

УДК 544.023.2:722.5 547.741+676.026.723.2

МОРФОЛОГІЯ ПЛІВОК ПОЛІАНІЛІНУ НА ПОЛІЕТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТНОМУ СУБСТРАТІ

Ю. Стеців^{1*}, М. Партика¹, С. Корній², О. Решетняк¹, Н. Думанчук³

¹Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна
e-mail: yulya_hnisdyuch@ukr.net;

²Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України,
вул. Наукова, 5, 79601 Львів, Україна;

³Львівський медичний інститут,
вул. В. Поліщука, 76, 79018 Львів, Україна

Морфологію плівки поліаніліну, синтезованої *in situ* на поліетилен терефталатному субстраті, досліджено за допомогою скануючої електронної та атомно-силової мікроскопії. Із використанням програмного забезпечення за результатами атомно-силової мікроскопії розраховано основні характеристики поверхні: десять точок по висоті, розподіл висот, середню арифметичну шорсткість, середню квадратичну шорсткість, асиметрію, коефіцієнт ексцесу. Виявлено, що плівка поліаніліну на поліетилен терефталатному субстраті має розвинену гранулярну морфологію, а поверхня поліетилентерефталату – практично гладкий рельєф. З'ясовано, що шорсткість поліетилентерефталату становила ~12 нм, а плівки поліаніліну, осадженої на його поверхні, –22 нм.

Ключові слова: поліанілін, поліетилен терефталат, плівка, морфологія, шорсткість.

DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.5902.387>

Сьогодні активно досліджують властивості електропровідних полімерів, зокрема поліаніліну (ПАН) [1]. Такий інтерес до вивчення цього полімеру обумовлено його простотою одержання, високою електропровідністю, можливістю варіювання властивостями внаслідок зміни його форми–стану та, відповідно, можливістю широкого застосування [2]. Однак, крім багатьох переваг, ПАН володіє деякими недоліками, зокрема, поганою механічною стійкістю, високою крихкістю та низькою адгезією до різних поверхонь [3]. Тому з метою покращення його технологічних властивостей, ПАН наносять у вигляді плівок на різноманітні субстрати-матриці [4]. Належними субстратами-матрицями є традиційні полімери, зокрема поліетилен терефталат (ПЕТ), який забезпечує високу пластичність плівок ПАН, нанесених на його поверхню [5].

Однією з основних характеристик матеріалів, які використовують як підкладки-матриці, є їхня природа, тобто наявність поверхневих функціональних груп, здатних зв'язувати макромолекули поліаніліну, наприклад, завдяки утворенню

водневого зв'язку [6]. Покращувати зв'язування макромолекул ПАН із субстратами може також і шорсткість їхньої поверхні, яка визначає їхні експлуатаційні властивості. Для дослідження характеристик поверхонь різної природи використовують метод атомно-силової мікроскопії (АСМ), який дає змогу отримати дво- та тривимірні зображення поверхні досліджуваного матеріалу з нанорозмірною роздільною здатністю, а також кількісно визначати параметри шорсткості поверхні [7]. Отже, за допомогою програмного забезпечення можна отримати такі основні характеристики поверхні, як: десять точок по висоті (S_z), розкид (розподіл) висот (S_y), середня арифметична шорсткість (S_a), середня квадратична шорсткість (S_q), асиметрія (S_{sk}), ексцес (S_{ku}) тощо [8]. Топологію поверхні ПАН за допомогою методу АСМ досліджено у працях [7, 9–14]. Зокрема, автори [11] показали, що допування плівки ПАН у формі емеральдинової основи 1 М розчином HCl збільшує середньоквадратичну шорсткість поверхні ПАН у 1,5 рази. Крім того, виявлено, що середньоквадратична шорсткість поверхні плівки ПАН на Si субстраті зростає зі збільшенням кута осадження полімеру на матрицю [13], а також за термічної обробки плівки ПАН на TiO₂ субстраті (відпалі з 298 до 418 K) [7]. Плівки ПАН, синтезовані на скляній підкладці, поліпропіленовій мембрані та TiO₂, характеризувалися різними значеннями шорсткості поверхонь, а саме 30 Å [9], 20,6 нм [14] та 8,1 нм, відповідно.

