

В.К. Бухтіяров, В.М. Гребенніков, О.Ю. Крюченко, П.А. Манорик, Н.І. Єрмохіна

СИНТЕЗ І ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЧУТЛИВИХ ШАРІВ СЕНСОРІВ НА ОСНОВІ ПОЛІАКРИЛОВОЇ КИСЛОТИ *

Показано, що використання триацетилацетонату мангану (III) як ініціатора полімеризації дозволяє здійснювати контрольований методом п'єзокварцевого мікрозважування синтез з газової фази тонких плівок поліакрилової кислоти з акрилової кислоти. Встановлено, що синтезована плівка поліакрилової кислоти оборотно зв'язує пари води та амоніаку.

Для моніторингу довкілля в останні роки широко застосовуються фізико-хімічні методи аналізу та датчики, що мають високу чутливість. Перевагою фізико-хімічних методів є також висока селективність, тобто можливість одночасно визначати якісно та кількісно десятки компонентів. Можливість автоматизувати аналітичний процес робить ці методи незамінними при здійсненні екологічного моніторингу.

Однією з ключових проблем, яку доводиться розв'язувати при конструюванні сенсорів, є створення чутливого плівкового покриття на поверхні датчиків та стандартизація такого покриття. Для одержання плівок на поверхні датчиків часто застосовують різні полімери [1, 2]. Використання масивів датчиків з полімерним покриттям є перспективним при виготовленні штучних "носу" та "язика" — приладів, які здатні аналізувати складні багатокомпонентні суміші [3].

Метою даної роботи було відпрацювання методики створення полімерних плівок на основі акрилової кислоти на поверхні електродів п'єзокварцевого датчика та вивчення їх сорбційних властивостей.

Комплекси мангану (III) є ефективними ініціаторами полімеризації вінілових мономерів [4, 5]. Для одержання поліакрилової кислоти з мономера — акрилової кислоти — як ініціатор полімеризації використовували триацетилацетонат мангану (III) (ТАМ), якій було синтезовано за розробленою нами раніше методикою [6]. Для додаткового очищення зразок ТАМ перекристалізували із суміші бензол—гексан, сушили у вакуум-ексикаторі над оксидом фосфору (V).

ТАМ розчиняли у бензолі (використовували бензол марки "для хроматографії", Харківський завод хімічних реактивів, НВО Монокристал); бензольний розчин ТАМ наносили мікрокапі-

лярном на поверхню срібного електрода п'єзокварцевого резонатора (ПКР), сушили в струмені сухого повітря (повітря сушили над КОН) або аргону до постійної маси. Процес сушки контролювали методом п'єзокварцевого мікрозважування (рис. 1) на приладі оригінальної конструкції, що дозволяє вивчати хімічні перетворення малих мас зразків (10^{-6} — 10^{-8} г) [7]. Зміна частоти (ΔF) ПКР відповідає зміні маси зразка, що знаходиться на поверхні електрода ПКР. Зменшення частоти (ΔF) ПКР на 1 Гц відповідає завантаженню на 1 нг.

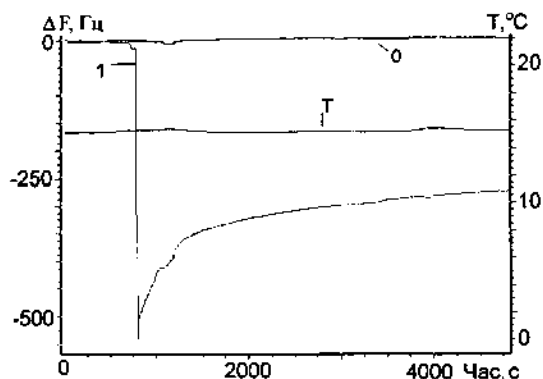


Рис. 1. Кінетика сушки розчину триацетилацетонату мангану (III) у бензолі на поверхні електрода ПКР (1); контрольний ПКР з чистою поверхнею електрода (0).

