

544.023.2:722.5 547.741+676.026.723.2

ВЛАСТИВОСТІ ПЛІВОК ПОЛІАНІЛІНУ, ОСАДЖЕНИХ *IN SITU* НА АЦЕТАТ ЦЕЛЮЛОЗНИЙ СУБСТРАТ

Ю. Стеців, І. Галушак, М. Яцишин, Р. Серкіз

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

Досліджено модифікацію ацетат целюлозного плівкового субстрату *in situ* плівками поліаніліну хімічним окисненням різних концентрацій аніліну (0,01, 0,05, 0,1 і 0,2 М) амоній пероксодисульфатом у водних розчинах цитратної кислоти. Властивості плівок вивчено за допомогою УФ-В, ІЧ-ФІП спектроскопії та СЕМ-зображень. Розрахована за даними УФ-спектрів товщина одношарової плівки поліаніліну становить ~70 нм. З'ясовано, що утворені плівки поліаніліну на поверхні ацетат целюлозного плівкового субстрату містять делокалізовані мікрочастинки поліаніліну на фоні його тонких плівок, утворених нанорозмірними напівсферичними агрегатами, адгезованими до поверхні ацетат целюлозного субстрату.

Ключові слова: анілін, поліанілін, ацетат целюлози, модифікація, структура, морфологія.

Поліанілін (ПАН) – електропровідний полімер (ЕПП), який має високу питому електропровідність, хімічну і термічну стійкість, хімічну чутливість, є екологічний [1–3]. Однак для ПАН притаманна висока крихкість [4], що значно обмежує можливості його застосування. Для вирішення цієї проблеми ПАН наносять на поверхні як природних і штучних мінералів, так і полімерів різного походження, які слугують субстратами-підкладками [5]. Нанесення ПАН на такі субстрати-підкладки дає змогу отримати матеріал із поліпшеною технологічністю, що значно розширює можливості його застосування. Субстрати відіграють роль матриці – носія ПАН, осадженого на них у вигляді плівок, сформованих нанорозмірними частинками чи їхніми агрегатами різної морфології. Серед великої кількості полімерів [6] цікавим матеріалом для підкладок може слугувати плівка ацетат целюлози (АЦл), яка має хорошу ударну міцність, є стабільною, її легко обробляти, вона нетоксична [7].

Доведено, що тонкі плівки поліаніліну на АЦл підкладках (АЦл/ПАН) мають хорошу механічну міцність (~1 000 циклів вигинання), низький поверхневий електричний опір 188–8 700 Ом/кв залежно від концентрації аніліну (Ан) і прозорість – від 39 до 82 % [8]. З'ясовано, що електропровідність АЦл/ПАН мембран становить ~0,98 См/см [9]. Автори [10] виявили високу чутливість плівки АЦл/ПАН до концентрації натрій додецилсульфату, межа виявлення якого для плівок із вмістом ПАН 0,05 % становить $\geq 0,1$ мМ. Визначено, що композити АЦл/ПАН завдяки їхній стабільності до термоокиснення можна використовувати в електричних та електронних пристроях нижче 100 °С після відпалу [11].

Одним із основних методів нанесення ПАН на підкладки-субстрати є хімічне окиснення аніліну (Ан) *in situ* в кислотному середовищі різними окисниками за наявності в реакційній суміші цих субстратів [6]. Такий спосіб є простим і економічним, дає змогу отримувати електропровідні шари ЕПП на непровідних підкладках. Окиснювальну полімеризацію аніліну *in situ* з одночасним осадженням на субстратах можна реалізувати трьома способами: першочерговим нанесенням на підкладку окисника з подальшим додаванням мономеру або ж навпаки, а також осадженням на підкладку полімеру з суміші мономеру й окисника [12]. Як середовище і допувальний ПАН агент використовують неорганічні й органічні кислоти [12–13]. Застосування цитратної кислоти (ЦК) як середовища і допantu ПАН може бути дуже цікавим теоретичним і прикладним аспектом модифікації, оскільки її три карбоксильні групи можуть ефективно зв'язувати макромолекули ПАН між собою, а її гідроксильна група може зв'язувати макромолекули ПАН з поверхнею АЦл. Дві карбоксильні групи ЦК, приєднані до двох $-NH_2-$ груп, виявляють спорідненість щодо позитивно заряджених груп поляронів макромолекул ПАН у двох сусідніх макромолекулах. Комбінації серії таких повторюваних ланок можуть приводити до лінійності в структурі макромолекул, а також до утворення деякого розгалуження макромолекулярних ланцюгів, яке може, з'являтися через участь третьої карбоксильної групи або водневих зв'язків гідроксильних груп цитратної кислоти з аміногрупою іншої суміжної макромолекули ПАН.

Аналіз результатів досліджень з модифікації полімерних субстратів [6] засвідчує, що формування і з'ясування властивостей плівок ПАН на ацетат целюлозних підкладках-субстратах системно не вивчали. Ми спробували модифікувати ацетат целюлозні підкладки плівками ПАН різної товщини в найпростіших експериментальних умовах і дослідити їхні властивості.

Методика експерименту

Для синтезів ПАН використовували анілін, який перед дослідженням переганяли у вакуумі, як окисник застосували амоній пероксодисульфат (АмПОДС) фірми "Aldrich". Розчини цитратної кислоти готували із реактиву х. ч., що є в продажі, а розчини натрій гідроксиду – з фіксагалів фірми "Merck". Усі розчини готували на дистильованій воді. Ацетат целюлозним субстратом-підкладкою слугувала плівка товщиною ~ 90 мкм, густиною $1,33$ г/см³ з розмірами 4×4 см.