Мета нашої праці – дослідити вплив топології поліетилен терефталатного субстрату на морфологію поверхні плівки ПАН, синтезованої на цьому субстраті *in situ* із водного розчину цитратної кислоти, та розрахувати основні параметри поверхні отриманого електропровідного полімеру.

Для синтезу ПАН використовували анілін (An) фірми “Aldrich” (99,5 %), який перед дослідженням переганяли у вакуумі, як окисник застосовували амоній пероксодисульфат (АПС) фірми “Aldrich”, як допant – цитратну кислоту (ЦК), (“х. ч.”). Усі розчини готували на дистильованій воді. Як субстрат, використовували плівку марки “XEROX”, яка за хімічною структурою подібна до поліетилен терефталату (умовне позначення ПЕТ). Розмір субстрату становив 4×5 см, а товщина – ~90 мкм. Плівки ПАН на ПЕТ субстратах одержували хімічним окисненням 0,05 М An 0,08 М розчином АПС в 0,5 М ЦК відповідно до методики, описаної в [15]. Плівки ПЕТ занурювали в реакційне середовище вертикально. Перемішування реакційної суміші не проводили.

Морфологію поверхні зразків досліджували методом скануючої електронної (СЕМ, скануючий електронний мікроскоп EVO 40XVP) та атомно-силової (скануючий зондовий мікроскоп Solver P47-PRO) мікроскопій. Сканування поверхні проводили в контактному та напівконтактному режимах роботи атомно-силового мікроскопа. Отримані АСМ-зображення опрацьовано за допомогою програмного модуля Nova [16].

Очевидно, що на формування плівок ПАН на поверхні підкладок-матриць впливатимуть як поверхневі функціональні груп, так і топологія поверхні субстрату. Зокрема, дослідження поверхні ПЕТ за допомогою СЕМ мікроскопії показало, що плівка ПЕТ є практично гладкою (див. рис. 1, а).

Аналіз СЕМ зображень синтезованої плівки ПАН на ПЕТ субстраті (див. рис. 1, б) показує, що морфологія плівок має наноструктурований і гранулярний характер. Плівки ПАН подібної морфології отримано авторами [6, 17, 18]. Із СЕМ зображень (рис. 1, б) бачимо, що плівка ПАН є практично неперервною і сформованою з агрегатів ПАН, головню, сферичної чи квазісферичної форми з розміром ~50 нм.

Крім того, на поверхні плівки ПАн також наявні делокалізовані агрегати ПАн (світлі ділянки), розмір яких значно більший від розміру індивідуальних частинок, які утворюють плівку ПАн. Очевидно, що ці нано- та мікророзмірні агрегати, утворені в реакційному об'ємі, прилипли до поверхні плівки ПАн під час синтезу.

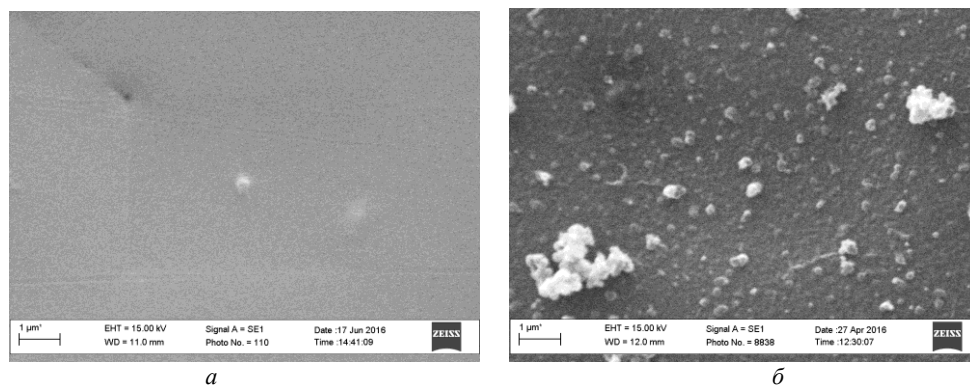


Рис. 1. SEM зображення плівок: *a* – ПЕТ; *б* – ПАн. $\times 10\,000$

Fig. 1. SEM images of films: *a* – PET; *b* – PAN. $\times 10\,000$

Розвинений та неоднорідний характер поверхні плівки ПАн порівняно з поверхнею ПЕТ субстрату підтверджено також за допомогою атомно-силової мікроскопії. На рис. 2 показано топологію поверхонь ПЕТ субстрату та плівки ПАн, нанесеної на його поверхню. Площа сканування поверхонь зразків становила $1 \times 1 \mu\text{m}$ (рис. 2).

