

УДК 544.72.023.2:678.742.2+678.746.52:547.551.1

Юлія СТЕЦІВ¹, Христина ДЕМКО¹, Михайло ЯЦИШИН¹, Наталія ПАНДЯК²

КІНЕТИКА ФОРМУВАННЯ ТА ДЕДОПУВАННЯ ПЛІВОК ПОЛІАНІЛІНУ НА ПОЛІМЕРНИХ ПІДКЛАДКАХ-МАТРИЦЯХ

¹Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна,
e-mail: m_yatsyshyn@franko.lviv.ua

²Національний лісотехнічний університет України,
вул. Генерала Чупринки, 105, 79057, м. Львів, Україна

За допомогою ультрафіолетової спектроскопії досліджено кінетику осадження поліаніліну на поліетиленові та поліетилентерефталатні підкладки-матриці *in situ* в процесі окиснення аніліну амоній пероксодисульфатом у водних розчинах цитратної кислоти. За результатами дослідження встановлено, що кінетичні криві формування плівок поліаніліну на гідрофобній (поліетилен) та гідрофільній (поліетилентерефталат) полімерних підкладках-матрицях мають S-подібний характер. Реакція окиснення аніліну є автокаталітичною. Показано, що природа поверхні підкладки-матриці впливає на кінетику формування і товщину плівок поліаніліну, а також структуру макромолекул поліаніліну. Дослідженням кінетики дедопування поліаніліну в його плівках на поверхні підкладок матриць встановлено, що цей процес протікає надзвичайно швидко, вказуючи на наноструктурованість поліаніліну в його плівках на підкладках. Завдяки взаємодії підкладка – анілін – цитратна кислота – поліанілін формуються агрегати макромолекул, головню, нанofібрильної морфології з вертикальним щіткоподібним впорядкуванням. Для дослідження отриманих зразків використали ультра фіолетову-видиму спектроскопію та скануючу електронну мікроскопію з рентгенівським мікроаналізом.

Ключові слова: поліанілін, поліетилен, поліетилентерефталат, плівки, структура, кінетика формування, кінетика дедопування, морфологія.

1. Вступ

Поліанілін (ПАН) є одним з важливих і перспективних представників електропровідних полімерів (ЕПП) завдяки його унікальним властивостям, таким як окисно-відновні перетворення, висока питома електропровідність, екологічна стабільність, а також низька вартість вихідних речовин і простота синтезу [1]. Однак, ПАН володіє поганими механічними характеристиками, що практично унеможливило створення тонких еластичних плівок. Для усунення цього недоліку плівки ПАН формують на різнорозмірних підкладках-матрицях неелектропровідних полімерів різної природи [2, 3]. Досить часто як підкладки-матриці для нанесення плівок ПАН *in situ* використовують великорозмірні підкладки з поліетилентерефталату (ПЕТФ), поліетилену (ПЕ) і рідше ацетату целюлози (АЦл) [3]. Осадження ПАН проводять у процесі окиснення аніліну (Ан) *in situ* різними окисниками у водних

розчинах кислот за наявності підкладки-матриці. ПАН наносять на полімерні підкладки як без попередньої підготовки їхньої поверхні, так із підготовкою. Підготовку поверхні полімерних підкладок проводять як для очищення від забруднень, так і для кращої адгезії плівок ПАН до полімерних підкладок [4–8]. Така підготовка, особливо фізична чи хімічна, включає іноді досить багато різноманітних стадій [3]. Під час синтезу ПАН відбувається одночасно його осадження на підкладках-матрицях і в розчині. Для зміщення процесу осадження з об'єму розчину на поверхню підкладок досить важливим є розуміння механізму формування плівок ПАН на різних підкладках [1]. Для цього важливе значення мають кінетичні дослідження формування плівок ПАН на підкладках різної природи. Однак, по цій проблемі немає системних досліджень. Знання кінетики осадження плівок ПАН на різних поверхнях відкриває можливість регулювання товщини і морфології утворюваних шарів ПАН. Ці знання є фундаментальними і дуже важливими з огляду формування структурованих плівок ПАН, які б створювали можливості для швидких окисно-відновних перетворень ПАН, що є важливим при конструюванні різного роду сенсорів. Автори [9] показали, що варіювати товщину плівки ПАН можна шляхом зміни концентрації аніліну і часу витримання підкладки-матриці в реакційному розчині. Для дослідження процесу росту плівки ПАН автори [10–12] проаналізували кінетику адсорбції для плівок ПАН з використанням ультрафіолетової видимої (УФ-В) спектроскопії. УФ-В спектрофотометричний метод використано для дослідження кінетики утворення ПАН в ході дисперсійної полімеризації [13, 14] та кінетичних досліджень окиснення лейкоемеральдинової основи до емеральдинової основи [15]. Фотометричний метод ясно досліджено кінетику утворення дисперсій ПАН в праці [1]. За допомогою УФ-В спектрального аналізу досліджено кінетику формування плівок ПАН на склі за допомогою визначення їхньої товщини [11, 16]. У цих роботах не запропоновано ніяких кінетичних рівнянь для опису кінетичних закономірностей перебігу формування плівок ПАН на поверхнях підкладок.

З метою встановлення загальних кінетичних закономірностей формування плівок ПАН на підкладках-матрицях нами вибрано два полімери, а саме гідрофобний – ПЕ і гідрофільний ПЕТФ. Таким чином, у цій роботі ми досліджували кінетику формування плівки ПАН на полімерних підкладках *in situ* шляхом хімічного окиснення аніліну за допомогою УФ-В спектроскопії та скануючої електронної мікроскопії (СЕМ).

