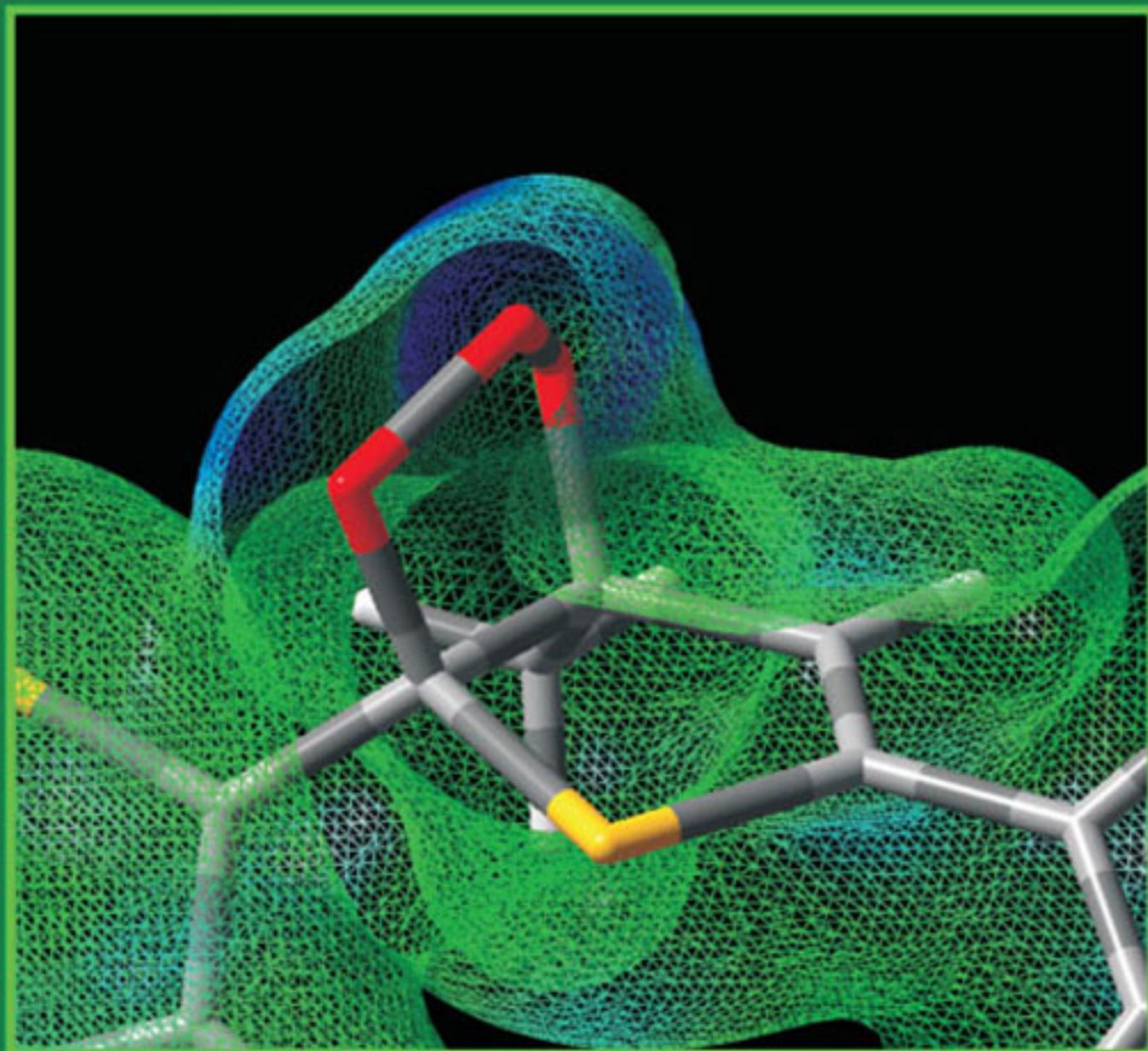


Jacek Nowaczyk



WPŁYW OZONU  
NA WŁAŚCIWOŚCI FIZYKOCHEMICZNE  
POLIMERÓW PRZEWODZĄCYCH  
Z GRUPY POCHODNYCH POLITIOFENU



WYDAWNICTWO NAUKOWE  
UNIWERSYTETU MIKOŁAJA KOPERNIKA

Uniwersytet Mikołaja Kopernika

**Jacek Nowaczyk**

**Wpływ ozonu na właściwości fizykochemiczne  
polimerów przewodzących z grupy  
pochodnych politiofenu**

Toruń 2014

## Spis treści

1. Wprowadzenie .....	9
1.1. Wstęp .....	9
1.1.1. Polimery przewodzące .....	9
1.1.2. Ozon i jego właściwości .....	11
1.2. Przegląd tematyki badawczej dotyczącej wpływu ozonu na polimery ..	14
1.2.1. Wpływ ozonu na elastomery dienowe .....	14
1.2.2. Wpływ ozonu na poliolefiny .....	18
1.2.3. Wpływ ozonu na polimery naturalne .....	22
1.3. Wpływ ozonu i tlenu na właściwości polimerów przewodzących .....	24
1.4. Mechanizm reakcji ozonu ze związkami heterocyklicznymi .....	27
2. Cel i zakres pracy .....	30
3. Badane polimery .....	32
3.1. Materiały polimerowe .....	33
3.1.1. Politiofen .....	33
3.1.2. Poli(3-alkilotiofeny) .....	33
3.1.3. Kopolimery 3-alkiloiofenów i pochodnych tiofenu z rozbudowanym podstawnikiem .....	35
4. Analiza spektroskopowa polimerów i produktów ich ozonowania .....	40
4.1. Analiza <sup>1</sup> H NMR .....	40
4.1.1. Poli(3-pentylotiofen) .....	40
4.1.2. Poli(3-heptylotiofen) .....	42
4.1.3. Poli(3-nonylotiofen) .....	42
4.1.4. Produkty ozonowania homopolimerów .....	43
4.2. Analiza CPMAS <sup>13</sup> C NMR .....	43

4.2.1. Kopolimery serii HET, AcET i AET .....	43
4.3. Spektroskopia FTIR .....	47
4.3.1. Analiza rozpiętości sprzężeń na podstawie analizy widm FTIR. ....	47
4.3.2. Wpływ ozonu na politiofen .....	49
4.3.3. Teoretyczna interpretacja widma IR .....	58
