

УДК 544.023.2:722.5 547.741+676.026.723.2

## ВЛАСТИВОСТІ ПЛІВОК ПОЛІАНІЛІНУ, ОСАДЖЕНИХ *IN SITU* НА ПОЛІЕТИЛЕНОВИЙ СУБСТРАТ ІЗ РОЗЧИНІВ АНІЛІНУ РІЗНОЇ КОНЦЕНТРАЦІЇ

Ю. Стеців, М. Яцишин, П. Демченко, Р. Серкіз

Львівський національний університет імені Івана Франка,  
бул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна  
e-mail: yulya\_hnisdych@ukr.net

Досліджено модифікацію поліетиленового плівкового субстрату *in situ* плівками поліаніліну хімічним окисненням різних концентрацій аніліну (0,01, 0,05, 0,1 і 0,2 М) амоній пероксодисульфатом у водному 0,5 М розчині цитратної кислоти. Властивості плівок поліаніліну на поліетиленових матрицях вивчено за допомогою ультрафіолетової видимої, рентгенівської, інфрачервоної з Фур'є перетворенням спектроскопії та скануючої електронної мікроскопії. З'ясовано, що 0,05 М концентрація аніліну у вихідному реакційному розчині є оптимальною концентрацією для отримання стабільних та однорідних плівок поліаніліну. Виявлено, що відсутність міжфазової взаємодії між ПАН і ПЕ не сприяє утворенню квазікристалічних доменів ПАН. Розрахований за даними рентгенофазового аналізу розмір квазікристалітів ПЕ становить ~12,2–13,5 нм.

*Ключові слова:* анілін, поліанілін, поліетилен, морфологія, структура.

Поліанілін (ПАН) є одним з найбільш досліджуваних електропровідних полімерів (ЕПП). Його доволі легко можна отримати, він має відмінну екологічну стабільність і володіє контрольованою електричною провідністю [1]. Як відомо, ПАН має кілька основних форм окиснення, а саме: лейкоемеральдин, емеральдин, пернігранілін [1]. Усі ці форми ПАН можуть перебувати як у виді основ, так і у виді солей. Однак тільки емеральдинова сіль є електропровідною.

За останні два десятиліття наукові дослідження ЕПП і ПАН, зокрема, сфокусовані на отриманні і застосуванні морфологіє-залежного ПАН [1, 2]. Одним із основних завдань синтезу ПАН є отримання нанорозмірних структур з великою питомою поверхнею і, відповідно, найменшою щільністю, таких як нанонитки, нанострижні, порожнисті наносфери тощо. Такі матеріали, завдяки їхнім властивостям, серед яких висока оборотність переходів, відновлена форма↔окиснена форма, швидкий відклик на зміну рН середовища, потенціалу тощо, мають велику перспективу для застосувань у сучасних нанотехнологіях. Однак наноструктуровані системи і поліанілін, головню, потребують певного способу стабілізації їхнього стану. Одним із таких способів може бути фіксація нанорозмірних структур на різнорозмірних підкладках-матрицях, яка значно спрощує їхнє подальше використання. Надійним способом стабілізації нанорозмірних структур ПАН є їхнє осадження на великорозмірні об'єкти типу плівок, платівок, сформованих з неелектропровідних полімерів – пластичних і механічно міцних, наприклад, поліетилен (ПЕ), поліпропілен, поліетилентерефталат тощо. [3]. Завдяки відмінним механічним властивостям, хімічній стійкості, комерційній доступності та екологічності

належними субстратами для нанесення плівок ПАН можуть бути поліетилені різних марок [4–6]. Плівки ПАН, нанесені на субстрати з ПЕ, можна використовувати як сенсори на аміак [4], антистатичні матеріали [7], гнучкі електрохромні системи [8] та інші матеріали [5]. Поширеним способом нанесення плівок ПАН на полімерні підкладки є метод *in situ* в процесі хімічного окиснення аніліну (Ан), наприклад, амоній пероксодисульфатом (АПС) у водних розчинах неорганічних чи органічних кислот [3]. Важливим аспектом є вибір оптимальних умов проведення експерименту *in situ*. Серед них – концентрація мономера в реакційному середовищі.

Статтю присвячено дослідженню впливу концентрації аніліну на осадження плівок ПАН *in situ* на ПЕ підкладку під час хімічної окиснювальної полімеризації Ан у водному 0,5 М розчині цитратної кислоти (ЦК), вибору оптимальної концентрації мономера та вивченню оптичних властивостей і морфології одержаних плівок ПАН.

#### Методика експерименту

Для синтезів ПАН використовували анілін (Aldrich, 99,5 %), який перед дослідженням переганяли у вакуумі, як окисник застосовували амоній пероксодисульфат фірми “Aldrich”. Розчини цитратної кислоти готували з реактиву “х. ч.”. Усі розчини готували на дистильованій воді. Поліетиленовим субстратом була плівка поліетилену низької щільності марки PE-LD розміром  $4 \times 5$  см з товщиною 40 мкм і густиною  $0,920 \pm 0,005$  г/см<sup>3</sup>.

