

УДК 544. 699

МОДИФІКАЦІЯ ПОВЕРХНІ ПОЛІЕТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТНОГО СУБСТРАТУ ПОЛІАНІЛІНОМ У ВОДНИХ РОЗЧИНАХ СУЛЬФАТНОЇ КИСЛОТИ

М. Яцишин¹, А. Кунько¹, Г. Заставська¹, Н. Думанчук²

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

²Львівський медичний інститут, вул. Поліщука, 76, 79015 Львів, Україна

Досліджено модифікацію поліетилентерефталатного субстрату *in situ* поліаніліновими плівками методом хімічного окиснення аніліну у водних 0,05, 0,1 і 0,5 М розчинах сульфатної кислоти. Визначено структуру та морфологію плівок, отриманих за різних концентрацій сульфатної кислоти. З'ясовано, що утворені плівки містять делокалізовані мікрочастинки поліаніліну на фоні його тонких плівок, адгезованих до поверхні поліетилентерефталатного субстрату. Інтенсивність забарвлення плівок поліаніліну, допованого гідросульфат-іоном, залежить від концентрації аніліну. Можливість дедопування та повторного допування плівок поліаніліну на поліетилентерефталатному субстраті підтверджена електронними спектрами поглинання. Зміщення основних характеристичних смуг поглинання, що відповідають хіноїдному та бензоїдному циклам, свідчить про слабку міжфазову взаємодію між макромолекулами поліаніліну та поверхнею поліетилентерефталатного субстрату.

Ключові слова: анілін, поліанілін, модифікація, поліетилентерефталат, структура, морфологія, поверхня, міжфазова взаємодія.

Модифікація полімерних субстратів плівками електропровідних полімерів (ЕПП), і поліаніліну (ПАН) зокрема, є актуальною проблемою, що має важливе практичне значення [1–5]. Одним із напрямів такої модифікації є нанесення поліанілінових плівок чи шарів на полімерні: плівкові, тканинні, сітчасті, волокнисті, нитко- та порошкоподібні субстрати методом *in situ* в ході хімічного окиснення аніліну (Ан) [5]. У разі поміщення таких субстратів у полімеризаційний розчин частина ПАН у процесі окиснення аніліну може утворюватись як в об'ємі реакційного середовища, так і на їхній поверхні, формуючи плівки поліаніліну різної товщини, структури та морфології. Отримані поліанілінові покриття на поверхнях матеріалів різної природи та форми (скло, поліестер, поліетилентерефталат (ПЕТФ), волокна шерсті, целюлози, полістирол тощо) мають оптичні, електроактивні, адсорбційні та каталітичні властивості, а також здатність поглинати електромагнітне випромінювання [1–9]. Важливим застосуванням модифікованих полімерних плівкових субстратів є створення оптичних сенсорів [5, 10–14].

Осаджені на поліестер плівки ПАН використали для виготовлення датчиків оптичних сенсорів на сульфат-іон та сірки діоксид [10].

Модифіковане плівками ПАн органічне скло [11] застосовували для створення датчиків оптичних рН сенсорів [5]. Різні комбінації ПАн та полімерних субстратів використані дослідниками для створення різноманітних NH_3 сенсорів [12–14].

Придатним субстратом для осадження ПАн плівок є ПЕТФ як у вигляді волокон, тканин та плівок [7].

Одержані плівки ПАн мають добру адгезію до субстрату та окисно-відновні переходи, аналогічні до електрохімічно осаджених плівок. Порівняння хімічно та електрохімічно синтезованих плівок ПАн засвідчує, що хімічні покриття, отримані за певних умов, можуть успішно конкурувати з електрохімічними. Цей результат важливий з практичного погляду, оскільки хімічний синтез дешевший і простіший у виконанні, а тому його можна застосувати в більших масштабах, ніж електрохімічну полімеризацію. Субстрат слугує свого роду матрицею для поліанілінових плівок, які, як відомо, є досить крихкими, надаючи їм певних механічних властивостей [15]. Очевидно, важливим чинником, окрім перерахованих вище, є природа взаємодії макромолекул ПАн з матеріалом субстрату, яка спричиняє адгезію і має головню електростатичний чи міжмолекулярний характер, а в деяких випадках – утворення водневого зв'язку.