4.3.4. Poli(3-alkilotiofeny) .....	63
4.3.5. Kopolimery 3-alkilotiofenu serii alkoholowej HET .....	66
4.3.6. Kopolimery 3-alkilotiofenu serii estrowej AcET, AET, i ThET .....	70
4.3.7. Kopolimery 3-(2-(1-naftaleno)winylo)tiofenu i 3-pentylotiofenu P[NVT-co-3PT] o różnych stosunkach molowych komonomerów .....	72
5. Mechanizm reakcji ozonu z układem sprzężonych pierścieni tiofenowych ..	78
5.1. Metodyka obliczeń .....	79
5.1.1. Mechanizm reakcji ozonu z układem nienasyconym .....	79
5.1.2. Obliczenia teoretyczne ścieżek reakcji .....	81
5.2. Wyniki obliczeń numerycznych .....	84
5.2.1. Analiza wpływu długości łańcucha alkilowego na strukturę elektronową modelowego układu molekularnego .....	84
5.2.2. Analiza barier rotacyjnych .....	88
5.2.3. Stan początkowy substratów .....	90
5.2.4. Procedury obliczeń kwantowo-chemicznych profili energetycznych .....	94
5.2.5. Analiza trajektorii kolizyjnej ozonu z atomem siarki S2 .....	95
5.2.6. Analiza trajektorii kolizyjnej ozonu z atomem węgla C5 .....	97
5.2.7. Analiza trajektorii kolizyjnej ozonu z atomem węgla C6 .....	101
5.2.8. Analiza trajektorii kolizyjnej ozonu z atomem węgla C7 .....	104
5.2.9. Analiza trajektorii kolizyjnej ozonu z atomem węgla C8 .....	107
6. Wpływ ozonu na morfologię poli(3-alkilotiofenów) .....	112
6.1. Wpływ ozonu na morfologię błon z poli(3-pentylotiofenu) .....	112
6.1.1. Analiza ziarnistości i chropowatości .....	113
6.1.2. Analiza szerokości spektra .....	114
6.1.3. Analiza obrazów fazowych AFM .....	116
6.2. Zmiany morfologii próbek proszkowych pod wpływem ozonu .....	118
6.3. Analiza właściwości elektrycznych błon P3PT .....	120
6.4. Wpływ ozonu na właściwości elektryczne próbek proszkowych .....	123