Кількісні значення параметрів поверхні плівок ПЕТ та ПАн/ПЕТ, які представлено у таблиці, отримано шляхом проведення аналізу за допомогою вбудованого програмного забезпечення атомно-силового мікроскопа. Детальний аналіз статистичних характеристик поверхонь досліджуваних зразків, а саме шорсткості, середньоквадратичної шорсткості, асиметрії й ексцесу, підтверджує тенденцію утворення плівки ПАн з розвиненішим рельєфом стосовно плівки ПЕТ (див. таблицю).

Характеристики поверхні плівок
Characteristics of the surface of films

Параметр	Плівка	
	ПЕТ	ПАн/ПЕТ
S_y , нм	67,182	135,574
S_z , нм	33,572	67,126
S_a , нм	12,583	22,349
S_q , нм	14,899	26,773
S_{sk}	-0,005	0,322
S_{ku}	-0,883	-0,667

Як бачимо з таблиці, шорсткість плівки ПАн, осадженої на поверхню ПЕТ субстрату, практично у два рази більша від заданого параметру, розрахованого для матриці ПЕТ. Крім того, порівняльний аналіз результатів обробки АСМ зображень (див. таблицю) показує різний розподіл висот на поверхні плівок ПЕТ та ПАн. Зокрема, додатне значення асиметрії поверхні ПАн ($S_{sk} > 0$) засвідчує, що для поверхні плівки ПАн характерне домінування піків над впадинами, тоді як від'ємне значення асиметрії поверхні ПЕТ ($S_{sk} < 0$) засвідчує про переважання впадин (долин) над висотами [19].