Вибір умов синтезу та відповідного субстрату дає змогу отримувати на різних за природою макроповерхнях пластичні, адгезивні й стабільні плівки поліаніліну з різними формами його основних станів, які можна з успіхом використати, як сенсори для селективного визначення різних речовин [10–14].

У літературі практично нема результатів досліджень, пов'язаних із формуванням поліанілінових шарів чи плівок на поверхні полімерних субстратів, особливо поліетилентерафталату, та вивчення їхніх фізико-хімічних властивостей.

Ми використовували анілін фірми “Aldrich”, попередньо перегнаний у вакуумі, натрій пероксодисульфат ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$) фірми “Aldrich”. Розчини H_2SO_4 готували із фіксаналів виробництва Черкаського державного заводу хімічних реактивів (ТУ 6-09-2540-87). Розчини Натрій гідроксиду (NaOH) “х.ч.” (5,0 та 0,1 М) готували із насичених водних розчинів розведенням. Нормальності визначали за допомогою стандарт титрів 0,1 М HCl . Усі розчини готували на дистильованій воді. Поліетилентерафталатним субстратом слугувала плівка марки XEROX товщиною $\sim 0,1$ мм із розмірами 4×5 см [16].

Для дослідження властивостей зразків використовували сучасні методи фізико-хімічного аналізу. ІЧ-ФП спектри зразків записували за допомогою спектрофотометра марки NICOLET IS 10 у режимі відбивання. Спектри в ультрафіолетовій та видимій ділянках (УФ-В спектри) зразків ПЕТФ/ПАн записували на фотоколориметрі марки КФК-3 стосовно плівок ПЕТФ. Для отримання зображень зразків використовували оптичний мікроскоп МП-3 із фіксацією за допомогою веб-камери та записом на персональному комп'ютері.

ПЕТФ субстрат перед хімічним осадженням на нього плівок ПАн витримували в 5 М розчині NaOH протягом 24 год для часткового набрякання поверхні.

Модифікацію ПЕТФ субстрату поліаніліном проводили так: наважку Ан, наприклад 0,93 г аніліну, розчиняли у 90 мл водного розчину сульфатної кислоти (концентрація могла бути різною – 0,05, 0,1 і 0,5 М), занурювали туди ПЕТФ

субстрат, витримували 1 год і одноразово під час перемішування додавали 10 мл розчину ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$) (2,44 г) у водних розчинах H_2SO_4 та залишали на 24 год. Температура синтезу – 20 ± 1 °С. Отримані зразки – слайди ПЕТФ із плівкою поліаніліну зеленого кольору – промивали дистильованою водою і сушили за кімнатної температури.

Для з'ясування впливу концентрації сульфатної кислоти (СК) на товщину, структуру та морфологію отриманих шарів ПАН проведено серію дослідів з окиснення Ан за різних концентрацій H_2SO_4 та аніліну. На рис. 1 зображено мікрофотографію плівки ПЕТФ/ПАН- H_2SO_4 , нанесеної хімічним осадженням ПАН *in situ* на ПЕТФ слайди в розчинах H_2SO_4 різних концентрацій.

