

УДК: 541.64

ISSN 1729-4428 (Print)
ISSN 2309-8589 (Online)

О.І. Аксіментьєва¹, Б.Р. Ціж^{2,3}, Ю.Ю. Горбенко¹, М.І. Чохань³,
А.Л. Степура¹, В.І. Балук⁴

Вплив токсичних парів на газочутливість і структуру полі(о-толуїдину)

¹Львівський національний університет імені Івана Франка, Україна; Olena.Aksimentyeva@lnu.edu.ua

²Університет Казимира Великого у Бидгощі, Бидгощ, Польща, tsizhb@ukw.edu.pl

³Львівський національний університет ветеринарної медицини і біотехнологій імені С.З. Гжицького, Львів, Україна;
tsizhb@ukr.net

⁴Національний університет "Львівська політехніка", Львів, Україна; vasyl1850@gmail.com

Досліджено вплив токсичних парів (аміаку, хлороформу, тетрагідрофурану, диметилформаміду, нітробензолу, толуолу) на питомий опір, спектри поглинання і структуру електропровідного полімеру полі(о-толуїдину) (ПоТ), отриманого окисною полімеризацією о-толуїдину в розчині толуолсульфокислоти (ТСК). Встановлено, що цей полімер має високий рівень кристалічності і термостабільний до 473 К (200 °С). Дія парів органічних розчинників викликає підвищення опору ПоТ-ТСК в 1,3-1,4 рази, тоді як після дії аміаку питомий опір зростає майже в 500 разів. Енергія активації переносу заряду E_a також зростає від 0,21 до 0,71 еВ під дією аміаку за рахунок депротонування полімеру та його перетворення в резистивну форму емеральдинової основи. При використанні органічних розчинників спостережувалися явища мають різну спрямованість (підвищення або зменшення опору) через особливості молекулярної взаємодії полімер-розчинник. Це явище можна використовувати для вибіркового виявлення розчинників.

Ключові слова: полі(о-толуїдин), структура, питомий опір, органічні пари, дія аміаку.

Подано до редакції 27 лютого 2024; прийнято до друку 4 серпня 2024.

Вступ

У сучасному світі питання чистого довкілля та ресурсів (води, землі тощо) є одним із найважливіших, які намагається вирішити людство. Внаслідок антропогенного впливу та військових дій світ опинився на межі екологічної катастрофи. Тому виникає потреба у створенні приладів для моніторингу навколишнього середовища, атмосфери на робочих місцях, у побуті. Основними вимогами до датчиків є низьке енерго- та ресурсоспоживання, висока ефективність, швидкість роботи, найкоротший час відгуку, малі розміри. Нині значна частина наукових інтересів дослідників полягає у вдосконаленні та модифікації багатьох уже існуючих пристроїв, детекторів і сенсорів [1-9].

Важливе значення для екологічного моніторингу

мають хімічні або хемосенсиори, які вибірково реагують на певний об'єкт і використовуються для якісного або кількісного визначення досліджуваної речовини (аналіту). Основним питанням роботи таких сенсорів є вибір речовини-індикатора, що реагує на дію хімічних речовин (аналітів) зміною своїх фізичних властивостей – оптичних, електрохімічних, електричних та ін. [10-12].

Найбільш чутливими і простими у використанні є резистивні датчики, що змінюють електричний опір у відповідь на зовнішній сигнал [1, 4]. Конструктивно датчики резистивного типу складаються з нанесеної на підкладку чутливої плівки, нагрівача у вигляді резистивної плівки з іншого боку підкладки та електродів. Фізичним принципом роботи датчиків є зміна опору, спричинена адсорбцією газу на їхній поверхні. Так, датчики резистивного типу характеризуються величиною відгуку, яка

визначається як відношення опору під дією газу до вихідного опору [3-5].

Напівпровідникові датчики мають мінімальні розміри та просту конструкцію, споживають малу потужність, виготовляються за груповою мікроелектронною технологією, що забезпечує їх відносно низьку вартість та сумісність з електронними пристроями для подальшої обробки сигналів [3, 5]. До недоліків таких датчиків можна віднести їх низьку стабільність і вибірковість, а також високу робочу температуру чутливого елемента. Новітніми матеріалами для чутливих елементів сенсорів, що працюють при кімнатній температурі без спеціального нагрівального обладнання, є спряжені полімери з електронною провідністю або композити на їх основі з металевими чи напівпровідниковими наночастинками [2, 5-9].

Провідні полімери є органічними напівпровідниками, перспективними для створення чутливих елементів як для резистивних, так і для оптичних типів сенсорів [2, 6]. Численні роботи присвячені сенсорам аміаку та неорганічних газів [2, 5, 9], тоді як вплив парів токсичних органічних і неорганічних речовин на електричний опір органічних напівпровідникових плівок на сьогоднішній день вивчений мало [10, 11].

Нині активно досліджуються резистивні та оптичні сенсори на основі поліаніліну (ПАН) [2, 5, 6, 9]. Поряд із ПАН як сенсорним матеріалом досліджуються його похідні, а саме полі(о-анізидин) [12] і полі(о-толуїдин) [13-16], а також їх кополімери [17]. Завдяки алкільному заміснику в ароматичному кільці ці провідні полімери мають покращену розчинність порівняно з поліаніліном, що спрощує процес виготовлення плівок неруйнівними, не енергоємними методами.

