

544.023.2:722.5 547.741+676.026.723.2

ВЛАСТИВОСТІ ПЛІВОК ПОЛІПІРОЛУ, ХІМІЧНО ОСАДЖЕНИХ НА ПОЛІЕТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТНІ ПІДКЛАДКИ

Ю. Гніздох, М. Бас, М. Яцишин, Р. Серкіз

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

Досліджено поверхневі та електричні властивості плівок поліпіролу, сформованих на поліетилентерефталатних підкладках *in situ* хімічним окисненням піролу в розчинах різних концентрацій (0,025 і 0,05 М) амоній пероксодисульфатом у водному 0,05 М розчині цитратної кислоти. Вивчено гідрофільні властивості плівок вимірюванням крайового кута змочування та визначено енергії адгезивної взаємодії з водою. За допомогою зображень сканувальної електронної мікроскопії з'ясовано, що утворені плівки містять делокалізовані агрегати мікрочастинок поліпіролу на фоні його тонких плівок, адгезованих до поверхні поліетилентерефталатного субстрату. Досліджено поверхневий опір одержаних зразків. Виявлено, що багаторазове циклічне дедопування–допування поліпіролу розчином натрій гідроксиду та цитратною кислотою, відповідно, у плівках на поверхні підкладок мало впливає на поверхневу електропровідність плівок поліпіролу.

Ключові слова: пірол, поліпірол, поліетилентерефталат, змочування, поверхневий електричний опір, морфологія.

Останніми роками електропровідні полімери і поліпірол (ППі), зокрема, з огляду на їхні електричні, магнітні й оптичні властивості стали предметом багатьох досліджень. Поліпірол, як і поліанілін, є одним з найбільше досліджуваних представників електропровідних полімерів (ЕПП) [1, 2] завдяки його екологічності, відносній легкості синтезу і хорошій електричній провідності. Незважаючи на вагомі переваги, ППі притаманні деякі недоліки, такі як непластичність, погана розчинність і висока крихкість. Для надання ППі технологічних властивостей намагаються поєднати властивості ППі з властивостями традиційних пластичних полімерів. Одним зі способів надання технологічності ППі є нанесення його плівок чи шарів на великорозмірні плівкові полімерні субстрати, наприклад, поліетилен [3], поліетилентерефталат (ПЕТФ) [4], поліестер [5], полівінілхлорид [6], полімід [7], полісульфон [8] та інші з утворенням відповідних бішарових плівкових композитів. Для цього розробляють різні методи синтезу плівок ППі на поверхні непровідних полімерів, зокрема, хімічні [9, 10], електрохімічні [11], парофазову полімеризацію [12], фотополімеризацію [13] та ін.

Серед методів отримання композитних плівок заслуговує на увагу хімічний синтез плівок ППі на полімерних підкладках (*in situ*) як один з найпростіших і економічних методів. Перспективним субстратом для отримання плівок ППі слугують плівки на основі поліетилентерефталату.

Ми використовували пірол (Пі) фірми “Aldrich”, попередньо перегнаний у вакуумі, амоній пероксодисульфат ((NH₄)₂S₂O₈) фірми “Aldrich”. Розчини цитратної кислоти (C₆H₈O₇) (ЦК) готували з реактиву “х.ч”, що є в продажі, розчини натрій гідроксиду (NaOH) – із фіксаналів фірми “Merck”, розчини хлоридної кислоти (HCl) – із фіксаналів виробництва Черкаського державного заводу хімічних реактивів (ТУ 6-09-2540-87). Усі розчини готували на дистильованій воді. Поліетилентерефталатним субстратом слугувала плівка марки XEROX товщиною ~0,1 мм із розмірами 4×5 см.