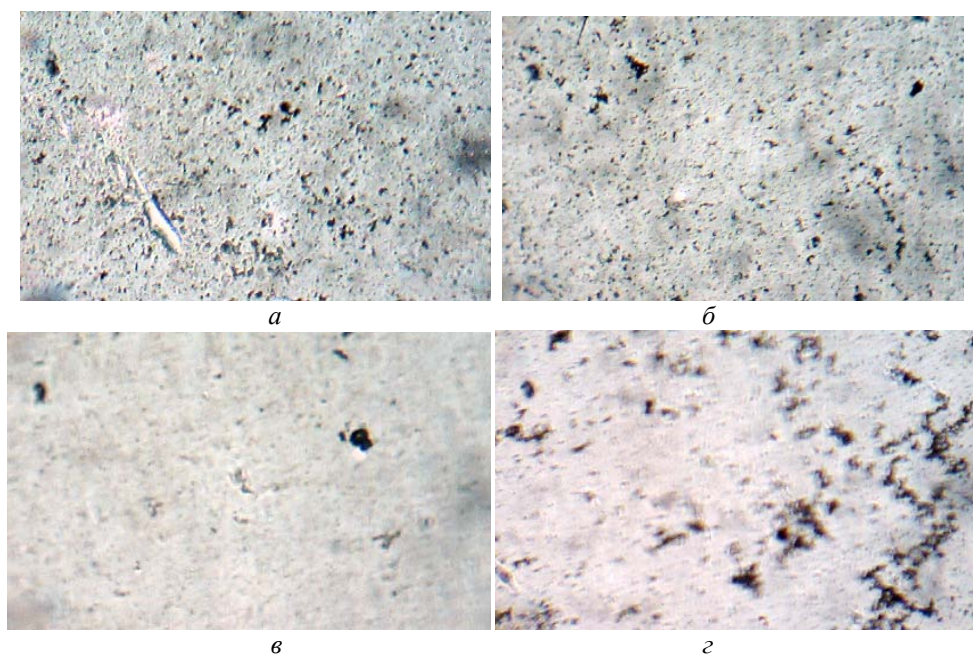


Рис. 1. Мікрофотографії слайдів ПЕТФ/ПАН- H_2SO_4 . Концентрації реагентів, М:
а – СК – 0,1, Ан – 0,1, б – СК – 0,05, Ан – 0,1, в – СК – 0,05, Ан – 0,05, г – СК – 0,5, Ан – 0,125. ПЕТФ субстрат витриманий 24 год у 5 М розчині NaOH; $\times 320$

Як бачимо з рис. 1, на деяких ділянках поверхні зафіксовано утворення дендритів ПАН головно округлої форми (чорні плями). Інтенсивність зеленого забарвлення плівок ПАН після синтезу (нанесення) залежить від концентрації Ан у реакційному розчині, а це є ознакою того, що ПАН перебуває в формі емеральдинової солі – дигідросульфату поліемеральдину (ПАН- H_2SO_4).

Сульфатна кислота сприяє утворенню плівок ПАН з мікрогранульною морфологією поверхні, що, очевидно, зумовлене відмінністю як у характері стадії нуклеації макромолекулярних ланцюгів, так і в їхньому орієнтуванні у процесі росту.

На рис. 2 зображено ІЧ-ФП спектри досліджених зразків. На ІЧ-ФП спектрі зразка ПЕТФ (рис. 2, 1) простежуються характеристичні смуги при 1 707, 1 245 , 1 097, 1 021, 972, 867, 846, 790 cm^{-1} , властиві ПЕТФ [17].

На ІЧ-ФП спектрі ПЕТФ/ПАН- H_2SO_4 (рис. 2, 2), окрім смуг, властивих ПЕТФ, з'являються інтенсивні смуги при $1\,584$ та $1\,504\text{ см}^{-1}$ (при $C_{\text{к-ти}}=0,02\text{ М}$), що віднесені до поглинань $\text{C}=\text{C}$ зв'язків хіноїдного $[-(\text{C}_6\text{H}_4)-\text{N}=(\text{C}_6\text{H}_4)=\text{N}-]$ (окисненого) і бензоїдного $[-(\text{C}_6\text{H}_4)-\text{N}(\text{H})-(\text{C}_6\text{H}_4)-\text{N}(\text{H})-]$ (відновленого) циклів у складі макромолекули поліаніліну [18–19].

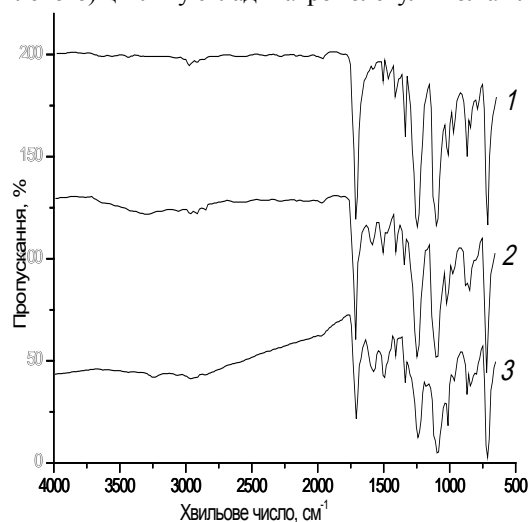


Рис. 2. ІЧ-ФП спектри: 1 – плівка ПЕТФ; 2 – слайда ПЕТФ/ПАН- H_2SO_4 ($C_{\text{к-ти}}=0,02\text{ М}$); 3 – слайда ПЕТФ/ПАН- H_2SO_4 ($C_{\text{к-ти}}=0,1\text{ М}$),