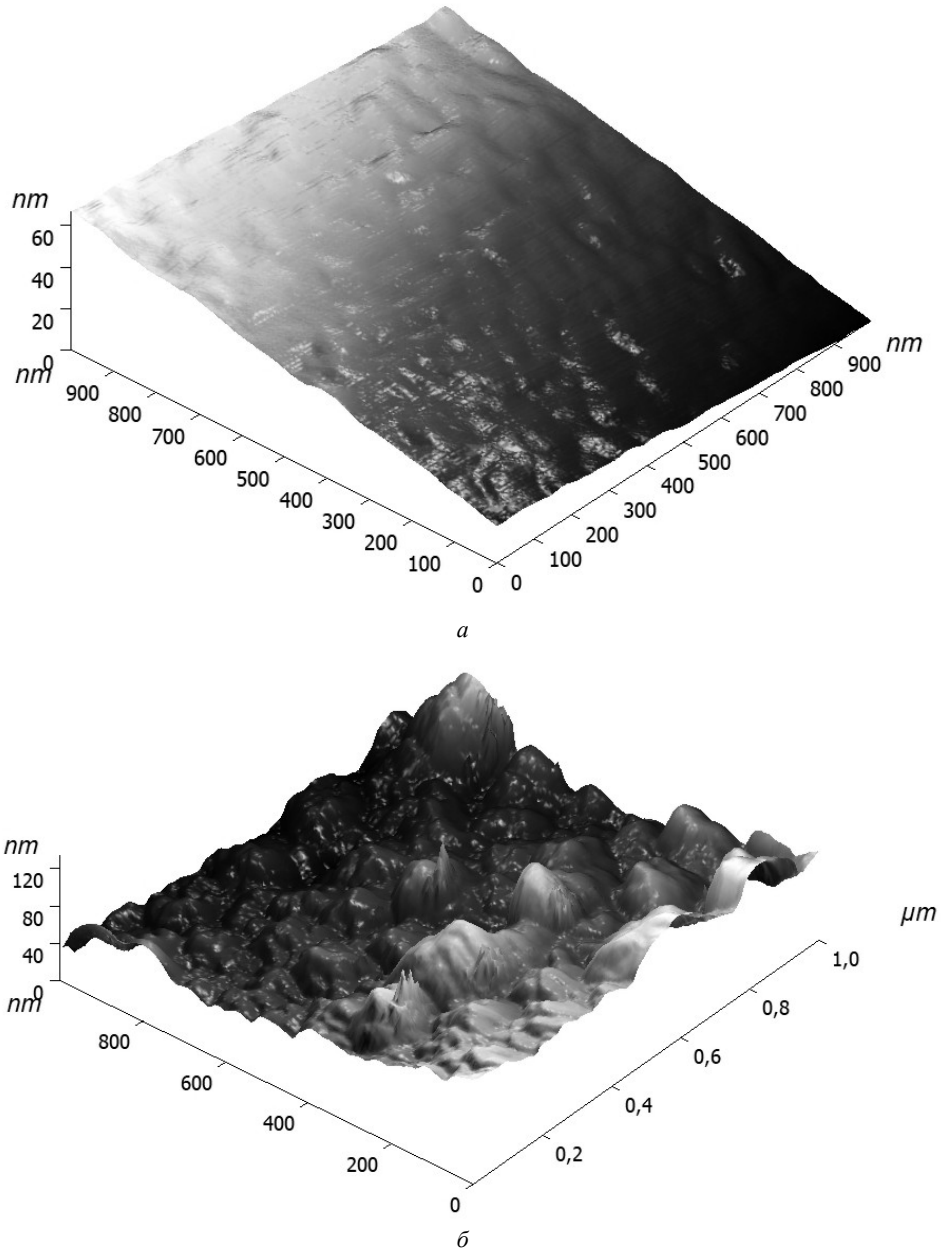


Рис. 2. 3D зображення плівок: ПЕТ (а) та ПАН/ПЕТ (б)
Fig. 2. 3D images of films: PET (a) and PAN/PET (b)

Більше значення ексцесу (Sku), який характеризує гостроту поверхні або піковість [8], для плівки ПАН/ПЕТ вказує на вужчий розподіл по висоті для досліджуваної поверхні стосовно ПЕТ. Це підтверджують результати розподілу за розмірами структурних одиниць на поверхні плівок ПЕТ та ПАН/ПЕТ (див. рис. 3).

З отриманих результатів (див. рис. 3, б) бачимо, що плівка ПАН є неоднорідною, зокрема на поверхні містяться структурні одиниці у вигляді зерен різних розмірів. Найбільше зерен простежується з розмірами 35–70 нм (див. рис. 3, б), тоді як рельєф поверхні ПЕТ є одноріднішим і складається з зерен розмірами 35–50 нм (див. рис. 3, а).

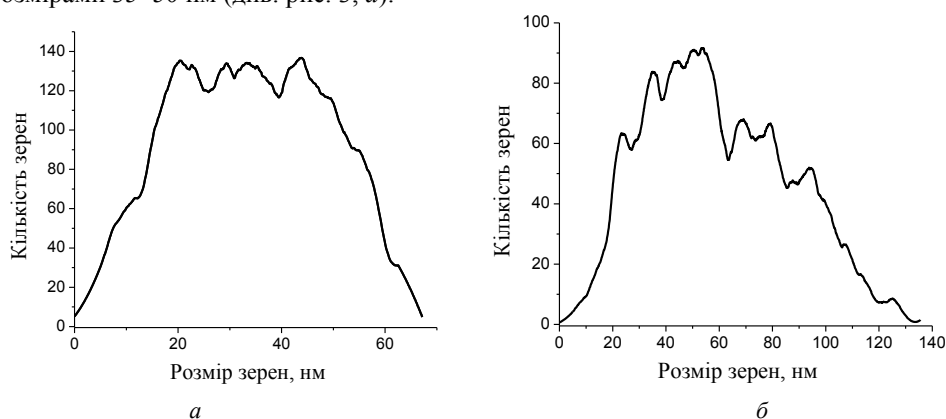


Рис. 3. Розподіл кількості зерен за розмірами на поверхні плівки ПАН
Fig. 3. Distribution of the number of grains by size on the surface of the PAN film

