

544.023.2:722.5 547.551+676.026.723.2

*Юлія ГНІЗДЮХ<sup>1</sup>, Михайло ЯЦИШИН<sup>1</sup>, Наталія ПАНДЯК<sup>2</sup>*

## **МОДИФІКАЦІЯ ПОВЕРХОНЬ ПОЛІМЕРНИХ МАТЕРІАЛІВ ПОЛІАНІЛІНОМ *IN SITU***

<sup>1</sup>Львівський національний університет імені Івана Франка,  
вул. Кирила і Мефодія 6, 79005 Львів, Україна  
e-mail: m\_yatsyshyn@franko.lviv.ua

<sup>2</sup>Національний лісотехнічний університет України,  
вул. Генерала Чупринки, 105, 79057 Львів, Україна

*Розглянуто одержання електропровідних плівок на основі поліаніліну на великорозмірних (платівки, листи, стрічки, нитки, волокна тощо) полімерних підкладках-субстратах різної природи *in situ* в процесі хімічної окиснювальної поліконденсації аніліну різними окисниками.*

*З'ясовано, що для модифікації використовують неелектропровідні полімери різної природи, а саме: поліетилен, поліетилентерефталат, політетрафлуороетилен, поліамід та інші плівкові субстрати; тканинні субстрати, наприклад, поліестер, нейлон, віскоза, вовна; а також природні, штучні та синтетичні волокна, як от: шовкові, кокосові, целюлозні, пропіленові та ін. Отримані композитні матеріали володіють електропровідністю, оптичною прозорістю, гнучкістю, технологічністю, високою механічною міцністю і вищою вогнетривкістю.*

*Наведені деякі фізико-хімічні властивості, а також приклади застосування композиційних матеріалів на основі поліаніліну та неелектропровідних масивних полімерів природного, штучного та синтетичного походження.*

*Ключові слова:* Ключові слова: анілін, поліанілін, непровідні полімери, модифікація, застосування.

### **Вступ**

Поліанілін (ПАН) – важливий представник нового класу полімерів, який завдяки високій електропровідності зачислено до синтетичних металів [1–3]. Різноманітність фізико-хімічних властивостей поліаніліну, можливості набуття ним завдяки механізму допування-дедопування різних форм-станів із характерними властивостями, серед яких важливою є питома електропровідність, багатобарвний електрохромізм, хімічна чутливість, хімічна і термічна стійкість, обмежена розчинність роблять цей полімер і композити на його основі важливими матеріалами в сучасних технологіях [1–8].

Поліанілін – перший з електропровідних полімерів, який був застосований для промислового використання в джерелах струму [9, 10] і біосенсорах [11]. За останні роки ПАН апробований у різних технологіях і результати обнадійливі [1–3, 5, 7, 8, 12].

Структура поліаніліну зазвичай відповідає загальній формулі



де  $B$  – бензоїдний цикл;  $Q$  – хіноїдний цикл у макромолекулі.

Залежно від способу обробки ПАн може набувати різних форм (станів) – від повністю відновленого лейкоемеральдину (ЛЕм,  $y = 1$ ), наполовину окисненого емеральдину (Ем,  $y = 0,5$ ) до повністю окисненого перніграніліну (ПНАн,  $y = 0$ ). Емеральдин і пернігранілін можуть утворювати солі (ЕмС і ПНАнС, відповідно) [13].

Для синтезу ПАн і різних композиційних матеріалів на його основі розроблено багато різноманітних методів, серед яких важливим є хімічний, який полягає в окиснювальній поліконденсації аніліну (Ан) різними окисниками, наприклад,  $Na_2S_2O_8$ ,  $K_2S_2O_8$ ,  $(NH_4)_2S_2O_8$ ,  $FeCl_3$ ,  $Fe(ClO_4)_3$  і  $Cu(BF_4)_2$  та багато інших [7, 8, 12, 14–16]. Середовищем слугують, здебільшого, водні розчини неорганічних і органічних кислот. За наявності в реакційному розчині різних матеріалів, наприклад, дисперсій чи масивні полімери, де їхня поверхня покривається поліаніліновими плівками чи шарами [13].

Модифікація полімерних підкладок поліаніліном *in situ*

Сьогодні активно тривають дослідження з вдосконалення існуючих методів синтезу ПАн, що зумовлено пошуком надійних відтворюваних методик для одержання поліаніліну з потрібними фізико-хімічними характеристиками, а також з розвинутою морфологією поверхні та мікро- і наноструктурованістю. У зв'язку із низькою технологічністю поліаніліну активно розробляють способи його нанесення на різні підкладки, які б слугували носіями плівок чи шарів ПАн, надаючи йому відповідної механічної гнучкості. Ця проблема має важливе значення з огляду на практичне застосування поліаніліну, зокрема, у вигляді плівок, шарів різного масштабу чи нано- і мікродисперсій на різнорозмірних матеріалах полімерної природи – синтетичні, штучні та природні високомолекулярні сполуки. Практичний бік питання також полягає в отриманні електропровідних тканин, електропровідних плівкових покриттів на непровідних полімерах для використання як адсорбційних, антистатичних, чутливих і селективних шарів для розділення газів, хемо- та біосенсорів, захисних шарів від УФ-опромінення, електромагнітного екранування тощо.

Для цього використовують хімічний метод синтезу плівок ПАн на різних полімерних матеріалах, наприклад, нанесення плівок ПАн *in situ* з парової чи газової фази [17], фізичний метод – випаровування розчинника [18] та ін. [19]. Такі напрями модифікації різних полімерів дають змогу надати плівкам чи шарам поліаніліну належної пластичності, механічної міцності, оптичної прозорості, а також збереження всіх притаманних поліаніліну фізико-хімічних властивостей. Непровідні матеріали полімерної природи, які використовують як підкладки для формування поліанілінових плівок, зберігають первинну форму підкладки.

Простим і привабливим методом є формування плівок ПАн на полімерних матеріалах *in situ* за умови хімічного окиснення Ан різними окисниками у водних розчинах мінеральних кислот за наявності в реакційному середовищі таких матеріалів: поліетилен (ПЕ), полівінілхлорид (ПВХ), полівініліденфторид (ПВДФ) поліестер (ПЕС), поліетилентерефталату (ПЕТФ), полікарбонат (ПК) тощо [13, 20–22].

Суть методу *in situ* полягає в тому, що при хімічному окисненні аніліну різними окисниками частина ПАн, що формується в об'ємі реакційного середовища,

самочинно осідає на поверхню різних матеріалів, занурених у полімеризаційний розчин. Розподіл ПАН між нанесеною на матеріал і осадженою на дно, чи тією, яка є в об'ємі реакційного посуду у вигляді суспензії формами, залежить від різних умов і змінюється в межах широкого ряду. Для ефективного покриття матеріалів шаром ПАН треба змінити цей розподіл на користь формування полімерного шару на субстраті [13].

#### **Нанесення плівок поліаніліну на полімерні неелектропровідні підкладки.**

Як підкладки для нанесення ПАН покрив використовують різні полімерні плівкові субстрати, наприклад, поліетилен [23–26], поліестер [27], поліетилентерафталат [28–34], поліамід [35–37], політетрафлуороетилен [38] та ін.

Мікропористі плівки з ПЕ модифікували ПАН із водногорозчинуаніліну в HCl з використанням амоній пероксодисульфату (АмПОДС) якокисника [23]. Вміст ПАН у композитах ПЕ/ПАН становив не більше 12 %. Отож, отримано електропровідну полімерну безперервну фазу на поверхні і в об'ємі мікропористої ПЕ плівки. Такі композитні плівки володіють високою провідністю завдяки орієнтаційному характеру ПЕ підкладки. Зразки мали високу адгезію ПАН до пористої підкладки, яка забезпечує плівці ПАН хороші механічні властивості – міцність і еластичність.

ПАН плівку товщиною 100 нм осаджено в процесі хімічної окиснювальної полімеризації Ан на ПЕ трубках з внутрішнім  $d = 3,5$  мм і зовнішнім  $d = 4,2$  мм діаметрами. Трубки з ПЕ витримували в розчині 0,1 М аніліну і 0,1 М амоній пероксодисульфату в 1 М HCl впродовж 2 год за кімнатної температури, після чого зразки промивали декілька разів дейонізованою водою [24].

Електропровідну плівку ПАН на субстраті з ПЕ низької густини (ПЕНГ) отримано шляхом витримання підкладки в реакційній суміші, яка складалася з розчинника, мономера, окисника та речовини допанта (протиіона-середовища) [25]. На підготовленому субстраті ПЕНГ плівки ПАН осаджували шляхом суспендування плівки ПЕНГ у реакційній суміші (0,025 М Ам ПОДС і 0,05 М Ан або 0,5 М *n*-толуенсульфонова кислота (ТСК) або 0,5 М сульфосаліцилова кислота (ССК). Плівки витримували в реакційній суміші впродовж різних періодів, промивали 0,05 М або ТСК або ССК і сушили при зниженому тиску. З'ясували, що час витримки субстрату у реакційному розчині практично не впливає на товщину ПАН покриття. Виявили, що використання ССК замість ТСК призводить до утворення товстіших, хоча і менш провідних плівок ПАН. Поверхня ПЕНГ, співполімеризована з вініловим мономером акрилової кислоти (АК) і *N,N*-диметилакриамідом (ДМАА), значно підвищує адгезію електроактивних полімерних покриттів, а також прискорює ріст покриття так, що утворюється товстіша плівка за короткий період часу, що пов'язано з ефектом ланцюгової заплутаності електростатичної взаємодії між прищепленим співполімером АК і електроактивним полімером.

