

УДК 544.6
DOI 10.26456/vtchem2020.2.3

ВЛИЯНИЕ ДОПИРУЮЩИХ АНИОНОВ И pH СРЕДЫ НА ЭЛЕКТРОМЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЁНОК ПОЛИ-*o*-ТОЛУИДИНА И ПОЛИ- α -НАФТИЛАМИНА

А.А. Крылов, В.Г. Алексеев

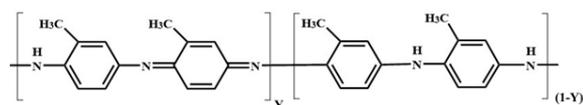
ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет», г. Тверь

Установлено, что плёнки полупроводниковых полимеров поли-*o*-толуидина и поли- α -нафтиламина, синтезированные на платиновых подложках, способны обратимо изменять свои геометрические размеры в процессе электрохимического окисления-восстановления (электромеханический эффект). Показано, что в растворах органических кислот электромеханический эффект проявляется более сильно, чем в среде неорганических. Увеличение pH раствора от 1 до 3 приводит к ослаблению электромеханического эффекта и полному его исчезновению при pH более 4.

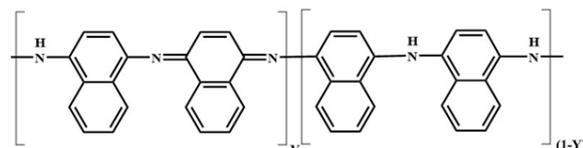
Ключевые слова: поли- α -нафтиламин, поли-*o*-толуидин, полупроводниковые полимеры, электромеханический актуатор, допирование электропроводных полимеров

Ранее было показано, что для плёнок полианилина (ПАНИ) наблюдается электромеханический эффект, состоящий в изменении их геометрических размеров в процессе электрохимического окисления-восстановления. На электромеханические свойства плёнок ПАНИ влияют pH и допирующие анионы [1-4]. Известен ряд полупроводниковых полимеров – структурных аналогов ПАНИ: поли-*o*-толуидин [5], поли- α -нафтиламин [6], поли-*o*-фенилендиамин [7], поли-*o*-аминофенол [7], поли-*N*-фенилглицин [8], поли-*N*-этиланилин [9], а также другие производные ПАНИ [10]. Однако для них электромеханический эффект ранее не был исследован. В данной работе нами была поставлена задача исследовать электромеханические свойства плёнок поли-*o*-толуидина (ПОТ) и поли- α -нафтиламина (ПНА).

Поли-*o*-толуидин является ближайшим аналогом полианилина, и отличается от него лишь наличием метильной группы в *орто*-положении у бензольного кольца. В свою очередь поли- α -нафтиламин содержит конденсированные бициклические ароматические структуры. На рис.1 представлены структурные формулы ПОТ и ПНА в средней степени окисленности, соответствующей форме эмеральдин для ПАНИ.



Поли-*o*-толуидин



Поли- α -нафтиламин

Рис. 1. Структурные формулы полупроводниковых полимеров

Экспериментальная часть

Синтез плёнок ПОТ и ПНА осуществляли методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) на платиновой подложке, которая представляла собой фольгу толщиной 0,05 мм, шириной 2 мм и длиной 5 см. ПОТ получали из водного раствора, содержащего 0,2 моль/л *o*-толуидина гидрохлорида и 1 моль/л H_2SO_4 при 25 °С. Скорость развертки потенциала составляла 50 мВ/с в диапазоне от -200 до 900 мВ. ПНА синтезировали из спиртового раствора, содержащего 0,2 моль/л -нафтиламина гидрохлорида и 2 моль/л H_2SO_4 при 35 °С. Диапазон потенциала составлял от -200 до 600 мВ. Данное ограничение обусловлено окислением нафтиламина до нафтохинона при более высоком потенциале. Для активации полимеризации ПНА на подложку предварительно был нанесен слой полианилина в 3 цикла. Условия синтеза соответствовали оптимальным, определённым ранее в работах [5; 6]. Диаграммы ЦВА синтеза ПОТ и ПНА представлены на рис. 2 и 3.

