ISSN 2079-1704. Хімія, фізика та технологія поверхні. 2016. Т. 7. № 1. С. 73-85

УДК 544.023.2:722.5 547.741+676.026.723.2 doi: 10.15407/hftp07.01.073

М.М. Яцишин, Ю.А. Гніздюх

СТРУКТУРА ТА МОРФОЛОГІЯ ПЛІВОК ПОЛІПІРОЛУ, ХІМІЧНО ОСАДЖЕНИХ НА ПОЛІЕТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТНІ ПІДКЛАДКИ

Львівський національний університет імені Івана Франка
вул. Кирила і Мефодія, 6, Львів, 79005, Україна, E-mail: m_yatsyshyn@franko.lviv.ua

Розглянуто можливість модифікації поліетилентерефталатного плівкового субстрату плівками поліпіролу в процесі in situ хімічного окиснення піролу амоній пероксодисульфатом у водному 0.5 М розчині цитратної кислоти за концентрацій піролу у розчині 0.025 і 0.05 М. Досліджено УФ-В та ІЧ-ФП спектри плівок поліпіролу, допованих у процесі синтезу цитратною кислотою, дедопованих натрій гідроксидом та повторно допованих цитратною кислотою, на поліетилентерефталатному плівковому субстраті. Дослідження морфології плівок поліпіролу показало, що на фоні практично суцільних шарів поліпіролу наявні делокалізовані глобулярні мікроутворення макромолекул є в основному сферичної форми.

***Ключові слова**: пірол, плівки поліпіролу, цитратна кислота, поліетилентерафталат, допування, дедопування, морфологія*

ВСТУП

За останні роки велика увага приділяється вивченню органічних електропровідних полімерів (ЕПП): поліацетилену, політіофену, поліаніліну, поліпіролу (ППі) та інших. Нейтральні ЕПП мають низьку електропровідність, котра, однак, підвищується на декілька порядків при допуванні різноманітними агентами, а також при дії на них різних випромінювань.

Серед ЕПП одним із найбільш досліджуваних після поліаніліну є поліпірол [1–8]. Простота синтезу, відносна дешевизна вихідних речовин, екологічність, висока термічна стабільність, здатність змінювати основні стани при зміні зовнішніх умов роблять цей полімер цікавим об'єктом для хімічних та фізико-хімічних досліджень.

Однак, незважаючи на ряд переваг, поліпірол має суттєві недоліки: низьку технологічність – здатність до переробки, крихкість, непластичність, неплавкість, погану розчинність, можливість утворення плівок тощо. Проте, створення адгезивних дво- чи багатошарових плівкових композитів – покрить на полімерних субстратах-підкладках значно розширює межі застосування плівок поліпіролу. Модифікація природних, штучних та синтетичних полімерів плівками поліпіролу приводить до набуття цими полімерними підкладками інших властивостей, наприклад оптичних, електропровідних, за умови допування поліпіролу, а непровідні полімери забезпечують кращі механічні властивості поліпіролу, зокрема, пластичність. Завдяки модифікації різних полімерів плівками ППі можна отримувати тонкі плівки поліпіролу як на оптично прозорих підкладках, так і непрозорих. Крім того, провідність окисненого поліпіролу може бути збільшена в залежності від способу отримання та допуючого йона [1].

Для модифікації субстратів плівками поліпіролу використовують хімічне окиснення *in situ* [2, 3], парофазову полімеризацію [4], електрохімічну полімеризацію [5], фотополімеризацію [6], метод випаровування розчинника [7] та інші. Важливим аспектом формування плівок ППі на полімерних субстратах є їхня адгезія, яку підвищують підготовкою поверхні, комбінуванням різних способів нанесення ППі та використанням відповідного окисника [8].

Поліпірол, окрім речовини в дисперсному стані, можна наносити як плівки на різні плівкові матеріали, тканини, пряжу, нитки тощо, що значно розширює межі застосування плівок ППі, особливо в оптиці – чутливі плівки, шари [9], механіці – діючі елементи мікроприводів та штучних м'язів [10], фізиці – адсорбенти та поглиначі різного

© М.М. Яцишин, Ю.А. Гніздюх, 2016

роду випромінювання [11], а також електропровідні шари [12], електроніці – суперконденсатори [13, 14], біології, мікробіології – біосенсори [15], хімії – каталітичні системи, чутливі шари різних хемосенсорів [16], легкій промисловості – електронні, антибактеріальні, протигрибкові тканини [17–19]. До числа полімерних підкладок, на яких формують електроактивні плівки поліпіролу, входять промислові полімери, як наприклад, поліетилени, поліпропілен, полівінілхлорид, поліестери тощо [4, 6]. Однак тривають пошуки ефективних методів синтезу плівок ППі.

Пошук шляхів створення адгезивних плівок поліпіролу на полімерних підкладках розширює можливості його застосування в оптиці, хемосенсориці, електрохімії, в модифікації різних полімерів для створення різних покрить. Завдяки пластичним властивостям поліетилентерефталату можна добитися гнучкості і пластичності плівок поліпіролу. Використання цитратної кислоти дозволить посилити пластичність та адгезивність поліпірольних плівок чи шарів із збереженням їх електропровідності. Підвищення адгезії поліпіролу до субстратів значно продовжить термін служби таких композитних плівок. З метою пошуку простого методу нанесення плівок поліпіролу на поліетилентерефталатні підкладки для покращання оптичних характеристик, механічних властивостей і адгезивності плівок поліпіролу нами проведені дослідження із модифікації поліетилен-терефталатного плівкового субстрату плівками поліпіролу в процесі *in situ* хімічного окиснення піролу амоній пероксодисульфатом у водному розчині цитратної кислоти.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Реактиви. Пірол (Пі) (99.5 %, фірми Aldrich) переганяли у вакуумі, використовували амоній пероксодисульфат $(NH_4)_2S_2O_8$ фірми Aldrich. Розчин 0.5 М цитратної кислоти (ЦК) готували на дистильованій воді. Розчини піролу готували в розчині кислоти. 0.1 М натрій гідроксид (NaOH) готували з фіксаналів фірми Merck.

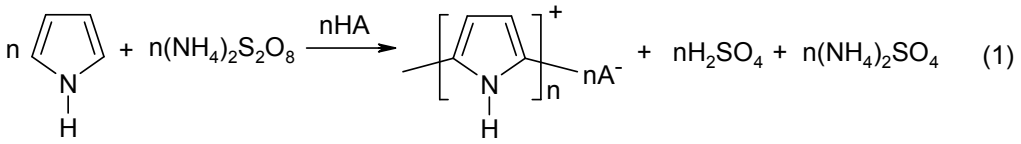
Матеріали. Поліетилентерефталатним субстратом (ПЕТФ) слугувала плівка марки XEROX з розмірами 4×5×0.001 см.

Обладнання. Спектри зразків поліетилентерефталат/поліпірол (ПЕТФ/ППі) в ультрафіолетовій та видимій ділянках (УФ-В спектри) записували на одно-променевому фотоколориметрі марки КФК-3 у межах 300–900 нм. ІЧ-ФП спектральний аналіз зразків проводили за допомогою спектрофотометра марки NICOLET IS 10 у режимі відбиття, який пізніше трансформували у режим пропускання. Для дослідження морфології отриманих ППі шарів на ПЕТФ субстратах використовували оптичний мікроскоп МП-3. Візуалізацію зображень проводили за допомогою Веб камери A4 TECH із реєстрацією на персональному комп'ютері. Для дослідження морфології отриманих зразків використо-вували також растровий електронний мікроскоп-мікроаналізатор РЕММА-102-02. Спектри енергії дисперсії електронів (ЕД-спектри), які характеризують елементний склад поверхневих шарів, отримували за його ж допомогою.

