

## Фізична хімія

544.023.2:722.5 547.741+676.026.723.2

### МОРФОЛОГІЯ ХІМІЧНО ОСАДЖЕНИХ ПЛІВОК ПОЛІАНІЛІНУ НА ТРИАЦЕТАТ ЦЕЛЮЛОЗНІ ПІДКЛАДКИ

Ю. Стеців<sup>1</sup>, О. Верещагін<sup>2</sup>, М. Яцишин<sup>1</sup>, М. Партика<sup>1</sup>, Т. Гречух<sup>1</sup>,  
С. Корній<sup>3</sup>, О. Решетняк<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Львівський національний університет імені Івана Франка,  
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна  
e-mail: mykhaylo.yatsyshyn@lnu.edu.ua;

<sup>2</sup>Шін Етсу Тілозе ТНВ і Ко. АГ, Вісбаден, Німеччина  
e-mail: oleh.vereshchagin@googlemail.com;

<sup>3</sup>Фізико-механічний інститут імені Г.В. Карпенка НАН України,  
вул. Наукова, 5, 79601, Львів, Україна e-mail: kornii@ipm.lviv.ua

Тонкі плівки поліаніліну отримували шляхом хімічного окиснення аніліну в 0,05 М його розчині амоній пероксидисульфатом на підкладці з триацетату целюлози *in situ* у водних 0,5 М розчинах цитратної кислоти. За допомогою ультрафіолетово-видимої та інфрачервоної з перетворенням Фур'є спектроскопій, скануючого електронного мікроскопа та атомно-силового мікроскопа охарактеризовані тонкі плівки поліаніліну на гнучкій підкладці з триацетату целюлози. Детальний аналіз 2D і 3D-зображень, отриманих за допомогою мікроскопа атомних сил показав, що агрегати поліаніліну мають квазі- конусоподібний вигляд. За допомогою комп'ютерної програми визначено значення шорсткості, середньої квадратичної шорсткості, асиметрії, ексцентричності, середньої максимальної висоти профілю. Значення середньої максимальної висоти та глибини шорсткості розраховано на основі даних атомно-силової мікроскопії для тонких плівок поліаніліну.

*Ключові слова:* поліанілін, триацетат целюлози, плівки, структура, топологія, морфологія.

DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.6201.243>

#### 1. Вступ

Серед великої кількості електропровідних полімерів (ЕПП) поліанілін (ПАН) за кількістю наукових праць, опублікованих за період проведених досліджень, присвячених синтезу, створенню композитних матеріалів з різними речовинами, вивченню їхніх фізико-хімічних властивостей, пошуку можливостей застосування, посідає перше місце [1]. Відносна дешевизна мономера аніліну, простота і різноманітність методів синтезу, висока електронна провідність, хороша стабільність у повітрі і воді та багато інших унікальних фізичних та хімічних властивостей і можливостей застосування робить ПАН важливим матеріалом сучасності [2–5].

Цікаві, а інколи й унікальні властивості ПАН, серед яких велика кількість форм-станів, швидка чи миттєва зміна форми-стану, перехід із одного в інший [6] під дією хімічних чи фізичних чинників надають ПАН особливого значення серед інших ЕПП. Ці особливості припускають широке застосування ПАН у різних галузях [2–6]. Однак, не зважаючи на переваги, ПАН також має деякі недоліки, які полягають у поганих: розчинності, пластичності, механічній міцності та високій крихкості [7]. Механічна міцність є важливою характеристикою полімерів, проте для ПАН вона відсутня, оскільки поліанілін, отримуваний хімічним синтезом – порошкоподібний полімер. Одним зі способів покращення чи надання певних механічних властивостей поліаніліну є його поєднання з традиційними полімерами як шляхом приготування сумішей [8–9], так і нанесенням на гнучкі плівки-підкладки (субстрати) [10]. Такими підкладками слугують різні неелектропровідні полімери, як-от поліетилен [11], поліпропілен [12], поліетилентерефталат [13–14], полівінілхлорид [15], полістирол [16], ацетат целюлози [17] та ін. [10, 18]. Поєднання двох різних за природою полімерів є важливою умовою для покращення їхніх властивостей.

Полімер-полімерні матеріали демонструють високу механічну міцність, притаманну неелектропровідному полімеру, та електричну провідність, властиву для ПАН [19].

Серед великої кількості полімерів [6] цікавим матеріалом для підкладок можуть слугувати біополімери, як-от плівки на основі целюлози, яка має хорошу міцність, пластичність, є стабільною, легко обробляється і, що важливо, є нетоксичною.

Одним із важливих методів нанесення ПАН на різні підкладки-матриці є *in situ* хімічна окиснювальна полімеризація аніліну (Ан) за наявності в реакційному розчині підкладки [7, 12]. Перед нанесенням плівок ПАН на поверхню неелектропровідних полімерів використовують різні методи підготовки поверхонь [10]. Полімеризація аніліну *in situ* є простим та економічним методом нанесення ПАН на підкладки-субстрати і не потребує великих економічних затрат [7]. Серед методів осадження плівок ПАН на різні підкладки *in situ* найпоширенішими є такі три способи: нанесення на підкладку окисника шляхом витримання підкладки в розчині окисника з наступним додаванням мономера або ж навпаки витримання підкладки в розчині мономера з наступним додаванням розчину окисника, або осадження поліаніліну на підкладку з розчину мономера й окисника [10]. Як середовище і допуючий ПАН агент, використовують як неорганічні, так і органічні кислоти [10]. Серед органічних кислот перевагу віддають ароматичним кислотам. Використання цитратної кислоти (ЦК) як середовища і допанта ПАН може бути дуже цікавим як теоретичним, так і прикладним аспектом модифікації, оскільки її три карбоксильні групи (схема 1, а) можуть бути ефективними організаторами макромолекули ПАН, а її гідроксильна група може зв'язувати макромолекули ПАН з поверхнею АЦ, яка містить велику кількість функціональних груп (схема 1, б).

