

УДК 541 (64+127)

*Євген КОВАЛЬЧУК, Михайло ЯЦИШИН, Наталія ДУМАНЧУК*

## **ХЕМІЧНИЙ СИНТЕЗ НАНОСТРУКТУРОВАНОГО ПОЛІАНІЛІНУ ТА ЙОГО ЗАСТОСУВАННЯ**

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

*Проведено короткий огляд хемічних синтезів наноструктурованого поліаніліну (ПАН): м'який і жорсткий темплейтні синтези, синтез колоїдних дисперсій, синтез шляхом самоорганізації. Показано можливості застосування наноструктурованого ПАН.*

*Ключові слова: поліанілін, темплейтний хемічний синтез, дисперсії, застосування.*

Доступність вихідних речовин, простота синтезу, широка можливість вибору умов для синтезу різноманітних структур ПАН, великий спектр унікальних властивостей і висока стабільність кінцевого продукту – поліаніліну зумовили колосальний науковий та технологічний інтерес до цієї речовини.

Останніми роками набули актуальності дослідження наноструктурованих електропровідних полімерів (ЕПП), які призводять до принципового поліпшення роботи різних елементів електронних приладів. Однак ця проблема вимагає розробки надійних методик синтезу: хемічного та електрохемічного.

Наноструктури ПАН різної природи особливо провідні нанотрубки, наносітки і нанонитки, їхні композити з нанорозмірними частинками сьогодні набувають важливого значення, тому, що їх можна застосовувати як матеріали, елементи для виготовлення мінітранзисторів [1, 2], сенсорів [3, 4], мікроприводів (штучних м'язів) [5], джерел струму [6], суперконденсаторів [7, 8], антикорозійних покриттів [9].

### **1. Темплейтний синтез поліаніліну**

Як відомо, наноструктуровані полімерні тіла існують у вигляді одновимірних нанониток, нановолокон, наносіток, стержнів, капсул, нанотрубок, плівок тощо. Зміною умов хемічного синтезу можна регулювати розміри частинок і їхню форму. Зазвичай контрольований синтез наноструктурованих полімерів проводять в присутності темплейтів (матриць, шаблонів) [10].

Нанонитка, зокрема, ЕПП це “гнучка”, органічна модель для вивчення одновимірних систем у нанометровому масштабі, а також є багатообіцяючим активним компонентом для нанорозмірних молекулярних електронних приладів.

Для проведення темплейтного синтезу (ТС) використовують основу – темплейт, який має мікро- чи нанопори, наприклад, спеціально приготований оксид алюмінію, пористе скло, нанотрубки карбону, мембрани, полімерні гелі, міцелярні розчини ПАР, різні емульсії. Залежно від природи шаблону ТС поділяють на м'який і жорсткий.

### 1.1. М'який-темплейтний синтез

М'який темплейтний синтез (МТС) реалізують шляхом використання порожніх твердих речовин, наприклад, мікро- чи нанорозмірних твердих частинок у числі й кристалів чи частинок полімерів (волокон, ниток), макромолекул, міцел ПАР, краплин різних емульсій (типу вода-масло (олеофаза) чи масло-вода), гелевих структур, латексів, а також розчинів речовин здатних до утворення водневих зв'язків між собою та молекулою ПАН, яке росте.

МТС мікро- і нанотрубок ПАН проводили в полікарбонатних мембранах з розміром пор (від 20 до 1000 нм) окисненням Ан  $\text{NaVO}_3$  та  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  [11] та міцелах [12].

У водних розчинах неорганічних кислот ( $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HBF}_4$ , і  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) як легуючих речовин та в присутності ПАР (*Na*ДДБС та гексадецилтриметиламоній бромід), отримали наноструктури ПАН (нанотрубки або нанодротики) з середнім діаметром 150–340 нм і питомою електропровідністю (ПЕП)  $10^{-1}$ – $10^0$  См/см. За значенням ПЕП зразків ПАН їх можна розташувати в ряд ПАН– $\text{HCl}$  > ПАН– $\text{H}_2\text{SO}_4$  > ПАН– $\text{HBF}_4$  > ПАН– $\text{H}_3\text{PO}_4$ . З'ясовано, що морфологія, розмір, і електричні властивості результуючих наноструктур залежать від будови легуючої речовини й умов реакції. Всі ці структури ПАН виявили добрі гідрофільні властивості, контактні кути становили близько 27–40°, залежно від легуючої речовини. Показано, що структура ПАН відповідає емеральдиновій солі. Міцели, які формуються аніліновими катіонами, слугують шаблоном в утворенні наноструктур ПАН.

Хемічне окиснення Ан у водних розчинах насичених карбонових кислот (НКК), а саме оцтової, гексанової, лауринової та стеаринової, при співвідношенні НКК/АН, який дорівнює 0,05 та 1 призводило до утворення мікро- та нанониток ПАН легованого НКК [13]. Розчини НКК відігравали роль м'яких темплейтів. Показано, що кількість  $-\text{CH}_2-$  груп алкільного ланцюга впливає на кристалічність, діаметр і ПЕП волокон ПАН. Використовуючи певну кислоту, можна регулювати товщину, ЕП та кристалічність зразків ПАН [13].

У процесі емульсійної полімеризації у водно-етанольних розчинах отримували ПАН легований додецилбензенсульфоновою кислотою (ДДБСК) та (Li, Na, K)-солями співполі(стиролакрилатів) [14]. Останнім часом вийшла праця [15], в якій описано синтез ПАН в мініемульсії (розмір частинок 2–5  $\mu\text{m}$ ) стабілізованій сумішшю Натрій додецилсульфату (*Na*ДДС) і цетилового спирту. Отриманий продукт підтвердив існуюче правило про суттєву відмінність властивостей нанорозмірних частинок від великорозмірних. ПАН одержаний в мініемульсії, виявив вищу ЕП і кристалічність порівняно з ПАН, який отримали в емульсії. Синтез дисперсного порошкоподібного ПАН в оберненій мікроемульсії типу вода-в-маслі (вода-в-гептані) при співвідношеннях  $W_0 = [\text{H}_2\text{O}]/[\text{Na-біс}(2\text{-етилгексил)-сульфосукцинат}]$  (АОТ – торгова назва Аерозоль ОТ – іоногенна ПАР), які дорівнюють 13,9, 27,8, 55,5 і 111,1 в 1 М розчині  $\text{HCl}$ , описаний в [16]. Простежено специфічний вплив вмісту води ( $W_0$ ) на ПЕП зразків ПАН. Збільшення вмісту води до  $W_0 = 10$  сприяє під-

вищенню ЕП від 0 до 2,0  $\mu\text{См}/\text{см}$ . В інтервалі  $W_0=10<60$  провідність залишалась незмінною, а при  $W_0=60$  простежувалось різке зростання провідності до 65  $\mu\text{См}/\text{см}$ . Одержані зразки ПАН мають високий ступінь кристалічності та різну морфологією частинок. Залежно від вмісту води у краплинах емульсії утворюються індивідуальні дисперсні наночастинки з  $d=10\sim 20$  нм ( $W_0=13.9$ ), агреговані наночастинки з  $d=30\sim 40$  нм ( $W_0=27.8$ ), ламелярні частинки з  $d=200\sim 300$  нм ( $W_0=55.5$ ) і дендриди з  $d=40$  нм ( $W_0=111.1$ ). Форма частинок очевидно зумовлена вмістом АН у мікроемульсії.

