

УДК 541.564

## ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ДИСПЕРСІЙ ПОЛІОРТОТОЛУЇДИНУ У РОЗЧИНАХ ПОЛІЕТИЛЕНГЛІКОЛЮ

**О. Бурка, С. Приходська, О. Аксіментьєва, М. Солтис**

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

Вивчено вплив концентрації поліетиленгліколю (ПЕГ–400) на динамічну в'язкість його водних розчинів та агрегативно-седиментаційну стійкість дисперсій поліортотолуїдину (ПоТІ), легованого сульфатною та толуенсульфою кислотою. Згідно з проведеними дослідженнями знайдено, що з ростом концентрації поліетиленгліколю від 20 до 100 % динамічна в'язкість  $\eta$  зростає від 2,06 до 105,45 мПа·с. Водночас збільшення концентрації ПЕГ–400 у розчині зумовлює поліпшення властивостей дисперсій ПоТІ, зокрема їх седиментаційної стійкості внаслідок адсорбції макромолекул ПЕГ-400 на поверхні частинок ПоТІ.

*Ключові слова:* поліетиленгліколь, поліортотолуїдин, композитні матеріали, електропровідний полімерний наповнювач, динамічна в'язкість.

Важливим науковим завданням сучасної хімічної науки є пошук шляхів синтезу нових функціональних матеріалів і наноматеріалів, які володіли б багатьма корисними властивостями – електропровідністю, чутливістю до дії зовнішніх чинників (температури, опромінення, адсорбції хімічних речовин та ін.), що може бути використане для створення сенсорних пристроїв [1–3]. Перспективним компонентом для формування полімер-полімерних композитів з функціональними властивостями є поліетиленгліколь (ПЕГ), який володіє високою біосумісністю, є нетоксичним і біодеградабельним [4]. Для надання ПЕГ багатьох корисних властивостей – електропровідності, оптичної активності, сенсорної чутливості – доцільно використовувати електропровідні полімери, зокрема поліаміноарени, яскравим представником яких є поліортотолуїдин [5]. Поліаміноарени є провідними внаслідок легування (допування) протонними кислотами [6, 7], причому природа аніона кислоти чинить суттєвий вплив на кристалічну структуру, провідність і сумісність електропровідних наповнювачів з полімерною матрицею.

Формування полімер-полімерних композитів проводять методами механічного змішування компонентів, термічного пресування, полімеризацією електропровідного поліаміноарену в розчині полімерної матриці, утворенням полімерних “блендів” у спільному розчиннику, диспергуванням електропровідного полімерного наповнювача в розчині (гелі) непровідної полімерної матриці [8–10]. Здебільшого важливою є інформація як про властивості полімерної матриці, так і про її вплив на стійкість дисперсії електропровідного полімеру.

Мета нашої праці – вивчити вплив полімерної матриці на фізико-хімічні властивості водних дисперсій електропровідного полімерного наповнювача на основі поліортотолуїдину.

Як полімерну матрицю використано поліетиленгліколь марки ПЕГ-400 з молекулярною масою 400 г/моль. Як електропровідний полімерний наповнювач використано зразки поліортотолуїдину (ПоПІ), легованого сульфатною або толуенсульфокислотою (ТСК). Зразки отримували методом окиснювальної полімеризації 0,1 М розчинів *o*-толуїдину під дією еквімолярних концентрацій персульфату амонію в середовищі 0,5 М сульфатної кислоти або 1 М ТСК протягом 24 год. за  $T = 293$  К. Отриманий осад відфільтровували, промивали на фільтрі дистильованою водою і висушували в вакуумі за температури 353 К до постійної маси, після чого перетирали у фарфоровій ступі до отримання вискокодисперсного порошку. Питомий електроопір зразків, визначений згідно з [11], становив  $\rho = 418 \pm 5$  Ом·м для сульфатно-легованого зразка (ПоПІ-SO<sub>4</sub>) та  $\rho = 13 \pm 2$  Ом·м для ПоПІ, легованого толуенсульфокислотою (ПоПІ-ТСК) при  $T = 293$  К. Питома густина, визначена пікнометричним методом згідно з [12], становила 1,16 та 1,12 г/см<sup>3</sup>, відповідно.