Полі-о-толуїдин (ПоТ) має структуру елементарної ланки, досить подібну до поліаніліну (рис. 1), але наявність електронодонорного замісника – метильної групи в орто-положенні до аміногрупи визначає ряд цікавих фізичних та електрохімічних властивостей цього полімеру [13-16].

Повідомляється про використання ПоТ в діодних структурах [18], як електрохромного матеріалу органічних дисплеїв [19], як компонент сенсорних середовищ для детектування газу [13-15]. ПоТ належить до спряжених полімерів з власною електронною провідністю, які займають проміжне положення між ізоляторами та металами. У результаті легування речовинами акцепторного або донорного типу відбувається перехід «ізолятор-метал», і питома провідність полімерів, у тому числі й ПоТ, зростає на декілька порядків [20].

Особливим типом легування спряжених полімерів є протонне (або кислотне) легування під дією сильних

кислот, що призводить до утворення високопровідної солі. Контроль функціональних властивостей електропровідних полімерів дає можливість вибрати легуючий агент. Серед кислотних легуючих добавок особливо перспективною є толуолсульфонова кислота (ТСК). Завдяки рухомій сульфогрупі в пара-положенні та ароматичному кільцю (рис. 1, б) вона виконує роль електроліту, легуючої домішки та пластифікатора, забезпечуючи високу електропровідність і здатність до переробки спряжених полімерів.

Ми дослідили декілька органічних і неорганічних матеріалів та їх композитів для вибору чутливих елементів резистивних сенсорів для розпізнавання та детектування газоподібних речовин [2, 5, 9, 17]. Метою роботи стало встановлення характеру впливу різних типів газових середовищ на зміну питомого опору полі(о-толуїдину), легуваного ТСК, щоб з'ясувати можливість використання цього матеріалу в газових сенсорах.

I. Методика експерименту

Хімічний синтез ПоТ здійснювали відомим методом окисної полімеризації 0,1 М розчину о-толуїдину під дією еквімолярної кількості окисника амоній персульфату [16] в середовищі 0,1 М розчину ТСК. Основна (недопована) форма ПоТ була отримана нейтралізацією осаду ПоТ-ТСК 5 % розчином аміаку. Отриманий осад відфільтрували, промивали і сушили до постійної маси в умовах динамічного вакууму за температури 60 °С.

Плівки ПоТ-ТСК отримували методом хімічної окисної полімеризації «in situ» мономеру в розчині ТСК на прозорій поверхні скляних пластин, покритих оксидом олова. Для осадження полімерних плівок використовували пластини розміром 10×30×0,1 мм. Очищену пластину поміщали в 0,1 М розчин ТСК, що містив 0,1 М о-толуїдину і 0,1 М персульфату амонію, при кімнатній температурі на 60 хв за методикою, описаною в [12, 14]. Під час полімеризації на поверхні SnO₂ утворювались тонкі плівки полі(о-толуїдину) світло-фіолетового кольору. Після промивання зразка дистильованою водою для видалення залишків мономеру та окисника, його висушували при кімнатній температурі протягом 2 годин і зберігали в ексікаторі. Товщина плівок, виміряна інтерференційним мікроскопом МП-4, становила 300 ± 20 нм.

Як органічні розчинники використовували диметилформамід (ДМФА), тетрагідрофуран (ТГФ), хлороформ, нітробензол і толуол, які були отримані від фірми Sigma-Aldrich. Фізико-хімічні властивості

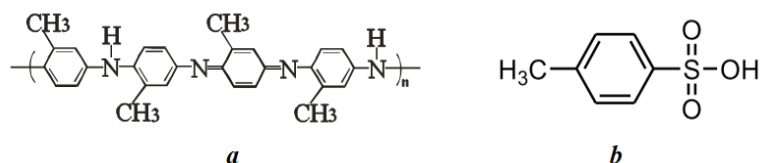


Рис. 1. Хімічна структура елементарної ланки полі(о-толуїдину) (а) і толуолсульфопонової кислоти (б).

Таблиця 1

| Фізико-хімічні властивості органічних розчинників [21] | | | | | | | | |
|--|-------------------|------------------------------------|------------|------------|----------|------------------------|------------------|---------------------|
| Розчинник | M_r , г/моль | ρ^{20} , г/см ³ | n_D^{20} | ϵ | μ, D | η^{25} , МПа×с | Донорне число | Акцепторне число |
| ДМФА | 73,09 | 0,95 (25°C) | 1,4304 | 36,7 | 3,82 | 0,796 | 26,6 | 16,0 |
| ТГФ | 72,11 | 0,889 | 1,4050 | 7,6 | 1,63 | 0,48 | 20,0 | 8,0 |
| Хлороформ | 119,4 | 1,488 | 1,4455 | 4,81 | 1,15 | 0,542 | — | 23,1 |
| Нітробензол | 123,1 | 1,199 | 1,5562 | 34,9 | 4,0 | 1,838 | 8,1 | 14,8 |
| Толуол | 92,14 | 0,867 | 1,4969 | 2,38 | 4,22 | 0,5516 | 0,1 | — |

органічних розчинників наведені в таблиці 1.

Молекулярна структура отриманих зразків була підтверджена методом ІЧ-спектроскопії з перетворенням Фур'є з використанням Фур'є спектрометра «Avatar 320» в діапазоні хвильових чисел 400 - 4000 см⁻¹. Оптичне поглинання плівок ПоТ досліджували на спектрофотометрі СФ-46 в діапазоні 350 - 1100 нм.