Подібно отримували сферичні нанокompatитні частинки (40–50 нм)  $\text{NiZnFe}_2\text{O}_4/\text{ПАН}$ , де стабілізатором оберненої емульсії була неіоногенна ПАР – Triton X-100. Такі композити володіють добрими електричними та магнітними властивостями [17]. Синтез феромагнітних  $\text{ПАН}/\text{LiNi}_{0.5}\text{La}_{0.02}\text{Fe}_{1.98}\text{O}_4$  нанокompatитів проводили у 0,1 М водному розчині  $\text{HCl}$  за відсутності емульгаторів [18].

Для одержання колоїдного ПАН використали реакційноздатні співполімерні поліелектроліти аніонного полі(натрій-стиролсульфонат–полі-*N*-фенілмалеїмід) (П(НСС–ПФМІ)) та катіонного полі(2-(диметиламіно)етил метакрилат–4-аміностирол (П(ДМАЕМА–АС) типу стабілізатори. [19]. До розчину стабілізатора додавали розчини  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ,  $\text{KJO}_3$  чи  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{3+}$  перемішували протягом 60 хв і додавали АН. При використанні стабілізатора П(ДМАЕМА–АС) отримували частинки трьох різних розмірів від  $70\pm 20$ ,  $120\pm 40$ ,  $150\pm 60$  нм залежно від природи окисника, а П(НСС–ПФМІ) –  $460\pm 180$  нм тільки при використанні як ініціатора  $\text{KJO}_3$ . В першому випадку отримані частинки мали форму рисового зерна в другому при використанні окисника  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{3+}$  – сферичну форму. Отримані зразки характеризувались низькою ЕП  $10^{-5}$  –  $10^{-6}$   $\text{См}/\text{см}$ .

Шляхом однастайної емульсійної полімеризації АН у водно-органічному (толуол розміром частинок 50–500 нм [20]. Показано, що оптимальним є молярне співвідношення ДДБСК/АН 1.5/1. Отриманий композит володіє вищою розчинністю і ліпшими електричними властивостями. Вміст твердого ПАН/ДДБСК становив 8 % (вар) у толуолі. Плівку з ПАН/ДДБСК отримали на скляному або пластмасовому субстраті методом поливу. Розчин ПАН можна також легко змішати з розчинами інших полімерів. Плівки товщиною 500 нм нанесені з суміші такого композиту з поліуретаном і полістиролом в толуолі показали ліпші електричні характеристики (аж до 5  $\text{См}/\text{см}$ ), хороший коефіцієнт пропускання (аж до 70%) і одноріднішу морфологію поверхні. Такі композити були ліпшими за ПАН, який приготували звичайним методом полімеризації у водному середовищі. Часткова дисперсність ПАН/ДДБСК частинок з розмірами 50–400 нм простежувалась в органічних розчинниках, як наприклад, толуол і ксилол, а кристалічну природу цих зразків–порошків підтвердили ХПД методом.

Зважаючи на чудові оптоелектричні властивості таких матеріалів, одержаних за цією методикою, їх можна розглядати для використання в різних технологічних застосуваннях, наприклад, електромагнітні захисні екрани й антистатичні покриття.

Еліпсоїдної форми частинки ПАН діаметром 50 нм і довжиною 400 нм отримані полімеризацією АН в оберненій емульсії 4 М  $\text{HCl}$  0,1 М цетилтриметиламоній бромід (СТМАБ)/гексанол/вода [21]. Зміною умов проведення реакції можна одержувати частинки різної морфології.

Електропровідні поліанілінові нанонитки отримували полімеризацією з використанням „затравки”. Для цього невелику кількість ПАН (20 мг) у вигляді еме-

ральдинової солі розчиняли в 20 мл диметилсульфоксиді (ДМСО), вводили в водний розчин HCl, куди миттєво доливали розчин Ан в HCl [22].

Темплейтний синтез мікрОВОЛОКОН ПАН діаметром 250 нм реалізований на мікрОВОЛОКНАХ  $H_4SiW_{12}O_{40}$ /поліакриламід у хемічним окисненням аніліну АмПОДС у воді. [23]. В результаті утворюється легований  $H_4SiW_{12}O_{40}$  поліанілін. МТС отримували лейкоемеральдинову форму ПАН у вигляді нанониток в розчинах 0,1, 1 і 3 М оцтової кислоти (ОК) [24]. Діаметр нанониток залежить від концентрації ОК і перебуває в межах від 20 до 50 нм.

Інший метод – синтез на макромолекулах (високомолекулярних сполуках) природного, штучного та синтетичного походження, латексних частинках [25] на та в міцелах [26–28].

Наочним прикладом МТС є синтез ПАН-полі(натрій-4-стиролсульфонату) хемічним окисненням Ан АмПОДС у водному розчині HCl [29]. Роль полістиролсульфонату така: оскільки він практично нанореактор то контролює утворення провідної чи непровідної форми полімеру. Використання поліелектроліту для синтезу ПАН сприяє підвищенню розчинності, нерозчинного у водних розчинах, ПАН [30].

Оригінальний метод синтезу пустотілих субмікронного розміру частинок ПАН запропонували автори [31]. На сферичних 100 нм частинках латексу полістиролу шляхом окиснення Ан *Na*АПОДС чи АмПОДС у водному розчині HCl синтезували 50 нм товщини шар ПАН. Отриманий ПАН переводили в емеральдинову основу. Полістирольні частинки пізніше розчиняли в тетрагідрофурани й отримували пустотілі сферичної форми частинки ПАН. До поверхні таких частинок, заміщенням атома водню біля амінного атома азоту, прививали карбоксильні групи обробкою двоосновними карбоновими кислотами (малоновою, сукцинатною та пімеліновою). На сферичних латексних частинках ПБМА (100 і 300 нм), отриманих емульсійною полімеризацією, одержували сферичні ПАН/ПБМА композити окиснювальною конденсацією Ан у водно-полі(*N*-вінілпірролідінової) емульсії HCl [25]. Товщина шару ПАН – 45 нм.

Електропровідний ПАН можна отримувати хемічною полімеризацією на білкових молекулах [32].

Хемічним окисненням Ан в присутності ензиму (пероксидази хрину) у водних розчинах полі(натрій-4-стиролсульфонату) отримали водорозчинний ЕП комплекс – ПАН/полі(натрій-4-стиролсульфонат) (П*Na*СС) у виді волокон [33]. Цей комплекс – паралельно орієнтовані полімерні ланцюги ПАН повздовж макромолекул П*Na*СС. Така орієнтація ПАН зумовлена електростатичною взаємодією.

Окисненням Ан пероксидазою сої отримали електропровідний ПАН [34]. Власності (ПЕП, кристалічність, спектральні характеристики та термічна стійкість) такого полімеру подібні до властивостей хемічно синтезованого ПАН.