Методика експерименту. Плівки поліпіролу на ПЕТФ субстратах отримували *in situ* хімічним окисненням піролу. Наважки піролу масами 0.18 та 0.34 г розчиняли у 80 мл водного розчину цитратної кислоти (0.5 М), занурювали в цей розчини ПЕТФ субстрати, витримували 1 год при деаеруванні аргоном. Потім одноразово додавали розчин окисника ($(NH_4)_2S_2O_8$) масою 0.8 або 1.45 г у 20 мл цитратної кислоти та витримували близько 24 год. Температура синтезу – 20±1 °С. ПЕТФ субстрати з нанесеними плівками ППі промивали дистильованою водою і сушили при кімнатній температурі.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

Плівки поліпіролу, осаджені *in situ* на ПЕТФ підкладках, є прозорими, блискучими і чорного кольору. Поліпірол, отриманий окиснювальною поліконденсацією піролу методом *in situ,* перебуває в допованому стані – одній із форм, притаманних ЕПП. Рівняння реакції (1) має такий вид:



Для досліджень електропровідних полімерів і поліпіролу, зокрема, використовують спектральні методи досліджень [20–23], а саме УФ-В та ІЧ-ФП спектроскопії. Вивчення УФ-В та ІЧ-ФП спектрів плівок ППі дає змогу підтвердити стан полімера, встановити тип з'єднання молекул у макромолекулярному ланцюгу, міжфазову взаємодію тощо.

УФ-В спектри поглинання плівок ППі. УФ-В спектри поглинання плівок ППі, допованих ЦК у процесі синтезу, в межах 300–900 нм зображені на рис. 1. Характер спектрів відповідає наведеним у літературі [20–23]. Наявні широкі піки на УФ-В спектрах плівок ППі, які простежуються при ~450 нм, відповідають біполярону [20]. Як видно з рис. 1, інтенсивність цих піків практично є однаковою для плівок, синтезованих за різних концентрацій піролу. Очевидно, допуюча ППі кислота в ході синтезу не змінює ступеня допування полімера. Слабоінтенсивні піки при ~370 нм відповідають π–π* переходу в пірольному циклі [20].

Для зображених на рис. 1 спектрів є характерною наявність слабких піків поглинання ППі при ~510 нм, які зумовлені переходом з валентної зони в антизв'язаний поляронний стан, вказуючи на те, що синтезовані плівки ППі є в допованому стані [22]. Широка смуга поглинання в межах 580–900 нм зумовлена переносом заряду, що відповідає біполяронній структурі поліпіролу і вказує на високу провідність отриманих плівок ППі [23]. Цю смугу поглинання часто називають абсорбційним «хвостом» [20]. Характер цих смуг (абсорбційних «хвостів») поглинання при зміні концентрації піролу у вихідному реакційному розчині практично не змінюється, за цих умов синтезу простежується зростання їхньої оптичної густини.

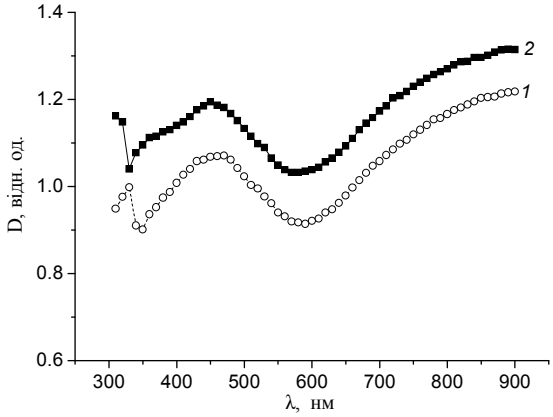
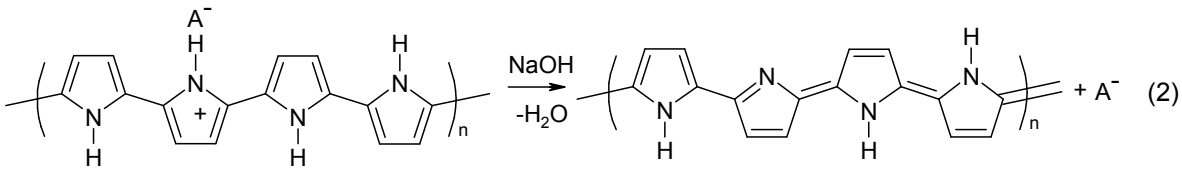


Рис. 1. УФ-В спектри зразків ПЕТФ/ППі, синтезованих у ЦК за концентрацій Пі, М: *1* – 0.025, *2* – 0.05



На спектрах дедопованих плівок ППі (рис. 2) простежуються інтенсивні піки при ~380 нм [20], які відповідають π–π* переходам у пірольному циклі. Після дедопування (рівн. 2) відсутній біполяронний пік при ~450 нм стосовно інтенсивного піка для допованих плівок ППі (рис. 1 і 2, *а, б*).

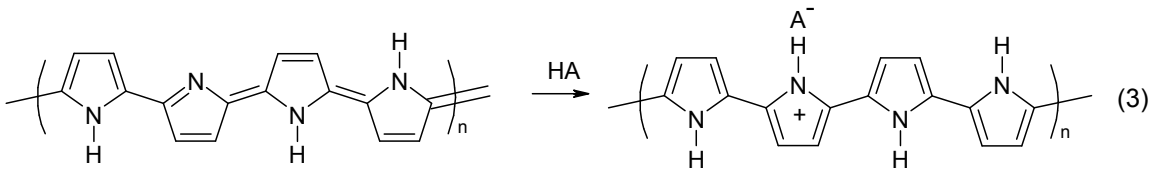
Інтенсивність смуги поглинання в межах 550–800 нм, яка відповідає біполяронній структурі поліпіролу, після дедопування одержаних зразків у розчині NaOH зменшується, вказуючи на зменшення провідності отриманих плівок поліпіролу.

Значного впливу часу дедопування плівок ППі на характер їхніх УФ-В спектрів не простежується. Натомість на спектрах простежується незначне зміщення смуг поглинання в бік менших довжин хвиль при

збільшенні тривалості дедопування зразків у розчині 0.1 М NaOH (рис. 2 *а*). Як і для плівок ППі, допованих в результаті синтезу, характер піків поглинання дедопованих зразків при збільшенні концентрації піролу практично не змінюється, однак, відбувається незначне зростання оптичної густини (рис. 2 *а, б*).

Після повторного допування плівок ППі в 0.5 М розчині ЦК (рівн. 3) на УФ-В спектрі (рис. 3) для смуги поглинання при ~450 нм простежується характерне зміщення до 400 нм.

При цьому простежується пік, який, як відомо [20], відповідає біполярону і є підтвердженням допованого стану ППі. Положення смуги поглинання при 370 нм практично залишається без змін [20] (рис. 3 *а*, *б*).



