

5. Лучейко І.Д. Перехідний процес в системі проточний реактор ідеального змішування - реакція $A_1 \rightleftharpoons \alpha A_2$ при гармонічному збуренні концентрації A_1 на вході. // Наук. записки ТНПУ ім. В. Гнатюка. Серія: Хімія. - 2006. - N 10. - С. 53-58.
6. І. Лучейко, М. Ямко, Я. Гумницький. Частотні характеристики проточного реактора ідеального змішування при малих збуреннях концентрації реагенту (реакція $A_1 \rightleftharpoons \alpha A_2$). // Вісник Тернопільського державного технічного у-ту. - 2006. - Т. 11. - N 3. - С. 195-204.
7. І. Лучейко, М. Ямко, В. Гетманюк. Особливості перехідного режиму роботи проточного реактора ідеального змішування при гармонічному збуренні концентрації реагенту у випадку оборотної реакції $A_1 \rightleftharpoons \alpha A_2$. // Вісник Тернопільського державного технічного у-ту. - 2007. - Т.12. - №1. - С. 103-111.
8. Лучейко І.Д. Розрахунок статичних параметричних чутливостей системи «проточний реактор ідеального змішування + реакція $A_1 \rightleftharpoons \alpha A_2$ » як перетворювача сигналу концентрації. // Наук. записки ТНПУ ім. В. Гнатюка. Серія: Хімія. -2007. - №11. - С. 43-45.
9. І. Лучейко. «Ефект» наявності максимумів чутливості швидкості зворотної реакції в системі «проточний реактор ідеального змішування + реакція $A_1 \rightleftharpoons \alpha A_2$ ». // Матер. 11-ї наук. конф. ТДТУ ім. І. Пулюя: Тези доп. - Тернопіль, 2007. - С. 172.
10. І. Лучейко, М. Ямко, Б. Костюк. Інерційний імпульс концентрації продукту при гармонічному збуренні концентрації реагенту в проточному реакторі ідеального змішування. // Матер. 11-ї наук. конф. ТДТУ ім. І. Пулюя: Тези доп. - Тернопіль, 2007. - С. 173.
11. Самойленко А. М., Кривошея С. А., Перестюк Н. А. Дифференциальные уравнения. Примеры и задачи. - К.: Вища школа, 1984. - 408 с.

Поступило до редакції 06.02.2008 р.

Д.О. Польовий, О.І. Аксіментьєва
Львівський національний університет ім. Івана Франка

УДК 541.64; 541.13

ЗАКОНОМІРНОСТІ КОЛЬОРОВИХ ЗМІН В ПЛІВКАХ ПОЛІАМІНОАРЕНІВ

Колір об'єктів оточуючого нас середовища обумовлений спектральними характеристиками речовин, з яких вони утворені. При дослідженні кольорових характеристик об'єктів виникає необхідність відобразити залежність кольору від дії того чи іншого чинника, наприклад часу, потенціалу, або концентрації. Відомо, що електронний спектр в діапазоні 400-700 нм однозначно визначає колір речовини, проте залежність вигляду спектру від дії зовнішніх чинників є складною для сприймання і про колір речовини за ним судити важко. Це може бути вирішене шляхом використання так званих координат кольору – RGB (англ. red, green, blue), або більш зручних координат умовних кольорів XYZ [1].

Явище електрохромності – зміни кольору речовини під дією прикладеного потенціалу інтенсивно досліджується науковцями. Одержані результати переважно представляють у вигляді залежностей оптичної густини від досліджуваного фактору, а власне колір залишається без належної уваги. Дана ситуація пояснюється складністю розрахунків координат кольору і необхідністю зняття всього спектру у видимому діапазоні. За час дослідження електрохромних явищ нами одержано велике число електроелектрохімічних залежностей від різних чинників, таких як вплив електроліту [2], товщини плівки [3], наявності наноструктурованого шару TiO_2 та ін. Водночас питання кольору, як більш прикладної характеристики, висвітлені недостатньо.