Модифікацію АЦл підкладки ПАН проводили так: зразки АЦл заздалегідь витримували у розчині Ан різних концентрацій (0,01–0,2 М) у водній 0,5 М ЦК. Для цього відповідну наважку Ан (табл. 1) розчиняли у 80 мл водного 0,5 М розчину ЦК, занурювали в цей розчин АЦл субстрати, витримували 1 год. Після цього одноразово додавали розчин АмПОДС у 0,5 М ЦК об'ємом 20 мл та витримували ~ 24 год без перемішування. Температура синтезу – 20 ± 1 °С. Після синтезу зразки тричі промивали дистильованою водою і сушили на повітрі. Дедопування отриманих зразків виконували в 0,1 М водному розчині NaOH упродовж 5 хв, потім промивали дистильованою водою і сушили на повітрі. Повторне допування дедопованих плівок АЦл/ПАН проводили в 0,5 М водному розчині ЦК упродовж 5 хв, промивали дистильованою водою і сушили на повітрі.

Спектри в ультрафіолетовій та видимій ділянках (УФ-В спектри) зразків АЦл/ПАН записували на спектрофотометрі Ulab S 108UV стосовно плівок АЦл у межах 200–1 000 нм. Інфрачервоний з Фур'є перетворенням (ІЧ-ФП) спектральний аналіз зразків проводили за допомогою спектрофотометра марки NICOLET IS 10 у межах $4\,000\text{--}650\text{ см}^{-1}$ у режимі відбивання, який пізніше трансформували в режим пропускання. Зразки на пропускання досліджували за допомогою оптичного поляризаційного мікроскопа МП-3. Для дослідження морфології отриманих зразків використовували растровий електронний мікроскоп-мікроаналізатор РЕММА-102-02. Товщину ПАН плівки на АЦл підкладках визначали за допомогою мікроскопа інтерферометра МІІ-4.

Склади реакційних сумішей, які використовували для модифікації зразків АЦл підкладок поліаніліном, наведені в табл. 1.

Таблиця 1

Склад реакційних сумішей для модифікації АЦл підкладок

Концентрація, М		Маса $\pm 0,002$, г	
ЦК	Ан	Ан	АмПОДС
0,5	0,01	0,093	0,375
	0,05	0,465	1,875
	0,10	0,930	3,756
	0,20	1,860	7,512

Важливим завданням дослідження було визначення оптимальної концентрації Ан у реакційному середовищі для нанесення адгезивних і стійких до промивання шарів ПАН на АЦл підкладках.

Результати та обговорення

На рис. 1 зображено УФ-В спектри плівок ПАН на підкладках з АЦл, форма яких відповідає наведеній у літературі [14–17]. Поліанілін у синтезованих плівках (див. рис. 1, а та б, криві 1, 3) перебуває у формі емеральдинової солі (ЕМС), про що свідчить наявність плеча за довжини хвилі $\lambda \sim 420$ нм і широкої смуги з максимумом при ~ 840 нм [14]. Смуги з піками при ~ 340 , 430, 840 нм відповідають $\pi\text{--}\pi^*$, полярон $\text{--}\pi^*$, $\pi\text{--}\pi$ полярон переходам, відповідно [15–17].

Зі збільшенням концентрації аніліну в реакційному середовищі зростає співвідношення D_{800}/D_{340} від 0,6 до 0,8 (див. рис. 1, а), яке свідчить про утворення ПАН з вищим ступенем окиснення [18].

Як відомо, ПАН, як чутливий матеріал, можна використовувати для конструювання оптичних сенсорних пристроїв [14], оскільки в допованому стані ПАН може слугувати як оптичний сенсор для речовин з основними властивостями, а в дедопованому стані – для виявлення речовин з кислотними властивостями. Крім того, ПАН можна легко дедопувати і, в разі потреби, повторно доповувати різними допантами. Тому ми також дослідили процеси дедопування – повторного допування

отриманих зразків для з'ясування можливості практичного застосування, тобто їхньої "працездатності". Після обробки зразка АЦл/ПАН, синтезованого за концентрації Ан у реакційній суміші 0,05 М, розчином NaOH на УФ-В спектрах простежується пік при 620 нм, який відповідає перенесенню заряду з бензольного циклу на хіноїдний (див. рис. 1, б, крива 2) і свідчить про утворення емеральдинової основи (ЕМО) поліаніліну [14]. У разі повторного витримання цього зразка в розчині ЦК на УФ-В спектрі (див. рис. 1, б, крива 3) знову простежуються дві широкі смуги при ~420 і 830 нм, які свідчать про допований стан ПАН, тобто утворення ЕмС [14]. На УФ-В спектрі повторно допованого цього зразка простежено незначне зменшення значень оптичної густини піків при ~420 і 830 нм (див. рис. 1, б, крива 3), яке може бути зумовлене вищою ефективністю допування ПАН у процесі хімічного синтезу, ніж у випадку повторного допування ЦК.

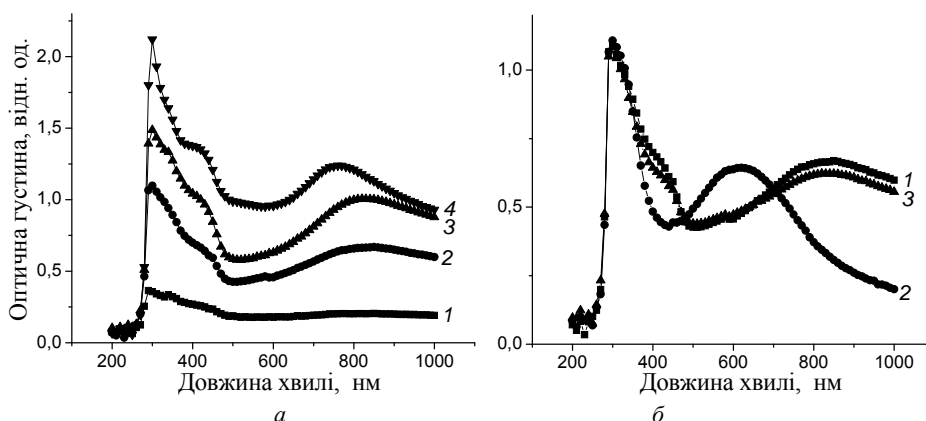


Рис. 1. УФ-В спектри зразків АЦл/ПАН, синтезованих у 0,5 М ЦК за концентрацій Ан, М: а – 1 – 0,01; 2 – 0,05; 3 – 0,1; 4 – 0,2; б – синтезованого за концентрації Ан 0,05 М: 1 – після синтезу; 2 – дедопованого впродовж 5 хв у 0,1 М NaOH; 3 – повторно допованого впродовж 5 хв у 0,5 М ЦК.