Горизонтальні (див. рис. 5, а, б) та вертикальні (див. рис. 5, в, г) перерізи плівок ПЕТ та ПАН/ПЕТ уздовж осей OX та OY , відповідно, проведено з інтервалом 200 нм на площі зразків $1 \times 1 \mu\text{m}^2$. Відповідні перерізи позначені лініями на 2D зображенні плівок ПЕТ (див. рис. 4, а) та ПАН/ПЕТ (див. рис. 4, б).

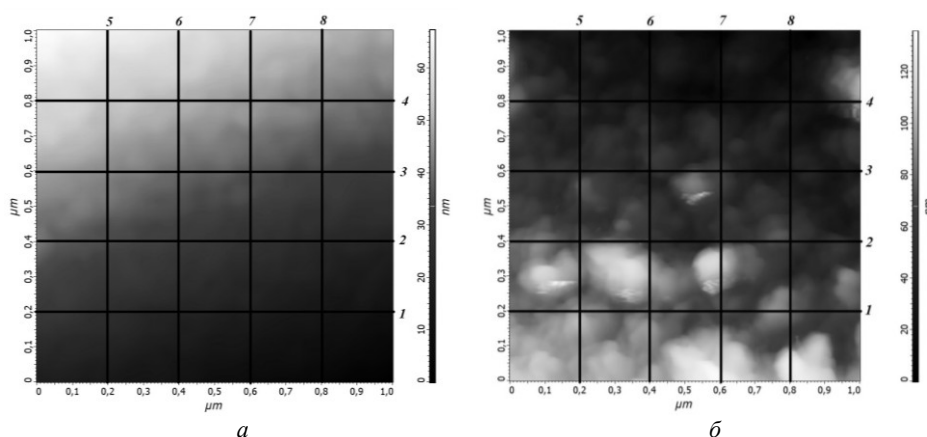


Рис. 4. 2D зображення плівок: ПЕТ (а), ПАН/ПЕТ (б)
Fig. 4. 2D images of films: PET (a), PAN/PET (b)

Аналіз отриманих результатів показав, що для рельєфу поверхні плівки ПЕТ уздовж осі OY характерні нерівності з більшими перепадами висот, а саме висота перерізу становить ~ 50 нм (див. рис. 5, *б*), тоді як для перерізу уздовж осі OX – ~ 15 нм (див. рис. 5, *а*). Аналогічна тенденція зберігається і для рельєфу плівки ПАН, осадженої на поверхні ПЕТ субстрату (див. рис. 5, *б, з*). Однак висоти перерізів для плівки ПАН/ПЕТ порівняно з ПЕТ субстратом практично у два рази вищі, зокрема перепад висот уздовж осі OX становить 40 нм (див. рис. 5, *б*), а уздовж осі OY – ~ 110 нм (див. рис. 5, *з*).

