

УДК 544.023.2:722.5 547.741+676.026.723.2

Михайло ЯЦИШИН, Юлія ГНІЗДЮХ

ПОЛІПІРОЛ. МОДИФІКАЦІЯ ПОВЕРХОНЬ ПОЛІМЕРНИХ МАТЕРІАЛІВ ТА ЗАСТОСУВАННЯ

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

Розглянуто методи одержання електроактивних покриттів поліпіролу на велико-розмірних (платівки, листи, стрічки, нитки, волокна тощо) матеріалах різної полімерної природи та геометричної форми.

*Проаналізовано способи підготовки субстратів – підкладок до нанесення поліпірольних шарів чи плівок. Виявлено, що методи нанесення поліпіролу на непровідні полімери різної природи можна виконувати трьома різними способами: перший – хімічна полімеризація з розчину *in situ*; другий – парофазова полімеризація з парів над: піролом, розчинами піролу; третій – комбіновані методи, наприклад, електрохімічний із розчинів піролу, в якому перший шар отримували полімеризацією *in situ* чи проводили металізацію поверхні непровідного полімеру.*

*З'ясовано, що для нанесення поліпіролу на субстрати з розчину *in situ* практикують три підходи: перший – початкове витримання субстрату в розчині піролу з наступним додаванням окисника; другий – витримання субстрату у розчині окисника з наступним додаванням піролу; третій – полімеризація піролу на субстраті за наявності і піролу, і окисника в полімеризаційному розчині.*

Наведено способи синтезу, фізико-хімічні властивості, приклади застосування композиційних матеріалів на основі не електропровідних масивних полімерів природного, штучного та синтетичного походження.

Ключові слова: поліпірол, модифікація, поверхня, полімерні матеріали, застосування.

Поліпірол належить до нового класу полімерів – електропровідних полімерів – синтетичних металів, які володіють електронними, електропровідними, магнітними, електрохромними, оптичними та іншими властивостями.

Електропровідні полімери (ЕПП), особливо поліанілін і поліпірол (ППі), завдяки простоті синтезу, легкій вазі, яка критично важлива в аерокосмічних застосуваннях, стабільності, екологічності, легкості обробки, корозійній стійкості і змінюваній питомій електропровідності від ізолятора до близької до металеві є найбільш багатообіцяючими альтернативними матеріалами для створення захисних екранів від електромагнітного інтерференційного випромінювання. Значна характеристика екранування поглинання для цих матеріалів, окрім того, подібність до металів, роблять ЕПП корисними в різних застосуваннях, що потребують не лише високого поглинання електромагнітного випромінювання, а й екрануючого поглинання, наприклад, у технології «Стелз» [1]. Сьогодні ведеться значна робота з розробки нових методів синтезу ЕПП і нанесення їх на матеріали різної природи – створення композитів, досліджень можливих застосувань і випробувань у різних

технологіях, наприклад, хемо- і біосенсорика, захисні екрануючі покриття, композитні матеріали тощо.

Серед методів синтезу ППі провідне місце займає хімічний синтез – окиснення піролу (Пі) різними окисниками у водних кислотних розчинах [2–4]. Цей метод використовують не тільки для отримання дисперсного ППі, а й для модифікації різних за розміром (нанорозмірних, дрібнодисперсних, ниток, волокон, платівок тощо) матеріалів неорганічного та органічного походження (полімерів – синтетичних, штучних чи природних) у процесі синтезу (*in situ*). Проблема нанесення електроактивних полімерів і ППі, зокрема, у вигляді плівок чи шарів на плівковій підкладці має важливе практичне значення, наприклад, для отримання катодних матеріалів хімічних джерел струму, компонентів амперметричних біосенсорів, конденсаторів і суперконденсаторів, захисних покриттів у напівпровідникових анодах і фотоелектрохімічних чарунках, електричних контактів в електролюмінесцентних діодах, антистатичних, антикорозійних покриттів, електромагнітних екранів, електрохімічних мікро- та наноприводів (штучних м'язів). Ще одним важливим аспектом хімії спряжених полімерів і ППі є модифікація поверхонь субстратів позитивно зарядженими шарами, тобто надання їм додатних зарядів [5].

Частина ППі, що утворюється в об'ємі реакційного середовища, самочинно осідає безпосередньо на поверхню різних матеріалів (субстратів), занурених у полімеризаційний розчин, а інша частина може випадати у вигляді дисперсії на дно реакційного посуду. Співвідношення між масами нанесеного на поверхню субстрату й осадженим на дно реактора ППі залежить від умов і може змінюватись у широкі межі. Щоб ефективно покрити матеріали шаром ППі, треба змінити цей розподіл на користь формування полімерного шару на субстраті. Цього досягають передусім вибором умов проведення реакції окиснення Пі, співвідношенням концентрацій окиснювач–мономер, температури реакції й відповідної попередньої підготовки поверхні субстрату, зокрема, і попередньої адсорбції мономера на субстраті, який покривають [4]. За таких умов полімеризацію Пі в реакційному об'ємі не можна повністю пригнітити, але прийнятно високий вміст ЕПП, нанесений на поверхню, може бути досягнутий завдяки підбору умов проведення реакції.

За проходженням хімічної реакції, за умови дуже малої концентрації Пі, можна стежити за допомогою спектральних методів, наприклад, ультрафіолетового та видимого діапазону завдяки чорному забарвленню, яке виникає внаслідок утворення плівки ППі, для якої характерна наявність інтенсивного поглинального діапазону в спектрі напівокисненої та повністю окисненої форми полімеру.

Під час окиснювальної полімеризації Пі головню полімеризується з'єднанням мономерів в α, α' -положеннях [6] (див. схему 1):

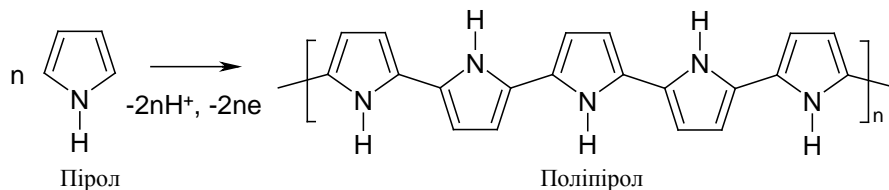
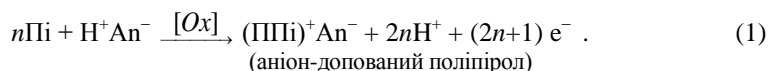
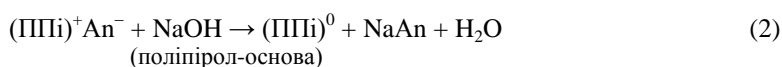


Схема 1. Окиснювальна полімеризація піролу [6].

Хімічну полімеризацію Пі в кислотному середовищі загалом можна описати таким рівнянням:



Отриманий в результаті синтезу ППі є допованим – має високу електропровідність. Зазвичай для підвищення питомої електропровідності ППі піддають дедопуванню в лужному середовищі (рівняння 2), а відтак повторно допують кислотою, що призводить до утворення відповідної солі поліпіролу (рівняння 3):



Крім кислотного допування ППі-основи, можливе й окиснювальне допування, яке відбувається з видаленням електрона з π -системи скелета макромолекули (схема 2, а) з утворенням вільного радикала та безспінового позитивного заряду – полярону (схема 2, б), а потім і біполярону (схема 2, в).

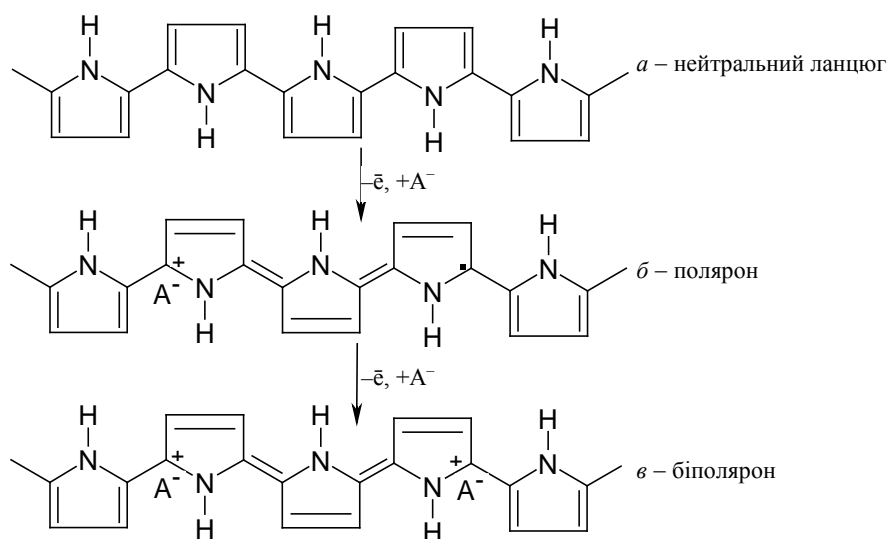


Схема 2. Формування поляронів і біполяронів у молекулярному ланцюзі поліпіролу [7].