6.4.1. Zależność przewodnictwa od temperatury .....	123
6.4.2. Zależność przewodnictwa od grubości próbki .....	125
7. Podsumowanie .....	128
8. Wykaz akronimów .....	132
9. Piśmiennictwo cytowane .....	133

# 1. Wprowadzenie

## 1.1. Wstęp

### 1.1.1. Polimery przewodzące

Polimery przewodzące są związkami makrocząsteczkowymi o szczególnych właściwościach fizykochemicznych. Obok typowych dla polimerów cech, jak mała gęstość, elastyczność, podatność na formowanie oraz odporność na czynniki chemiczne, mają też właściwości półprzewodnikowe i nieliniowe właściwości optyczne. Ta krótka charakterystyka nie wyczerpuje listy najważniejszych właściwości, zapewniających tym związkom duże zainteresowanie, jakie towarzyszy im od końca siódmej dekady XX w., tj. od czasu ich odkrycia. Jedną z wyjątkowych cech tych związków jest możliwość kontroli właściwości fizykochemicznych przez odpowiednią modyfikację ich struktury chemicznej. Polimery przewodzące postrzegane są jako materiały o szerokim spektrum potencjalnych zastosowań. Na pierwszy plan wysuwają się te związane z przewodzeniem prądu elektrycznego. Wśród nich wymienić należy zastosowanie w: tranzystorach polowych, materiałach elektrodowych akumulatorów i superkondensatorów, ogniwach fotowoltaicznych i diodach świecących [1]. Warte podkreślenia jest zastosowanie tych polimerów w medycynie. Na szczególną uwagę zasługują:

1) sztuczne mięśnie polimerowe działające na zasadzie silowników elektrochemicznych, w których ruch polimerowego włókna powoduje siła powstająca w wyniku zmiany stopnia domieszkowania polimerowego półprzewodnika [2],

2) kontrolowane uwalnianie leków oparte na zmianach szybkości permeacji leku, regulowane stanem utlenienia polimeru [3],

3) zestawy do regeneracji tkanki nerwowej wykorzystujące polimery przewodzące jako substancję elektroaktywną w elektrycznej stymulacji komórek [4],

4) stabilne i efektywne separatory pomiędzy tkanką żywą i materiałem mikroelektrody na bazie polimerów przewodzących, stosowane w badaniach tkanki nerwowej [5],

5) tymczasowe rusztowania do immobilizacji komórek z oligomerów polipirolu i politiofenu łączone za pomocą ugrupowań estrowych do określonych białek. Szczególną efektywność w tym zastosowaniu polimery te zawdzięczają biokompatybilności i biodegradowalności [6]. Testy biokompatybilności wykonane na zwierzętach wykazały, że polimery przewodzące są nietoksyczne i nie powodują przewlekłych stanów zapalnych w testowanych żywych organizmach [6].

Inne ciekawe właściwości tych polimerów to zdolność do wygaszania wolnych rodników oraz działanie przeciwutleniające. Niestety, jak wykazały prace F. Cataldo [7], stosowanie polimerów przewodzących nie zwiększa odporności elastomerów dienowych na utlenianie. Powodem tego jest fakt, że sprzężony układ wiązań podwójnych polimeru przewodzącego tworzy z utleniaczami odwracalne kompleksy. Tymczasem od skutecznego przeciwutleniacza oczekuje się trwałego wiązania utleniacza, eliminującego go ze środowiska reakcji. Tym sposobem polimery przewodzące, zamiast zabezpieczać polimery dienowe przed działaniem utleniaczy takich jak np. ozon, działają jak mediatory czynnika utleniającego. Niemniej w piśmiennictwie przedmiotu znaleźć można doniesienia na temat roli polimerów przewodzących w zapobieganiu wolnorodnikowej degradacji lipidów i kwasów nukleinowych [8].