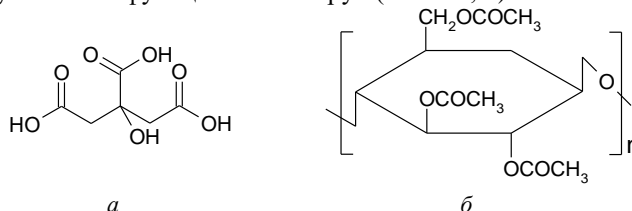


Схема 1. Структурні формули цитратної кислоти (а) та триацетату целюлози (б)  
Scheme 1. Structural formula of citric acid (a) and cellulose triacetate (b)

Як бачимо, у структурі ЦК наявні три карбоксильні й одна гідроксильна групи. Завдяки високій спорідненості стосовно позитивно заряджених груп поляронів макромолекул ПАН у двох сусідніх макромолекулах дві карбоксильні можуть "зв'язувати" ці молекули водневими зв'язками (Н-зв'язки). Комбінації серії таких повторюваних ланок, поєднаних між собою Н-зв'язками, можуть призводити до лінійності в структурі макромолекул, а також до утворення деяких розгалужень макромолекулярних ланцюгів, які можуть з'являтися завдяки участі третьої карбоксильної групи або Н-зв'язків гідроксильних груп цитратної кислоти з аміногрупою іншої суміжної макромолекули ПАН. Наявність у структурі триацетату целюлози атомів кисню є потенційними центрами для утворення Н-зв'язків як з макромолекулами ПАН, так і молекулами ЦК [13, 14].

Аналіз результатів досліджень з модифікації полімерних субстратів [10] показує відсутність системних досліджень з формування і дослідження властивостей плівок ПАН на ацетат целюлозних плівкових підкладках-матрицях. Прийнято вважати, що під час полімеризації аніліну у водних розчинах, а також за наявності різних субстратів на їхніх поверхнях утворюються, головню напівсферичні чи сферичні макромолекулярні агрегати ПАН. Такі твердження зроблені на основі аналізу зображень скануючої електронної мікроскопії.

У цій праці ми спробували модифікувати триацетат целюлозні підкладки плівками ПАН у найпростіших експериментальних умовах і дослідити топологію поверхні ПАН та морфологію утворень агрегатів у плівці поліаніліну на поверхні АЦ підкладок. Тонкі плівки ПАН готували шляхом хімічної полімеризації аніліну *in situ* у водному розчині цитратної кислоти з використанням пероксидисульфату амонію як окиснювача.

## 2. Експериментальна частина

### *Реактиви та матеріали*

Для проведення досліджень використовували свіжоперегнаний у вакуумі анілін (99,5 %), як окисник – амоній пероксидисульфат (АПС) ( $\geq 98$  %) та цитратну кислоту (ЦК) (99,5 %), ацетон (х.ч.). Як полімерні підкладки використовували комерційні плівки триацетату целюлози (АЦ) розміром  $\sim 4 \times 5$  см, товщиною  $\sim 90$  мкм, густиною  $1,33$  г/см<sup>3</sup>. Перед нанесенням ПАН підкладки з АЦ промивали ацетоном.

### *Методика експерименту*

Модифікацію АЦ підкладки поліаніліном проводили так: зразки АЦ, промиті ацетоном і висушені на повітрі, заздалегідь витримували у  $0,05$  М розчині Ан у водній  $0,5$  М ЦК. Для цього відповідну наважку Ан розчиняли у  $80$  мл водного  $0,5$  М розчину ЦК, занурювали в цей розчин АЦ субстрати (чотири штуки), витримували годину. Після витримання зразки плівок АЦ виймали і до розчину Ан одноразово додавали  $20$  мл розчину АПС у  $0,5$  М ЦК, швидко занурювали АЦ плівки та витримували  $\sim 24$  год без перемішування. Температура синтезу –  $20 \pm 1$  °С. Забарвлені у світло-зелений колір АЦ субстрати багаторазово промивали дистильованою водою і сушили на повітрі за кімнатної температури. Отриманий ПАН у плівках на АЦ субстратах перебував у стані емеральдинової солі – цитрату поліаніліну.

### *Методи досліджень властивостей плівок*

Спектри в ультрафіолетовій та видимій ділянках (УФ–В спектри) зразків ацетат целюлози/поліанілін (АЦ/ПАН) записували на спектрофотометрі Ulab S 108UV стосовно плівок АЦ у межах  $300$ – $1000$  нм з кроком  $10$  нм.

Інфрачервоний спектральний аналіз із Фур'є перетворенням (ІЧ–ФП) проводили за допомогою спектрофотометра марки NICOLET IS 10 ATR у діапазоні  $4\,000\text{--}650\text{ см}^{-1}$  з кроком сканування  $4\text{ см}^{-1}$ , роздільна здатність  $0,5$ , кількість сканувань  $32$ .

Морфологію підготовлених тонких плівок ПАН вивчали за допомогою скануючого електронного мікроскопа (ZEISS EVO 40XVP). Усі зображення зафіксовано шляхом реєстрації відліків вторинних електронів, які збуджувались опроміненням зразків енергією пучка  $\sim 15\text{ кеВ}$ . Для аналізу зображень скануючого електронного мікроскопа (SEM) використано пакет програм SMARTSEM.

Топологію поверхні досліджували за допомогою атомно-силового мікроскопа скануючого зондового мікроскопа Solver P47-PRO. Сканування поверхні проводили в контактному та напівконтактному режимах роботи атомно-силового мікроскопа. Отримані АСМ-зображення опрацьовано за допомогою програмного модуля Nova [Image processing module. Reference Guide. "Nanotechnology-MDT", 2006]. Сканування проводили на різних ділянках плівки АЦ/ПАН.

Товщину ПАН плівок ( $d$ , nm) на АЦ підкладках визначали за допомогою мікроскопа інтерферометра МІІ-4, МАС-зображень, а також за електронними спектрами, розраховуваними за рівнянням [15]:

$$d=185\times(A_{400}/2), \quad (1)$$

де  $A_{400}$  – адсорбція (поглинання), визначена за смугою (плечем) при  $400\text{ нм}$  (рис. 1, *a*).