Кристалічна структура поліортотолуїдину досліджувалась за допомогою порошкової X-променевої дифракції з використанням дифрактометра STOE STADI P, CuK₀₁-випромінювання; Морфологію плівок досліджували з допомогою оптичного мікроскопа «Nikomед» та скануючого електронного мікроскопа РЕММА-102-02.

Дослідження термічної поведінки зразків проводили на дериватографі „Q-1500D” системи Paulik-Paulik-Erdey в атмосфері повітря, використовуючи корундові тиглі. Дослідження проводили в діапазоні температур 273 – 1073 К, при швидкості нагріву 10 К/хв, як еталон використовували – Al₂O₃.

Питомий опір ПоТ-ТСК до і після дії токсичних газів визначали за стандартним 2-х контактним методом при температурі T = 293 К. Температурну залежність опору досліджували в умовах динамічної зміни температури зі швидкістю 5 К/хв. Зразок у формі пресованої таблетки поміщали в кварцовий циліндр між двома нікелевими дисковими контактами. Контроль температури здійснювали за допомогою термопари хром-копель, вмонтованої в кварцовий циліндр. Питомий опір розраховували, виходячи з формули:

$$R = (\rho \times l) / S,$$

де S - площа поперечного перерізу циліндричного зразка, l - висота, R - вимірне значення опору, ρ – питомий опір. Питому об'ємну провідність (σ) визначали як величину, обернену до питомого опору. Відносна похибка визначення σ для серії паралельних вимірювань не перевищувала 5 %.

Для вивчення чутливості ПоТ до дії токсичних парів використовували спеціальну камеру із вхідним і вихідним затискачами. Сенсорну чутливість порошку ПоТ-ТСК та плівок досліджували на зміну їх опору (або оптичного поглинання) після витримки зразка в герметичній камері об'ємом 4 см³ з парами аміаку або органічного розчинника протягом 30, 60, 120 °С, 180 і 300 с. У всіх тестах кількість речовини в паровій фазі була однаковою (1 мг) при 293 К, що відповідає

0,25 мг/см³.

II. Результати і обговорення

Для дослідження молекулярної та кристалічної структури поліортотолуїдину, легованого толуолсульфокислотою, а також нелегованої форми, використано комплекс фізико-хімічних методів: FTIR, X-променевої дифракцію, термогравіметричний аналіз, UV-видиму-NIR спектроскопію.

Як показано раніше [16], ІЧ-спектр синтезованого полімеру є серією характеристичних смуг поглинання, властивих поліаміноаренам: абсорбційна смуга при 3017 см⁻¹ (N–H валентні коливання вторинного аміну); 1485 та 1598 см⁻¹ (валентні коливання бензольного та хіноїдного кільця відповідно). Смуга 1386 см⁻¹ зумовлена симетричними деформаційними коливаннями метильної групи. Смуги 1314 та 1213 см⁻¹ можна віднести до коливань групи C–N. Три смуги 1008, 873 та 812 см⁻¹ притаманні поза площинним коливанням C–H зв'язку, 1,2,4-заміщеного бензольного кільця та площинного C–H коливання у хіноїдному кільці відповідно. Характеристичні смуги поглинання зразків ПоТ-ТСК знаходяться у добрій відповідності з відомими ІЧ-спектрами солей ПоТ [13, 16, 18], і підтверджують молекулярну структуру поліаміноарену.

Відомо, що спряжені поліаміноарени характеризуються аморфно-кристалічною структурою і являють собою аморфну матрицю з вкрапленими «доменами» кристалічної фази розмірами 0,3 - 1,0 мкм. Вміст цієї фази або рівень кристалічності полімерів суттєво залежить від типу допанта та рівня легування полімеру [20]. Така структура характерна для плівок ПоТ-ТСК, отриманих шляхом хімічного осадження на поверхню електропровідного скла (рис. 2).

Дослідження кристалічної структури ПоТ-ТСК дозволило встановити, що легування ТСК, на відміну від інших легуючих кислот (наприклад, HCl, H₂SO₄ та ін.), призводить до появи кількох кристалічних рефлексів, що належать до сольових продуктів взаємодії ТСК з функціональними групами ПоТ (рис. 3, крива 1).

Термогравіметричні криві свідчать про те, що досліджуваний полімер, легований ТСК і в основній формі, є достатньо стабільним до T = 250 °С. Невелика втрата маси, пов'язана з видаленням вологи

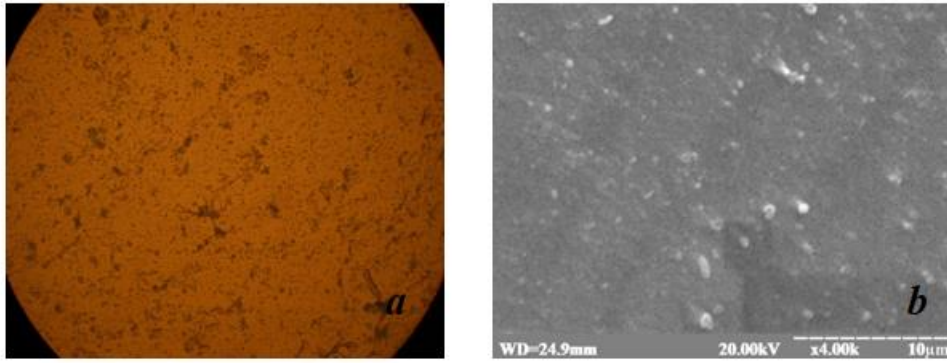


Рис. 2. (а) Мікрофотографія (×120) та СЕМ зображення (б) плівки ПоТ-ТСК, отриманої окисною полімеризацією о-толуїдину на поверхні скла.