Агрегативно-седиментаційну стійкість дисперсій електропровідного полімерного наповнювача в полімерній матриці ПЕГ-400 вивчали методом седиментаційного аналізу із застосуванням фотоелектроколориметра КФК-3.

Суспензії ПоПІ – ПЕГ-400 – готували шляхом механічного перемішування порошку ПоПІ у відповідному водному розчині ПЕГ-400 протягом 2 год. Агрегативно-седиментаційну стійкість суспензій оцінювали за кінетикою їхнього осідання у гравітаційному полі. Швидкість седиментації визначали за зміною оптичної густини системи, яку вимірювали за довжини хвилі 540 нм за температури  $298 \pm 1$  К. Похибка експериментальних вимірів оптичної густини не перевищувала 1 %.

Оскільки в процесах формування полімерних композитів одним із важливих параметрів є в'язкість полімерної складової, доцільним було дослідження динамічної в'язкості розчинів поліетиленгліколю.

Дослідження динамічної в'язкості розчинів ПЕГ-400 в інтервалі концентрацій 20–100 % мас. проводили з використанням ротаційного віскозиметра Rheotest 2.1. Під час вимірювань використовували два циліндри (рухомий внутрішній та нерухомий зовнішній). За шкалою індикаторного приладу визначали напруги зсуву  $\tau_r$  (Па) в умовах заданої швидкості деформації  $D_r$  (с<sup>-1</sup>). Значення абсолютної (динамічної) в'язкості  $\eta$  розраховували за формулами

$$\tau_r = \alpha \cdot Z \quad (1)$$

$$\eta = \frac{\tau_r}{D_r}, \quad (2)$$

де  $Z = 3,21$  – стала вимірювального пристрою реотеста;  $\alpha$  – значення за шкалою індикаторного приладу.

Об'єм досліджуваної системи становив 11 мл. Виміри проводили за сталої температури  $298 \pm 0,2$  К. Значення  $\alpha$  фіксували за допомогою цифрового вольтметра. Похибка вимірювання становила  $\pm 0,5$  %. Під час дослідження в'язкості розчинів ПЕГ-400 з'ясовано, що залежність швидкості деформації водних розчинів ПЕГ-400 від прикладеної напруги в широкій області концентрацій є лінійною (рис. 1). Такий тип залежності є свідченням того, що досліджувані розчини ПЕГ-400 є ньютонівськими рідинами [13], що властиве для розчинів полімерів невеликої молекулярної маси. Залежність динамічної в'язкості водних розчинів ПЕГ-400 від швидкості деформації показано на рис. 2, а.

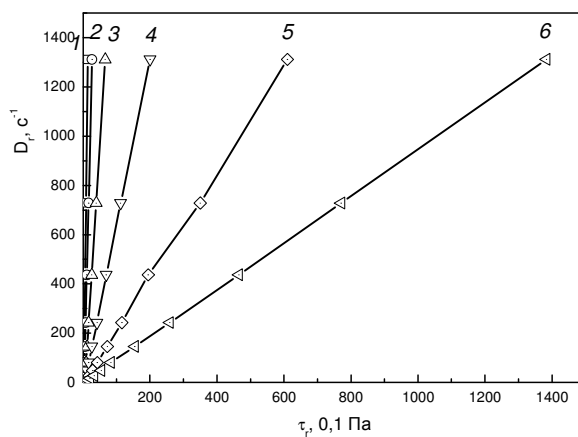


Рис. 1. Залежність швидкості деформації водних розчинів ПЕГ-400 від прикладеної напруги зсуву за різних концентрацій ПЕГ-400, %:  
 1 – 0; 2 – 20; 3 – 40; 4 – 60; 5 – 80; 6 – 100

