

Тонкое регулирование сенсорных свойств проводящих полимеров с использованием полиэлектролитных макромолекулярных матриц (Российско-Болгарский проект)

Применение полиэлектролитных макромолекулярных матриц (ПЭММ) при электрохимическом синтезе проводящих полимеров таких как полианилина (ПАНИ), поли-3,4-этилендиокситиофена (ПЭДОТ) и полипиррол (ПП) дает возможность модифицировать их структуру с целью изменения оптических, электрохимических свойств и морфологии. В Проекте для создания новых сенсорных материалов были использованы ПЭММ различного строения: гибкоцепные (поли(2-акриламидо-2-метил-1-пропансульфоновой кислота) (ПАМПСК) и полистиролсульфокислота (ПССК)), и жесткоцепные (поли-4,4'-(2,2'-дисульфокислота)дифенилентерфаламид (тере-ПАСК), поли-4,4'-(2,2'-дисульфокислота)дифениленизофаламид (изо-ПАСК)) и их соли.

Впервые проведено сравнительное исследование электрохимической полимеризации пиррола в присутствии солевых и кислотных форм ПЭММ. Электрохимическими методами в сочетании с мониторингом процесса методом *in situ* спектроскопии в УФ-видимой и ближней ИК областях спектра и спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) показано, что в присутствии кислотных форм гибкоцепных ПЭММ с высокими скоростями формируются пленки ПП с высокой делокализацией заряда, электрохимические свойства которых подобны свойствам пленок ПП, полученных в неорганических электролитах. Напротив, в присутствии кислотных форм жесткоцепных ПЭММ медленнее формируются пленки ПП с невысокой степенью делокализации заряда.

Впервые исследован электросинтез ПЭДОТ в присутствии смесей гибкоцепной и жесткоцепной ПЭММ. Показано, что в смесях солевых форм ПЭММ, гибкость полимерных молекул не оказывает существенного влияния на характер синтеза, структуру и электрохимические свойства ПЭДОТ. При использовании смесей кислотных форм ПЭММ наблюдается доминирующее влияние жесткоцепной поликислоты на характер синтеза, структуру и свойства пленок комплексов ПЭДОТ, при этом образуются пленки с низкой степенью делокализации носителей заряда.

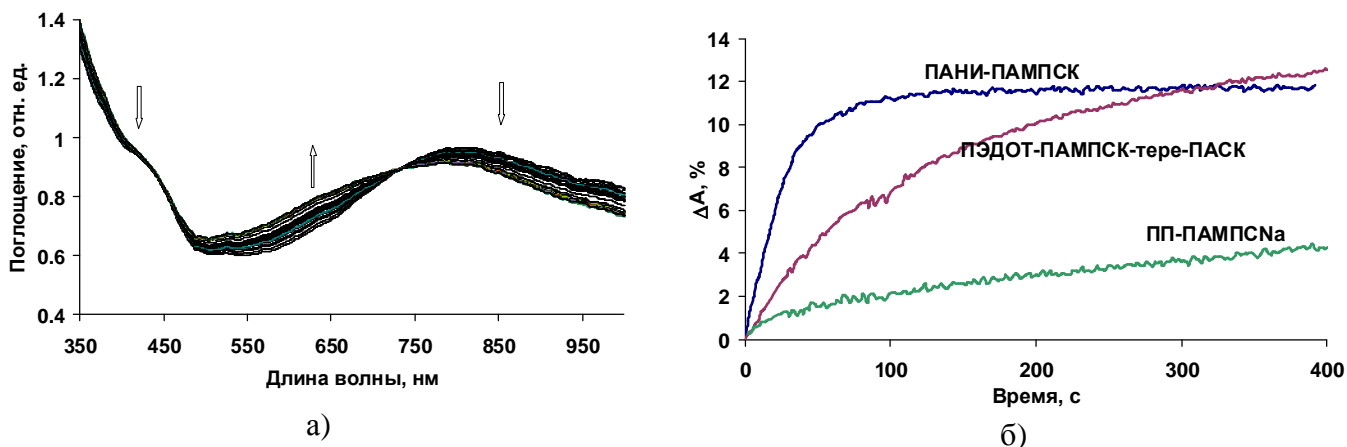


Рис. 1. Изменение спектров оптического поглощения пленок ПАНИ-ПАМПСК (а) и отклики пленок комплексов ПАНИ, ПЭДОТ и ПП при концентрации аммиака в воздухе 25 ppm (б).