Плівки ППі на одному з боків ПЕТФ субстратів отримували *in situ* хімічним окисненням піролу амоній пероксодисульфатом. Наважки піролу масами 0,18 та 0,34 г розчиняли у 80 мл водного розчину цитратної кислоти (0,5 М), занурювали в ці розчини ПЕТФ субстрати, витримували 1 год за деаерування аргоном. Після цього, одноразово додавали розчин окисника ((NH₄)₂S₂O₈) масою 0,8 або 1,45 г у 20 мл розчину цитратної кислоти (0,5 М) та витримували близько 24 год без перемішування. Температура синтезу – 20±1 °С. ПЕТФ субстрати із нанесеними плівками ППі тричі промивали в 100 мл дистильованої води і сушили за кімнатної температури. Отримані плівки – блискучі, чорного кольору і прозорі.

Для дослідження морфології отриманих зразків використовували растровий електронний мікроскоп-мікроаналізатор РЕММА-102-02.

Плівки ППі на ПЕТФ субстратах змочували водою на самосконструйованому приладі, проектуючи краплю на екран і вимірюючи значення крайового кута змочування (θ) через 30 с після усталення рівноваги за температури 20±1 °С. Значення крайових кутів змочування визначали як середнє між не менше ніж п'ятьма вимірюваннями лівого і правого кутів.

Роботу адгезії W_a розраховували за рівнянням Юнга–Дюпре:

$$W_a = \sigma(1 + \cos\theta), \quad (1)$$

де σ – поверхневий натяг води, 72,86 мДж/м²; θ – крайовий кут змочування, град.

Енергію зв'язування ΔG можна обчислити за рівнянням [14]

$$W_a = -\Delta G. \quad (2)$$

Для опосередкованого визначення щільності плівок ППі на поверхні ПЕТФ вимірювали поверхневий електричний опір R за допомогою омметра марки ЦЦ-306А і Rigol DM 3068 за температури 20±1 °С. Зразок із сухою плівкою ППі розміром 35 × 10 мм затискали плоскими електропровідними тримачами зі “щічками” шириною 10 мм і записували покази значень опору вимірюваного зразка. Довжина і ширина провідної доріжки становила 35±1 і 10±1 мм, відповідно. Вимірювання проводили п'ять паралельних разів, з яких розраховували середнє значення опору плівки.

Стабільність та електрохімічну активність плівок ППі досліджували потенціодинамічним методом на установці ЕСВ-1 для електрохімічних вимірювань за триелектродною схемою з хлорсрібним електродом порівняння марки ЭВЛ-1М4. Розмір зразків-електродів становив 20×4 мм. Протиелектродом слугувала платинова пластинка (99,9 %) розміром 10×10 мм. Циклічні вольтамперограми записували на персональному комп'ютері.

Дослідження процесу змочування водою різних поверхонь є одним із важливих відносних методів визначення фільності поверхонь та якості отриманих покриттів [15], а також критерієм, який дає змогу визначити роботу адгезії чи енергію зв'язування різних покриттів з поверхнею підкладок. Поверхнева змочуваність твердої поверхні рідиною повністю залежить від динаміки крайового кута змочування. Гідрофільність поверхонь ЕПП є важливою в багатьох застосуваннях, наприклад, електрохімічних конденсаторах хемо- і біосенсорах тощо [16]. Результати дослідження змочування водою плівок ППі, нанесених методом *in situ* на поверхню ПЕТФ підкладок, наведені у табл. 1.

Визначена нами робота адгезії води стосовно плівки ПЕТФ становить $136,3 \pm 5,0$ мДж/м², або енергія зв'язування дорівнює $-136,3 \pm 5,0$ мДж/м² (див. рівняння (2)).