### 3. Результати та обговорення

На рис. 1, *a* зображено УФ–В спектр плівки ПАН на підкладці з АЦ, форма якого відповідає наведеній у літературі [14–17, 20]. Поліанілін у синтезованій плівці перебуває у формі емеральдинової солі (ЕМС) (рис. 1, *a*), про що свідчить наявність вузької смуги за довжини хвилі ( $\lambda$ )  $\sim 410\text{ нм}$  і широкої смуги з максимумом при  $\sim 840\text{ нм}$  [13, 14, 20]. Смуги з піками при  $\sim 410\text{ нм}$  (екситонний перехід, спричинений допуванням) і  $840\text{ нм}$  (утворення поляронів) відповідають полярон- $\pi^*$  і  $\pi$ -полярон переходам [13, 14, 17, 20].

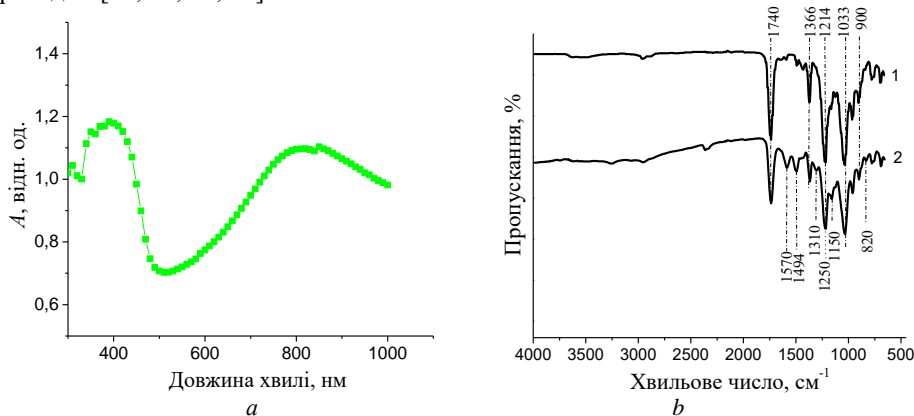


Рис. 1. УФ–В спектр (*a*) зразка АЦ/ПАН та ІЧ–ФП спектри (*b*) зразків: 1 – АЦ; 2 – АЦ/ПАН, синтезованого у  $0,5\text{ М ЦК}$  за концентрацій АН  $0,05\text{ М}$   
Fig. 1. UV–Viz spectrum (*a*) of the sample АЦ/PAN: and IR–FT spectra (*b*) of samples: 1 – АЦ; 2 – АЦ/PAN, synthesized in  $0.5\text{ M CA}$  at concentrations of АН  $0.05\text{ M}$

Наведені на рис. 1, *b* ІЧ-ФП спектри плівки АЦ та плівки ПАН на підкладці з АЦ детально описані в праці [17]. Хімічна структура АЦ та АЦ/ПАН відповідає досліджуваним полімерам. Наявність слабких характеристичних смуг при 3 400 і 2 800 відповідає утворенню Н-зв'язків між різними компонентами плівки як в плівці ПАН, так і між макромолекулами ПАН та поверхневими групами АЦ [21]. Гострі смуги при 1570 і 1494  $\text{cm}^{-1}$ , які відповідають валентним коливанням хіноїдного та бензеноїдного циклів макромолекул ПАН, є характеристичними для ПАН смугами [14, 17]. Слабка смуга при 820  $\text{cm}^{-1}$  підтверджує, що макромолекули ПАН утворені з'єднанням молекул аніліну в 1,4 положенні [14, 17].

На рис. 2 наведено СЕМ-зображення ділянок поверхні плівки ПАН на АЦ підкладці за різних збільшень. Як бачимо, плівка ПАН є достатньо гладкою (рис. 2), з наявними різнорозмірними агрегатами, утвореними макромолекулами ПАН. На поверхні плівки простежуються правильної форми сферичні агрегати як вбудовані в плівку, так і виступаючі на її поверхню (рис. 2 *c*, *d*), а також “прилиплі” до поверхні дендритні агрегати, утворені сферичними частинками ПАН (рис. 2, *d*). Подібні агрегати макромолекул наводять автори праці [20].

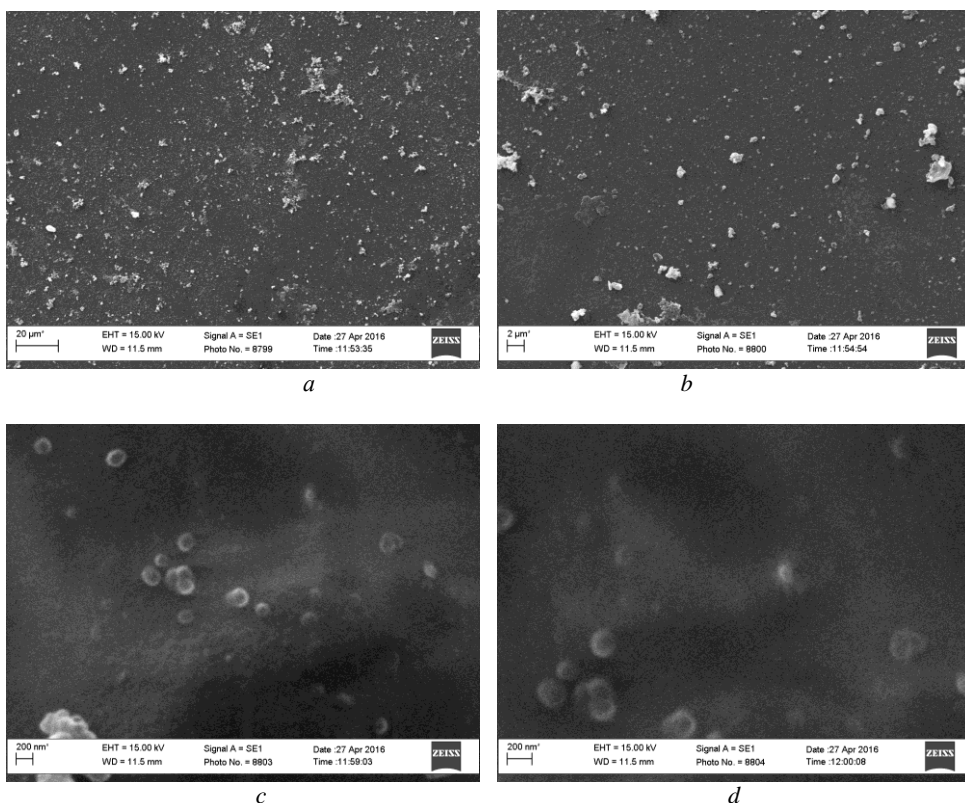


Рис. 2. СЕМ-зображення плівки АЦ/ПАН за різних збільшень:  
*a* – 200; *b* – 2 000; *c* – 20 000; *d* – 40 000