У [26] отримано поліанілін-паладієві (ПАН/Pd) покриття на ПЕНГ підкладках (2 см × 2 см, товщина 125 мкм, Goodfellow, UK), поверхня яких співполімеризована з АК. Покриття ПАН на співполімеризованих з АК плівках ПЕНГ отримували шляхом витримки цих зразків у при 0 °C впродовж 5 год у полімеризаційному розчині, який містив Ан, АмПОДС і H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Паладій на отримані зразки наносили двома методами. У першому способі осадження Pd проводили на попередньо підготованій плівці ЛЕМ на ПЕНГ підкладці. Результатом цього методу є формування кластерів Pd розміром 100 нм, які, зрештою, зливаються в шар Pd на поверхні підкладки, який надає провідності плівці навіть після того, як ПАН дедопує. У

другому методі Pd спочатку наносять на ЛЕМ плівки, які після дедопування виливали на ПЕНГспівполімеризований з АК. Внаслідок чого частинки Pd розподілені в матриці ПАН, а необмежується поверхневою областю (як показано в способі 1). Розмір частинок металу залежить від часу реакції і вихідного співвідношення ПАН/Pd. Висока густина Pd частинок у матриці ПАН надає провідності плівкам, хоча ПАН перебуває в дедопованому стані. З'ясували, що ліпше зчеплення між ПАН-Pd шаром і підкладкою ПЕНГ отримують першим способом. Нижча сила адгезії плівок, отриманих другим способом, зумовлена наявністю частинок Pd у поліаніліновій фазі, яка заважає взаємодії між ПАН і АК-співполімерними ланцюгами на ПЕНГ підкладці. Зростання вмісту паладію в ПАН призводить до зменшення адгезії між ПАН-Pd шаром і підкладкою з ПЕНГ. Вища густина АК-співполімера може значно збільшити міцність адгезії [26].

Хімічним окисненням аніліну  $\text{FeCl}_3$  на плівках з поліестеру (75 мм, DUPONT de NEMOURS & CO, Luxembourg) у водних розчинах отримували плівки ПАН [27].  $1,8 \text{ MFeCl}_3$  і  $0,16 \text{ MAn}$  перемішували впродовж 30 с, поміщали в цей розчин плівки Пес ( $1,4 \text{ cm} \times 4,5 \text{ cm}$ ) і безперервноперемішували суміш впродовж 30 хв. Після чого зразки промивали бідистильованою водою.

ПЕТФ субстрати (подвійно аксіально розтягнуті плівки зі ступенем кристалічності 69 % і товщиною 25 мм) витримували в Ан, який потім полімеризували в розчині АмПОДС [28]. Глибина проникнення аніліну становила  $\sim 4\text{--}5$  мм, а товщина утвореного поверхневого шару ПАН  $\sim 2\text{--}4$  мм. Виявили, що адсорбований анілін взаємодіє з ПЕТФ, але на ПЕТФ-ПАН композиті взаємодії немає.

Плівки ПАН отримували на плівках ПЕТФ товщиною 20 мкм (Goodfellow Cambridge Ltd) [29]. Зразки ПЕТФ витримували в Ан, додавали окисник (розчин хлору) відповідно до [30]. Допування отриманих зразків проводили обробкою  $\text{HCl}$  37 % та 20 % розчином  $\text{HClO}_4$  впродовж 48 год. Дедопування ПАН виконували 5 % розчином  $\text{NH}_4\text{OH}$  впродовж 2 год. Доведено, що наявність ПАН значно змінює діелектричні властивості композита. З'ясували, що величина діелектричних втрат у діапазоні низьких частот збільшується з розміром допуючого аніона, який, ймовірно, спричиняє менший розмір утворених кластерів, і отже, створює більшу питому поверхню. Виявили також наявність парамагнітних центрів допованих і дедопованих зразках.

Прозорі плівки ПАН отримували полімеризацією аніліну *in situ* на ПЕТФ субстраті з розмірами ( $5 \text{ cm} \times 5 \text{ cm}$ ) [31]. Після витримання ПЕТФ впродовж 2 год у  $0,2 \text{ M}$  водному розчині Ан при  $5^\circ\text{C}$ , повільно додавали  $0,2 \text{ M}$  водний розчин  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ , охолоджений до  $5^\circ\text{C}$ . Через 4 год зразок кілька разів послідовно промивали водою й ацетоном, сушили при  $60^\circ\text{C}$ . Товщину плівки ПАН регулювали шляхом зміни часу полімеризації. Провідність цих зразків становила  $\sim 10 \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ .

Композитні плівки ПАН-ПЕТФ отримували хімічною окиснювальною полімеризацією Ан, заздалегідь введеного в ПЕТФ матрицю, дією хлорноватистої кислоти [32] і розчином хлору у воді. Потім залишки Ан екстрагували органічним розчинником впродовж 6–8 год за методикою [33]. Поверхню ПАН-ПЕТФ композита обробляли розчином  $\text{KOH}$  впродовж 12–24 год для надання йому більш розвиненої поверхні.

Нові прозорі сенсори на основі композитних плівок на основі ПАН, як чутливого компонента і підтримуючої полімерної матриці ПЕТФ ( $5 \text{ cm} \times 7 \text{ cm}$ ), отримували шляхом полімеризації Ан всередині тонкого поверхневого шару ПЕТФ [34].

Композиційні зразки готували відповідно до способу, який описаний в [29, 30, 32, 35]. Попередньо підготовані плівки витримували в Ан при 25 °С впродовж 120–130 год, обробляли з одного боку водним розчином НОСІ впродовж 85 хв [30]. Композитні плівки після полімеризації містять у поверхневому шарі ПАН допований НСІ (ПАН-НСІ/ПЕТФ). Отримані ПАН-НСІ/ПЕТФ плівки обробляли трьома способами. Перший – лужна обробка цих зразків у 1 М водному розчині КОН впродовж 48 год при 25 °С для дедопування ПАН. У цьому випадку поверхневий шар плівки ставав пористим. Ці зразки використані для визначення парів мурашиної кислоти. Потім ці зразки обробляли парами НСІ впродовж 30 хв для отримання допованих композиційних плівок з розвинутою пористою поверхнею. Другий – обробка ПАН-НСІ/ПЕТФ плівки в 3 % водному розчині амоніаку впродовж 3 год для дедопування ПАН і збереження морфології плівки без змін. Третій – відновлення потрібної концентрації допанта в зразках ПАН-НСІ/ПЕТФ після екстракції і процесів сушіння під дією парів НСІ впродовж 30 хв. Цим способом отримували зразки у вигляді прозорих двошарових плівок з плоскою поверхнею [29] і середнім поверхневим опором  $\sim 10^5$  Ом/см [29, 30].

ПАН плівки отримано на підкладках з поліамід-6 (ПА-6) (товщина 25 мкм, Goodfellow Cambridge Ltd) та ПЕТФ (товщина 20 мкм, Goodfellow Cambridge Ltd) [35]. Субстрат витримували в Ан, а потім у розчині окисника [22, 30, 36]. З'ясовано, що характер полімерної матриці впливає на глибину проникнення Ан, швидкість полімеризації Ан і розподіл кластерів ПАН. В області низьких частот між фазовою поляризаційну релаксацію зачисляють до шаруватої і кластерної будови.

Модифікацію політетрафлуоретиленової (ПТФЕ) підкладки плівками ПАН у розчинах хлоридної, хлорної, яблучної та цитратної кислот описано в [37]. ПТФЕ субстрати витримували в льодяній бані впродовж 2 год у розчині Ан у метиленхлориді та  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ , розчиненого в 1 М допуючій кислоті. Після синтезу плівки промивали 1 М розчином відповідної допуючої кислоти, сушили при інфрачервоному світлі. Виявили, що процес допування-дедопування-повторне допування змінює електричні та поверхневі властивості плівок. Визначили зменшення провідності з тривалістю часу витримки, а також практично непровідний стан (дедопований) одержаних ПАН плівок після витримки у воді впродовж 1 год. Після повторного допування електропровідність цих зразків відновлювалася. Отримані ПАН плівки були гідрофільними, а після процесу дедопування ставали гідрофобними. Після повторного допування їхня гідрофільність відновлювалась.

Хімічну окиснювальну полімеризацію Ан використано для синтезу ПАН/ПТФЕ багато шарових плівок [38]. Зразки ПТФЕ (3 см×5 см, Sinoma Science & Technology Co. Ltd., Nanjing, China, товщина 20 мкм) витримували в Ан впродовж 8 хв, а потім вертикально занурювали в розчин АмПОДСу 1 МНСІ і витримували при 0 °С впродовж 20 год. Отриману плівку промивали кілька разів водою і етанолом, сушили у вакуумі при 60 °С впродовж 6 год. З'ясували, що композитна плівка володіє високою провідністю, технологічністю, хорошим розтягуванням, регульованою гідрофільністю та оборотним перетворенням між гідрофобністю і гідрофільністю.