Плівки ПАН на ПЕ субстратах одержували, відповідно, до методики, описаної у [9]. Для утворення на поверхні плівки ПЕ адсорбційного шару аніліну, який за окиснювальної полімеризації сприяє утворенню ПАН плівки, субстрати з ПЕ заздалегідь витримували у водному розчині Ан у 0,5 М ЦК. Для цього різні наважки Ан (див. табл. 1) розчиняли у 80 мл водного 0,5 М розчину ЦК, занурювали в ці розчини ПЕ субстрати, витримували 1 год і виймали. Одноразово додавали розчин окисника АПС – відповідні наважки у 20 мл 0,5 М ЦК (див. табл. 1), інтенсивно перемішували, занурювали плівки ПЕ та витримували 24 год. Температура синтезу  $20 \pm 1$  °С. Після синтезу зразки тричі промивали дистильованою водою ( $3 \times 100$  мл), сушили на повітрі та піддавали подальшим дослідженням.

Спектри в ультрафіолетовій та видимій ділянках (УФ-В спектри) зразків ПЕ/ПАН записували на спектрофотометрі Ulab S 108UV стосовно плівок ПЕ у межах 200–1 000 нм, міжточковий інтервал становив 10 нм. Інфрачервоний з Фур'є перетворенням (ІЧ-ФП) спектральний аналіз зразків проводили за допомогою спектрофотометра марки NICOLET IS 10 у межах  $4\,000\text{--}650$  см<sup>–1</sup> у режимі відбивання, міжточковий інтервал становив 2 см<sup>–1</sup>.

Таблиця 1

Склад реакційних сумішей для модифікації ПЕ субстратів ПАН

Концентрація Ан, М	Маса $\pm 0,002$ , г	
	Ан	АПС
0,01	0,093	0,375
0,05	0,465	1,875
0,10	0,930	3,756
0,20	1,860	7,512

Фазовий склад синтезованих зразків визначали за допомогою рентгенофазового аналізу (РФА) плівок ПАН у режимі відбивання безпосередньо на полімерному субстраті (дифрактометр ДРОН-3 з  $\text{Cu-K}\alpha$  випромінюванням ( $\lambda = 1,54060 \text{ \AA}$ )), міжточковий інтервал становив 2 град. Для дослідження морфології отриманих зразків використовували растровий електронний мікроскоп-мікроаналізатор РЕММА-102-02.

### Результати та обговорення

Для осадження стабільних плівок ПАН на гідрофобний плівковий поліетиленовий субстрат важливо було встановити оптимальну концентрацію Ан в 0,5 М розчині ЦК. Як показали попередні досліді, стабільність плівок ПАН на полімерних підкладках сильно залежить від товщини цих плівок. За відсутності перемішування частина ПАН, сформована у розчині, просто прилипає до поверхні нанесеної на підкладку-матрицю плівки ПАН. Для зменшення витрат Ан за формування плівок ПАН актуальним питанням є визначення оптимальної його концентрації в реакційній суміші. Для дослідження ми вибрали концентраційні межі 0,01–0,2 М Ан (див. табл. 1). Вибір оптимальної концентрації Ан проводили візуальними спостереженнями за характером утворюваної плівки та за допомогою УФ-В, інфрачервоних з Фур'є перетворенням (ІЧ-ФП) спектрів отриманих зразків. Як бачимо з рис. 1, а, спектри поглинання відповідають спектрам допованого ПАН [10–12]. Зі збільшенням концентрації Ан у реакційному розчині збільшується інтенсивність характеристичних для допованого ПАН смуг поглинання, а саме: при 325, 420 і 830 нм (див. рис. 1, а). Крім того, за збільшення концентрації Ан у спектрах синтезованого ПАН простежується синій зсув максимуму поглинання від 830 до ~770 нм, що свідчить про утворення ПАН з вищим ступенем окиснення [13].

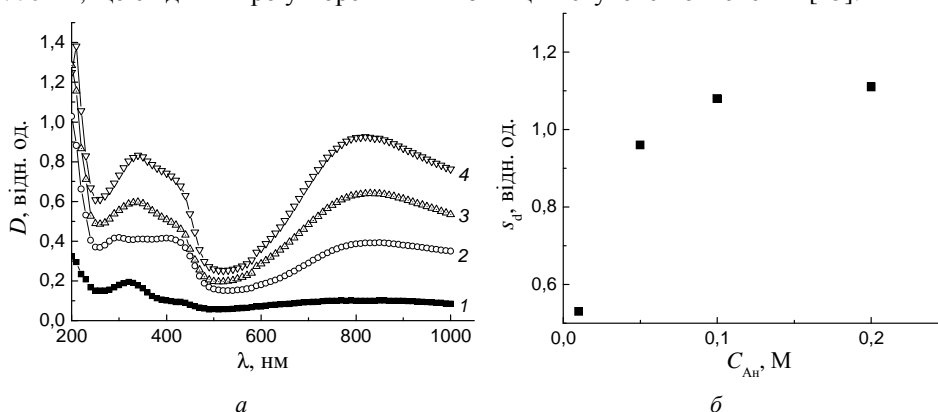


Рис. 1. УФ-В спектри зразків ПЕ/ПАН, синтезованих за концентрацій Ан ( $C_{\text{An}}$ ), М (а): 1 – 0,01; 2 – 0,05; 3 – 0,1; 4 – 0,2. Залежність ступеня допування ПАН від концентрації Ан у вихідному розчині (б)