При окисненні Ан пероксидом бензоїлу інкапсульованим в  $\beta$ -циклодекстрин у водно-етенольному розчині в присутності  $\beta$ -циклодекстрину одержано комплекс включення  $\beta$ -циклодекстрин/ПАН [35]. Молекули води як компонент реакційного середовища і домішка до органічного середовища, а також молекули спиртів, зокрема, метанолу та органічні кислоти і сульфокислоти можуть утворювати асоціати з полімерними молекулами ПАН через атом азоту полімерної макромолекули й атом водню розчинника (кислоти), утворюючи водневі зв'язки [36–38, 13].

Нанонитки ПАн/лимонна кислота (ЛК) синтезували хемічним окисненням Ан у середовищі ЛК та *N*-цетил-1-*N,N,N*-триметиламоній броміду [39]. Одержана сіль частково кристалічна.

Спіралевидний ПАн/біомолекулярний комплекс приготували шляхом розчинення ПАн (ЕО) у ММР-вода (1:10) суміші та додаванням водного розчину біомолекули (D-(+)-глюкоза, D-(+)-галактоза, D-(+)-триптофан, L-(+)-триптофан, D-(–)-аланін і L-(+)-аланін) [40]. Формування спіралі полімеру зумовлене виникненням водневого зв'язку між імінним або амінним атомом азоту ПАн і гідроксильними групами біомолекул.

Зв'язування макромолекул ПАн із молекулами розчинника за рахунок водневих зв'язків сприяє утворенню стійких коагуляційних структур поліанілінових дисперсій у воді [41]. Наявність води у цільовому продукті суттєво впливає на характер електронних спектрів плівок ПАн [42].

Дендрити та сітки ПАн розміром 80–150 нм одержували шляхом окиснення аніліну АмПОДС у водних розчинах саліцилової кислоти [43]. Висушений дендритний ПАн диспергували в розчині етанол/вода (7/3), додавали тетраетоксисилан і перемішували 24 год. Одержаний осад був композитом ПАн/SiO<sub>2</sub>, який виявив у тричі вищу ЕП за аналогічно синтезований зразок ПАн. Цей метод назвали золь-гельовий спосіб приготування композитів у тім числі і з поліанілінових дисперсій. Таким способом одержані композити ПАн з TiO<sub>2</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> та Ag.

На нанонитках активованої целюлози довжиною 2 мм і діаметром 20 нм у мурашиній кислоті отримували целюлоза/ПАн композити. Поверхня целюлози рівномірно покрита оболонкою ЕПП [44]. Вимірювання ПЕП, фотолюмінесценції і механічних властивостей показують, що синергічний ефект таких нанокompозитів є комбінацією електронних характеристик спряжених полімерів з механічними характеристиками целюлозної основи.

Полімеризацію Ан окисненням АмПОДС проводили у водному HCl середовищі, що містить амфільні міцели триблокспівполімеру полі(ε-капролактон)-полі(етиленоксид)-полі(ε-капролактон) (ПКЛ-ПЕО-ПКЛ) із різною молекулярною масою ПЕО (10000, 4000 та 1000). Розмір міцел виявив значний вплив на морфологію наночастинок поліаніліну. ПАн синтезований в ПКЛ-ПЕО(10000)-ПКЛ і ПКЛ-ПЕО(4000)ПКЛ міцелах мав звичайну сферичну будову, а в ПКЛ-ПЕО(1000)ПКЛ - порожнисту сферичну будову. Це свідчить про те, що частинки ПАн утворювались на міцелах. Розмір частинок ПАн залежить від розміру міцел, який визначає молекулярна маса ПЕО. За розміром міцел, а відповідно і розміром частнок ПАн триблокспівполімери можна розташувати в ряд ПЕО(10000)-ПКЛ < ПКЛ-ПЕО(4000)-ПКЛ < ПКЛ-ПЕО(1000)ПКЛ. Регулюванням форми міцел можна досягати певної форми частинок ЕПП.

На поверхні 0,6–1,3 мкм ромбічних кристалів Cu<sub>2</sub>O при співвідношенні Cu<sub>2</sub>O/ПАн = 2/1 у водному розчині H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> у присутності емульгатора NaДДБС, після УЗ перемішування, окисненням АмПОДС отримували ЕП поліанілінові октаедричні структури [45].

У [46] запропоновано метод одержання субмікронних волокон ПАн на наночастинках ZnO (ПАн/нано-ZnO композит) у емульсії толуен/вода. Частинки оксиду додавали до емульсії толуен/H<sub>2</sub>O приготовленої зливанням розчину ПОДСА в суміші оцтова кислота-вода та Ан в толуолі. Реакційну суміш емульгували магнітним перемішуванням до гомогенного стану. Після чого реакційну суміш піддавали

ультразвуковому перемішуванню. При співвідношенні толуен/вода 0,03–0,07 окиснювальна полімеризація Ан обмежується інтерфазою толуен/вода, тоді субмікронні ПАН/ZnO волокна утворюються через подовження неорганічних частинок. Частинки ZnO практично відіграють роль зародків твердої фази.

Розмір і форма частинок наноструктурованого полімеру на поверхні кристалів залежить від умов і передусім від концентрації Ан в розчині [45].

## 1.2. Жорсткий темплейтний синтез

Жорсткий темплейтний синтез реалізують у порах твердих речовин –  $Al_2O_3$  [47], цеоліт [48], скло [49]. Утворені наноструктури (нанонитки, наволоконна та нанотрубки) характеризуються строго визначеною товщиною (діаметром), який суцільний із розміром пори жорсткого темплейта. Методика приготування темплейту на основі оксиду алюмінію описано в [47]. Товщина отриманих нанониток становила 200 нм.

Жорсткий темплейтний синтез збільшого використовують для синтезу ЕПП електрохімічним методом. Нанорозмірні частинки ПАН можна отримувати за допомогою інших методів.

## 2. Інші методи одержання наноструктурованого ПАН

При хемічному окисненні Ан у водних розчинах HCl утворюються: наночастинки ПАН при  $C_{An}=0,01$  М, нанонитки при  $C_{An}=0,1$  М і агломерати частинок при  $C_{An}=0,2$  М. [50]. Агломерація відбувається за рахунок неконтрольованого росту полімерного ланцюга, який у випадку нижчих концентрацій лімітується дифузією мономерних частинок Ан у зону реакції з наступним приєднанням домакромолекули, яка росте.

Нещодавно Хуанг розробив делікатний метод синтезу нановолокнистого ПАН за відсутності будь-яких темплейтів [51]. Нановолокна діаметром порядку 10 нм одержали хемічним окисненням Ан на рідкій міжфазі або при швидкому змішуванні розчинів реагентів. Метод міжфазової полімеризації дає змогу отримувати наноструктурований, з високою механічною міцністю, термопластичністю ЕПП з виходом у кількості декількох грамів. Плівки нановолокнистих ПАН володіють високою чутливістю до слідових кількостей HCl,  $NH_3$ ,  $RNH_2$ ,  $NH_2-NH_2$ ,  $CH_3Cl$ ,  $CH_3OH$ ,  $H_2S$  [51]. Наночастинки ПАН розміром 30–50 нм одержували шляхом окиснення аніліну АмПОДС у присутності  $SmCl_3$  під дією магнітного поля силою 800 мТ [52]. Показано, що магнітне поле спричиняє зростання ЕП одержаних наночастинок вдвічі та збільшення ступеня кристалічності.