Формування електропровідних плівок ПАН на підкладках з ПЕТФ, бісфенол-А, ПК, ПВДФ і ПВХ товщиною 25, 10, 30, 25 і 30 мкм, відповідно, отримували хімічною окисно-відновною полімеризацією Ан різними окисниками [30]. Полімерні плівки, за винятком ПВХ, витримували в Ан в атмосфері аргону впродовж 48–96 год за кімнатної температури, а плівки ПВХ – в 50 % розчині Ан у *n*-гексані. Як окисники використовували  $\text{Cl}_2$ , НОСІ,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{KMnO}_4$  у водних розчинах різних

кислот HCl, HBr, HI, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HClO<sub>4</sub>, CH<sub>3</sub>COOH, HNO<sub>3</sub> як допантів. Отримані плівки ПАН володіють поверхневою електричною провідністю.

Поверхню поліуретану (ПУ) (Tecoflex 60 D, Thermidic Inc., MA, USA) модифікували тонким шаром ПАН [39]. До 1 гАН в дистильованій воді додавали по краплях 1 М HCl та саліцилової кислоти (СК) і нагрівали до розчинення. Смужки ПУ (1×3 см) поміщали в полімеризаційний розчин, додавали надлишок АмПОДС і витримували за кімнатної температури впродовж 12 год. Після чого плівки промивали дистильованою водою і сушили у вакуумній печі при 50 °С.

Полісульфонову плівкову мембрану, отриману за методикою [40], модифіковано електропровідною плівкою ПАН в [41]. Для цього полісульфонову плівку витримували в 0,325 М розчині Ан в 1 М розчині HCl і додавали рівний об'єм розчину натрій ортованадату (0,125 М) в 1 М водному розчині HCl. Реакцію проводили впродовж різного часу в льодяній бані. Плівку промивали дистильованою водою і 1 М HCl, сушили у вакуумі при 50 °С впродовж 24 год. Виявили, що впровадження сульфогрупи в полісульфонову матрицю є корисним для формування регулярної структури.

Підготовлену пластинку з плексиглазу (1 см × 5 см) витримували в 1,0 М розчині HCl, що містив 0,1 М аніліну і 0,1 М АмПОДС [42]. Окиснювальну полімеризацію Ан проводили за кімнатної температури впродовж 12 год. Визначили, що зі збільшенням часу реакції до 12 год, стабільність ПАН плівки значно поліпшується. Такі ПАН плівки виявили швидку оборотну зміну кольору при зміні рН.

Синтез електроактивних ПАН-нейлон 6 композитних плівок виконано в [43]. Після витримування плівок нейлону 6 в Ан впродовж 1 год їх промокали на сухо фільтрувальним папером і витримували у розчині 0,25 М АмПОДС в 2 М HCl впродовж різних періодів. Після закінчення полімеризації плівки промивали дейонізованою водою, 2 М HCl і сушили у вакуумі. З'ясували, що цей метод синтезу композиційних плівок ПАН-нейлон 6 може призвести до надмірного окиснення ПАН, що зменшує вихід зі збільшенням часу полімеризації.

Хімічною полімеризацією Ан отримували оптичні 21 мкм шари на субстратах з поліметилметакрилату (ПММК) [44, 45]. Для чого ПММК субстрати витримували впродовж 5 хв у розчині, який містив Ан в 2 М HCl і 0,1 М водний розчин АмПОДС.

Електропровідні плівки ПАН/ПММК і ПАН/ПВХ отримували окисненням Ан FeCl<sub>3</sub> після витримування їх в розчині Ан [46]. Поверхневий опір і прозорість таких плівок при 500 нм становили 10<sup>3</sup>–10<sup>4</sup> Ω/γ та 60 %–70 %, відповідно. Спостережувані деякі відмінності значень поверхневого опору та прозорості між ПАН/ПММК і ПАН/ПВХ покриттями автори пояснюють відмінностями в їхній морфології.

Гнучкі та провідні композиційні плівки ПАН на поліакрилонітрилі (ПАН) підготовано в [47]. Хімічну окиснювальну полімеризацію Ан в розчині 1 М HCl, ініціювали шляхом розпилення 0,25 М розчину АмПОДС в 1 М HCl водному розчині, час реакції становив від 1 до 5 год. Отримані композитні плівки сушили у вакуумній печі при 60 °С впродовж 48 год, потім промивали дистильованою водою і сушили впродовж 5 год. Такі плівки, приготовані з використанням 1 мас.% Ан, мали мінімальний поверхневий опір 7,4 кОм/см<sup>2</sup>, виміряний за кімнатної температури. З'ясували, що термічна стабільність композиційних плівок суттєво вдосконалена при збереженні хороших механічних властивостей.

Як бачимо, нанесенням ПАН на полімерні неелектропровідні підкладки можна отримати електропровідні, оптично прозорі, гнучкі, технологічні плівки, що обумовлює їхнє широке застосування. Змінюючи умови синтезу (концентрацію мономера, окисника, допанта, температуру і час полімеризації тощо) можна регулювати їхню механічну стійкість, електричні та поверхневі властивості. Вибираючи умови модифікації плівкових підкладок зазвичай досягають вищої адгезивної взаємодії, яка і визначає стійкість плівок ПАН при використанні в різних умовах.

### Модифікація тканинних субстратів поліаніліном

До субстратів-підкладок, вибраних для модифікації поліаніліном, використано такі тканини, наприклад, з ПЕс [48–49], ПЕТФ [50], віскози [51], вовняно-нейлон-лайкрово [52], шерсті, акрилу і бавовни [55] для створення електропровідних тканин.

Полімеризація Ан на неелектропровідних тканинах з ПЕс, склотканини та високо кремнеземистої тканини проводили хімічною окиснювальною полімеризацією [48]. Субстрати витримували в 0,1 моль розчині Ан в розчинах кислот (*n*-ТСК або НСІ) рН 1–2 при 2–5 °С і додавали АмПОДС при постійному обертанні субстратів для забезпечення рівномірної реакції на підкладці. Через 4 год субстрат видаляли з реакційного середовища промивали водою.

ПЕс тканини (поверхнева щільність 140 г·м<sup>-2</sup>, Viatex S.A.) покривали ПАН у процесі його хімічного синтезу, який проводили у водному розчині 2 г·л<sup>-1</sup> Ан (співвідношення окисник/мономер становило 1,25) в 0,2 М Н<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> чи 0,2 М НСІ кислотах [49]. Попередньо субстрати (6 см × 6 см) для адсорбції Ан і допуючої кислоти витримували впродовж 30 хв, після чого додавали по краплях розчин К<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> (50 мл). Полімеризація тривала впродовж 180 хв без перемішування. Потім тканину, покриту ПАН, промивали водним 0,2 М розчином Н<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> чи НСІ і сушили в ексікаторі впродовж 24 год. Збільшення ваги зразка тканин, покритих ПАН-НСO<sub>4</sub><sup>-</sup> і ПАН-СГ<sup>-</sup>, становило 6 % і 2 %, відповідно. З'ясували, що ступінь допування (N<sup>+</sup>/N) для ПЕс/ПАН-НСO<sub>4</sub><sup>-</sup> зразків (0,66), а для ПЕс/ПАН-СГ<sup>-</sup> (0,28), що свідчить про вищий ступінь окиснення ПАН ланцюгів у ПАН-НСO<sub>4</sub><sup>-</sup> покритті, а також вищу електропровідність.

Електропровідні плівки ПАН отримували на зразках ПЕТФ тканини (Du Pont SA, Турція) розміром 4×5 см [50]. Полімеризацію Ан на зразках проводили окисненням К<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> у водних розчинах різних концентрацій НСІ. Зразки промивали розбавленим розчином НСІ, сушили у вакуумі впродовж 24 год. Виявили, що ПАН/ПЕТФ композитні тканини володіють хорошими механічними властивостями ПЕТФ та електропровідністю ПАН. Визначили, що електропровідність тканин зростає зі збільшенням вмісту ПАН. Досліджено, що кількість ПАН, який утворюється на ПЕТФ тканині, з часом досягає насичення впродовж 2 год при 0 °С і 20 °С та впродовж 1 год при 40 °С і 60 °С. З'ясували, що поверхневий опір ПАН/ПЕТФ композитних тканин, які зберігали під вакуумом, більший у 5 разів, ніж ПАН/ПЕТФ, які зберігали в атмосферних умовах.