Катіон-радикали приєднані один до одного через локальний резонанс заряду та радикала. У цьому випадку послідовність хіноїдних циклів отримує деформовану ділянку високої енергії стосовно решти частини ланцюга. Створення та розділення цих дефектів забирає значну кількість енергії. Це обмежує кількість хіноїдних циклів, які можуть з'єднати ці два види зв'язків разом. Цю комбінацію ділянок заряду та радикалів назвали поляроном (див. схему 2, б). При подальшому окисненні вільний радикал полярону видаляється, створюючи нову безспінову частинку, яка називається біполярон, і має нижчу енергію, ніж два окремі полярони. При високому

ступені допування стає можливим об'єднання двох поляронів, щоб сформувати біполярон, як показано на схемі 2, в. Доведено, що допування впливає на розмір упаковки макромолекул, і пірольні цикли з'єднані подвійним (π - σ) зв'язком швидше в хіноїдній формі, ніж у нормальній ароматичній формі (схема 1).

Поліпірол у різних формах – станах має різні фізико-хімічні властивості, завдяки чому потенційно може мати різноманітне застосування [2–4].

Актуальне завдання, над яким працюють дослідники уже впродовж 20 років, – це створення різних композитних матеріалів. До таких зачисляють матеріали на основі неелектропровідних полімерів і високомолекулярних сполук різного походження. Поєднання властивостей традиційних полімерів і ППі розширює можливості його застосування. Із широкою гамою композитних матеріалів на основі полімерів і ППі варто окремо виділити композитні матеріали, які отримали шляхом модифікації великих за розміром об'єктів на основі традиційних полімерів: волокна, нитки, пряжа, плівки, пластини та ін.

Модифікація полімерних субстратів ППі

Зазвичай ЕППі, у тім числі і ППі, модифікують неорганічні й органічні полімерні матеріали. Модифікація природних, штучних і синтетичних полімерів ППі призводить до набуття ними інших властивостей, наприклад, оптичних, у тім числі електропровідності за умов допування ППі. Перелічені полімери забезпечують кращі механічні властивості ППі, зокрема, пластичність. Модифіковані ППі високомолекулярні сполуки можуть мати різне застосування.

Хімічне окиснення Пі різними окисниками у водних розчинах мінеральних кислот дає змогу отримати на поверхні матеріалів різної природи (поліетилен, поліестер, поліакрилонітрил, поліетилентерефталат (ПЕТФ), волокна шерсті, целюлози, бавовни тощо) електроактивні, адсорбційні та каталітичні покриття [3, 4, 8, 9].

Важливим напрямом такої модифікації є нанесення плівок ППі чи шарів на полімерні (пліткові, тканинні, сітчасті, волокнисті, ниткоподібні) субстрати методом *in situ* в ході хімічного окиснення Пі.

Одна з проблем, яка може виникнути у разі покриття полімерних субстратів ЕППі, полягає в їхній адгезивній взаємодії та зміні питомої електропровідності. Адгезія ППі з термопластичним матеріалом може бути підвищена шляхом нагріву субстрату з полімерним покриттям до його температури розм'якшення з подальшим охолодженням [10] або спеціальною підготовкою поверхні субстрату до нанесення шару ППі [10]. Враховуючи непластичність і крихкість ППі, значимість пошуків поліпшення його механічних властивостей є дуже важливим науковим завданням.

Методи нанесення плівок ППі в електрохімічних протічних кюветах, хімічне окиснення *in situ*, паро-фазова і безперервна паро-фазова полімеризація використовують для модифікації масивних полімерних субстратів як підтримувальних матриць. З огляду на властивості високомолекулярних сполук важливим питанням є досягнення високоадгезивних покриттів.

Підготовка субстратів для модифікації ППі

Для модифікації субстратів плівками поліпіролу їх попередньо обробляли за допомогою різних методів. Залежно від матеріалу субстрату його підготовка може

бути простою (промивання розчинником) чи досить складною (промивання, нанесення модифікуючих плівок різної природи тощо).

Мембрани з нафіону (Nafion-117) попередньо кип'ятили в 5 % H_2O_2 , а потім у 0,5 М H_2SO_4 , промивали в киплячій воді [11]. Арамідні волокна (Kevlar 49, Du Pont) перед полімеризацією піролу промивали в ацетоні, воді та сушили [12]. Плівки поліетилену (Goodfellow Cambridge Ltd) очищали шляхом екстракції в апараті Сокслета метанолом впродовж 6 год [10].

Тканину (83 % Tactel і 17 % Lycra, Sunikorn) чи волокна (полікапролактамові мультинитки та поліуретанові волокна (ТМ Lycra), Dupont) перед нанесенням поліпіролу витримували впродовж 10 хв у водному розчині натрій додецилбензолсульфонату [13]. Шовкову тканину (поверхнева густина $60 \text{ г}\cdot\text{м}^{-2}$, Società Ausiliari Tessili, Італія) перед полімеризацією Пі попередньо очищали шляхом екстракції гексаном в апараті Сокслета [14]. Зразок пряжі ($30\times 50 \text{ см}^{-2}$) з волокон поліакрилонітрилу (ПАН) з молекулярною масою $150\,000 \text{ г}\cdot\text{моль}^{-1}$ і густиною $1,184 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$ перед полімеризацією витримували у розчині ферум(III) *n*-толуенсульфонату, сушили на повітрі при $70 \text{ }^\circ\text{C}$ впродовж 5 хв [15].

У [16] поліімідну стрічку (Картон) товщиною 25 мкм промивали ацетоном і металізували з одного боку шаром золота товщиною 400 \AA вакуумним випаровуванням. Поліестерний субстрат (поверхнева густина $140 \text{ г}\cdot\text{м}^{-2}$, Viatex S.A.) перед модифікацією знежирювали ацетоном в ультразвуковій ванні [17].

Перед полімеризацією комерційну тканину складу 80 % нейлон та 20 % лайкра (Spotlight Stores Pty Ltd) промивали водним розчином миючого засобу і натрій гідроксидом впродовж 1 год для видалення жиру та інших домішок, а потім промивали водою до нейтрального значення рН [18]. Автори праці [19] перед осадженням ППі на зразках тканини (nylon Lycra®) проводили їх металізацію нікелем або фарбували зразки полі(2-метоксианілін-5-сульфоною кислотою) (ПМОАСК).

У [20] 100 % бавовняну комерційну тканину (поплін, вага $150 \text{ г}\cdot\text{м}^{-2}$, Mehala El-Kura, Єгипет) промивали дистильованою водою, витримували в ацетоні впродовж 30 хв і сушили 4 год при $40 \text{ }^\circ\text{C}$. Тканину додатково очищали, витримуючи в розчині, який містив $2 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1} \text{ Na}_2\text{CO}_3$ і $1 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$ Egyptol (неіоногенна ПАР на основі конденсату етиленоксиду) при $100 \text{ }^\circ\text{C}$ впродовж 60 хв, промивали кілька разів киплячою водою, потім холодною водою, сушили при кімнатній температурі.

Поліефірну тканину (товщина 19 мм, поверхнева густина $58 \text{ г}\cdot\text{м}^{-2}$) промивали розчином гідроксиду ($100 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$) при $90 \text{ }^\circ\text{C}$ впродовж 20 хв при співвідношенні матеріалу до луку як 1 : 30 [21].

Складнішу обробку ПЕТФ субстратів використовували автори [22] при модифікуванні ПЕТФ тканини (168 GSM, Spotlight, Австралія) і ПЕТФ плівки ППі. Тканинні та плівкові зразки промивали в розчині детергента у воді ($5 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$) при $50 \text{ }^\circ\text{C}$ впродовж 30 хв, перемішуючи. Потім зразки промивали кілька разів дейонізованою водою, сушили на повітрі за кімнатної температури і витримували за стандартного атмосферного тиску за відносної вологості $65 \pm 2\%$ та температури $21 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ приблизно 24 год. Після чого для формування адгезивних плівок на субстратах проводили їхню плазмову обробку аргонем і киснем, яка сприяє утворенню додаткових С–О і О–С=О груп на поверхні субстратів, що призводить до збільшення поверхневої енергії, шорсткості, гідрофільності та ліпшого окиснення.

Різні види підготовки поверхні субстратів призводять до поліпшення адгезії ППі плівок чи шарів, яка більше залежить від хімії поверхні, ніж морфології.

Методи виготовлення плівкоутворювальних сумішей із поліпіролом

Композити на основі різних полімерів отримують полімеризацією *in situ* піролу на частинках дисперсних полімерів, які заздалегідь частково розчиняють у відповідних розчинниках. Плівки композитів отримують, випаровуючи розчинник з тонких шарів, нанесених на різні підкладки: скло, тефлон та ін. [2–4].