Fig. 2. SEM-images of AC/PAN film at different magnifications:  
*a* – 200; *b* – 2000; *c* – 20000; *d* – 40000

Поверхня плівки PAN, синтезована за описаних умов, є значно гладкішою за поверхню PAN, синтезованої в неорганічній кислоті (HCl) в 0,1 М An у реакційному середовищі [19], чи утвореній з парів аніліну на обробленій FeCl<sub>3</sub> [23] підкладці з ПЕТ.

Проте робити однозначний висновок про глобулярну чи інші форми агрегатів PAN на підставі SEM-зображень не є однозначно правильно.

Ми дослідили морфологію плівки PAN за допомогою мікроскопа атомних сил з охопленням різних за розміром ділянок плівки. На рис. 3, *a*, зображена ділянка поверхні плівки PAN з розмірами 800×800 нм. Як бачимо, поверхня є рельєфною (гірською [22]), на ній простежуються підвищення і впадини, утворені агрегатами макромолекул поліаніліну з переважаючим середнім розміром частинок (зерен) 50–100 нм (рис. 3, *b*). Товщина плівки PAN на АЦ, визначена по гістограмі (рис. 3, *в*), охоплює практично всі виступи і становить до 140 нм. Кількість зерен, як бачимо з цього рисунка, становить до 225 одиниць. Цікавим фактом є те, що ці зерна мають гладку, нібито оплавлену поверхню (рис. 3, *с*). Між ними є “провалля”, які сягають до 50–60 нм і можуть бути нанопорами у плівці PAN [23]. 3D-зображення ділянки плівки є більш інформативним, ніж 2D-зображення з огляду характеристики форми макромолекулярних утворень PAN та значень параметрів плівки (дані табл. 1)

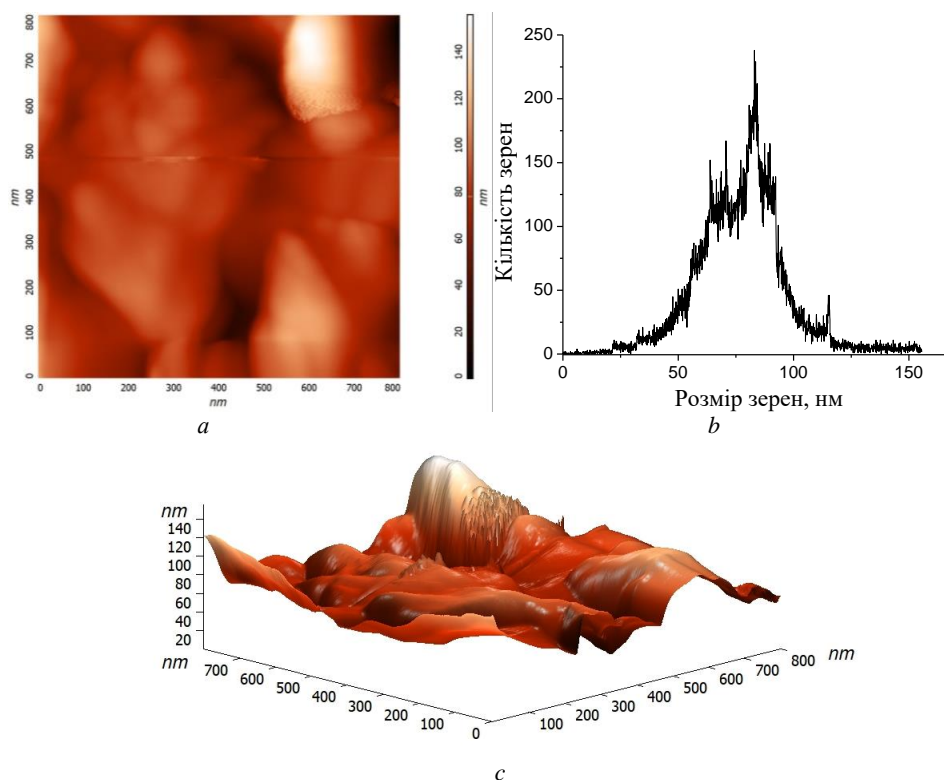


Рис. 3. АСМ-зображення поверхні наноплівки PAN на АЦ субстраті: *a* – 2D-зображення; *b* – розмір зерен PAN; *c* – 3D-зображення

Fig. 3. AFM-image nanofilm of PAN on the AC substrate: *a* – 2D-surface image; *b* – grain size of PAN; *c* – 3D-surface image of PAN

З гістограми (рис. 3, *a*) бачимо, що товщина плівки з урахуванням великого агрегата (верхня права 2D і верхня 3D ділянки зображень) становить ~150 нм тоді, як середня товщина плівки PAN становить ~80 нм. Як бачимо, товщина плівки добре корелює з товщиною, визначеною за допомогою інтерферометра та оптичних спектрів.

У табл. 1 наведено параметри поверхні 800×800 нм плівки PAN на АЦ підкладці. Як бачимо, максимальна висота простеженого на рис. 3, *c* піка становить ~155 нм, середньоарифметична (висота) шорсткість ( $S_a$ ) поверхні становить ~15 нм, а середньоквадратична шорсткість ( $S_q$ ) – ~20 нм, що є ознакою високої гладкості поверхні плівки PAN.