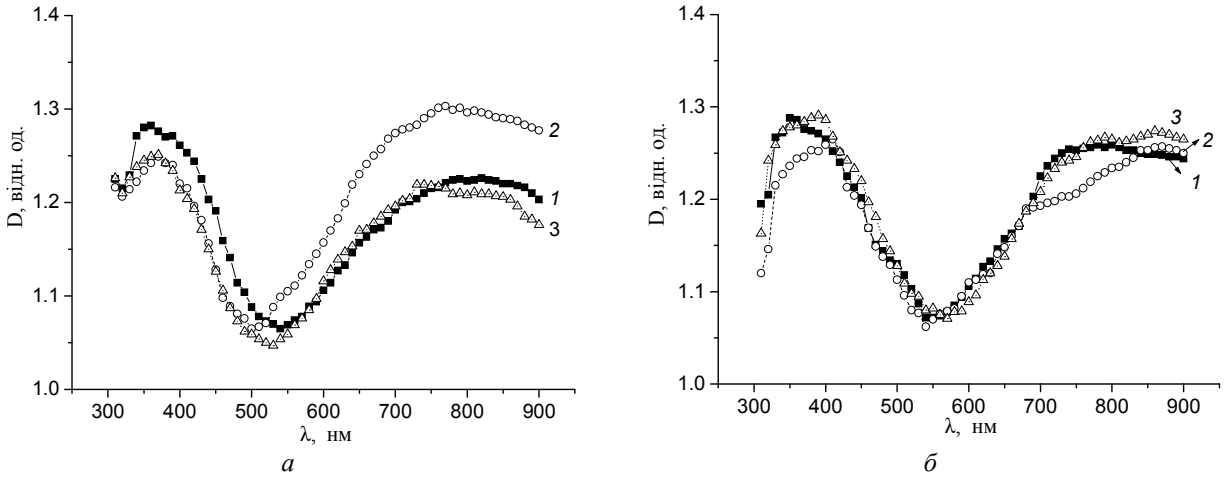


Рис. 2. УФ–В спектри поглинання зразків ПЕТФ/ППі, синтезованих у 0.5 М водному розчині ЦК за концентрації Пі, М: *а* – 0.025; *б* – 0.05 дедопованих у 0.1 М NaOH залежно від часу, хв: *1* – 30, *2* – 60, *3* – 120

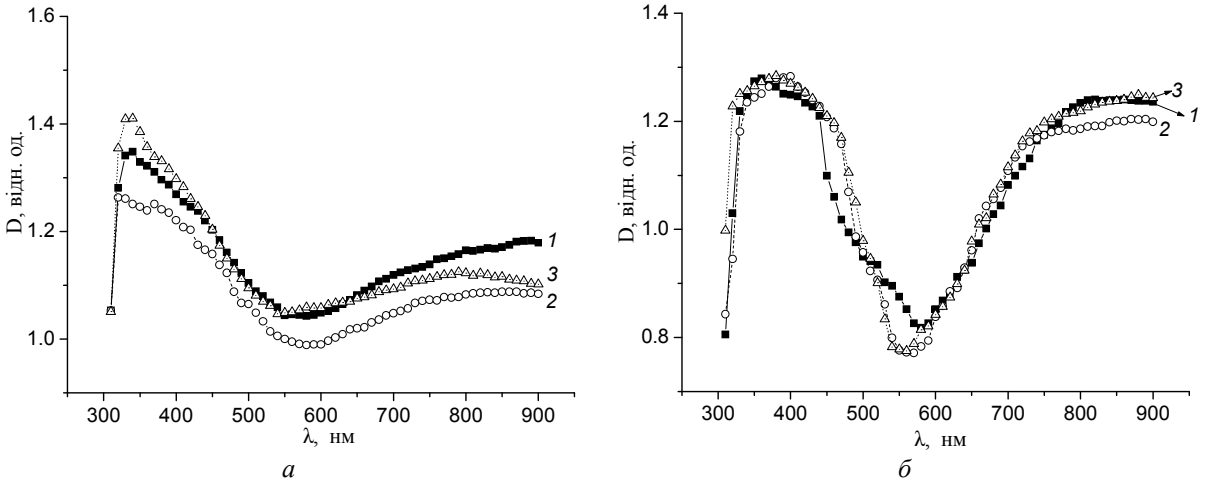


Рис. 3. УФ-В спектри поглинання зразків ПЕТФ/ППі, синтезованих у 0.5 М водному розчині ЦК за концентрації Пі, М: *а* – 0.025; *б* – 0.05 повторно допованих у 0.5 М ЦК залежно від часу, хв: *1* – 30, *2* – 60, *3* – 120

Після повторного допування поліпіролу в його плівках на підкладках з ПЕТФ проведено ще один цикл дедопування – допування. УФ-В спектри цих зразків зображено на рис. 4, на яких простежуються дві широкі смуги поглинання: при 350–450 нм та 650–900 нм, які відповідають біполяронній структурі ППі, вказуючи на допований стан отриманого ППі [20, 22]. Для смуги поглинання при ~450 нм простежується значне зміщення до 400 нм.

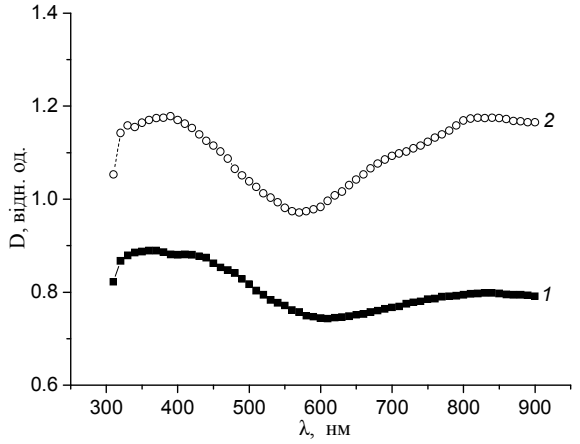


Рис. 4. УФ-В спектр поглинання зразків ПЕТФ/ППі, синтезованих у 0.5 М водному розчині ЦК за концентрації Пі, М: *1* – 0.025; *2* – 0.05 і впродовж 30 хв: дедопованих у 0.1 М NaOH, повторно допованих у 0.5 М ЦК, після дедопованих у 0.1 М NaOH і знову допованих у 0.5 М ЦК

ІЧ-ФП спектри плівок ППі. Як видно з рис. 5, для ІЧ-ФП спектра ПЕТФ властиві інтенсивні характеристичні смуги в межах 1800–500 $см^{-1}$. У області 1600–1400 $см^{-1}$, де простежуються характеристичні для поліпіролу смуги [23–28], плівка ПЕТФ є практично прозорою (див. рис. 5, крива 1).

На фоні характеристичних смуг, властивих для ПЕТФ при довжинах хвилі 1700–1500 $см^{-1}$, наявні дві характеристичні для поліпіролу смуги при ~1558 та 1470 $см^{-1}$ (рис. 5), які належать до основних коливань пірольного циклу [24], а саме хіноїдної та ароматичної (бензоїдної) форм ППі, відповідно. Слід зауважити, що інтенсивність піка при ~1558 $см^{-1}$ є значно вищою, ніж піка при 1470 $см^{-1}$ в узгодженні з літературними даними [25]. Смуга поглинання при близько 904 $см^{-1}$ вказує, що отриманий ППі є у допованому стані [23]. Піки при 1310 і 1045 $см^{-1}$ відносять до валентних коливань C–N і деформаційних коливань C–H, відповідно [24]. Інтенсивність характеристичних смуг ПЕТФ при зростанні концентрації піролу у вихідній реакційній суміші зменшується, що зумовлено екрануванням поверхні ПЕТФ підкладок поверхневою плівкою ППі, і може слугувати доказом зростання товщини плівки ППі на субстраті. Малоінтенсивну смугу поглинання ППі (рис. 5) при ~3208 $см^{-1}$ відносять до валентних коливань груп $–NH_2$, які відбуваються у протонованому ППі. Інтенсивність характеристичних смуг для ППі залежить від концентрації Пі у вихідному розчині – з її збільшенням інтенсивність зростає (рис. 5).