Taka różnorodność potencjalnych zastosowań powoduje, że polimery te są od lat 70. ubiegłego stulecia atrakcyjnym obiektem badań. G. Bidan [9], omawiając historię badań nad tą grupą związków, wyróżnił cztery generacje badaczy, nadając im nazwy związane z podstawowym nurtem zainteresowań, jaki w danym okresie był wiodący. W ten sposób jako pierwsza, w latach 60–80. XX w., pojawiła się generacja „Fizyków” poszukujących nowych syntetycznych metali. Po upowszechnieniu się informacji o odkryciu H. Shirakawy punkt ciężkości w badaniach przeniesiony został z poszukiwań teoretycznych na elektrochemiczną syntezę nowych związków elektroaktywnych. Stąd też kolejna generacja nazwana została „Elektrochemikami”. W latach 90. znane były już podstawowe grupy polimerów przewodzących, opanowane zostały podstawowe metody ich syntezy. Nowym wyzwaniem, jakie stanęło przed badaczami, było opracowanie nowych metod otrzymywania przetwarzalnych polimerów przewodzących, które można

produkować na szerszą skalę. Dalo to początek nowej generacji, nazwanej „Polimerowcami”. W okresie przypadającym na tę generację do praktyki technicznej wprowadzone zostały m.in. rozpuszczalne polimery o wąskiej przerwie wzbronionej jak poli(3-alkilotiofeny) oraz poli(3,4-etyleno-1,4-dioksytiofen). Pierwsza dekada XXI w. dla polimerów przewodzących wiązała się z wprowadzaniem tych polimerów do elektroniki molekularnej i nanotechnologii. Konsekwentnie IV generacja badaczy polimerów przewodzących nazwana została „Elektronikami molekularnymi”. Obok tego głównego nurtu badań prowadzone były prace nad różnymi aspektami poznawczymi dotyczącymi tych niezwyklej materialów.

W czterdziestoletniej historii badań nad tymi polimerami opracowano szeroki wachlarz metod ich otrzymywania i badania. Marginalną uwagę poświęcano badaniu zachodzących w nich procesów starzeniowych, w tym również wpływowi ozonu na ich właściwości fizykochemiczne.

### **1.1.2. Ozon i jego właściwości**

Ponad wszelką wątpliwość ozon należy do najbardziej znanych substancji chemicznych występujących w naturze. Jego rola na Ziemi jest dwójakiego rodzaju. Z uwagi na swoje szczególne właściwości fizykochemiczne jest zarówno korzystny, jak i szkodliwy dla mieszkańców naszej planety. Z jednej strony jego zdolności do pochłaniania wysokoenergetycznej części widma promieniowania ultrafioletowego chronią organizmy żywe przed negatywnym działaniem promieniowania słonecznego. Z drugiej strony ten sam ozon, gdy znajduje się w warstwie przyziemnej atmosfery – w tzw. troposferze – ujawnia swą niszczycielską naturę. Z uwagi na specyficzną strukturę elektronową ta trójatomowa odmiana alotropowa tlenu ma bardzo silne właściwości utleniające i rodnikogenne. Przy ekspozycji przekraczającej  $0,025 \text{ mg m}^{-3} \text{ h}^{-1}$  powoduje uszkodzenie tkanki roślinnej i zwierzęcej. Przyczynia się również do degradacji utleniającej większości komercyjnych materiałów polimerowych. Ludzki zmysł węchu identyfikuje jego specyficzny zapach już przy stężeniu ok.  $0,01 \text{ mg m}^{-3}$ , czyli 10 razy mniejszym niż maksymalne stężenie ozonu na stanowisku pracy dopuszczalne przez WHO (The World Health Organization). Kontakt z ozonem o stężeniu  $0,1 \text{ mg m}^{-3}$  wywołuje u człowieka łzawienie i podrażnienie górnych dróg oddechowych. Przy stężeniu w zakresie  $1\text{--}2 \text{ mg m}^{-3}$  pojawiają się bóle głowy, nieżyt nosa, kaszel i wymioty. Wyższe stężenia mogą powodować duszności, skurcze oskrzelowe i bóle zamostkowe.

