

УДК 54.03+54.04

Физико-технические свойства пленки, полученной из анилина плазменным осаждением при атмосферном давлении

М. П. Данилаев¹, И. Р. Вахитов^{2,3}, С. В. Дробышев¹, И. В. Лунев², Б. З. Камалиев²,
С. А. Карандашов¹, В. А. Куклин^{2,1}, М. С. Пудовкин²

¹ Казанский национальный исследовательский технический университет им. А. Н. Туполева — КАИ,
420111 Казань, ул. К. Маркса, 10

E-mail: danilaev@mail.ru; warlordik_009@mail.ru; seregak2005@yandex.ru

² Казанский (Приволжский) федеральный университет, 420008 Казань, ул. Кремлевская, 18
E-mail: iskvakhitov@gmail.com; Lounev75@mail.ru; Bulat1596@gmail.com; iamkvova@gmail.com; jaz7778@list.ru

³ Институт физики, Центр квантовых технологий, 420008 Казань, ул. Кремлевская, 18

Исследованы свойства полимерных пленок, полученных в плазме барьерного разряда атмосферного давления из анилина аморфной формы с одновременным образованием углеродных частиц в пленках. Установлен порог плотности энергии разряда (~ 30 мДж/м), начиная с которого возможно получить сплошную пленку, наполненную агломератами углеродных частиц. Структура таких пленок соответствует виду, характерному для аморфных полимеров. Углеродные частицы образуют агломераты, концентрация которых слабо зависит от плотности энергии разряда и составляет $\sim (4-7) \cdot 10^4$ 1/см², что не позволяет повысить проводимость пленок за счет увеличения внешней проводимости. Показано, что основной вклад в проводимость пленок, полученных из анилина, наполненных углеродными частицами, вносит величина их влагонасыщенности. Обнаружено, что с повышением плотности энергии ползучесть материала пленок снижается, а твердость увеличивается. Это связано с образованием и ростом количества поперечных связей в образцах с повышением энергоклада. Абсолютные значения твердости по Мартенсу соответствуют нижней границе для полианилина, что обусловлено небольшой молекулярной массой получаемого полимера.

Ключевые слова: барьерный разряд атмосферного давления, углеродные частицы, проводимость.

DOI: 10.30791/0015-3214-2022-1-16-26

Введение

Современные методы формирования пленок полианилина (ПАНИ) направлены на повышение их проводимости с одновременным обеспечением высоких прочностных характеристик, таких как стой-

кость к истиранию и прочность на растяжение [1, 2], что обусловлено широкими перспективами практического применения таких пленок, как антистатические прозрачные покрытия органических стекол (поликарбонат, полиметилметакрилат), элементы органической электроники для солнечных батарей и

светоизлучающих устройств [3, 4], датчики идентификации газов [5, 6] и датчики влажности [7, 8].

Выделяют три основных подхода к повышению проводимости пленок ПАНИ: повышение внутренней проводимости, реализуемой за счет собственной проводимости полимерных молекул; повышение внешней проводимости за счет введения электропроводящего наполнителя, и сочетание этих двух подходов [9, 10]. В работе [10] показано, что протонирование ПАНИ позволяет стабилизировать положительный заряд, возникающий в молекулах при окислении и обеспечить высокую проводимость $\sim 1 - 10$ См/см. Наполнение ПАНИ углеродными наночастицами позволяет устранить барьер между проводящими молекулами полимера и, тем самым, повысить его проводимость. Например, наполнение пленки ПАНИ углеродными нанотрубками (MWCNT и SWCNT) при ее формировании в СВЧ плазме позволяет повысить проводимость с 10^{-8} См/см для ненаполненного ПАНИ до $\sim 1 - 10$ См/см при наполнении нанотрубками на 1,5 масс. % [11]. При такой массовой концентрации значение объемной концентрации углеродных нанотрубок составит $100 - 1000$ мкм³, при условии их однородного распределения в полимерной пленке.

С учетом того, что длина углеродных нанотрубок достигает ~ 1 мкм, а их ориентация равновероятна, при такой концентрации частицы будут соприкасаться друг с другом, формируя внешнюю проводимость пленки ПАНИ.

Следует отметить, что низкая адгезия углеродных частиц наполнителя к полимерной матрице приводит к агломерации частиц [12], что снижает их объемную концентрацию, и как следствие, уменьшается проводимость ПАНИ. Кроме того, в этом случае на границе частица – полимер часто образуются каверны, что приводит к ухудшению и механических свойств полимерной пленки [13]. В работе [14] повышение адгезии углеродных наночастиц к ПАНИ обеспечивали за счет инициирования химических связей между частицами графена и молекулами полианилина, что позволило обеспечить высокую стабильность проводимости протонированных пленок ПАНИ, наполненных углеродными наночастицами в условиях повышенной влажности (~ 90 %) при решении задачи идентификации газа CO₂. Повысить адгезию углеродных частиц наполнителя к ПАНИ также возможно за счет формирования пленки ПАНИ в плазме газового разряда с одновременным образованием в ней углеродных частиц, как это предложено, например, в [15]. Полученные таким образом углеродные частицы,

в том числе и наноразмерные, могут быть заряженными, что инициирует не только процесс полимеризации анилина с образованием ПАНИ, но и процессы, аналогичные протонированию молекул ПАНИ [7].

Цель работы — исследование структуры и свойств пленки, полученной из анилина в плазме барьерного газового разряда атмосферного давления, с одновременным образованием в ней углеродных частиц.

Методика получения образцов

Формирование пленки из анилина с одновременным образованием в ней углеродных частиц осуществляли в барьерном коронном разряде переменного тока по методике, приведенной в [15 – 17] на предметном стекле (стекло марки СП-7102 толщиной 1 мм). Напряженность электрического поля регулировали в диапазоне $\sim 6 - 12$ кВ/см с точностью $\pm 0,5$ кВ/см. Образование пленки ПАНИ происходило из паров анилина в атмосфере аргона. Давление в разрядной камере составляло 1040 ± 5 ГПа. После получения пленка выдерживалась в вакууме при давлении не более 10^{-1} торр и температуре 95 ± 5 °С 4 ч с последующим понижением температуры до $20 - 25$ °С 20 ч. В экспериментах было получено 4 типа образцов пленок ПАНИ при следующих значениях плотности энергии, выделяемой в объеме зарядового канала (стримера): образец 1 — $15 - 20$ мДж/м; образец 2 — $24 - 27$ мДж/м; образец 3 — 30 ± 2 мДж/м; образец 4 — $45 - 2$ мДж/м.