### 2.1. Самоорганізація наноструктур ПАН

До переліку можливих ділянок застосування самоорганізованих полімерних систем можна зарахувати створення нових конструкційних матеріалів, а також для розв'язання актуальних сучасних завдань спрямованих на створення пристроїв молекулярної макро- і оптоелектроніки, каталітичних систем чи транспортерів іонів і молекул тощо. В усіх цих випадках зацікавлення полімерами здатними до самоорганізації визначається здатністю, з одного боку, утворювати стійкі впорядковані наноструктури, а з іншого – легко змінювати форми самоорганізації навіть за незначних змін зовнішніх параметрів.

Сьогодні всі передові технології розвиваються шляхом цілеспрямованого регулювання просторової структури речовин у масштабі 1–100 нм, тобто в проміжку

між атомними (молекулярними) та макроскопічними рівнями. Створення відповідних нанотехнологій по суті означає якісний стрибок від звичайних комбінацій з речовинами до комбінацій із окремими молекулами чи макромолекулами. Полімери здатні до самоорганізації відіграють тут важливу роль. Самоорганізація в об'ємі, та на поверхнях різних субстратів відкриває альтернативний до існуючих (метод ЛБ, високо вакуумного випаровування та молекулярно пучкової епітаксії) шлях одержання речовин із заданою нано- чи мікро архітектурою і сприяє виходу відповідних молекулярних нанотехнологій у третьому вимірі. Одним із методів одержання молекулярно організованих полімерних шарів є синтез таких шарів із відповідних мономерів безпосередньо на субстратах.

Важливим аспектом одержання різних структур ПАН є їхній хемічний синтез шляхом самоорганізації. Автори праці [53] повідомили про успішний синтез дуже однорідних, досить довгих нанониток-нанотрубок ПАН, одержаних шляхом самозібрання за допомогою окиснювача  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  без використання будь-якої кислоти на стадії ініціювання. Самозібранням також отримували мультишарові композитні плівки шар-на-шар почерговим (10 хв) зануренням позитивно зарядженого ІТО субстрату в розчині ПАН(HCl), ПССК чи олігонуклеотиду (ОН) [54]. Поліаніони, електростатично адсорбуючись, дають змогу отримати комбіновані плівки ІТО-ПАН(HCl)-ПССА чи ІТО-ПАН(HCl)-ОН.

Відмінності в природі ПССК і ОН поліелектролітів зумовили різні характеристики плівок. Кількість адсорбованого ПАН у плівках ПАН/ОН була більшою порівняно з плівками ПАН/ПССК і ці плівки мали компактнішу морфологію. Ці відмінності були також відображені в електрохімічних властивостях плівок. Плівки ПАН/ОН – менш електроактивні, ніж плівки ПАН/ПССК.

Електрично й оптично активні нанотрубки ПАН, леговані (1R) -10-камфорсульфоною кислотою (L-KCK) і (1S) -(+) -10-камфорсульфоною кислотою (D-KCK), які мають від 80 до 200 нм у зовнішньому діаметрі і 20 – 40 нм у внутрішньому діаметрі, були синтезовані процесом самозібрання. З'ясовано, що на вихід і розмір нанотрубок суттєво впливає молярне співвідношення КСК/анілін. Проте впливу конфігурації КСК на вихід, морфологію і розмір не простежується. Нанотрубки не тільки виявляють електричні властивості ( $\sim 10^{-2}$  См/см), а й оптичну активність, що відповідає ефекту Коттона, зумовленого циркулярним дихроїзмом спектрів. Міцели, утворені з анілінових катіонів і аніонів КСК, відігравали роль темплейтів в утворенні хіральних нанотрубок [55].

## 2.2. Хемічне прививання ПАН

Хемічне прививання ПАН проводять до різнорозмірних оксидних частинок, як от нанорозмірного  $\text{MnO}_2$  в середовищі  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$ , і  $\text{H}_3\text{PO}_4$  [56]. Ініціатором полімеризації в кислому розчині є сам оксид  $\text{MnO}_2$  чи  $\beta\text{-MnO}_2$  [57]. Нанодрошки діоксиду мангану відіграють роль темплейту для синтезу двох оболонкових 200–500 нм нанотрубок ПАН.

Сферичні нанорозмірні ( $d=20\text{--}30$  нм) магнітні й електропровідні  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  – поперечно зшиті/ПАН композити, отримували полімеризацією в емульсії стабілізованій поліетиленгліколем [58] та наноструктурованого ПАН/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  з включеннями 12 нм частинок  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  [59]. Мікро- та нанорозмірні ПАН/ $\text{TiO}_2$  композити отримували полімеризацією Ан *in situ* [60]. Їх використовують для виготовлення тонкопліткових хемосенсорів чутливих на  $\text{NH}_3$  та  $\text{CO}$ .

Одновимірні структури нанонитки та нанотрубки ПАН вперше отримали міжфазовою полімеризацією в емульсії типу масло/вода [61]. Синтез проводили окисненням аніліну АмПОДС в суспензіях  $\text{CaCO}_3$  чи  $\text{MgCO}_3$  стабілізованих в емульсії толуен/вода в присутності  $\text{HCl}$ , при магнітному перемішуванні.

Багатообіцяючим є синтез ЕПП, у тім числі і ПАН на нанострічках  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{VO}_2$  і  $\text{SnO}_2$  [62].

ПАН/ $\text{Mn}_3\text{O}_4$  композит, отриманий хемічним окисненням Ан на 45 мкм частинках оксиду, виявив низькотемпературну сприйнятливість із від'ємним температурним коефіцієнтом [63].

Емеральдинові солі (ЕС) кислот ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$  і  $\text{CH}_2=\text{CHCOOH}$ ) композитів РАН/ $\text{Mn}_3\text{O}_4$  отримували шляхом легування ЕО у 1 М водних розчинах перелічених кислот [64]. Автори показали, що зміна рН 1 М розчинів кислот призводить до різного ступеня кристалічності одержаних композитів, відповідно  $\text{H}_2\text{SO}_4 < \text{HClO}_4 < \text{H}_3\text{PO}_4 < \text{CH}_2=\text{CHCOOH} < \text{CH}_3\text{COOH}$ . Величини рН обчислили із константи дисоціації ( $K_a$ ). Величини  $K_a$  для  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{CH}_2=\text{CHCOOH}$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$  становлять  $10^2$ , 40,  $6.9 \cdot 10^{-3}$ ,  $5.6 \cdot 10^{-5}$ ,  $1.7 \cdot 10^{-5}$ , відповідно. ЕС леговані різними кислотами за ступенем кристалічності розташовуються у порядку  $\text{CH}_3\text{COOH} < \text{H}_3\text{PO}_4 < \text{HClO}_4 < \text{H}_2\text{SO}_4 < \text{CH}_2=\text{CHCOOH}$ . Вища кристалічність в РАН-АК, можливо, зумовлена відмінністю форми акрилат йона від тетрагідральних  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  і  $\text{ClO}_4^-$  аніонів. Ступінь кристалічності для легованих КЕС –  $\text{CH}_3\text{COOH} < \text{CH}_2=\text{CHCOOH} < \text{H}_3\text{PO}_4 < \text{HClO}_4 < \text{H}_2\text{SO}_4$ , добре узгоджений з рН розчинів кислот [64].