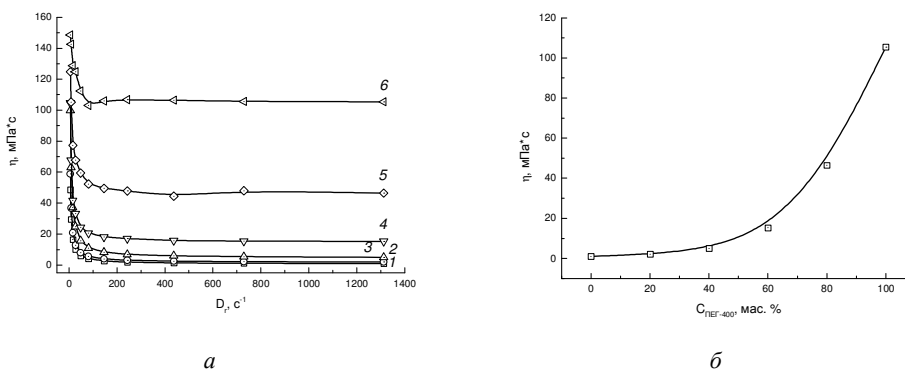


Рис. 2. Залежність динамічної в'язкості водних розчинів ПЕГ-400 від швидкості деформації (а) при  $C_{\text{ПЕГ-400}}$ , %: 1 – 0; 2 – 20; 3 – 40; 4 – 60; 5 – 80; 6 – 100; вплив концентрації ПЕГ-400 на динамічну в'язкість його водних розчинів при швидкості деформації  $1312 \text{ c}^{-1}$  (б)

З рис. 2, а бачимо, що за малих швидкостей деформації в околі деякої критичної точки ( $D_r \approx 81 \text{ c}^{-1}$ ) відбувається руйнування структури і досягнення рівноважного стану, що дає можливість оцінити в'язкість системи. За швидкостей деформації  $D_r = 300\text{--}1312 \text{ c}^{-1}$  структуру повністю зруйновано (рис. 2, а). На основі отриманих даних розраховано значення динамічної в'язкості ( $\eta$ ) розчинів за швидкості деформації  $1312 \text{ c}^{-1}$ . Концентраційну залежність в'язкості водних розчинів ПЕГ-400 наведено на рис. 2, б.

Знайдені числові параметри в'язкості ПЕГ-400 свідчать про те, що з ростом концентрації полімеру від 20 до 100 % значення  $\eta$  зростають від 2,06 до 105,45 мПа·с. Різкий ріст в'язкості простежується за концентрацій ПЕГ-400 понад 40 %, тоді як за концентрацій 5–25 % значення  $\eta$  змінюються мало.

В процесі осідання водних дисперсій ПоТІ за наявності ПЕГ-400 відбувається зменшення оптичної густини, де залежність цього параметра в часі відповідає седиментаційній кривій. На основі отриманих кривих седиментації розраховано диференціальну функцію розподілу за розмірами частинок для різних систем, що дало змогу оцінити розмір дисперсних частинок електропровідного полімерного наповнювача в полімерній матриці ПЕГ-400.

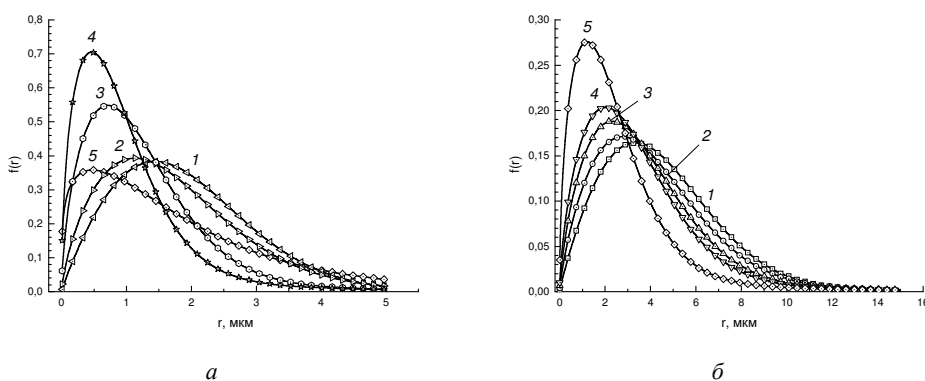


Рис. 3. Диференціальні функції розподілу для систем ПоТІ–ТСК–ПЕГ-400 (а) і ПоТІ–H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>–ПЕГ-400 (б) за концентрацій ПЕГ-400, %: 1 – 0; 2 – 1; 3 – 5; 4 – 5; 5 – 10

Як бачимо з рис. 3, а і б, за збільшення вмісту ПЕГ-400 простежується зміщення піка диференціального розподілу у бік менших радіусів, що свідчить про поліпшення стійкості дисперсії ПоТІ–ПЕГ-400 та зменшення розміру частинок полімерного наповнювача [13].