Відношення інтенсивностей оптичних густин ( $D$ ) поглинання при 830 і 320 нм свідчить про ступінь допування ( $s_d$ ), який розраховували за формулою (1) [14]:

$$s_d = \frac{D_{830}}{D_{320}}. \quad (1)$$

За концентрацій Ан рівних 0,1–0,2 М ступінь допущання досягає граничного значення  $1,10 \pm 0,02$  (див. рис. 1, б). Під час досліджень виявлено, що оптимальною концентрацією Ан для отримання стабільних та однорідних плівок ПАН є 0,05 М його концентрація у вихідному реакційному розчині. За цієї концентрації відбувається утворення стабільної під час промивання плівки ПАН. Вищі концентрації аніліну у вихідному розчині призводять до утворення товстих і рихлих плівок ПАН, які за промивання водою руйнуються, залишаючи на поверхні ПЕ субстрату тонкий і стабільний шар подібно до утвореного за концентрації Ан, яка дорівнює 0,05 М. Крім того, за вищих концентрацій Ан відбувається інтенсивне прилипання макромолекулярних агрегатів ПАН, утворених у реакційному розчині, до поверхні тонких плівок ПАН, сформованих на ПЕ субстраті.

Для додаткового підтвердження структури плівок ПАН, зокрема фазового стану, ми провели рентгенофазовий аналіз плівок ПАН на ПЕ субстраті. На рис. 2, *крива 2* зображено дифрактограми порошку ПАН, утвореного в розчині і виділеного з реакційної суміші після 24 год витримання зразків, плівки ПЕ, а також плівок ПЕ/ПАН. Дифрактограма порошку ПАН (див. рис. 2, *крива 1*) засвідчує про аморфний характер утвореного в розчині порошку ПАН. Плівка ПЕ є аморфно-кристалічною (див. рис. 2, *крива 2*), про що засвідчує наявність двох широких гало в межах  $2\theta = 5\text{--}16^\circ$  і  $2\theta = 16\text{--}28^\circ$  та двох слабких дифракційних піків при  $2\theta = 21,3^\circ$  і  $2\theta = 36,1^\circ$ .

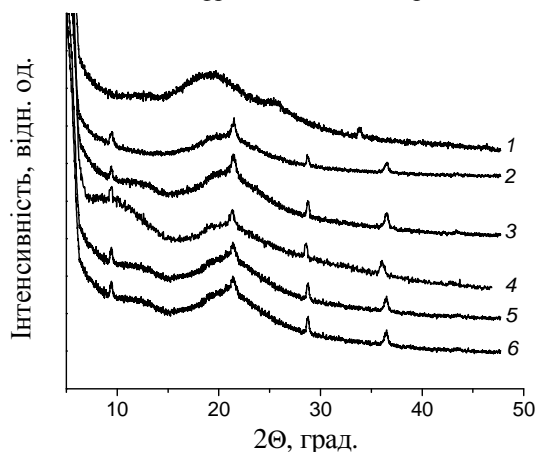


Рис. 2. Дифрактограми порошку ПАН, виділеного з полімеризаційного розчину (1), плівки ПЕ (2) та плівок ПЕ/ПАН, синтезованих за концентрації Ан, М: 3 – 0,01; 4 – 0,05; 5 – 0,1; 6 – 0,2

Загалом структура плівок ПЕ/ПАН є аморфно-кристалічною, про що засвідчує наявність двох широких гало на дифрактограмі в межах  $2\theta = 5\text{--}16^\circ$  і  $2\theta = 16\text{--}28^\circ$ , а також гострих піків при  $2\theta = 9,5, 21,3, 28,7$  і  $36,1^\circ$  (див. рис. 2, *криві 3–6*), які відповідають ПАН і ПЕ [15]. Розмір доменів квазікристалітів ПЕ, розрахований за двома дифракційними піками при  $2\theta = \sim 9,5$  і  $\sim 28,0^\circ$  за рівнянням Шеррера (Scherrer) [16], становить  $\sim 12,2\text{--}13,5$  нм. Близькі за розміром кристаліти ПАН, осадженого на поверхню поліпропілену, отримували автори [17]. Варто зауважити, що розмір квазікристалітних доменів ПЕ практично не залежить від концентрації аніліну в реакційному середовищі, що зумовлено відсутністю вираженої міжфазової взаємодії між ПАН і ПЕ [18].