Результати УФ-В спектроскопії (рис. 2), а саме: зростання оптичної густини почергово нанесених ("плівка на плівку") плівок ПАН на підкладку, означають, що товщина плівки ПАН, а відповідно, і маса осажденного полімеру на поверхні підкладки з АЦл збільшується зі зростанням концентрації Ан у реакційному середовищі. Для виявлення впливу кількості осаджень ПАН на підкладку ми провели п'ять послідовних осаджень ПАН із 0,05 М розчинів Ан у 0,5 М ЦК. УФ-В спектри отриманих зразків АЦл/ПАН зображено на рис. 2.

З рис. 2, б бачимо, що інтенсивність поглинання плівок ПАН лінійно зростає з кількістю шарів, осаждених на АЦл підкладці. Ця закономірність простежується тільки для трьох шарів. З огляду на сильне поглинання товстими плівками ПАН (4 і більше шарів) оптична густина мало змінюється зі збільшенням кількості шарів ПАН (див. рис. 2, б). За значеннями інтенсивностей оптичного поглинання різної кількості плівок (шарів) ПАН на АЦл підкладці (див. рис. 3) при $\lambda \approx 400$ нм (D_{400}) ми оцінили товщину d плівок ПАН за рівнянням [20]

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

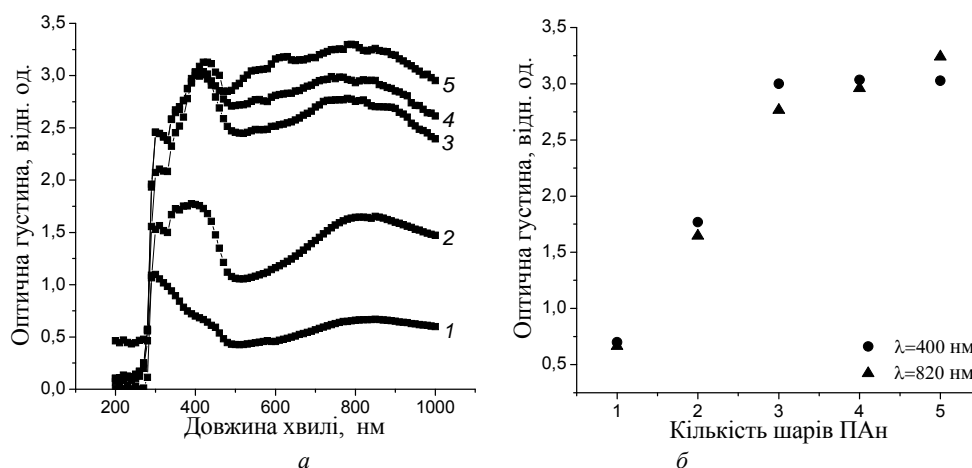


Рис. 2. УФ-В спектри зразків АЦл/ПАН, осаджених за концентрації Ан 0,05 М в 0,5 М ЦК (а) та залежність оптичної густини від кількості шарів ПАН (б). Кількість шарів ПАН: 1 – 1; 2 – 2; 3 – 3; 4 – 4; 5 – 5.

Товщина першого шару півки ПАН (див. рис. 3), розрахована за рівнянням (1), становила ~ 70 нм, а другого і третього шарів – ~ 150 нм. Визначена за допомогою мікроскопа інтерферометра МІІ-4 товщина першого шару ПАН становила $\sim 85 \pm 10$ нм, а першого і другого – $\sim 210 \pm 10$ нм.

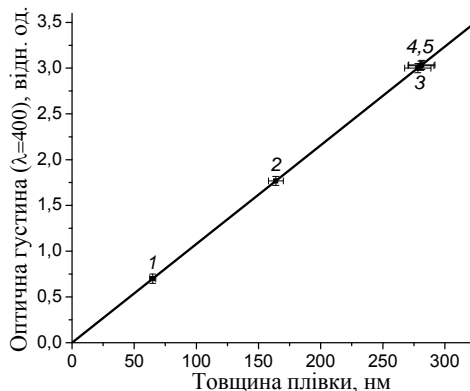


Рис. 3. Зміна інтенсивності поглинання від кількості шарів ПАН на АЦл підкладці. Кількість шарів ПАН: 1 – 1; 2 – 2; 3 – 3; 4 – 4; 5 – 5.

Зазначимо, що рис. 3 можна використати як калібрувальну криву для визначення товщини плівок ПАН, осаджених на прозорі плівковій субстрат-підкладці. Однак оцінка процесу осадження багат шарових плівок ПАН (більше трьох шарів ПАН) за допомогою УФ-В спектрів утруднена через утворення непрозорих (товстих) шарів ПАН, які не пропускають світла, і фіксація УФ-В спектрів стає неможливою. На підставі отриманих результатів можна стверджувати, що за умов синтезу, використаних нами, оптимальна кількість шарів ПАН на АЦл підкладці становить три.

Дослідження ІЧ-ФП спектрів плівок ПАН на АЦл підкладках засвідчило, що для цих спектрів властиві характеристичні смуги поглинання як ПАН, так і АЦл (див. рис. 4).