Міжфазове хемічне прививання ПАН з утворенням нанониток, наприклад, на  $\text{CeO}_2$  проводять також в емульсіях [65].

Надзвичайно актуальна наукова проблема – одержання високодисперсних поліанілінових композицій із включеними металевими наночастинками.

Легкий метод синтезу кристалічних наночастинок Au, Pt і Ag з використанням електропровідних ПАН колоїдів описано в [66]. Одержані метал/поліанілінові наноккомпозити є надзвичайно цікавим видом матеріалів, в яких металеві nanoострівки входять до напівпровідникової матриці.

Витримування ПАН ЕО легованої одновалентним оксалатом заліза в розчинах  $\text{H}_2\text{O}_2$  різної концентрації протягом однієї години отримували зразки ПАН з різною морфологією поверхні [67]. Такий зразок, оброблений розчином  $\text{NaOH}$ , перетворюється в композит ПАН із включеними наночастинками оксиду заліза.

### 3. Застосування нанодисперсного ПАН

Наноструктури ПАН різної природи особливо провідні нанотрубки, наносітки і нанонитки, їхні композити з нанорозмірними частинками сьогодні набувають важливого значення з огляду застосування матеріалів і елементів для виготовлення мінітранзисторів.

Чутливий на метанол сенсор отримали в результаті хімічного синтезу наноккомпозита Pd/ПАН [68]. Сенсор на глюкозу одержали шляхом диспергування мікрочастинок Pt у нанонитках ПАН [69].

Наночастинки, хемічно синтезованого одностадійним шляхом, водорозчинного композита Au/ПАН, почали застосовувати визначення глюкози [70].

Наноструктуровані колоїдні частинки ПАН нанесені електрофоретичними методами на субстрати [71] застосовують як чутливий шар біосенсора для визначення холестеролу.



Ультратонкі нанокompозитні плівки ПАн/ізополімоліденова кислота, одержані самоорганізацією на сіліконових і алюмінієвих субстратах із розчину в *N*-метилпірролідіоні, виявили добру чутливість на вологу, NO<sub>2</sub> та NH<sub>3</sub> [72].

Розчинені у відповідних розчинниках (ПВПД, хлороформ) поліанілінові порошки часто використовують для одержання нанониток методом електропрядіння [73], нанодротиків і нанотрубок полімерних сумішей (ПАн/ПЕО і ПАн/ПММА [74].

Перелік композитів на основі ЕП матеріалів із різними непровідними полімерами, нанорозмірними частинками металів (Au, Pt, Pd, Ni, Cu, Fe, Co), оксидів металів (TiO<sub>2</sub>, ZnO<sub>2</sub>, WO<sub>3</sub>) та неметалів (C), фталоціаніну та порфірину, біологічних речовин детально оглянуто в [75]. Метод приготування CdS/ПАн і Cu<sub>2</sub>S/ПАн композитних плівок та їхні електричні характеристики описано в [76]. Наночастинки сульфідів успішно входять у полімерну матрицю ПАн. Приготовані композити CdS/ПАн і Cu<sub>2</sub>S/ПАн є напівпровідниками *p*- і *n*-типу, відповідно.

Високочутливі біохімічні сенсори на основі ПАн (ЕС) привито до лігніну і нанесеного на Cu чи Al електроди сконструювали та використали для аналізу в реальному часі в парах над продуктами харчування таких патогенних бактерій: *Salmonella spp.*, *Bacillus cereus* і *Vibrio parahaemolyticus* [77].

Під час виготовлення електробіосенсора на протеїн ПАн наносили на модифіковану силіконову поверхню хемічним окисненням 0,4 М Ан у водному 0,4 М розчині H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> насиченому киснем при 16 °C [78].

Останніми роками почали використовувати сенсори вологості з-за необхідності контролю і управління відносною вологістю довкілля в різних індустріальних процесах, особливо в хімічних процесах, у харчовій, текстильній, електронній і фармацевтичній промисловості. Сконструювано сенсор вологості з використанням чутливого шару Со-ПАн покритий на оптичних волокнах [79]. ПАн у процесі хемічного синтезу в присутності *n*-а-ТСК наносили на сферичні наночастинки Со розміром 30–50 нм дисперговані в реакційному середовищі. Отриманий композит наносили на оптичне волокно. Такий сенсор характеризується часом відклику 8 с та часом оновлення 1 хв.

Чутливий на вологу кондуктометричний сенсор сконструюваний на основі композиту ПАн/Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> легованого HClO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, CH<sub>3</sub>COOH, CH<sub>2</sub>=CHCOOH [80]. Композити пресували у таблетки із розмірами: діаметр -15 мм і товщиною 0,92 мм із зусиллям 5 тонн. За вмістом вологи стежили за зміною електропровідності композиту.

Головним елементом іон-селективних електродів на F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup> та ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> слугувала мембрана на основі полівінілового спирту (ПВС) просоченого ПАн у ході хемічного окиснення Ан [81]. Такі електроди виявили дуже високу селективність на перелічені вище йони.

Екрани на основі нанокompозитних структур ПАн/БКНТ виявляють захисну дію аж до 40 Гц, враховуючи й адсорбцію мікрохвиль з частотою 8–12 Гц [82]. Із суміші ПАн (90 %) та Нафіону (10 %) створено анодний матеріал для каталітичних систем для електрохемічного окиснення АК [83]. Аналітичне визначення АК проводять також за допомогою платинового електрода модифікованого наночастинками ПАн легованого ДДБСК [4].

Методи синтезу, які масштабуються, із наноструктурами провідних полімерів повинні бути розроблені й апробовані для забезпечення необхідної основи для

синтезу матеріалів для досліджень і можливого використання, зокрема, в молекулярній електроніці.

Досягнення в галузі синтезу ПАН та дослідження його фізико-хімічних властивостей дали змогу зробити великий поступ щодо його технологічного застосування. Простота синтезу, стабільність й стійкість у різних газових середовищах та атмосфері, а також практично в переважній більшості розчинників, унікальні властивості, електричні характеристики роблять ПАН надзвичайно корисним матеріалом у багатьох галузях науки, техніки та хемо- і біосенсорики. Можливості використання ПАН досліджені тільки частково. Перед дослідниками відкриваються великі перспективи в напрямках, а саме, вдосконалення синтезу, особливо наноструктурованого ПАН, дослідження його фізико-хімічних властивостей, впровадження в наукоємні технології та ін.