Dłuższa ekspozycja na takie stężenie ozonu może doprowadzić do nieodwracalnych uszkodzeń układu oddechowego, a nawet śmierci. Ozon o stężeniu powyżej  $50 \text{ mg m}^{-3}$  (stężenie ozonu:  $1 \text{ ppm} = 0,00129 \text{ g m}^{-3}$ ) powoduje śmierć człowieka w ciągu kilku minut [10]. Szkodliwość ozonu jest związana również z jego zdolnością do generowania wolnych rodników: nadtlenkowych, wodorotlenowych i wodoronadtlenkowych, które mają zdolność do uszkodzania DNA. W konsekwencji ekspozycja na ozon może skutkować mutacjami genetycznymi i zaleca się, by kobiety ciężarne unikały środowiska o zwiększonym stężeniu tego gazu.

Z uwagi na swoje właściwości ozon znalazł liczne zastosowania w różnych dziedzinach gospodarki i życia człowieka. Silne właściwości utleniające w połączeniu z nieszkodliwymi dla środowiska produktami utleniania czynią ozon atrakcyjnym surowcem w niektórych gałęziach przemysłu. Wymienić tu należy zwłaszcza oczyszczanie ścieków [11], uzdatnianie wody czy trawienie lub utlenianie powierzchni półprzewodników na potrzeby przemysłu mikroelektronicznego [12]. Gaz ten ma również istotne znaczenie we współczesnej medycynie. Z uwagi na silne działanie bakterio-, wiruso- i grzybobójcze znalazł zastosowanie w niekonwencjonalnej metodzie leczenia nazywanej ozonoterapią [10, 13]. Ozon podobnie jak CO [14], NO [15] i  $\text{H}_2\text{S}$  należy do gazów, które w dawkach fizjologicznych mają działanie terapeutyczne, natomiast po przekroczeniu określonego stężenia stają się silnie toksyczne. Terapia ozonowa stanowi bardzo istotny element wspomagający tradycyjne leczenie. Znajduje szczególne miejsce w terapii trudnogojących się ran, występujących np. w przewlekłej cukrzycy, a także w gronie obiecujących terapii antynowotworowych [10].

Stężenie ozonu w różnych warstwach atmosfery uzależnione jest od procesów syntezy, transportu, depozycji i rozpadu tego gazu w określonym środowisku. Obok intensywnie studiowanych reakcji chemicznych zachodzących w atmosferze ziemskiej, takich jak cykl syntezy i rozkładu ozonu w ozonosferze, bardzo istotne znaczenie mają reakcje ozonu w fazie gazowej z lotnymi węglowodorami. Zachodzą one w niższych warstwach atmosfery i przebiegają przez szereg reakcji rodnikowych o charakterze łańcuchowym. Obecność w atmosferze lotnych węglowodorów, produktów ich częściowego utleniania, rodników wodorotlenowych i wodoronadtlenkowych, tlenków azotu ( $\text{NO}_x$ ) oraz promieniowania słonecznego tworzy warunki do powstania troposferycznego cyklu ozonowego. W wyniku emisji prekursorów ozonu do troposfery jego poziom sukcesywnie wzrastał w drugiej

połowie XX wieku, by osiągnąć na wielu terenach niebezpieczny dla zdrowia poziom 0,04–0,09 mg m<sup>-3</sup>.

Istotne przyspieszenie rozwoju chemii ozonu datuje się od 1958 r. Wcześniejsze publikacje z tej dziedziny zdaniem G. Zaikova [16] były dość sporadyczne. Na uwagę zasługują prace J. E. Harriesa opisujące reaktywność ozonu w stosunku do różnych substancji, w tym elastomerów dienowych (omawiane w pracy przeglądowej M. B. Rubina [17]), jak również prace R. Criegee [18] dotyczące mechanizmu reakcji ozonu z wiązaniem C=C. Liczba opublikowanych prac przeglądowych, monografii i oryginalnych prac badawczych poświęconych ozonowi liczona jest obecnie w dziesiątkach tysięcy [19]. Chemia ozonu jest intensywnie eksplorowanym obszarem nauki, który ma dziś charakter interdyscyplinarny. Uwagę zwraca fakt, że więcej prac dotyczących ozonu publikuje się w periodykach naukowych dotyczących dynamiki przemian atmosferycznych, pogody, oceanografii itp. niż w periodykach o tematyce chemicznej. Zdecydowana większość prac zawierających w tytule nazwę tego gazu dotyczy „dziury ozonowej” i przemian ozonu stratosferycznego. Początki szerszego zainteresowania ozonem przyziemnym datować można na ostatnią dekadę XX w. Przed rokiem 1990 prace dotyczące ozonu troposferycznego stanowiły zaledwie 4% wszystkich prac poświęconych ozonowi [19].