2. Експеримент

Анілін (Aldrich, 99,5 %) перед використанням для хімічних синтезів ПАН переганяли при пониженому тиску 4 Торр і зберігали в атмосфері аргону при ~ 2 °С. Амоній пероксодисульфат (АПС) та цитратну кислоту (ЦК) – х.ч., використовували без перекристалізації. Всі розчини готували на дистильованій воді. Поліетиленовим субстратом була плівка поліетилену низкої густини марки PE-LD розміром 4×5 см з товщиною 30 мкм і густиною $0,920 \pm 0,005$ г/см³. Поліетилентерефталатним субстратом слугувала плівка розміром 4×5 см, товщиною $\sim 0,1$ мм, і густиною $0,950 \pm 0,005$ г/см³. Полімерні субстрати заздалегідь витримували у 0,05 М водному розчині Ан у 0,5 М ЦК. Для цього наважку Ан (0,465 г) розчиняли у 80 мл водного 0,5 М розчину ЦК, занурювали в цей розчин полімерні підкладки, витримували 1 год і виймали. Осадження плівок ПАН проводили наступним чином: до розчину Ан одноразово додавали розчин окисника АПС (1,875 г у 20 мл 0,5 М ЦК), перемішували, занурювали підкладки і витримували впродовж від 30 хв до 24 год за

температури 20 ± 1 °С. Після синтезу зразки двічі промивали зануренням у дистильовану воду (2×100 мл) впродовж 30 с кожний раз, сушили на повітрі та досліджували. Отримані зразки ПЕ/ПАН та ПЕТФ/ПАН були прозорими і мали насичене зелене забарвлення. Дедопування отриманих зразків здійснювали в 0,1, 0,01 і 0,001 М водних розчинах NaOH впродовж певного часу, після промивали дистильованою водою і сушили на повітрі. УФ–В спектри зразків ПЕТФ/ПАН і ПЕ/ПАН у межах 200–1 000 нм записували за допомогою спектрофотометра марки Ulab S 108UV стосовно плівок ПЕ. Морфологію та склад плівок ПАН досліджували за допомогою растрового електронного мікроскопа-мікроаналізатора марки РЕММА-102-02.

3. Результати та обговорення

3.1. УФ-В спектроскопія

На рис. 1 зображено УФ-В спектри плівок ПАН на підкладках з ПЕ та ПЕТФ, форма яких відповідає наведеним в літературі [17, 18]. Для електронного спектра ПАН властиві три характеристичні піки при ~ 330 , ~ 420 і ~ 840 нм в спектрі ПАН. Пік при 330 нм обумовлений π - π^* переходом між хіноїдним і бензеніодним циклами ПАН. Інші два піки при 420 і 840 нм зумовлені збудженням валентних електронів до поляронної зони полярон- π^* у процесі формування ПАН у формі провідної емеральдинової солі [6]. Зміну інтенсивностей характеристичних піків, яка є пропорційною товщині шару ПАН [19, 20], нами було використано для дослідження кінетики осадження ПАН (полімеризації Ан). Для цього УФ-В спектри (рис. 1, а, в) записували в різний час полімеризації (τ , хв).

Візуальні спостереження та аналіз спектрів поглинання засвідчують про відсутність зміни забарвлення як реакційного розчину, так і полімерних підкладок-матриць впродовж ~ 20 хв після змішування реагентів, що є ознакою наявності індукційного періоду. Три характеристичні піки на спектрах поглинання при ~ 320 , 420 і ~ 820 нм, які є властивими для ПАН [17, 18], стають інтенсивнішими в часі перебігу реакції окиснення Ан. У спектрах поглинання простежуються деякі зміни (рис. 1 а, б), зокрема, інтенсивність піка при ~ 400 нм зростає зі збільшенням часу осадження ПАН, а також простежується червоний зсув піка від ~ 750 до ~ 800 нм (поляронний перехід у хіноїдному циклі), який вказує на збільшення довжини сполучення основного полімерного ланцюга [21]. Спостережувані зміни УФ-В спектрів відповідають зміні забарвлення розчину від безбарвного до темно-зеленого. По завершенню індукційного періоду оптичні густини зразків зростають впродовж 60 хв і набувають практично усталеного значення (рис. 1, б, в), а кінетичні криві мають S-подібний характер, що засвідчує про автокаталітичний процес окиснення Ан і відповідають описаним у літературі [22]. Автокатализатором слугує пернігранілінова форма ПАН, яка є проміжним продуктом і утворюється на початку окиснення Ан вже впродовж індукційного періоду [23].