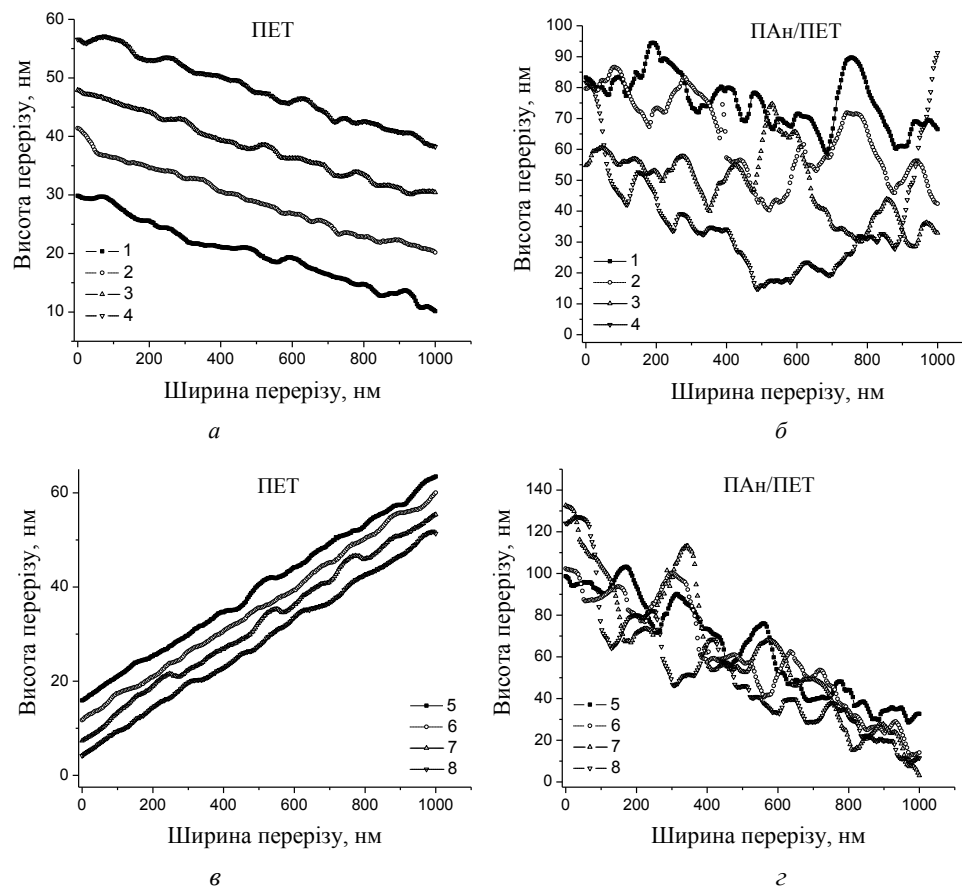


Рис. 5. Профілі горизонтальних (*а, б*) та вертикальних (*в, з*) перерізів досліджуваних зразків (по лініях див. рис. 4, *а, б*, відповідно)

Fig. 5. Profiles of horizontal (*a, b*) and vertical (*v, z*) sections of the studied samples (in lines, see fig. 4, *a, b*, respectively)

Крім того, для рельєфу плівки ПАН уздовж осі OY простежується деяка структурованість (повторюваність) поверхні електропровідного полімеру у цьому напрямі, про що свідчить накладання кривих (див. рис. 5, *з*). За відсутності перемішування реакційної суміші осадження ПАН на поверхню ПЕТ на початкових стадіях відбувається, головню, на ділянках із задалегідь адсорбованим аніліном. Цими

ділянками є, головню, виступи, наявні на поверхні субстрату (див. рис. 1, 2). Відповідно, на цих ділянках підкладки формуються агрегати, більші за розміром. На інших ділянках формування плівки ПАН відбувається повільніше через малу концентрацію молекул Ан на поверхні підкладки. Це призводить до утворення розвинутого рельєфу плівки ПАН на ПЕТ субстраті.

Утворена таким способом розвинена морфологія плівки поліаніліну на полімерній підкладці (ПЕТ) в розчині цитратної кислоти може сприяти швидкому і легкому проникненню іонів чи молекул аналітів в об'єм чутливого шару ПАН. Одержані плівки ПАН на ПЕТ субстраті можна застосовувати як матеріали для оптичних сенсорів [20].

Досліджено морфологію плівки поліаніліну, синтезованої *in situ* на поліетилен терефталатному субстраті, за допомогою скануючої електронної та атомно-силової мікроскопії. Виявлено, що для поліетилен терефталату характерний практично гладкий рельєф, тоді як плівка поліаніліну, осаджена на його поверхню, має розвинену гранулярну морфологію. За результатами атомно-силової мікроскопії розраховано основні характеристики досліджуваних поверхонь, зокрема шорсткість ПЕТ та ПАН, синтезованого на цьому субстраті, становила 12 та 22 нм, відповідно. Виявлено, що топологія ПЕТ субстрату впливає на морфологію плівки ПАН/ПЕТ, зокрема, простежується деяка відтворюваність рельєфу ПЕТ на поверхні синтезованих зразків.