Исследование морфологии поверхности пленок, полученных из анилина в плазме, осуществляли на сканирующем электронном микроскопе Carl Zeiss Merlin. На поверхность образцов напыляли пленку графита слоем $\sim 10 \pm 2$ нм для стекания заряда с образцов при их анализе.

Профиль пленок исследовали на профилометре Bruker DektakXT™ (радиус стилуса 12,5 мкм) с погрешностью не хуже 10 нм.

Просвечивающую электронную микроскопию (ПЭМ) проводили на микроскопе Zeiss Libra 120 со встроенным ОМЕГА фильтром при следующих условиях: ускоряющее напряжение — 120 кВ, источник электронов — LaB6. Анализ рефлексов дифракции электронов проводили по методике, приведенной в работах [25 – 28]. Спектры поглощения были получены на спектрометре StellarNet EPP2000 Spectrometer с разрешением 0,5 нм.

Диэлектрические свойства образцов пленок изучали методом диэлектрической спектроскопии

на постоянном токе по ГОСТ Р 50499-93 (МЭК 93-80) и на переменном токе с использованием диэлектрического спектрометра Novocontrol BDS-80. Погрешность измерений удельной проводимости не превышала 10 %. Измерения удельной проводимости на переменном токе проводили при температуре $\sim 23 \pm 2$ °С и приложенном напряжении $0,5 \pm 0,05$ В.

Микротвердость по Мартенсу измеряли на ультрамикротестере DUH-211S Shimadzu по ISO 14577-1 с использованием индентора Берковича (треугольный индентор с углом при вершине 115°), аналогично работе [38].

Результаты экспериментов и их обсуждение

Исследование морфологии пленок методом электронной микроскопии

Поверхность полученных из анилина в плазме пленок (рис. 1), соответствует виду, характерному

для аморфных полимеров, в отличие от зернистой структуры пленок, полученных электрохимическим осаждением или вакуумным напылением [5, 10].

Углеродные частицы, образующиеся в плазме, создают агломераты, которые распределены достаточно равномерно по площади образцов и имеют средний размер 4 – 6 мкм. Существенной зависимости среднего размера агломератов от уровня плотности энергии не обнаружено. Изменение их концентрации имеет слабую тенденцию к увеличению с ростом энерговклада в разряд и оценивается величиной $(4 - 7) \cdot 10^4$ см⁻². При такой концентрации углеродные агломераты не соприкасаются и, скорее всего, не должны влиять на электрическую проводимость образцов пленок.

Профиль рельефа пленок показан на рис. 2.

При плотностях энергии ниже ~ 30 мДж/м формируется не сплошная пленка. С ростом плотности энергии скорость роста пленки возрастает с $\sim 1,2 \pm 0,2$ мкм/мин (для плотности энергии

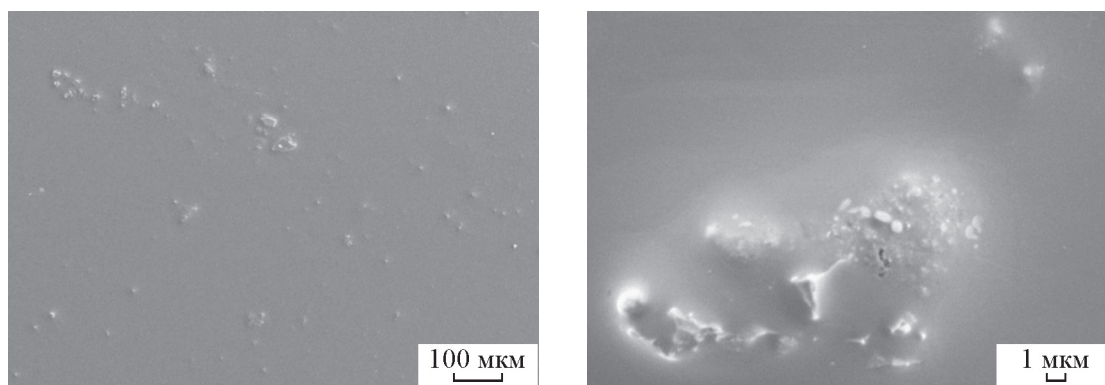


Рис. 1. Типичная морфология поверхности пленки, образец 4.

Fig. 1. Typical morphology of film, sample 4.

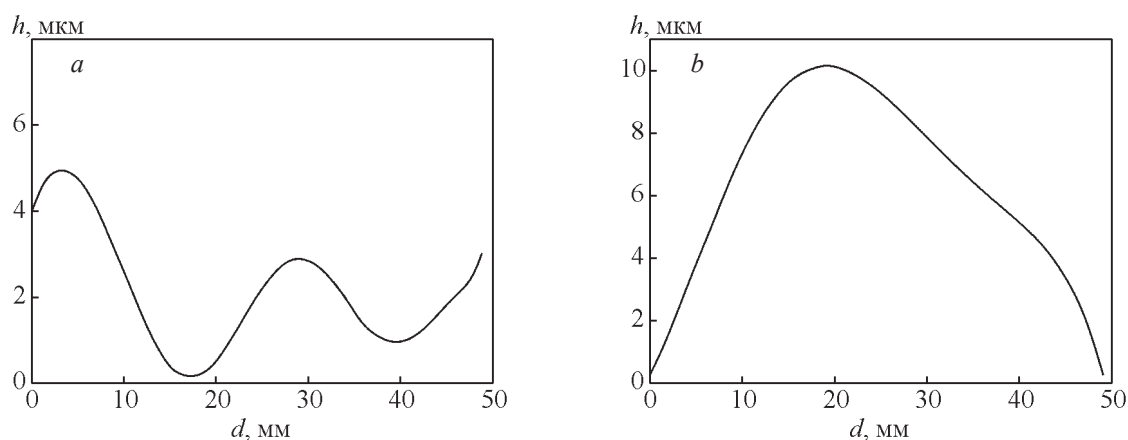


Рис. 2. Типичные профили рельефа поверхности пленки (h — высота, d — ширина пленок): a — образец 1, b — образец 3.
Fig. 2. Typical profiles of the film surface (h — height, d — width of films): a — sample 1, b — sample 3.