Візуальні спостереження та аналіз спектрів поглинання засвідчують про відсутність зміни забарвлення як реакційного розчину, так і полімерних підкладок-матриць впродовж ~ 20 хв після змішування реагентів, що є ознакою наявності індукційного періоду. Три характеристичні піки на спектрах поглинання при ~ 320 , 420 і ~ 820 нм, які є властивими для ПАН [17, 18], стають інтенсивнішими в часі перебігу реакції окиснення Ан. У спектрах поглинання простежуються деякі зміни (рис. 1 а, б), зокрема, інтенсивність піка при ~ 400 нм зростає зі збільшенням часу

осадження ПАН, а також простежується червоний зсув піка від ~ 750 до ~ 800 нм (поляронний перехід у хіноїдному циклі), який вказує на збільшення довжини сполучення основного полімерного ланцюга [21]. Спостережувані зміни УФ-В спектрів відповідають зміні забарвлення розчину від безбарвного до темно-зеленого. По завершенню індукційного періоду оптичні густини зразків зростають впродовж 60 хв і набувають практично усталеного значення (рис. 1, б, з), а кінетичні криві мають S-подібний характер, що засвідчує про автокаталітичний процес окиснення Ан і відповідають описанам у літературі [22]. Автокатализатором слугує пернігранілінова форма ПАН, яка є проміжним продуктом і утворюється на початку окиснення Ан вже впродовж індукційного періоду [23].

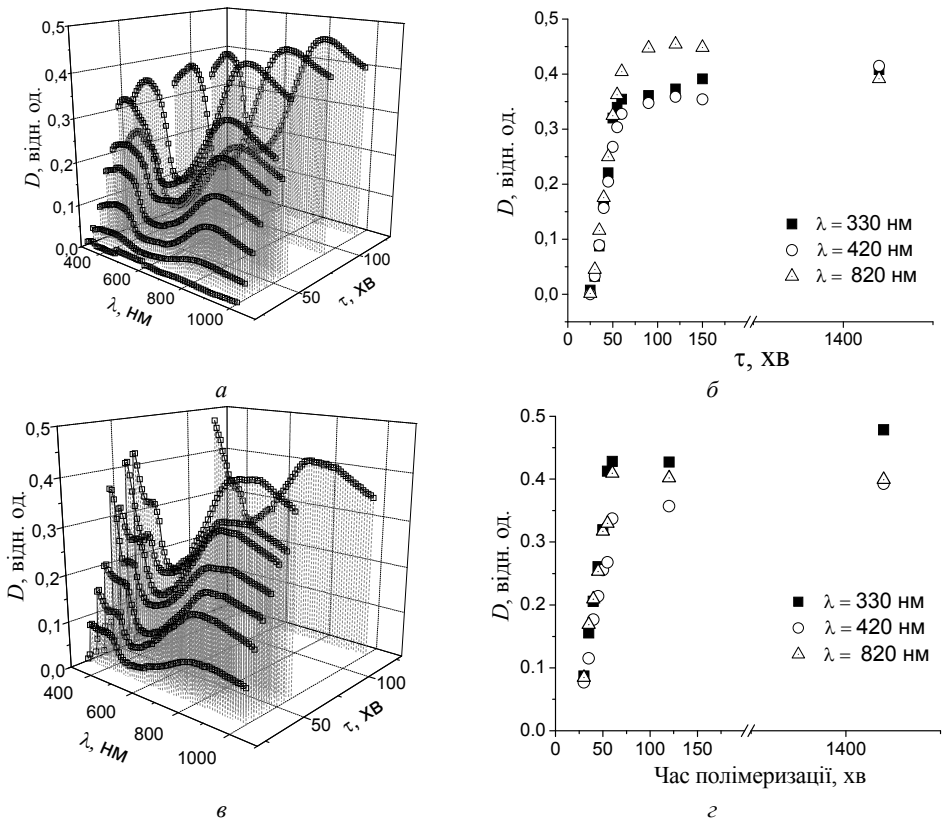


Рис. 1. УФ-В спектри зразків ПЕ/ПАН – а, ПЕТФ/ПАН – в і залежність довжин хвиль основних характеристичних піків зразків від часу полімеризації – б, з.

Вимірювання оптичного поглинання плівок ПЕ/ПАН та ПЕТФ/ПАН при довжині хвилі ~ 400 нм (D_{400}) (рис. 1) нами обрано для кореляції з товщиною плівки d_f (нм), яку розраховували за рівнянням, запропонованим в [19]:

$$D_{400} = (5,4 \pm 0,2) \times 10^{-3} \cdot d_f \quad (1)$$

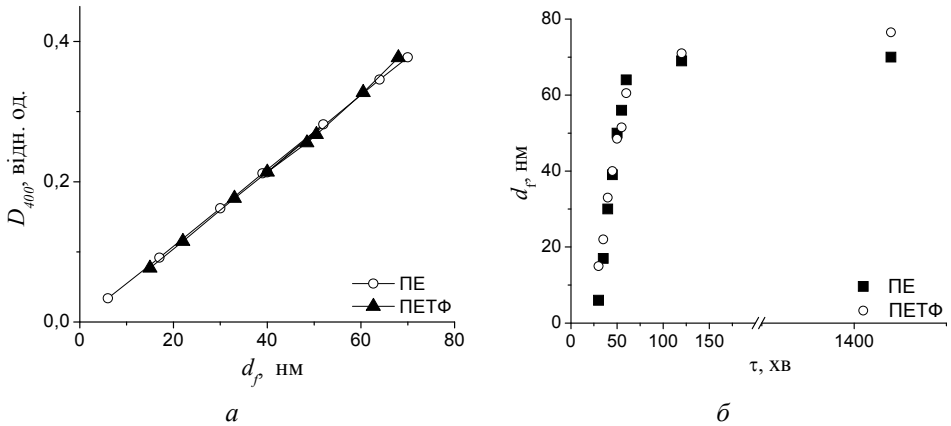


Рис. 2. Залежності: *a* – оптичної густини плівок ПАН від їхньої товщини та *б* – товщини цих плівок від часу формування на ПЕ та ПЕТФ підкладках.