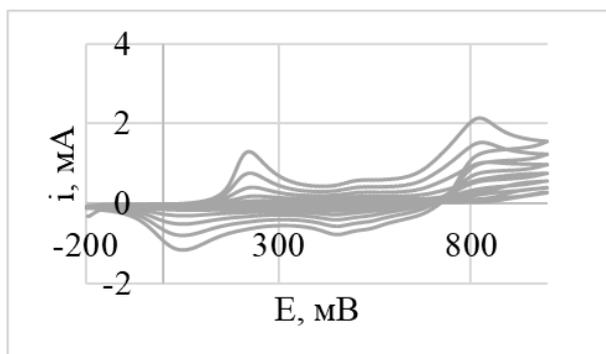


Рис. 2. Диаграмма ЦВА синтеза поли-*o*-толуидина

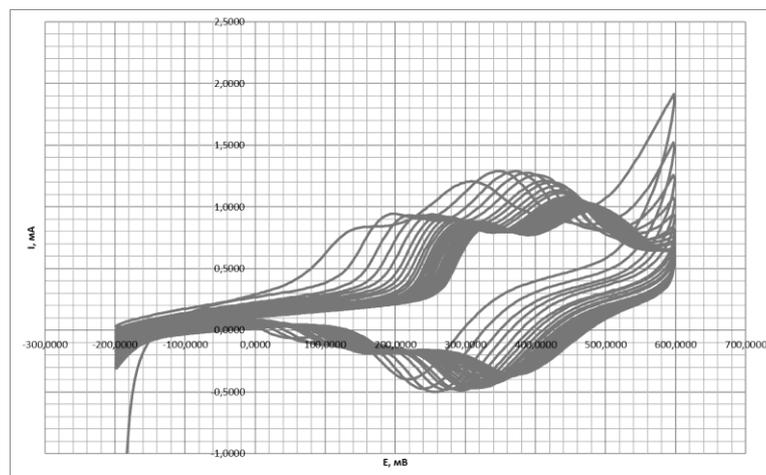


Рис. 3. Диаграмма ЦВА синтеза поли- α -нафтиламина

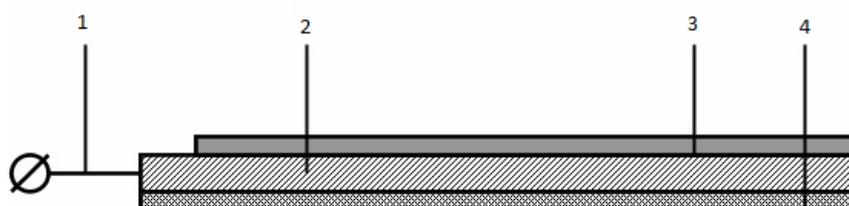


Рис. 4. Устройство актуатора: 1 – сигнальный кабель, 2 – платиновая подложка, 3 – слой полупроводникового полимера, 4 – изоляционный лак

Полученные полимерные плёнки на подложках представляли собой электрохимические актуаторы, то есть устройства, способные под действием электрического тока совершать движения [2] (рис. 4), для которых были исследованы электромеханические свойства. За изменением положения актуатора наблюдали при помощи веб-камеры, подключённой к микроскопу.

Степень окисления полимеров контролировали по потенциалу подложки, подключенной по трехэлектродной схеме к потенциостату. Методика эксперимента заключалась в погружении актуатора в оптическую кювету с моделируемой средой. На актуатор подавали потенциал от -200 до 800 мВ относительно хлорсеребряного электрода, как в режиме фиксированного потенциала, так и в режиме сканирования. В качестве начальной точки измерения отклонения

использовалось положение полимерной пленки, выдержанной в потенциостатическом режиме при -200 мВ в течении 5 секунд, в профиль. Затем происходило увеличение потенциала, что приводило к сгибанию актуатора в сторону полимера, а пройденное расстояние считалось величиной отклонения.

Для исследования влияния значения рН ПОТ и ПНА актуаторы помещали в водные растворы HCl различной концентрации, имевшие рН от 1 до 4.

Для изучения влияния химической природы аниона-допанта актуаторы помещали в растворы неорганических (HCl, HBr, HNO₃, H₂SO₄, H₃PO₄) и органических (моно-, ди-, трихлоруксусная, муравьиная) кислот при рН = 2. Допирующие анионы компенсируют избыточный заряд на атомах азота, образующийся в результате протонирования.