#### ЛІТЕРАТУРА

1. *Aleshin A.N.* Polymer nanofibers and nanotubes: Charge transport and device applications // *Adv. Mater.* — 2006. — Vol. 18. — P. 17–27.
2. *Kim B.H., Park D.H., Joo J., Yu S.G., Lee S.H.* Synthesis, characteristics, and field emission of doped and de-doped polypyrrole, polyaniline, poly(3,4-ethylene-dioxythiophene) nanotubes and nanowires // *Synth. Met.* — 2005. — Vol. 150. — P. 279–284.
3. *Kanungo M., Kumar A., Contractor A. Q.* Microtubule sensors and sensor array based on polyaniline synthesized in the presence of poly(styrene sulfonate) // *Anal. Chem.* — 2003. — Vol. 75, Is. 21. — P. 5673–5679.
4. *Ambrosi A., Morrin A., Smyth M.R., Killard A.J.* The application of conducting polymer nanoparticle electrodes to the sensing of ascorbic acid // *Anal. Chim. Acta.* — 2008. — Vol. 609. — P. 37–43.
5. *Baughman R.H.* Playing nature's game with artificial muscles // *Science.* — 2005. — V. 308. — P. 63–65.
6. *Cheng F., Tang W., Li C., Jun Chen J., Huakun Liu, H. Shen P., Dou S.* Conducting poly(aniline) nanotubes and nanofibers: Controlled synthesis and application in lithium/poly(aniline) rechargeable batteries // *Chem. Eur. J.* — 2006. — Vol. 12. — P. 3082–3088.
7. *Sivaraman P., Hande V.R., Mishra V.S., Rao Ch.S., Samui A.B.* All-solid supercapacitor based on polyaniline and sulfonated poly(ether ether ketone) // *J. Power Sources.* — 2003. — Vol. 124. — P. 351–354.
8. *Jang J., Bae J., Choi M., Yoon S.-H.* Fabrication and characterization of polyaniline coated carbon nanofiber for supercapacitor // *Carbon.* — 2005. — Vol. 43. — P. 2730–2736.
9. *Alam J., Riaz U., Ahmad S.* Development of nanostructured polyaniline dispersed smart anti-corrosive composite coatings // *Polym. Adv. Technol.* — 2008. — Vol. 19, Is. 7. — P. 882–888.
10. *Liua T., Burgerb C., Chub B.* Nanofabrication in polymer matrices // *Prog. Polym. Sci.* — 2003. — Vol. 28. — P. 5–26.
11. *Delvaux M., Duchet J., Stavaux P.-Y., Legras R., Demoustier-Champagne S.* Chemical and electrochemical synthesis of polyaniline micro- and nano-tubules // *Synth. Met.* — 2000. — Vol. 113. — P. 275–280.
12. *Zhang Z., Wei Z., Wan M.* Nanostructures of polyaniline doped with inorganic acids // *Macromol.* — 2002. — Vol. 35. — P. 5937–5942.

13. Zhang L., Zhang L., Wan M., Wei Y. Polyaniline micro/nanofibers doped with saturation fatty acids // *Synth. Met.* — 2006. — Vol. 156. — P. 454–458.
14. Del Castillo-Castro T., Castillo-Ortega M.M., Villarreal I., Brown F., Grijalva H., Perez-Tello M., Nuno-Donlucas S.M., Puig J.E. Synthesis and characterization of composites of DBSA-doped polyaniline and polystyrene-based ionomers // *Composites. A.* — 2007. — Vol. 38. — P. 639–645.
15. Bhadra S., Singha N.K., Khastgir D. Polyaniline by new miniemulsion polymerization and the effect of reducing agent on conductivity // *Synth. Met.* — 2006. — Vol. 156. — P. 1148–1154.
16. Zhou Q., Wang J., Ma Y., Cong C., Wang F. The relationship of conductivity to the morphology and crystallinity of polyaniline controlled by water content via reverse microemulsion // *Colloid Polym. Sci.* — 2007. — Vol. 285. — P. 405–411.
17. Li G., Yan S., Zhou E., Chen Y. Preparation of magnetic and conductive NiZn ferrite-polyaniline nanocomposites with core-shell structure // *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects.* — 2006. — Vol. 276. — P. 40–44.
18. Li L., Jiang J., Xu F. Novel polyaniline-LiNi<sub>0.5</sub>La<sub>0.02</sub>Fe<sub>1.98</sub>O<sub>4</sub> nanocomposites prepared via an in situ polymerization // *Euro. Polym. J.* — 2006. — Vol. 42. — P. 2221–2227.
19. Maeda S., Cairns D.B., Armes S.P. New reactive polyelectrolyte stabilizers for polyaniline colloids // *Eur. Polym. J.* — 1997. — Vol. 33, No 3. — P. 245–253.
20. Kim J., Kwon S., Ihm D.W. Synthesis and characterization of organic soluble polyaniline prepared by one-step emulsion polymerization // *Curr. Appl. Phys.* 2007. — Vol. 7. — P. 205–210.
21. Xing S., Chu Y., Sui X., Wu Z. Synthesis and characterization of polyaniline in CTAB/hexanol/water reversed micelle // *J. Mater. Sci.* — 2005. — Vol. 40. — P. 215–218.
22. Xing S., Zhao Ch., Jing Sh., Wang Z. Morphology and conductivity of polyaniline nanofibers prepared by ‘seeding’ polymerization // *Polymer.* — 2006. — Vol. 47. — P. 2305–2313.
23. Wang F., Yang R., Gong J., Sui C., Luo Y., Qu L. Synthesis and characterization of polyaniline microfibers by utilizing H<sub>4</sub>SiW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>/polyacrylamide microfibers seeding template method // *Eur. Polym. J.* — 2006. — Vol. 42. — P. 2108–2113.
24. Nadagouda M.N., Varma R.S. Green approach to bulk and template-free synthesis of thermally stable reduced polyaniline nanofibers for capacitor applications // *Green Chem.* — 2007. — Vol. 9. — P. 632–637.
25. Han M.G., Sperry J., Gupta A., Huebner C.F., Ingram S.T. Foulger S.H. Polyaniline coated poly(butyl methacrylate) core-shell particles: roll-to-roll printing of templated electrically conductive structures // *J. Mater. Chem.* — 2007. — Vol. 17. — P. 1347–1352.
26. Kuramoto N., Genies E.M. Micellar chemical polymerization of aniline // *Synth. Met.* — 1995. — Vol. 68. — P. 191–194.
27. Cheng D., Ng S.-C., Chan H.S.O. Morphology of polyaniline nanoparticles synthesized in triblock copolymers micelles // *Thin Solid Films.* — 2005. — Vol. 477. — P. 19–23.
28. Wu T.-M., Lin Y.-W., Wu T.-M. Synthesis and characterization of hollow polyaniline microtubes and microbelts with nanostructured walls in sodium dodecyl sulfate micellar solutions // *Polym. Engineer. Sci.* — 2008. — Vol. 48, No 4. — P. 823–828.
29. Jayanty S., Prasad G.K., Sreedhar B., Radhakrishnan T.P. Polyelectrolyte templated polyaniline-film morphology and conductivity // *Polymer.* — 2003. — Vol. 44. — P. 7265–7270.
30. Liu W., Cholli A.L., Nagarajan R., Kumar J., Tripathy S., Bruno F.F., Samuelson L. The role of template in the enzymatic synthesis of conducting polyaniline // *J. Am. Chem. Soc.* — 1999. — Vol. 121, No 49. — P. 11345–11355.