Розраховані за рівнянням 1 товщини плівок ПАН у процесі формування зростають від значення ~ 7 нм на ПЕ підкладці і ~ 17 нм на ПЕТФ підкладці, і досягають максимального значення, яке становить ~ 70 нм за 120 хв перебігу реакції окиснення Ан (рис. 2, *a*, *б*). Неспівпадіння товщини плівок ПАН на початкових стадіях їхнього формування на поверхні підкладок як з ПЕ, так і ПЕТФ, засвідчує про вплив поверхонь підкладок-матриць на формування плівок ПАН. З часом це нівелюється, що зумовлено екрануванням поверхні ПЕТФ підкладки осажденою плівкою ПАН. Аналіз спектрів поглинання плівок ПАН, сформованих на ПЕ та ПЕТФ підкладках, показує, що спектри за формою та інтенсивностями характеристичних піків є різними (рис. 3), що засвідчує про вплив природи поверхні на структуру ПАН, зумовлену взаємодією між поверхнею підкладки та ПАН, а також внутрі молекулярними взаємодіями між макромолекулами ПАН.

Відмінність форми та інтенсивностей піка при 328 і 360 нм на ПЕ і ПЕТФ підкладках, відповідно, може означати про ослаблення внутрі ланцюгової взаємодії в макромолекулах ПАН на ПЕ підкладці стосовно подібної взаємодії макромолекул на ПЕТФ підкладці, зумовленої деяким розупорядкуванням структур макромолекул ПАН у першому випадку і кращим упорядкуванням структур макромолекул ПАН у другому випадку (рис. 3, *a* і *б*) [24, 25]. Натомість інтенсивності піків (плеча) при 420 нм є однаковими, що є ознакою однакового ступеня допування (*s*) ПАН в його плівках, що підтверджується розрахунками за співвідношенням інтенсивностей оптичних густин (*D*) максимумів смуг поглинання при ~ 820 і ~ 328 нм [26] за рівнянням:

$$s = D_{820}/D_{328} \quad (2)$$

Ступінь допування ПАН у його плівці на ПЕ підкладці за 60 хв формування становить $\sim 1,00 \pm 0,02$, а на ПЕТФ – $0,96 \pm 0,02$, що вказує на високодопований стан ПАН у плівках. При витримуванні плівок ПЕ/ПАН та ПЕТФ/ПАН впродовж 24 год змін форм спектрів поглинання і ступеня допування практично не відбувається.

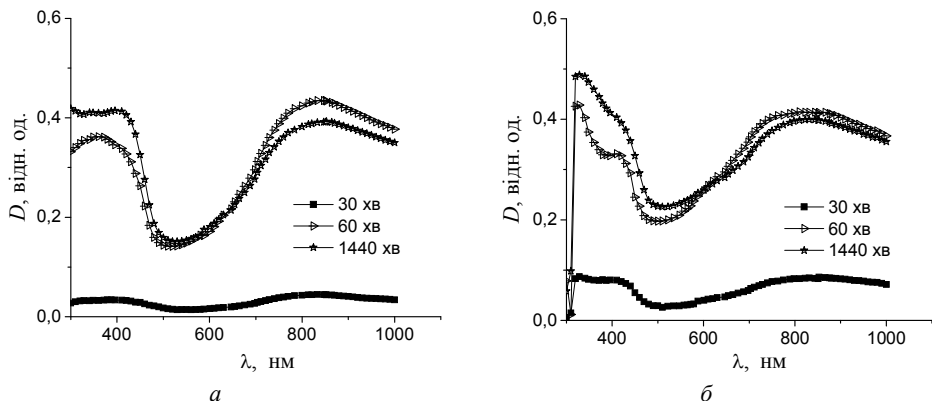


Рис. 3. УФ-В спектри зразків ПЕ/ПАН – *а* та ПЕТФ/ПАН – *б* залежно від часу їхнього формування на полімерних підкладках.

Синє зміщення смуги при 328 нм в спектрі ПЕТФ/ПАН стосовно аналогічної смуги при 360 нм в спектрі ПЕ/ПАН (рис. 3) є ознакою того, що довжина ланцюга ПАН чи зменшення довжини спряження на ПЕТФ/ПАН є нижчою стосовно ПАН у його плівці на ПЕ підкладці [27]. Синє зміщення бензеноїдної смуги в спектрі ПЕТФ/ПАН стосовно аналогічної смуги в спектрі ПЕ/ПАН (рис. 3) також є ознакою того, що між макромолекулами ПАН і поверхнею ПЕТФ існує сильна міжфазова взаємодія [28]. Збільшення часу реакції не призводить до синього зміщення характеристичної смуги при ~820 нм, що є ознакою нижчого ступеня окиснення полімеру [29].

З метою опосередкованого встановлення морфології плівок ПАН на ПЕ і ПЕТФ підкладках досліджено зміну оптичного відклику плівок ПАН при їхній обробці – дедопуванні різними концентраціями NaOH (рис. 4). Депротонування 0,1 і 0,01 М розчинами NaOH відбувається впродовж короткого часу і супроводжується трансформуванням піка при ~820 нм в пік при 600 нм, який є властивим для емеральдинової основи (ЕМО) – однієї з основних форм ПАН [18].