Експериментальна частина

Плівки поліаміноаренів на поверхні оптично прозорих електродів (скляні пластинки, вкриті шаром SnO_2) одержували за допомогою анодної полімеризації відповідного мономеру (анілін, *o*-тодуїдин, *o*-анізидин) у сульфатному електроліті (0.5 М H_2SO_4). Для того, щоб одержати полімерну плівку певної товщини, застосовували метод циклічної вольтамперометрії (ЦВА) [4] Контроль товщини здійснювався за площею першого піку ЦВА кривої (рис. 1), який обумовлений оборотним одноелектронним процесом перетворення лейкоемеральдин – емеральдин [5]:

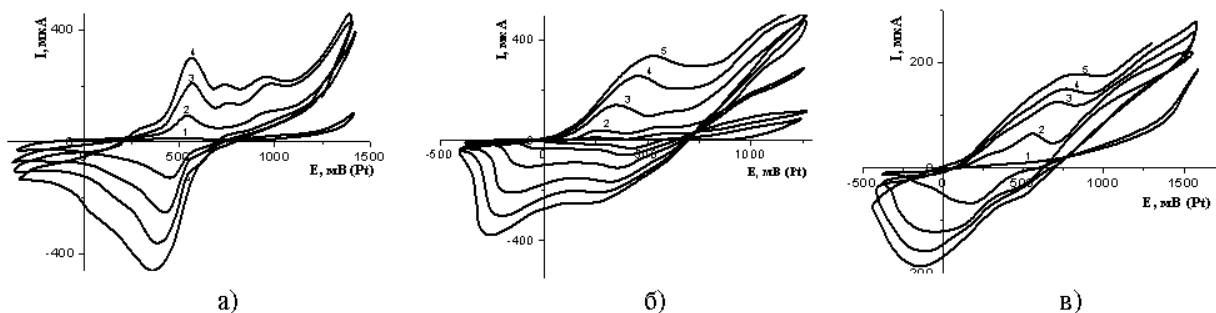


Рис. 1. ЦВА криві одержані в процесі синтезу а) поліаніліну, б) поліортотетоксіаніліну, в) поліортотолуїдину; при швидкості розгортки потенціалу 100 мВ/сек, цифрами вказана послідовність циклів розгортки потенціалу.

Кількість заряду, що обумовлює даний пік електроактивності, пропорційна кількості речовини утвореного полімеру. Інтегрування ЦВА кривої дає можливість розрахувати кількість заряду, оскільки потенціал розгортки (E) є функцією часу (τ) при заданій швидкості розгортки (v) $E = v \tau$, то: $Q = I \cdot E / v$, або в інтегральній формі:

$$Q = \int_{E_1}^{E_2} \frac{I}{v} dE, \text{ оскільки } v = \text{const, то: } Q = \frac{1}{v} \int_{E_1}^{E_2} I dE$$

Інтеграл $\int_{E_1}^{E_2} I dE$ можна знайти графічним методом – підрахунком площі, що зручно здійснюється

програмним пакетом математичної обробки OriginLab. Всі плівки були синтезовані при однаковій швидкості розгортки потенціалу ($v=100\text{мВ/с}$), до співмірної площі першого піку. Для проведення електрохромних досліджень використовували кварцову комірку, розміщену в робочій камері спектрофотометра СФ46, в якій вмонтовано робочий електрод з нанесеною плівкою, платиновий електрод порівняння та платиновий протиелектрод [6]. Електрохромні явища спостерігали у водному електроліті складу: хлорна кислота – 0.001М, хлорат літію – 0,1М.

Для розрахунку координат кольору використано програмний пакет Origin та методику [1], яку було модифіковано для розрахунку на персональному комп'ютері.