~ 25 мДж/м) до $3 \pm 0,5$ мкм/мин (для ~ 45 мДж/м), разрозненные участки начинают объединяться с образованием сплошной пленки. Начиная с плотности энергии ~ 45 мДж/м скорость роста полимерной пленки составляет $3 \pm 0,5$ мкм/мин и слабо зависит от дальнейшего повышения плотности энергии. Это возможно объяснить конкуренцией процессов образования пленки и ее деструкции в плазме газового разряда [16], начиная с определенного значения плотности энергии в разряде. Следует отметить, что деструкция анилина при формировании пленки приводит к образованию как низкомолекулярных органических продуктов, так и углеродных частиц, влияющих на физико-технические свойства покрытия. В рассматриваемом случае, повышение плотности энергии разряда, по всей видимости, приводит к повышению доли низкомолекулярных органических продуктов в пленке увеличения концентрации углеродных частиц с ростом плотности энергии не наблюдается.

Таким образом, в диапазоне плотностей энергии разряда 15 – 27 мДж/м, формируется пленка с наименьшей долей низкомолекулярных продуктов.

Спектры поглощения (рис. 3) образцов пленок имеют характерные пики в областях 332, 420, 900 и 970 нм.

Пик поглощения на длине волны 332 нм (рис. 3а) соответствует бензольному кольцу [14]. Пик поглощения в районе $\lambda = 420$ нм выражен для образцов 2 – 4 и характерен для протонированного полианилина (ПАНИ) [14, 18]. Известно, что пленки ПАНИ обладают хорошим влагопоглощением [19], поэтому после извлечения образцов пленок из вакуумной камеры в атмосферу происходило насыщение пленок влагой, о чем свидетельствует сла-

бый пик в области 970 нм (рис. 3б), характерный для гидроксильных групп [20].

В экспериментах влажность в помещении контролировали гигрометром с погрешностью не более 5 %, ее значение находилось в диапазоне 75 – 85 %. Наличие в пленке значительного количества гидроксильных групп способствовало протонированию пленок ПАНИ по механизму, приведенному в [18]: слабый пик в области 900 нм связан с π -поляроном [14, 21]. Следует отметить, что в спектре пропускания образца 1 отсутствуют пики 420 нм, 980 нм, 900 нм. Возможно, это связано с тем, что при соответствующем значении плотности энергии не происходит образования радикалов, необходимых для образования ПАНИ.

Идентификация аллотропной формы углеродных частиц методом ПЭМ

В коронном разряде различают две области, в которых происходит выделение тепла за счет протекания электрического тока — это области ионизации (чехол короны) и дрейфа зарядов (стримеры) [22, 23]. Температура плазмы в чехле короны достигает ~ 4000 °С для используемых режимов работы экспериментальной установки [15, 23]. Средняя температура среды в объеме стримера в этих же режимах составляет ~ 100 – 2200 °С. При таких температурах возможно разрушение макромолекул мономера анилина [24] и образование углеродных частиц как аморфной, так и кристаллической аллотропных форм.

Для исследования углеродных частиц методом ПЭМ (рис. 4) создавали суспензию растворением полимерной пленки в ацетоне (99,9 %). После чего

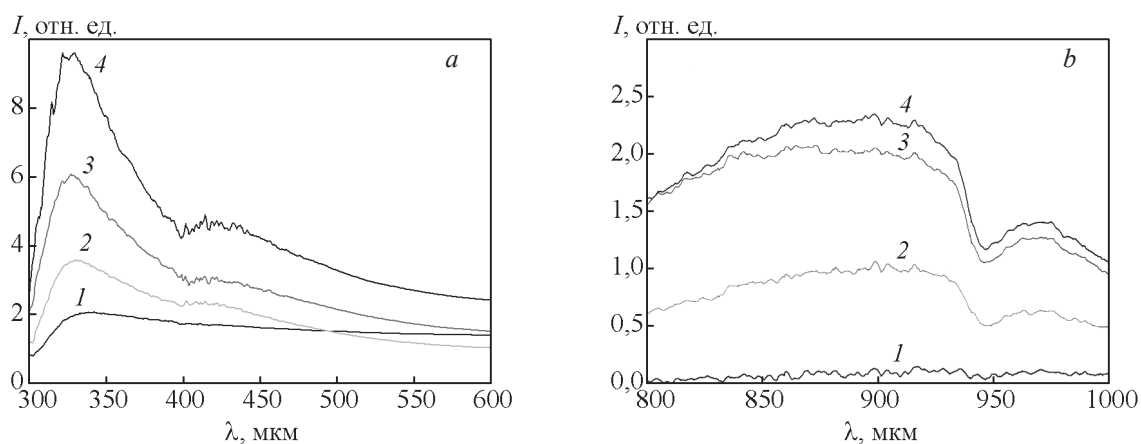


Рис. 3. Спектры поглощения образцов пленок: 1 – 4 — образцы 1 – 4, соответственно.
Fig. 3. Absorption spectra of films: 1 – 4 — sample 1 – 4 respectively.