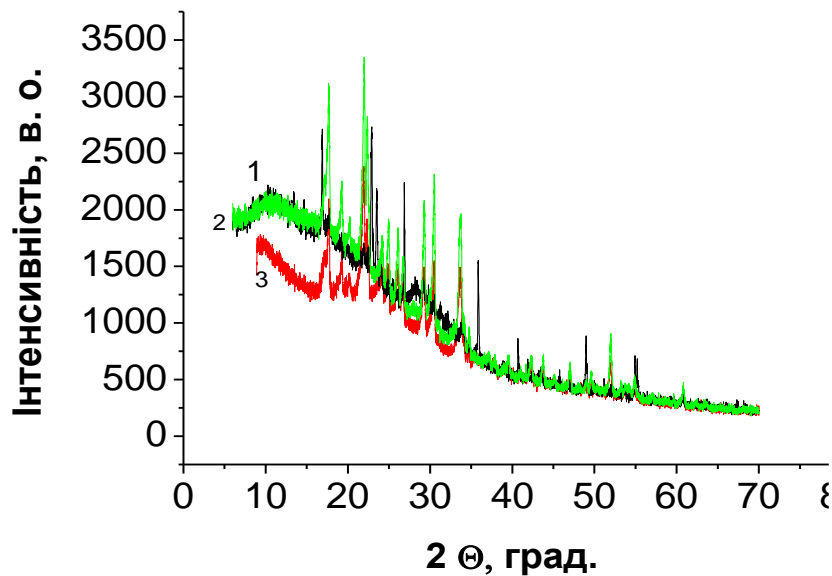


Рис. 3. X-променеві дифрактограми ПоТ-ТСК:
1 – до дії аміаку, 2 – після дії аміаку, 3 – після дії аміаку та нагрівання.

(2 - 2,5 %), спостерігається при 80 - 100 °С. При підвищенні температури до 150 °С адсорбована (зв'язана) волога видаляється. Цим процесам відповідають малі екстремуми на кривій DTG (рис. 4). Найбільша втрата маси починається при досягненні температури 250 °С. Водночас теплова поведінка легованих і нелегованих базових зразків різна. В основній формі спостерігається незначна втрата маси, а в легованій – близько 10 %.

З підвищенням температури від 250 до 350 °С спостерігається різкий перегин кривої TG (рис. 4,а), відповідно до інтенсивного екстремуму на кривій DTG з максимумом $T = 296$ °С. Цей процес відповідає серії ендотермічних максимумів на кривій ДТА (рис. 4,б).

Аналізуючи ці дані, можна констатувати, що відбувається втрата допанту, або процес делегування, пов'язаний з видаленням легуючих домішок, в області 250 - 350 °С. Для основної форми ПоТ така ділянка не відображається. Термічний розпад відбувається з постійною швидкістю до 850 °С. Отже, підсумовуючи вищевикладений матеріал, можна вважати, що

областю надійної термічної стабільності ПоТ є діапазон температур 200 - 250 °С.

Згідно з проведеними дослідженнями, полі-о-толуїдин, легований ТСК, при кімнатній температурі та на повітрі має відносно невелике значення питомого опору $\rho = 19,2$ Ом·м (табл. 2). З підвищенням температури від 293 до 373 К опір зразка ПоТ-ТСК зменшується за експоненціальним законом:

$$\rho = \rho_0 \cdot \exp(E_a/2kT),$$

де E_a – енергія активації переносу заряду, ρ_0 – приведений питомий опір, k – стала Больцмана, T – температура.

Представлення даних у координатах рівняння Арреніуса $\ln(R/R_0)=f(1/T)$ показало, що температурна залежність описується прямою лінією (рис. 5), що свідчить про можливість застосування зонної теорії провідності до досліджуваних полімерів.

Значення параметрів переносу заряду, розраховані за наведеним вище рівнянням для лінійних залежностей в інтервалі температур 313 -