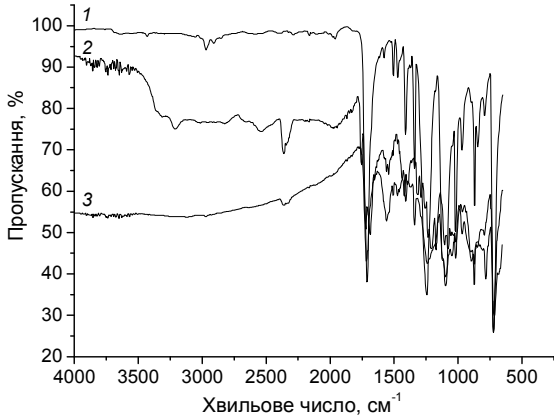


Рис. 5. ІЧ-ФП спектри плівки ПЕТФ (*1*) та зразків ПЕТФ/ППі, синтезованих за різних концентрацій піролу в ЦК. Концентрація Пі, М: *2* – 0.025, *3* – 0.05

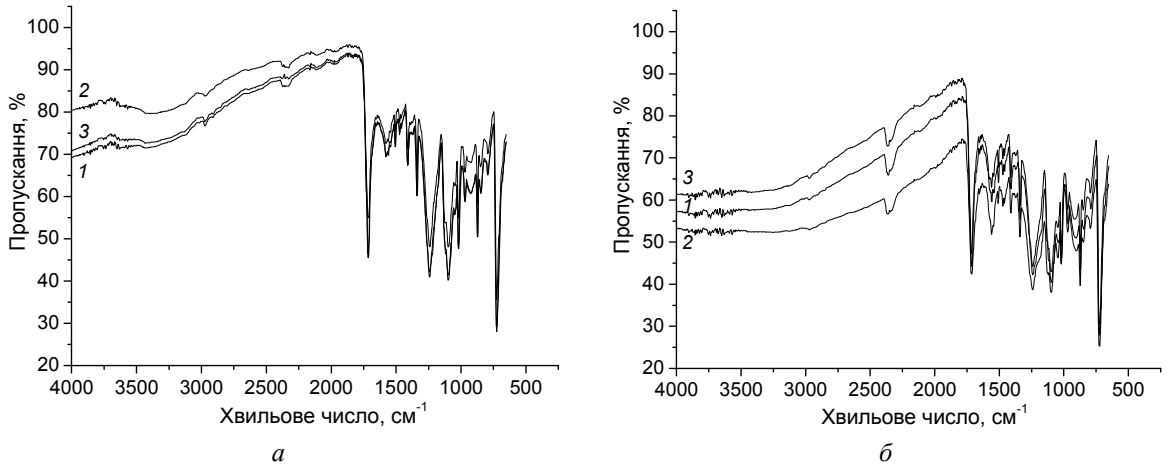
Як видно з рис. 6, характеристичні для ППі смуги змінюють свою інтенсивність, вказуючи на те, що плівки ППі не змінюються з товщиною в результаті можливого деламінування у лужному розчині.

Після дедопування у лужному розчині плівки ППі повторно допували у 0.5 М розчині ЦК характер ІЧ-ФП спектрів дещо змінюється (рис. 7).

Після повторного допування плівок поліпіролу на ПЕТФ субстратах провели ще один цикл дедопування – допування. Як видно (рис. 8), інтенсивність характеристичних смуг ППі зростає зі збільшенням концентрації піролу у вихідному розчині (рис. 5), а наявність піка при 905 нм [24] вказує на допований стан ППі в отриманих плівках.

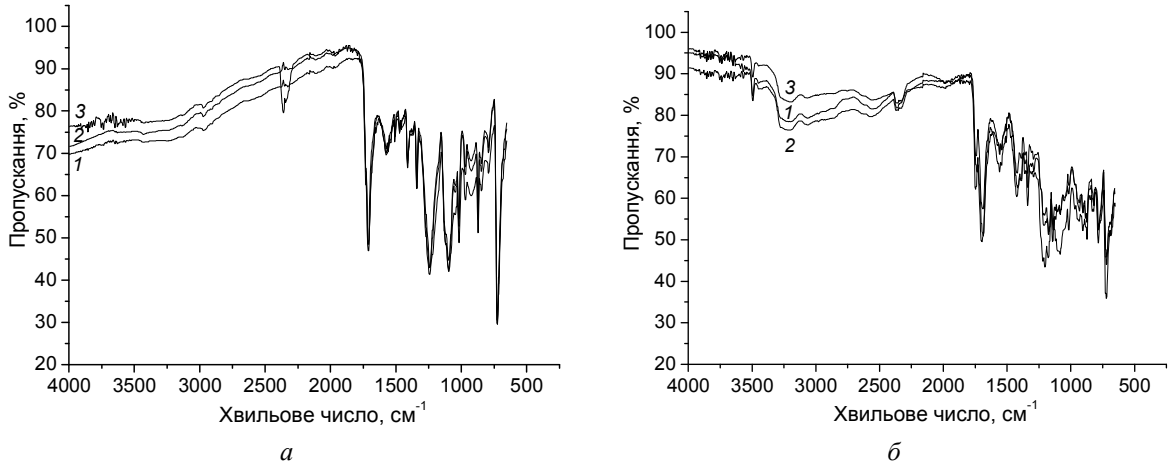
Наявність характеристичної смуги в ІЧ-ФП спектрах плівок ППі на ПЕТФ підкладках при

780 см$^{-1}$ (рис. 5–8) засвідчує α–α′ приєднання молекул піролу у макромолекулярному ланцюгу ППі (таблиця).



а *б*

Рис. 6. ІЧ-ФП спектри зразків ПЕТФ/ППі, синтезованих у 0.5 М водному розчині ЦК за концентрації Пі, М: *а* – 0.025; *б* – 0.05 дедопованих у 0.1 М NaOH залежно від часу, хв: *1* – 30, *2* – 60, *3* – 120



а *б*

Рис. 7. ІЧ-ФП спектри зразків ПЕТФ/ППі, синтезованих у 0.5 М водному розчині ЦК за концентрації Пі, М: *а* – 0.025; *б* – 0.05 і повторно допованих у 0.5 М ЦК залежно від часу, хв: *1* – 30, *2* – 60, *3* – 120

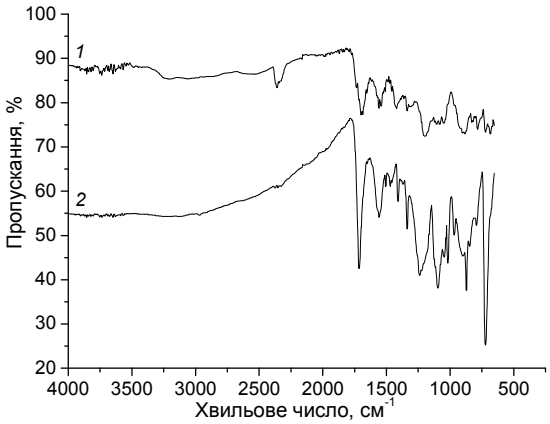


Рис. 8. ІЧ-ФП спектр зразків ПЕТФ/ППі, синтезованих у 0.5 М водному розчині ЦК за концентрації Пі, М: *1* – 0.025; *2* – 0.05 і впродовж 30 хв: дедопованих у 0.1 М NaOH, повторно допованих у 0.5 М ЦК, після дедопованих у 0.1 М NaOH і знову допованих у 0.5 М ЦК

Таблиця. Характеристичні смуги плівок ППі на ПЕТФ субстратах

Характер смуги	Хвильове число, $см^{-1}$		Форма піка	Література
	Експери-ментальне	За літературними джерелами		
N–H коливання пірольного кільця	3433	3438 (3436)	гострий, слабкоінтенсивний	[22, 25]
валентні коливання C–H ароматичної структури	2750–3300	2750–3300	слабкоінтенсивні	[26]
C=N коливання	1684–1688	1686	гострий, інтенсивний	[27]
антисиметричні валентні коливання пірольних циклів (C=C коливання пірольного кільця хіноїдної структури)	1558	1556 (1560) (1542)	гострий, інтенсивний	[23–25, 28]
симетричні валентні коливання пірольних циклів	1472	1460 (1475)	гострий, слабкоінтенсивний	[23, 24]
C–N валентні коливання	1310	1315	гострий, слабкоінтенсивний	[23, 27]
C–N деформаційні коливання	1289	1290	гострий	[28]
біполярон	1207	1202	гострий	[29]
C–H деформаційні коливання	1046	1043 (1050)	гострий, слабкоінтенсивний	[23, 28]
допований стан ППі	904	910	гострий, слабкоінтенсивний	[23, 28]
C–H коливання	923	920	середньоінтенсивний	[27]
неплощинні (бокові) деформації зв'язку C–H	780 851	776; 858	гострий слабкий; слабкоінтенсивний	[25]

Морфологія поліпірольних шарів на ПЕТФ субстраті. Для опосередкованого аналізу морфології поверхні використовували оптичну мікроскопію на пропускання. Як видно з рис. 9, на поверхні плівки ППі на ПЕТФ підкладках за збільшення 320 разів наявні делокалізовані мікроутворення – агрегати у виді дендритів різної форми. Збільшення концентрації піролу в реакційній суміші сприяє утворенню щільніших і однорідніших плівок ППі , що проявляється в більш інтенсивному забарвленні композиційної плівки.