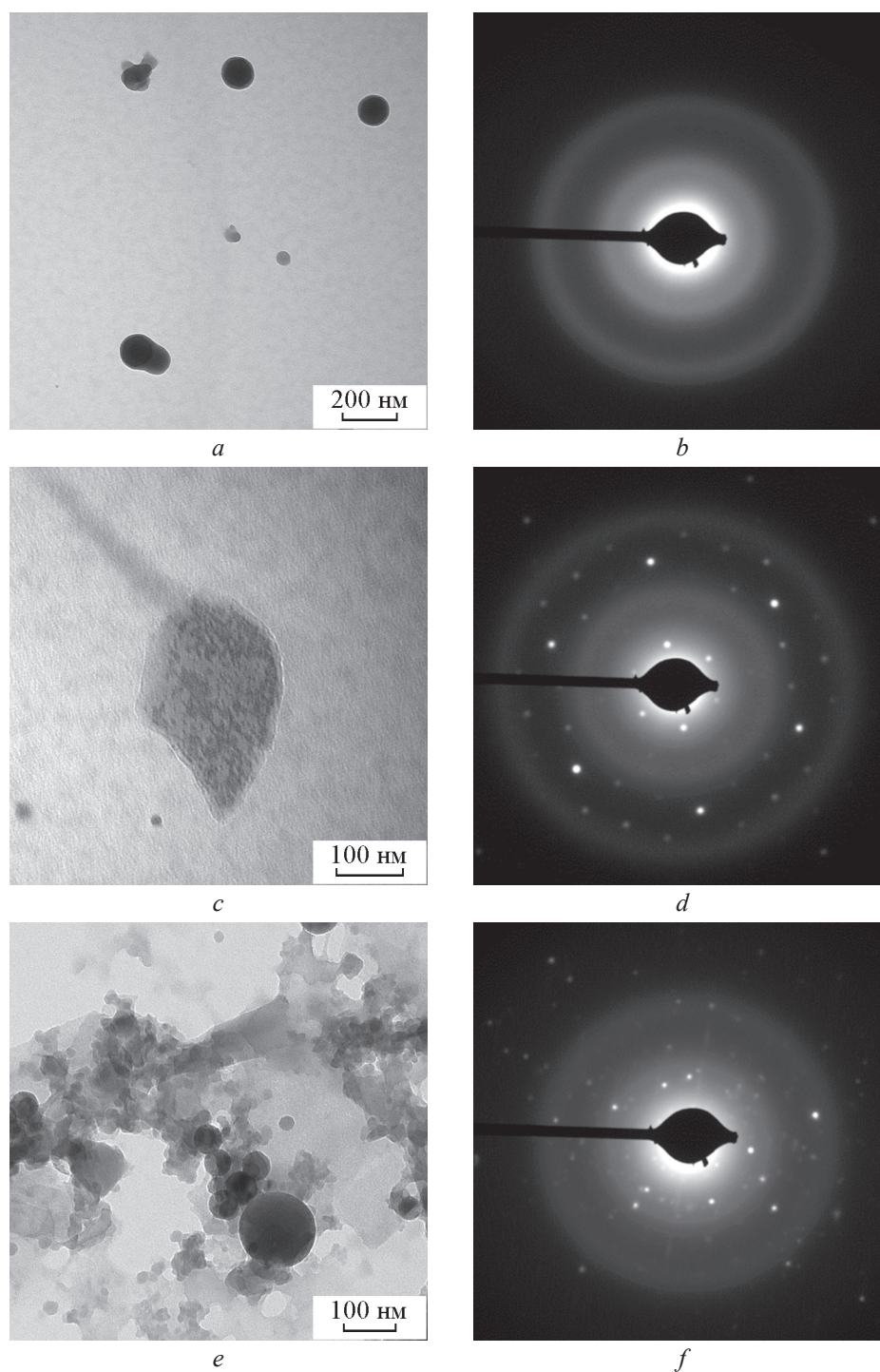


Рис. 4. Структуры (*a, c, e*) и соответствующая им картина дифракции электронов (*b, d, f*) на углеродных частицах, полученных при формировании пленки ПАНИ (образец 3).

Fig. 4. Structures (*a, c, e*) and electron diffraction (*b, d, f*) of the carbon particles obtained during the formation of PANI film (sample 3).

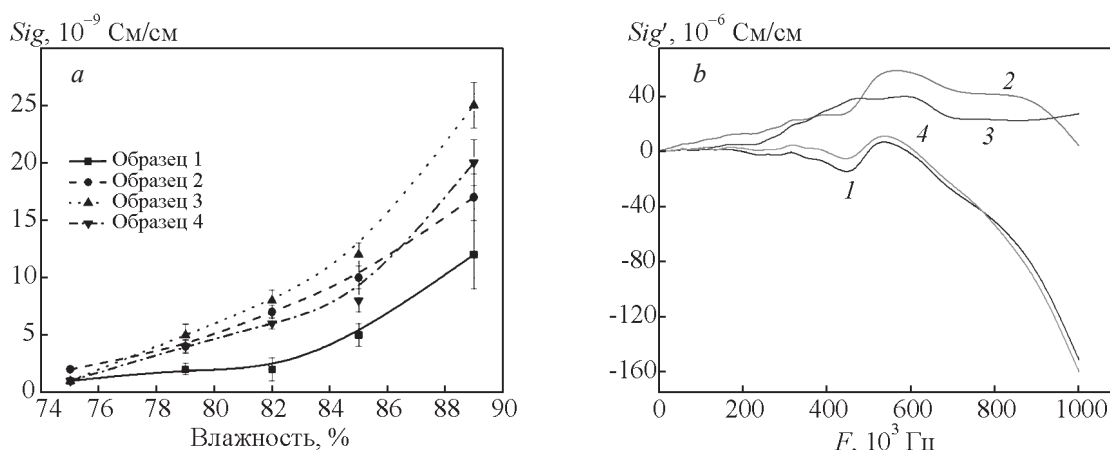


Рис. 5. Динамика изменения проводимости пленок на постоянном токе (a); b — результаты диэлектрической спектроскопии образца 2 при значениях влажности: 1 — 75 %, 2 — 89 %, 3 — 85 %, 4 — 79 %.

Fig. 5. Dynamics of the films conductivity at direct current (a); b — dielectric spectroscopy of the sample 2 at humidity values: 1 — 75 %, 2 — 89 %, 3 — 85 %, 4 — 79 %.

полученный раствор выдерживали в ультразвуковом диспергаторе не менее 10 мин (частота 44 кГц), мощность УЗ воздействия ~ 10 Вт, и наносили объемом 2 мкл на 3 мм медную сеточку с подложкой Formvar/Carbon (TedPella).

Дифракционный анализ образца 3 показал хаотическое расположение рефлексов (рис. 4f), что обусловлено агломерацией углеродных частиц. Тем не менее, на полученных дифракционных картинах, а также на рис. 4d возможно выделить рефлексы соответствующие гексагональной структуре в углеродных частицах: $d_{100}/d_{110} \approx 1,73$ [28].

Картинки дифракции электронов (рис. 4b) близки к дифракции электронов на многослойных углеродных наночастицах, например, (Onion-like carbon) [26, 28], а на рис. 4f — на многослойных графеновых структурах (multilayered graphitic sheets) либо кристаллитах сажи [29, 30].