Подані у цій статті результати досліджень отримано за фінансової підтримки Міністерства освіти і науки України (№ державної реєстрації 0117U001235 держбюджетної теми ХФ56-Ф “Нанокompозитні та наноструктуровані системи з каталітичними властивостями”).

1. *Ćirić-Marjanović G.* Recent advances in polyaniline research: Polymerization mechanisms, structural aspects, properties and applications // *Synth. Met.* 2013. Vol. 177. P. 1–47. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2013.06.004>
2. *Bhadra S., Khastgir D., Singha N. K., Lee J. H.* Progress in preparation, processing and applications of polyaniline // *Prog. Polym. Sci.* 2009. Vol. 34. Is. 8. P. 783–810. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2009.04.003>
3. *Malinauskas A.* Chemical deposition of conducting polymers // *Polymer.* 2001. Vol. 42. Is. 9. P. 3957–3972. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(00\)00800-4](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(00)00800-4)
4. *Hnizdiukh Yu. A., Yatsyshyn M. M., Reshetnyak O. V.* Surface Modification of Polymeric Materials by Polyaniline and Application of Polyaniline/Polymeric Composites // *Computational and Experimental Analysis of Functional Materials.* Toronto; New Jersey: Apple Academic Press, CRC Press (Taylor@ Francis Group), 2017. Ch. 12. P. 423–472.
5. *Duboriz I., Pud A.* Polyaniline/poly(ethylene terephthalate) film as a new optical sensing material // *Sensor. Actuat. B-Chem.* 2014. Vol. 190. P. 398–407. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.snb.2013.09.005>

6. *Shishkanova T. V., Matějka P., Král V. V.* et al. Optimization of the thickness of a conducting polymer, polyaniline, deposited on the surface of poly(vinyl chloride) membranes: A new way to improve their potentiometric response // *Anal. Chim. Acta*. 2008. Vol. 624. Is. 2. P. 238–246. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.aca.2008.07.001>
7. *Bahramian A.* Molecular dynamics simulation of surface morphology and thermodynamic properties of polyaniline nanostructured film // *Surf. Interf. Anal.* 2015. Vol. 47. P. 1–14. DOI: <https://doi.org/10.1002/sia.5624>
8. *Lytvyn O. S., Prokopenko I. V.* Study of morphology of the surface of polycrystal films by method of atomic force microscopy // *Scientific Herald of Chernivtsy University*. 2001. Vol. 112. P. 5–10 (in Ukrainian).
9. *Avlyanov J. K., Josefowicz J. Y., MacDiarmid A. G.* Atomic force microscopy surface morphology studies of ‘in situ’ deposited polyaniline thin films // *Synth. Met.* 1995. Vol. 73. P. 205–208. DOI: [https://doi.org/10.1016/0379-6779\(95\)80017-4](https://doi.org/10.1016/0379-6779(95)80017-4)
10. *Giz M. J., de Albuquerque Maranhao S. L., Torresi R. M.* AFM morphological study of electropolymerised polyaniline films modified by surfactant and large anions // *Electrochem. Commun.* 2000. Vol. 2. P. 377–381. DOI: [https://doi.org/10.1016/S1388-2481\(00\)00041-2](https://doi.org/10.1016/S1388-2481(00)00041-2)
11. *Lodha A., Kilbey S. M., Ramamurthy P. C., Gregory R. V.* Effect of Annealing on Electrical Conductivity and Morphology of Polyaniline Films // *J. Appl. Polym. Sci.* 2001. Vol. 82. P. 3602–3610. DOI: <https://doi.org/10.1002/app.2222>
12. *Spivak Yu. M., Moshnikov V. A., Sapurina I. Yu., Kazantseva N. E.* Atomic force microscopy of polyaniline nanostructures // *Biotechnology and Nanobiomaterial science*. 2012. Vol. 1. P. 7–12 (in Russian).
13. *Ion F. M., Barna V., Vulpe S.* et al. Fabrication and characterization of thin polyaniline films obtained by glancing angle deposition (glad) technique // *Digest J. Nanomater. Biostructur.* 2012. Vol. 7. P. 1481–1490.
14. *Blinova N. V., Svec F.* Functionalized polyaniline-based composite membranes with vastly improved performance for separation of carbon dioxide from methane // *J. Membrane Sci.* 2012. Vol. 423–424. P. 514–521. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2012.09.003>
15. *Yatsyshyn M., Zastavs'ka G., Hnizdiukh Yu.* The optical properties of the polyaniline films deposited chemically on the polyethylene terephthalate substrates // *Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem.* 2014. Vol. 55. Pt. 2. P. 413–423 (in Ukrainian).
16. Image processing module. Reference Guide. Moscow: “Nanotechnology-MDT”, 2006. (in Russian).
17. *Sapurina I., Riede A., Stejskal Ja.* In-situ polymerized polyaniline films: 3. Film formation // *Synth. Met.* 2001. Vol. 123. Is. 3. P. 503–507. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0379-6779\(01\)00349-6](https://doi.org/10.1016/S0379-6779(01)00349-6)
18. *Qi J., Xu X., Liu X. X., Lau K. T.* Fabrication of textile based conductometric polyaniline gas sensor // *Sensor. Actuat. B-Chem.* 2014. Vol. 202. P. 732–740. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.snb.2014.05.138>
19. *Peltonen J., Järn M., Areva S.* et al. Topographical Parameters for Specifying a Three-Dimensional Surface // *Langmuir*. 2004. Vol. 20. P. 9428–9431. DOI: <https://doi.org/10.1021/la0400252>
20. *Dubal D. P., Patil S. V., Gund G. S., Lokhande C. D.* Polyaniline–polypyrrole nanograined composite via electrostatic adsorption for high performance electrochemical supercapacitors // *J. Alloy. Compound*. 2013. Vol. 552. P. 240–247. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.10.031>