Композити на основі ПАН і нетканої тканини (ПЕТФ або віскоза) отримано в [51]. Зразки площею 5 см<sup>2</sup> витримували у водному розчині 0,5 М аніліну і 0,05 М *n*-додецилбензилсульфонату при перемішуванні впродовж 1 год, промивали розчином Ан і додавали 0,5 М FeCl<sub>3</sub>. Тканини витримували в розчині впродовж 1, 3 або 24 год і промивали 1,0 М НСІ. Дослідили, що такі композити з електропровідністю понад 0,06 См·см<sup>-1</sup> володіють електрохромними властивостями. Зміна забарвлення

спостерігалася з зеленого (ЕмС) на синій/фіолетовий (ПНАн) при накладанні потенціалу  $\pm 3$  В впродовж 1 хв. Зміна кольору була оборотною до 10 циклів. Невелика кількість циклів, на думку авторів, ймовірно, пов'язана з порушенням перенесення електрона внаслідок склеювання полімеру з тканиною-субстратом.

Підготовлену вовняну-нейлон-лайкрову тканину, яка складається з 90,5 % вовни, 8,0 % нейлону і 1,5 % лайкри (CSIRO Textile and Fibre Technology) витримували у розчині Ан в НСІ (рН 1,4) [52]. АмПОДС додавали до розчину Ан по краплях впродовж 30 хв, а потім перемішували ще впродовж 17 год при  $-2$  °С. Питомий поверхневий опір такої тканини становив  $342 \text{ к}\Omega/\text{см}^2$ . Дослідження впливу розтягнення на провідність тканини з ПАН покриттям виявило, що зі збільшенням деформації опір тканини зменшувався.

Зразки тканини нейлон 6 ( $43 \times 30$  см, KATRI, Korea) після простої підготовки використали для приготування композитних матеріалів з ПАН [53]. Для порівняння, покриття тканини проводили за двома різними процедурами, а саме в окремій ванні, і в змішаній ванні. Для процесу нанесення ПАН способом в окремій ванні, максимальна провідність отримана шляхом витримки тканини в 100 % Ан при  $40$  °С впродовж 3 год і полімеризацією в  $0,25$  М АмПОДС при  $5$  °С впродовж 1 год. У процесі в змішаній ванні полімеризацію проводили додаванням розчину окисника при перемішуванні впродовж 30 хв при  $5$  °С, молярне співвідношення анілін : окисник : НСІ  $1 : 1 : 0,7$ . Максимальна провідність ( $0,6 \times 10^{-1} \text{ См}\cdot\text{см}^{-1}$ ) досягнута шляхом витримки тканини у водному розчині Ан в  $0,5$  М НСІ при  $40$  °С впродовж 1 год. З'ясували, що багаторазові кислотні та лужні обробки ніяких суттєвих змін в провідність композитних тканин не вносили. Виявили, що при дії світла впродовж 100 год провідність знизилася менш, ніж на 1 порядок.

Вплив плазмової газової (кисень, аміак, аргон) обробки на електропровідність і продуктивність ПАН-нейлон 6 вивчали в [54]. Зразки нейлонової тканини ( $43 \times 30$  см, Korea Apparel Testing Research Institute, Korea) витримували у водному розчині Ан в  $0,35$  М НСІ при  $40$  °С впродовж 2 год. Полімеризацію ініціювали розчином АмПОДС у НСІ за молярного співвідношення Ан : АмПОДС : НСІ, яке становило  $1 : 0,7 : 1$  і проводили при  $5$  °С впродовж 30 хв. Отримані зразки сушили під вакуумом. Виявлено, що кисень найбільш агресивний та ефективний газ для плазмової обробки порівняно з аміаком і аргоном. Після кисневої обробки на поверхні волокон утворюються різні функціональні групи, такі як  $\text{COOH}$  і  $\text{C=O}$ . Визначили, що провідність ПАН-нейлон 6 тканин, оброблених кисневою плазмою, стабільніша до повторюваних циклів прання, ніж ПАН-нейлон 6 тканин без попередньої плазмової обробки. З'ясували, що підвищення провідності тканин відбувається за умови збільшення концентрації Ан до  $0,5$  М. Подальшого збільшення електропровідності можна досягнути збільшенням кількості шарів ПАН. Провідність тканин з одним шаром становить від  $21,6$ – $22,2 \text{ См}\cdot\text{см}^{-1}$ , з двома – від  $21,4$ – $21,9 \text{ См}\cdot\text{см}^{-1}$ , а трьома – від  $21,1$ – $21,6 \text{ См}\cdot\text{см}^{-1}$ .

Тканини з шерсті, ПЕТФ, нейлону 6, акрилу та бавовни (Japanese Standards Association) модифіковано ПАН [55]. Підготовлені зразки тканин ( $5 \text{ см} \times 5 \text{ см}$ ) витримували у розчині, що містив  $0,02$  М Ан і окисник ( $0,0096$  М  $\text{KIO}_3$ ,  $0,024$  М АмПОДС або  $0,008$  М  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  у водному розчині  $0,5$  н НСІ). Полімеризацію Ан проводили при  $25$  °С, потім зразки промивали дистильованою водою, витримували в  $0,5$  н НСІ впродовж 15 хв і сушили при  $50$  °С. З'ясували, що шар ПАН селективно формується на шерсті у разі полімеризації Ан з використанням  $\text{KIO}_3$  як окисника з утворенням цистеїнової кислоти ( $\text{Cys-SO}_3\text{H}$ ) внаслідок окиснення цистеїнових



зв'язків (С<sub>у</sub>-S-S-С<sub>у</sub>) у шерсті, яка зв'язується з селективно утвореним Пан на шерстяній тканині.

Хімічну окиснювальну полімеризацію Ан на зразках тканин (rapana weave, поверхнева густина 239 г·м<sup>-2</sup>) проводили в [56]. Зразки тканини витримували впродовж 3 год при 0–5 °С в 1 М розчині Ан в 1 М НСІ і поступово додавали охолоджений (0–5 °С) 1 М розчин АмПОДС в 1 М НСІ. Співвідношення окисник/анілін становило 1 : 1. Полімеризацію проводили при безперервному помірно-му перемішуванні впродовж 1 год при 0–5 °С. Зразки промивали 1 М розчином НСІ і дистильованою водою.

У дослідженні [57] нанесено Пан на комерційний фільтрувальний папір (Whatman 40) для чого папір просочували водним розчином Ан в 2 М НСІ і впродовж 2–3 хв, додавали по краплях 30 % Н<sub>2</sub>О<sub>2</sub>. Зразки промивали водою та етанолом і сушили. Емеральдинову сіль Пан (зелений колір), яка утворилась на фільтрувальному папері, перетворювали в емеральдинову основу (синій колір) шляхом обробки 0,1 М розчином NaOH. Виявили, що обробка емеральдинової солі 0,01 М розчином NaBH<sub>4</sub> перетворює Пан у лейкоемеральдинову форму (безбарвна).

Як бачимо, зі сказаного, тканинні субстрати-підкладки можна з успіхом використовувати для створення композитних матеріалів з Пан. Такі композити за умов обробки поверхні субстрату володіють високою оборотністю переходів Пан із однієї форми в другу, адгезивністю компонентів і електропровідністю.

#### **Модифікація субстратів на основі волокон поліаніліном**

Як субстрати-підкладки для модифікації Пан використовують також різні волокна, наприклад, нейлонові [58], пропіленові [59], шовкові [60], кокосові [61], целюлозні [62] та інші для створення електропровідних волокон.

Електропровідні та ізотермічно стабільні волокна Пан:нейлон-6,6 отримано в [58]. Нейлон-6,6 витримували в мурашиній кислоті, по краплях додавали розчин 5, 10, 15 і 20 % аніліну. Волокна залишали на ніч у холодильнику, після додавали 1 М розчин АмПОДС. Модифіковані волокна промивали двічі дистильованою водою і ацетоном, залишали на ніч у 2 % водному розчині аміаку, знову промивали двічі дистильованою водою. Електрична провідність композитів Пан:нейлон-6,6, отриманих з різних концентрацій Ан (5, 10, 15 і 20 %), варіювала від 10<sup>-5</sup> до 10<sup>-1</sup> См·см<sup>-1</sup>.

Простий метод отримання Пан на нетканих матеріалах, виготовлених з поліпропіленових волокон, описано в [59]. Зразки тканин розміром 5 см×5 см витримували у розчині, що містив 0,2 М Ан у 0,2 МН<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> впродовж 10 хв за кімнатної температури, а потім у 0,1 М АмПОДС за різних періодів часу і промивали дейонізованою водою. Для отримання різної товщини Пан покриття на підкладках зразки кілька разів покривали Пан. Покриті тканини сушили у вакуумі впродовж 24 год при 70 °С. Виявили, що такий метод можна застосовувати до всіх м'яких поглинаючих матеріалів, таких як папір, синтетичні та натуральні тканини.

Електропровідні композитні волокна поліанілін/волокна шовку (Пан/ВШ) отримано полімеризацією *in situ* [60]. Шовкові волокна диспергували у водному розчині Ан, до якого впродовж 30 хв додавали водний розчин АмПОДС в розчині НСІ. Суміш перемішували впродовж 24 год за кімнатної температури. Отримані композитні волокна промивали дейонізованою водою, сушили у вакуумі при 40 °С. Провідність композитів Пан/ВШ становила 0,9–1,2×10<sup>-2</sup> См·см<sup>-1</sup>. Ці композитні

волокна володіють кращими електричними і термічними властивостями, ніж окремо взяті компоненти ВШ і ПАН.