Таблиця 1

Значення крайових кутів змочування плівок ППі на ПЕТФ субстратах

Умови	ПЕТФ/ППі ($C_{(III)} = 0,025$ М)				ПЕТФ/ППі ($C_{(III)} = 0,05$ М)			
	крайовий кут (θ) $\pm 1,0$, град			$W_a \pm 5$, мДж/м ²	крайовий кут (θ) $\pm 1,0$, град			$W_a \pm 5$, мДж/м ²
	лівий	правий	сер. зн.		лівий	правий	сер. зн.	
Після синтезу	56	64	60,0	136,8	52	66	59	136,3
Дедопована 30 хв	40	47	43,5	127,4	67	68	67,5	140,4
Дедопована 60 хв	39	41	40,0	125,4	57	64	60,5	137,1
Дедопована 120 хв	70	75	72,5	142,5	60	66	63	138,3
Повторно допована 30 хв	73	70	71,5	142,1	59	70	64,5	139,1
Повторно допована 60 хв	55	62	58,5	135,9	62	65	63,5	138,6
Повторно допована 120 хв	61	69	65,0	139,3	63	67	65,0	139,3
Дедопована (2 рази, 30 хв) – допована (3 рази, 30 хв)	53	56	54,5	133,8	52	61	56,5	134,9

Із загального вигляду краплин води (рис. 1), а також зі значень крайових кутів змочування (див. табл. 1) бачимо, що підкладка ПЕТФ і плівка ППі є гідрофільними (значення $\theta < 90^\circ$). Деяка відмінність лівого і правого кутів змочування зумовлена вищою роботою адгезії води до плівок ППі через наявність локалізованих мікроагрегатів ППі (див. табл. 1, рис. 2).

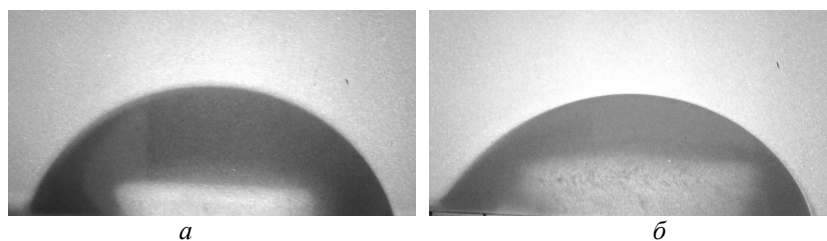


Рис. 1. Фотографії крапель води на: *a* – підкладці з ПЕТФ; *б* – плівці ПЕТФ/ППі, сформованої після синтезу в ЦК при 0,025 М Пі.

Збільшення часу дедопування призводить до деякого збільшення роботи адгезії (див. табл. 1). Найвищі значення W_a для плівок ППі, дедопованих і допованих упродовж довшого часу, очевидно, зумовлені дією NaOH на ПЕТФ – частковим набряканням субстрату. У разі повторного допування відбувається ліпше зв'язування ЦК з поверхневим шаром плівки ПЕТФ. Із даних табл. 1 видно, що плівки ППі у різних станах є достатньо гідрофільними. Фільність плівок ППі визначена наявністю у макромолекулярних ланцюгах атомів Нітрогену.

На рис. 2 показано СЕМ зображення поверхні плівок ППі на підкладках із ПЕТФ. Плівки ППі, осаджені на поверхню ПЕТФ підкладок, складаються з двох структурованих елементів: порівняно щільної плівки, яка безпосередньо сформована на поверхні підкладки з мікро- і наноагрегатів макромолекул ППі та мікророзмірних агрегатів з макромолекул ППі різної форми (див. рис. 2, *a*, *б*). За концентрації Пі в реакційному розчині 0,05 М чорне забарвлення плівок є більш інтенсивним і на їхній поверхні видно більшу кількість делокалізованих мікроагрегатів (див. рис. 2, *a*, *б*).