У праці [23] запропоновано методику одержання композитної полімерної плівки полівінілового спирту/поліпіролу, яка полягає в окисненні піролу у водному розчині полівінілового спирту (ПВС) кобальт(II) хлоридом ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), який також слугував допантом. Плівки отримували методом поливу та випаровування розчинника. З'ясовано, що кобальт утворює наночастинки в матриці ППі ПВС.

Нанесення поліпіролу на субстрати з розчину

Зазвичай для нанесення поліпіролу на субстрати з розчину *in situ* практикують три підходи: *перший* – початкове витримання субстрату в розчині піролу з наступним додаванням окисника; *другий* – витримання субстрату в розчині окисника з наступним додаванням піролу; *третій* – полімеризація піролу на субстраті за наявності піролу й окисника в полімеризаційному розчині. Ці три методи передбачають витримання субстрату впродовж певного часу в розчині піролу чи окисника і називають – хімічна дифузійна полімеризація.

Отримання поліпірольної плівки на поліетилені низької густини (ПЕНГ) описано в [10]. Поліпірольний шар на поліетилені отримували шляхом суспендування плівки ПЕНГ у розчині, який містив реакційну суміш (0,042 М $\text{FeCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ і 0,02 М Пі) з використанням або 0,015 М *n*-толуенсульфонової кислоти, або 0,015 М сульфосаліцилової кислоти. З'ясовано, що час витримки значно впливає на товщину ППі плівки. Відомо, що плівки ППі з використанням як допанта сульфосаліцилової кислоти характеризуються меншою провідністю ($\sim 10^3 \Omega \cdot \text{площа}^{-1}$).

У праці [24] на стандартну віскозну тканину наносили ППі з водного розчину піролу. Відомо, що проникнення ППі у волокнисту масу досить ґрунтовне і наявна безперервна фаза, яка характерна для великих ділянок ППі. Досліджено стійкість цих тканин до прання, дії світла та сухого тертя. З'ясовано, що при вологому терті спостерігалася низька стійкість.

Автори [25] наносили поліпірольні шари на мікропористі плівки поліетилену (ПЕ), приготовані за методикою [26–27]. Такі ПЕ плівки містять велику кількість пор на одиницю площі з розміром 0,05–0,45 мкм. На ці плівки наносили ППі шари шляхом окиснювальної полімеризації піролу у водно-метанольному розчині, як окисник використовували FeCl_3 , а також як добавку-допант, яка забезпечує перетворення ППі в електропровідну форму [27]. Такі композити ПЕ/ППі мають хороші механічні властивості: міцність на розрив – 105 МПа, модуль еластичності – 1550 МПа.

Асиметричну полісульфонову мембрану (ПСМ), яку отримали з нетканого поліестерного волокна методом інверсії фази, модифікували поліпіролом при різних концентраціях мономера у воді [28]. ПСМ витримували впродовж 30 хв у розчині піролу. Після цього розчин піролу зливали з полісульфонового субстрату і додавали розчин ферум(III) хлориду. Поява чорного кольору на мембранах засвідчувала про формування ППі. Час полімеризації становив 30 хв. Кінцева товщина всіх мембран становила 100–200 мкм. Поліпірол на поверхні мембрани мав мікрогранульну морфологію.

Вулканізаційні характеристики, питому провідність, механічні, теплові та над-частотні властивості композитів натуральний каучук/поліпірол (НК/ППі) і натуральний каучук/поліпірол/короткі нейлонові волокна (НВ), покриті поліпіролом (НК/ППі/ППі-НВ), отримані при полімеризації *in situ* на латексі, досліджено в [29]. Для НК/ППі композитів ППі уповільнює реакцію отвердіння, тоді як для НК/ППі/ППі-НВ додавання волокон суттєво прискорює реакцію отвердіння. ППі та волокна утворюють гомогенну дисперсію в матриці латексу. Відомо, що ППі утворює дуже щільне рівномірне покриття на волокнах найлону. Питома провідність НК/ППі композитів посилюється тільки при дуже високому навантаженні, а максимальна провідність ППі $8,3 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ досягається при навантаженні 100 РНг. Наявність волокон, покритих ППі в системі НК/ППі, суттєво збільшує провідність аж до $6,25 \cdot 10^{-2} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$. Механічні властивості НК зменшилися зі збільшенням вмісту ППі, яке можна компенсувати додаванням волокон, покритих ППі. Композити НК/ППі/ППі-НВ виявили підвищену міцність на розтяг, модуль пружності й опір розриву. Термічна стабільність композитів збільшується зі збільшенням вмісту ППі та волокон, покритих ППі. Діелектрична стала досягає значення 55,5 і виходить на 100 РНг зі збільшенням вмісту ППі у зразку при частоті 3,98 ГГц. Провідні композити засвідчили суттєве поліпшення мікрохвильових властивостей: коефіцієнт діелектричного нагріву та коефіцієнт поглинання [29].

Хімічну модифікацію поліестерної тканини поліпіролом виконали в [17]. Перед полімеризацією проводили обробку поліестерної тканини. Після чого витримували субстрат у розчині піролу та антрахінонсульфонової кислоти (АХСК) впродовж 30 хв при 0 °С без перемішування. До реакційної суміші додавали окисник FeCl_3 . Молярні співвідношення реагентів становили: Пі : FeCl_3 : АХСК (1 : 2,5 : 0,6). На модифіковану поліпіролом поліестерну тканину наносили з водного розчину 0,5 М H_2SO_4 і 0,5 М аніліну потенціостатично та за допомогою циклічної вольтамперометрії шар поліаніліну (ПАН). Поверхневий питомий опір зразків, які отримали після електрохімічного осадження ПАН, становив $\sim 20 \text{ Ом} \cdot \text{см}^{-1}$. З'ясували, що електроактивність електропровідних полімерів зростає після їхньої обробки розчинами з низькими значеннями рН.

Хімічною окиснювальною полімеризацією піролу модифікували зразки бавовняних тканин [30]. У водному розчині Пі при 0–5 °С витримували тканинні субстрати впродовж 30 хв, після чого додавали розчин окисника ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) у воді. Полімеризацію проводили, перемішуючи за температури 0–5 °С впродовж 2,5 год. Внаслідок цього отримували тканини чорного кольору. Відомо, що після тестування на прання тканини з ППі покриттям зберігали провідність, незважаючи на зниження опору від 512 Ом до 15,4 кОм. Середня електромагнітна ефективність екранування та середня величина абсорбції бавовняної тканини, покритої ППі, становили 6 дБ і 50 %, відповідно.

У праці [31] описано одержання модифікованих ППі шаром бавовняних тканин методом хімічної полімеризації піролу, яку проводили при молярних співвідношеннях Пі : NaCl : FeCl_3 1 : 2 : 2. Зразок бавовняної тканини (4 см×4 см) просочували в розчині піролу, що містить NaCl , при механічному перемішуванні впродовж 30 хв. Після цього в реакційну суміш додавали FeCl_3 і продовжували перемішування впродовж ще 2 год за температури 4–6 °С. Електропровідність таких тканин становила від $3,9 \cdot 10^{-3} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ до $9,4 \cdot 10^{-2} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$.

Методику отримання поліпірольних плівок на шовкових тканинах описано в [14]. Зразки тканини витримували у водному розчині $\text{FeCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$ (окисник) і ди-натрієвої солі антрахінон-2,6-дисульфоїкислоти (допант) впродовж 30 хв, потім додавали пірол. Вагове співвідношення між мономером, окисником і допантом становило 1 : 9 : 1,67, відповідно. Полімеризацію проводили за кімнатної температури за різного часу реакції (від 0,5 до 15 год) і концентрації піролу (від 0,3 до $5 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$). Виявили високу спорідненість ППі до шовку, що дає змогу використовувати при синтезі низькі концентрації мономера та м'які умови реакції, сприятливі для отримання електропровідного покриття. З'ясували, що отриманий електропровідний матеріал мав значний опір до термічної деградації, а його провідність зменшувалася з дією повітря.

У [32] описано спосіб приготування електропровідної поліестерної (ПЕс) тканини шляхом полімеризації піролу *in situ*. Найвищої питомої електропровідності ($0,0689 \pm 0,0239 \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$) досягнуто за умови витримання тканини ПЕс у 50 % водному розчині піролу впродовж 2 год і висушування на повітрі – 30 хв з наступним витриманням у полімеризаційній ванні, що містила $1,0 \text{ М FeCl}_3$ – 6 год при 5°C . Виявили, що таке значення питомої електропровідності композитної тканини зумовлено включенням ППі в середину кожного волокна.

Автори [33] модифікували целюлозний папір (ТМ Whatman) поліпіролом (ППі/Цл) хімічним окисненням піролу FeCl_3 . Зразок просочували $0,4 \text{ М FeCl}_3$ впродовж 10 хв і промивали деіонізованою водою, а потім витримували в $0,4 \text{ М}$ розчині піролу впродовж 10 хв. Вміст ППі в композиті контролювали повторенням цих стадій.