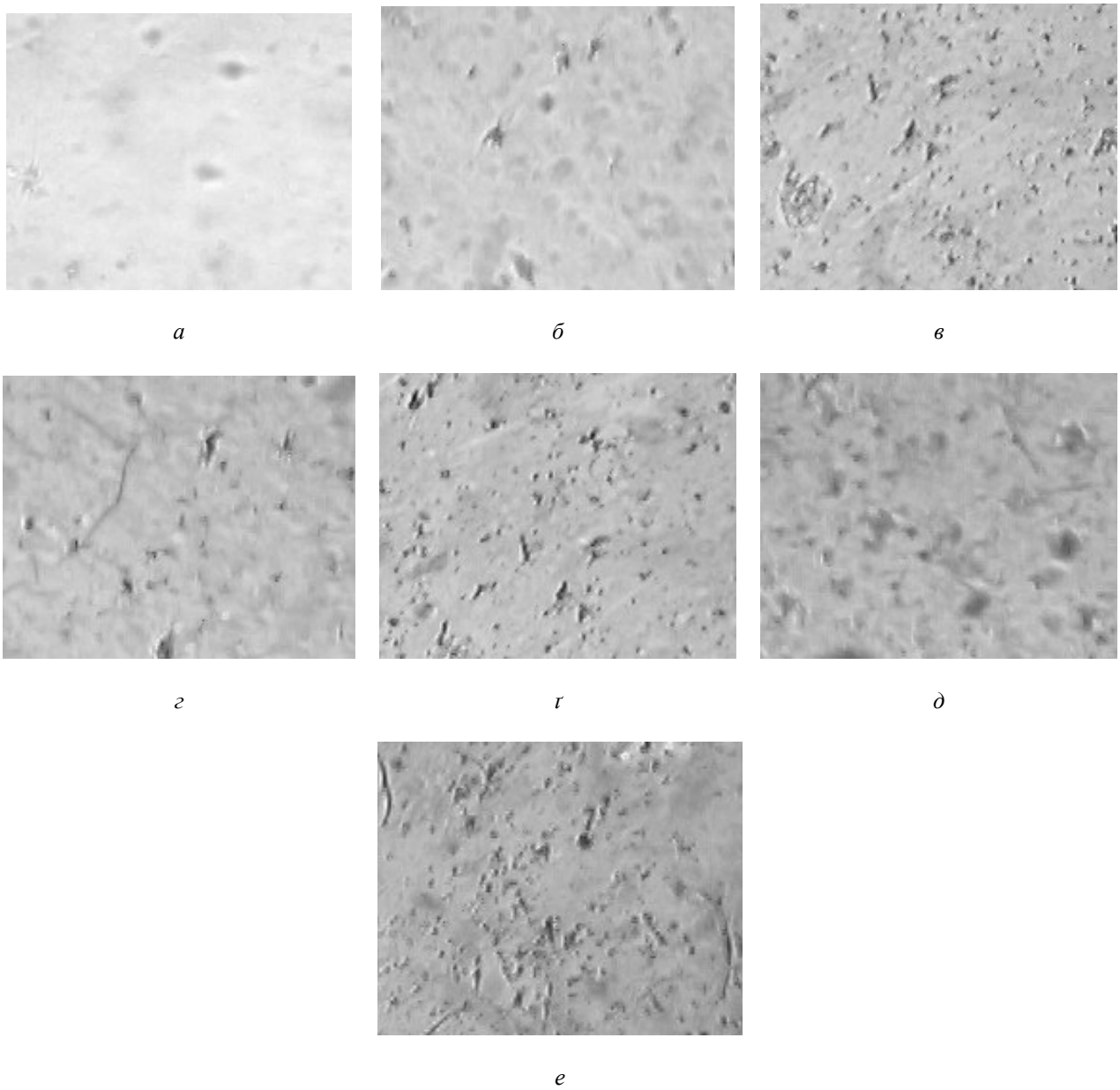
Цей шар є щільним і сформованим із нанорозмірних агрегатів ППі сферичної форми [30] практично одного розміру (~200 нм) (рис. 10). Мікророзмірні (~2–4 мкм) агрегати макромолекул ППі видовженої та сферичної форми, відповідно, сформовані на однорідному шарі ППі (рис. 10). За концентрації Пі 0.025 М у розчині на плівці, сформованій на ПЕТФ підкладці, видні великорозмірні гладкі, переважно овальної форми агрегати макромолекул ППі. Після дедопування і повторного допування характер агрегатів змінюється (рис. 10 *б*), вони набувають неправильної форми у вигляді мікроутворень, сформованих двома і більше агрегатами сферичної форми з розмірами ~0.5–1.0 мкм.

За концентрації Пі 0.05 М у вихідному розчині, на плівці, сформованій на ПЕТФ підкладці, видно малорозмірні (до 2 мкм) сферичні агрегати макромолекул ППі (рис.10 *в*). Після дедопування і повторного допування характер агрегатів практично не змінюється (рис. 10 *г*). Наявне незначне число агрегатів неправильної форми, які складаються з декількох сферичних мікрочастинок.

Морфологія поверхні плівок ППі на ПЕТФ підкладці, очевидно, зумовлена хімічною природою кислоти, яку використовують як середовище. Цитратна кислота, як відомо, містить три карбоксильні групи –C(O)OH та одну спиртову групу –OH і може бути добрим «організатором» утворення на поверхні субстратів високовпорядкованих та