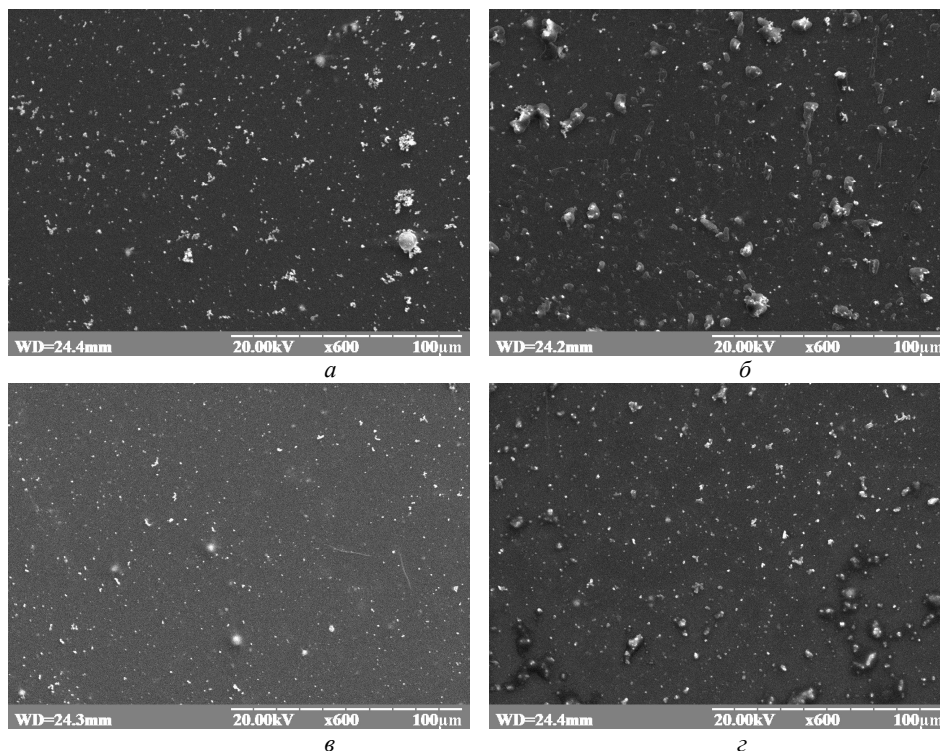


Рис. 2. СЕМ зображення поверхні зразків ПЕТФ/ППі, синтезованих за концентрацій Пі, М:
a – 0,025; *б* – 0,05; *в* – 0,025, повторно допованих у 0,5 М ЦК впродовж 30 хв;
г – 0,05, повторно допованих у 0,5 М ЦК впродовж 30 хв × 600.

Після дедопування і повторного допування характер мікроагрегованих частинок практично не змінюється, натомість забарвлення стає більш інтенсивним без зміни характерного блиску (див. рис. 2, *б*, *г*).

З огляду на можливість використання плівок ПЕТФ/ППі як електродів для створення електрохромних покриттів, електрохімічних сенсорів, електродів для нарощування шарів ППі чи іншого ЕПП, а також для опосередкованого визначення щільності плівок ППі на поверхні ПЕТФ досліджено їхній поверхневий електричний опір (табл. 2). Електричний опір ПЕТФ “чистого”, витриманого в 0,1 М розчині NaOH і витриманого в 0,5 М розчині ЦК є в межах $1 \times 10^{12} - 1 \times 10^{15} \text{ Ом} \times \text{см}^2$.

Найнижчий опір мають плівки ППі, доповані під час синтезу в ЦК, що зумовлено ліпшим упорядкуванням молекул допанта-ЦК у макромолекулах ППі. Після дедопування та повторних допувань поверхневий опір знижується через збільшення кількості молекул ЦК-допанта в плівці ППі, яка забезпечує електропровідність ППі [17].

Таблиця 2

Умови експерименту		$R \pm 5, \text{ МОм/см}^2$
концентрація Пі, М	плівка ПЕТФ/ППі	
0,025	Після синтезу	0,11
0,025	Повторно допована в 0,5 М ЦК 30 хв	6,6
0,025	Повторно допована 0,5 М ЦК 60 хв	3,43
0,025	Повторно допована 0,5 М ЦК 120 хв	3,71
0,025	Допована в 0,5 М ЦК (3 рази) – дедопована (2 рази) в 0,1 М NaOH	2,86
0,05	Після синтезу	0,2
0,05	Повторно допована в 0,5 М ЦК 30 хв	7,43
0,05	Повторно допована в 0,5 М ЦК 60 хв	8,29
0,05	Повторно допована 0,5 М ЦК 120 хв	2,86
0,05	Допована в 0,5 М ЦК (3 рази)–дедпована (2 рази) в 0,1 М NaOH	2,86