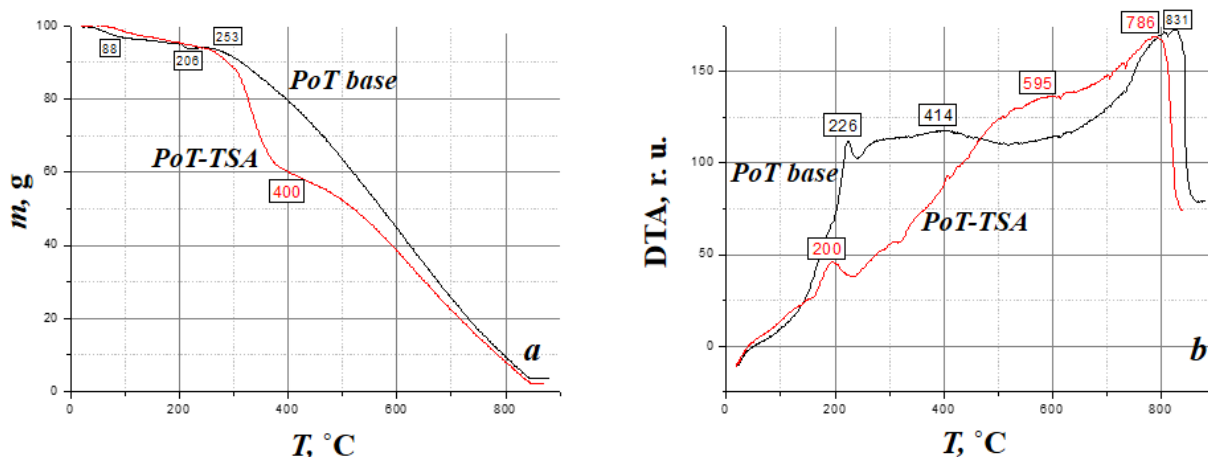


Fig. 4. Термогравіметричні TG (a) і диференціальні термічні DTA криві (b) ПоТ і ПоТ-ТСК зразків.

Таблиця 2.

Параметри переносу заряду для ПоТ-ТСК під впливом газового середовища протягом 30 с

| Газ | ρ^{293} , Ом×м | ρ_0 , Ом×м | $\sigma = 1/\rho$, См/м | E_a , еВ | Чутливість, R/R_0 |
|-------------|---------------------|----------------------|--------------------------|------------|---------------------|
| - | 19,2 | 0,018 | 0,0520 | 0,206 | - |
| Аміак | 9020,6 | $1,16 \cdot 10^{-6}$ | 0,000110 | 0,708 | 470 |
| Нітробензол | 18 | 0,0046 | 0,0555 | 0,277 | 0,94 |
| Толуол | 13,4 | 0,118 | 0,0746 | 0,227 | 0,70 |
| Хлороформ | 25 | 0,001 | 0,0395 | 0,255 | 1,30 |
| ДМФ | 26 | 0,0277 | 0,0384 | 0,180 | 1,35 |
| ТГФ | 26 | 0,0630 | 0,0384 | 0,139 | 1,35 |

373 К (40 - 100 °С), наведені в таблиці 2. Енергія активації переносу заряду для ПоТ-ТСК становить

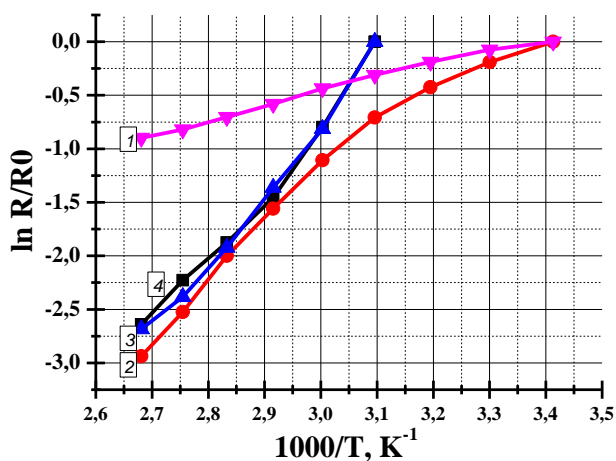


Рис. 5. Залежність логарифма нормованого опору від зворотної температури для ПоТ-ТСК на повітрі (1), а також після дії парів аміаку протягом 30 с (2), 1 хв (3) та 5 хв (4).

$E_a = 0,206 \pm 0,002$ еВ. Легування ПоТ толуолсульфокислотою забезпечує вищу провідність ПоТ порівняно з іншими кислотами, наприклад, сульфатною [16], ймовірно, за рахунок високого рівня структурної впорядкованості.

Після дії аміаку питомий опір ПоТ-ТСК значно зростає, майже в 500 разів (табл. 2), а також збільшується енергія активації провідності з 0,206 до 0,708 еВ. Можна припустити, що в результаті

взаємодії молекул аміаку з поліаміноареном, легованим кислотою, відбувається депротонування полімеру з утворенням нестійкого амонійного комплексу, що спричиняє значне зменшення концентрації носіїв заряду і, відповідно, збільшення питомого опору.

При взаємодії з аміаком зростає інтенсивність кристалічних рефлексів на дифрактограмі зразків ПоТ-ТСК (рис. 3, крива 2), що свідчить про хімічну взаємодію газу з кислотними групами ПоТ-ТСК з утворенням кристалічної сольової форми. Після термообробки плівок спостерігалось незначне зниження рефлексів за рахунок десорбції аміаку (рис. 3, крива 3). Проте спостережувані зміни не є істотними, що свідчить про достатню відтворюваність структури ПоТ-ТСК, тобто аморфізації кристалічної структури, характерної для більшості полімерів, не відбувається.

Вплив органічного розчинника на електроопір ПоТ-ТСК залежить від фізичних і хімічних характеристик розчинника. Як видно з даних табл. 2 та температурної залежності опору, природа розчинника зумовлює зміну питомого опору ПоТ-ТСК, величини E_a та константи ρ_0 . Однак ефект значно менший порівняно з дією аміаку.

При дії парів полярних апротонних розчинників – ДМФА, ТГФ, хлороформу спостерігаються різні ефекти впливу (рис. 6).