Електропровідні волокна на основі кокосових волокон (КВ), (EPAGRI Empresa de Pesquisa Agropecuária Extensao Rural de Santa Catarina, Brazil) і ПАН отримано *in situ* окиснювальною полімеризацією АН на КВ з використанням  $\text{FeCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$  або АмПОДС як окисника [61]. КВ витримували у водному розчині АН (0,2 М) в НСІ (0,1 М) при перемішуванні за кімнатної температури, через 10 хв додавали водний розчин окисника. Молярні співвідношення  $\text{FeCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$  : АніАмПОДС : АН становили 3 : 1 і 1 : 1, відповідно. Через 6 год композити промивали водним розчином НСІ, сушили у вакуумі за кімнатної температури. Електропровідність композиційних матеріалів, виготовлених при використанні  $\text{FeCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$  і АмПОДС, становила  $\sim 1,5 \times 10^{-1}$  і  $1,9 \times 10^{-2}$  См·см<sup>-1</sup>, відповідно. КВ/ПАНі чистий ПАН, використані як електропровідні добавки для зміни структури та властивості поліуретану, отриманого з касторової олії. Композити ПУ/КВ-ПАН характеризувалися вищою електропровідністю, ніж чистий ПУі ПУ/ПАН. Крім того, композиційні матеріали ПУ/КВ-ПАН змінювали свій електричний опір при застосуванні напруги стискування.

Композити поліанілін-целюлозні волокна (ПАН-ЦВ), доповані трьома неорганічними кислотами ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  і НСІ), отримано полімеризації АН *in situ* [62]. Целюлозні волокна (Mudanjiang Hengfeng Co. Ltd, Canada) витримували в Ану льодяній бані, додавали розчин кислоти, перемішували впродовж 40 хв і додавали по краплях розчин АмПОДС. Співвідношення мас АН : АмПОДС становило 4 : 3. Полімеризацію проводили при постійному перемішуванні впродовж 105 хв. Отримані модифіковані ЦВ промивали кілька разів водою, сушили при 105 °С впродовж 10 хв. Виявили, що провідність і вогнетривкість композитів зростає зі збільшенням кількості нанесеного ПАН. З'ясували, що властивості композитів можна поліпшити допуванням ПАН еквімолярною сумішшю кислот  $\text{H}_3\text{PO}_4$  і  $\text{H}_2\text{SO}_4$  або  $\text{H}_3\text{PO}_4$  і НСІ. Наявність  $\text{H}_2\text{SO}_4$  і НСІ у кислотній суміші надає чудової провідності, а  $\text{H}_3\text{PO}_4$  надає хорошу вогнетривкість таким композитам. Дослідили, що провідність і вогнетривкість композитів залишалися стабільними після 30 днів зберігання в природних умовах.

Модифіковане карбоксильною групою поліакрилонітрильне волокно (кПАНВ) [63] використовували як субстрат для осадження ПАН [64]. 0,5 гк ПАНВ волокна диспергували в 1 М водному розчині НСІ, що містив 0,2 МАН і додавали 0,2 М АмПОДС в 1 М водному розчині НСІ. Суміш піддавали обробці ультразвуком впродовж 30 хв і витримували впродовж ночі при 5–10 °С. Зразки промивали дистильованою водою і сушили при 60 °С. Порівняно з немодифікованим ПАН волокном, синтезовані кПАНВ волокна мали значно вищу адсорбційну ємність для АН, оптимальна адсорбція відбувалася в діапазоні рН 3,0–6,0.

Гібридні матеріали на основі ЦВ з провідним ПАН покриттям отримані в [65]. Целюлозні волокна (Carter Holt Harvey NZ) витримували в розчині АН (0,5 М) і *n*-додецилбензенсульфонаті (0,05 М) у воді при перемішуванні впродовж 1 год, промивали розчином мономера (0,5 М) і додавали АмПОДС (0,5 М). Час полімеризації становив 3 год. Отримані електропровідні ЦВ промивали водою і піддавали обробці ультразвуком в етанолі, промивали НСІ (1,0 М) для допування  $\text{Cl}^-$  йонами з наступним промиванням водою. Електропровідність одержаних гібридних матеріалів становила  $2,6 \times 10^{-1}$  См·см<sup>-1</sup>. На поверхню волокон з ПАН покриттям наносили срібло хімічним відновленням  $\text{Ag}^+$  до  $\text{Ag}^0$ . Композити у формі емеральдинової

основи ПАН додавали безпосередньо в 0,1 М розчин  $\text{AgNO}_3$ , ЕМО окиснювалася до перніграніліну, а  $\text{Ag}^+$  відновлювався до  $\text{Ag}^0$  на поверхні волокна з ПАН покриттям. Отримані волокна промивали дистильованою водою, обробляли ультразвуком в етанолі. Провідність таких зразків ставала меншою стосовно композита ЦВ/ПАН, ймовірно, через поганий електричний контакт між наночастинками срібла, а також меншою базовою провідністю окисненого ПАН.

20 мкм волокна целюлози (J. Rettenmaier & Söhne GmbH-Co, Rosenberg, Germany), покривали 0,1 мкм шарами ПАН впродовж реакції окиснення аніліну АмПОДС [66]. У підсумку питома електропровідність волокон зростала від  $4,0 \cdot 10^{-14} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$  до  $0,41 \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ . На модифіковані ПАН волокна наносили частинки срібла шляхом його відновлення з розчину  $\text{AgNO}_3$ . Провідність таких композитів становила  $4,1 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ .

За таких умов модифікації ЦВ поліаніліном електропровідність отриманих композитів в [66] на три порядки нижча за електропровідність ПАН/ЦВ, отриманих в [65].

Нанокompозитні плівки бактеріцидна целюлоза/поліанілін (БЦл/ПАН) одержано хімічною окиснювальною полімеризацією Ан [67]. До водного розчину Ан, що містив БЦл, додавали по краплях водний розчин  $\text{HCl}$  (35 мас. %) до рН 3, перемішували впродовж 1 год і додавали АмПОДС як окисник і ТСК як допант. Молярне співвідношення мономер : окисник : допант становило 4 : 1 : 2. Полімеризацію проводили за кімнатної температури впродовж 2 год. З'ясували, що окисник і допант мають суттєвий вплив на електричну провідність і термостійкість нанокompозитних плівок. ПАН у нанокompозитних плівках має кулясту структуру з середніми розмірами зерен, починаючи від 100 до 200 нм.

Гнучкі та електропровідні композити на основі nanoцелюлози та ПАН отримані *in situ* окиснювальною полімеризацією гідрохлориду Ан у водній суспензії nanoцелюлози при використанні АмПОДС як окисника [68]. 0,2 г порошку гідрохлориду Ан і 0,44 г АмПОДС розчиняли у дистильованій воді. Розчин гідрохлориду Ан додавали до водної суспензії ниткоподібних нанокристалів (0,5 мас %) целюлози (відбілена лляна нитка (Jayashree Textiles, Kolkata, India) з наступним додаванням по краплях АмПОДС. Вагове співвідношення гідрохлорид Ан : nanoцелюлоза становило 1 : 9, 2 : 8, 3 : 7. Суміш перемішували впродовж 24 год за кімнатної температури, розбавляли та промивали дейонізованою водою при центрифугуванні. Плівки формували методом поливу і випаровування розчинника на чашках Петрі. Виявили, що тонка композитна плівка має хорошу гнучкість – плівку товщиною 50 мкм можна зігнути на  $180^\circ$ , не зламавши. Електропровідність отриманих композитних плівок зростає від  $10^{-6}$  до  $10^{-2} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$  зі збільшенням вмісту ПАН від 10 до 20 % (мас) зі збереженням тієї ж величини провідності при збільшенні вмісту ПАН від 20 до 30 мас. %. Композитна плівка володіє покращеною термічною стабільністю вище  $300^\circ\text{C}$  [68].

У дослідженні [69] Ан (21,5 ммоль) і 1,4-фенілендіамін (3,05 ммоль) розчиняли в 1 М водному розчині  $\text{HCl}$ , суміш охолоджували на льодяній бані до  $0-5^\circ\text{C}$ , додавали 5 г джутових волокон (ДжВ) і перемішували впродовж 5 хв. Полімеризацію Ан проводили розчином АмПОДС (7,1 ммоль) у 1 М розчині  $\text{HCl}$  при  $5^\circ\text{C}$  впродовж 65 хв, а потім – впродовж ночі за кімнатної температури. Депротонований композит ПАН/ДжВ використовували для адсорбційних досліджень. Дослідили, що максимальна адсорбція загального хрому ((Cr(VI) і Cr(III)) 72 і 48 % для початкового Cr(VI) становила  $10$  і  $50 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1}$ , відповідно, спостерігалася при рН 3–4.

Електростатичне притягання йонів хромату протонованою аміно групою композита ПАН/ДжВ з утворенням моношарового покриття  $62,9$  і  $62,5$   $\text{мг}\cdot\text{г}^{-1}$  відбувається при рН 3–4, відповідно. Адсорбційна рівновага  $\text{Cr(VI)}$   $50$ – $500$   $\text{мг}\cdot\text{л}^{-1}$  усталюється впродовж  $40$ – $120$  хв.