Теоретичні засади визначення координат кольору

Щоб встановити зв'язок між спектральними характеристиками: оптичною густиною (D), довжиною хвилі (λ) і кольором Міжнародна комісія з освітлення (МКО) ввела поняття коефіцієнтів яскравості \bar{x} \bar{y} \bar{z} (X,Y,Z – це позначення умовних кольорів подібно до реальних RGB: червоний, зелений, голубий) та питомих координат кольору X,Y,Z. Будь-який спектр можна розглядати як суміш великого числа монохроматичних випромінювань певної інтенсивності (P_λ). Колір монохроматичної складової SS_λ визначається як вектор в просторі XYZ за рівнянням:

$$SS_\lambda = P_\lambda \Delta \lambda (\bar{x}X + \bar{y}Y + \bar{z}Z)$$

Колір суміші з n складових одержують сумуванням кольорів всіх складових:

$$\begin{aligned} SS &= \sum_{i=1}^n S\lambda_i = \sum_{i=1}^n P\lambda_i \Delta \lambda (\bar{x}X + \bar{y}Y + \bar{z}Z) = \\ &= X \sum_{i=1}^n \bar{x}P_{\lambda_i} \Delta \lambda + Y \sum_{i=1}^n \bar{y}P_{\lambda_i} \Delta \lambda + Z \sum_{i=1}^n \bar{z}P_{\lambda_i} \Delta \lambda \end{aligned}$$

тобто $SS=XX+YY+ZZ$, отже:

$$X = \sum_{i=1}^n \bar{x}P_{\lambda_i} \Delta \lambda, \quad Y = \sum_{i=1}^n \bar{y}P_{\lambda_i} \Delta \lambda, \quad Z = \sum_{i=1}^n \bar{z}P_{\lambda_i} \Delta \lambda$$

X, Y, Z, - координати кольору в системі XYZ.

Для знаходження кольору зі спектру сумування замінюють інтегруванням:

$$X = \int_{\lambda=400}^{\lambda=700} \bar{x}(\lambda)P(\lambda)d\lambda, \quad Y = \int_{\lambda=400}^{\lambda=700} \bar{y}(\lambda)P(\lambda)d\lambda, \quad Z = \int_{\lambda=400}^{\lambda=700} \bar{z}(\lambda)P(\lambda)d\lambda$$

Коефіцієнти яскравості (\bar{x} \bar{y} \bar{z}) взято з методики [1], і побудовано відповідні графіки (рис. 2).

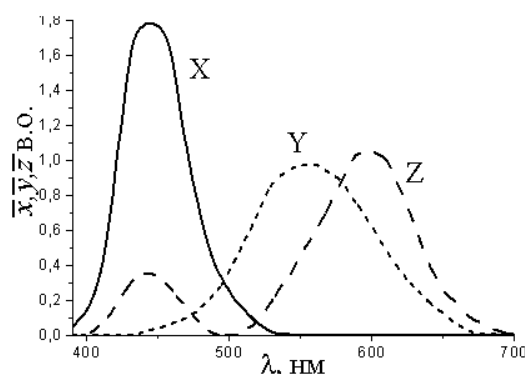


Рис. 2. Коефіцієнти яскравості (\bar{x} \bar{y} \bar{z}) в залежності від довжини хвилі

Результати і обговорення

Для кількісної характеристики змін кольору поліаміноаренів аналізувались спектри поглинання, одержані в умовах зовнішньої поляризації від -0.2 до +0.4 В. Спектри речовин представлені на рис. 3 а-в.