У працях [18, 34] модифіковано комерційну тканину складу 80 % нейлон і 20 % лайка (Spotlight Stores Pty Ltd) за допомогою хімічної полімеризації піролу, отримали гнучку та розтягвану тканину з високими провідністю $149 \Omega \cdot \text{см}^{-1}$ і адгезією ППі. Ці тканини виявили конденсаторні властивості з питомою ємністю $123,3 \text{ Ф} \cdot \text{г}^{-1}$ при швидкості сканування потенціалу $10 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$. Автори з'ясували, що електрохімічні властивості можна поліпшити *in situ* розтягненням і отримати вищу питому ємність. Ємність у триелектродній системі при деформації подовженням збільшилася з $69,7$ і $39,4 \text{ Ф} \cdot \text{г}^{-1}$ з 0 % до $101,9$ і $88,2 \text{ Ф} \cdot \text{г}^{-1}$ з 60 %, прикладеною при швидкості сканування від 50 до $100 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$, відповідно. У двоелектродній системі при густині струму $1,0 \text{ А} \cdot \text{г}^{-1}$ питома ємність збільшилася до $108,5 \text{ Ф} \cdot \text{г}^{-1}$ з 0 %, а при деформації подовженням до $117,6$, $119,6$ і $125,1 \text{ Ф} \cdot \text{г}^{-1}$ з 20%, 40% і 60%, відповідно. Крім того, циклічна стабільність поліпшується прикладеною напругою, що є важливою характеристикою для практичного застосування. Така модифікована тканина запропонована для використання як платформи для гнучких суперконденсаторів.

Гнучкі (пластичні) та електропровідні композити – бактеріальна целюлоза/ППі (БЦл/ППі) з електропровідністю $0,01$ – $1,2 \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ і хорошими механічними властивостями (40 МПа) отримано в [35] *in situ* окиснювальною хімічною полімеризацією піролу за наявності гідрогелю БЦл з використанням амоній пероксодисульфату (АмПОДС) або $\text{FeCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$ як окисника. З'ясували, що для ППі, отриманого при використанні АмПОДС, характерне утворення наночастинок ППі з середнім діаметром $90 \pm 10 \text{ нм}$, рівномірно розподіленими на БЦл нановолокнах. З іншого боку, композити БЦл/ППі, які отримали при використанні $\text{FeCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$, мали структуру ядро-оболонка. Виявили, що відбувається міжфазова взаємодія між N–H ППі та

O–H групами целюлози, яка для композита БЦ/ППі, отриманого за наявності $\text{FeCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$, є вищою, ніж для композита БЦл/ППі, отриманого при використанні АмПОДС. З'ясували, що тип окисника та концентрації мономера, який використовується в окиснювальній хімічній полімеризації піролу в БЦл гідрогелі, має вирішальне значення для контролю структури та властивостей БЦл/ППі композитів.

Автори [19] провели порівняльний аналіз властивостей нейлон лайкра тканини, покритої поліпіролом у процесі хімічної полімеризації для надання їй електропровідності та електрохімічної активності за різних способів підготовки поверхні. Описано використання різних підходів для активації поверхні тканини, що сприяло утворенню поліпірольного покриття, яке значно поліпшило поверхню та її властивості. Використання попередньо адсорбованого ПМОАСК як барвника значно знижує зміни поверхневого опору зразка у широкому діапазоні деформаційної сили від 10 % до 70 %. Наявність ПМОАСК на поверхні текстилю також сприяла осадженню більшої кількості ППі. Збільшення маси нікелю та поліпіролу, осаджених на поверхні текстильних виробів, підвищує електропровідність на декілька порядків і збільшує електрохімічну активність у фероціанід/феріціанід окислювально-відновній парі.

У дослідженні [36] синтезовано поліпірол-текстильні (ППі-текстиль) композити – електроди за допомогою *in situ* хімічної полімеризації піролу за наявності FeCl_3 і АмПОДС на різних типах текстильних матеріалів: бавовна, льон, віскоза та поліестер. Зразки тканин масою 0,75 г витримували в 0,2 М розчині FeCl_3 , перемішуючи, за кімнатної температури впродовж 30 хв, після цього додавали по краплях пірол для полімеризації, яку проводили впродовж 4 год. Після завершення реакції зразки промивали кілька разів дистильованою водою та метанолом для видалення залишків мономера й окисника. Модифіковані тканини витримували, практично, без змін кілька циклів тестування на прання. Виявили, що ППі-бавовна і ППі-віскоза мають кращі електрохімічні характеристики, ніж ППі-льон і ППі-ПЕС у діапазоні потенцілів від -1 до +1 В у 1 М H_2SO_4 . Питомі ємності для ППі-бавовни і ППі-віскози становили $268 \text{ Ф} \cdot \text{г}^{-1}$ і $244 \text{ Ф} \cdot \text{г}^{-1}$, відповідно, при швидкості сканування $5 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$. Це підтверджує значну взаємодію ППі з тканиною, що зумовлює високу ємнісну поведінку. Електрохімічний імпедансний аналіз також засвідчує, що ППі-бавовна і ППі-віскоза забезпечує дуже низький імпеданс, і отже, інтеркаляція/деінтеркаляція сульфат-іонів у плівках ППі на тканині відбувається легше. Ці ППі-текстильні електроди порівняно менші за вагою, ніж звичайні субстрати і є перспективними матеріалами для виготовлення гнучких суперконденсаторів.

Полімеризацію піролу у водно-метанольному розчині описано в [37]. Зразок поліімідної плівки (6 см×6 см) занурювали в розчин піролу (0,32 г) та імідазолу (0,08 г) в метанолі (50,02 г), додавали $\text{FeCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$ (5,97 г) в 50 г дейонізованої води (D_2O). Розчин набував забарвлення від жовтого до чорного кольору впродовж 30 с. Після цього модифіковані плівки сушили впродовж 60 хв, промивали D_2O і знову висушували. Плівки повторно витримували в реакційному розчині до завершення реакції і промивали водою й ацетоном. Хімічний процес охоплює полімеризацію піролу та реакцію прививання ростучого ППі ланцюга, внаслідок чого утворюється електропровідний шар ППі, що збільшує електропровідність поверхні непровідних поліімідних плівок. З'ясували, що ППі на поліімідній поверхні утворює однорідне, сильно адгезоване, стійке до подряпин покриття, яке може деформуватися і тріскати, але не відшаровуватись. Відомо, що поверхневі властивості

поліімідних плівок можуть бути змінені без впливу на їхні механічні властивості або їхню прозорість. Стандартні поліімідні плівки мають поверхневий опір $10^{12} \Omega$, а після полімеризації на їхній поверхні ППі, поверхневий опір плівки може бути знижений до $10^3 \Omega$.

Автори [22] модифікували ПЕТФ тканину (168 GSM, Spotlight, Австралія) поліпіролом. Виявили, що обробка кисневою плазмою низького тиску призводить до підвищення адгезії між ППі і ПЕТФ, а також до незначного збільшення поверхневого опору (пов'язаного з втратою електропровідного покриття), але в цілому поверхневий опір залишався в межах $\sim 130\text{--}140 \Omega \cdot \text{площа}^{-1}$.

Електрохімічна полімеризація піролу на полімерних субстратах

Важливим і досить складним завданням електрохімічної полімеризації піролу на неелектропровідних полімерних субстратах є досягнення доброго електричного контакту між поверхнею електрода та субстрату. Однак електрохімічний процес формування електропровідної ППі плівки на полімерних субстратах можна ретельно контролювати за допомогою циклічної вольтамперометрії. Зазвичай для електрохімічного нанесення поліпірольних шарів на неелектропровідні субстрати використовують два підходи: перший – нанесення шару поліпіролу хімічним, парофазовим методами [17, 21, 31, 38, 39, 40]; другий – металізація поверхні неелектропровідного полімеру хімічними методами чи напиленням, а потім проводять електрохімічну полімеризацію піролу на підготовлених електродах [16, 41, 42].

Метод електрохімічного нанесення поліпіролу на гідрофільні мембрани з полівініліденфториду (ПВДФ, товщина 110 мкм, розмір пор 0,41 мкм, Millipore), покритих платиною, описано в [38]. Поліпірол наносили на субстрати гальваностатично при густині струму $1,0 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ впродовж 30 хв із розчинів, що містили 0,2 М піролу та різні протийони, а саме – додецилбензенсульфонат, перхлорат, 1-бутил-3-метил-імідазолгексафлуорофосфат. Такі композити-сенсори можна використовувати для механічного виробництва напруги у мілівольтовому діапазоні. З'ясовано, що знак і величина напруги, яка генерується у відповідь на механічні деформації, залежать від природи протийона й окисно-відновного стану ППі. Виявили, що відклик сенсора можна значно збільшити, вибираючи допуючі добавки, які дають більше співвідношення напруга : заряд. Мікророзмірні поліпірольні механічні сенсори можна потенційно використовувати як електромеханічні приводи, біосумісні гнучкі структури, імплантати або конструкції зондування [38].