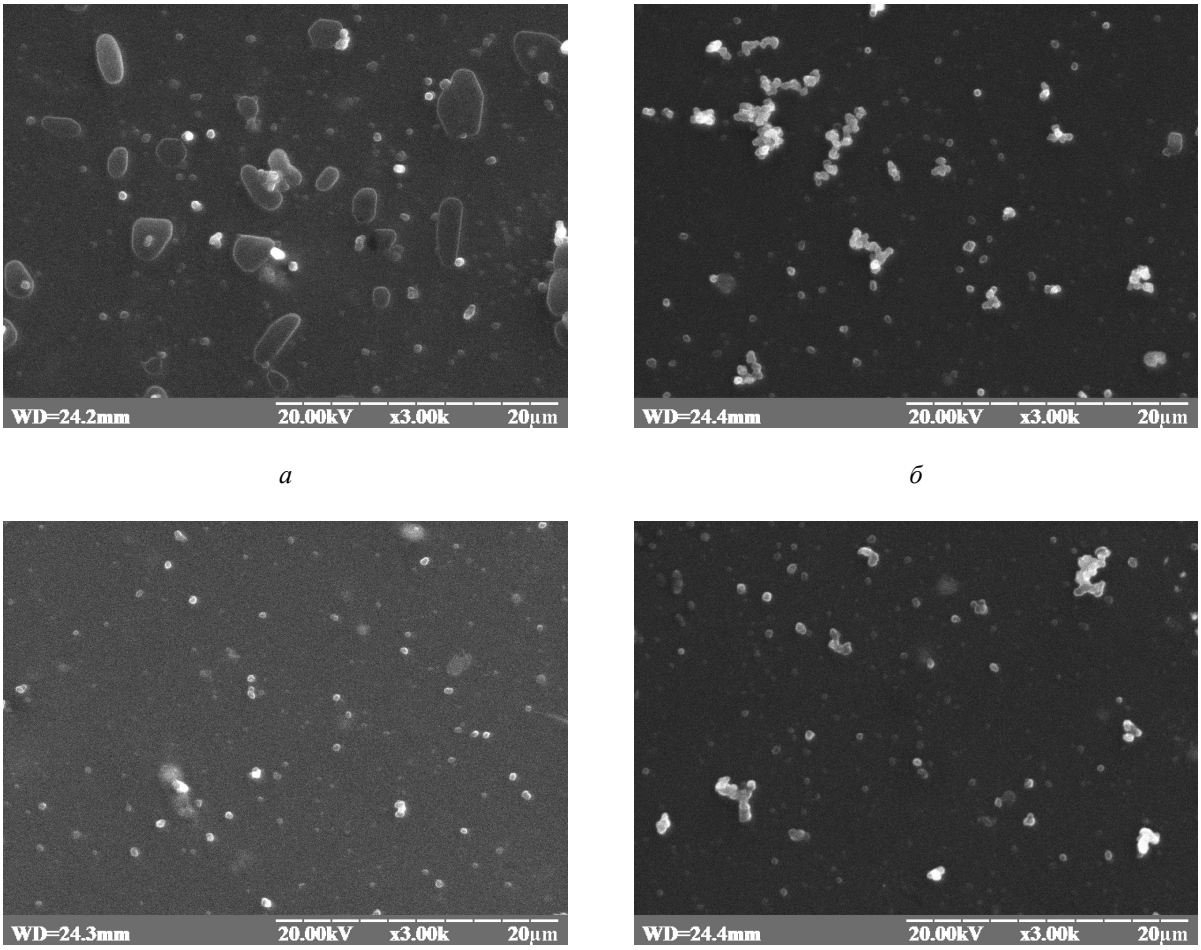
структурованих, гомогенних, адгезивних плівок ППі. Гідроксильні та карбоксильні групи можуть утворювати водневі зв'язки з карбоксильними групами ПЕТФ і аміногрупами піролу макромолекулярного ланцюга ППі. Збереження оптичних властивостей плівками поліпіролу після двократного дедопування/допування засвідчує про добру їх адгезивність до поверхні підкладки. Очевидно, молекули ЦК в умовах синтезу сприяють утворенню як практично однорідного шару ППі, який безпосередньо контактує з поверхнею підкладки, так і його адгезивності.

Наявність піків на ЕД-спектрі, які відповідають атомам карбону і нітрогену, додатково засвідчує наявність плівки ППі на поверхні ПЕТФ підкладки (рис. 11).



а *б* *в* *г* *ґ* *д* *е*

Рис. 9. Мікрофотографії поверхонь: *а* – підкладка з ПЕТФ та плівок ПЕТФ/ППі, сформованих після синтезу в ЦК залежно від концентрації Пі, М: *б* – 0.025; *в* – 0.05; плівок ПЕТФ/ППі, дедопованих у 0.1 М NaOH впродовж 30 хв залежно від концентрації Пі, М: *г* – 0.025; *ґ* – 0.05; повторно допованих у 0.5 М ЦК впродовж 30 хв залежно від концентрації Пі, М: *д* – 0.025; *е* – 0.05 × 320 разів



а *б*

в *г*

Рис. 10. СЕМ зображення поверхні зразків ПЕТФ/ППі, синтезованих при концентрації Пі, М: *а* –0.025; *б* – 0.05; *в* – 0.025, повторно допованих в 0.5 М ЦК впродовж 30 хв; *г* – 0.05, повторно допованих в 0.5 М ЦК впродовж 30 хв × 3000

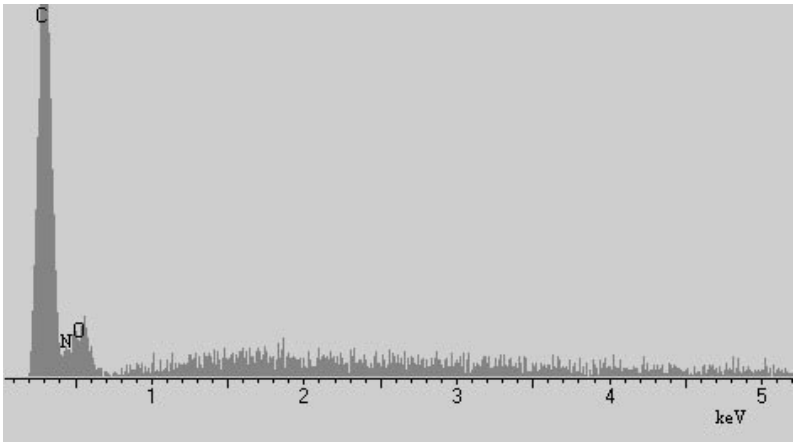


Рис. 11. ЕД-спектри ділянки плівки ПЕТФ/ППі, синтезованої при концентрації Пі 0.05 М

ВИСНОВКИ

Досліджено можливість модифікації плівкового ПЕТФ субстрату плівкою ППі *in situ* в процесі хімічного окиснення різних концентрацій піролу амоній пероксодисульфатом у водному розчині цитратної кислоти. Отримані плівки ППі досліджено за допомогою УФ-В та ІЧ-ФП-спектроскопії і показано, що щільність цих плівок чи товщина за умови різних концентрацій піролу є різною – різна оптична густина характеристичних піків. УФ-В та ІЧ-ФП спектральний аналіз підтвердив утворення плівки ППі у допованому стані на ПЕТФ субстраті в процесі синтезу. Аналіз спектрів поглинання плівок поліпіролу, нанесених на ПЕТФ, показує, що характер піків поглинання при зміні концентрації піролу у вихідному реакційному розчині, практично, не змінюється, за цих умов синтезу простежується зростання оптичної густини, зумовленої збільшенням товщини ППі плівок.

Повторне допування цитратною кислотою дедопованих плівок ППі приводить до відновлення оптичних властивостей плівок поліпіролу допованих у процесі синтезу. УФ-В спектри багаторазово дедопованих і допованих плівок поліпіролу підтверджують адгезивність його плівок до поверхні підкладок. ІЧ-ФП спектри плівок ППі на ПЕТФ підкладках засвідчують α–α′ приєднання молекул піролу у макромолекулярних ланцюгах ППі.

Дослідження морфології плівок поліпіролу на ПЕТФ за допомогою оптичної і електронної мікроскопії показує, що вони є практично однорідними і суцільними з делокалізованими по всій поверхні мікророзмірними агрегатами макромолекул поліпіролу.

Структура и морфология пленок полипиррола, химически осажденных на полиэтилентерефталатную подложку

М.Н. Яцишин, Ю.А. Гниздюх

Львовский национальный университет имени Ивана Франко
ул. Кирилла и Мефодия, 6, Львов, 79005, Украина, m_yatsyshyn@franko.lviv.ua

Рассмотрена возможность модификации полимеров полиэтилентерефталатного пленочного субстрата пленками полипиррола в процессе in situ химического окисления пиррола аммоний пероксодисульфатом в водном 0.5 М растворе лимонной кислоты при концентрациях пиррола в растворе, равных 0.025 и 0.05 М. Исследованы УФ-В и ИК-ФП спектры пленок полипиррола, допированных в процессе синтеза лимонной кислотой, дедопированных натрий гидроксидом и повторно допированных лимонной кислотой на полиэтилентерефталатном пленочном субстрате. Исследования морфологии пленок полипиррола показали, что на фоне практически сплошных слоев полипиррола имеющиеся делокализованные глобулярные микрообразования макромолекул имеют в основном сферическую форму.