Далі в камеру, у якій знаходяться датчики з нанесеним на поверхню їхніх електродів ініціатором полімеризації (ТАМ), подавали пари акрилової кислоти.

За ходом полімеризації акрилової кислоти на поверхні срібного електрода резонатора також стежили методом п'єзокварцевого мікрозважування. Полімеризацію проводили з використанням двох режимів: 1) подаючи пари акрилової кисло-

* Робота виконана за фінансової підтримки комплексної програми фундаментальних досліджень НАН України "Дослідження у галузі сенсорних систем та технологій".

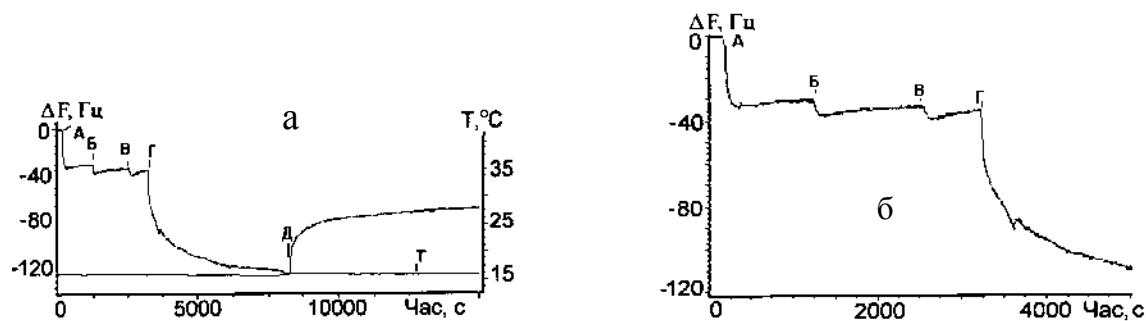
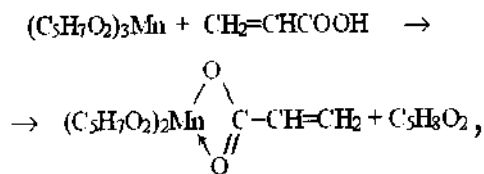


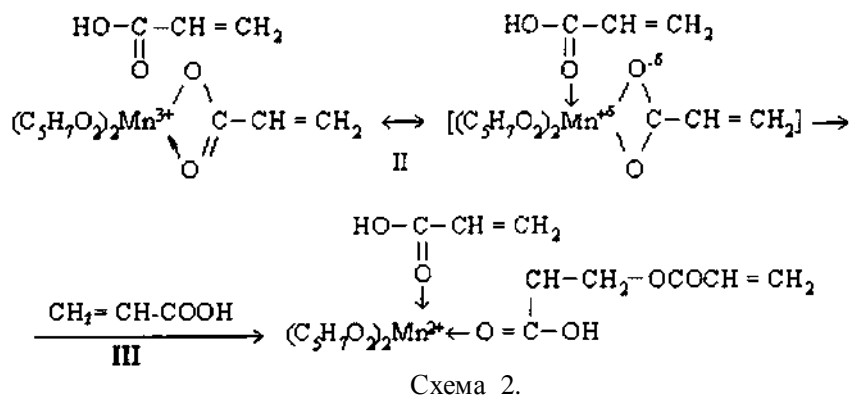
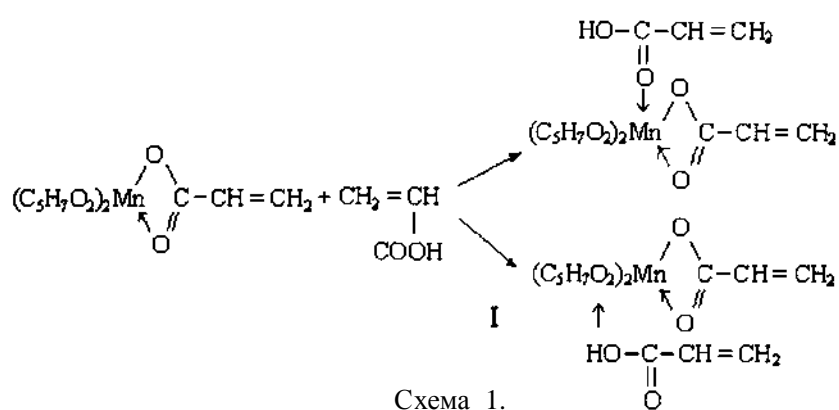
Рис. 2. Кінетика формування покриття поліакрилової кислоти на поверхні електрода ПКР. А, Б, В — пуск однакових порцій парів акрилової кислоти; Г — пуск струменю акрилової кислоти в аргоні; Д — пуск сухого повітря; а — повний запис експерименту; б — початок експерименту (перші 5000 с).