Таблиця 1

Параметри поверхні наноплівки PAN на АЦ підкладці

Table 1

Surface parameters of PAN nanofilm on the AC substrate

Параметри	Значення
Кількість вибірок	65 536
Максимальна висота піка, $S_p$	155,673 nm
Мінімальна висота піка, $S_v$	0 nm
Максимальна глибина западини (ями), $S_z$	155,673 nm
10-Точкова середня глибина, $S_{10z}$	77,9759 nm
Середня глибина	77,8831 nm
Середньоарифметична висота (шорсткість), $S_a$	14,8214 nm
Другий момент геометричного розподілу	80,3856
Середньоквадратична висота (шорсткість), $S_q$	19,9017 nm
Асиметрія поверхні, $S_{sk}$	0,353623
Гострота профілю, $S_{ka}$	1,70861
Ентропія	9,66895
Надмірність	9,66895

Як бачимо з рис. 4, *a*, на поверхні плівки 1,0×1,0 мкм наявні агрегати різної форми і розмірів, а також є достатньо глибокі, різної форми впадини з розмірами в декілька десятків нанометрів. З гістограми (рис. 4, *a*) бачимо, що товщина плівки з урахуванням висот усіх агрегатів становить ~100 нм, тоді як середня (ефективна) товщина плівки PAN становить ~80 нм. Розмір зерен становить 40–60 нм. Крива розподілу зерен за розмірами є практично симетрична (рис. 4, *b*). Із 3D-зображення бачимо, що поверхня плівки PAN складається з упадин і підйомів, а її ефективна товщина становить ~80 нм. Для утворюючих плівку агрегатів характерна гладкість поверхні, як і в попередньому випадку (рис. 3, *b*). 2D-зображення ділянки плівки, фактично вигляд зверху, показує, що утворення мають різні форми як близькі до сферичних, так й еліпсоподібні.

3D-зображення ділянки плівки показують, що насправді форма макромолекулярних агрегатів є квазіконічною, а іноді містить елементи піраміди з характерними ребристими гранями.

У табл. 2 наведено параметри поверхні ділянки наноплівки PAN розміром 1,0×1,0 мкм на АЦ підкладці. Як бачимо, максимальна висота деяких піків становить ~105 нм, середня шорсткість ( $S_a$ ) поверхні становить ~17 нм, а середньоквадратична шорсткість ( $S_q$ ) – ~21 нм. Значення шорсткості є близькими до значень параметрів плівки PAN на поліетилентерфталатній підкладці [14, 22, 24].

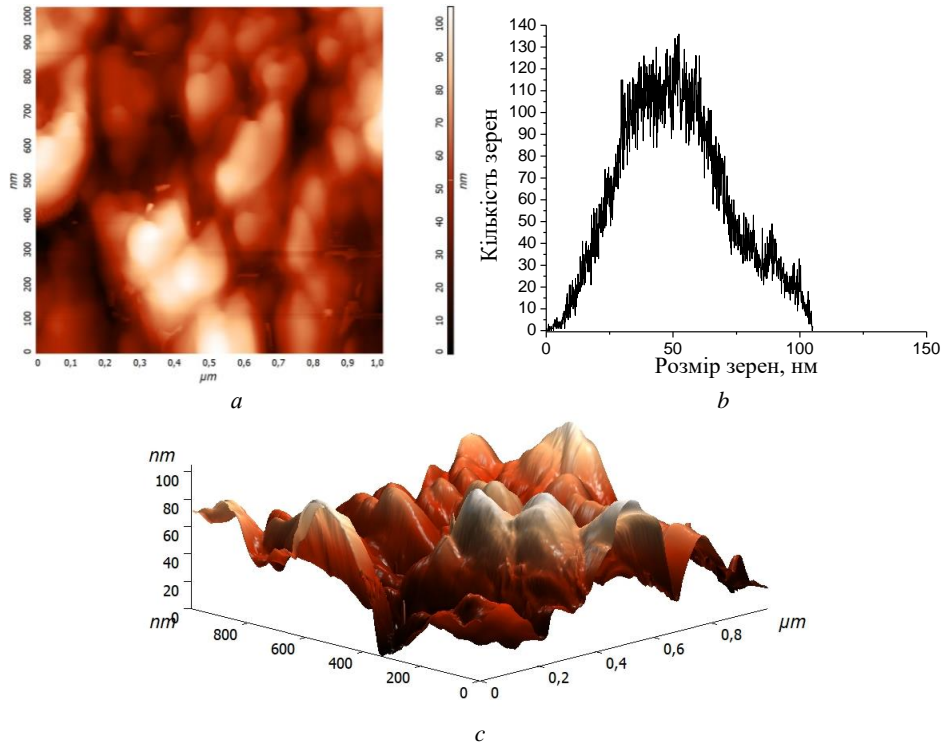


Рис. 4. АСМ-зображення поверхні наноплівки ПАн на АЦ субстраті:  
*a* – 2D-зображення; *b* – розмір зерен ПАн; *c* – 3D-зображення  
 Fig. 4. AFM-image nanofilm of PAn on the AC substrate:  
*a* – 2D-surface image; *b* – grain size of PAn; *c* – 3D-surface image of Pan

Параметри поверхні наноплівки ПАн на АЦ підкладці

Таблиця 2

Surface parameters of PAn nanofilm on the AC substrate

Table 2

Параметри	Значення
Кількість вибірок	65 536
Максимальна висота піка, $S_p$	105,053 nm
Мінімальна висота піка, $S_v$	0 nm
Максимальна глибина западини (ями), $S_z$	105,053 nm
10-Точкова середня глибина, $S_{10z}$	52,7221 nm
Середня глибина	51,0844 nm
Середньоарифметична висота (шорсткість), $S_a$	16,7984 nm
Другий момент геометричного розподілу	55,1224
Середньоквадратична висота (шорсткість), $S_q$	20,7091 nm
Асиметрія поверхні, $S_{sk}$	0,313139
Гострота профілю, $S_{ka}$	-0,417894
Ентропія	9,78278
Надмірність	-0,459858