Результаты ПЭМ показывают образование как углеродных частиц с аморфной (рис. 4b), так и кристаллической (рис. 4d, 4f) аллотропными формами. Причем доля частиц с кристаллической формой возрастает с ростом энерговыклада в разряд, что связано с ростом температуры в соответствующих областях коронного разряда.

Исследование диэлектрических свойств пленок методом диэлектрической спектроскопии

Основной вклад в проводимость полученных пленок из анилина в плазме коронного разряда вносит величина их влагонасыщенности (рис. 5). Объемной концентрации углеродных частиц в пленках недостаточно для повышения внешней

проводимости, а частичное протонирование гидроксильными группами [20] не позволяет повысить проводимость. Снижение проводимости при повышении мощности разряда связано, по всей видимости, с уменьшением предельного влагонасыщения пленки за счет образования поперечных сшивок между молекулами и повышения плотности полимера [31]. После сушки образцов пленок при давлении ~ 10^{-1} торр и температуре ~ 23 ± 2 °C проводимость составила не более 10^{-8} См/см.

Следует отметить, что в ряде работ, например [14, 32 – 34], приводятся результаты эффективного использования различных датчиков на основе пленок ПАНИ, наполненных углеродными наночастицами, при повышенной влажности ~ 90 %.

Исследование механических свойств

Микротвердость по Мартенсу определяли по углу наклона кривой увеличения прилагаемой нагрузки и изменению глубины отпечатка индентора при постоянной нагрузке (C_{IT} , % — параметр характеризует ползучесть материала). Проведено несколько независимых измерений в разных областях образцов, с последующим усреднением полученных значений (табл. 1). Сила вдавливания индентора составляла 0,17 мН, ее подбирали так, чтобы максимально снизить влияние подложки на результаты измерений [38], время выдержки при максимальной нагрузке — 28 с, параметр η_{IT} характеризует эластичность материала [36].

С повышением плотности энергии ползучесть материала образцов (C_{IT}) несколько снижается, а твердость увеличивается. Это может быть вызва-

Результаты измерений микротвердости по Мартенсу

Table 1

The results of the Martens microhardness values

| Образец | Твердость по Мартенсу HMs , МПа | Ползучесть материала $C_{гр}$, % | Эластичность материала $\eta_{гр}$, % |
|---------|-----------------------------------|-----------------------------------|--|
| 1 | $17,0 \pm 0,5$ | $38,6 \pm 0,5$ | $2,7 \pm 0,2$ |
| 2 | $17,5 \pm 0,3$ | $37,8 \pm 0,3$ | $2,8 \pm 0,4$ |
| 3 | $18,0 \pm 0,4$ | $37,2 \pm 0,3$ | $3,2 \pm 0,3$ |
| 4 | $18,6 \pm 0,5$ | $36,8 \pm 0,3$ | $3,0 \pm 0,4$ |

но образованием и ростом количества поперечных связей в образцах с повышением энерговклада [22, 37]. Абсолютные значения твердости по Мартенсу соответствуют нижней границе для полианилина [38, 39], что, вероятно, обусловлено небольшим молекулярным весом получающегося полимера.

Выводы

Экспериментально подтверждена возможность получения пленок из анилина аморфной формы с одновременным образованием в них углеродных частиц в плазме барьерного коронного разряда переменного тока при атмосферном давлении.

Доля углеродных частиц кристаллической аллотропной формы возрастает с ростом плотности энергии разряда, что связано с ростом температуры в стримерах и чехле коронного разряда. Углеродные частицы образуют агломераты, концентрация которых слабо зависит от плотности энергии разряда и составляет $\sim (4 - 7) \cdot 10^4 \text{ см}^{-2}$, что не позволяет повысить проводимость пленок за счет увеличения внешней проводимости.

Основной вклад в проводимость полученных пленок, наполненных углеродными частицами, вносит величина их влагонасыщенности, которая определяется структурой покрытия и его сплошностью. Установлено, что структура поверхности полученных пленок соответствует виду, характерному для аморфных полимеров. Сплошность покрытия достигается при плотностях энергии выше $\sim 30 \text{ мДж/м}$, а средняя скорость роста пленки изменяется с $\sim 1,2 \pm 0,2 \text{ мкм/мин}$ (для плотности энергии $\sim 25 \text{ мДж/м}$) до $\sim 3 \pm 0,5 \text{ мкм/мин}$ (для $\sim 45 \text{ мДж/м}$).

Микротвердость пленок возрастает с ростом энерговклада в разряд, что обусловлено образованием и ростом количества поперечных связей в образцах. Наблюдаемые пики в областях 420, 900 и 970 нм в спектрах поглощения свидетельствуют

о протонировании пленок полианилина, которое инициируется гидроксильными группами по механизму, приведенному в [20]. Соответствующие пики наблюдаются только для сплошных пленок, так как при значении плотности энергии менее $\sim 30 \text{ мДж/м}$ не происходит образования радикалов, необходимых для образования ПАНИ.

Научные исследования (постановка задачи, разработка методик проведения экспериментов, анализ полученных результатов) проведены при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках Соглашения № 075-03-2020-051/3 от 09.06.2020 (№ темы fzsu-2020-0021). Исследования профилей пленок осуществляли за счет средств субсидии, выделенной Казанскому федеральному университету для выполнения государственного задания в сфере научной деятельности, № 0671-2020-0050 на оборудовании ФЦКП ФХИ КФУ.

Литература

1. Nawaka K., Putson C. Enhanced electric field induced strain in electrostrictive polyurethane composites fibers with polyaniline (emeraldine salt) spider-web network. *Composites Science and Technology*, 2020, v. 198, pp. 1 – 10.
2. Abutalib M.M., Rajeh A. Preparation and characterization of polyaniline/sodium alginate-doped TiO_2 nanoparticles with promising mechanical and electrical properties and antimicrobial activity for food packaging application. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2020, v. 31, no. 12, pp. 9430 – 9442.
3. Sankar M.A. Surface functionalization of bio-inspired nanostructures in organic photovoltaics and electronics based on feathers of avian species for inherent UV and IR reflection. *Materials Today: Proceedings*, 2021, p. 4576 – 4582.
4. Sum T.C., Mathews N. Halide perovskites: Photovoltaics, light emitting devices, and beyond. John Wiley & Sons, 2019, 299 p.