Для виявлення можливих структурних змін у плівках ПАН, викликаних зміною їхньої товщини, а також можливих міжмолекулярних взаємодій, ми використали ІЧ-ФП спектроскопію. Цей метод аналізу ЕПП є альтернативою або доповненням до УФ-В і рентгенівського аналізу, може бути чутливим також до аморфних компонентів і до структурного оточення макромолекул ПАН. Аналіз ІЧ-ФП спектрів плівок ПАН на полімерних підкладках (див. рис. 3) дав підстави для висновку, що цим спектрам властиві характеристичні смуги поглинання як ПАН [11, 19–23], так і ПЕ [24], занесені до табл. 2.

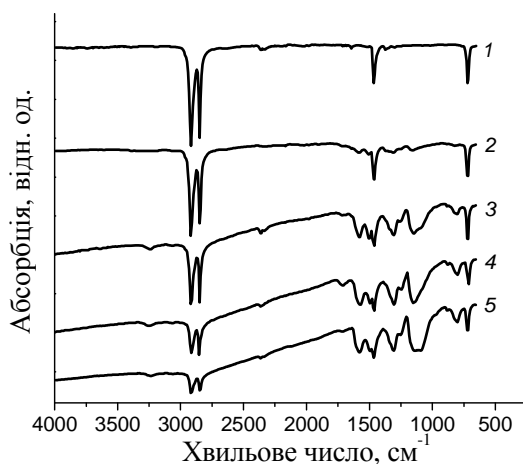


Рис. 3. ІЧ-ФП спектри плівки ПЕ (1) та зразків ПЕ/ПАН, синтезованих за концентрацій Ан, М: 2 – 0,01; 3 – 0,05; 4 – 0,1; 5 – 0,2

З аналізу ІЧ-ФП спектрів (див. рис. 2) бачимо, що зі збільшенням концентрації Ан в реакційному середовищі інтенсивність смуг, властивих ПЕ субстрату, зменшується, а інтенсивність характеристичних смуг ПАН зростає, що засвідчує про збільшення кількості осажденного ПАН на субстраті. Характерною ознакою ІЧ-ФП спектрів ПЕ/ПАН є також зміна співвідношення між характеристичними піками ПЕ при 2 915 і 2 848  $\text{cm}^{-1}$ . За концентрації Ан, яка дорівнює 0,05 і 0,1 М, відбувається вирівнювання інтенсивностей цих двох смуг (див. рис. 3, *криві 3, 4*), що може засвідчувати про вплив на них утворення водневого зв'язку між регулярно вирівняними ПАН ланцюгами (зростання інтенсивності смуги при 2 848  $\text{cm}^{-1}$ ) [25].

Широка смуга поглинання при 3 500–1 750  $\text{cm}^{-1}$ , як і вузька смуга при ~1 290  $\text{cm}^{-1}$ , відповідають поглинанню поларона [26], що підтверджує утворення допованої форми у виді ЕмС – цитрату поліаніліну. Зовнішній вигляд широкої смуги поглинання в межах 3 500–1 750  $\text{cm}^{-1}$  та зміщення характеристичної смуги коливань бензеноїдного циклу від 1 506 до 1 492  $\text{cm}^{-1}$  (див. рис. 3) засвідчує про наявність водневого зв'язку між макромолекулами ПАН і допантом – цитратною кислотою через взаємодію між  $\text{N}=\text{Q}=\text{N}$  групами ПАН і  $-\text{C}(\text{O})\text{OH}$  групами ЦК, що особливо проявляється за збільшення концентрації Ан у розчині, яке призводить до утворення товстішої плівки ПАН [11, 19–23, 26]. Широкий характер піка при 1 150  $\text{cm}^{-1}$  пов'язаний з високим ступенем делокалізації електрона, який досягається через вищий ступінь окиснення ПАН [27].

Таблиця 2

Характеристичні смуги ПАн та ПЕ та їхні хвильові числа	
Характеристичні смуги	Хвильове число, $\text{см}^{-1}$
<b>ПАн [11, 19–23]</b>	
$\nu_{\text{N-H}}$	3 500
$\nu_{\text{C-H}}$	3 065–2 830
$\nu_Q$	1 577
$\nu_B$	1 492
$\nu_{\text{C-N}}$ вторинного ароматичного аміну	1 307
$\delta_{\text{C-H}}$	1 150
$\gamma_{\text{C-H}}$ 1,4-дизаміщеного кільця	815
<b>ПЕ [24]</b>	
$\nu_{\text{ас}}\text{CH}_2-$	2 915
$\nu_{\text{с}}\text{CH}_2-$	2 848
$\delta\text{CH}_2-$ (кристалічна і аморфна фази)	1 472 і 1 463
$\delta_{\text{с}}\text{CH}_3-$	1 371
$\delta\text{CH}_2-$	1 361
$\delta\text{CH}_2-$ (аморфна фаза)	1 307
$\delta\text{CH}_2-$ (маятникові)	730–718

Примітка:  $\nu$  – валентні коливання;  $\delta$  – площинні деформаційні коливання;  $\gamma$  – позаплощинні деформаційні коливання; ас – асиметричні; с – симетричні; B – бензеноїдний цикл; Q – хіноїдний цикл.