ти в камеру порціями; 2) подаючи пари акрилової кислоти в струмені аргону (рис. 2). Синтез плівок поліакрилової кислоти та вивчення їх взаємодії з різними аналітами проводили при строго фіксованій температурі, яку контролювали окремим термочутливим п'єзокварцевим датчиком.

Згідно з роботою [8] при полімеризації акрилової кислоти у присутності хелатів мангану (III) утворюється високомолекулярна поліакрилова кислота. Причина одержання високомолекулярної поліакрилової кислоти, синтезованої в присутності хелатів мангану (III), полягає, згідно з нашими та літературними даними, в особливому механізмі дії ініціатора. Його роль не обмежується ініціюванням — утворенням вільних радикалів, а поширюється на ланцюги, що зростають. Відомо, що стадії ініціювання передують взаємодія ТАМ з акриловою кислотою, при якій утворюється діацетилацетонатоакрилат мангану (III). Останнє підтверджено раніше виділенням цього комплексу як продукту реакції ТАМ з акриловою кислотою та його всебічним аналізом [8]:



де $\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2$ — ацетилацетонатний ліганд.



Розкладання комплексу супроводжується генеруванням вільного радикала.

При ініціюванні хелатами варто враховувати стадію координації кислоти (стадія I), що може здійснюватися двома шляхами (схема 1).

Комплексоутворення карбоксилату мангану (III) з кислотою обумовлює прискорення розкладання хелату [8]. Одночасне комплексоутворення акрилової кислоти та ініціюючого радикала з одним центром забезпечує більш низький рівень енергії перехідного стану на стадії розкладання

(стадія II). Такий ефект полегшує розкладання хелату з переходом $Mn^{3+} \leftrightarrow Mn^{2+}$, тобто ініціювання і зростання швидкості процесу полімеризації в цілому (схема 2).

Далі йде стадія росту ланцюга (III) за участю радикала, який утворює комплекс з манганом (II).

Ми вважаємо, що роль хелату мангану (II) на стадії росту погоджується з матричним ефектом, що забезпечує упорядковане приєднання мономера до комплексно-зв'язаного радикала.

На наявність швидкої стадії сорбції акрилової кислоти ініціатором полімеризації і наступної більш повільної стадії полімеризації вказує відносно швидкий приріст маси зразка при порційному введенні мономера в систему (моменти А, Б, В на рис. 2) і відносно повільне збільшення маси покриття при подальшій стаціонарній подачі пари акрилової кислоти у камеру (момент Г на рис. 2).

Частина акрилової кислоти, яка адсорбується на покритті, що формується, не встигає вступити в реакцію полімеризації і легко десорбується при продуванні камери сухим аргонем (момент Д, рис. 2, а). У підсумку на поверхні ПКР утворюється тонкий шар поліакрилової кислоти, що не містить залишкового мономера.

Слід зазначити, що не вся маса плівки ініціатора, нанесеного на поверхню ПКР, бере участь в ініціюванні процесу полімеризації. В процесі приймає участь лише її поверхневий шар. Так, в одному з експериментів при завантаженні 663 нг ТАМ маса сформованого покриття поліакрилової кислоти склала 70 нг, а при завантаженні 98 нг цього комплексу — 970 нг.