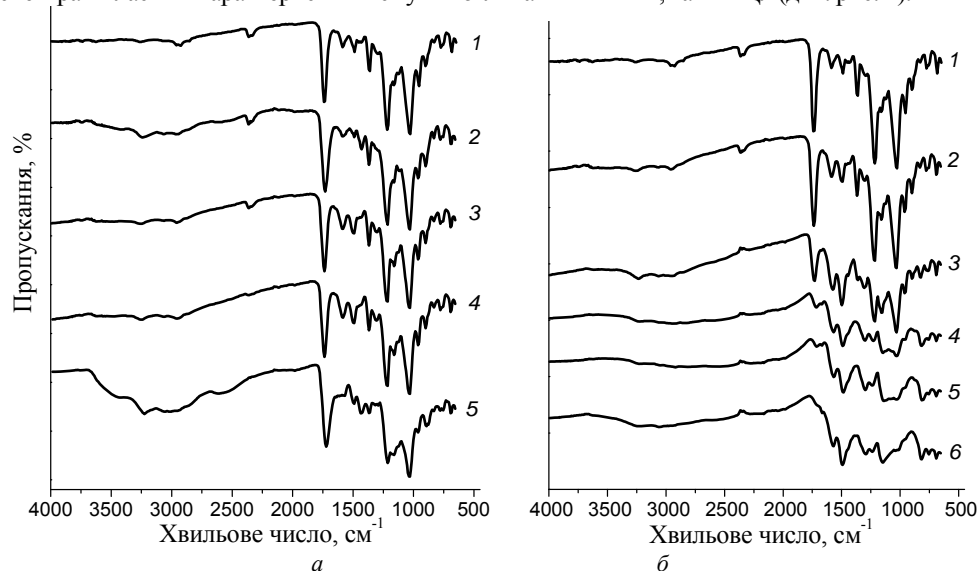


Рис. 4. ІЧ-ФП спектри: *a* – АЦл (1) і плівок АЦл/ПАН (2–5), синтезованих у 0,05 М ЦК за концентрацій Ан, М: 2 – 0,01; 3 – 0,05; 4 – 0,1; 5 – 0,2; *б* – АЦл (1) і АЦл/ПАН (2–6), синтезованих за концентрації Ан 0,05 М в 0,5 М ЦК. Кількість шарів ПАН: 2 – 1; 3 – 2; 4 – 3; 5 – 4; 6 – 5.

Зокрема, на ІЧ-ФП спектрі АЦл (див. рис. 4, *a*, крива 1) наявні інтенсивні характеристичні піки при ~ 1738 , 1366 , 1060 cm^{-1} , які відповідають валентним коливанням С=О, СН₃ і С–О–С функціональних груп АЦл, відповідно [20]. Водночас наявність ПАН на плівці АЦл підтверджена наявністю властивих для ПАН характеристичних інтенсивних смуг при ~ 1584 і 1495 cm^{-1} (див. рис. 4, криві 1–5), які відносять до валентних коливань хіноїдного і бензоїдного циклів макромолекули ПАН, відповідно [14].

Як бачимо з рис. 4, *б*, інтенсивність характеристичних смуг АЦл зі збільшенням кількості шарів ПАН зменшується, а інтенсивність характеристичних смуг ПАН зростає, що засвідчує збільшення кількості осадженого на підкладці ПАН. Оскільки характеристичні смуги ПАН можуть бути деформовані або замасковані смугами АЦл, то ми спробували відділити їхній внесок. Для цього від спектра композита АЦл/ПАН, отриманого за наявності в реакційній суміші 0,05 М аніліну, віднімали спектр субстрату (див. рис. 5 *a*, крива 3).

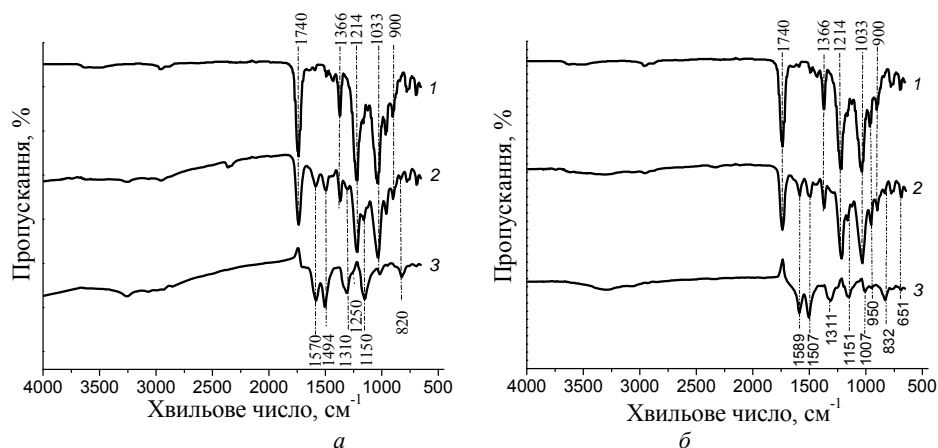


Рис. 5. ІЧ-ФП спектри плівок: *a* – після синтезу; *б* – дедопованої в 0,1 М NaOH упродовж 5 хв; 1 – АЦл; 2 – АЦл/ПАН; 3 – різницевий спектр ПАН.

Унаслідок цього смуги ПАН у різницевому ІЧ-ФП спектрі (див. рис. 5 *a*, крива 3) стали більш вираженими і відповідають спектру ПАН, синтезованому за наявності цитратної та інших органічних кислот (табл. 2) [13, 18, 21–24]. На різницевому ІЧ-ФП спектрі ПАН (див. рис. 5, *a*, крива 3) простежується характеристична смуга при $\sim 1\,310\text{ см}^{-1}$, яка відповідає допованому стану ПАН [24].

Співвідношення площ під піками Q/V допованого ПАН, які відповідають валентним коливанням хіноїдного (Q) і бензоїдного (V) кілець, становить 0,9 і засвідчує високий ступінь окиснення ПАН [25, 26]. Для порівняння на рис. 5, *б*, крива 1 зображено ІЧ-ФП спектр дедопованого ПАН на підкладці з АЦл, а на рис. 5, *б*, крива 3 – різницевий ІЧ-ФП спектр дедопованого ПАН. Як бачимо з різницевих ІЧ-ФП спектрів (див. рис. 5, *a* і *б*, криві 3), вони відрізняються інтенсивностями характеристичних смуг. Наявність слабо інтенсивного піка (плеча) при $\sim 1\,740\text{ см}^{-1}$ на обох сумарних спектрах може бути пов'язана з валентним коливанням $C=O$ групи ЦК і зумовлена технічним чинником [14] отримання різницевих спектрів (див. рис. 5, криві 3).