В цілому вплив парів вищевказаних розчинників викликає підвищення опору в 1,3 - 1,4 рази. Значення енергії активації під дією полярних розчинників ДМФА та ТГФ зменшуються. Ймовірно,

спостережувані явища пов'язані з особливостями молекулярної взаємодії полімер-розчинник.

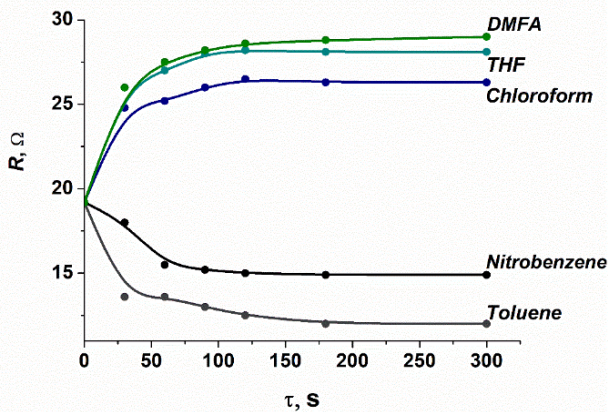


Рис. 6. Часова залежність опору ПоТ-ТСК під дією органічних парів: 1 – ДМФА; 2 – ТГФ; 3 – хлороформ; 4 - нітробензол; 5 – толуол.

Зменшення опору і незначне збільшення енергії активації провідності спостерігається при дії на сенсор парів органічного розчинника з хімічною структурою, близькою до ПоТ – ароматичних сполук із замісником в бензольному кільці, тобто нітробензолу і толуолу плівка (табл. 2, рис. 6). Ймовірно, відбувається процес фізичної адсорбції молекул розчинника, який істотно не впливає на електронні властивості полімеру.

Крім того, існує певна кореляція між фізико-хімічними параметрами розчинника та його впливом на характер зміни опору. Розчинники з високим донорним числом (д.ч.) і меншим дипольним моментом (μ), такі як ДМФА, ТГФ і хлороформ (табл. 1), викликають підвищення електроопору ПоТ-ТСК, а з низьким д.ч. та вищим μ – зменшення. Недавні експерименти визначили, що сили, пов'язані з перенесенням заряду, слабкі, але вони можуть викликати міжмолекулярні взаємодії на додаток до неспецифічних сил Ван-дер-Ваальса [22].

Спектри оптичного поглинання плівки ПоТ, отриманої хімічною полімеризацією «in situ», характеризуються поглинанням поблизу 360 - 410 нм (перехід π - π^*) і широкою смугою в діапазоні

520 - 750 нм, що можна віднести до n - π^* переходу в аміно-хіноїдних фрагментах полімерної системи (рис.7,а, б, криві 1). Вплив органічних парів викликає зміни забарвлення плівок, що відповідає спектральним змінам у видимій та ближній ділянках спектра.

Під дією парів ДМФА спостерігається зростання оптичного поглинання в діапазоні 550 - 580 нм, але положення його максимуму залишається незмінним. Натомість при $\lambda > 750$ нм спостерігається зменшення оптичного поглинання (рис. 7,а). Подібна тенденція спостерігається для парів хлороформу та ТГФ (рис.7,б), однак оптичне поглинання нижче у всіх досліджуваних спектральних інтервалах.

Отже, отримані результати підтверджують наявність міжмолекулярної взаємодії газу з полімером під дією різних типів газів, природа якої визначається фізико-хімічними параметрами органічного розчинника. Сили перенесення заряду між молекулами утворюються при взаємодії між донорами електронів з низькою енергією іонізації та акцепторами електронів з високою спорідненістю до електронів. Донорна сила розчинника характеризується здатністю розчиняти сполуки з іонним і ковалентним зв'язком і викликати іонізацію розчиненої речовини. Ймовірно, це може бути поясненням вищої чутливості ТГФ, ДМФ і хлороформу, що характеризується більшою донорною здатністю порівняно з іншими дослідженими розчинниками. Отримані результати свідчать про можливість використання ПоТ-ТСК в резистивних датчиках аміаку та для селективного розпізнавання органічних газових середовищ різної полярності.

Висновки

Методом окисної хімічної полімеризації отримано зразки електропровідного полімеру ПоТ, легованого ТСК. Вивчено їх будову та фізико-хімічні властивості. Наявність об'ємної легуючої домішки (аніону ТСК) з рухомим протоном сульфонові групи зумовлює покращення фізико-хімічних властивостей ПоТ-ТСК. Було перевірено чутливість ПоТ-ТСК до різних газових середовищ. Встановлено, що найбільша зміна