Для дослідження стабільності та електрохімічної активності плівок ППі використовували однобічні сухі плівки ПТЕФ/ППі, циклічні вольтамперограми яких зображені на рис. 3. Форма вольтамперограм та значення струмів засвідчують, що низька електропровідність зразків зумовлена їхнім високим опором (див. табл. 2). Значення струмів окиснення/відновлення плівок, виміряних за потенціалів від -1,0 до 1,0 В, є в межах від -0,0075 до 0,0275 мА.

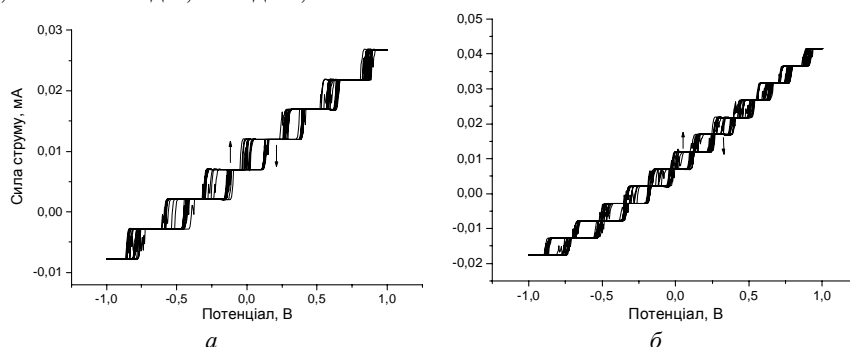


Рис. 3. ЦВА-криві плівок ПЕТФ/ППі у водному розчині HCl (0,1 М), синтезованих за концентрації Пі, М: а – 0,025; б – 0,05. Десять циклів.

Поверхні плівок ПТЕФ/ППі, сформованих *in situ* хімічним окисненням піролу за концентрацій 0,025 і 0,05 М у водному 0,05 М розчині ЦК, виявляють гідрофільні властивості. Збільшення часу дедопування призводить до збільшення роботи адгезії. Найвищі значення W_a для плівок ППі, дедопованих упродовж довшого часу, очевидно, зумовлені дією NaOH на ПЕТФ – частковим набряканням підкладки, а також зростанням пористості поверхневих плівок ППі. Багаторазове циклічне дедопування/допування плівок ППі на ПЕТФ підкладках практично не впливає на їхню стійкість – значення поверхневих опорів не зростає.

Дослідження явища змочування плівок ППі на ПЕТФ підкладках засвідчило, що ці плівки як у допованому, так і в дедопованому стані є достатньо гідрофільними. За допомогою зображень сканувальної електронної мікроскопії з'ясовано, що утворені плівки містять делокалізовані агрегати мікрочастинок ППі на фоні його тонких плівок, адгезованих до поверхні ПЕТФ субстрату. Поверхневий опір одержаних зразків, а також електропровідність зумовлені як власною провідністю ППі макромолекул, так і провідністю між агрегатами макромолекул на поверхні ПЕТФ підкладок, яка сильно залежить від ступеня допування та щільності упаковок агрегатів на поверхні підкладок.