Інтенсивність характеристичних смуг ПЕТФ у цьому разі значно зменшується, що зумовлено поверхневою плівкою ПАН- H_2SO_4 . Смуги, що виявляються на ІЧ-ФП спектрах ПЕТФ/ПАН- H_2SO_4 у межах $3\,700$ – $2\,800\text{ см}^{-1}$, зазвичай приписують різного роду коливанням і взаємодіям, у тому числі водневим зв'язкам, які утворюють аміно($-\text{NH}-$) і протоновані іміно ($-\text{NH}^+-$) групи макромолекул ПАН між регулярно розміщеними поліаніліновими ланками [20–22]. Малоінтенсивну смугу поглинання ПАН при $3\,220\text{ см}^{-1}$ зачисляють до валентних коливань $-\text{NH}_2$ груп, які відбуваються в протонованому ПАН [21]. Слабкий пік при $2\,923\text{ см}^{-1}$ приписують валентним коливанням $\text{C}-\text{H}$ груп ароматичного циклу [22]. Усі інші основні інтенсивні характеристичні смуги, як от смуга при $\sim 1\,304\text{ см}^{-1}$, що відповідає валентним коливанням $\text{C}-\text{N}$ зв'язків вторинних ароматичних амінів і є ознакою легованого стану поліаніліну; смуга із піками при $\sim 1\,297$ і $\sim 1\,242\text{ см}^{-1}$, зумовлена деформаційними площинними коливаннями $\text{C}-\text{H}$ зв'язку і високою мірою електронної делокалізації на полімерних молекулах [22]; смуга при $\sim 1\,131\text{ см}^{-1}$, що відповідає площинним коливанням $\text{C}-\text{H}$ зв'язків бензенового кільця [23] і є замаскована характеристичними смугами, властивими ПЕТФ.

Смуга при $\sim 840\text{ см}^{-1}$, яку зазвичай зачисляють до позаплощинних деформаційних коливань, при 796 см^{-1} відповідає деформаційним площинним коливанням $\text{C}-\text{H}$ груп *para*-заміщених бензенових циклів [24, 25]. Для допованого HSO_4^- поліаніліну можуть виявлятися характеристичні смуги HSO_4^- при 570 , 880 (як плече), $1\,020$, $1\,240$ і $1\,340\text{ см}^{-1}$ (також як плече) [26], які у випадку дослідженого нами полімеру можуть бути замасковані характеристичними смугами ПЕТФ та ПАН.

Збільшення концентрації кислоти в реакційному середовищі призводить до зміщення характеристичних смуг пари хіноїдного та бензоїдного циклів поліаніліну в бік вищих довжин хвиль, а саме – до 1 576 та 1 492 cm^{-1} щодо характеристичних смуг ПАН, синтезованого за менших концентрацій кислоти (див. рис. 2, 2 і 3).

На УФ-В спектрах зразків ПЕТФ/ПАН- H_2SO_4 простежуються три смуги поглинання (рис. 3). Як відомо, смуга при $\lambda = < 400$ нм відповідає $\pi \rightarrow \pi^*$ переходу, другий пік (плече) при 420 нм відповідає переходу полярон $\rightarrow \pi^*$, а широкий пік з максимумом при ~ 812 нм відповідає переходу $\pi \rightarrow$ полярон [27, 28], що властиве емеральдиновій солі поліаніліну – гідросульфату поліаніліну.