Співвідношення інтенсивностей ( $R$ ) двох основних характеристичних смуг при  $\sim 1\,577$  і  $\sim 1\,492\text{ см}^{-1}$ , які відповідають валентним коливанням хіноїдного ( $Q$ ) і бензеноїдного ( $B$ ) циклів, відповідно, свідчить про ступінь окиснення ПАн, який розрахований за формулою (2) [28]:

$$R = \frac{I_{1585 \div 1577}}{I_{1507 \div 1492}}. \quad (2)$$

Значення результатів розрахунків занесено до табл. 3.

Таблиця 3

Інтенсивність абсорбції ( $I$ ) та співвідношення інтенсивностей ( $R$ ) смуг коливання хіноїдних та бензеноїдних циклів у плівці ПАн

Концентрація Ан, М	ПЕ/ПАн		
	$I_{1\,585 \div 1\,577}$	$I_{1\,507 \div 1\,492}$	$R \pm 0,02$
0,01	0,09	0,11	0,82
0,05	0,36	0,38	0,95
0,1	0,57	0,56	1,02
0,2	0,68	0,66	1,03

Як бачимо зі значень  $R$ , вміст хіноїдних діїмінних стосовно бензеноїдних циклів у структурі плівок ПАн зростає зі збільшенням концентрації Ан в реакційному розчині (див. табл. 1) і відображає вміст хіноїдних діїмінних і бензеноїдних циклів у структурі утвореного ПАн [28]. Близьке до 1,0 значення  $R$  засвідчує про майже однаковий внесок  $Q$  і  $B$  структур в макромолекули отриманого ПАн (див. табл. 3), чого не простежується в інших працях [11, 19–23]. Ці результати можуть

засвідчувати також про взаємодію між утвореними квазікристалітними доменами ПАН з аморфними макромолекулярними ланцюгами. Підтвердженням цьому може також бути розщеплення смуги ПАН при  $1\,150\text{ см}^{-1}$ , яке простежується в спектрі зразка, синтезованого за концентрації Ан, яка дорівнює  $0,2\text{ М}$  (див. рис. 3, крива 5).

Підкладка з ПЕ після завершення полімеризації Ан має зелений колір, який стає темнішим за вищих концентрацій Ан, що свідчить про утворення на її поверхні плівки ПАН (див. рис. 4).

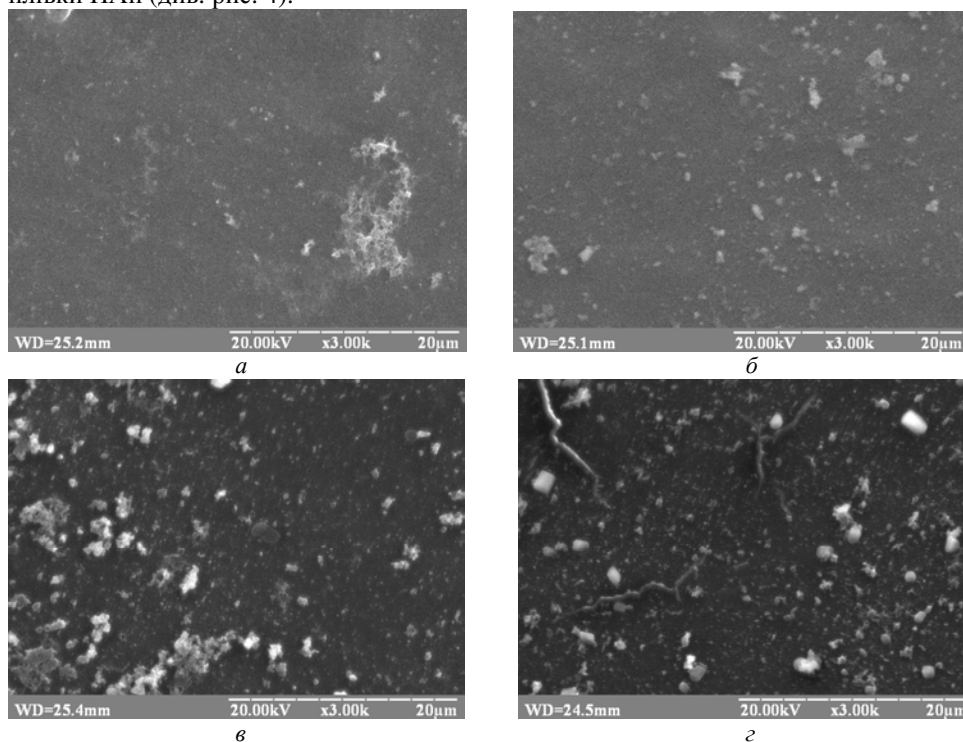


Рис. 4. СЕМ зображення плівок ПЕ/ПАН, синтезованих за концентрацій Ан:  
 $a - 0,01$ ;  $б - 0,05$ ;  $в - 0,1$ ;  $г - 0,2$ .  $\times 3\,000$

Як бачимо з СЕМ зображень одержаних зразків (див. рис. 4), простежується також і морфологічна еволюція плівок ПЕ/ПАН зі збільшенням концентрації Ан у реакційному середовищі. За концентрацій Ан, які дорівнюють  $0,01$  і  $0,05\text{ М}$ , утворені плівки ПАН є гладкішими, ніж утворені за концентрацій Ан, які дорівнюють  $0,1$  і  $0,2\text{ М}$ .