На рис. 5 наведено МАС-зображення іншої ділянки плівки ПАН площею  $1,0 \times 1,0$  мкм. За цих умов дослідження на 2D-зображеннях простежуються практично однорідні зерна ПАН сферичної та квазісферичної форм з розмірами  $\sim 60$ – $100$  нм (рис. 5, *a* і *b*). Кількість зерен становить 140 одиниць. Як бачимо з рис. 5, *c*, зернами є вершини піків агрегатів макромолекул ПАН. Із гистограми (рис. 5, *a*) бачимо, що товщина плівки з урахуванням вершин зерен становить  $\sim 120$  нм, тоді як ефективна товщина сягає  $\sim 80$  нм. Із 2D-зображення бачимо наявність на великих агрегатах волоконподібних відростків макромолекулярних утворень нанорозмірного масштабу, а на 3D-зображенні – гострих стрілоподібних піків висотою 20–30 нм.

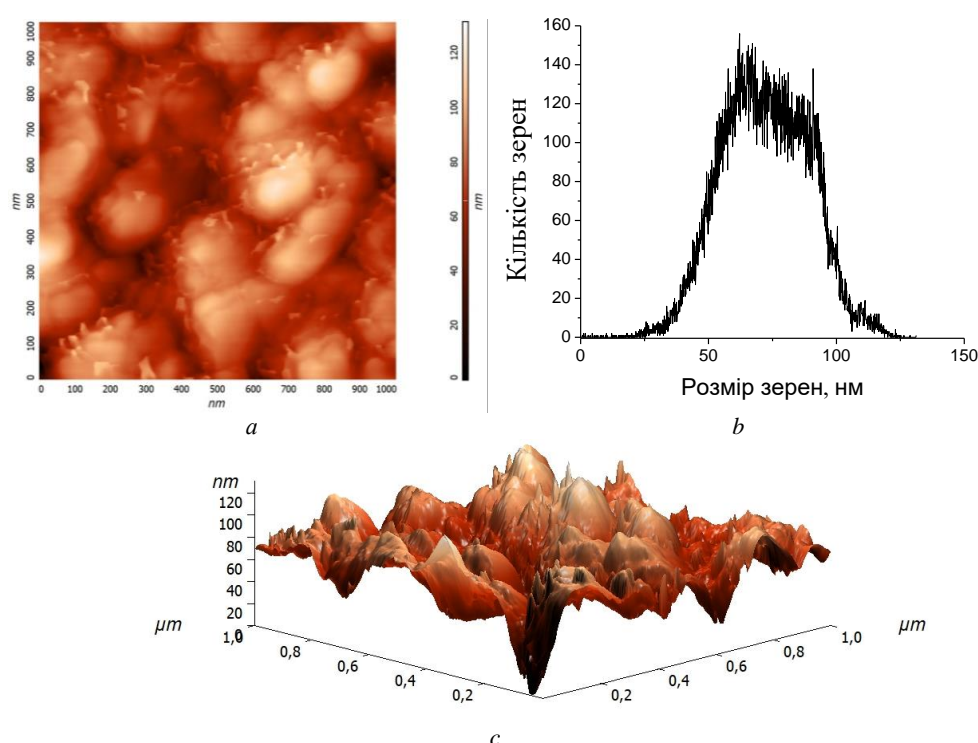


Рис. 5. МАС-зображення поверхні наноплівки ПАН на АЦ субстраті: *a* – 2D-зображення; *b* – розмір зерен ПАН; *c* – 3D-зображення

Fig. 5. AFM-image nanofilm of PAN on the AC substrate: *a* – 2D-surface image; *b* – grain size of PAN; *c* – 3D-surface image of PAN

Отже, 3D-зображення містить чимало локалізованих утворень макромолекулярних агрегатів зі стрімкими схилами, утворення яких очевидно зумовлено початковою локальною адсорбцією молекул аніліну на ділянках полімерної підкладки з наступним активним ростом агрегатів ПАН за введення АПС.

У табл. 3 наведено параметри поверхні наноплівки ПАН розміром  $1,0 \times 1,0$  мкм на АЦ підкладці. Як бачимо, максимальна висота деяких піків становить  $\sim 131$  нм, середня шорсткість ( $S_a$ ) поверхні становить  $\sim 14$  нм, а середньоквадратична шорсткість ( $S_q$ ) –  $\sim 17$  нм.

Таблиця 3

Параметри поверхні наноплівки ПАН на АЦ підкладці

Table 3

Surface parameters of PAn nanofilm on the AC substrate

Параметри	Значення
Кількість вибірок	65 536
Максимальна висота піка, $S_p$	131,2 nm
Мінімальна висота піка, $S_v$	0 nm
Максимальна глибина западини (ями), $S_z$	131,2 nm
10-Точкова середня глибина, $S_{10z}$	63,9905 nm
Середня глибина	72,2068 nm
Середньоарифметична висота (шорсткість), $S_a$	13,9535 nm
Другий момент геометричного розподілу	74,171
Середньоквадратична висота (шорсткість), $S_q$	16,9565 nm
Асиметрія поверхні, $S_{sk}$	0,00161616
Гострота профілю, $S_{ka}$	-0,329096
Ентропія	9,52244
Надмірність	-0,355587

З табл. 2–3 бачимо, що основні параметри поверхні наноплівки ПАН на триацетат целюлозній підкладці є близькими до таких самих параметрів плівки ПАН на поліетилентерефталатній підкладці [14, 21, 24].