Електросинтез поліпірольних шарів на тканинному поліестерному субстраті методом циклічної вольтамперометрії (ЦВА) та потенціостатично (ПС) описано в [39]. Для приготування електрода зразок тканини просочували ацетонітрильним розчином $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ (12-вольфрамофосфорна кислота) і піролу в атмосфері N_2 впродовж 10 хв. Для полімеризації піролу методом ЦВА, потенціал змінювали в межах від 2,5 В до $-0,8 \text{ В}$. Ознакою полімеризації слугувало зростання нахилу вольтамперограми. При потенціостатичному синтезі потенціал електрода підтримували таким, що дорівнює 1,5 В. З'ясували, що поверхня волокон субстрату після синтезу повністю покрита ППі/ $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$, містить агрегати поліпіролу, а також йони $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$, які входять до структури ППі.

У [16] описано гальваностатичний метод нанесення ППі на металізовану золотом поліімідну стрічку (Kapton). Полімеризацію проводили з водного розчину 0,2 М піролу і 0,2 М NaClO_4 при густині струму на робочому електроді

від $0 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ до $6 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ при потенціалі 690 мВ стосовно Ag/AgCl. Постійну напругу застосовували доти, доки густина заряду не сягала $2,3 \text{ Кл}\cdot\text{cm}^{-2}$, що відповідає середній товщині плівки ППі $\sim 13,1$ мкм. Випробовуючи такий композит як мікропривод, він виявив деформаційну реакцію, яка лінійно корелює з потенціалом окисно-відновної реакції в поліпіролі. Такі приводи можна використовувати в діапазоні потенціалів від 100 мВ до 600 мВ стосовно Ag/AgCl, коли відповідь на деформацію є лінійною і залежно від діапазону сканування гістерезис між прямою та зворотною реакцією становить всього лише 6,5%. Крім того, продуктивність приводу має лінійну поведінку в прямому та зворотному переходах, високу відтворюваність і гістерезис значення 14,2% і нижче. Виявили, що такі приводи можна застосовувати для виробництва сенсорів, штучних м'язів [16].

У праці [31] зразок бавовняної тканини з хімічно нанесеним шаром ППі із 0,1 М розчину піролу і 0,2 М розчину NaCl за наявності FeCl_3 , використовували як анод для гальваностатичного нанесення (густина струму $2 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$) наступного шару ППі. Катодом слугувала нержавіюча сталь. Електрополімеризацію проводили у водному розчині Пі і NaCl при співвідношенні Пі : NaCl як 1 : 2. Початкова полімеризація піролу відбувалась на поверхні електрода – бавовняної тканини і через ~ 1 год на поверхні отримували чорний осад поліпіролу. Тривалість електролізу – 4 год. З'ясували, що для плівки ППі, нанесеної за допомогою електрохімічного методу на бавовняне волокно, характерне більш рівномірне, товстіше покриття та наявність сферичних мікроструктур. Виявлено, що утворення ППі на тканині збільшується зі збільшенням концентрації мономера. Синтезовані електропровідні тканини виявляють дещо високу електропровідність від $1,9\cdot 10^{-2}$ до $3,3\cdot 10^{-1} \text{ См}\cdot\text{cm}^{-1}$ [31].

У [40] поліестерну тканину (Viatex S.A., з поверхневою густиною $140 \text{ г}\cdot\text{м}^{-2}$) модифікували ППі, допованим $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ йонами, за допомогою хімічної окиснювальної полімеризації. Довели, що такі електропровідні тканини ПЕС-ППі/ $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ стабільні в кислому та нейтральному середовищах. Зі збільшенням рН видаляється частина протийонів із полімерної матриці, що спричинює невелике збільшення поверхневого опору. З іншого боку, в лужному середовищі простежується значне збільшення (більше ніж утричі) поверхневого питомого опору. При $\text{pH} > 8,4$ ще одним чинником, який впливає на втрату провідності, є реакція розпаду протийонів. Виявили, що досліджені зразки діяли головню як резистори, без ємнісної поведінки. Зразок, оброблений у лужному середовищі, також діяв як резистор (крім високих частот), незважаючи на значні втрати провідності. Поверхневий опір ПЕС-ППі/ $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ становив менше, ніж $5\times 10^9 \text{ }\Omega\cdot\text{cm}^{-1}$ і такий композит можна застосовувати як антистатичний додаток. Дослідження засвідчили, що покриття з ППі/ $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ залишаються електроактивними після випробувань у кислих і нейтральних середовищах. Обробка зразка лужним розчином з рН 13 спричинила значне зменшення його електроактивності, що пов'язано з депротонуванням ППі і видаленням протийона з полімерної матриці.

Автори праці [41] довели, що хімічно модифікований поліпіролом целюлозний папір (ТМ Whatman) (ППі/Цл), може слугувати прекрасним електродом для електрополімеризації піролу за наявності антрахінондисульфонової кислоти (АХДСК). Поліпірольні плівки, доповані АХДСК, на ППі/Цл електроді (ППі = 10 % мас.) отримували потенціостатично у водному розчині, що містив 0,2 М

піролу і 25 мМ АХДСК при постійному потенціалі 0,65 В стосовно Ag/AgCl впродовж 10, 30, 60 і 120 хв. Для полегшення електросинтезу один бік електрода ППі/Цл покривали шаром золота товщиною 50–100 нм. Після синтезу електрод промивали дейонізованою водою і сушили в слабкому струмені азоту. З'ясували, що зарядна ємність значно збільшувалася після електрополімеризації ППі за наявності АХДСК. Кількість електрополімеризованого ППі на поверхні електрода ППі/Цл контролювали повторним осадженням ППі. Питома зарядна ємність ППі/Цл становила 125 Кл/г. Метод одержання подібних електродів корисний для розробки конденсаторів високої ємності, а також полімерних електродів для батарей [41].

Електропровідну поліестерну тканину (товщина 19 мм, поверхнева густина $58 \text{ г}\cdot\text{м}^{-2}$) отримували шляхом комбінування хімічної та електрохімічної полімеризації піролу в дві стадії [21]. На першій – проводили хімічну полімеризацію піролу, на попередньо обробленій тканині, шляхом витримання в розчині 0,5 М Пі при 25°C впродовж 20 хв і в 0,75 М розчині FeCl_3 при 5°C впродовж 10 хв. Зразок промивали дейонізованою водою, сушили при 60°C впродовж 40 хв. На другій – проводили потенціостатичну *in situ* полімеризацію піролу на тканині в розчині електроліту, який містив 0,3 М Пі і 0,05 М *n*-толуенсульфонову кислоту. З'ясували, що поверхневий опір тканини швидко зменшується зі збільшенням вмісту ППі. Нижче значення опору становило $\sim 200 \Omega$. Таку поведінку можна пояснити з погляду поверхневої шорсткості тканин. Зазначено, що вищий вміст, але нижча шорсткість поверхні призводять до зниження поверхневого опору. Аналогічна поведінка простежувалася у випадку плівок. Виявили, що вольтамперні та вольт-температурні поведінки мали нелінійний характер. Електропровідні тканини виявляли 98 % електромагнітної ефективності екранізування з і без заземлення [21].

Хімічно модифікована поліпіролом поліестерна тканина слугувала електродом для електрохімічного осадження поліаніліну [17]. На полімерний електрод наносили поліанілін потенціостатично та потенціодинамічно з розчину 0,5 М H_2SO_4 і 0,5 М аніліну. З'ясували, що електроактивність електропровідних полімерів на поверхні поліестерної тканини зростає після обробки розчинами з низькими значеннями рН.

Для електрохімічного осадження ППі шарів на обидві сторони робочого електрода – плівки (товщина 32 мкм) чи мембрани (товщина 110 мкм) полівініліденфториду (ПВДФ), її спочатку покривали шаром золота. Полімеризацію піролу проводили гальваностатично в розчині, який містив 0,1 М піролу в 0,1 М літій трифлуорометансульфонімід/саліциловій кислоті (з 1 % води), впродовж 4 год при -33°C і густині струму $0,2 \text{ мА}\cdot\text{см}^{-2}$ [42]. Виготовлений електрод використали для конструювання мікроприводу. Досліджено електромеханічні й електрохімічні властивості. Виявлено, що тонка плівка має перспективні експлуатаційні характеристики порівнянно з товстішою.

Хімічно синтезована поліамікова кислота (ПАК) у вигляді в'язкої рідини та порошку використана для виготовлення композиту з ППі. Композити з ПАК/ППі синтезували електрохімічно *in situ* при постійній концентрації ПАК і різних концентрацій піролу [43]. З'ясували, що ПАК входить в усі композити зі зшиванням функціональних груп ПАК і ППі. Карбонові й амідні фрагменти ПАК наявні в усіх композитах, що є підтвердженням включення ПАК в макромолекули ППі при електроосадженні.