Ключевые слова: *пиррол, пленки полипиррола, лимонная кислота, полиэтилентерафталат, допирование, дедопирование, морфология*

Structure and morphology of polypyrrole films chemically deposited on the polyethylene terephthalate substrates

M.M. Yatsyshyn, Yu.A. Hnizdiukh

Ivan Franko National University of L'viv
6 Kyryla & Mefodiya Str., L'viv, 79005, Ukraine, m_yatsyshyn@franko.lviv.ua

The possibility of the modification of polyethylene terephthalate film substrate by polypyrrole films during in situ chemical oxidation of pyrrole by ammonium peroxodisulfate in 0.5 M aqueous solution of citric acid with concentrations of pyrrole in of equals 0.025 and 0.05 M has been studied. UV-vis and IR spectra of doped during

synthesis by citric acid dedoped by sodium hydroxide and re-doped by citric acid polypyrrole films on polyethylene terephthalate film substrate were analyzed. The results of the morphology studies of the deposited coatings show that there are delocalized globular microformations of the macromolecules of mostly spherical shape on the background of the continuous layer of polypyrrole.

Keywords: *pyrrole, polypyrrole films, citric acid, polyethylene terephthalate, doping, dedoping, morphology*

ЛІТЕРАТУРА

1. *Liu Y.C., Hwang B.J.* Mechanism of conductivity decay of polypyrrole exposed to water and enhancement of conductivity stability of copper(I)-modified polypyrrole // J. Electroanal. Chem. – 2001. – V. 501, N 1–2. – P. 100–106.
2. *Onoda M., Tada K., Shinkuma K.A. In situ* polymerization process of polypyrrole ultrathin films // Thin Solid Films. – 2006. – V. 499, N 1–2. – P. 61–72.
3. *Macasaquit A.C., Binag C.A.* Preparation of conducting polyester textile by *in situ* polymerization of pyrrole // Philip. J. Sci. – 2010. – V. 139, N 2. – P. 189–196.
4. *Kaynak A., Najar S.S., Foitzik R.C.* Conducting nylon, cotton and wool yarns by continuous vapor polymerization of pyrrole // Synth. Met. – 2008. – V. 158, N 1–2. – P. 1–5.
5. *Hessa E.H., Waryo T., Sadik O.A. et al.* Constitution of novel polyamic acid/polypyrrole composite films by *in situ* electropolymerization // Electrochim. Acta. – 2014. – V. 128. – P. 485–492.
6. *Rinaldi A.W., Kunita M.H., Santos M.J.L. et al.* Solid phase photopolymerization of pyrrole in poly(vinylchloride) matrix // Eur. Polym. J. – 2005. – V. 41, N 11. – P. 2711–2717.
7. *Elkomy G.M., Mousa S.M., Abo Mostafa H.* Structural and optical properties of pure PVA/PPY and cobalt chloride doped PVA/PPY films // Arabian J. Chem. – 2012. – http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1878535212001050.
8. *Mehmood T., Kaynak A., Dai X.J. et al.* Study of oxygen plasma pre-treatment of polyester fabric for improved polypyrrole adhesion // Mater. Chem. Phys. – 2014. – V. 143, N 2. – P. 668–675.
9. *Küttel C., Stemmer A., Wei X.* Strain response of polypyrrole actuators induced by redox agents in solution // Sensors and Actuators B Chemicals. – 2009. – V. 141, N 2. – P. 478–484.
10. *Kaneto K., Fujisue H., Yamato K., Takashima W.* Load dependence of soft actuators based on polypyrrole tubes // Thin Solid Films. – 2008. – V. 516, N 9. – P. 2808–2812.
11. *Wang Y., Jing X.* Intrinsically conducting polymers for electromagnetic interference shielding // Polym. Adv. Technol. – 2005. – V. 16, N 4. – P. 344–351.
12. *Küttel C., Stemmer A., Wei X.* Strain response of polypyrrole actuators induced by redox agents in solution // Sensors and Actuators B Chemicals. – 2009. – V. 141, N 2. – P. 478–484.
13. *Yue B., Wang C., Ding X., Wallace G.G.* Electrochemically synthesized stretchable polypyrrole/fabric electrodes for supercapacitor // Electrochim. Acta. – 2013. – V. 113. – P. 17–22.
14. *Babu K.F., Subramanian S.P.S., Kulandainathan A.M.* Functionalisation of fabrics with conducting polymer for tuning capacitance and fabrication of supercapacitor // Carbohydr. Polym. – 2013. – V. 94, N 1. – P. 487–495.
15. *Ahuj T., Mir I.A., Rajesh D.K.* Potentiometric urea biosensor based on BSA embedded surface modified polypyrrole film // Sensors and Actuators B Chemicals. – 2008. – V. 134, N 1. – P. 140–145.
16. *Ramanavicius A., Ramanavicien A., Malinauskas A.* Electrochemical sensors based on conducting polymer–polypyrrole // Electrochim. Acta. – 2006. – V. 51, N 27. – P. 6025–6037.
17. *Onar N., Akşit A.C., Ebeoglugil M.F. et al.* Structural, electrical, and electromagnetic properties of cotton fabrics coated with polyaniline and polypyrrole // J. Appl. Polym. Sci. – 2009. – V. 114, N 4. – P. 2003–2009.
18. *Kim B.C., Innis P.C., Wallace G.G. et al.* Electrically conductive coatings of nickel and polypyrrole/poly(2-methoxyaniline-5-sulfonic acid) on nylon Lycra® textiles // Prog. Org. Coat. – 2013. – V. 76, N 9. – P. 1296–1301.
19. *Maiti S., Das D., Sen K.* Characterization of electro-conductive fabrics prepared by in situ chemical and electrochemical polymerization of pyrrole onto polyester fabric // Mat. Sci. Eng. B. – 2014. – V. 187. – P. 96–101.
20. *Kim H.S., Park D.H., Lee Y.B. et al.* Doped and dedoped polypyrrole nanowires by using a $BMIMPF_6$ ionic liquid // Synth. Met. – 2007. – V. 157, N 22–23. – P. 910–913.
21. *Wu T.-M., Chang H.-L., Lin Y.-W.* Synthesis and characterization of conductive polypyrrole/multi-walled carbon nanotubes composites with improved solubility and conductivity // Compos. Sci. Technol. – 2009. – V. 69, N 5. – P. 639–644.
22. *Kharat H.J., Kakde K.P., Savaley P.A. et al.* Synthesis of polypyrrole films for the development of ammonia sensor // Polym. Adv. Technol. – 2007. – V. 18, N 5. – P. 397–402.

23. *Wang Y., Chen W., Zhou D., Xue G.* Synthesis of conducting polymer spiral nanostructures using a surfactant crystallite template // Macromol. Chem. Phys. – 2009. – V. 210, N 11. – P. 936–941.
24. *Wang T., Zhong W., Ning X. et al.* Facile route to hierarchical conducting polymer nanostructure: synthesis of layered polypyrrole network plates // J. Appl. Polym. Sci. – 2009. – V. 114, N 6. – P. 3855–3862.
25. *Mahmud H.N.M., Kassim A., Zainal Z., Yunus W.M.M.* Fourier transform infrared study of polypyrrole–poly(vinyl alcohol) conducting polymer composite films: evidence of film formation and characterization // J. Appl. Polym. Sci. – 2006. – V. 100, N 5. – P. 4107–4113.
26. *Karim M.R., Lee, C.J., Lee M.S.* Synthesis of conducting polypyrrole by radiolysis polymerization method // Polym. Adv. Technol. – 2007. – V. 18, N 11. – P. 916–920.
27. *Chougulea M.A., Pawara S.G., Godsea P.R. et al.* Synthesis and characterization of polypyrrole (PPy) thin films // Soft Nanosci. Lett. – 2011. – V. 1, N 1. – P. 6–10.
28. *Wei M., Lu Y.* Templating fabrication of polypyrrole nanorods/nanofibers // Synth. Met. – 2009. – V. 159, N 11. – P. 1061–1066.
29. *Han Y., Lu Y.* Characterization and electrical properties of conductive polymer/colloidal graphite oxide nanocomposites // Compos. Sci. Technol. – 2009. – V. 69, N 7–8.– P. 1231–1237.
30. *Marini M., Pilati F., Pourabbas B.* Smooth surface polypyrrole-silica core-shell nanoparticles: preparation, characterization and properties // Macromol. Chem. Phys. – 2008. – V. 209, N 13. – P. 1374–1380.