Проведено сравнительное исследование сенсорных свойств пленок комплексов ПП, ПАНИ и ПЭДОТ с ПЭММ различного строения по отношению к аммиаку в диапазоне концентраций от 5 до 526 ppm с использованием оптического детектирования. Показано, что время и амплитуда оптического отклика пленок зависят от состава и структуры комплексов. Установлено, что оптические сенсоры на основе пленок комплексов ПП с солевыми формами всех ПЭММ и кислотной формой жесткоцепных ПЭММ могут обнаруживать аммиак с концентрацией до 25 ppm и с временем отклика около 6-7 мин. Оптические сенсоры на основе пленок всех комплексов ПЭДОТ могут с большей чувствительностью обнаруживать аммиак в концентрации 25 ppm.

Наибольший отклик демонстрируют комплексы с кислотной формой жесткоцепных ПЭММ и смеси ПЭММ. При этом комплекс ПЭДОТ со смесью ПАМПСК-тере-ПАСК детектирует аммиак в воздухе с концентрацией 5 ppm, но с большим временем отклика. Лучше всего проявили себя оптические сенсоры на основе пленок комплексов ПАНИ с поликислотами, которые показали хорошую чувствительность к 5 ppm аммиака и с временем отклика около 2 мин. Наибольшую чувствительность к аммиаку имеют пленки комплексов ПАНИ-ПАМПСК и ПАНИ-смесь ПЭММ. Как видно на Рис. 1б при концентрации аммиака в воздухе 25 ppm быстрее всех срабатывает сенсор на основе ПАНИ-ПАМПСК с величиной отклика такой же как у ПЭДОТ-ПАМПСК-тере-ПАСК.

Совместно с болгарской стороной впервые проведено сравнительное исследование с использованием микроэлектродов электросинтеза и электрокаталитической активности пленок комплексов ПАНИ и ПЭДОТ с ПЭММ, различающимися гибкостью полимерного остова. Показано, что все комплексы обладают выраженными электрокаталитическими свойствами, что может быть использовано для разработки электрохимических сенсоров. Также, методом кварцевых микровесов (изменение частоты (ΔF) колебаний кристалла пьезокварца пропорционально массе покрывающей его пленки полимера) показано (Рис. 1), что пленки комплексов жесткоцепных поликислот более обратимо обмениваются растворителем и ионами с аналитом, что будет положительно влиять на стабильность их сенситометрического отклика.