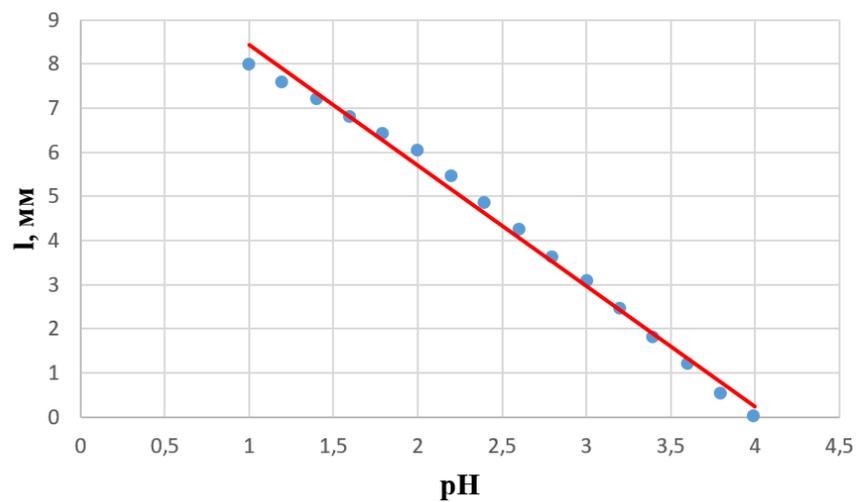
Значение рН растворов контролировали с помощью иономера И-160МП с подключенным комбинированным электродом ЭСЛК-01.7 «Аквилон».

Обсуждение результатов

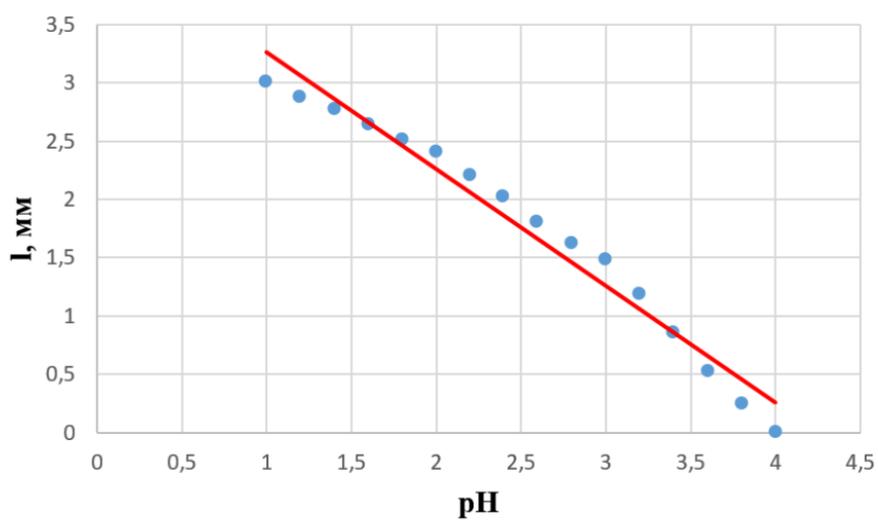
Эксперименты показали, что отклонение актуатора зависит от рН и природы допанта. На рис. 5 представлен график изменения положения актуатора при потенциале подложки 800 мВ для ПОТ и 600 мВ для ПНА при разных значениях рН.

Как видно из графиков, при повышении рН величина отклонения линейно уменьшается до нуля при рН 4. Вероятнее всего это связано с потерей полимерами электропроводности при рН более 4. Известно, что ПАНИ и его структурные аналоги обладают электропроводностью только в протонированной форме. При этом отклонение ПНА актуатора в три раза меньше, чем для ПОТ актуатора. В свою очередь отклонение ПОТ в 1,5 раза меньше, чем у ПАНИ (12 мм).

Результаты изучения влияния допантов на электромеханический эффект при постоянном значении рН = 2 представлены на рис. 6. Ранее было показано, что величина отклонения ПАНИ актуатора различается для неорганических и органических допантов [3, 4]. При этом все исследованные неорганические допанты дают одинаковое отклонение и все органические допанты также дают одинаковое отклонение, но несколько большее отклонение. Аналогичный эффект наблюдается и для актуаторов на основе ПОТ и ПНА.