Таким чином, використання ТАМ як ініціатора полімеризації дозволяє здійснювати контрольований методом п'єзокварцевого мікрозважування синтез з газової фази тонких плівок поліакрилової кислоти з акрилової кислоти.

Відомо, що поліакрилова кислота, яка отримана в присутності хелатів мангану (III), добре зберігає свої властивості, у тому числі й у присутності води, вона є більш високомолекулярною, ніж синтезована в присутності традиційних ініціаторів, має стабільні характеристики при зберіганні, тобто залишки ініціатора чи продуктів його відновлення не викликають вільнорадикального перетворення ланцюгів поліакрилової кислоти, яке зазвичай [10] приводить до зміни її властивостей при зберіганні.

Для вивчення взаємодії синтезованої на поверхні срібного електрода ПКР плівки поліакрилової кислоти з парами води камеру мультисен-

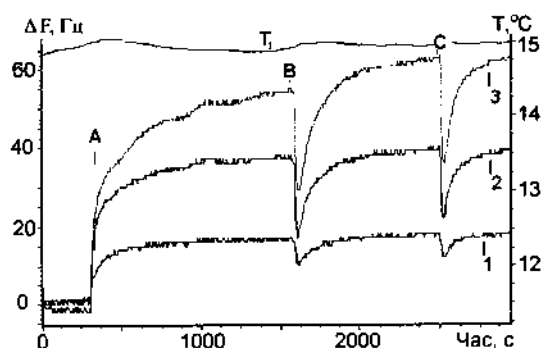


Рис. 3. Взаємодія плівок поліакрилової кислоти з парами води. Одночасно працюють 3 ПКР (1, 2, 3). А — подане сухе повітря; В, С — подана порція повітря, що містить пари води; потім система продувається сухим повітрям.

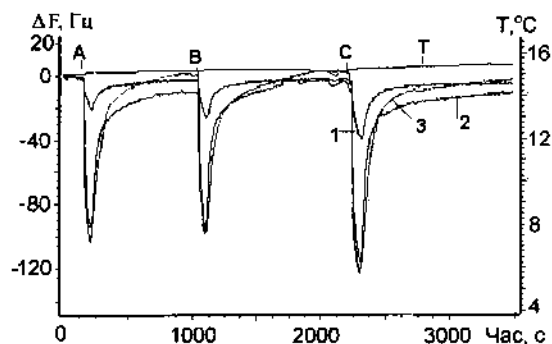


Рис. 4. Взаємодія плівок поліакрилової кислоти з парами амоніаку. Одночасно працюють 3 ПКР (1, 2, 3). А, В, С — введення порції суміші пари води та амоніаку. Після кожного пуску система продувається сухим аргонем. $C(NH_3)_A = C(NH_3)_B$; $C(NH_3)_C = 1.4C(NH_3)_A$.

сорної установки попередньо продували сухими аргонем чи повітрям до встановлення сталої частоти ПКР, потім у камеру подавали порцію повітря, що містить пару води (використовували повітря, що має 42 % відносної вологості — насичена пара над $Zn(NO_3)_2$), а потім систему знову продували сухими повітрям або аргонем. Експеримент повторювали декілька разів (рис. 3). Видно, що синтезована на поверхні ПКР плівка поліакрилової кислоти збільшує масу при сорбції пари води і може легко десорбувати її при продуванні сухим повітрям або аргонем, тобто здатна до оборотного зв'язування парів води.

Аналогічні експерименти проведено з використанням суміші пари води й амоніаку (рис. 4).

Синтезована на поверхні ПКР плівка поліакрилової кислоти показала стабільність властивостей у реакції оборотного зв'язування пари води й амоніаку.