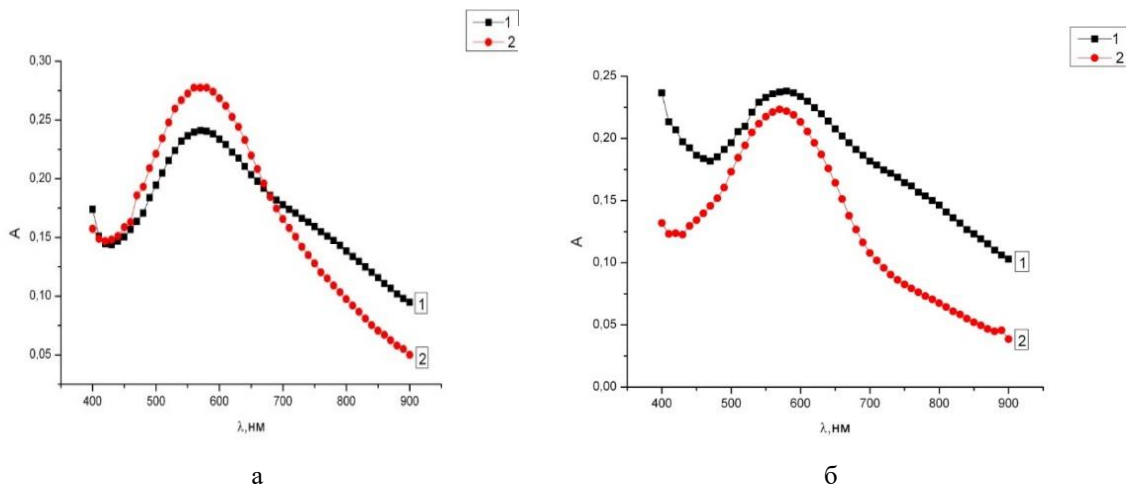


Рис. 7. Оптичні спектри плівок ПоТ-ТСК: а) 1 – вихідна плівка; 2 – після впливу парів ДМФА, б) 1 – вихідна плівка; 2 – після впливу парів ТГФ.

опору відбувається під дією парів аміаку. У випадку парів органічного розчинника відбувається процес фізичної адсорбції молекул розчинника, який істотно не впливає на електронні властивості полімеру. Зміна опору під дією парів органічного розчинника залежить від їх молекулярної структури та фізико-хімічних параметрів (донорне число, дипольний момент). Отримані результати можуть бути корисними при розробці газових сенсорів на основі органічних чутливих середовищ.

Подяка

Результати досліджень, наведені в статті, отримані за грантового фінансування Національного фонду досліджень України в рамках конкурсу «Наука для зміцнення обороноздатності України» в рамках проекту 2023.04/0133 «Розробка детекторів для експрес-контролю токсичних речовин на забруднених

територіях» (2024-2025).

Аксiментьєва О.І. - доктор хімічних наук, професор, головний науковий співробітник, професор кафедри фізичної та колоїдної хімії;

Ціж Б.Р. - доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри загальнотехнічних дисциплін;

Горбенко Ю.Ю. - кандидат хімічних наук, старший дослідник, старший науковий співробітник, доцент кафедри фізичної та колоїдної хімії;

Чохань М.І. - кандидат технічних наук, доцент, доцент кафедри загальнотехнічних дисциплін;

Стенура А.Л. - магістр хімії, інженер кафедри фізичної та колоїдної хімії;

Балук В.І. - інженер I категорії кафедри прикладної фізики та наноматеріалознавства.

- [1] B. Adhikari, P. Kar, eds.: G. Korotcenkov, *Polymers in Chemical Sensors*, Chemical Sensors (Momentum Press, LLC, New Jersey, USA, 2010).
- [2] B. Tsizh, O. Aksimentyeva, *Ways to improve the parameters of optical gas sensors of ammonia based on polyaniline*, *Sens. Actuator A Phys.* 442 (2020); <https://doi.org/10.1016/j.sna.2020.112273> 0924-4247.
- [3] S. Wilson, R. Jourdan, Q. Zhang et al., *New materials for micro-scale sensors and actuators. An engineering review*, *Mater. Sci. Eng. Rep.*, 56, 1 (2007); <https://doi.org/10.1016/j.mser.2007.03.001>.
- [4] A. Ghoorchian, N. Alizadeh, *Chemiresistor gas sensor based on sulfonated dye-doped modified conducting polypyrrole film for high sensitive detection of 2,4,6-trinitrotoluene in air*, *Sens. Actuators B Chem.*, 255(1), 826 (2018); <https://doi.org/10.1016/j.snb.2017.08.093>.
- [5] O. Aksimentyeva, B. Tsizh, M. Chokhan, *Sensors of control of gaseous media in the food industry and the environment* (Lviv, Pyramida, 2018).
- [6] H. Bai, G. Shi, *Gas sensors based on conducting polymers*, *Sensors*, 7, 267 (2007); <https://doi.org/10.3390/S7030267>.
- [7] C.-W. Hu, Y. Yamada, K. Yoshimura. *A new type of gasochromic material: conducting polymers with catalytic nanoparticles*, *Chem. Commun.*, 53, 3242 (2017); <https://doi.org/10.1039/C7CC00077D>.
- [8] D.A. Pomogailo, S. Singh, M. Singh, *Polymer-matrix nanocomposite gas-sensing materials*, *Inorg. Mater.*, 50(3), 296 (2014); <https://doi.org/10.1134/S0020168514030108>.
- [9] O.I. Aksimentyeva, B.R. Tsizh, Yu.Yu. Horbenko, O.I. Konopelnyk, G.V. Martynyuk, M.I. Chokhan', *Flexible elements of gas sensors based on conjugated polyaminoarenes*, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 670(1), 3 (2018); <https://doi.org/10.1080/15421406.2018.1542057>.
- [10] T. Lamarque, P. Le Barny, E. Obert, E. Chastaing, B. Loiseaux, I. Leray, *Detection of nitro-aromatic compounds by optical gas sensors based on sensitive or photoluminescent polymers*, *Proc. of SPIE*, 6189 (2006); <http://dx.doi.org/10.1117/12.664032>.
- [11] B.A. Farooqi, M. Yar, A. Ashraf, U. Farooq, Kh. Ayub, *Graphene-polyaniline composite as superior electrochemical sensor for detection of cyano explosives*, *Eur. Polym. J.*, 138, 109981 (2020); <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2020.109981>.
- [12] D. Anaklı, S. Çetinkaya1, M. Karakışla, M. Sacak, *Synthesis and characterization of conductive poly(o-anisidine)/talc composite*, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 33(2), 403 (2018) 403; <https://doi.org/10.17341/gazimmfd.416349>.
- [13] B.R. Tsyzh, M.R. Dzeryn, Yu.Yu. Horbenko, *Gas sensitivity of poly-ortho-toluidine films*, *Scientific Messenger LNUVMBT named after S. Z. Gzhytskyj*, 19(75), 59 (2017); <http://dx.doi.org/10.15421/nvlvet7512>.
- [14] A. Stepura, Yu. Horbenko, O. Konopelnyk, O. Aksimentyeva, *Sensor sensitivity of thin layers of polyorthotoluidine*, *Visnyk of the Lviv University. Ser. Chem.*, 58(2), 368 (2017).
- [15] A.A. Khan, S. Shaheen, *Electrical conductivity, isothermal stability and amine sensing studies of a synthetic poly-o-toluidine/multiwalled carbon nanotube/Sn(IV) tungstate composite ion exchanger doped with p-toluenesulfonic acid*, *Anal. Methods*, 7, 2077 (2015); <https://doi.org/10.1039/C4AY02911A>.
- [16] A.L. Stepura, O.I. Aksimentyeva, P.Yu. Demchenko, *Features of the Structure and Physical-Chemical Properties of Poly-Ortho-Toluidine Doped with Toluene-sulfonic Acid*, *Physics and Chemistry of Solid State*, 20(1), 77 (2019); <https://doi.org/10.15330/pcss.20.1.77-82>.
- [17] B. Tsizh, Yu. Horbenko, M. Dzeryn, O. Aksimentyeva, *Combined polymer sensitive elements for gas sensors*, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 716(1), 112 (2021); <https://doi.org/10.1080/15421406.2020.1859701>.