З'ясовано, що добавки ПЕГ-400 суттєво впливають на середньо-масовий радіус частинок ПоТІ і питому площу їхньої поверхні (рис. 4, а, б).

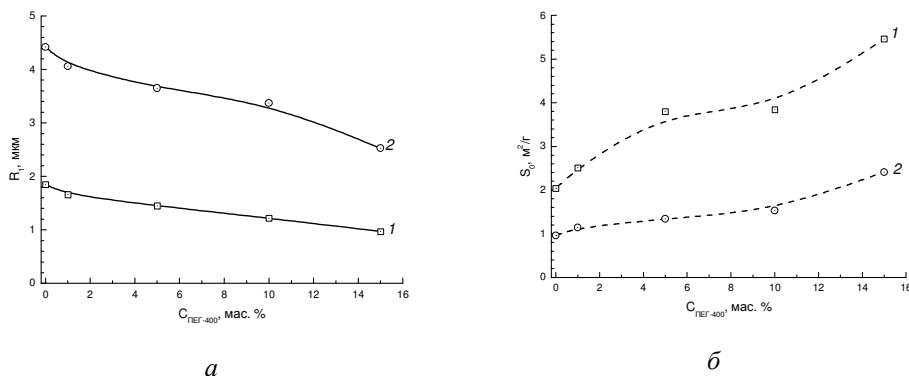


Рис. 4. Вплив концентрації ПЕГ-400 на розмір частинок (а) і питому площу поверхні (б) частинок дисперсії: 1 – ПоТІ–ТСК; 2 – ПоТІ–H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

З рис. 4, *a* і *б* бачимо, що за збільшення вмісту ПЕГ-400 від 1 до 15 % мас. середній радіус частинок ПоПІ-ТСК зменшується від 1,85 до 0,97 мкм, а частинок ПоПІ-Н<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – від 4,42 до 2,53 мкм. Седиментаційна стійкість дисперсії значно зростає в обох випадках. Отримані результати свідчать про стабілізуючий вплив макромолекул ПЕГ-400 внаслідок їх адсорбції на поверхні частинок ПоПІ.

Отже, внаслідок проведених досліджень ми визначили вплив концентрації ПЕГ-400 на в'язкість його розчинів і на розмір частинок електропровідного полімерного наповнювача – поліортотолуїдину. Показано, що збільшення концентрації ПЕГ-400 в розчині приводить до поліпшення властивостей дисперсії ПоПІ, зокрема їхньої стабільності. Отримані результати стануть основою для розроблення нової технології отримання композиційних матеріалів на основі ПЕГ та електропровідних полімерів.