5. Межуев Я.О., Штильман М.И., Коршак Ю.В. Применение полианилина и полипиррола в электронике. Пластические массы, 2020, № 7 – 8, с. 28 – 31.
6. Ruo-Xi Wang, Liang-Feng Huang, Xing-You Tian. Understanding the protonation of polyaniline and polyaniline – graphene interaction. J. Phys. Chem. C, 2012, v. 116, pp. 13120 – 13126.
7. Sandaruwan C., Herath H.M., Karunarathne T.S., Ratnayake S.P., Amaratunga G.A., Dissanayake D.P. Polyaniline/palladium nanohybrids for moisture and hydrogen detection. Chemistry Central Journal, 2018, v. 12, no. 1, pp. 1 – 13.
8. Zhang D., Wang D., Li P., Zhou X., Zong X., Dong G. Facile fabrication of high-performance QCM humidity sensor based on layer-by-layer self-assembled polyaniline/graphene oxide nanocomposite film. Sensors and Actuators B: Chemical, 2018, v. 255, pp. 1869 – 1877.
9. Боева Ж.А., Сергеев В.Г. Полианилин: синтез, свойства и применение. Высокомолекулярные соединения, Серия С, 2014, т. 56, № 1, с. 153 – 164.
10. Компан М.Е., Сапурина И.Ю., Бабаян В., Казанцева Н.Е. Электропроводящий полианилин — молекулярный магнетик с возможностью химического управления магнитными свойствами. Физика твердого тела, 2012, т. 54, вып. 12, с. 2275 – 2281.
11. Ndiaye A.A., Lacoste A., Be's A., Zaitsev A., Poncin-Epaillard F., Debarnot D. A Better understanding of the very low-pressure plasma polymerization of aniline by optical emission spectroscopy analysis. Plasma Chem. Plasma Process, 2018, v. 38, no. 4, pp. 887 – 902.
12. Ashraf M.A., Peng W., Zare Y., Rhee K.Y. Effects of size and aggregation/agglomeration of nanoparticles on the interfacial/interphase properties and tensile strength of polymer nanocomposites. Nanoscale research letters, 2018, v. 13, no. 1, pp. 1 – 7.
13. Chu C., Heyi Gea, Gu N., Zhang K., Jin C. Interfacial microstructure and mechanical properties of carbon fiber composite modified with carbon dot. Composites Science and Technology, 2019, v. 184, pp. 1 – 9.
14. Karouei S.F.H., Moghaddam H.M., Niavol S.S. Characterization and gas sensing properties of graphene/polyaniline nanocomposite with long-term stability under high humidity. Journal of Materials Science, 2021, v. 56, no. 6, pp. 4239 – 4253.
15. Danilaev M.P., Bogoslov E.A., Kuklin V.A., Vakhitov I.R., Kamaliev B.Z., Lounev I.V., Evtuyugin V.G., Rogov A.M., Osin Y.N., Tagirov L.R. Single-stage plasma-chemical synthesis and characterization of carbon nanoparticle-polymer suspensions. Plasma Processes and Polymers, 2020, v. 17, iss. 4, pp. 1 – 10.
16. Богослов Е.А., Данилаев М.П., Польский Ю.Е., Вахито И.Р., Гумаров А.И., Янилкин И.В., Тагиров Л.Р. Морфология полимерных пленочных покрытий, полученных в плазме барьерного газового разряда атмосферного давления. Физика и химия обработки материалов, 2017, № 2, с. 23 – 28.
17. Данилаев М.П., Богослов Е.А., Польский Ю.Е., Янилкин И.В., Вахитов И.Р., Гумаров А.И., Тагиров Л.Р. Внутренние напряжения в полимерных пленочных покрытиях, полученных плазменным осаждением. Физика и химия обработки материалов, 2018, № 3, с. 21 – 26.
18. Wang J. Polyaniline coatings: anionic membrane nature and bipolar structures for anticorrosion. Synthetic Metals, 2002, v. 132, no. 1, pp. 53 – 56.
19. Ghosh P., Sarkar A., Ghosh M. et al. A study on Hall voltage and electrical resistivity of doped conducting polyaniline. Czechoslovak journal of physics, 2003, v. 53, no. 12, pp. 1219 – 1227.
20. Зуев В.Е., Креков Г.М. Оптические модели атмосферы. Современные проблемы атмосферной оптики. Т. 2. Л.: Гидрометеиздат, 1986, 256 с.
21. Borah R., Banerjee S., Kumar A. Surface functionalization effects on structural, conformational, and optical properties of polyaniline nanofibers. Synthetic metals, 2014, v. 197, pp. 225 – 232.
22. Энциклопедия низкотемпературой плазмы. Том II. Под редакцией В.Е. Фортова. М.: Наука, 2000, 636 с.
23. Bogoslov E.A., Danilaev M.P., Drobyshev S.V., Kuklin V.A. Semiempirical estimate of the temperature of the medium in the corona discharge of a plasma-chemical reactor. Journal of Engineering Physics and Thermophysics, 2020, v. 93, no. 6, pp. 1591 – 1597.
24. Гурвич Л.В., Карачевцев Г.В., Кондратьев В.Н. и др. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону. М.: Наука, 1974, 351 с.
25. Hammond C. The basic of crystallography and diffraction. Oxford: Oxford Science Publications, 1997, 154 p.
26. Hirahara K., Bandow S., Suenaga K., Kato H., Okazaki T., Shinohara H., Iijima S. Electron diffraction study of one-dimensional crystals of fullerenes. Physical review B, 2001, v. 64, pp. 115420-1 – 115420-5.
27. Colomer J.-F., Henrard L., Launois P., Tendeloo G. Van, Lucas A.A., Ph.Lambin Interpretation of electron diffraction from carbon nanotube bundles presenting precise helicity. Physical review B, 2004, v. 70, pp. 075408-1 – 075408-5.
28. Müller U. Symmetry relationships between crystal structures. Applications of crystallographic group theory in crystal chemistry. Oxford: Oxford University Press, 2013, 332 p.
29. Feuerbacher M., Heidelmann M., Carsten Th. Hexagonal high-entropy alloys. Mater. Res. Lett, 2014, v. 3, no. 1, pp. 1 – 6.
30. Eletskaa A.V., Iskandarova I.M., Knizhnik A.A., Krasikov D.N. Graphene: fabrication methods and thermophysical properties. Phys. Usp., 2011, v. 54, pp. 227 – 258.
31. Cruz G.J., Morales J., Castillo-Ortega M.M., Olayo R. Synthesis of polyaniline films by plasma polymerization. Synthetic metals, 1997, v. 88, no. 3, pp. 213 – 218.
32. Liu G., Zhou Y., Zhu X. et al. Humidity enhanced ammonia sensing of porous polyaniline/tungsten