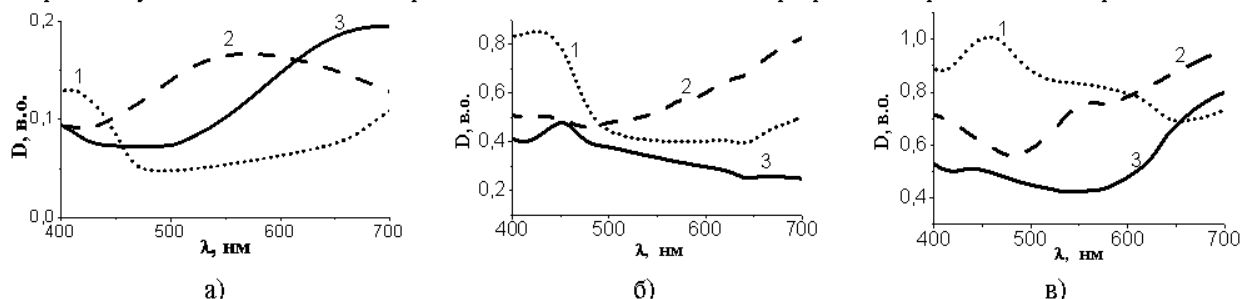


Рис. 3. Електронні спектри а) поліаніліну, б) поліортотолуїдину, в) поліортотометоксіаніліну при потенціалах поляризації, В -0.2; 0 та +0.4 В (криві 1, 2 та 3 відповідно) відносно платинового електрода

Природа цих спектрів пов'язана з π - π^* переходами електронів на спряжених атомах карбону [7]. Зміна спектрів при різних окисно-відновних станах пов'язана із зміною молекулярної будови полімеру, внаслідок окиснення-відновлення хромофорних груп при зміні поляризації робочого електроду (рис. 4).

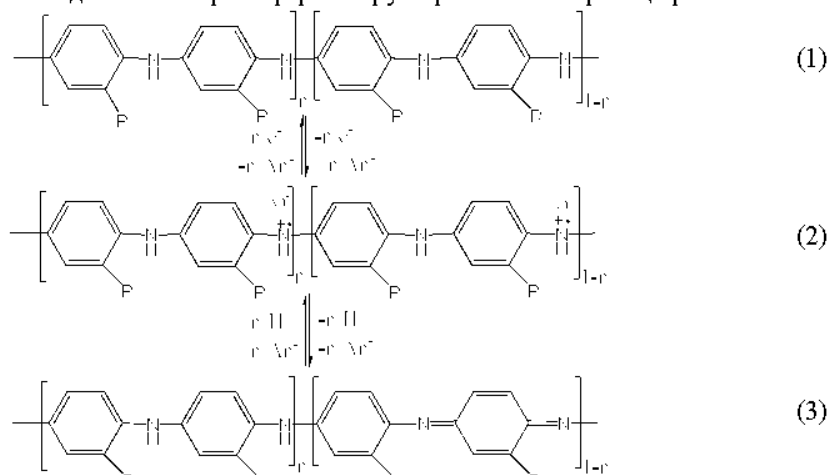


Рис. 4. Електрохімічні перетворення в поліаміноареновому ланцюзі, де R-замісник у бензольному кільці (H – ПАН, CH₃ – ПОТІ, ОСН₃ – ПОМА): 1) лейкоемeraldин, 2) емеральдин, протонувана форма (кислотного легування) 3) емеральдин, депротонувана форма

Колір півки перебуває в залежності від ступеня спряження, і відповідно від окисно-відновного стану. Залежність кольору від потенціалу представлена в табл. 1.

Координати кольору плівок поліаміноаренів при різних потенціалах

Поляризація, В	ПАН			ПОТІ			ПОМА		
	X	Y	Z	X	Y	Z	X	Y	Z
-0.2	0.69	0.62	1.35	0.56	0.61	0.93	0.63	0.67	1.16
-0.1	0.70	0.74	1.11	0.51	0.61	0.74	0.56	0.68	0.92
0	0.61	0.71	0.74	0.49	0.60	0.58	0.46	0.61	0.63
+0.1	0.63	0.71	0.57	0.44	0.54	0.42	0.53	0.72	0.56
+0.2	0.35	0.39	0.26	0.27	0.32	0.21	0.29	0.38	0.23
+0.4	0.37	0.38	0.21	0.24	0.28	0.15	0.29	0.35	0.19

Представлення даних табл. 1 вимагає об'ємної системи координат, для представлення в більш зручній – двокоординатній площині користуються діаграмою кольорів [1], представленою на рис. 5, де координати точки визначаються як: $x=X/(X+Y+Z)$; $y=Y/(X+Y+Z)$.