31. *Sung B.H., Ko Y.G., Choi U.S.* Novel synthesis and electrorheological properties of monodispersed submicron-sized hollow polyaniline dicarboxylate salt form suspensions // *Colloids Surfaces. A: Physicochem. Eng. Aspects.* — 2007. — Vol. 292. — P. 217–223.
32. *Liu W., Anagnostopoulos A., Bruno F.F., Senecal K., Kumar J., Tripathi S., Samuelson L.* Biologically derived water soluble conducting polyaniline // *Synth. Met.* — 1991. — Vol. 101. — P. 738–741.
33. *Wang X., Schreuder-Gibson H., Downey M., Tripathy S., Samuelson L.* Conductive fibers from enzymatically synthesized polyaniline // *Synth. Met.* — 1999. — Vol. 107. — P. 117–121.
34. *Cruz-Silva R., Romero-García L., Angulo-Sánchez J.L., Ledezma-Perrez A., Arias-Marin E., Moggio I., Flores-Loyola E.* Template-free enzymatic synthesis of electrically conducting polyaniline using soybean peroxidase // *Eur. Polym. J.* — 2005. — Vol. 41. — P. 1129–1135.
35. *Wang B., He J., Sun D., Zhang R., Han B., Huang Y., Yang G.* Preparation of  $\beta$ -cyclodextrin–polyaniline complex in supercritical CO<sub>2</sub> // *Eur. Polym. J.* — 2005. — Vol. 41. — P. 2483–2487.
36. *Bahceci S., Toppare L., Yurtsever E.* Hydrogen bonding in polyanilines // *Synth. Met.* — 1994. — Vol. 68. — P. 57–60.
37. *Boonchu C., Kane-Maguire L.A.P., Wallace G.G.* The effect of added water on the conformation of optically active polyaniline in organic solvents // *Synth. Met.* — 2003. — Vol. 135–136. — P. 241–242.
38. *Yang D., Adams P. N., Brown L., Mattes B. R.* Impact of hydrogen bonds in polyaniline. AMPSAn/acid solutions // *Synth. Met.* — 2006. — Vol. 156. — P. 1225–1235.
39. *Subramania A., Devi S.L.* Polyaniline nanofibers by surfactant-assisted dilute polymerization for supercapacitor applications // *Polym. Adv. Technol.* — 2008. — Vol. 19, Is. 7. — P. 725–727.
40. *Yuan G.-L., Kuramoto N.* Helical polyaniline induced by specific interaction with biomolecules in neutral solution // *Polymer.* — 2003. — Vol. 44. — P. 5501–5504.
41. *Yatsyshyn M.M., Grynda Yu.M., Kuryliv T.Ya., Zakordonski V.P., Kovalchuk E.P.* Physical-chemical properties of the chemically synthesized polyaniline // *Book of abstracts XII th international seminar on physics and chemistry of solids. Lviv 2006.* — 2006. — P. 132.
42. *Gruger A., Regis A., Khalkia A. El., Colomban Ph.* The O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O redox couple as the origin of the structural/electronic defects in polyanilines // *Synth. Met.* — 2003. — Vol. 139. — P. 175–186.
43. *Wang X., Xuefeng Feng X., Zhao Y., Zhang R., Sun D.* Preparation of dendritic and network PANI/silica composite fibers // *Eur. Polym. J.* — 2007. — Vol. 43. — P. 3679–3682.
44. *Van den Berg O., Schroeter M., Capadonac J.R., Weder C.* Nanocomposites based on cellulose whiskers and (semi)conducting conjugated polymers // *J. Mater. Chem.* — 2007. — Vol. 17. — P. 2746–2753.
45. *Zhang Z., Sui J., Zhang L., Wan M., Wei Y., Yu L.* Synthesis of polyaniline with a hollow, octahedral morphology by using a cuprous oxide template // *Adv. Mater.* — 2005. — Vol. 17. — P. 2854–2857.
46. *He Y.* A novel emulsion route to sub-micrometer polyaniline/nano-ZnO composite fibers // *Appl. Surf. Sci.* — 2005. — Vol. 249. — P. 1–6.
47. *Wang Z., Chen M., Li H.-L.* Preparation and characterization of uniform polyaniline nanofibrils using the anodic aluminum oxide template // *Mater. Sci. Eng. A.* — 2002. — Vol. 328. — P. 33–38.
48. *Vitoratos E., Sakkopoulos S., Dalas B., Malkaj P., Anestis Ch. D.C.* conductivity and thermal aging of conducting zeolite/polyaniline and zeolite/polypyrrole blends // *Curr. Appl. Phys.* — 2007. — Vol. 7. — P. 578–581.

49. *Sotomayora P.T., Raimundo I.M. Jr., Zarbin A.J.G., Rohweddera J.J.R., Netoc G.O., Alves O.L.* Construction and evaluation of an optical pH sensor based on Polyaniline-porous Vycor glass nanocomposite // *Sens. Actuators. B.* — 2001. — Vol. 74. — P. 157–162.
50. *Xing S., Zhao C., Jing S., Wu Y., Wang Z.* Morphology and gas-sensing behavior of in situ polymerized nanostructured polyaniline // *Eur. Polym. J.* — 2006. — Vol. 42. — P. 2730–2735.
51. *Huang J.* Syntheses and applications of conducting polymer polyaniline nanofibers // *Pure Appl. Chem.* — 2006. — Vol. 78, No 1. — P. 15–27.
52. *Kan J., Zhou S, Zhang Y., Patel M.* Synthesis and characterization of polyaniline nanoparticles in the presence of magnetic field and samarium chloride // *E. Polym. J.* — 2006. — Vol. 42. — P. 2004–2012.
53. *Chiou N.-R., Lee L.J., Epstein A.J.* Self-assembled polyaniline nanofibers/nanotubes // *Chem. Mater.* — 2007. — Vol. 19, Is. 15. — P. 3589–3591.
54. *Travas-Sejdic J., Soman R., Peng H.* Self-assembled polyaniline thin films: Comparison of poly(styrene sulphonate) and oligonucleotide as a polyanion // *Thin Solid Films.* — 2006. — Vol. 497. — P. 96–102.
55. *Zhang L., Wan M.* Chiral polyaniline nanotubes synthesized via a self-assembly process // *Thin Solid Films.* — 2005. — Vol. 477. — P. 24–31.
56. *Gemeay A.H, Mansour I.A., El-Sharkawy R.G., Zaki A.B.* Preparation and characterization of polyaniline/manganese dioxide composites via oxidative polymerization: Effect of acids // *Eur. Polym. J.* — 2005. — Vol. 41. — P. 2575–2583.
57. *Pan L., Pu L., Shi Y., Song S., Xu Z., Zhang R., Zheng Y.* Synthesis of polyaniline nanotubes with a reactive template of manganese oxide // *Adv. Mater.* — 2007. — Vol. 19. — P. 461–464.
58. *Deng J., He Ch., Peng Y., Wang J, Long X., Li P., Chan A.S.C* Magnetic and conductive Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-polyaniline nanoparticles with core-shell structure // *Synth. Met.* — 2003. — Vol. 139. — P. 295–301.
59. *Long Y., Chen Z., Duvail J.L., Zhang Z., Wan M.* Electrical and magnetic properties of polyaniline/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanostructures // *Physica. B.* — 2005. — V. 370. — P. 121–130.
60. *Tai P., Jiang Y., Xie G., Yu J., Chen X.* Fabrication and gas sensitivity of polyaniline-titanium dioxide nanocomposite thin film // *Sens. Actuators. B.* — 2007. — Vol. 125. — P. 644–650.
61. *He Y.* One-dimensional polyaniline nanostructures synthesized by interfacial polymerization in a solids-stabilized emulsion // *Appl. Surf. Sci.* — 2006. — Vol. 252. — P. 2115–2118.
62. *Xu J., Li X., Liu J., Wang X., Peng Q., Li Y.* Solution route to snorganic nanobelt-conducting organic polymer core-shell nanocomposites // *J. Polym. Sci.* — 2005. — Vol. 43. — P. 2892–2900.
63. *Majid K., Awasthi S., Singla M.L.* Low temperature sensing capability of polyaniline and Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> composite as NTC material // *Sens. Actuators. A.* — 2007. — Vol. 135. — P. 113–118.
64. *Singla M.L., Awasthi S., Srivastava A., Jain D.V.S.* Effect of doping of organic and inorganic acids on polyaniline/Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> composite for NTC and conductivity behaviour // *Sens. Actuators. A.* — 2007. — Vol. 136. — P. 604–612.
65. *He Y.* Interfacial synthesis and characterization of polyaniline nanofibers // *Mater. Sci. Engineering B.* — 2005. — Vol. 122. — P. 76–79.
66. *Li W., Jia Q.X., Wang H.-L.* Facile synthesis of metal nanoparticles using conducting polymer colloids // *Polymer.* — 2006. — Vol. 47. — P. 23–26.
67. *Mathur R., Sharma D.R., Vadera S.R., Kumar N.* Doping of emeraldine base with the monovalent bridging iron oxalate ions and their transformation into nanostructured conducting polymer composites // *Acta mater.* — 2001. — Vol. 49. — P. 181–187.