1. Wallace G. G., Teasdale P. R., Spinks G. M. et al. Conductive electroactive polymers: intelligent polymer systems / 2nd ed. Boca Raton: CRC Press. 2003. 369 p.
2. Sangian D., Zheng W., Spinks G. M. Optimization of the sequential polymerization synthesis method for polypyrrole films // Synth. Met. 2014. Vol. 189. P. 53–56.
3. Elyashevich G. K., Smirnov M. A., Kuryndin I. S., Bukošek V. Electroactive composite systems containing high conductive polymer layers on poly(ethylene) porous films // Polym. Adv. Technol. 2006. Vol. 17. P. 700–704.
4. Kravets L., Dmitriev S., Lizunov N. et al. Properties of poly(ethylene terephthalate) track membranes with a polymer layer obtained by plasma polymerization of pyrrole vapors // Nucl. Instrum. Meth. B. 2010. Vol. 268. P. 485–492.
5. Maiti S., Das D., Sen K. Characterization of electroconductive fabrics prepared by in situ chemical and electrochemical polymerization of pyrrole onto polyester fabric // Mat. Sci. Eng. B. 2014. Vol. 187. P. 96–101.
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. Vol. 41. P. 2711–2717.
7. Percec S., Howe L., Li J. et al. Pyrrole polymerization on polyimide surfaces creates conductive nano-domains // Polymer. 2013. Vol. 54. P. 5754–5761.
8. Bhattacharya A., Mukherjee D. C., Gohil J. M. et al. Preparation, characterization and performance of conducting polypyrrole composites based on polysulfone // Desalination. 2008. Vol. 225. P. 366–372.
9. Onoda M., Tada K., Shinkuma K. A. In situ polymerization process of polypyrrole ultrathin films // Thin Solid Films. 2006. Vol. 499. P. 61–72.
10. Macasaquit A. C., Binag C. A. Preparation of Conducting Polyester Textile by *in situ* Polymerization of Pyrrole // Philip. J. Sci. 2010. Vol. 139. Is. 2. P. 189–196.
11. 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. Vol. 128. P. 485–492.

12. *Tan S. N., Ge H.* Investigation into vapour-phase formation of polypyrrole // *Polymer*. 1996. Vol. 37. N 6. P. 965–968.
13. *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. Vol. 41. P. 2711–2717.
14. *Good R. J.* Contact angle, wetting, and adhesion: a critical review // *J. Adhesion Sci. Technol.* 1992. Vol. 6. N 12. P. 1239–1302.
15. *Kind M., Wöll C.* Organic surfaces exposed by self-assembled organothiols: Preparation, characterization, and application // *Progr. Surf. Sci.* 2009. Vol. 84. P. 230–278.
16. *Thombare J. V., Rath M. C., Han S. H., Fulari V. J.* Synthesis of hydrophilic polypyrrole thin films by silar method // *Mater. Phys. Mech.* 2013. Vol. 16. P. 118–125.
17. *Kim H. S., Park D. H., Lee Y. B.* et al. Doped and dedoped polypyrrole nanowires by using a BMIMPF₆ ionic liquid // *Synth. Met.* 2007. Vol. 157. P. 910–913.

PROPERTIES OF POLYPYRROLE FILMS DEPOSITED CHEMICALLY ON THE POLYETHYLENE TEREPHTHALATE SUBSTRATES

Yu. Hnizdiukh, M. Bas, M. Yatsyshyn, R. Serkiz

*Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla & Mefodiya Str., 6, Lviv 79005, Ukraine
e-mail: m_yatsyshyn@franko.lviv.ua*

The surface and electrical properties of polypyrrole films, formed on polyethylene terephthalate substrates *in situ* by chemical oxidation of initial monomer by ammonium persulfate in 0.05 M citrate acid aqueous solution have been studied. Hydrophilicity of the deposited films was tested by measuring of the interfacial angle and energy of their adhesive interaction with water has been determined. The scanning electron microscopy images indicated that the deposited polypyrrole layers contain delocalized aggregates of polymer microparticles on the background of thin film of this polymer. The surface resistance of the obtained samples was investigated. It was established that multiple cyclic dedoping-doping by sodium hydroxide and citrate acid, respectively, of produced polypyrrole films on the surface of the polyethylene terephthalate substrates have not an influence on the surface conductivity of polypyrrole films.

Key words: pyrrole, polypyrrole, polyethylene terephthalate, wetting, surface conductivity resistance, morphology

Стаття надійшла до редколегії 08.10.2014

Прийнята до друку 30.12.2014