1. *Lange U., Roznyatovskaya N. V., Mirsky V. M.* Conducting polymers in chemical sensors and arrays // *Analytica Chimica Acta*. 2008. Vol. 614. P. 1–26.
2. *Bai H., Shi G.* Gas sensors based on conducting polymers // *Sensors*. 2007. Vol. 7. P. 267–307.
3. *Tavoli F., Alizadeh N.* Optical ammonia gas sensor based on nanostructure dye-doped polypyrrole // *Sensors and Actuators B*. 2013. Vol. 176. P. 761–767.
4. *Sexton K. W., Pollins A. C., Cardwell N. L.* et al. Polyethylene glycol rapidly restores axonal integrity and improves the rate of motor behavior recovery after sciatic nerve crush injury // *Journal of Surgical Research*. 2012. Vol. 177. N 2. P. 392–400.
5. *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.
6. *Stejskal J., Bogomolova O., Blinova N.* et al. Mixed electron and proton conductivity of polyaniline films in aqueous solutions of acids: beyond the 1 000 S·cm<sup>-1</sup> limit // *Polym. Int.* 2009. Vol. 58. P. 872–879.
7. *Kohlman R. S., Joo J., Epstein A. J.* Conducting Polymers: Electrical Conductivity. *Physical Properties of Polymers Handbook*; Mark J. E. (ed.). Amer. Inst. Phys, Woodbury. New York. 1996. P. 453–478.
8. *Smirnov M. A., Bobrova N. V., Dmitriev I. Yu.* et al. Electroactive Hydrogels Based On Poly(Acrylic Acid) And Polypyrrole // *Polym. Sci. Ser. A*. 2011. Vol. 53. N 1. P. 67–74.
9. *Hao X., Gai G., Yang Y.* et al. Development of the Conductive Polymer Matrix Composite with Low Concentration of the Conductive Filler // *Mater. Chem. Phys.* 2008. Vol. 109. P. 15–19.
10. *Aksimentyeva O. I., Konopelnyk O. I., Martyniuk G. V.* et al. Percolation Phenomena and Spin Dynamics in PANI-PMMA Blends // *Molec. Cryst. Liq. Cryst.* 2007. Vol. 468. P. 309–316.
11. *Аксіментьєва О. І.* Електрохімічні методи синтезу та провідність спряжених полімерів. Львів: Світ, 1998.
12. *Горловский И. А., Бочарова А. М., Суворова В. Д.* Лабораторный практикум по химии и технологии пигментов. Ленинград: Химия, 1978.

13. Фридрихсберг Д. А. Курс коллоидной химии. Ленинград: Химия, 1984.
14. Яремко З. М., Солтыс М. М., Федущинская Л. Б., Гаврыливі В. Д. К расчету дисперсионного состава суспензий по данным седиментационного анализа // Укр. хим. журн. 1982. Т. 43. № 6. С. 589–592.

## PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES OF THE DISPERSIONS OF CONDUCTING POLYMERS IN THE POLYETHYLENE GLYCOL SOLUTIONS

O. Burka, S. Prykhodska, O. Aksimentyeva, M. Soltys

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

An important task of modern chemistry is find the ways of synthesis of new functional materials and nanomaterials, which have many useful properties – electrical conductivity, sensitivity to external factors (temperature, radiation, chemical adsorption, etc.), that can be used to create sensor devices. The aim of our work was to study the effect of polyethylene glycol (PEG-400) as a polymer matrix on the physical and chemical properties of water dispersion of poly-ortho-toluidine (PoTI) doped with sulfuric and toluenesulphonic acid (TSA).

In the process of formation of polymer composites an important parameter is the viscosity of the polymer component. We explored the basic parameters of the viscosity of PEG-400 and its solutions in the concentration range of 20–100 % using rotational viscometer Rheotest 2.1. Absolute numerical parameters PEG-400 of viscosity ( $\eta$ ) showed that with the increase of polymer concentration from 20 to 100 % value of  $\eta$  increases from 2.06 to 105.45 mPa·s. It has been shown that aqueous solutions of PEG-400 are Newtonian fluids.

With the help of the sedimentation analysis method the size of the particles of conductive polymer filler in a polymer matrix PEG 400 of different concentrations were studied. Integral and differential distribution function curves in size were obtained experimentally. We found that the concentration of PEG-400 has significant influence on the sedimentation stability of PoTI also as the average particle size and specific surface area. It found that with the increase of the concentration of PEG-400 from 1 to 15 % the average radius of the particles of PoTI–TSA decreases from 1.85 to 0.97  $\mu\text{m}$ , and for particles of PoTI–H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> decreases from 4.42 to 2.53  $\mu\text{m}$ . Sedimentation stability of dispersion increases in both cases.

The results may indicate a stabilizing action of macromolecules PEG-400 due to their adsorption on the surface of PoTI. It has been shown that increase in the concentration of PEG-400 in solution leads to some improved of dispersion properties of PoTI including sedimentation stability. The obtained results will be useful for the development of a new technology for obtaining the composite materials based on PEG and conducting polymers.

*Key words:* polyethylene glycol, poly-ortho-toluidine, composite materials, conductive polymer filler, dynamic viscosity.

Стаття надійшла до редколегії 31.10.2016

Прийнята до друку 04.01.2017