Таким чином, в роботі показано, що використання ТАМ як ініціатора полімеризації дозволяє здійснювати контрольований методом п'єзокварцевого зважування синтез тонких плівок поліакрилової кислоти з акрилової кислоти (з газової фази). Встановлено, що синтезована плівка поліакрилової кислоти оборотно зв'язує пари води та амоніаку.

РЕЗЮМЕ. Показано, что использование триацетилацетоната марганца (III) как инициатора полимеризации позволяет осуществлять контролируемый методом пьезокварцевого взвешивания синтез из газовой фазы тонких пленок полиакриловой кислоты из акриловой кислоты. Установлено, что синтезированная пленка полиакриловой кислоты обратимо связывает пары воды и аммиака.

SUMMARY. Manganese (III) tris-acetylacetonate application as polymerization initiator is shown to allow the piezoquartz weighting controlled synthesis of thin polyacrylic acid films from gaseous acrylic acid. The resulting polyacrylic acid film is found to bind reversibly the vapours of water and ammonia.

Інститут фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського
НАН України, Київ

УДК 541.547.54

Б.В. Скіп, А.Ф. Чобан, О.С. Лявинець

МАТЕМАТИЧНИЙ АНАЛІЗ ПЕРЕБІГУ ПРОЦЕСУ АЛКІЛЮВАННЯ НАТРІЙ КАРБОНАТУ

Проведено математичний аналіз можливих шляхів перебігу процесу алкілювання натрій карбонату в дипольних апротонних розчинниках. Змодельовано кінетику процесу для найбільш вірогідних випадків.

Створення систем з підвищеною нуклеофільністю, які б характеризувались високою специфічністю та вибірковістю, є одним з напрямків інтенсивного розвитку органічної та біоорганічної хімії [1, 2]. На наш погляд, досить цікавим є вивчення реакційної здатності низькорекційних субстратів у дипольних негідроксильних розчинниках, які проявляють ряд цінних властивостей, включаючи зниження сольватації аніонних нуклеофілів і, як наслідок, збільшення їх реакційної здатності [3].

До типових реакцій нуклеофільного заміщення відноситься алкілювання карбонатів металів [4]. При цьому для калій карбонату використання диметилформаміду (ДМФА) як розчинника за-

1. Ballantine D.S., White R.M., Martin S.J. et al. Acoustic wave sensors: theory, design, and physicochemical application; -San Diego: Academ. Press Inc., 1997.
2. Zhou R., Haimbodi M., Everhart D., Josse F. // Sens. Actuators B. -1996. **35-36**. -P. 176—182.
3. Коренман Я.И., Кучменко Т.А. // Рос. хим. журн. (Журн. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). - 2002. -**XLVI**, № 4. -С. 34—42.
4. Николаев А.Ф., Белгородская К.В., Пушкарева Л.И. // Журн. прикл. химии. -1976. -**49**, вып.4. -С. 934.
5. Бухтияров В.К., Кресс Е.Е., Бударин Л.И. // β-Дикетонаты металлов / Под ред. Л.И. Мартыненко. Сб. научн. тр. -Владивосток: Изд-во Дальневост. ун-та, 1990. -С. 70—83.
6. А.с. СССР №1129907. -Бюл. изобрет., 1983. -№ 7.
7. Пат. UA 44575A (Україна). -Бюл. изобрет., 2002. -№ 2.
8. Николаев А.Ф., Белгородская К.В., Бондаренко С.Г. и др. // Журн. прикл. химии. -1982. -**55**, № 8. -С. 1826—1831.
9. Николаев А.Ф., Белгородская К.В., Шибалович В.Г. и др. // Высокомолекуляр. соединения. Сер. Б. - 1980. -**17**, № 6. -С. 449—553.
10. Николаев А.Ф., Бондаренко С.Г., Белгородская К.В. и др. // Журн. прикл. химии. -1983. -**55**, № 3. -С. 686—689.

Надійшла 28.08.2006

© Б.В. Скіп, А.Ф. Чобан, О.С. Лявинець , 2007