Характер різницевого спектра допованого ПАН (див. рис. 5, *a*, крива 3) у межах $3\,750\text{--}2\,000\text{ см}^{-1}$ і наявність характеристичних піків при $3\,263$, $3\,072$, $2\,987$ і $2\,853\text{ см}^{-1}$ на широкій адсорбційній смузі свідчать про внутрішньо- і міжмолекулярні водневі зв'язки [34, 35]. Участь в утворенні водневих зв'язків в осадженій плівці ПАН беруть: ЦК – допант ПАН і макромолекули ПАН, макромолекули ПАН, а в інтерфазі плівка АЦл/ПАН – ЦК, макромолекули ПАН, поверхневі карбоксильні і гідроксильні групи АЦл. ІЧ-ФП спектр дедопованого ПАН (див. рис. 5, *б*, крива 3) відповідає таким, які описані в [14, 36]. Характер спектра дедопованого ПАН у межах $3\,750\text{--}2\,000\text{ см}^{-1}$ (див. рис. 5, *б*, крива 3) є відмінним від спектра допованого ПАН (див. рис. 5, *a*, крива 3). Основні характеристичні піки ПАН у цих межах частот є менш інтенсивними завдяки частковому видаленню молекул ЦК з плівки ПАН, а також переведенням ЦК у її натрієву сіль під час дедопування. Порівняння ІЧ-ФП спектрів допованого і дедопованого ПАН (див. рис. 5, табл. 2).

Таблиця 2

Значення характеристичних смуг плівок АЦл та Пан

Характеристичні смуги коливань	Хвильове число, см ⁻¹	Інтенсивність піка	Література
АЦл			
ν O–H	3 500–3 100	Сл	[27]
ν C–H	2 947	Ср	[28]
ν C=O	1 738	С	[29]
δ_c CH ₂ чи δ_{ac} CH ₃	1 457	Сл	[28]
δ_c C–H	1 366	Ср	[28]
ν C–O	1 214	С	[28]
ν_{ac} C–O–C	1 162	Сл	[28]
ν C–O–C	1 033	С	[11]
ν_{ac} чи δ C–H	900	Ср	[27]
Пан допований (різницевий спектр)			
ν N–H	3 500	Сл	[29]
ν C–H	3 065–2 830	Сл	[30]
ν_Q	1 568	С	[31]
ν_B	1 494	С	[26, 31]
ν C–N вторинного ароматичного аміну	1 290	Ср	[29]
ν C–N ⁺ полярона	1 250	Сл	[24]
δ C–H	1 150	С	[32]
γ C–H 1,4-дизаміщеного кільця	820	С	[24]
γ C–H моно- або 1,2-дизаміщеного кільця	755	Сл	[33]
Пан дедопований (різницевий спектр)			
ν N–H	3 500	Сл	[29]
ν C–H	3 065–2 830	Сл	[30]
ν_Q	1 589	Сл	[31]
ν_B	1 507	С	[26, 31]
ν C–N вторинного ароматичного аміну	1 311	Сл	[29]
ν C–N ⁺ полярона	1 250	Сл	[24]
δ C–H	1 150	С	[32]
γ C–H 1,4-дизаміщеного кільця	832	С	[24]
γ C–H моно- або 1,2-дизаміщеного кільця	755	Сл	[33]

Примітка: ν – валентні коливання; δ – площинні деформаційні коливання; γ – позаплощинні деформаційні коливання; ac – асиметричні; c – симетричні; С – сильний; Ср – середній; Сл – слабкий.

засвідчує також червоне зміщення характеристичних піків допованого ПАн стосовно дедопованого ПАн (див. рис. 5, криві 3), зокрема, Q пік при 1589 см^{-1} змістився до 1568 см^{-1} , а B пік при 1507 см^{-1} – до 1494 см^{-1} , $C-N$ пік при 1311 см^{-1} – до 1290 см^{-1} , яке підтверджує сильну асоціативну взаємодію за допомогою водневих зв'язків [37, 38]. Ці червоні зміщення наведених вище піків і зростання інтенсивності широкої смуги поглинання в межах $3500\text{--}2000\text{ см}^{-1}$ для цієї композитної плівки доводять, що допування ПАн викликає взаємодію між $N=Q=N$ групами ПАн із $-CO_2H$ групами ЦК і $O-H$ груп ЦК із поверхневими $-CO_2H$ і $O-H$ групами АЦл, а також взаємодію між $N=Q=N$ і $B-N-H-B$ групами ПАн. За цих умов є також взаємодія поверхневих CO_2H і $O-H$ груп АЦл з $N=Q=N$ і $B-N-H-B$ групами ПАн [35]. Уважають, що в разі кислотного протонування емеральдинової основи хіноїдні цикли перетворюються на бензеноїдні цикли за вимушеним протоним механізмом спарювання спінів [14, 39]. У цьому випадку інтенсивна широка смуга з піком при $\sim 1500\text{ см}^{-1}$, яка відповідає протонованому емеральдину, асоціюється з високою електричною питомою електропровідністю і вищою мірою електронної делокалізації в допованому ПАн [39, 40].

Для аналізу морфології плівок ПАн використовували оптичну мікроскопію на пропускання та скануючу електронну мікроскопію. На рис. 6 зображені мікрофотографії ділянок поверхні плівок: АЦл, ПАн на підкладці з АЦл, синтезованих у водному розчині $0,5\text{ М}$ ЦК за різних концентрацій Ан. Як бачимо з рис. 6, *а*, плівці АЦл властиві флуктуації товщини – наявність темніших ділянок. Збільшення концентрації Ан в реакційній суміші сприяє утворенню щільніших і однорідніших плівок ПАн, що виявляється в більш інтенсивному забарвленні композиційної плівки (див. рис. 6, *а–д*). Однак існує критична межа концентрації Ан в реакційній суміші, за якої утворена плівка ПАн є стійкою й адгезивною до поверхні підкладки з АЦл.