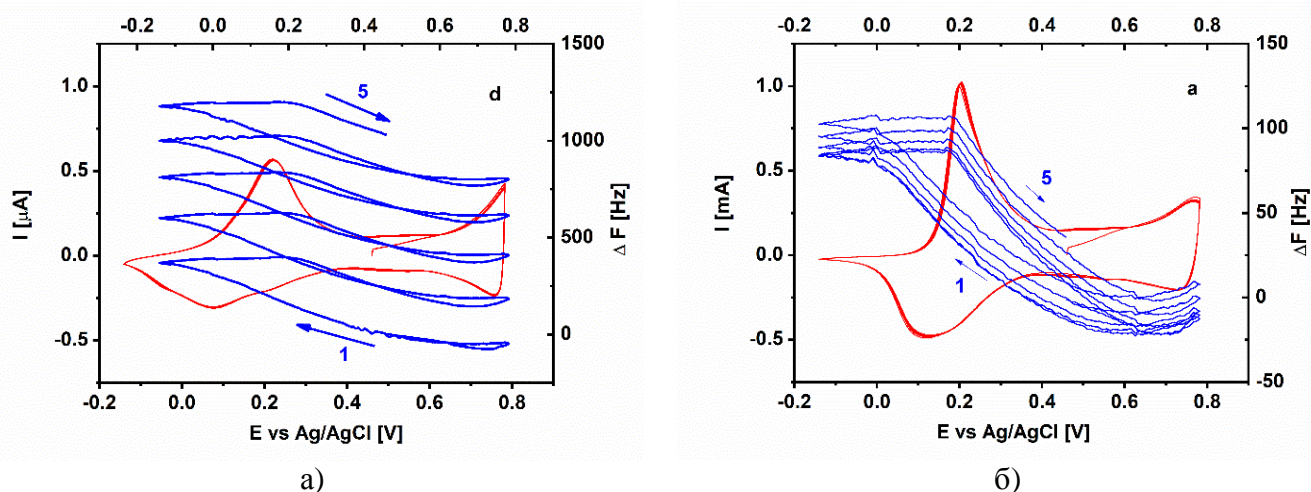


Рис. 2. Результаты микрогравиметрических исследований пленок комплексов (а) ПАНИ-ПАМПСК и (б) ПАНИ-т-ПАСК в водном растворе 0,5М H_2SO_4 .

Сравнительное (циклическая вольтамперометрия и РФЭС) исследование окислительно-восстановительных процессов в пленках комплексов ПАНИ-поликислота обнаружило заметно более высокие степени допирования комплексов жесткоцепных поликислот, что должно положительно влиять на величину их электрохимического сенситометрического отклика.

Проведены электрохимические и спектроскопические (КР, поглощение в УФ-видимой и ближней ИК областях) исследования редокс-процессов в комплексах ПАНИ с поликислотами различного строения в физиологическом растворе, стабилизированном фосфатным буфером рН=7.4. Показано (Рис. 3), что перспективные, с точки зрения величины сенситометрического отклика, комплексы жесткоцепных поликислот в разной степени сохраняют электроактивность при «физиологических» значениях рН: комплекс т-ПАСК, не смотря на структурную близость с и-ПАСК, демонстрирует в этих условиях значительно более высокий редокс-заряд, сравнимый с этими значениями для комплексов гибкоцепных поликислот ПАМПСК и ПССК. Последние, однако, обладают в этих условиях менее стабильной характеристикой. Таким образом, наилучшими перспективами для использования в биологических сенсорах, работоспособных в нейтральных средах, обладают комплексы ПАНИ с жесткоцепной поликислотой тере-ПАСК и гибкоцепной ПССК.