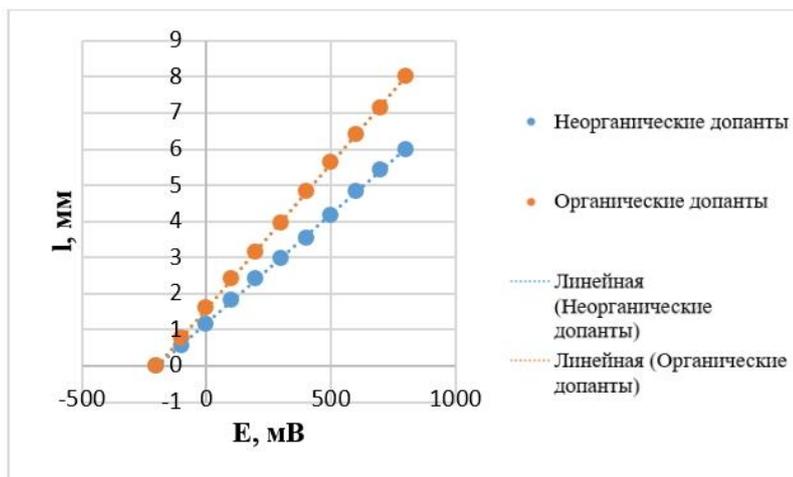


А

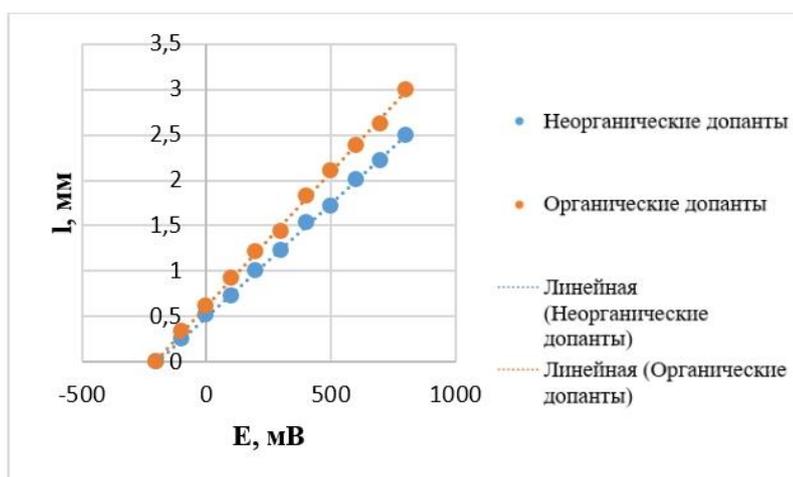


Б

Рис. 5. Зависимость отклонения актуатора от pH в растворах HCl. А – ПОТ актуатор. Б – ПНА актуатор



А



Б

Рис. 6. Зависимость отклонения от потенциала в среде допантов различной химической природы при pH 2. А – ПОТ актуатор. Б – ПНА актуатор

В целом можно сделать вывод, что для исследованных полимеров наблюдаются те же электромеханические эффекты, что и для ПАНИ. Однако, в случае ПАНИ, они проявляются сильнее (рис.7).

Полученные на данный момент результаты позволяют предполагать, что природа электромеханического эффекта для полупроводниковых полимеров заключается в изменении структуры и конформации макромолекул в результате окисления-восстановления. Зависимость величины эффекта от химической природы допанта, вероятно, связана с большей гидрофобностью органических анионов, что позволяет им легче проникать в поры пленки, вызывать её некоторое набухание и, таким образом, облегчать конформационные изменения макромолекул полимеров. Для выяснения влияния

химической структуры полупроводникового полимера на величину электромеханического эффекта требуются дальнейшие исследования актуаторов на основе ПАНИ и его структурных аналогов.