Нанесення поліпіролу на субстрати з парової фази

Поліпірольні шари на різних матеріалах полімерної природи можна отримувати способом парофазової полімеризації піролу у звичайних умовах за відсутності кисню та у вакуумі. Процес зазвичай складається з двох етапів: перший – просочення тканини водним розчином окисника і допанта з наступним висушуванням; другий – витримання цієї тканини у парів піролу та полімеризація.

Швидкий (від $0,5$ до $1,5 \text{ м} \cdot \text{хв}^{-1}$) спосіб отримання електропровідних ППі/полі(*n*-фенілентерефталамідних (ПФТА) композитних волокон методом безперервної парофазової полімеризації запропонований у праці [44]. Виявлено, що ППі покрита не тільки поверхня ПФТА волокон, а також ППі дифундує вглиб ПФТА волокон. Електропровідність таких волокон становила $0,68 \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$, міцність на розрив – $2731 \text{ Н} \cdot \text{мм}^{-2}$ і відносне видовження при розриві – $4,8 \%$.

Метод нанесення ППі на бавовняну нитку (волокно) товщиною $0,05$ – $0,3 \text{ мм}$, просочену FeCl_3 у метанольному розчині, шляхом хімічної полімеризації піролу в паровій фазі, яку отримали з його розчинів у воді, гексані чи толуені, описаний в [45]. Полімеризація відбувалася впродовж декількох секунд. З'ясували, що зі збільшенням концентрації FeCl_3 знижується електричний опір отриманої нитки (від 570 до $495 \text{ }\Omega$); верхня межа концентрації $\sim 1,2 \text{ М}$, а також, що опір є вищим за нижчої температури полімеризації. Дослідили, що ефективність полімеризаційного процесу залежить від тиску парів піролу над розчинами та розчинності FeCl_3 .

Автори [46], осаджуючи ППі на волокнисті носії з вакууму, отримали електропровідний волокнистий композитний матеріал на основі поліакрилонітрилу (ПАН)/ППі з об'ємним опором $\sim 10 \text{ }\Omega \cdot \text{см}^{-1}$. Виявили, що цей метод ефективніший стосовно полімеризації в розчині. Питомий опір отриманих композитів у вакуумі нижчий, ніж отриманих у розчині, що зумовлено вищим вмістом ППі. Для композита, який отримали у вакуумі, властивий більш однорідний розподіл ППі на поверхні і дещо ліпші електричні властивості. З'ясували, що при використанні модифікованого або немодифікованого ПАН волокна як носія не простежувалось ніяких суттєвих відмінностей у властивостях композита, що означає, що фізично зв'язані тільки йони Fe^{3+} (доданого у вигляді FeCl_3) ініціювали процес полімеризації піролу на поверхні волокна.

Метод отримання арамідних/ППі композитних волокон шляхом полімеризації піролу з його парів над розчином у воді при використанні $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ як окисника описаний у [12]. Отримані арамідні/ППі композитні волокна характеризувалися збереженням хороших механічних властивостей. Дослідили, що провідність таких композитних волокон становила $\sim 10^{-3} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$. Композитні волокна показали хорошу термічну стабільність провідності у межах 20 – $170 \text{ }^\circ\text{C}$. При знятті прикладеної напруги з'являється залишковий електричний опір, що свідчить про можливість застосування електропровідних арамідних/ППі композитних волокон як інтелектуальних матеріалів.

У праці [47] описано метод одержання електропровідних шарів ППі на тканинних субстратах методом хімічної полімеризації піролу з парової фази за наявності FeCl_3 як окисника. Тонкий шар ППі на поверхні шерсті та волокна альпаки змінює їхню морфологію, властивості при терті та розтягуванні.

Хімічне парофазове осадження електропровідного ППі є придатним способом для виробництва електропровідних целюлозних тканин із низьким відходом реагентів. У [24] на стандартну віскозну тканину масою $146 \text{ г} \cdot \text{м}^{-2}$, товщиною $0,6 \text{ мм}$ і середнім діаметром волокна $13,22 \text{ мкм}$ наносили ППі з парової фази піролу (віскоза/

ППі з парової фази – ВПП-зразки) та з водного розчину Пі (віскоза/ППі з розчину – ВПР-зразки). Порівняно морфологію, структурні та електричні властивості зразків віскоза/ППі, які отримали нанесенням із рідкої фази і парової фази Пі. ВПП-зразки характеризуються рівномірнішим шаром ППі без агрегатів на поверхні волокна, ніж ВПР-зразки. З'ясували, що проникнення ППі у волокнисту масу достатньо повне для ВПР-зразків, тоді як для ВПП-зразків спостерігалось лише часткове проникнення та сегрегація (відділення) частини окисника і допанта всередині волокон. Результати малокутового розсіювання рентгенівських променів засвідчили про наявність наночастинок ППі в целюлозній матриці для ВПП-зразків. З іншого боку, розсіяний профіль отриманої ВПР-тканини виявив наявність безперервної фази характерної для великих областей ППі. Послідовно досліджено стійкість до прання, дії світла та сухого тертя цих тканин, при вологому терті простежувалась слабка стійкість. Зниження міцності спостерігалось для ВПР-зразків при просоченні FeCl_3 . Модифіковані тканини мають високий ступінь однорідності ППі покриття на поверхні волокна з частковим проникненням поліпіролу всередину аморфних зон волокна. Дослідили, що морфологія, структурні та електричні властивості електропровідної віскози, яку отримали з парової фази піролу, характеризуються рівномірнішим шаром ППі без агрегатів на поверхні волокна. Для отриманих зразків властиве часткове проникнення та сегрегація частини окисника і допанта всередині волокон. Виявили також наявність наночастинок поліпіролу в целюлозній матриці. Отримані зразки тканин виявили добру стійкість до прання, дії світла та сухого тертя.

Електропровідні волокна або тканини отримували шляхом полімеризаційного нанесення ППі з парової фази [13]. Нитки або тканину занурювали почергово на 10 хв у водний розчин, який містив натрій додецилбензолсульфонат та етанольний розчин FeCl_3 , який використовували як окисник. Ці зразки разом із піролом поміщали в ексікатор при $-26\text{ }^\circ\text{C}$ і проводили парофазову полімеризацію піролу на поверхні волокон за цієї температури у вакуумі впродовж 72 год. Дослідили, що електричний опір модифікованих полікапролактамних ниток і поліуретанових волокон становив $\sim 100\text{--}200$ і $200\text{--}300$ к Ω , відповідно.

Модифікацію ниток із найлону 66, бавовни і шерсті (діаметр волокна 19 мкм) поліпіролом досліджували в праці [48]. Поліпірольну плівку на поверхні ниткоподібних субстратів наносили за допомогою експериментальної установки для полімеризації піролу. Полімеризація Пі відбувається на поверхні ниток, які заздалегідь оброблені розчином FeCl_3 в метанолі. Після сушіння проводили процес полімеризації Пі в потоці газоподібного азоту, насиченого піролом. З'ясували, що питомий опір для зразка шерсті становив $1,69\ \Omega\cdot\text{г}\cdot\text{см}^{-2}$ за концентрації розчину $80\ \text{г}\cdot\text{л}^{-1}$ FeCl_3 , а для бавовни – $1,53\ \Omega\cdot\text{г}\cdot\text{см}^{-2}$ за концентрації розчину $80\ \text{г}\cdot\text{л}^{-1}$ FeCl_3 .

Методом парофазової полімеризації піролу на поліакрилонітрильних нановолокнах отримано гнучкі й ультрапористі електропровідні нановолоконні матеріали товщиною від 5 до 12 нм [15]. Полімеризацію піролу на попередньо обробленому субстраті – зразку пряжі проводили в реакторі, в якому розчин мономера барботували аргоном впродовж 15 хв за кімнатної температури. Завдяки електроактивності та хорошій адгезії ППі покриття до ПАН нановолокон, вони можуть бути застосовані в хемо- і біосенсорах, пристроях акумулювання енергії. Виявили, що провідність цих зразків, практично, не змінюється при розтягуванні.

В [49] описано метод осадження тонкої плівки ППі на поверхню ПЕТФ мембрани, виготовленої з плівки ПЕТФ (товщиною 10 мкм, лавсан, Росія) у плазменно-хімічному реакторі за допомогою високочастотного розряду при частоті 13,56 МГц, тиску газу 120 Па і силі розряду 20 Вт. Плазмовій обробці піддавали тільки один бік мембрани. Пари піролу подавали в реакційну камеру під дією потоку аргону. З'ясували, що при осадженні ППі на поверхню ПЕТФ мембрани шляхом полімеризації в плазмі пірольних парів, формується напівпроникний шар – композиційна наномембрана з асиметричною провідністю в розчинах електролітів – ректифікаційний ефект, який зумовлений наявністю в мембрані двох шарів із функціональними групами різної природи, а також зміною геометрії пор. Дослідили, що допування шару ППі хлоридною кислотою призводить до збільшення густини позитивного заряду на його макромолекулах, а також до змін електрохімічних властивостей мембран. Можливість зміни товщини напівпроникного шару на поверхні вихідної мембрани шляхом полімеризації в плазмі, а також модифікація електрохімічних властивостей мембран, оброблених плазмою, хімічне допування дає змогу отримувати великий спектр полімерних композиційних мембран з асиметричною провідністю. Такі мембрани можуть бути використані для створення хімічних і біохімічних сенсорів [49].