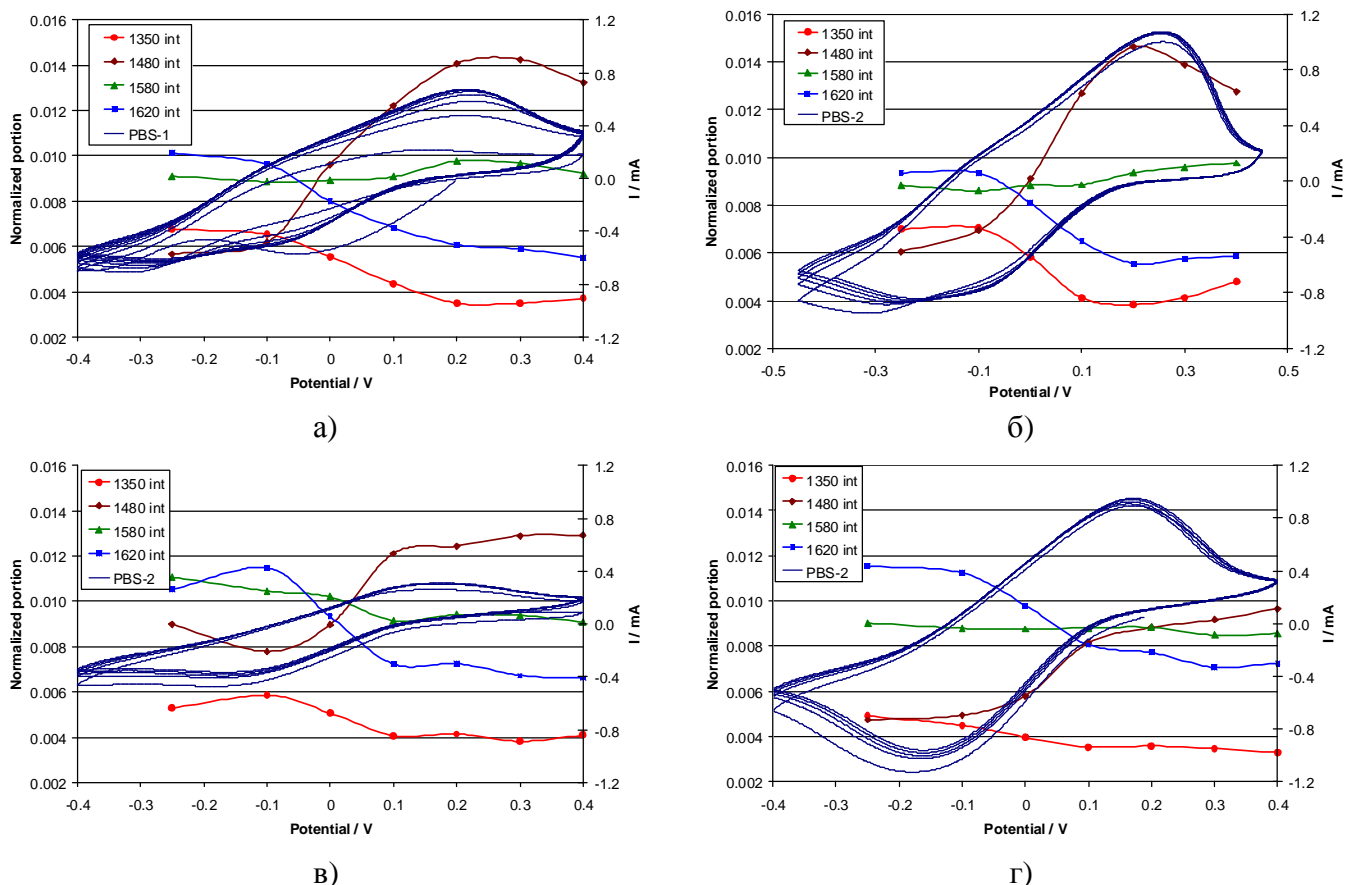


Рис. 3. Зависимости нормированных вкладов (int) характеристических КР-полос от потенциала для пленок комплексов ПАНИ-ПАМПСК (а), ПАНИ-ПССК (б), ПАНИ-изо-ПАСК (в), ПАНИ-тере-ПАСК (г), зарегистрированные в водном растворе с «физиологическим» значением рН=7.4. ЦВ-кривые наложены для большей наглядности.

Анализируя эволюцию основных характеристических КР-полос (катион-радикалы 1350 см^{-1} , характеризующие проводимость ПАНИ; хинон-имины 1480 см^{-1} , хиноидные 1580 см^{-1} и бензоидные 1620 см^{-1} , характеризующие степень окисленности ПАНИ) следует подчеркнуть заметно более низкое содержание хинон-иминных фрагментов в пленке ПАНИ-т-ПАСК при анодных потенциалах. По-видимому, это отличие и определяет особенности ее электрохимического поведения.

Болгарской стороной проведены исследования электрокаталитических свойств комплексов ПАНИ в реакциях окисления аскорбиновой кислоты и дофамина в нейтральных растворах. Пленки комплексов ПАНИ-т-ПАСК, ПАМПСК и ПССК показали наилучшие результаты, что позволяет использовать их для детектирования этих биологически-активных веществ.

В ходе проекта обнаружены важные методические особенности применения спектроскопии КР для исследования структурных превращений в ходе электросинтеза и электрохимического допирования/дедопирования электроактивных полимеров на отражающих металлических электродах, связанные с двойным возбуждением границ раздела электрод/пленка/электролит падающим и отраженным лазерными лучами. Степень этого удвоения уменьшается по мере того, как (1) угол падения луча увеличивается, (2) толщина пленки ПАНИ увеличивается (например, при электросинтезе) и (3) оптическое поглощение пленки электроактивного полимера в области излучения лазерного луча, возбуждающего КР, увеличивается (например, при электрохимическом окислении, сопровождающемся электрохромным эффектом). В этих случаях слой раствора перед пленкой полимера искажает реальную форму КР-спектра электроактивного полимера. Искажающее влияние КР-спектра раствора можно оценить и уменьшить путем использования постоянно растущего отрицательного КР-сигнала в области колебаний О-Н-групп воды (около 3440 см^{-1}) в качестве меры постоянно уменьшающегося отражения рабочего электрода.