Модифікація ПАН синтетичних, штучних і природних волоконних матеріалів надає цим матеріалам високої електричної провідності ( $0,15$   $\text{См}\cdot\text{см}^{-1}$ ,  $0,26$   $\text{См}\cdot\text{см}^{-1}$  чи  $0,41$   $\text{См}\cdot\text{см}^{-1}$ ) [60, 61, 65, 66], вищої термічної стійкості [67, 68], вогнетривкості [62] і високих адсорбційних властивостей стосовно  $\text{Cr(VI)}$  і  $\text{Cr(III)}$  –  $72$  і  $48$  % [69]. Наведені приклади модифікації ПАН волоконних матеріалів різної природи дають підстави вважати, що подібній модифікації можна піддавати бавовняні чи лляні тканини з наданням їм різних властивостей, у тім числі й антибактеріальних.

### Застосування композиційних матеріалів поліанілін – полімерна підкладка

Щільний і однорідний ПАН шар на поверхні пористої поліетиленової підкладки – композит ПЕ/ПАН набуває селективних властивостей до розділення газів  $\text{O}_2$  і  $\text{N}_2$ . Максимальна проникливість газу або газова селективність такої мембрани залежать від ступеня допування. Коефіцієнт селективності газу для розділення суміші  $\text{O}_2/\text{N}_2$  становив  $9,5$ . З'ясували, що взаємодія між  $\text{O}_2$  і ПАН у електропровідній формі зумовлює високу ефективність розділення газів  $\text{O}_2$  і  $\text{N}_2$  [23]. Для модифікованих ПАН поліуретанових плівок коефіцієнт селективності *o*-амінобензойної кислоти і ацетил саліцилової кислоти становив  $22$  і  $16,5$ , відповідно [39].

Модифіковані ПАН зразки ПЕС застосовували для визначення сульфід-йонів та сірки діоксиду у зразках вина і результати узгоджували з даними, які отримали за методом йодометричного титрування. Виявили, що такі плівки можна використовувати впродовж  $\sim 10$  вимірювань низьких концентрацій сульфід-йона (до  $0,5$   $\text{мг}\cdot\text{л}^{-1}$ ) і  $\sim 5$  вимірів для вищих концентрацій аналіту. Відтворюваність, простота підготовки і низька вартість плівок дає змогу їх використати як одноразову систему для вимірювання [27].

Модифіковані ПАН джутові волокна використовували як ефективний адсорбент шестивалентного хрому зі стічних вод [69]. Модифіковане карбоксильною групою поліакрилонітрильне волокно з нанесеним шаром ПАН має потенційне застосування в адсорбції важких металів і захисному одязі [63, 64].

Композитні плівки ПАН на полісульфоновій мембрані можуть мати потенційне застосування як електропровідні мембранні матеріали та матеріали для сенсорів [40]. ПАН плівки на поліетиленових трубках були опробовані для датчика оптичного сенсора на газоподібний аміак. Дослідили, що  $\log \ln(A/A_0)$  є строго лінійною залежністю від  $\lg$  (концентрації аміаку) в межах  $180$ – $18000$  ppm [24]. З'ясували, що сформований у поверхневих шарах ПЕТФ плівки прошарок ПАН може бути чутливим елементом сенсора на  $\text{NH}_3$ . Використання ПАН-ПЕТФ разом з двоканальною оптичною схемою, дає змогу працювати в більш ширшому діапазоні концентрацій (для аміаку, наприклад,  $1$ – $20000$  ppm) [32]. Плівки ПАН на поліметилметакрилаті також застосовували для оптичного визначення  $\text{NH}_3$  ( $<10$  частин на мільйон) [44, 45]. Газові сенсори на основі поліпропіленових тканин, покритих ПАН, виявили високу швидкодію для летких органічних сполук з часом відклику ( $\sim 10$  с). Визначено порядок чутливості до летючих органічних сполук етанол  $>$  хлороформ  $>$  толуен  $>$  ацетон  $>$  етил ацетат. Крім того, такий сенсор на три порядки чутливіший на аміак, ніж інші сенсори на нього [59].

Електропровідні волокна на основі кокосових волокон і поліаніліну можна використовувати для сенсорів [61]. Автори [31] виявили можливість застосування ПЕТФ плівок, модифікованих ПАН як матеріалів для хімічних і біологічних сенсорів. Прозорі сенсори на основі ПАН як чутливого компонента і підтримуючої полімерної матриці ПЕТФ мають розвинену пористу поверхню і дають сильні, швидкі, оборотні й лінійні відклики оптичного сенсора подвійного характеру, залежно від форми ПАН, на аміак (якщо ПАН у допованому стані) або мурашину кислоту (якщо ПАН у дедопованому стані). Дослідили, що міцність зв'язку цього сенсорного матеріалу сильно залежить від стану його поверхні та доступності молекул аналіту до кластерів ПАН. Обробка зразків ПАН-НСІ/ПЕТФ композитних плівок розчином КОН полегшувала доступність молекул аналіту до кластерів ПАН [34].

Модифіковані ПТФЕ підкладки плівками ПАН у розчинах хлоридної, хлорної, яблучної та цитратної кислот [37] забезпечують хорошу характеристику цих матеріалів для використання як нейтральних зондових покриттів. Матеріали на основі ПАН/ПТФЕ багаточарових плівок можуть мати широке практичне застосування в електромагнітному екрануванні, фотоелектричному перетворенні, сенсорних матеріалах та інших високотехнологічних галузях промисловості [38]. З'ясували, що поліестерну тканину, склотканину та висококремнеземну тканину з ПАН покриттям можна ефективно використовувати для екранування електромагнітних перешкод у діапазоні частот 100–1000 МГц. УФ-В дослідження тканин з ПАН покриттям виявило, що 98 % енергії поглинається і тільки 2 % відбивається. Ефективність екранування становила від 3 до 11 дБ у діапазоні частот 8–12 ГГц [48].

Волокна з нейлон 6,6, модифіковані поліаніліном можуть бути перспективними для багатьох застосувань, що потребують поєднання електропровідності з ізотермічною стабільністю [58]. Гнучкі та провідні композитні плівки поліаніліну на поліакрилонітрильних субстратах володіють хорошими механічними властивостями та мають великі можливості для розвитку широкого спектра застосувань як біологічно активні субстрати, провідні плівкові матеріали, сенсорні матеріали і мембрани [47]. Композитні волокна поліанілін/волокна шовку можуть мати потенційне застосування в текстилі, біологічних та інших функціональних матеріалах [60]. Гнучкі й електропровідні, біодеградуючі композити наноцелюлоза/ПАН є перспективними матеріалами для використання як сенсорів, елементів акумуляторів та електропровідних клеїв [68]. З'ясували, що поліестерні тканини (ПЕС/ПАН- $\text{HSO}_4^-$ , ПЕС/ПАН- $\text{Cl}^-$ ) можна використовувати як провідні матеріали, а також як матеріали для антистатичних покриттів [49]. Повідомлено, що тканини панамі, покриті ПАН, мають відмінні властивості УФ-захисту. Електричне значення опору тканини, покритої ПАН, становило 350  $\Omega$ . Середня електромагнітна ефективність екранування та середня величина абсорбції такої тканини становили 3,8 дБ і 48 %, відповідно [56]. Дослідили, що гібридні матеріали на основі целюлозних волокон з ПАН покриттям із включеннями наночастинок срібла виявили антимікробну активність, зокрема, проти золотистого стафілокока. Такі композити можна використовувати при виробництві пластмас і пакувальних матеріалів, надаючи їм унікальних властивостей: окисно-відновний потенціал, електропровідність і антимікробні властивості [65].

Модифіковану ПАН пластинку з плексиглазу використовували для вимірювання рН при фіксованій довжині хвилі –  $\lambda_{\text{max}}$ . Плівки виявили оборотні зміни кольору в

межах рН 2–12. Оскільки плівки мають  $pK_a \sim 6,7$ , то точне вимірювання рН від 5 до 8 можна проводити з часом відклику менше 1 с. Оскільки Пан плівки нетоксичні і біологічно сумісні, то такі оптичні сенсори добре підходять для *in vivo* вимірювання рН крові [42]. Можливість використання модифікованого Пан фільтрувального паперу як кислотного-лужного сенсора, а також для фільтрування кислот та основ досліджено в [57]. Чутливість такого сенсора на аміак становила 45 ppm у парах та 14 ppm для визначення аміаку в розчині [57].

Спектр застосування композиційних матеріалів поліанілін – полімерна підкладка досить широкий, але невичерпаний до кінця. Як видно з результатів дослідження сучасних наукових публікацій, присвячених проблемам модифікації неелектропровідних полімерів різного походження, сьогодні напрацьовано достатньо багато прикладів застосування такого виду композиційних матеріалів.