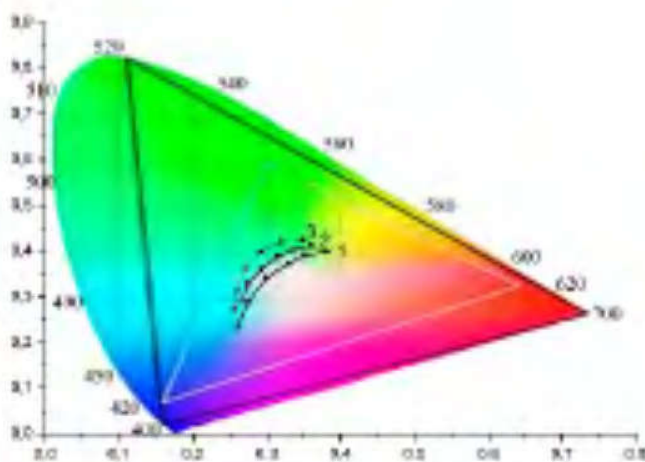


Рис. 5. Діаграма кольорів: плівок ПАН (1), ПОТІ (2) та ПОМА (3) при поступовій зміні потенціалу від +0.4В (перша точка внизу діаграми) до -0.2В (остання точка)

Встановлено, що плівка ПАН володіє найбільш широким кольоровим діапазоном (крива 1, рис. 5) в інтервалі потенціалів -0.4...+0.4 В. Але крива зміни кольору проходить через область сірих (змішаних або "брудних") кольорів. Більш яскравими є плівки ПОМА та ПОТІ (криві 2 і 3 відповідно), проте вони характеризуються значно вужчим діапазоном зміни кольору. Ця відмінність обумовлена наявністю різних замісників в бензольному кільці. Очевидно, що замісник призводить до зміни електронної будови і відповідно зміщення смуг поглинання. У випадку метоксильного замісника проявляється найбільша яскравість кольорових відтінків.

Для порівняння електрохромних властивостей поліаміноаренів з відомими невідпромінюючими дисплейними матеріалами виміряно залежність коефіцієнта відбивання від кута зору (рис. 6). Як видно з представленої діаграми, запропонований пристрій характеризується більшим кутом огляду, порівняно з пристроєм відображення на рідких кристалах (див. рис. 6). Такі переваги обумовлені тим, що для роботи електрохромного пристрою можна використати будь-яке освітлення (природне, штучне), на противагу рідким кристалам, в яких обов'язкове використання лише поляризованого світла. Поляризаційний фільтр пропускає лише світло, поляризоване в певному напрямку, від чого зменшується контрастність зображення.

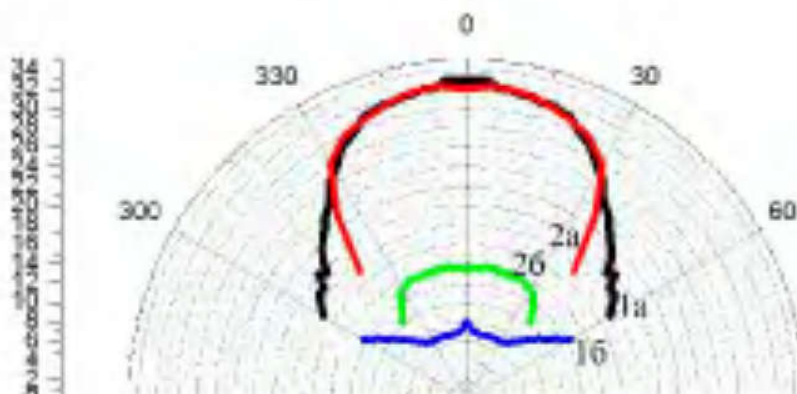


Рис. 6. Діаграма коефіцієнта відбивання моделі пристрою для відображення інформації 1-на основі ПАН, 2-на основі рідких кристалів: а) безбарвні, б) забарвлені стани.