- [18] A. Elmansouri, A. Outzourhit, A. Oueriagli, A. et al., *Spectroscopic characterization of electrodeposited poly(o-toluidine) thin films and electrical properties of ito/poly(o-toluidine)/aluminum schottky diodes*, Act. Pass. Electron. Compon., 2007 (2007); <https://doi.org/10.1155/2007/17846>.
- [19] O.I. Aksimentyeva, O.I. Konopelnik, M.Ya. Grytsiv, G.V. Martyniuk, *Charge transport in electrochromic films of polyorthotoluidine*, Funct. Mater., 11(2), 300 (2004);
- [20] A. MacDiarmid, 'Synthetic metals': a novel role for organic polymers, Curr. Appl. Phys. 1, 269 (2001); [https://doi.org/10.1016/S0379-6779\(01\)00508-2](https://doi.org/10.1016/S0379-6779(01)00508-2).
- [21] Common Solvents Used in Organic Chemistry: Table of Properties. <https://organicchemistrydata.org/solvents>.
- [22] M.F.J. Mabesoone, A.R.A. Palmans, E.W. Meijer, *Solute-Solvent Interactions in Modern Physical Organic Chemistry: Supramolecular Polymers as a Muse*, J. Am. Chem. Soc., 142(47), 19781 (2020); <https://doi.org/10.1021/jacs.0c09293>.

O.I. Aksimentyeva¹, B.R. TsiZh^{2,3}, Yu.Yu. Horbenko¹, M.I. Chokhan³,
A.L. Stepura¹, V.I. Baluk⁴

Influence of the Toxic Vapors on the Gas Sensitivity and Structure of Poly(o-toluidine)

¹Ivan Franko National University of Lviv, Ukraine; Olena.Aksimentyeva@lnu.edu.ua

²Kazimierz Wielki University in Bydgoszcz, Bydgoszcz, Poland; tsizhb@ukw.edu.pl

³Stepan Gzytskyi National University of Veterinary Medicine and Biotechnologies Lviv, Ukraine; tsizhb@ukr.net

⁴National University "Lvivska Polytechnyka", Lviv, Ukraine; vasyl1850@gmail.com

In the present work, we investigated the influence of the toxic vapors (ammonia, chloroform, tetrahydrofuran, dimethylformamide, nitrobenzene, toluene) on the specific resistance, optical absorption, and structure of conducting polymer poly-o-toluidine (PoT) obtained by oxidative polymerization of o-toluidine in toluene sulfonic acid (TSA) solution. This polymer has a high level of crystallinity and is thermal stable to 473 K (200 °C). The action of organic solvent vapors causes an increase in PoT-TSA resistance by 1.3 - 1.4 times, while after the action of ammonia, the resistivity increases almost 500 times. The activation energy of charge transfer E_a also increases from 0.21 to 0.71 eV under the action of ammonia due to the deprotonation of the polymer and its transformation to the resistive base form. When the organic solvents are used, the observed phenomena have a different direction (resistance increase or decrease) due to the peculiarities of polymer-solvent molecular interaction. This phenomenon may be used for selective detection of solvents.

Keywords: poly(o-toluidine), structure, specific resistance, organic vapors, ammonia action.