Однак, за 0,001 М концентрації NaOH простежується поступова зміна в часі – зміщення в короткохвильову ділянку спектра (синє зміщення) смуги при 820 нм з одночасною зміною характеру спектра, а саме: зменшенням інтенсивності смуги при ~420 нм (рис. 4, *в*, *г*) і появи смуги при ~620 нм.

По завершенні процесу дедопування забарвлення плівки ПАН змінюється від зеленого до синього, що є ознакою утворення ЕМО ПАН. Час дедопування ПАН за 0,001 М концентрації NaOH становить >5 хв, а для концентрацій 0,1 і 0,01 М практично одразу утворюється ЕМО. Невеликий час дедопування ПАН у його плівках на ПЕ і ПЕТФ підкладках може слугувати ознакою того, що отримані плівки ПАН в розчині ЦК на використаних підкладках-матрицях є надзвичайно пористими. Така їхня структура буде дуже корисною для створення оптичних сенсорних пристроїв на дуже малі концентрації натрій чи амоній гідроксидів, а також на пари органічних розчинників.

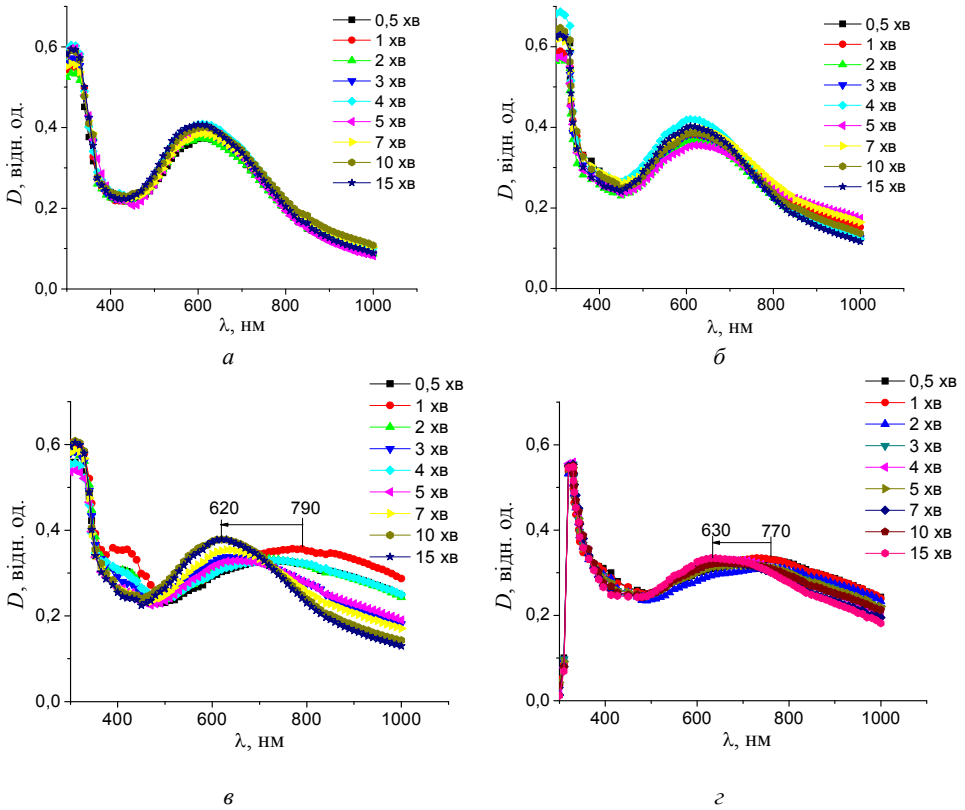


Рис. 4. Кінетика еволюції спектрів поглинання зразків ПЕ/ПАН – *a*, *б*, *в* та ПЕТФ/ПАН – *г* в процесі дедопування різними концентраціями NaOH, М: *a* – 0,1; *б* – 0,01; *в*, *г* – 0,001.

3.2 Морфологія

З огляду дослідження кінетики важливо було дослідити морфологію утворених на підкладках плівок ПАН. СЕМ зображення плівок ПАН на ПЕ і ПЕТФ підкладках (рис. 5) є подібними до описаних в роботах [13, 16, 22, 23, 30].

Як видно з рис. 5, плівки ПАН є практично гладкими із делокалізованими нано-агрегатами макромолекул сферичної форми. Зі збільшенням часу витримування зразків ПЕ і ПЕТФ у полімеризаційному розчині зростає кількість і розмір агрегатів макромолекул ПАН на поверхні підкладок-матриць.

Плівки ПАН на ПЕТФ підкладці на початкових стадіях осадження є гладкішими (рис. 5). Агрегати макромолекул ПАН на пізніших стадіях осадження є нанорозмірними частинками переважно округлої форми. СЕМ зображення підтверджують, що ПЕ і ПЕТФ підкладки покриваються плівками поліанліну. Зміна інтенсивності