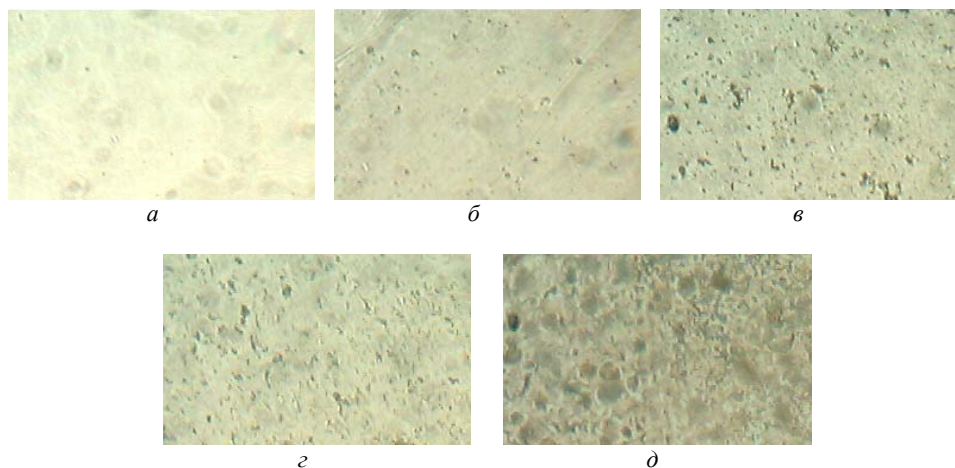


Рис. 6. Мікрофотографії зразків: *а* – підкладка з АЦл та плівок АЦл/ПАн, сформованих за концентрацій Ан, М: *б* – 0,01; *в* – 0,05; *г* – 0,1; *д* – 0,2. $\times 320$.

Із СЕМ-зображення поверхні зразка АЦл/ПАН, синтезованого за концентрації Ан 0,05 М, бачимо, що плівка ПАН є орієнтованою в одному напрямі з нижнього лівого до верхнього правого кута зображення (див. рис. 7, *a, б*). Подібну орієнтацію плівки ПАН на ПЕ підкладці визначено в [41]. Таку орієнтацію створюють видовжені агрегати макромолекул ПАН за наявності молекул цитратної кислоти [22–24]. Аналіз СЕМ-зображень поверхні зразка АЦл/ПАН (див. рис. 7, *a, б*) засвідчує, що одинарна плівка ПАН на АЦл підкладці складається з двох шарів: первинного – основного, який адгезований до поверхні АЦл підкладки, і вторинного, сформованого на первинному шарі різнорозмірними агрегатами макромолекул.

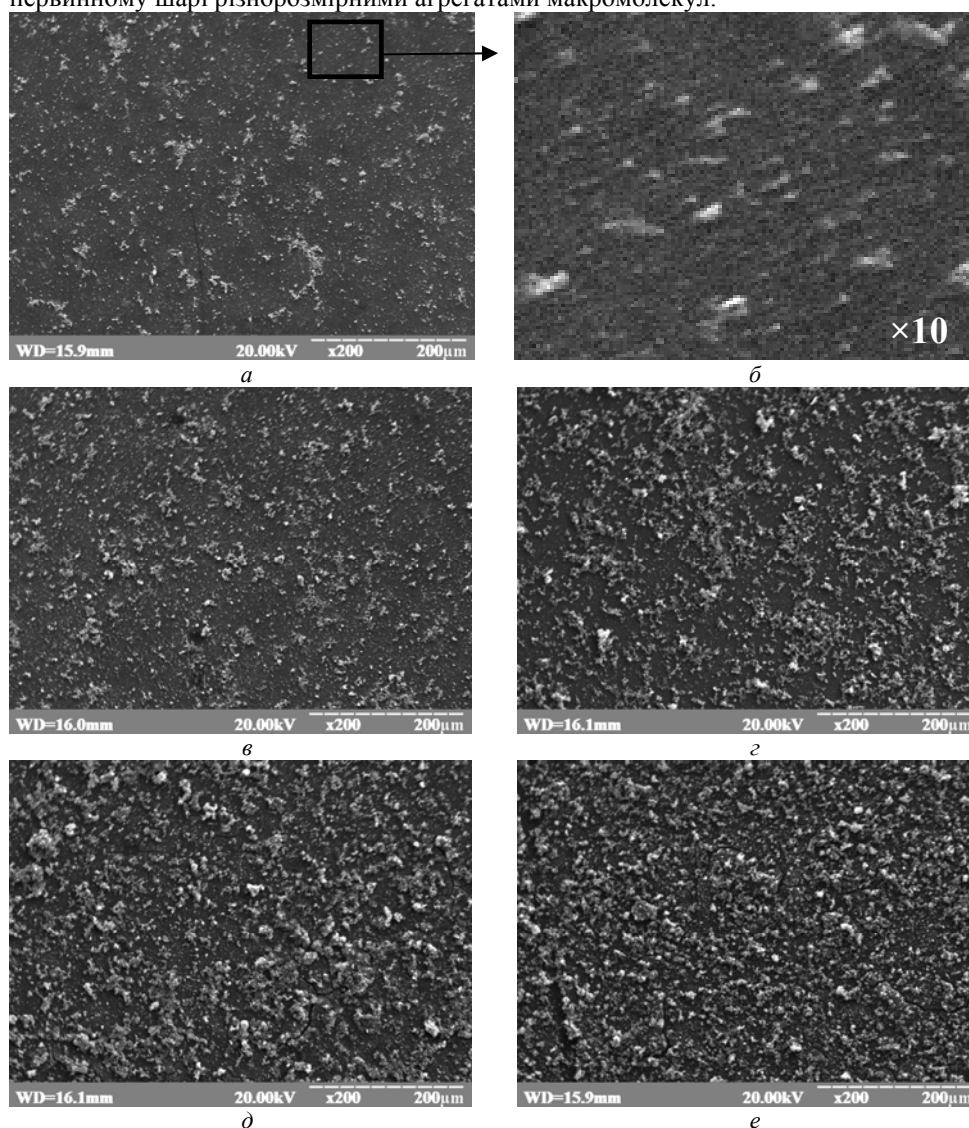


Рис. 7. СЕМ зображення плівки АЦл/ПАН, кількість шарів ПАН: *a* – 1; *б* – фрагмент із рис. *в* – 2; *г* – 3; *д* – 4; *е* – 5×200.