За малих концентрацій Ан на поверхні плівок простежуються поодинокі агрегати ПАН сіткоподібної структури з досить великим розміром (діаметр становить  $\sim 5\text{ мкм}$ ) (див. рис. 5, а). За концентрації Ан, яка дорівнює  $0,05\text{ М}$ , на поверхні плівок теж простежуються малорозмірні агрегати ПАН (з діаметром до  $300\text{ нм}$ ). За вищих концентрацій Ан у реакційному розчині утворені агрегати ПАН (світлі утворення) є щільними, їхня густина на одиницю площі зростає (див. рис. 5, б, г). Ці агрегати ПАН можуть бути як захоплені з розчину в процесі росту плівки (див. рис. 5), так і можуть зростати разом із плівкою ПАН за її полімеризаційного осадження на поверхні підкладки-матриці.

Топологія плівки ПАН, отриманої в 0,05 М розчині Ан, як бачимо з СЕМ зображень, є найбільш оптимальною – містить малу кількість агрегатів практично однакових розмірів, і, відповідно, така плівка ПАН має добрі оптичні властивості (див. рис. 1 і 3). Отримані СЕМ зображення є подібними до описаних в літературі [29].

Порівняння СЕМ зображень поверхонь плівок ПАН, осаджених за концентрацій Ан, які дорівнюють 0,01 і 0,1 М, ілюструють зростання товщини плівки ПАН за вищої концентрації Ан у реакційній суміші. Форма агрегатів макромолекул є глобулярною з практично однаковим діаметром ~200–300 нм. Великорозмірні агрегати (~0,5–1,0 мкм), як бачимо з рис. 5, б, теж утворені злиттям нанорозмірних агрегатів ПАН сферичної форми.

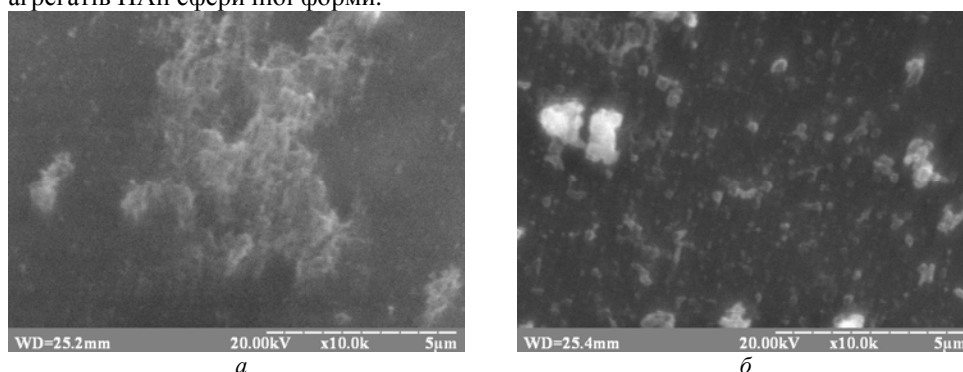


Рис. 5. СЕМ зображення плівок ПЕ/ПАН з агрегатами макромолекул ПАН, синтезованих за концентрацій Ан: а – 0,01; б – 0,1.  $\times 10\ 000$

Збільшення концентрації Ан вище 0,05 М призводить до захоплення із розчину великорозмірних агрегатів та утворення неоднорідної плівки ПАН (див. рис. 4, з).

За значеннями інтенсивностей оптичного поглинання при  $\lambda = \sim 400$  нм ( $D_{400}$ ) плівок ПАН, синтезованих за різних концентрацій аніліну на ПЕ підкладці (див. рис. 1), ми оцінили товщину  $d_f$  (нм) плівок ПАН за рівнянням (3) [30]:

$$D_{400} = (5,4 \pm 0,2) \times 10^{-3} \cdot d_f. \quad (3)$$

Результати розрахунків товщини плівок ПАН, синтезованих за різних концентрацій аніліну, занесено до табл. 4.

Таблиця 4

Значення оптичної густини та товщини плівок ПАН на ПЕ підкладці		
Концентрація Ан, М	ПАН	
	$D \pm 0,005$ , відн. од.	$d_f \pm 0,5$ , нм
0,01	0,100	18,7
0,05	0,415	76,9
0,10	0,508	94,2
0,20	0,742	137,7

Збільшення концентрації аніліну в полімеризаційному розчині сприяє пропорційному зростанню товщини утворюваної плівки ПАН на підкладці з ПЕ (див. табл. 4).