REFERENCES

1. Liu Y.C., Hwang B.J. Mechanism of conductivity decay of polypyrrole exposed to water and enhancement of conductivity stability of copper(I)-modified polypyrrole. *J. Electroanal. Chem.* 2001. **501**(1–2): 100.
2. Onoda M., Tada K., Shinkuma K.A. *In situ* polymerization process of polypyrrole ultrathin films. *Thin Solid Films*. 2006. **499**(1–2): 61.
3. Macasaquit A.C., Binag C.A. Preparation of conducting polyester textile by *in situ* polymerization of pyrrole. *Philip. J. Sci.* 2010. **139**(2): 189.
4. Kaynak A., Najar S.S., Foitzik R.C. Conducting nylon, cotton and wool yarns by continuous vapor polymerization of pyrrole. *Synth. Met.* 2008. **158**(1–2): 1.
5. Hessa E.H., Waryo T., Sadik O.A., Iwuoha E.I., Baker P.G.L. Constitution of novel polyamic acid/polypyrrole composite films by *in-situ* electropolymerization. *Electrochim. Acta.* 2014. **128**: 485.
6. Rinaldi A.W., Kunita M.H., Santos M.J.L., Radovanovic E., Rubira A.F., Girotto E.M. Solid phase photopolymerization of pyrrole in poly(vinylchloride) matrix. *Eur. Polym. J.* 2005. **41**(11): 2711.
7. Elkomy G.M., Mousa S.M., Abo Mostafa H. Structural and optical properties of pure PVA/PPY and cobalt chloride doped PVA/PPY films. *Arabian J. Chem.* 2012. http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1878535212001050.
8. Mehmood T., Kaynak A., Dai X.J., Kouzani A.,Magniez K., Rubin de Celis D., Hurren C.J., Plessis J. Study of oxygen plasma pre-treatment of polyester fabric for improved polypyrrole adhesion. *Mater. Chem. Phys.* 2014. **143**(2): 668.
9. Küttel C., Stemmer A., Wei X. Strain response of polypyrrole actuators induced by redox agents in solution. *Sensors and Actuators B Chemicals.* 2009. **141**(2): 478.
10. Kaneto K., Fujisue H., Yamato K., Takashima W. Load dependence of soft actuators based on polypyrrole tubes. *Thin Solid Films*. 2008. **516**(9): 2808.
11. Wang Y., Jing X. Intrinsically conducting polymers for electromagnetic interference shielding. *Polym. Adv. Technol.* 2005. **16**(4): 344.
12. Küttel C., Stemmer A., Wei X. Strain response of polypyrrole actuators induced by redox agents in solution. *Sensors and Actuators B Chemicals.* 2009. **141**(2): 478.
13. Yue B., Wang C., Ding X., Wallace G.G. Electrochemically synthesized stretchable polypyrrole/fabric electrodes for supercapacitor. *Electrochim. Acta.* 2013. **113**: 17.
14. Babu K.F., Subramanian S.P.S., Kulandainathan A.M. Functionalisation of fabrics with conducting polymer for tuning capacitance and fabrication of supercapacitor. *Carbohydr. Polym.* 2013. **94**(1): 487.
15. Ahuj T., Mir I.A., Rajesh D.K. Potentiometric urea biosensor based on BSA embedded surface modified polypyrrole film. *Sensors and Actuators B Chemicals.* 2008. **134**(1): 140.
16. Ramanavicius A., Ramanavicien A., Malinauskas A. Electrochemical sensors based on conducting polymer–polypyrrole. *Electrochim. Acta.* 2006. **51**(27): 6025.
17. Onar N., Akşit A.C., Ebeoglugil M.F. Birlik I., Celik E., Ozdemir I. Structural, electrical, and electromagnetic properties of cotton fabrics coated with polyaniline and polypyrrole. *J. Appl. Polym. Sci*. 2009. **114**(4): 2003.

18. Kim B.C., Innis P.C., Wallace G.G. Low C.T.J., Walsh F.C., Cho W.-J. Electrically conductive coatings of nickel and polypyrrole/poly(2-methoxyaniline-5-sulfonic acid) on nylon Lycra® textiles. *Prog. Org. Coat.* 2013. **76**(9): 1296.
19. Maiti S., Das D., Sen K. Characterization of electro-conductive fabrics prepared by *in situ* chemical and electrochemical polymerization of pyrrole onto polyester fabric. *Mat. Sci. Eng. B.* 2014. **187**: 96.
20. Kim H.S., Park D.H., Lee Y.B., Kim D.-Ch., Kim H.-J., Kim J. Doped and dedoped polypyrrole nanowires by using a $BMIMPF_6$ ionic liquid. *Synth. Met*. 2007. **157**(22–23): 910.
21. Wu T.-M., Chang H.-L., Lin Y.-W. Synthesis and characterization of conductive polypyrrole/multi-walled carbon nanotubes composites with improved solubility and conductivity. *Compos. Sci. Technol.* 2009. **69**(5): 639.
22. Kharat H.J., Kakde K.P., Savaley P.A., Datta K., Ghosh P., Shirsat M.D. Synthesis of polypyrrole films for the development of ammonia sensor. *Polym. Adv. Technol.* 2007. **18**(5): 397.
23. Wang Y., Chen W., Zhou D., Xue G. Synthesis of conducting polymer spiral nanostructures using a surfactant crystallite template. *Macromol. Chem. Phys.* 2009. **210**(11): 936.
24. Wang T., Zhong W., Ning X., Wang Y., Yang W. Facile route to hierarchical conducting polymer nanostructure: synthesis of layered polypyrrole network plates. *J. Appl. Polym. Sci.* 2009. **114**(6): 3855.
25. Mahmud H.N.M., Kassim A., Zainal Z., Yunus W.M.M. Fourier transform infrared study of polypyrrole–poly(vinyl alcohol) conducting polymer composite films: evidence of film formation and characterization. *J. Appl. Polym. Sci.* 2006. **100**(5): 4107.
26. Karim M.R., Lee, C.J., Lee M.S. Synthesis of conducting polypyrrole by radiolysis polymerization method. *Polym. Adv. Technol.* 2007. **18**(11): 916.
27. Chougulea M.A., Pawara S.G., Godsea P.R., Mulik R.N., Sen S., Patil V.B. Synthesis and characterization of polypyrrole (PPy) thin films. *Soft Nanosci. Lett.* 2011. **1**(1): 6.
28. Wei M., Lu Y. Templating fabrication of polypyrrole nanorods/nanofibers. *Synth. Met.* 2009. **159**(11): 1061.
29. Han Y., Lu Y. Characterization and electrical properties of conductive polymer/colloidal graphite oxide nanocomposites. *Compos. Sci. Technol.* 2009. **69**(7–8): 1231.
30. Marini M., Pilati F., Pourabbas B. Smooth surface polypyrrole-silica core-shell nanoparticles: preparation, characterization and properties. *Macromol. Chem. Phys.* 2008. **209**(13): 1374.

Надійшла 13.10.2014, прийнята 24.11.2015