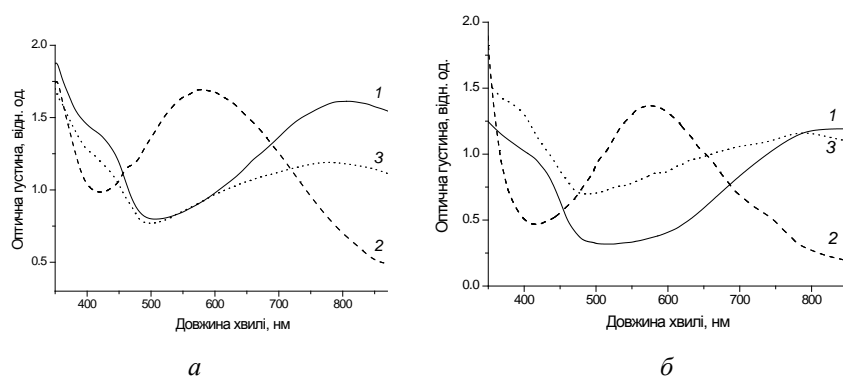


Рис. 3. Спектри поглинання ПЕТФ/ПАН- H_2SO_4 одержаних в *a* – 0,05 М H_2SO_4 (*a*) та 0,1 М H_2SO_4 (*b*), 1 – допована форма (у процесі синтезу); 2 – дедопована форма в 0,1 М розчині NaOH ; 3 – повторно допована плівка в 0,05 М водному розчині H_2SO_4 (*a*) і повторно допована плівка у 0,1 М водному розчині H_2SO_4 (*b*)

Для всіх зразків УФ-В спектри є подібними. Значна товщина плівки ПАН на субстраті зумовлює високу оптичну густину ПАН плівок у межах довжин хвиль 200–350 нм, тому ця ділянка спектра на рис. 3 не показана.

Як відомо, поліанілін складається з різних за будовою і ступенем окиснення полімерних структур, що є похідними основної форми ПАН, яку можна зобразити такою формулою [29]:

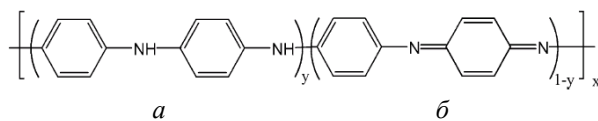
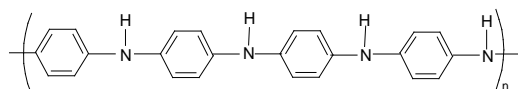
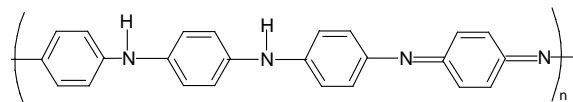


Схема 1. Загальна структура поліаніліну: *a* – відновлена форма; *b* – окиснена форма

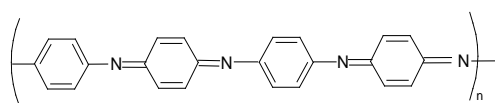
Як бачимо зі схеми 1, поліанілін складається з відновлених (*a*) і окиснених (*b*) повторюваних одиниць. Залежно від наявності кінцевих груп (фенільна, аміногрупа), які можуть бути однаковими або різними, можливі різні типи олігомерів поліаніліну. Загалом, якщо ланцюги достатньо довгі, то ПАН може існувати в трьох різних окиснених станах: при $(1-y) = 0$ є форма повністю відновленого полімеру “лейкоемеральдин” (ЛЕМ), при $(1-y) = 0,5$ – форма “частково окисненого” полімеру “емеральдин” (ЕМ), при $(1-y) = 1$ – повністю окиснений полімер “пернігранілін” (ПНАн) (схема 2) [29], формули яких прийнято зображати так:



Повністю відновлений – лейкоемeraldин



Частково (напів) окиснений емеральдин



Повністю окиснений – пернігранілін

Схема 2. Основні форми поліаніліну

Протонований поліемeraldин чи поліемeraldинова сіль (схема 3), речовина зеленого кольору є провідною формою ПАН, на відміну від усіх інших форм, її провідність становить $\sim 15 \text{ См}\cdot\text{см}^{-1}$ (провідність поліемeraldинової основи $\epsilon \sim 10^{-5} \text{ См}\cdot\text{см}^{-1}$). У випадку отриманих нами плівок поліаніліну на ПЕТФ субстраті утворюється поліемeraldинова сіль, формула якої зображена на схемі 3:

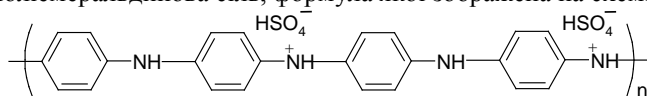


Схема 3. Форма поліаніліну – поліемeraldинова сіль

Спектральна смуга, яка простежується в тонких плівках ПАН при 270 нм, зумовлена $\pi \rightarrow \pi^*$ переходом у хіноїдному циклі, смуга при 322 і 316 нм відповідає $\pi \rightarrow \pi^*$ переходу в бензоїдному циклі Емо і ПНАн, відповідно [30]. Смуги поглинання при 619 нм на спектрі ПАН і 554 нм у ПНАн відповідають утворенню молекулярного екситона, зображуваного $-|e|/2$ і зумовленого передаванням заряду від бензоїдного циклу до сусіднього хіноїдного циклу.

Характеристичні довжини хвиль смуг поглинання (див. рис. 3) властивих дослідженим зразкам смуг, наведені в таблиці.

Смуги поглинання зразків ПЕТФ/ПАН

Концентрація кислоти, М	Стан плівки ПАН	Довжина хвилі λ , нм		
		λ_1	λ_2	λ_3
0,1	Допована	416	498	800
	Дедопована	415*	578	810
	Повторно допована	350	480	800
0,05	Допована	420	500	800
	Дедопована	420	580	–
	Повторно допована	420	500	775

* На спектрі поглинання наявний мінімум

Концентрація сульфатної кислоти, використовуваної для синтезу ПАН, не впливає на характер УФ-В спектра (див. рис. 3), а виявляється в меншій інтенсивності смуги поглинання при ~ 800 нм.

Отже, осадження плівок поліаніліну на поліетилентерефталатний плівковий субстрат у процесі хімічного окиснення аніліну у водних розчинах сульфатної кислоти призводить до утворення на поверхні субстрату тонких шарів поліаніліну із частково мікрогранульною морфологією поверхні, що значно залежить від концентрації аніліну та кислоти в реакційному розчині. Отримані поліанілінові плівки легко піддаються дедопуванню та повторному допуванню зі збереженням адгезивності до поверхні субстрату.

1. *Anand J., Palaniappan S., Sathyanarayana D.N.* Conducting polyaniline blends and composites // *Prog. Polym. Sci.* 1998. Vol. 23. P. 993–1018.
2. *Malinauskas A.* Chemical deposition of conducting polymers // *Polymer.* 2001. Vol. 42. Is. 9. P. 3957–3972.
3. *Riede A., Stejskal J., Helmstedt M.* In-situ prepared composite polyaniline films // *Synth. Met.* 2001. Vol. 121. P. 1365–1366.
4. *Pud A., Ogurtsov N., Korzhenko A., Shapoval G.* Some aspects of preparation methods and properties of polyaniline blends and composites with organic polymers // *Prog. Polym. Sci.* 2003. Vol. 28. P. 1701–1753.
5. *Яцишин М., Луходід А.* Поліанілін. Модифікація поверхонь матеріалів та застосування // *Вісник Львів. ун-ту. Сер. хім.* 2009. Вип. 50. С. 324–329.
6. *Qaiser A.A., Hyland M.M., Patterson D.A.* Effects of various polymerization techniques on PANI deposition at the surface of cellulose ester microporous membranes: XPS and electrical conductivity studies // *Synth. Met.* 2012. Vol. 162. Is. 11–12. P. 958–967.
7. *Kutanis S., Karakisla M., Akbulut U., Sacčak M.* The conductive polyaniline/poly(ethyleneterephthalate) composite fabrics // *Composites. A.* 2007. Vol. 38. P. 609–614.
8. *Kim B.R., Lee H.K., Kim E., Lee S.-H.* Intrinsic electromagnetic radiation shielding/absorbing characteristics of polyaniline-coated transparent thin films // *Synth. Met.* 2010. Vol. 160. Is. 17–18. P. 1838–1842.
9. *Guimarães I.S., Hidalgo A.A., Cunha H.N.* et al. Thermal and morphological characterization of conducting, polyaniline/polystyrene blends // *Synth. Met.* 2012. Vol. 162. Is. 7–8. P. 705–709.
10. *De Marcos S., Alcubierre N., Galban J., Castillo J.R.* Reagentless system for sulphite determination based on polyaniline // *Anal. Chem. Acta.* 2004. Vol. 502. P. 7–13.
11. *Jin Z., Su Y., Duan Y.* An improved optical pH sensor based on polyaniline // *Sens. Actuators. B.* 2000. Vol. 71. P. 118–122.
12. *Jin Z., Su Y., Duan Y.* Development of a polyaniline-based optical ammonia sensor // *Sens. Actuators B.* 2001. Vol. 72. P. 75–79.
13. *Hu H., Trejo M., Nicho M.E.* et al. Adsorption kinetics of optochemical NH_3 gas sensing with semiconductor polyaniline films // *Sens. Actuators. B.* 2002. Vol. 82. P. 14–23.