Як бачимо з рис. 3–5, зображення ділянок поверхні плівки ПАН на підкладці з АЦ містять чимало відмінностей, які зумовлені особливістю формування утворень поліаніліну в процесі хімічного окиснення аніліну у водному розчині цитратної кислоти. Уважають, що в процесі полімеризації аніліну утворюються агрегати полімеру, головно, сферичної форми. Підставою для подібних висновків є аналіз зображень скануючої електронної мікроскопії [11, 12, 15–17, 19, 23–27], рідше аналіз 2D-зображень [17, 23] і ще рідше 3D-зображень [17, 22], отриманих за допомогою мікроскопії атомних сил. Аналіз гістограм 2-D-зображень показує, що ефективна товщина плівки розташована у межах 80–90 нм, що підтверджує результати, отримані іншими незалежними методами (інтерферометрія та електронна спектроскопія). Наявності утворень, які перевищують середню товщину плівки ПАН на підкладці з АЦ, можуть бути зумовлені флуктуаціями концентрації аніліну та його переважаюча адсорбція на певних ділянках підкладки. Варто також урахувувати чинник, що осадження ПАН проводили без перемішування реакційної суміші. Конусоподібна форма утворень ПАН з гладкою (оплавленою) поверхнею на АЦ підкладці засвідчує, що відносна їхня гладкість зумовлена вичерпанням мономера аніліну так, як у реакційній суміші знаходився надлишок окиснювача. Нуклеація макромолекул поліаніліну відбувається на активних центрах полімерної матриці. Видимі на рис. 2 сферичні утворення наноагрегатів ПАН є утвореними в розчині і прикріпленими до поверхні плівки ПАН.

Одним із шляхів формування плівок ПАН на полімерних субстратах є зливання агрегатів макромолекул різної форми у двовимірному просторі [26].

#### 4. Висновки

Методом хімічного окиснення аніліну за концентрації 0,05 М в 0,5 М розчинах цитратної кислоти за наявності плівок АЦ на них осаджено одношарові плівки ПАН. Аналіз УФ–В та ІЧ–ФП спектрів підтвердив утворення плівки ПАН на підкладці з АЦ.

Розрахована за УФ–спектрами товщина плівки ПАН становить  $\sim 80 \pm 10$  нм, а визначена за гістограмами – 80–90 нм. Морфологія ділянок плівки ПАН є поєднанням умовно гладкої нанорозмірної плівки ПАН на АЦ підкладці з делокалізованими наноагрегатами макромолекул ПАН, в головно, конічної форми, а також делокалізованими мікроагрегатами макромолекул ПАН неправильної форми. За таких умов синтезу поверхня утворених наноагрегатів поліаніліну має вигляд полірованої поверхні.

1. *Inzelt G.* Recent advances in the field of conducting polymers // *J. Sol. St. Electrochem.* 2017. Vol. 21, Is. (7). P. 1965–1975.  
DOI: <https://doi.org/10.1007/s10008-017-3611-6>
2. *Bhadra S., Khastgir D., Singha N. K., Lee J. H.* Progress in preparation, processing and applications of polyaniline // *Prog. Polym. Sci.* 2009. Vol. 34, Is. 8. P. 783–810.  
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2009.04.003>
3. *Ćirić-Marjanović G.* Recent advances in polyaniline research: Polymerization mechanisms, structural aspects, properties and applications // *Synth. Met.* 2013. Vol. 177. P. 1–47. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2013.06.004>
4. *Stejskal J.* Interaction of conducting polymers, polyaniline and polypyrrole, with organic dyes: polymer morphology control, dye adsorption and photocatalytic decomposition // *Chem. Pap.* 2019. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11696-019-00982-9>
5. *Cho S., Lee J. S.* Recent Development of Morphology Controlled Conducting Polymer Nanomaterial-Based Biosensor // *Apl. Sci.* 2020. Vol. 10. P. 5889–5915.  
DOI: <https://doi.org/10.3390/app10175889>
6. *Song E., Choi J.-W.* Conducting Polyaniline Nanowire and Its Applications in Chemiresistive Sensing // *Nanomater.* 2013. Vol. 3. P. 498–523.  
DOI: <https://doi.org/10.3390/nano3030498>
7. *Malinauskas A.* Chemical deposition of conducting polymers // *Polymer.* 2001. Vol. 42, Is. 9. P. 3957–3972. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(00\)00800-4](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(00)00800-4)
8. *Pud A., Ogurtsov N., Korzhenko A., Shapoval G.* Some aspects of preparation methods and properties of polyaniline blends and composites with organic polymers // *Prog. Polym. Sci.* 2003. Vol. 28. P. 1701–1753. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2003.08.001>
9. *Bhadra J., Alkareem A., Al-Thani N.* A review of advances in the preparation and application of polyaniline based thermoset blends and composites // *J. Polym. Res.* 2020. Vol. 27, Is. 5. P. 122–162. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10965-020-02052-1>
10. *Hnizdiukh Yu. A., Yatsyshyn M. M., Reshetnyak O. V.* Surface Modification of Polymeric Materials by Polyaniline and Application of Polyaniline/Polymeric Composites / In: 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 2017. P. 423–473.  
DOI: <https://doi.org/10.1201/9781315366357-12>
11. *Stetsiv Yu., Yatsyshyn M., Demchenko P., Serkiz R.* Properties of polyaniline films deposited *in situ* on polyethylene substrate from solutions of aniline of different concentration // *Visn. Lviv Univ. Ser. Chem.* 2017. Is. 58, Pt. 2. P. 357–367 (in Ukrainian).