Первинний шар на підкладці з АЦл утворюють сферичні й напівсферичні нанорозмірні агрегати ПАН. Окрім напівсферичних агрегатів розміром $\sim 1\text{--}2$ мкм, наявне агрегування неправильної форми сферичних гранул у вигляді мікроагрегатів розміром $\sim 10\text{--}20$ мкм, сформованих декількома агрегатами з розмірами $\sim 0,5\text{--}1,0$ мкм (див. рис. 6, б). Зі збільшенням кількості шарів ПАН на плівці з АЦл видно великорозмірні ($\sim 10\text{--}20$ мкм) переважно овальної форми агрегати макромолекул ПАН (див. рис. 6, в–е).

Отже, методом хімічного окиснення різних концентрацій аніліну в $0,5$ М розчинах цитратної кислоти за наявності плівок АЦл на них осаждено одношарові нанорозмірні плівки ПАН. За концентрації аніліну $0,05$ М методом “плівка на плівку” осаждено багат шарові плівки ПАН на АЦл підкладки. За даними УФ-спектрів розраховано товщини шарів плівок ПАН, які становлять у середньому $\sim 75 \pm 10$ нм. Досліджено вплив допування – дедопування – повторного допування на оптичні властивості одношарових плівок ПАН. З’ясовано, що в разі повторного допування оптичні властивості плівки ПАН є подібними до оптичних властивостей ПАН, допованого в процесі синтезу. За допомогою УФ-В та ІЧ-ФІ спектральних аналізів досліджено структуру одно- і багат шарових плівок ПАН на АЦл субстраті, отриманих у процесі синтезу, дедопованих, а також повторно допованих. Аналіз УФ-В та ІЧ-ФІ спектрів підтвердив утворення плівок ПАН на підкладці з АЦл з високим ступенем окиснення. Виявлено, що макромолекули ПАН утворені з’єднанням молекул аніліну в $1,4$ положенні. Визначено, що між макромолекулами ПАН і цитратною кислотою існує міжмолекулярна взаємодія за допомогою водневого зв’язку. Участь в утворенні водневих зв’язків в осажденій плівці ПАН бере ЦК – допант ПАН і його макромолекули, а в інтерфазі – плівка ПАН/АЦл – ЦК, макромолекули ПАН, поверхневі карбоксильні й гідроксильні групи АЦл. Морфологія одно- і двошарових плівок ПАН – це поєднання умовно гладкої нанорозмірної плівки ПАН на АЦл підкладці з делокалізованими наноагрегатами макромолекул ПАН, головню, сферичної форми, а також делокалізованими мікроагрегатами неправильної форми макромолекул ПАН. Морфологія багат шарових плівок ПАН є поєднанням умовно гладкої нанорозмірної плівки ПАН на АЦл підкладці з делокалізованими мікроагрегатами макромолекул ПАН сферичної і неправильної форми.

1. *MacDiarmid A. G.* “Synthetic Metals”: A Novel Role for Organic Polymers (Nobel Lecture) // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2001. Vol. 125. P. 11–22.
2. *Stejskal J., Gilbert R. G.* Polyaniline. Preparation of a conducting polymer (IUPAC Technical Report) // *Pure Appl. Chem.* 2002. Vol. 74. Is. 5. P. 857–867.
3. *Čirić-Marjanović G.* Recent advances in polyaniline research: Polymerization mechanisms, structural aspects, properties and applications // *Synth. Met.* 2013. Vol. 177. P. 1–47.
4. *Elyashevich G. K., Smirnov M. A., Kuryndin I. S.* et al. Electroactive composite systems containing high conductive polymer layers on poly(ethylene) porous films // *Polym. Adv. Technol.* 2006. Vol. 17. Iss. 9–10. P. 700–704.
5. *Malinauskas A.* Chemical deposition of conducting polymers // *Polymer.* 2001. Vol. 42. Is. 9. P. 3957–3972.

6. *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.
7. *Cerqueira D. A., Filho G. R., Carvalho R. A. et al. ¹H-NMR characterization of cellulose acetate obtained from sugarcane bagasse // Polimeros. 2010. Vol. 20, Is. 2. P. 85–91.*
8. *Devarayan K., Lei D., Kim H.-Y. et al. Flexible Transparent Electrode based on PANi Nanowire/Nylon Nanofiber Reinforced Cellulose Acetate Thin Film as Supercapacitor // Chem. Eng. J. 2015. Vol. 273. P. 603–609.*
9. *Shehzad M. A., Qaiser A. A., Javaid A. et al. In situ solution-phase polymerization and chemical vapor deposition of polyaniline on microporous cellulose ester membranes: AFM and electrical conductivity studies // Synth. Met. 2015. Vol. 200. P. 164–171.*
10. *Valente A. J. M., Burrows H. D., Polishchuk A. Ya. et al. Permeation of sodium dodecyl sulfate through polyaniline-modified cellulose acetate membranes // Polymer. 2005. Vol. 46. P. 5918–5928.*
11. *Al-Ahmed A., Mohammad F., Rahman M. Composites of polyaniline and cellulose acetate: preparation, characterization, thermo-oxidative degradation and stability in terms of DC electrical conductivity retention // Synth. Met. 2004. Vol. 144. Is. 1. P. 29–49.*
12. *Гніздюх Ю., Яцишин М., Пандяк Н. Модифікація поверхонь полімерних матеріалів поліаніліном in situ // Праці НТШ. Хім. науки. 2015. Т. XLII. С. 25–42.*
13. *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.*
14. *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.*
15. *Yang D., Lu W., Goering R. Investigation of polyaniline processibility using GPC/UV-vis analysis // Synth. Met. 2009. Vol. 159. P. 666–674.*
16. *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.*
17. *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. P. 2430–2436.*
18. *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.*
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. *Liu C., Bai R. Preparation of chitosan/cellulose acetate blend hollow fibers for adsorptive performance // J. Membrane Sci. 2005. Vol. 267. P. 68–77.*
21. *Yin J., Xia X., Xiang L. et al. The electrorheological effect of polyaniline nanofiber, nanoparticle and microparticle suspensions // Smart Mater. Struct. 2009. Vol. 18. Is. 18. P. 095007 (11pp).*
22. *Bhandari S., Khastgir D. Template-free solid state synthesis of ultra-long airy polyaniline nano wire supercapacitor // Mater. Lett. 2014. Vol. 135. P. 202–205.*
23. *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.*