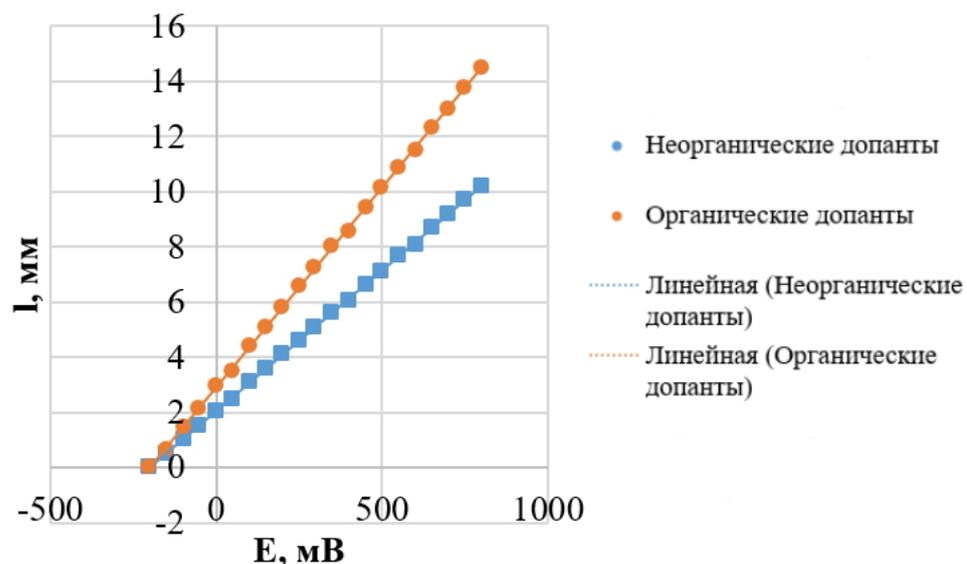


Рис. 7. Зависимость отклонения ПАНИ актуатора от потенциала в среде допантов различной химической природы при pH 2 [3; 4]

Список литературы

1. Рясенский С.С., Крылов А.А. // Вестник Тверского гос. Ун-та. Серия: Химия. 2013. №15. С. 9-13.
2. Рясенский С.С., Крылов А.А., Феофанова М.А., Баранова Н.В. // Высокомолек. Соед. Сер. Б. 2015. Т57, №4. С. 295-299.
3. Крылов А.А., Рясенский С.С. // Вестник Тверского гос. Ун-та. Серия: Химия. 2017. №4. С. 130-134.
4. Крылов А.А., Рясенский С.С., Феофанова М.А., Баранова Н.В. // Вестник Тверского гос. Ун-та. Серия: Химия. 2018. №4. С. 208-212.
5. Рясенский С.С., Крылов А.А., Андреева Г.И. // Вестник Тверского государственного университета. Серия: Химия. 2013. № 15. С. 14-17.
6. Кузнецова М.В., Рясенский С.С., Горелов И.П. // Физико-химия полимеров: синтез, свойства и применение. 2003. № 9. С. 201-202.
7. Рясенский С.С., Картамышев С.В., Горелов И.П. // Сенсор. 2004. №2. С.20.

8. Горелов И.П., Рясенский С.С., Холощенко Н.М. // Химическая физика. 2007. Т. 26. № 4. С. 105-109.
9. Груздков Д.В., Рясенский С.С. // Физико-химия полимеров: синтез, свойства и применение. 2008. № 14. С. 222-224.
10. Ortega E., Armijo F., Jessop I., et al // J. Chilean Chem. Soc. 2013. V.58. № 4. P. 1959-1962.

Об авторах

КРЫЛОВ Анатолий Анатольевич - аспирант химико-технологического факультета Тверского государственного университета, e-mail: tolya21@yandex.ru

АЛЕКСЕЕВ Владимир Георгиевич – доктор химических наук, доцент, профессор кафедры неорганической и аналитической химии Тверского государственного университета, e-mail: alekseev.vg@tversu.ru

INFLUENCE OF DOPING AGENTS AND pH MEDIA ON ELECTROMECHANICAL PROPERTIES OF SEMICONDUCTOR POLYMERS, ANALOGUES OF POLYANILINE

A.A. Krylov, V.G. Alekseev

Tver State University, Tver

It was found that films of semiconductor polymers poly-*o*-toluidine and poly- α -naphthylamine, synthesized on platinum substrates, are capable of reversibly changing their geometric dimensions during the electrochemical oxidation-reduction (electromechanical effect). It is shown that in solutions of organic acids the electromechanical effect is manifested more strongly than in an inorganic medium. An increase in the pH of the solution from 1 to 3 leads to a weakening of the electromechanical effect and its complete disappearance at a pH of more than 4.

Keywords: *poly- α -naphthylamine, poly-*o*-toluidine, actuator, doping, organic anions, inorganic anions.*