- disulfide nanocomposite film. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2020, v. 323, pp. 1 – 14.
33. Liu C., Tai H., Zhang P., Yuan Z., Du X., Xie G., Jiang Y. A high-performance flexible gas sensor based on self-assembled PANI-CeO₂ nanocomposite thin film for trace-level NH₃ detection at room temperature. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2018, v. 261, pp. 587 – 597.
 34. Manjunatha S., Machappa T., Ravikiran Y.T., Chethan B., Sunilkumar A. Polyaniline based stable humidity sensor operable at room temperature. *Physica B: Condensed Matter*, 2019, v. 561, pp. 170 – 178.
 35. Jain S., Chakane S., Samui A.B., Krishnamurthy V.N., Bhoraskar S.V. Humidity sensing with weak acid-doped polyaniline and its composites. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2003, v. 96, no. 1 – 2, pp. 124 – 129.
 36. Detector P.U.F. Ultra micro hardness testers measure surface strength properties. *Practical Failure Analysis*, 2003, v. 3, pp. 3 – 11.
 37. Ясуда Х. Полимеризация в плазме. М.: Мир, 1988, 375 с.
 38. Kang E.T., Ma Z.H., Tan K.L., Tretinnikov O.N., Uyama Y., Ikada Y. Surface hardness of pristine and modified polyaniline films. *Langmuir*, 1999, v. 15, no. 16, pp. 5389 – 5395.
 39. Passeri D., Alippi A., Bettucci A., Rossi M., Tamburri E., Terranova M. L. Indentation modulus and hardness of polyaniline thin films by atomic force microscopy, *Synthetic metals*, 2011, v. 161, no. 1 – 2, pp. 7 – 12.
- ## References
1. Nawaka K., Putson C. Enhanced electric field induced strain in electrostrictive polyurethane composites fibers with polyaniline (emeraldine salt) spider-web network. *Composites Science and Technology*, 2020, v. 198, pp. 1 – 10.
 2. Abutalib M.M., Rajeh A. Preparation and characterization of polyaniline/sodium alginate-doped TiO₂ nanoparticles with promising mechanical and electrical properties and antimicrobial activity for food packaging application. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2020, v. 31, no. 12, pp. 9430 – 9442.
 3. Sankar M.A. Surface functionalization of bio-inspired nanostructures in organic photovoltaics and electronics based on feathers of avian species for inherent UV and IR reflection. *Materials Today: Proceedings*, 2021, pp. 4576 – 4582.
 4. Sum T.C., Mathews N. Halide perovskites: Photovoltaics, light emitting devices, and beyond. *John Wiley & Sons*, 2019, 299 p.
 5. Mezhuiev Ya.O., Shtil'man M.I., Korshak Yu.V. Primenenie polianilina i polipirrola v elektronike [The use of polyaniline and polypyrrole in electronics]. *Plasticheskie massy [International Polymer Science and Technology]*, 2020, no. 7 – 8, pp. 28 – 31. (In Russ.).
 6. Ruo-Xi Wang, Liang-Feng Huang, Xing-You Tian. Understanding the protonation of polyaniline and polyaniline – graphene interaction. *J. Phys. Chem. C*, 2012, v. 116, pp. 13120 – 13126.
 7. Sandaruwan C., Herath H.M., Karunarathne T.S., Ratnayake S.P., Amaratunga G.A., Dissanayake D.P. Polyaniline/palladium nanohybrids for moisture and hydrogen detection. *Chemistry Central Journal*, 2018, v. 12, no. 1, pp. 1 – 13.
 8. Zhang D., Wang D., Li P., Zhou X., Zong X., Dong G. Facile fabrication of high-performance QCM humidity sensor based on layer-by-layer self-assembled polyaniline/graphene oxide nanocomposite film. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2018, v. 255, pp. 1869 – 1877.
 9. Boeva Zh.A., Sergeev V.G. Polianilin: sintez, svojstva i primenenie [Polyaniline: synthesis, properties and applications]. *Vysokomolekulyarnye soedineniya, Seriya C [High Molecular Compounds, Series C]*, 2014, v. 56, no. 1, pp. 153 – 164. (In Russ.).
 10. Kompan M.E., Sapurina I.Yu., Babayan B., Kazanceva H.E. Elektroprovodnyashchij polianilin — molekulyarnyj magnetik s vozmozhnost'yu himicheskogo upravleniya magnitnymi svojstvami [Electrically conductive polyaniline — a molecular magnet with the ability to chemically control magnetic properties]. *Fizika tverdogo tela [Solid state physics]*, 2012, v. 54, no. 12, pp. 2275 – 2281. (In Russ.).
 11. Ndiaye A.A., Lacoste A., Be's A., Zaitsev A., Poncin-Epaillard F., Debarnot D. A Better understanding of the very low-pressure plasma polymerization of aniline by optical emission spectroscopy analysis. *Plasma Chem. Plasma Process.*, 2018, v. 38, no. 4, pp. 887 – 902.
 12. Ashraf M.A., Peng W., Zare Y., Rhee K.Y. Effects of size and aggregation/agglomeration of nanoparticles on the interfacial/interphase properties and tensile strength of polymer nanocomposites. *Nanoscale research letters*, 2018, v. 13, no. 1, pp. 1 – 7.
 13. Chu C., Heyi Gea, Gu N., Zhang K., Jin C. Interfacial microstructure and mechanical properties of carbon fiber composite modified with carbon dot. *Composites Science and Technology*, 2019, v. 184, pp. 1 – 9.
 14. Karouei S.F.H., Moghaddam H.M., Niavol S.S. Characterization and gas sensing properties of graphene/polyaniline nanocomposite with long-term stability under high humidity. *Journal of Materials Science*, 2021, v. 56, no. 6, pp. 4239 – 4253.
 15. Danilaev M.P., Bogoslov E.A., Kuklin V.A., Vakhitov I.R., Kamaliev B.Z., Lounev I.V., Evtyugin V.G., Rogov A.M., Osin Y.N., Tagirov L.R. Single-stage plasma-chemical synthesis and characterization of carbon nanoparticle-polymer suspensions. *Plasma Processes and Polymers*, 2020, v. 17, iss. 4, pp. 1 – 10.
 16. Bogoslov E.A., Danilaev M.P., Polskii Y.E., Vakhitov I.R., Gumarov A.I., Yanilkin I.V., Tagirov L.R. Morphology of polymer film coatings produced in a barrier gas discharge at atmospheric pressure. *Inorganic Materials: Applied Research*, 2018, v. 9, no. 3, pp. 385 – 388.
 17. Danilaev M.P., Bogoslov E.A., Polsky Yu.E., Yanilkin I.V., Vakhitov I.R., Gumarov A.I., Tagirov L.R.