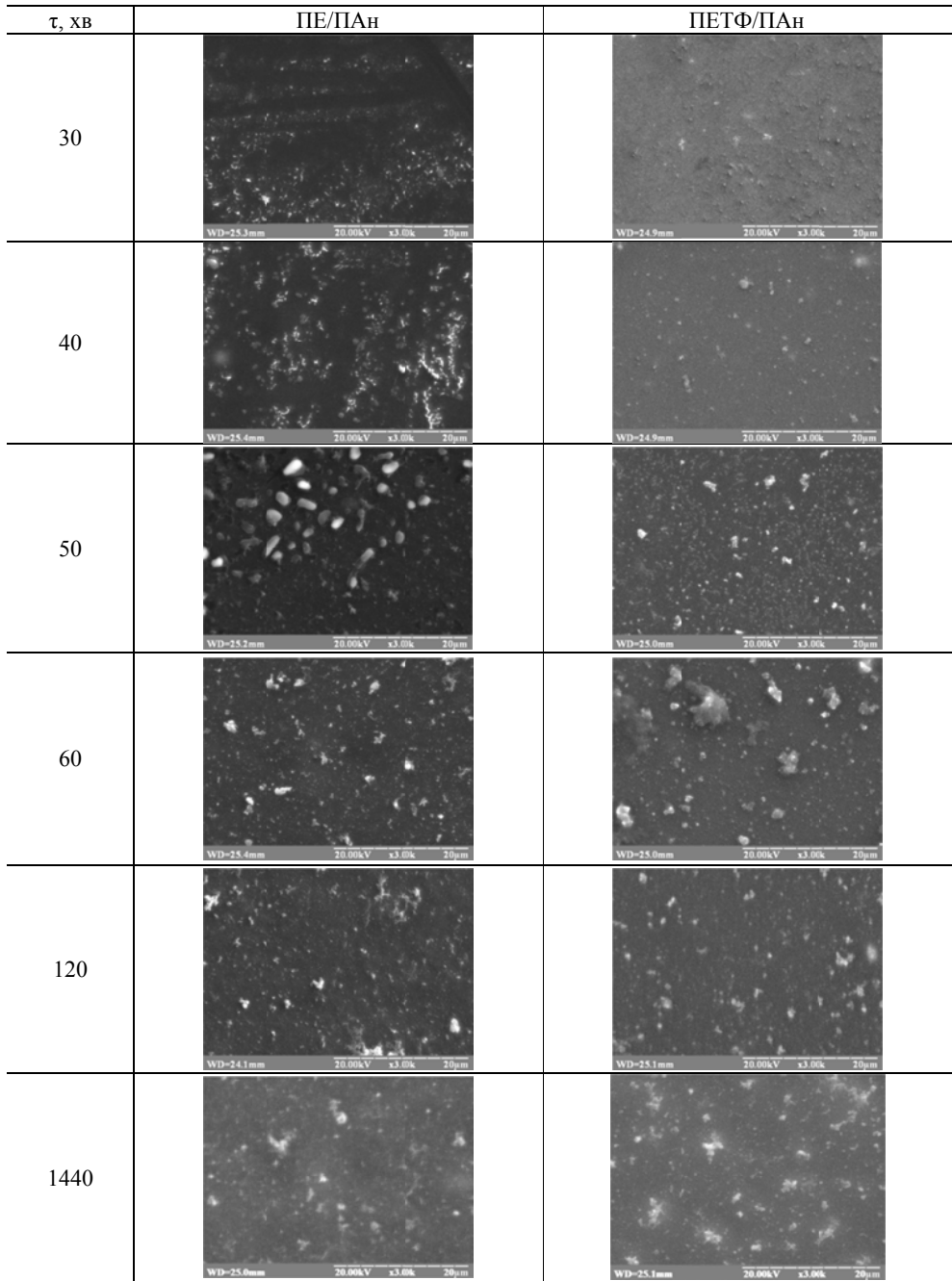


Рис. 5. СЕМ зображення плівок ПЕ/ПАН та ПЕТФ/ПАН залежно від часу осадження ПАН, $\times 3000$.

забарвлення СЕМ зображень зумовлена переходом від фіолетового до зеленого забарвлення зразків ПЕ/ПАН.

Із ЕД-спектрів (рис. 6) видно, що ПАН на субстратах з ПЕ та ПЕТФ містить декілька елементів, а саме: карбон (0,31 кеВ), нітроген (0,35 кеВ), кисень (0,52 кеВ) та сульфур (2,35 кеВ).

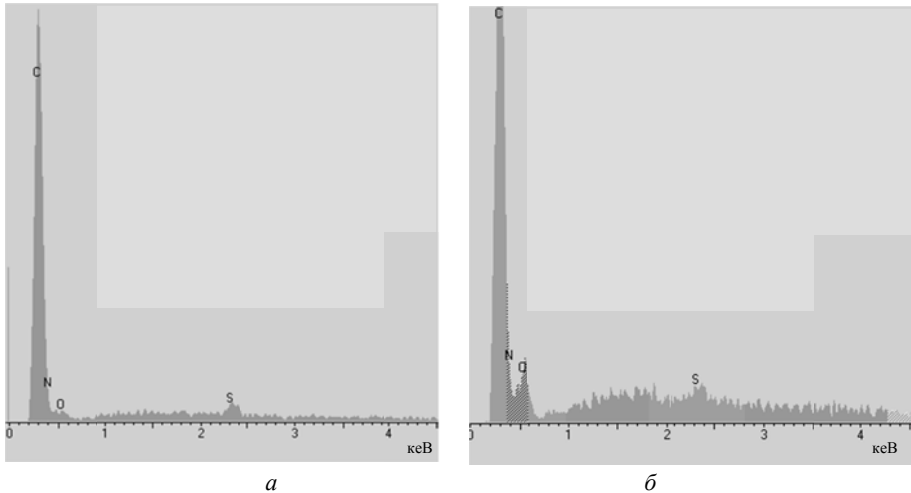


Рис. 6. ЕД-спектр плівок ПЕ/ПАН – *a* та ПЕТФ/ПАН– *б*.