68. *Athawale A.A., Bhagwat S.V., Katre P.P.* Nanocomposite of Pd-polyaniline as a selective methanol sensor // *Sens. Actuators. B.* — 2006. — Vol. 114, Is. 1. — P. 263–267.
69. *Zhou H., Chen H., Luob S., Chen J., Wei W., Kuang Y.* Glucose biosensor based on platinum microparticles dispersed in nano-fibrous polyaniline // *Biosens. Bioelectron.* — 2005. — Vol. 20. — P. 1305–1311.
70. *Ma Y., Li N., Yang C., Yang X.* One-step synthesis of water-soluble gold nanoparticles/ polyaniline composite and its application in glucose sensing // *Col. Surfases. A.* — 2005. — Vol. 269, Is. 1–3. — P. 1–6.
71. *Dhand C., Singh S.P., Arya S.K., Datta M., Malhotra B.D.* Cholesterol biosensor based on electrophoretically deposited conducting polymer film derived from nano-structured polyaniline colloidal suspension // *Anal. Chim. Acta.* — 2007. — Vol. 602. — P. 244–251.
72. *Li D., Jiang Y., Wu Z., Chen X., Li Y.* Self-assembly of polyaniline ultrathin films based on doping-induced deposition effect and applications for chemical sensors // *Sens. Actuators. B.* — 2000. — Vol. 66. — P. 125 – 127.
73. *Chronakis I.S.* Novel nanocomposites and nanoceramics based on polymer nanofibers using electrospinning process—A review // *J. Mater. Proces. Technol.* — 2005. — Vol. 167. — P. 283–293.
74. *Attout A., Yunus S., Bertrand P.* Electrospinning and alignment of polyaniline-based nanowires and nanotubes // *Polym. Engineer. Sci.* — 2008. — Vol. 48, Is. 9. — P. 1661–1666.
75. *Hatchett D.W., Josowicz M.* Composites of intrinsically conducting polymers as sensing nanomaterials // *Chem. Rev.* — 2008. — Vol. 108. — P. 746–769.
76. *Chandrakanthi R.L.N., Careem M.A.* Preparation and characterization of CdS and Cu<sub>2</sub>S nanoparticle/polyaniline composite films // *Thin Solid Films.* — 2002. — Vol. 417. — P. 51–56.
77. *Arshak K., Adley C., Moore E., Cunniffe C., Campion M., Harris J.* Characterisation of polymer nanocomposite sensors for quantification of bacterial cultures // *Sens. Actuators B.* — 2007. — Vol. 126. — P. 226–231.
78. *De Crombrughe A., Yunus S., Bertrand P.* Grafting and characterization of protein on polyaniline surface for biosensor applications // *Surf. Interface Anal.* — 2008. — Vol. 40, No 3–4. — P. 404–407.
79. *Vijayan A., Fuke M., Hawaldar R., Kulkarni M., Amalnerkar D., Aiyer R.C.* Optical fibre based humidity sensor using Co-polyaniline clad // *Sens. Actuators. B.* — 2008. — Vol. 129. — P. 106–112.
80. *Singla M.L., Awasthi S., Srivastava A.* Humidity sensing; using polyaniline/Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> composite doped with organic/inorganic acids // *Sens. Actuators. B.* — 2007. — Vol. 127. — P. 580–585.
81. *Shishkanova T.V., Sapurina I., Stejskal J., Kral V., Volt R.* Ion-selective electrodes: Polyaniline modification and anion recognition // *Anal. Chem. Acta.* — 2005. — Vol. 553. — P. 160–168.
82. *Makeiff D.A., Huber T.* Microwave absorption by polyaniline–carbon nanotube composites // *Synth. Met.* — 2006. — Vol. 156. — P. 497–505.
83. *Mondal S.K., Raman R.K., Shukla A.K., Munichandraiah N.* Electrooxidation of ascorbic acid on polyaniline and its implications to fuel cells // *J. Power Sourc.* — 2005. — Vol. 145. — P. 16–20.

**SUMMARY****Eugen KOVAL'CHUK, Mykhaylo YATSYSHYN, Nataliya DUMANTCHUK****CHEMICAL SYNTHESIS OF THE NANOSTRUCTURIZED POLYANILINE  
AND ITS APPLICATIONS.**

*Ivan Franko National University of Lviv,  
Kyryla & Mefodiya Str., 6, UA-79005 Lviv, Ukraine  
e-mail: kovalch@franko.lviv.ua*

The short review on the chemical synthesis of nanostructured polyaniline (PAn) is carried out. The template chemical synthesis, synthesis of colloidal dispersion and self-assembling of polyaniline has been referred. The possible applications of nanostructured PAn were shown.

*Key words:* polyaniline, template chemical synthesis, nanostructure particles, application.

Надійшла 29.10.2008  
Після доопрацювання 17.11.2008  
Прийнята до друку 21.11.2008