Простий і недорогий метод «писання ручкою» нанесення ППі шару на целюлозний папір описаний в [50]. Цей метод полягає у нанесенні прямих ліній розчину FeCl_3 на целюлозний аркуш (формат А4), який піддають дії парів піролу, що призводить до швидкої міжфазової полімеризації піролу на папері. З'ясували, що такий модифікований папір має не тільки прекрасні механічні й електричні властивості, й також слугує як універсальний сенсор, виконуючи кілька режимів у реальному часі на виявлення *in situ* аміаку, теплового нагрівання, ближнього інфрачервоного світла. Теоретична межа виявлення аміаку становить 1,2 ппм, що є перспективним для промислового застосування. Крім того, цю техніку «писання ручкою» можна розширити для отримання зручних електропровідних тканин у великих масштабах [50].

Фотополімеризація піролу на полімерних субстратах

Автори [51] виконали твердофазову фотополімеризацію піролу на полівінілхлориді (ПВХ). Перед полімеризацією дисперсний зразок ПВХ ($100,0 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$) витримували у вакуумі при $50 \text{ }^\circ\text{C}$ впродовж 24 год. Для отримання плівок, ПВХ безперервно перемішували у розчині тетрагідрофурану (10 %, ваг.) впродовж 12 год, додавали пірол ($10^{-1} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$) і фероціан ($10^{-2} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$), розчин переносили на тефлонові субстрати, сушили від розчинника впродовж 48 год і 24 год у вакуумній камері за кімнатної температури. Плівки піддавали ультрафіолетовому пороміюванню з використанням УФ-лампи (Spectrolite, 254 нм, модель ENF-280C) за кімнатної температури впродовж 2 год. Полімеризація піролу відбувалась під дією фотоініційованих радикалів хлору, які утворювались внаслідок дехлорування ПВХ при УФ-опроміненні. Виявили, що галогенування ППі, яке відбувається при фотополімеризації, призводить до зниження електрохімічної активності та провідності одержаних плівок. Для опромінених зразків відбувається зростання фракталів ППі, а також утворення агрегатів різної форми [51].

У [20] проведено фотополімеризацію піролу на целюлозних тканинах за наявності аргентум нітрату. Фотополімеризацію піролу на поверхні тканини проводили під УФ-лампю при 365 нм (потужність – $5 \text{ мВт} \cdot \text{см}^{-2}$; відстань від трубки до лампи –

13 см) у кварцевій трубці, яка містила водний розчин піролу та AgNO_3 при молярному співвідношенні 2,5, впродовж 2–6 год за кімнатної температури. Після УФ-опромінення зразки промивали дейонізованою водою, сушили впродовж 4 год при 40 °С. Внаслідок чого целюлозна тканина забарвлюється в чорний колір і має блиск, що зумовлений утворенням поліпіролу та наночастинок срібла. Вважається, що ці спеціальні бавовняні електропровідні тканини з частинками срібла можуть бути застосовані як антибактеріальні та каталітичні добавки.

Описані методи модифікації – нанесення плівок ППі на непровідні полімерні субстрати свідчать про те, що це є актуальною проблемою фізичної хімії та фізики. Очевидно, що важливим чинником, крім перелічених вище, є природа взаємодії макромолекул поліпіролу з матеріалом субстрату з виникненням адгезивних взаємодій, які можуть мати електростатичний характер, а в деяких випадках утворення водневого зв'язку.

Під час обробки поверхні субстратів, крім фізичних змін поверхні, відбуваються хімічні перетворення з утворенням більшої кількості функціональних груп.

Вибір умов синтезу та відповідного субстрату дає змогу отримувати на різних за природою макроповерхнях електроактивні, адгезивні та стабільні плівки поліпіролу, які можуть з успіхом бути використані як чутливі електропровідні шари в хемо- та біосенсоричі і застосовані для визначення різних речовин, у тім числі й газоподібних політантів, а також у багатьох інших процесах.

Це дослідження допоможе ліпше зрозуміти і спрогнозувати вплив способів обробки поверхонь субстратів для формування на них плівок чи шарів поліпіролу.

ЛІТЕРАТУРА

1. Wang Y., Jing X. Intrinsically conducting polymers for electromagnetic interference shielding // *Polym. Adv. Technol.* – 2005. – Vol. 16, No. 4. – P. 344–351.
2. Верницікая Т.В., Ефимов О.Н. Полипиррол как представитель класса проводящих полимеров (синтез, свойства, приложения) // *Успехи химии.* – 1997. – Т. 66, № 5. – С. 489–505.
3. Anand J., Palaniappan S., Sathyanarayana D.N. Conducting polyaniline blends and composites // *Prog. Polym. Sci.* – 1998. – Vol. 23, No. 6. – P. 993–1018.
4. Malinauskas A. Chemical deposition of conducting polymers // *Polymer.* – 2001. – Vol. 42., Is. 9. – P. 3957–3972.
5. Onoda M., Tada K., Shinkuma K.A. In situ polymerization process of polypyrrole ultrathin films // *Thin Solid Films.* – 2006. – Vol. 499, Is. 1–2. – P. 61–72.
6. Sadki S., Schottland P., Brodie N., Sabourau G. The mechanisms of pyrrole electropolymerization // *Chem. Soc. Rev.* – 2000. – Vol. 29, No. 5. – P. 283–293.
7. Shaktawat V., Jain N., Saxena R., Sharma K., Sharma T.P. Temperature dependence of electrical conduction in pure and doped polypyrrole // *Polymer Bull.* – 2006. – Vol. 57, Is. 4. – P. 535–543.
8. Riede A., Stejskal J., Helmstedt M. In-situ prepared composite polyaniline films // *Synth. Met.* – 2001. – Vol. 121, Is. 1–3. – P. 1365–1366.
9. 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, No. 12. – P. 1701–1753.

10. *Neoh K.G., Teo H.W., Kang E.T.* Enhancement of Growth and Adhesion of Electroactive Polymer Coatings on Polyolefin Substrates // *Langmuir* – 1998. – Vol. 14., No. 10. – P. 2820–2826.
11. *Schwitzgebel G., Endres F.* The determination of the apparent diffusion coefficient of HCl in Nafion-117 and polypyrrole + Nafion-117 by simple potential measurements // *J. Electroanal. Chem.* – 1995. – Vol. 386, Is. 1–2. – P. 11–16.
12. *Cho J.W., Jung H.* Electrically conducting high-strength aramid composite fibres prepared by vapour-phase polymerization of pyrrole // *J. Mater. Sci.* – 1997. – Vol. 32, Is. 20. – P. 5371–5376.
13. *Xue P., Tao X.M., Tsang H.Y.* In situ SEM studies on strain sensing mechanisms of PPy-coated electrically conducting fabrics // *Appl. Surf. Sci.* – 2007. – Vol. 253, No. 7. – P. 3387–3392.
14. *Cucchi I., Boschi A., Arosio C., Bertini F., Freddi G., Catellani M.* Bio-based conductive composites: Preparation and properties of polypyrrole (PPy)-coated silk fabrics // *Synth. Met.* – 2009. – Vol. 159, Is. 3–4. – P. 246–253.
15. *Laforgue A., Robitaille L.* Deposition of ultrathin coatings of polypyrrole and poly(3,4-ethylenedioxythiophene) onto electrospun nanofibers using a vapor-phase polymerization method // *Chem. Mater.* – 2010. – Vol. 22, Is. 8. – P. 2474–2480.
16. *Küttel C., Stemmer A., Wei X.* Strain response of polypyrrole actuators induced by redox agents in solution // *Sensor. Actuat. B-Chem.* – 2009. – Vol. 141, Is. 2. – P. 478–484.
17. *Molina J., Río A.I., Bonastre J., Cases F.* Electrochemical polymerisation of aniline on conducting textiles of polyester covered with polypyrrole/AQSA // *Eur. Polym. J.* – 2009. – Vol. 45, Is. 4. – P. 1302–1315.
18. *Yue B., Wang C., Ding X., Wallace G.G.* Polypyrrole coated nylon lycra fabric as stretchable electrode for supercapacitor applications // *Electrochim. Acta.* – 2012. – Vol. 68. – P. 18–24.
19. *Kim B.C., Innis P.C., Wallace G.G., Low C.T.J., Walsh F.C. et al.* Electrically conductive coatings of nickel and polypyrrole/poly(2-methoxyaniline-5-sulfonic acid) on nylon Lycra® textiles // *Prog. Org. Coat.* – 2013. – Vol. 76, Is. 10. – P. 1296–1301.
20. *Attia M.F., Azib T., Salmi Z., Singh A., Decorse P. et al.* One-step UV-induced modification of cellulose fabrics by polypyrrole/silver nanocomposite films // *J. Colloid. Interf. Sci.* – 2013. – Vol. 393. – P. 130–137.
21. *Maiti S., Das D., Sen K.* Characterization of electro-conductive fabrics prepared by in situ chemical and electrochemical polymerization of pyrrole on polyester fabric // *Mat. Sci. Eng. B.* – 2014. – Vol. 187. – P. 96–101.
22. *Mehmood T., Kaynak A., Dai X.J., Kouzani A., Magniez K. et al.* Study of oxygen plasma pre-treatment of polyester fabric for improved polypyrrole adhesion // *Mater. Chem. Phys.* – 2014. – Vol. 143, No. 2. – P. 668–675.
23. *Elkomy G.M., Mousa S.M., Abo Mostafa H.* Structural and optical properties of pure PVA/PPY and cobalt chloride doped PVA/PPY films // <http://dx.doi.org/10.1016/j.arabjc.2012.04.037>.
24. *Dall'Acqua L., Tonin C., Varesano A., Canetti M., Porzio W., Catellani M.* Vapour phase polymerisation of pyrrole on cellulose-based textile substrates // *Synth. Met.* – 2006. – Vol. 156, Is. 5–6. – P. 379–386.
25. *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, Is. 9–10. – P. 700–704.
26. *Elyashevich G.K., Kozlov A.G., Rosova E.Yu.* Sizes of through-channels in microporous polyethylene films // *Polym. Sci. (Translation of Vysokomol. Soedin)* – 1998. – Vol. 40A. – P. 567–574.