Пік карбону, очевидно, є сумарним піком, який складають атоми карбону ПЕ (рис. 6, *a*) та ПЕТФ (рис. 6, *б*) підкладок, атоми карбону ПАН і ЦК – допанта. Наявність слабких піків сульфуру та кисню відповідають сульфатній кислоті – продукту відновлення АПС [31], який використано як окисник. Вища інтенсивність піка, який відповідає атомам кисню (рис. 6, *б*), зумовлена додатковим вкладом атомів кисню, які входять до складу підкладки з ПЕТФ.

4. Висновки

Аналіз кінетики формування плівки ПАН на неелектропровідних полімерних підкладках різної природи, а саме: гідрофобної – ПЕ і гідрофільної – ПЕТФ, дозволяє нам зробити висновок про те, що природа підкладки не впливає на кінетику формування плівок ПАН, але впливає на товщину плівок ПАН на цих підкладках, що особливо помітно для початкового періоду часу окиснення аніліну. Процес осадження ПАН на підкладках з ПЕ і ПЕТФ є автокаталітичним і протікає впродовж ~60 хв. Процес дедопування ПАН у його плівках супроводжується швидкою трансформацією емеральдинової солі у форму емеральдинової основи в результаті депротонування. Швидкий перебіг цього перетворення за низьких концентрацій натрій гідроксиду може бути ознакою високої структурованості плівок поліаніліну, зумовленої використанням як середовища, а відповідно, і допанта поліаніліну цитратної кислоти. Морфологія плівок є практично гладкою і утвореною зливанням наноагрегатів макромолекул поліаніліну.

ЛІТЕРАТУРА

1. *Malinauskas A.* Chemical deposition of conducting polymers // *Polymer*. – 2001. – Vol. 42, Is. 9. – P. 3957–3972.
2. *Гніздох Ю., Яцішин М., Пандяк Н.* Модифікація поверхонь полімерних матеріалів поліаніліном in situ // *Праці НТШ. Хім. науки*. – 2015. – Т. XLII. – С. 25–42.
3. *Reshetnyak O. V., Zaikov G. E.* (Eds.) *Computational and Experimental Analysis of Functional Materials*. Apple Academic Press, CRC Press (Taylor@ Francis Group), Toronto, New Jersey, 2016. 350 p.
4. *Jin Z., Su Y., Duan Y.* Development of a polyaniline-based optical ammonia sensor // *Sens. Actuators. B-Chem.* – 2001. – Vol. 72, Is. 1. – P. 75–79.
5. *Tishchenko G.A., Dybal J., Stejska J. et al.* Electrical resistance and diffusion permeability of microporous polyethylene membranes modified with polypyrrole and polyaniline in solutions of electrolytes // *J. Membrane Sci.* – 2002. – Vol. 196, Is. 2. – P. 279–287.
6. *Goswami S., Mitra M.K., Chattopadhyay K.K.* Enhanced field emission from polyaniline nano-porous thin films on PET substrate // *Synth. Met.* – 2009. – Vol. 159, Is. 23–24. – P. 2430–2436.
7. *Molina J., Esteves M.F., Fernández J. et al.* Polyaniline coated conducting fabrics. Chemical and electrochemical characterization // *Eur. Polym. J.* – 2011. – Vol. 47, Is. 10. – P. 2003–2015.
8. *Mu S., Xie H., Wang W. et al.* Electroless silver plating on PET fabric initiated by in-situ reduction of polyaniline // *Appl. Surf. Sci.* – 2015. – Vol. 353. – P. 608–614.
9. *Avlyanov J.K., Josefowicz J.Y., McDiarmid A.G.* Atomic force microscopy surface morphology studies of ‘in situ’ deposited polyaniline thin films // *Synth. Met.* – 1995. – Vol. 73. – P. 205–208.
10. *Mažeikienė R., Malinauskas A.* Deposition of polyaniline on glass and platinum by autocatalytic oxidation of aniline with dichromate // *Synth. Met.* – 2000. – Vol. 108, Is. 1. – P. 9–14.
11. *Ayad M.M., Gemaey A.H., Salahuddin N. et al.* The kinetics and spectral studies of the in situ polyaniline film formation // *J. Colloid Interf. Sci.* – 2003. – Vol. 263, Is. 1. – P. 196–201.
12. *Travain S.A., de Souza N.C., Balogh D.T. et al.* Study of the growth process of in situ polyaniline deposited films // *J. Colloid Interf. Sci.* – 2007. – Vol. 316, Is. 2. – P. 292–297.
13. *Haba Y., Segal E., Narkis M. et al.* Polymerization of aniline in the presence of DBSA in an aqueous dispersion // *Synth. Met.* – 1999. – Vol. 106. – P. 59–66.
14. *Chakraborty M., Mukherjee D.C., Mandal B.M.* Dispersion Polymerization of Aniline in Different Media: A UV-Visible Spectroscopic and Kinetic Study // *Langmuir*. – 2000. – Vol. 16, Is. 6. – P. 2482–2488.
15. *Moon D.-K., Ezuka M., Maruyama T. et al.* Kinetic Study on Chemical Oxidation of Leucoemeraldine Base Polyaniline to Emeraldine Base // *Macromolecules*. – 1993. – Vol. 26, Is. 2. – P. 364–369.
16. *Sapurina I., Riede A., Stejskal J.* In-situ polymerized polyaniline films: 3. Film formation // *Synth. Met.* – 2001. – Vol. 123, Is. 3. – P. 503–507.
17. *Kim J.-Y., Lee J.-H., Kwon S.-J.* The manufacture and properties of polyaniline nano-films prepared through vapor-phase polymerization // *Synth. Met.* – 2007. – Vol. 157, Iss. 8–9. – P. 336–342.
18. *Duboriz I., Pud A.* Polyaniline/poly(ethylene terephthalate) film as a new optical sensing material // *Sens. Actuat. B-Chem.* – 2014. – Vol. 190. – P. 398–407.
19. *Stejskal J., Sapurina I., Prokeš J. et al.* In-situ polymerized polyaniline films // *Synth. Met.* – 1999. – Vol. 105, Is. 3. – P. 195–202.