12. *Dispenza C., Sabatino M. A., Deghiedy N.* et al. In-situ polymerization of polyaniline in radiation functionalized polypropylene films // *Polymer*. 2015. Vol. 67. P. 128–138. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2015.04.038>
13. *Duboriz I., Pud A.* Polyaniline/poly(ethylene terephthalate) film as a new optical sensing material // *Sensor. Actuat. B-Chem*. 2014. Vol. 190. P. 398–407. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.snb.2013.09.005>
14. *Stetsiv Y. A., Yatsyshyn M. M., Nykypanchuk D. M.* et al Characterization of polyaniline thin films prepared on polyethylene terephthalate substrate // *Pol. Bull*. 2020. Vol. 77, Is. 12. DOI: <https://doi.org/10.1007/s00289-020-03426-7>
15. *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, Is. 2. P. 238–246. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.aca.2008.07.001>
16. *Tomsík E., Morávková Z., Stejskal Ja.* et al. In situ polymerized polyaniline films: The top and the bottom // *Synth. Met*. 2012. Vol. 162, Is. 24. P. 2401–2405. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2012.11.012>
17. *Stetsiv Yu., Halushchak I., Yatsyshyn M., Serkiz R.* Properties of polyaniline films deposited *in situ* of cellulose acetate substrate // *Visn. Lviv Univ. Ser. Chem*. 2016. Is. 57, Pt. 2. P. 418–431 (in Ukrainian)
18. *Wojkiewicz J. L., Bliznyuk V. N., Carquigny S.* et al. Nanostructured polyaniline-based composites for ppb range ammonia sensing // *Sensor. Actuat. B-Chem*. 2011. Vol. 160, Is. 1. P. 1394–1403. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.snb.2011.09.084>
19. *Kumar L., Rawal I., Kaur A., Annapoorni S.* Flexible room temperature ammonia sensor based on polyaniline // *Sensor. Actuat. B-Chem*. 2017. Vol. 240. P. 408–416. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.08.173>
20. *Trchová M., Morávková Z., Šeděnková I., Stejskal Ja.* Spectroscopy of thin polyaniline films deposited during chemical oxidation of aniline // *Chem. Pap*. 2012. Vol. 66, Is. 5. P. 415–445. DOI: <https://doi.org/10.2478/s11696-012-0142-6>
21. *Šeděnková I., Trchová M., Blinova N. V., Stejskal J.* In-situ polymerized polyaniline films. Preparation in solutions of hydrochloric, sulfuric, or phosphoric acid // *Thin Solid Films*. 2006. Vol. 515. P. 1640–1646. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2006.05.038>
22. *Pud A. A., Tabellout M., Kassiba A.* et al. The poly(ethylene terephthalate)/polyaniline composite: AFM, DRS and EPR investigations of some doping effects // *J. Mater. Sci.* – 2001. Vol. 36, Is. 14. P. 3355–3363. DOI: <https://doi.org/10.1023/A:1017983206220>
23. *Goswami S., Mitra M. K., Chattopadhyay K. K.* Enhanced field emission from polyaniline nano-porous thin films on PET substrate // *Synth. Met*. 2008. Vol. 159, Is. 23–24. P. 2430–2436. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2009.08.007>
24. *Job A. E., Herrmann Jr. P. S. P., Vaz D. O., Mattoso L. H. C.* 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. DOI: [https://doi.org/10.1002/1097-4628\(20010214\)79:7<1220::AID-APP90>3.0.CO;2-3](https://doi.org/10.1002/1097-4628(20010214)79:7<1220::AID-APP90>3.0.CO;2-3)
25. *Keblache H., Debarnot D., Merzouki A.* et al. Relationship between ammonia sensing properties of polyaniline nanostructures and their deposition and synthesis methods // *Anal. Chim. Acta*. 2012. Vol. 737. P. 64–71. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.aca.2012.06.003>

26. *Qi J., Xu X., Liu X. X., Lau K. T.* Fabrication of textile based conductometric polyaniline gas sensor // *Sensor. Actuat. B-Chem.* 2014. Vol. 202. P. 732–740.  
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.snb.2014.05.138>
27. *Lobotka P., Kunzo P., Kovacova E.* et al. Thin polyaniline and polyaniline/carbon nano-composite films for gas sensing // *Thin Solid Films.* 2011. Vol. 519, Is. 12. P. 4123–4127.  
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2011.01.177>

## MORPHOLOGY OF CHEMICALLY IN SITU PRECIPITATED FILMS OF POLYANILINE ON THE SUBSTRATE OF CELLULOSE TRIACETATE

**Yu. Stetsiv<sup>1</sup>, O. Vereshchagin<sup>2</sup>, M. Yatsyshyn<sup>1</sup>, M. Partyka<sup>1</sup>, T. Hrechukh<sup>1</sup>,  
S. Korniy<sup>3</sup>, O. Reshetniak<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>*Ivan Franko National University of Lviv,  
Kyryla i Mefodiya Str., 6, 79005, Lviv, Ukraine  
e-mail: mykhaylo.yatsyshyn@lnu.edu.ua ;*

<sup>2</sup>*SE Tylose GmbH & Co. KG, Wiesbaden, Germany  
e-mail: oleh.vereshchagin@gmail.com ;*

<sup>3</sup>*Karpenko Physical-Mechanical Institute of the NAS of Ukraine,  
Naukova Str., 5, 79601, Lviv, Ukraine  
e-mail: kornii@ipm.lviv.ua*

Thin films of polyaniline were obtained by chemical oxidation of 0,05 M aniline with ammonium peroxydisulfate on the substrate of cellulose triacetate in situ in an aqueous solution of 0.5 M citric acid (CA). These films on flexible substrate of cellulose triacetate were characterized by UV/VIS, FTIR ATR spectroscopy as well as SEM and atomic force microscopy. With the assistance of scanning electron microscope (SEM) was found that the film of polyaniline on substrate of cellulose triacetate, formed predominantly of macromolecular aggregates of different sizes, which are mainly close in the shape to circle. Detailed analysis of 2D-images of atomic force microscope confirmed, that polyaniline aggregates are preferably in the shape to circle. However, analysis of 3D-images displayed that the aggregates obtained by polyaniline on the surface of cellulose triacetate have an irregular quasi cone-shaped appearance with smooth (polished) sides. Obviously, that the growth of these aggregates occurs from the surface into the solution and when the aniline is consumed, happens smoothing effect of surfaces of these formations. In the films of polyaniline were detected the large cone-shaped localized aggregates of macromolecules of polyaniline. The parameters of thin polyaniline films such as: roughness, root mean square, asymmetry, eccentricity, average maximum height of sample as well as average maximum height and depth of roughness were determined and calculated by atomic force microscopy. As we can see from comparison of the calculated results of determining the thickness of polyaniline film on the matrix substrate with different methods shows their good convergence. The established effective thickness by various methods of polyaniline film is 80 nm.

*Keywords:* polyaniline, cellulose triacetate, films, structure, topology, morphology

Стаття надійшла до редколегії 30.10.2020

Прийнята до друку 18.05.2021