Ozon troposferyczny zaliczany jest do grupy czynników wywołujących procesy starzeniowe i degradację materiałów polimerowych. Kinetyka i mechanizmy przemian i reakcji z udziałem ozonu w troposferze mają istotne znaczenie w aspekcie bezpieczeństwa i zdrowia organizmów żywych, zarówno zwierzęcych, jak roślinnych. Mają też znaczenie w kontekście trwałości wytworów ludzkiej gospodarki i kultury, zatem dotyczą materiałów polimerowych, będących przedmiotem badań w ramach niniejszej pracy. Szersze zainteresowanie ozonem jako czynnikiem wywołującym degradację polimerów nastąpiło na przełomie lat 50–60. XX w., opracowane i opatentowane zostały wówczas związki o działaniu antyutleniającym, zabezpieczające elastomery przed szkodliwym działaniem zawartego w powietrzu ozonu. Kolejne okresy wzrostu zainteresowania wpływem ozonu na polimery nastąpiły w latach 70. oraz na przełomie XX i XXI w. Pierwszy z nich zaowocował zbadaniem mechanizmów oraz kinetyki procesu degradacji ozonowej syntetycznych i naturalnych elastomerów dienowych. Kolejny okres wzrostu zainteresowania, trwający do połowy 1. dekady XXI w., dotyczy badań wpływu ozonu na szerokie spektrum materiałów polimerowych, w tym biopolimery.

## **1.2. Przegląd tematyki badawczej dotyczącej wpływu ozonu na polimery**

Dla właściwego zlokalizowania tematyki badawczej prezentowanej w ramach niniejszej pracy pomocne jest przedstawienie przeglądu literatury przedmiotu dotyczącej wpływu ozonu na właściwości materiałów polimerowych. Jak wskazuje analiza prac wyszukanych w bazie publikacji SciFinder®, tematyka ta jest ściśle sprzężona z ekspansją materiałów polimerowych w różnych gałęziach gospodarki. Do połowy lat 60. XX w. ogólna liczba prac poświęconych ozonowi była niewielka, nie przekraczała 300 rocznie, a w okresie od 1940 do 1965 r. maksymalna liczba prac, w których wspomniana jest nazwa tego gazu w kontekście wpływu na polimery, zanotowana została w latach: 1959 (266), 1961 (281) oraz 1965 (257). Należy pamiętać, że w owym czasie polimery nie były tak powszechnie wykorzystywane w gospodarce jak obecnie, a spośród nich najszerzej stosowane były materiały gumowe. Z tego powodu głównym przedmiotem badań dotyczących wpływu ozonu na właściwości fizykochemiczne polimerów były naturalne i syntetyczne elastomery dienowe.

### **1.2.1. Wpływ ozonu na elastomery dienowe**

Jak podkreśla w swej książce S. D. Razumovskii [20], kluczowe znaczenie w poznaniu i opisie procesów degradacji polimerów poddanych działaniu ozonu atmosferycznego miały prace R. G. Newtona [21], który w 1945 r. opublikował wyniki wieloletnich badań nad procesami degradacji materiałów gumowych pod wpływem różnych czynników. W latach 50. XX w. badania związane z wpływem ozonu na polimery koncentrowały się przede wszystkim na opracowaniu chemicznych i fizycznych metod ograniczania szkodliwego działania ozonu na gumę. Konsekwentnie, w tym okresie piśmiennictwo naukowe zdominowane było przez patenty [22]. Prace, których tematem wiodącym jest dociekanie chemicznej natury procesu degradacji ozonowej, są nieliczne [23]. Kolejny okres wzrostu zainteresowania degradacją ozonową polimerów dienowych przypada na lata 80. Dominowały wtedy prace poświęcone badaniom podstawowym, w tym studia mechanizmów degradacji [24]. Ostatnia dekada XX w. to dalsza intensyfikacja badań