### Висновки

Хімічну окиснювальну полімеризацію аніліну за наявності в реакційному середовищі різних великорозмірних полімерних матеріалів проводять з використанням як окисників здебільшого амонійпероксодисульфат чи водний ферум(III)-хлорид. Підкладками слугують головню прозорі синтетичні, пластичні (гнучкі) полімери, а також наявні приклади модифікації штучних і природних полімерів, наприклад, віскози, кокосових і джутових волокон, а також шовкових волокон і тканин.

Вибір умов синтезу та відповідного субстрату дає змогу отримувати на різних за природою макроповерхнях електроактивні, селективні та стабільні плівки поліаніліну, які можуть з успіхом бути використані для різних технологічних цілей. Отримані композитні матеріали апробовані, як оптичні, хемо-, біо- і рН сенсори, антикорозійні, антистатичні, електростатичні та протимікробні покриття, матеріали для екранування електромагнітних хвиль і ультрафіолетових променів, органічних оптико-електронних приладів, штучних м'язів, електроди для хімічних джерел струму, супер конденсаторів, а також як електропровідні тканини.

### ЛІТЕРАТУРА

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. *Wallace G.G., Spinks G.M., Kane-Maguire L.A.P., Teasdale P.R.* Electroactive polymers. *Intelligent Materials Systems: Boca Raton London New York Washington, D.C.* CRC Press LLC, 2003. – 230 p.
3. The handbook of conducting polymers. *Conjugated polymers processing and applications / Ed: Skotheim T.A., Reynolds J.R.*, 3rd ed. U.S: CRC Press, 2007. – 645 p.
4. *Shirota Y.* Organic materials for electronic and optoelectronic devices // *J. Mater. Chem.* – 2000. – Vol. 10. – P. 1–25.
5. *Hatchett D.W., Josowicz M.* Composites of Intrinsically Conducting Polymers as Sensing Nanomaterials // *Chem. Rev.* – 2008. – Vol. 108, No 2. – P. 746–769.
6. *Eftekhari A.* Nanostructured conductive polymers: John Wiley & Sons Ltd., 2010. – 776 p.
7. *Ковальчук Э.П., Томилов А.П., Остапович Б.Б., Яцишин М.Н.* Электропроводящие полимеры. Электрохимия органических соединений в начале XXI века. – М.: 2008, «Компания Спутник». С. 496–537.

8. *Bhadra S., Khastgir D., Singh N.K., Lee J.H.* Progress in preparation, processing and applications of polyaniline // *Prog. Polymer Sci.* – 2009. – Vol. 34, Is. 8. – P. 783–810.
9. *Osama O., Kimura O., Kabata, T. A.* solid electrolytic paper battery containing electroconductive polymers // *Electron. Commun. Jpn.* – 1992. – Vol. 75, Is. 12. – P. 1123–1129.
10. *Novak P., Müller K., Santhanam K.S.V., Haas O.* Electrochemically active polymers for rechargeable batteries // *Chem. Rev.* – 1997. – Vol. 97, Is. 1. – P. 207–281.
11. *Kim J.H., Cho J.H., Cha G.S.* Conductimetric membrane strip immunosensor with polyaniline-bound gold colloids as signal generator // *Biosens. Bioelectron.* – 2000. – Vol. 14, Is. 12. – P. 907–915.
12. *Яцишин М., Ковальчук С.* Поліанілін: хімічний синтез, механізм синтезу, структура і властивості, легування // *Праці НТШ.* – 2008. – Vol. 21. – P. 87–102.
13. *Malinauskas A.* Chemical deposition of conducting polymers // *Polymer.* – 2001. – Vol. – 42, Is. 9. – P. 3957–3972.
14. *Toshima N., Hara S.* Direct synthesis of conducting polymers from simple monomers // *Prog. Polym. Sci.* – 1995. – Vol. 20, Is. 1. – P. 155–183.
15. *Gospodinova N., Terlemezyan L.* Conducting polymers prepared by oxidative polymerization: Polyaniline // *Prog. Polym. Sci.* – 1998. – Vol. 23, Is. 8. – P. 1443–1484.
16. *Steskal J., Gilbert R.G.* Polyaniline. Preparation of a conducting polymer. IUPAC Technical Report // *Pure Appl. Chem.* 2002. – Vol. 74, No. 5. – P. 857–867.
17. *Cho J., Shin K.-H., Jang J.* Polyaniline micropattern onto flexible substrate by vapor deposition polymerization-mediated inkjet printing // *Thin Solid Films.* – 2010. – Vol. 518, Is. 18. – P. 5066–5070.
18. *Koul S., Chandra R., Dhawan S.K.* Conducting polyaniline composites: a reusable sensor material for aqueous ammonia // *Sens. Actuators. B-Chem.* – 2001. – Vol. 75, Is. 3. – P. 151–159.
19. *Demidovaz E.N., Drachev A.I., Grigor'eva G.A.* Investigation of Electrotransport Properties of Poly(Ethylene Terephthalate) Track Membranes Modified by Plasma of Aniline // *Russ. J. Electrochem.* – 2009. – Vol. 45, Is. 5. – P. 533–537.
20. *Anand J., Palaniappan S., Sathyanarayana D.N.* Conducting polyaniline blends and composites // *Prog. Polym. Sci.* – 1998. – Vol. 23. – P. 993–1018.
21. *Riede A., Stejskal J., Helmstedt M.* In-situ prepared composite polyaniline films // *Synth. Met.* – 2001. – Vol. 121, Is. 1–3. – P. 1365–1366.
22. *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, Is. 12. – P. 1701–1753.
23. *Elyashevich G.K., Smirnov M.A., Kuryndin I.S., Bukošek V.* Electroactive composite systems containing high conductive polymer layers on poly(ethylene) porous films // *Polym. Adv. Technol.* – 2006. – Vol. 17, Is. 9–10. – P. 700–704.
24. *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.
25. *Neoh K.G.; Teo H.W., Kang E.T.* Enhancement of Growth and Adhesion of Electroactive Polymer Coatings on Polyolefin Substrates // *Langmuir.* – 1998. – Vol. 14, Is. 10. – P. 2820–2826.
26. *Wang J.G., Neoh K G., Kang E.T.* Polyaniline–palladium composite coatings for metallization of polyethylene substrate // *Appl. Surf. Sci.* – 2003. – Vol. 218, Is. 1–4. – P. 231–244.
27. *DeMarcos S., Alcubierre N., Galban J., Castillo J.R.* Reagentless system for sulphite determination based on polyaniline // *Anal. Chem. Acta.* – 2004. – Vol. 502, Is. 1. – P. 7–13.
28. *Korzhenko A.A., Tabellout M., Emery J R., Pud A.A., Rogalsky S., Shapoval G.S.* Dielectric relaxation properties of poly(ethylene-terephthalate)–polyaniline composite films // *Synth. Met.* – 1998. – Vol. 98, Is. 2. – P. 157–160.

29. Pud A.A., Tabellout M., Kassiba A., Korzhenko A.A., Rogalsky S.P., Shapoval G.S., Houzé F., Schneegans O., Emery J.R. 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.
30. Pud A.A., Rogalsky S.P., Shapoval G.S., Korzhenko A.A. The polyaniline/poly(ethylene terephthalate) composite 1. Peculiarities of the matrix aniline redox polymerization // *Synth. Met.* – 1999. – Vol. 99, Is. 2. – P. 175–179.
31. Liu C.-D., Wu S.-Y., Han J.-L., Hsieh K.-H. Patterned Conductive Polyaniline Films Fabricated Using Lithography and In Situ Polymerization // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2010. – Vol. 115, Is. 4. – P. 2271–2276.
32. Дуборіз Є.П., Фатєєва К.Ю., Пуд О. А., Шаповал Г.С. Пристрій для реєстрації оптичного відгуку сенсорних плівкових полімерних матеріалів // Патент UA №30781. Квітень 11, 2008.
33. Пуд О.А., Рогальський С.П., Фатєєва К.Ю., Шаповал Г.С. Спосіб одержання сенсорного електропровідного полімерного композиційного матеріалу // Патент UA №75761. Травень 15, 2006.
34. 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.
35. Tabellouta M., Fatyeyeva K., Baillif P.-Y., Bardeau J.-F., Pud A.A. The influence of the polymer matrix on the dielectric and electrical properties of conductive polymer composites based on polyaniline // *J. Non-Cryst. Solids.* – 2005. – Vol. 351, Is. 33–34. – P. 2835–2841.
36. Pud A.A., Shapoval G.S., Kukhar V.P. The method of manufacture of the sensor conducting polymer composite material. Ukrainian claim for invention rights N94010153, Mai 11, 1993.
37. Li D.-F., Wang W., Wang H.-J., Jia X.-S., Wang J.-Y. Polyaniline films with nanostructure used as neural probe coating surfaces // *Appl. Surf. Sci.* – 2008. – Vol. 255, Is. 2. – P. 581–584.
38. Zhou H., Shi Z., Lu Y. Conducting polyaniline/poly(tetrafluoroethylene) composite films with tunable surface morphology and hydrophilicity // *Synth. Met.* – 2010. – Vol. 160, Is. 18–19. – P. 1925–1930.
39. Sreenivasan K. Identification of salicylic acid using surface modified polyurethane film using An imprinted layer of polyaniline // *Anal. Chim. Acta.* – 2007. – Vol. 583, Is. 2. – P. 284–288.
40. Chen M.H., Chiao T.C., Tseng T.W. Preparation of sulfonated polysulfone/polysulfone and aminated polysulfone/polysulfone blend membranes // *J. Appl. Polym. Sci.* – 1996. – Vol. 61, Is. 7. – P. 1205–1209.
41. Lu Y., Wang L., Zhao B., Xiao G., Ren Y., Wang X., Li, C. Fabrication of conducting polyaniline composite film using honeycomb ordered sulfonated polysulfone film as template // *Thin Solid Films.* – 2008. – Vol. 516, Is. 18. – P. 6365–6370.
42. Jin Z., Su Y., Duan Y. An improved optical pH sensor based on polyaniline // *Sensor. Actuat. B-Chem.* – 2000. – Vol. 71, Is. 1–2. – P. 118–122.
43. Neoh K.G., Tay B.K., Kang E.T. Oxidation and ion migration during synthesis and degradation of electroactive polymer–nylon 6 composite films // *Polymer.* – 2000. – Vol. 41, Is. 1. – P. 9–15.
44. Nicho M.E., Trejo M., Garcia-Valenzuela A., Saniger J.M., Palacios J., Hu H. Polyaniline composite coating interrogated by a nulling optical-transmittance bridge for sensing low concentrations of ammonia gas // *Sens. Actuators. B-Chem.* – 2001. – Vol. 76, Is. 1–3. – P. 18–24.
45. Hu H., Trejo M., Nicho M.E., Saniger J.M., Garcia-Valenzuela A. Adsorption kinetics of optochemical NH<sub>3</sub> gas sensing with semiconductor polyaniline films // *Sens. Actuators. B-Chem.* – 2002. – Vol. 82, Is. 1. – P. 14–23.