20. Yang P.A. Simple Method to Fabricate a Conductive Polymer Micropattern on an Organic Polymer Substrate // *Macromol. Rapid Commun.* – 2006. – Vol. 27. – P. 418–423.
21. Shreepathi S., Holze R. Spectroelectrochemistry and Preresonance Raman Spectroscopy of Polyaniline–Dodecylbenzenesulfonic Acid Colloidal Dispersions // *Langmuir.* – 2006. – Vol. 22, Is. 11. – P. 5196–5204.
22. Job A.E., Herrmann P.S.P. Jr., Vaz D.O. et al. Comparison Between Different Conditions of the Chemical Polymerization of Polyaniline on Top of PET Films // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2001. – Vol. 79. – P. 1220–1229.
23. Shishkanova T.V., Matějka P., Král V. et al. Optimization of the thickness of a conducting polymer, polyaniline, deposited on the surface of poly(vinyl chloride) membranes: A new way to improve their potentiometric response // *Anal. Chim. Acta.* – 2008. – Vol. 624. – P. 238–246.
24. Yang D., Lu W., Goering R. et al. Investigation of polyaniline processibility using GPC/UV–vis analysis // *Synth. Met.* – 2009. – Vol. 159, Iss. 7–8. – P. 666–674.
25. Drury A., Chaure S., Kröll M. et al. Fabrication and Characterization of Silver/Polyaniline Composite Nanowires in Porous Anodic Alumina // *Chem. Mater.* – 2007. – Vol. 19, Is. 17. – P. 4252–4258.
26. Jiang H., Geng Y., Li J. et al. Organic acid doped polyaniline derivatives // *Synth. Met.* – 1997. – Vol. 84, Iss. 1–3. – P. 125–126.
27. Milojević-Rakić M., Janošević A., Krstić J. et al. Polyaniline and its composites with zeolite ZSM-5 for efficient removal of glyphosate from aqueous solution // *Micropor. Mesopor. Mater.* – 2013. – Vol. 180. – P. 141–155.
28. Jiang J., Li L., Xua F. Polyaniline–LiNi ferrite core–shell composite: Preparation, characterization and properties // *Mater. Sci. Engineer. A.* – 2007. – Vol. 456. – P. 300–304.
29. Qi J., Xinxin X., Lau K.T. Fabrication of textile based conductometric polyaniline gas sensor // *Sens. Actuat. B: Chem.* – 2014. – Vol. 202. – P. 732–740.
30. Jin Z., Su Y., Duan Y. An improved optical pH sensor based on polyaniline // *Sens. Actuat. B.* – 2000. – Vol. 71. – P. 118–122.
31. Stejskal J., Hlavatá D., Holler P. et al. Polyaniline prepared in the presence of various acids: a conductivity study // *Polym. Int.* – 2004. – Vol. 53. – P. 294–300.

SUMMARY

Yuliia STETSIV¹, Christina DEMKO¹, Mykhaylo YATSYSHYN¹, Nataliya PANDYAK²

THE KINETICS OF DEPOSITION OF POLYANILINE ON POLYETHYLENE AND POLYETHYLENE TEREPHTHALATE SUBSTRATES-MATRICES

¹Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla and Mefodia Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine
e-mail: o_hertsyk@yahoo.com

²National Forestry Engineering University of Ukraine,
Generala Chuprynky Str. 105, 79057 Lviv, Ukraine

The kinetics of deposition of polyaniline on polyethylene and polyethylene terephthalate substrates-matrices during in situ the oxidation of aniline by ammonium persulfate in aqueous solutions of citric acid was investigated by using ultraviolet spectroscopy. According to results of study was found that the kinetic curves forming polyaniline films on hydrophobic (polyethylene) and hydrophilic (polyethylene terephthalate) polymeric substrates have S-shaped character. The reaction of oxidation of aniline is autocatalytic. It is shown that the nature of the surface of substrate affects the kinetics of formation and thickness of the polyaniline films and structure of polyaniline macromolecules. The study of kinetics of dedoping polyaniline films on the

surface of the substrates determined that this process takes place very quickly, which indicates the nanostructured of polyaniline films on substrates. Aggregates of macromolecules, mostly nanofibrile morphology with vertical brush like ordering are formed through interaction substrate – aniline – citric acid – polyaniline. Ultra violet-visible spectroscopy and scanning electron microscopy with X-ray microanalysis have used for the study of obtained samples.

Keywords: polyaniline, polyethylene, polyethyleneterephthalate, films, structure, kinetic of formation, kinetic of dedoping, morphology

Стаття надійшла 03.06.2016.
Після доопрацювання 22.06.2016.
Прийнята до друку 16.07.2016.