14. *Nicho M.E., Trejo M., Garcia-Valenzuela A.* et al. Polyaniline composite coating interrogated by a nulling optical-transmittance bridge for sensing low concentrations of ammonia gas // *Sens. Actuators. B.* 2001. Vol. 76. P. 18–24.
15. *Jin X., Xiao C., Wang W.* Electrical and mechanical properties of novel polyaniline coated polycaprolactam fibers // *Synth. Met.* 2010. Vol. 160. Is. 5–6. P. 368–372.
16. *Заставська Г.М., Костик З.В., Кунько А.С., Яцишин М.М.* Спектральні характеристики поліанілінових плівок осаджених *in situ* на поверхні плівок поліетилентерафталату // “Фізика і хімія твердого тіла: Стан, досягнення і перспективи”Х: Матеріали ІІ Всеукр. наук.-практ. конф. молодих вчених та студентів: 19–20 жовтня 2012 р., м. Луцьк. Луцьк: РВВ ЛНТУ, 2012. С. 65–68.
17. Инфракрасная спектроскопия полимеров / Под ред. И. Деханта. ГДР, 1972 / Пер. с нем. / Под ред. Э.Ф. Олейника. М.: Химия, 1976. С. 300–305.
18. *Jadhav S.V., Puri V.* Microwave study of chemically synthesized conducting polyaniline on alumina // *Synth. Met.* 2008. Vol. 158. P. 883–887.
19. *Яцишин М.Н., Бойчишин Л.М., Демчина И.И., Носенко В.К.* Электрохимическое окисление анилина на поверхности аморфного металлического сплава $Al_{87}Ni_8Y_5$ // *Электрохимия.* 2012. Т. 48. № 5. С. 551–558.
20. *Rout T.K., Jha G., Singh A.K.* et al. Development of conducting polyaniline coating: a novel approach to superior corrosion resistance // *Surf. Coat. Technol.* 2003. Vol. 167. P. 16–24.
21. *Dhawale D.S., Salunkhe R.R., Jamadade V.S.* et al. Hydrophilic polyaniline nanofibrous architecture using electrosynthesis method for supercapacitor application // *Curr. Appl. Phys.* 2010. Vol. 10. P. 904–909.
22. *Binh P.T.* Electrochemical Polymerization of Aniline by Current Pulse Method in the Presence of *m*-Aminobenzoic Acid in Chlorhydric Acid Solution // *Macromol. Symp.* 2007. Vol. 249–250. P. 228–233.
23. *Li X., Gao Y., Zhang X.* et al. Polyaniline/CuCl nanocomposites prepared by UV rays irradiation // *Mater. Lett.* 2008. Vol. 62. P. 2237–2240.
24. *Subramania A., Devi S.L.* Polyaniline nanofibers by surfactant-assisted dilute polymerization for supercapacitor applications // *Polym. Adv. Technol.* 2008. Vol. 19. P. 725–727.
25. *Geng L., Zhao Y., Huang X.* et al. Characterization and gas sensitivity study of polyaniline/SnO₂ hybrid material prepared by hydrothermal route // *Sens. Actuators B.* 2007. Vol. 120. P. 568–572.
26. *Lizarraga L., Andrade E.M., Molina F.V.* Swelling and volume changes of polyaniline upon redox switching // *J. Electroanal. Chem.* 2004. Vol. 561. P. 127–135.
27. *Gemeay A.H., Mansour I.A., El-Sharkawy R.G., Zaki A.B.* Preparation and characterization of polyaniline/manganese dioxide composites via oxidative polymerization: Effect of acids // *Eur. Polym. J.* 2005. Vol. 41. P. 2575–2583.
28. *Li X. Dai N., Pan S., Wang G.* Surface modification of polyaniline using tetraethyl orthosilicate // *J. Coll. Interface Sci.* 2008. Vol. 322. P. 429–433.
29. *Яцишин М., Ковальчук Є.* Поліанілін: хемічний синтез, механізм синтезу, структура і властивості, легування // *Праці НТШ.* 2008. Т. 21. С. 87–102.
30. *Menezes L.S., Araujo C.B., Falcao E.H.L., Azevedo W.M.* Intensity-dependent excitonic dephasing in polyaniline // *Chem. Phys. Lett.* 2003. Vol. 377. P. 647–653.