46. Wan M., Li M., Li J., Liu Z. Transparend and conducting coatings of polyaniline composites // *Thin Solid Films*. – 1995. – Vol. 259, Is. 2. – P. 188–193.
47. Zhai G., Fan Q., Tang Y., Zhang Y., Pan D., Qin Z. Conductive compositefilms composed of polyaniline thin layers on microporous polyacrylonitrile surfaces // *Thin Solid Films*. – 2010. – Vol. 519, Is. 1. – P. 169–173.
48. Dhawan S.K., Singh N., Venkatachalam S. Shielding behaviour of conducting polymer-coated fabrics in X-band, W-band and radio frequency range // *Synth. Met.* – 2002. – Vol. 129. – P. 261–267.
49. Molina J., Esteves M.F., Fernández J., Bonastre J., Cases F. Polyaniline coated conducting fabrics. Chemical and electrochemical characterization // *Eur. Polym. J.* – 2011. – Vol. 47. – P. 2003–2015.
50. Kutanis S., Karakisla M., Akbulut U., Sacčak M. The conductive polyaniline/poly(ethylene terephthalate) composite fabrics // *Composites. A.* – 2007. – Vol. 38. – P. 609–614.
51. Ohly F.M., Meunier L., Cochran C., Koncar V. Polyaniline: Application as solid state electrochromic in a flexible textile display // *Displays*. – 2013. – Vol. 34. – P. 1–7.
52. Wu J., Zhou D., Looney M.G., Waters P.J., Wallace G.G., Too C.O. A molecular template approach to integration of polyaniline into textiles // *Synth. Met.* – 2009. – Vol. 159. – P. 1135–1140.
53. Oh K.W., Hong K.H., Kim S.H. Electrically Conductive Textiles by in situ Polymerization of Aniline // *J. Appl. Polym. Sci.* – 1999. – Vol. 74, Is. 8. – P. 2094–2101.
54. Oh K.W., Kim S.H., Kim E.A. Improved Surface Characteristics and the Conductivity of Polyaniline–Nylon 6 Fabrics by Plasma Treatment // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2001. – Vol. 81, Is. 3. – P. 684–694.
55. Hirase R., Shikata T., Shirai M. Selective formation of polyaniline on wool by chemical polymerization, using potassium iodate // *Synth. Met.* – 2004. – Vol. 146, Is. 1 – P. 73–77.
56. Onar N., Aksit A.C., Ebeoglugil M.F. et al. Structural, Electrical, and Electromagnetic Properties of Cotton Fabrics Coated with Polyaniline and Polypyrrole // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2009. – Vol. 114, Is. 4. – P. 2003–2010.
57. Dutta D., Sarma T.K., Chowdhury D., Chattopadhyay A.A. Polyaniline-containing filter paper that acts as a sensor, acid, base, and endpoint indicator and also filters acids and bases // *J. Colloid Interf. Sci.* – 2005. – Vol. 283. – P. 153–159.
58. Khalid M., Mohammad F. Preparation, FTIR spectroscopic characterization and isothermal stability of differently doped fibrous conducting polymers based on polyaniline and nylon-6,6 // *Synth. Met.* – 2009. – Vol. 159, Is. 1–2. – P. 119–122.
59. 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.
60. Xia, Y., Lu, Y. Fabrication and properties of conductive conjugated polymers/silk fibroin composite fibers. // *Compos. Sci. Technol.* – 2008. – Vol. 68. – P. 1471–1479.
61. Merlini C., Barra G.M.O., Schmitz D.P., Ramôa S.D.A.S., Silveira A., Araujo T.M., Pegoretti A. Polyaniline-coated coconutfibers: Structure, properties and their use as conductive additives in matrix of polyurethane derived from castor oil // *Polymer Testing*. – 2014. – Vol. 38. – P. 18–25.
62. Wu X., Qian X., An X. Flame retardancy of polyaniline-deposited paper composites prepared via in situ polymerization // *Carbohydr. Polym.* – 2013. – Vol. 92. – P. 435–440.
63. Sha B., Wang J., Zhou L., Zhang X., Han L., Zhao L. Adsorption of organic amines from wastewater by carboxyl group-modified polyacrylonitrile fibers // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2013. – Vol. 128. – P. 4124–4129.
64. Wang J., Zhang K., Zhao L., Ma W., Liu T. Adsorption and polymerization of aniline on a carboxylic group-modified fibrous substrate // *Synth. Met.* – 2014. – Vol. 188. – P. 6–12.

65. Kelly F.M., Johnston J.H., Borrmann T., Richardson M.J. Functionalised Hybrid Materials of Conducting Polymers with Individual Fibres of Cellulose // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2007. – Vol. 35. – P. 5571–5577.
66. Stejskal J., Trchova M., Kovarova J., Prokes J., Omastova M. Polyaniline-coated cellulose fibers decorate with silver nanoparticles // *Chemical Papers.* – 2008. – Vol. 62. – P. 181–186.
67. Lee B.-H., Kim H.-J., Yang H.-S. Polymerization of aniline on bacterial cellulose and characterization of bacterial cellulose/polyaniline nanocomposite films // *Curr. Appl. Phys.* – 2012. – Vol. 12. – P. 75–80.
68. Liu D.Y., Sui G.X., Bhattacharyya D. Synthesis and characterization of nanocellulose-based polyaniline conducting films // *Compos. Sci. Technol.* – 2014. – Vol. 30. – P. 31–36.
69. Kumar P.A., Chakraborty S., Ray M. Removal and recovery of chromium from wastewater using short chain polyaniline synthesized on jute fiber // *Chem. Eng. J.* – 2008. – Vol. 141, Is. 1–3. – P. 130–140.

#### SUMMARY

Yuliia HNIZDIUKH<sup>1</sup>, Myhaylo YATSYSHYN<sup>1</sup>, Natalya PANDYAK<sup>2</sup>

#### SURFACE MODIFICATION OF POLYMER MATERIALS OF POLYANILINE *IN SITU*

<sup>1</sup>*Ivan Franko National University of Lviv,  
Kyryla & Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine,  
e-mail: m\_yatsyshyn@franko.lviv.ua*

<sup>2</sup>*National Forestry Engineering University of Ukraine,  
Generala Chuprynky Str. 105, 79057 Lviv, Ukraine*

Methods of production of conductive polyaniline films on the large-size (plate, sheet, strip, threads, fibers, etc.) polymeric substrates of different nature have been discussed.

It is shown that both nonconducting polymeric films of different nature (namely polyethylene, polyethylene terephthalate, polytetrafluoroethylene, polyamide), woven fabric materials (on the base of polyester, nylon, viscose, wool) and natural, artificial and synthetic fibers (such as silk, coconut, cellulose, polypropylene and others) can be modified successfully by polyaniline layer. Such composite materials possess electrical conductivity, optical transparency, flexibility, adaptability, high mechanical strength and fire resistance properties.

The physicochemical properties and examples of the application of composite materials on the base of polyaniline and electrical nonconductive polymers of natural, artificial, and synthetic origins are examined.

*Keywords:* aniline, polyaniline, nonconductive polymers, modification, application

Стаття надійшла 24.10.2014.  
Після доопрацювання 27.12.2014.  
Прийнята до друку 15.01.2015.