Отже, хімічним окисненням різних концентрацій аніліну амоній пероксодисульфатом в 0,5 М розчинах цитратної кислоти за наявності плівок ПЕ на них осаджено плівки ПАН. За допомогою УФ-В, РФА та ІЧ-ФП спектральних аналізів досліджено структуру плівок ПАН на ПЕ субстраті. З'ясовано, що у процесі синтезу за наявності цитратної кислоти утворюється ПАН у допованому стані. Виявлено, що оптимальною концентрацією аніліну для отримання стабільних й однорідних плівок ПАН є 0,05 М його концентрація у вихідному реакційному розчині. Показано, що відсутність міжфазової взаємодії між ПАН і ПЕ не сприяє утворенню квазікристалічних доменів ПАН. Розрахований за даними рентгенофазового аналізу розмір квазікристалітів ПЕ становить ~12,2–13,5 нм. Топологія плівок ПАН є більш однорідною за менших концентрацій аніліну в реакційних розчинах. Утворені плівки ПАН мають нанорозмірну товщину.

Подані у цій статті результати досліджень отримано за фінансової підтримки Міністерства освіти і науки України (держбюджетна тема 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.
2. Han J., Fang P., Dai J., Guo R. One-Pot Surfactantless Route to Polyaniline Hollow Nanospheres with Incontinuous Multicavities and Application for the Removal of Lead Ions from Water // *Langmuir*. 2012. Vol. 28. P. 6468–6475.
3. 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.
4. Jin Z., Su Y., Duan Y. Development of a polyaniline-based optical ammonia sensor // *Sens. Actuat. B*. 2001. Vol. 72. P. 75–79.
5. Tiscenko G. A., Dybal J., Stejskal J. et al. Electrical resistance and diffusion permeability of microporous polyethylene membranes modified with polypyrrole and polyaniline in solutions of electrolytes // *J. Membr. Sci.* 2002. Vol. 196. Is. 2. P. 279–287.
6. Elyashevich G. K., Kuryndin I. S., Smirnov M. A., Bobrova N. V. The effect of a porous polyethylene matrix on the structure and mechanical and deformational properties of electroactive composites // *Mechanics Composite Mater.* 2006. Vol. 42. Is. 6. P. 577–586.
7. Cardoso M., Lima M., Lenz D. Polyaniline synthesized with functionalized sulfonic acids for blends manufacture // *Mater. Res.* 2007. Vol. 10. Is. 4. P. 425–429.
8. Andersson P., Berggren M., Kugler T. Switchable optical polarizer based on electrochromism in stretch-aligned polyaniline // *Appl. Phys. Lett.* 2003. Vol. 83. Is. 7. P. 1307–1309.
9. Стеців Ю., Галушак І., Яцишин М., Серкіз Р. Властивості плівок поліаніліну, осаджених *in situ* на ацетат целюлозний субстрат // *Вісн. Львів. ун-ту. Серія хім.* 2016. Вип. 57. Ч. 2. С. 418–431.