**THE MODIFICATION OF THE SURFACE OF POLYETHYLENE
TEREPHTHALATE SUSTRATE BY POLYANILINE IN THE AQUEOUS
SOLUTIONS OF SULPHURIC ACID**

M. Yatshyshyn¹, A. Kunko¹, G. Zastavska¹, N. Dumanchuk²

¹*Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla & Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine
e-mail: m_yatsyshyn@franko.lviv.ua*

²*Lviv's medical institute, Polyshchuka St. 76, 79015 Lviv, Ukraine*

The *in situ* modification of polyethylene terephthalate (PET) substrate by polyaniline films during aniline chemical oxidation in the 0.05, 0.1 and 0.5 M aqueous solutions of sulphuric acid has been studied. The structure and morphology of the produced film was determined for the different used concentrations of acid. It was shown that films contains the delocalized polyaniline microparticles on the background of their thin adhesive films on the surface of PET substrate. The coloration intensity of HSO₄⁻-ions doped polyaniline films depends from the initial aniline concentration. The possibility of dedoping and redoping of polyaniline films on the PET substrate has been confirmed by electronic absorption spectra. The shift of the main characteristic absorption bands, which corresponds to the quinoic and benzenoid rings, indicates on the interphasic interaction between polyaniline molecules and surface of polyethylene terephthalate substrate.

Key words: aniline, polyaniline, polyethylene terephthalate (PET), surface modification, structure, morphology, interphase interaction.

**МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ
ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТНОГО СУБСТРАТА ПОЛИАНИЛИНОМ
В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ**

М. Яцишин¹, А. Кунько¹, Г. Заставская¹, Н. Думанчук²

*Львовський національний університет імені Івана Франко
ул. Кирилла і Методія, 6, 79005 Львов, Україна
e-mail: m_yatsyshyn@franko.lviv.ua*

²*Львовський медичинський інститут, ул. Полищука, 76, 79015 Львов, Україна*

Исследовано модификацию полиэтилентерефталатного субстрата *in situ* полианилиновыми пленками методом химического окисления анилина в водных 0,05, 0,1 и 0,5 М растворах серной кислоты. Установлено структуру и морфологию пленок, полученных при разных концентрациях серной кислоты. Показано, что образованные пленки содержат делокализованные микрочастицы полианилина на фоне его тонких пленок, адгезированных к поверхности полиэтилентерефталатного субстрата. Интенсивность расцветки пленок полианилина, допированного гидросульфат-ионом, зависит от концентрации анилина.

Доказано, что образованные пленки содержат делокализованные микрочастицы полианилина на фоне его тонких пленок, адгезированных к поверхности полиэтилентерефталатного субстрата. Возможность дедопирования и повторного допирования пленок полианилина на полиэтилентерефталатном субстрате подтверждено электронными спектрами поглощения. Смещение основных характеристических полос поглощения ИЧ-ФП спектров исследованных образцов, которые отвечают хиноидному и бензоидному циклам макромолекулы полианилина, указывает на слабое межфазовое взаимодействие между макромолекулами полианилина и поверхностью полиэтилентерефталатного субстрата.

Ключевые слова: анилин, полианилин, модификация *in situ*, полиэтилентерефталат, структура, морфология, поверхность, междуфазовое взаимодействие.

Стаття надійшла до редколегії 31.10.2012

Прийнята до друку 26.12.2012