MORPHOLOGY OF POLYANILINE FILMS ON POLYETHYLENE TEREPHTHALATE SUBSTRATE

Yu. Stetsiv¹, M. Partyka¹, S. Korniy², O. Reshetnyak¹, N. Dumanchuk³

¹*Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla i Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine
e-mail: yulya_hnisdyuch@ukr.net;*

²*Karpenko Physical and Mechanical Institute of the NAS of Ukraine,
Naukova Str., 5, 79601 Lviv, Ukraine;*

³*Lviv Medical Institute,
V. Polischuk Str., 76, 79018 Lviv, Ukraine*

The films of polyaniline were deposited by chemical oxidation of 0.05 M aniline monomer by 0.08 M ammonium persulfate in 0.5 M citric acid aqueous solution in the presence of polyethylene terephthalate films. The synthesized films of polyaniline were green, indicating the formation of polyaniline in the conductive form of protoned emeraldine salt. The formed polyaniline films have nanoscale thickness. Based on the ultraviolet–visible spectra data the thickness of polyaniline films was calculated to be $\sim 75 \pm 10$ nm. The thickness of polyaniline film can be controlled by varying the time of polymerization of aniline or changing the concentration of the monomer.

The morphology of polyaniline films on polyethylene terephthalate substrates was investigated using scanning electron and atomic force microscopy. Using the software, based on the results of atomic force microscopy, the main characteristics of the surface were calculated: ten points height, average roughness, root mean square, surface skewness, coefficient of kurtosis. It has been found that polyaniline film on polyethylene terephthalate substrate has developed granular morphology, and the surface of polyethylene terephthalate is practically smooth relief. It was determined that the formed films contain delocalized micro particles of polyaniline on the background of its thin films, which are adhered to the surface of polyethylene terephthalate substrate. It was found that the roughness of polyethylene terephthalate was ~ 12 nm, and the polyaniline film deposited on its surface was 22 nm. It was revealed that the topology of the polyethylene terephthalate substrate affects the morphology of the polyaniline film; in particular, some reproducibility of the polyethylene terephthalate relief on the surface of the synthesized samples can be traced. The synthesized films of polyaniline on polyethylene terephthalate substrate can be used as materials for optical sensors.

Keywords: polyaniline, polyethylene terephthalate, film, morphology, roughness.

Стаття надійшла до редколегії 31.10.2017

Прийнята до друку 11.04.2018