та PoTi-SO₄ (2).

$T = 296^\circ\text{C}$ (рис. 4, б)

Аналізуючи ці дані, та враховуючи літературні джерела [13-15], можна стверджувати, що на ділянці $250 - 350^\circ\text{C}$ іде процес дедопування, пов'язаний з видаленням легуючої домішки (ТСК). У випадку сульфатно легovanого зразка вигляд ТГ кривої більш пологий, проте на ній можна виділити ряд характерних точок, які відповідають десорбції легуючої сульфатної кислоти: 195°C – початок втрати допанта та 267°C – максимальна швидкість видалення сульфатної кислоти. Для нелегованого зразка така ділянка не проявляється. Термічний розклад відбувається з постійною швидкістю аж до значення $T = 850^\circ\text{C}$.

Наявність об'ємного допанта з рухливим протоном сульфогрупи та впорядкована кристалічна структура передбачає покращення фізико-хімічних властивостей полімеру PoTi-TCK, що проявляється у вищій електропровідності та термічній стабільності порівняно з сульфатно легovanим PoTi. Як можна бачити з таблиці 2, питомий опір PoTi-TCK при кімнатній температурі майже в 200 раз нижчий порівняно з PoTi-SO₄.

При збільшенні температури відбувається зменшення опору досліджуваних зразків в інтервалі $293-373\text{ K}$ за експоненціальним законом $r = r_0 \cdot \exp(E_a/2kT)$, де E_a – енергія активації перенесення заряду, ρ_0 – приведений опір, k – стала Больцмана, T – температура.

Представлення отриманих даних в координатах рівняння Арреніуса $\ln(R/R_0) = f(1/T)$ показало, що така температурна залежність описується прямою лінією (рисунок 5, а, б) в інтервалі температур $303-368\text{ K}$, що дає змогу визначити енергію активації провідності досліджуваних полімерів [16].

Як можна бачити з представлених даних, енергія активації перенесення заряду для PoTi, легovanого ТСК, становить $0,206\text{ eV}$, тоді як для сульфатнолегованого зразка це значення $0,376\text{ eV}$. Порівнюючи параметри провідності можна дійти висновку, що легування PoTi толуенсульфокислотою забезпечує досить високі значення провідності, порівняно з PoTi, легovanого іншими кислотами, що зумовлено, ймовірно, утворенням упорядкованої структури під впливом ТСК.

Виявлено, що під дією газу (аміаку) відбувається

суттєва зміна питомого опору, величини E_a та сталої ρ_0 досліджених зразків. При дії випарів аміаку значення питомого опору зростає від 19,2 до 9020,6 Ом·м, тобто у 470 разів, що свідчить про високу чутливість ПоТі-ТСК до дії аміаку. Для сульфатнолегованого ПоТі зростання опору відбувається майже вдвічі менше, тобто чутливість, визначена як відношення опорів після і до дії газу, становить 230 раз. В той же час енергія активації провідності для ПоТі-ТСК зростає майже у 3,5 рази у випадку дії аміаку, тоді як для ПоТі-SO₄ це значення є вищим у 1,5 рази (таблиця 2).

зміну кристалічної структури полімеру, внаслідок утворення сольової форми ($-N^+H_2CH_2C_6H_4SO_3$), що зумовлює підвищення термічної стабільності та покращення параметрів провідності цього матеріалу, порівняно із сульфатнолегованим зразком ПоТі [17]. Все це передбачає перспективність застосування ПоТі-ТСК у пристроях органічної електроніки, зокрема в резистивних газових сенсорах аміаку або інших газів в широкому діапазоні температур.

Степура А.Л. - магістр хімії, інженер-дослідник кафедри фізичної та колоїдної хімії
Аксіментьєва О.І. - професор, доктор хімічних наук, головний науковий співробітник кафедри фізичної та колоїдної хімії
Демченко П.Ю. - кандидат хімічних наук, старший дослідник, старший науковий співробітник кафедри неорганічної хімії.

Висновки

На основі проведених досліджень структури та властивостей ПоТі, встановлено, що використання толуенсульфокислоти як допанта, спричиняє суттєву

- [1] A. MacDiarmid, Curr. Appl. Phys. 1, 269 (2001).
- [2] O.V. Reshetnyak, G.E. Zaikov(Eds.) Computational and Experimental Analysis of Functional Materials (O.I. Aksimentyeva, O.I. Konopelnyk, D.O. Poliovyi. Chapter 3. Electrooptic phenomena in conjugated polymeric systems based on polyaniline and its derivatives), (Toronto, Apple Academic Press, 2017).
- [3] A.A. Khan, S. Shaheen, Analytical Methods 7, (2015).
- [4] A. Elmansouri, A. Outzourhit, A. Oueriagli, et al., Active and Passive Electronic Components, (2007).
- [5] A.J. Heeger, Synth. Metals 123, (2002).
- [6] A. Stepura, Yu. Horbenko, O. Aksimentyeva et al., Visnyk of the Lviv University, Series Chemistry, 58, (2017).
- [7] M. Wan, Y. Jiping, Synthetic Metals 73, 201 (1995).
- [8] K.M. Molapo, P.M. Ndagili, R.F. Ajayi et al., Int. J. Electrochem. Sci., 7, 11859 (2012).
- [9] O.I. Aksimentyeva, O.I. Konopelnyk, M.Ya. Grytsiv et al., Functional Materials 11(2), 300 (2004).
- [10] J. Wang, X.W. Sun, Z. Jiao, Materials 3, 5029 (2010).
- [11] Е.А. Лисенков, С.В. Лобков, Ю.П. Гомза та ін., Полімерний журнал 33(4), 322 (2011).
- [12] S.K. Arora, M. Sundaralingam Acta Cryst. 27, 1293 (1971).
- [13] L. Abella, S.J. Pomfreta, P.N. Adamsa et al., Synth. Met., 84(1-3), 127 (1997).
- [14] V.G. Kulkarni, L.D. Kampbell, W.R. Mathew, Synth. Met. 30, 321(1989).
- [15] H.F. Hussein, K.M. Ziadan and K.I. Ajeel, Basrah Journal of Science (A), 29(1), 92 (2011).
- [16] S.M. Ahmed and M.I. Abd-Elrhaman, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry 91(1), 195 (2008).
- [17] O. Melad and M. Jarur, Chemistry & Chemical Technology 10 (1), (2016).

A.L. Stepura, O.I. Aksimentyeva, P.Yu. Demchenko

Features of the Structure and Physical-Chemical Properties of Poly-Ortho-Toluidine Doped with Toluenesulfonic Acid

Ivan Franko national university of Lviv, Kyryla I Mefodiia Str., 6, 79005, Lviv, Ukraine,
 e-mail: aksimen@ukr.net, anastagio@gmail.com

Features of crystal structure, electrical conductivity and thermal stability of poly-ortho-toluidine (PoTi) samples, obtained with method of oxidative polymerization in the medium of sulfuric and toluenesulfonic acids (TSA) were investigated. It was found that PoTi-TSA samples are characterized with high crystallinity. According to the physico-chemical analysis, doping samples with TSA causes increase of PoTi thermal stability, electrical conductivity and sensor sensitivity on the contrary to samples doped with sulfuric acid. Based on temperature dependence of specific resistance, the values of the conductivity activation energy were calculated, which are within the limits of 0.2-0.4 eV depending on the type of dopant.

Key words: poly-ortho-toluidine, toluenesulfonic acid, structure, specific resistance, thermal stability.