27. Smirnov M.A., Bobrova N.V., Pientka Z., Elyashevich G.K. High-conductivity polypyrrole layers supported on porous polyethylene films // Polym. Sci. (Translation of Vysokomol. Soedin.) – 2005. – Vol. 47A. – P. 1231–1236.
28. Bhattacharya A., Mukherjee D.C., Gohil J.M., Kumar Y., Kundu S. Preparation, characterization and performance of conducting polypyrrole composites based on polysulfone // Desalination. – 2008. – Vol. 225, Is. 1–3. – P. 366–372.
29. Pramila Devi D.S., Bipinbal P.K., Jabin T., Kutty S.K.N. Enhanced electrical conductivity of polypyrrole/polypyrrole coated short nylon fiber/natural rubber composites prepared by in situ polymerization in latex // Mater. Design. – 2013. – Vol. 43. – P. 337–347.
30. 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. – Vol. 114, Is. 4. – P. 2003–2009.
31. Babu K.F., Senthilkumar R., Noel M., Kulandainathan M.A. Polypyrrole microstructure deposited by chemical and electrochemical methods on cotton fabrics // Synth. Met. – 2009. – Vol. 159, Is. 13. – P. 1353–1358.
32. 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.
33. Kim S.Y., Hong J., Palmore G.T.R. Polypyrrole decorated cellulose for energy storage applications // Synth. Met. – 2012. – Vol. 162, Is. 15–16. – P. 1478–1481.
34. Yue B., Wang C., Ding X., Wallace G.G. Electrochemically synthesized stretchable polypyrrole/ fabric electrodes for supercapacitor // Electrochim. Acta. – 2013. – Vol. 113. – P. 17–22.
35. Mullera D., Rambo C.R., Porto L.M., Schreiner W.H., Barra G.M.O. Structure and properties of polypyrrole/bacterial cellulose nanocomposites // Carbohydr. Polym. – 2013. – Vol. 94, Is. 1. – P. 655–662.
36. Babu K.F., Subramanian S.P.S., Anbu M. Kulandainathan Functionalisation of fabrics with conducting polymer for tuning capacitance and fabrication of supercapacitor // Carbohydr. Polym. – 2013. – Vol. 94, Is. 1. – P. 487–495.
37. Percec S., Howe L., Li J., Bagshaw A., Peacock S. et al. Pyrrole polymerization on polyimide surfaces creates conductive nano-domains // Polymer. – 2013. – Vol. 54, Is. 21. – P. 5754–5761.
38. Wu Y., Alici G., Madden J.D.W., Spinks G.M., Wallace G.G. Soft mechanical sensors through reverse actuation in polypyrrole // Adv. Funct. Mater. – 2007. – Vol. 17, Is. 16. – P. 3216–3222.
39. Molina J., Río A.I., Bonastre J., Cases F. Chemical and electrochemical polymerisation of pyrrole on polyester textiles in presence of phosphotungstic acid // Eur. Polym. J. – 2008. – Vol. 44, Is. 7. – P. 2087–2098.
40. Molina J., Fernández J., Río A.I., Bonastre J., Cases F. Chemical, electrical and electrochemical characterization of hybrid organic/inorganic polypyrrole/PW₁₂O₄₀³⁻ coating deposited on polyester fabrics // Appl. Surf. Sci. – 2011. – Vol. 257, Is. 23. – P. 10056–10064.
41. Kim S.Y., Hong J., Palmore G.T.R. Polypyrrole decorated cellulose for energy storage applications // Synth. Met. – 2012. – Vol. 162, Is. 15–16. – P. 1478–1481.
42. Gaihre B., Alici G., Spinks G.M., Cairney J.M. Synthesis and performance evaluation of thin film PPy-PVDF multilayer electroactive polymer actuators // Sensor. Actuat. A-Phys. – 2011. – Vol. 165, Is. 2. – P. 321–328.
43. 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. – Vol. 128. – P. 485–492.

44. Xu C., Wang P., Bi X. Continuous vapor phase polymerization of pyrrole. I. Electrically conductive composite fiber of polypyrrole with poly(p-phenylene terephthalamide) // J. Appl. Polym. Sci. – 1995. – Vol. 58, Is. 12. – P. 2155–2159.
45. Tan S.N., Ge H. Investigation into vapour-phase formation of polypyrrole // Polymer. – 1996. – Vol. 37, No. 6. – P. 965–968.
46. Cvetkovska M., Grchev T., Obradovic T. Electroconductive polymer composite: fibrous carrier-polypyrrole // J. Appl. Polym. Sci. – 1996. – Vol. 60, Is. 12. – P. 2049–2058.
47. Wang L., Lin T., Wang X., Kaynak A. Frictional and tensile properties of conducting polymer coated wool and alpaca fibers // Fibers Polym. – 2005. – Vol. 6., N. 3 – P. 259–262.
48. Kaynak A., Najjar S.S., Foitzik R.C. Conducting nylon, cotton and wool yarns by continuous vapor polymerization of pyrrole // Synth. Met. – 2008. – Vol. 158, Is. 1–2. – P. 1–5.
49. Kravets L., Dmitriev S., Lizunov N., Satulu V., Mitu B., Dinescu G. 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, Is. 5. – P. 485–492.
50. Jia H., Wang J., Zhang X., Wang Y. Pen-writing polypyrrole arrays on paper for versatile cheap sensors // ACS Macro Lett. – 2014. – Vol. 3, Is. 1. – P. 86–90.
51. 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. – Vol. 41, Is. 1.1. – P. 2711–2717.

SUMMARY

Myhaylo YATSYSHYN, Yuliia HNZDIUKH

POLYPYRROLE. MODIFICATION OF THE SURFACE OF POLYMERIC MATERIALS AND APPLICATIONS

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

The approaches of the production of electroactive coatings on the base of polypyrrole are contemplated. The methods of the preparation of the large-size (plates, ribbons, threads, fibers, etc.) substrates of different polymeric nature and geometrical form before putting of polypyrrole layers or films are analyzed.

It is shown, that there are three main ways of the polypyrrole deposition on the electrical nonconductive polymeric surface: the first – *in situ* from the pyrrole solution, the second – from the vapour over the pyrrole or pyrrole solutions and the third – combined methods, when, for example, electrochemical pyrrole polymerization carries out on the initial polypyrrole layer which as produced previously *in situ* from the pyrrole solution. In turn, three approaches are used under the chemical polypyrrole deposition on the substrates *in situ* from the solution, namely: 1) successive exposure of substrate in the pyrrole and oxidant solutions; successive exposure of substrate in the oxidant and pyrrole solutions; 3) pyrrole polymerization on the substrate under the presence of both pyrrole and oxidant in the polymerization solution.

The synthesis methods, physico-chemical properties and examples of application of composite materials on the base of polypyrrole and electrical nonconductive polymers of natural, artificial, and synthetic origins are considered.

Keywords: polypyrrole, surface, modification, polymeric materials, applications.

Стаття надійшла 23.11.2013.
Після доопрацювання 09.03.2014.
Прийнята до друку 09.06.2014.