24. Wang J., Zhang K., Zhao L. 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.
25. Jia Q., Shan S., Jiang L. et al. One-Step Synthesis of Polyaniline Nanofibers Decorated with Silver // J. Appl. Polym. Sci. 2010. Vol. 115. P. 26–31.
26. Patil R. B., Jatratkar A. A., Devan R. S. et al. Effect of pH on the properties of chemical bath deposited polyaniline thin film // Appl. Surf. Sci. 2015. Vol. 327. P. 201–204.
27. Socrates G. Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts. New York: John Wiley & Sons, 2001. 347 p.
28. Ilharco L. M., Brito de Barros R. Aggregation of Pseudoisocyanine Iodide in Cellulose Acetate Films: Structural Characterization by FTIR // Langmuir. 2000. Vol. 16. P. 9331–9337.
29. Trchova M., Stejskal J. Polyaniline: The infrared spectroscopy of conducting polymer nanotubes // Pure Appl. Chem. 2011. Vol. 83. Is. 10. P. 1803–1817.
30. Yan J., Wang C., Gao Y. et al. Anchoring conductive polyaniline on the surface of expandable polystyrene beads by swelling-based and in situ polymerization of aniline method // Chem. Eng. J. 2011. Vol. 172. Is. 1. P. 564–571.
31. Xu H., Wu J., Li C. et al. Investigation of polyaniline films doped with Fe³⁺ as the electrode material for electrochemical supercapacitors // Electrochim. Acta. 2015. Vol. 165. P. 14–21.
32. Gu Y., Chen C.-C., Ruan Z.-W. Enzymatic synthesis of conductive polyaniline using linear BSA as the template in the presence of sodium dodecyl sulfate // Synth. Met. 2009. Vol. 159. P. 2091–2096.
33. Trchova M., Šeděnkova I., Konyushenko E.N. et al. Evolution of Polyaniline Nanotubes: The Oxidation of Aniline in Water // J. Phys. Chem. B. 2006. Vol. 110. Is. 19. P. 9461–9468.
34. Li G., Zhang C., Peng H. Facile Synthesis of Self-Assembled Polyaniline Nanodisks // Macromol. Rapid. Commun. 2008. Vol. 29. P. 63–67.
35. Lee H.-T., Wang C.-C. Effects of Interactions Among Polyaniline, Camphorsulfonic Acid and Silica on the Structure and Properties of Their Conductive Hybrids // Polymer. Engineer. Sci. 2008. Vol. 48. Is. 3. P. 439–447.
36. Hsieh T.-H., Ho K.-S., Bi X. et al. Synthesis and electromagnetic properties of polyaniline-coated silica/maghemite nanoparticles // Eur. Polymer J. 2009. Vol. 45. P. 613–620.
37. Šeděnková I., Trchová M., Blinova N. V. et al. In-situ polymerized polyaniline films. Preparation in solutions of hydrochloric, sulfuric, or phosphoric acid // Thin Solid Films. 2006. Vol. 515. P. 1640–1646.
38. Trchová M., Sapurina I., Prokeš J. et al. FTIR spectroscopy of ordered polyaniline films // Synth. Met. 2003. Vol. 135–136. P. 305–306.
39. Tang Q., Sun X., Li Q. et al. Synthesis of oriented polyaniline flake arrays // Mater. Lett. 2009. Vol. 63. P. 540–542.
40. Li X. Improving the electrochemical properties of polyaniline by co-doping with titanium ions and protonic acid // Electrochim. Acta. 2009. Vol. 54. P. 5634–5639.
41. Wang J. G., Neoh K. G., Kang E. T. Polyaniline–palladium composite coatings for metallization of polyethylene substrate // Appl. Surf. Sci. 2003. Vol. 218. P. 231–244.

**PROPERTIES OF POLYANILINE FILMS
DEPOSITED *IN SITU* OF CELLULOSE ACETATE SUBSTRATE**

Yu. Stetsiv, I. Halushchak, M. Yatsyshyn, R. Serkiz

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

Single-layer nanoscale polyaniline (PAn) films were deposited by chemical oxidation of different concentrations of aniline in 0.5 M solution of citric acid in the presence of cellulose acetate (CA) films. Multilayer PAn films were deposited on cellulose acetate substrates at 0,05 M concentration of aniline using the “film on film” method. Based on the UV spectra data the thicknesses of polyaniline films was calculated to be $\sim 75 \pm 10$ nm. The influence of doping-dedoping-re-doping on the optical properties of single-layer PAn films has been studied. It has been established that after re-doping the optical properties of PAn films are similar to the optical properties of polyaniline doped in the process of synthesis. The structure of single- and multilayer PAn films on the cellulose acetate substrate both obtained in the process synthesis, dedoped, and re-doped has been studied by means of UV-vis and FTIR spectroscopy. The analysis of UV-vis and FTIR spectra confirmed the formation of polyaniline films on cellulose acetate substrates with high degree of oxidation. It has been established that polyaniline macromolecules were formed by connection of aniline molecules in 1,4 position. It has been established that due to hydrogen bonds there exists an intermolecular interaction between the polyaniline macromolecules and citric acid. Citric acid – the dopant of PAn and its macromolecules – takes part in the formation of hydrogen bonds in the precipitated PAn film, while the PAn/CA – citric acid film, the macromolecules of PAn, and the surface carboxyl and hydroxyl groups of cellulose acetate are responsible for this in the interphase. The morphology of single and bilayer PAn films represents a combination of a nominally smooth nanosized PAn film on a CA substrate with delocalized nanoaggregates of PAn macromolecules of mostly spherical shape as well delocalized microaggregates of PAn macromolecules of irregular shape. The morphology of multilayer PAn films represents a combination of a nominally smooth nanosized PAn film on a CA substrate with delocalized microaggregates of PAn macromolecules of spherical and irregular shapes.

Key words: aniline, polyaniline, cellulose acetate, modification, structure, morphology.

Стаття надійшла до редколегії 02.11.2015

Прийнята до друку 12.01.2016