10. Trchová M., Morávková Z., Šeděnková I., Stejskal J. Spectroscopy of thin polyaniline films deposited during chemical oxidation of aniline // Chem. Pap. 2012. Vol. 66. Is. 5. P. 415–445.
11. 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.
12. Baia S., Tian Y., Cui M. et al. Polyaniline@SnO<sub>2</sub> heterojunction loading on flexible PET thin film for detection of NH<sub>3</sub> at room temperature // Sensor. Actuat. B-Chem. 2016. Vol. 226. P. 540–547.
13. Jin Z., Su Y., Duan Y. An improved optical pH sensor based on polyaniline // Sensor. Actuat. B-Chem. 2000. Vol. 71. Iss. 1–2. P. 118–122.
14. Jiang H., Geng Y., Li J. et al. Organic acid doped polyaniline derivatives // Synth. Met. 1997. Vol. 84. Is. 1. P. 125–126.
15. Ye J. R., Zhai S., Gu Z. J. et al. Electro-synthesis and characterization of polyaniline nanofibers // Mater. Lett. 2014. Vol. 132. P. 377–379.
16. Ren G., Qiu H., Wu Q. et al. Thermal stability of composites containing HCl-doped polyaniline and Fe nanoparticles // Mater. Chem. Phys. 2010. Vol. 120. Is. 1. P. 127–133.
17. Qi J., Xu X., Liu X., Lau K. Fabrication of textile based conductometric polyaniline gas sensor // Sensor. Actuat. B-Chem. 2014. Vol. 202. P. 732–740.
18. Yatsyshyn M. M., Stetsiv Yu. A., Makogon V. M. et al. Adsorption of aniline and self-organization of polyaniline layers on the surface of substrates of different nature // Proceedings of XV Ukrainian-Polish Symposium on Theoretical and Experimental Studies of Interfacial Phenomena and their Technological Applications, simultaneously with 2<sup>nd</sup> NANOBIOMAT Conference Nanostructured Biocompatible/Bioactive Materials. Lviv, Ukraine, 12–15 September 2016. P. 194.
19. Wang J., Zhang K., Zhao L., Wang J. Sono-assisted synthesis of nanostructured polyaniline for adsorption of aqueous Cr(VI): Effect of protonic acids // Chem. Engineer. J. 2014. Vol. 239. P. 123–131.
20. Wu W., Pan D., Li Y. et al. Facile fabrication of polyaniline nanotubes using the self-assembly behavior based on the hydrogen bonding: a mechanistic study and application in high-performance electrochemical supercapacitor electrode // Electrochim. Acta. 2015. Vol. 152. P. 126–134.
21. Zhang X., Wu X., Yu L. et al. Highly sensitive and selective polyaniline thin-film sensors for detecting SF<sub>6</sub> decomposition products at room temperature // Synth. Met. 2015. Vol. 200. P. 74–79.
22. Stempień Z., Rybicki T., Rybicki E. et al. In-situ deposition of polyaniline and polypyrrole electroconductive layers on textile surfaces by the reactive ink-jet printing technique // Synth. Met. 2015. Vol. 202. P. 49–62.
23. Noskov Yu., Mikhaylov S., Coddeville P. et al. Acid-dopant effects in the formation and properties of polycarbonate-polyaniline composites // Synth. Met. 2016. Vol. 217. P. 266–275.
24. Gulmine J. V., Janissek P. R., Heise H. M., Akcelrud L. Polyethylene characterization by FTIR // Polym. Test. 2002. Vol. 21. Is. 5. P. 557–563.
25. Trchová M., Sapurina I., Prokeš J., Stejskal J. FTIR spectroscopy of ordered polyaniline films // Synth. Met. 2003. Vol. 135–136. P. 305–306.
26. Lee H.-T., Wang C.-C. Effects of interactions among polyaniline, camphorsulfonic acid and silica on the structure and properties of their conductive hybrids // Polym. Eng. Sci. 2008. Vol. 48. Is. 3. P. 439–447.

27. *Salahuddin N., Ayad M. M., Ali M.* Synthesis and Characterization of Polyaniline–Organoclay Nanocomposites // *J. Appl. Polymer Sci.* 2008. Vol. 107. P. 1981–1989.
28. *Abdiryim T., Xiao-Gang Z., Jamal R.* Comparative studies of solid-state synthesized polyaniline doped with inorganic acids // *Mater. Chem. Phys.* 2005. Vol. 90. P. 367–372.
29. *Qi J., Xu X., Liu X., Lau K.* Fabrication of textile based conductometric polyaniline gas sensor // *Sensor. Actuat. B-Chem.* 2014. Vol. 202. P. 732–740.
30. *Stejskal J., Sapurina I., Prokeš J., Zemek J.* In-situ polymerized polyaniline films // *Synth. Met.* 1999. Vol. 105. Is. 3. P. 195–202.

# **PROPERTIES OF POLYANILINE FILMS DEPOSITED *IN SITU* ON POLYETHYLENE SUBSTRATE FROM SOLUTIONS OF ANILINE OF DIFFERENT CONCENTRATION**

**Yu. Stetsiv, M. Yatsyshyn, P. Demchenko, R. Serkiz**

*Ivan Franko National University of Lviv,  
Kyryla & Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine  
e-mail: yulya\_hnisdyuch@ukr.net*

The single-layer nanoscale films of polyaniline (PAn) were deposited by chemical oxidation of different concentrations of aniline (0.01, 0.05, 0.1 i 0.2 M) in 0.5 M citric acid solution in the presence of polyethylene (PE) films. The structure of PAn films on PE substrate obtained in the synthesis have been studied by means of UV-vis, FTIR spectroscopy and X-ray microanalysis. It is shown that intensity of characteristic bands in the UV-visible spectra of PAn depends on the concentrations of aniline in the initial polymerization mixture. The analysis of UV-vis and FTIR spectra has confirmed the formation of polyaniline films with high degree of oxidation on the polyethylene substrates. It was established, that 0.05 M aniline concentration in the initial reaction solution is optimal concentration to obtain stable and homogeneous PAn films. It was established that the macromolecules of polyaniline were formed by the compound of molecules of aniline in 1,4 position. It is shown that the nature of substrate no affects on the structure of polyaniline. It was found that the absence of interphase interactions between the PAn and PE no affects to the formation of quasi-crystalline domains of PE. The calculated according to data X-ray analysis the size of quasi-crystalline domains of polyethylene is ~12.2–13.5 nm. It is determined that formed films contain delocalized microparticles of PAn on the background of its thin films which are adhered to the surface of PE substrate. Formed PAn films have nanoscale thickness.

*Key words:* aniline, polyaniline, polyethylene, modification, structure.

Стаття надійшла до редколегії 31.10.2016  
Прийнята до друку 04.01.2017