РЕЗЮМЕ

Розглянуто метод визначення координат кольору за відомими спектральними кривими. Досліджено закономірності кольорових змін в електрохромних плівках поліаміноаренів: поліанілін, поліортотолуїдин та поліортотоксіанілін. Плівки синтезовано методом електрохімічної полімеризації відповідних мономерів у сульфатнокислому електроліті. Розроблено методику одержання електрохромних плівок заданої оптичної густини методом циклічної вольтамперометрії. Одержані результати створюють передумови розробки діючої моделі пристрою для відображення інформації. Для цього пристрою виміряно залежність коефіцієнта відбивання від кута зору.

РЕЗЮМЕ

Рассмотрен метод определения координат цвета по известным спектральным кривым. Исследовано закономерности цветовых изменений в электрохромных пленках полиаминоаренов: полианилин, полиортотолуидин и полиортотоксанилин. Пленки синтезированы методом электрохимической полимеризации соответствующих мономеров в сульфатнокислом электролите. Разработана методика получения электрохромных пленок заданной оптической плотности методом циклической вольтамперометрии. Полученные результаты дают предпосылки для создания действующей модели устройства для отображения информации. Для этой модели измерена зависимость коэффициента отражения от угла зрения.

SUMMARY

The paper presents a regularity of color changes in the electrochromic films of polyaminoarenes such as polyaniline, polyorthotoluidine and polyorthotomoxyaniline. The films of these compounds were synthesized by electrochemical polymerization of corresponding monomers in sulfuric acid electrolyte. There are considerate a method to obtaining of electrochromic film by required optical density with cyclic voltamperometry. Obtained results give the possibility to creation of the acting model to visual information device. To this model a dependence of reflection coefficient from angle of view has been measured obtained results suggest the best characteristic of the electrochromic material based on polyaniline.

ЛІТЕРАТУРА

1. Кирилов Е.А. Цветоведение. М.: Легпромбытиздат, 1987. - 172 с.
2. Poliovyi D., Aksimentyeva O., Konopelnik O., Bahmatiuk B. Spectral and Impedance Study of the Charge Transport in Electrochromic Polymer Layers. // Mol. Cryst. Liq. Cryst., 2007. - Vol. 468. - P.215-224.
3. Польовий Д.О., Аксіментьєва О.І. Спектроелектрохімічне дослідження поліаміноаренів у протонних електролітах // Вісник ЛНУ, Сер. хім. - Вип. 48. - С. 81-87.
4. Аксіментьєва О.І. Електрохімічні методи синтезу та провідність спряжених полімерів. - Львів: Світ, 1998. - 154 с.
5. Байрачный Б.И., Васильченко А.В., Ляшок Л.В. Кинетика начальной стадии электрохимического синтеза полианилина // Укр. хим. журн. - 1998. - Т. 64, №7. - С. 38-41.
6. Польовий Д.О.. Електрооптичні властивості поліаніліну // Наукові записки ТНПУ ім. Володимира Гнатюка. Серія: Хімія. - 2007. - №11. - С. 32-36.
7. Полевой Д.А., Аксментьева Е.И. Спектроэлектрохимическое исследование полиаминоаренов в протонных средах // Всерос. совещ. с межд. участ. «ЭХОС-2006». - Тез. докл. - Новочеркасск (Россия), 2006. - С. 159-160.

Поступило до редакції 18.01.2008 р.