- Internal stresses in plasma deposited polymer film coatings. *Inorganic Materials: Applied Research*, 2019, v. 10, no. 3, pp. 556 – 559.
18. Wang J. Polyaniline coatings: anionic membrane nature and bipolar structures for anticorrosion. *Synthetic Metals*, 2002, v. 132, no. 1, pp. 53 – 56.
 19. Ghosh P., Sarkar A., Ghosh M. et al. A study on Hall voltage and electrical resistivity of doped conducting polyaniline. *Czechoslovak journal of physics*, 2003, v. 53, no. 12, pp. 1219 – 1227.
 20. Zuev V.E., Krekov G.M. Opticheskie modeli atmosfery. *Sovremennye problemy atmosfernoj optiki [Optical models of the atmosphere. Modern problems of atmospheric optics]*. V. 2. Leningrad, Gidrometeoizdat Publ., 1986, 256 p. (In Russ.).
 21. Borah R., Banerjee S., Kumar A. Surface functionalization effects on structural, conformational, and optical properties of polyaniline nanofibers. *Synthetic metals*, 2014, v. 197, pp. 225 – 232.
 22. Fortov V.E. *Enciklopediya nizkotemperaturoj plazmy. Tom II [Encyclopedia of Low Temperature Plasma. Volume II]*. Moscow, Nauka Publ., 2000, 636 p. (In Russ.).
 23. Bogoslov E.A., Danilaev M.P., Drobyshev S.V., Kuklin V.A. Semiempirical Estimate of the Temperature of the Medium in the Corona Discharge of a Plasma-Chemical Reactor. *Journal of Engineering Physics and Thermophysics*, 2020, v. 93, no. 6, pp. 1591 – 1597.
 24. Gurchik L.V., Karachevtsev G.V., Kondrat'ev V.N. et al. *Energii razryva himicheskikh svyazej. Potencialy ionizacii i srodstvo k elektronu [The energies of breaking chemical bonds. Ionization potentials and electron affinity]*. Moscow, Nauka Publ., 1974, 351 p. (In Russ.).
 25. Hammond C. *The basic of crystallography and diffraction*. Oxford, Oxford Science Publications, 1997, 154 p.
 26. Hirahara K., Bandow S., Suenaga K., Kato H., Okazaki T., Shinohara H., Iijima S. Electron diffraction study of one-dimensional crystals of fullerenes. *Physical review B*, 2001, v. 64, pp. 115420-1 – 115420-5.
 27. Colomer J.-F., Henrard L., Launois P., Tendeloo G. Van, Lucas A.A., Ph.Lambin Interpretation of electron diffraction from carbon nanotube bundles presenting precise helicity. *Physical review B*, 2004, v. 70, pp. 075408-1 – 075408-5.
 28. Müller U. Symmetry relationships between crystal structures. *Applications of crystallographic group theory in crystal chemistry*. Oxford, Oxford University Press, 2013, 332 p.
 29. Feuerbacher M., Heidelmann M., Carsten Th. Hexagonal high-entropy alloys. *Mater. Res. Lett*, 2014, v. 3, no. 1, pp. 1 – 6.
 30. Eletsckii A.V., Iskandarova I.M., Knizhnik A.A., Krasikov D.N. Graphene: fabrication methods and thermophysical properties. *Phys. Usp.*, 2011, v. 54, pp. 227 – 258.
 31. Cruz G.J., Morales J., Castillo-Ortega M.M., Olayo R. Synthesis of polyaniline films by plasma polymerization. *Synthetic metals*, 1997, v. 88, no. 3, pp. 213 – 218.
 32. Liu G., Zhou Y., Zhu X. et al. Humidity enhanced ammonia sensing of porous polyaniline/tungsten disulfide nanocomposite film. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2020, v. 323, pp. 1 – 14.
 33. Liu C., Tai H., Zhang P., Yuan Z., Du X., Xie G., Jiang Y. A high-performance flexible gas sensor based on self-assembled PANI-CeO₂ nanocomposite thin film for trace-level NH₃ detection at room temperature. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2018, v. 261, pp. 587 – 597.
 34. Manjunatha S., Machappa T., Ravikiran Y.T., Chethan B., Sunilkumar A. Polyaniline based stable humidity sensor operable at room temperature. *Physica B: Condensed Matter*, 2019, v. 561, pp. 170 – 178.
 35. Jain S., Chakane S., Samui A.B., Krishnamurthy V.N., Bhoraskar S.V. Humidity sensing with weak acid-doped polyaniline and its composites. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2003, v. 96, no. 1 – 2, pp. 124 – 129.
 36. Detector P.U.F. Ultra micro hardness testers measure surface strength properties. *Practical Failure Analysis*, 2003, v. 3, pp. 3 – 11.
 37. Yasuda, H. *Plasma polymerization*. Orlando, Florida, Academic Press, 1985, 432 p.
 38. Kang E.T., Ma Z.H., Tan K.L., Tretinnikov O.N., Uyama Y., Ikada Y. Surface hardness of pristine and modified polyaniline films. *Langmuir*, 1999, v. 15, no. 16, pp. 5389 – 5395.
 39. Passeri D., Alippi A., Bettucci A., Rossi M., Tamburri E., Terranova M.L. Indentation modulus and hardness of polyaniline thin films by atomic force microscopy, *Synthetic metals*, 2011, v. 161, no. 1 – 2, pp. 7 – 12.

The film properties that obtained in the atmospheric pressure plasma from aniline

**М. П. Данилаев¹, И. Р. Вахитов^{2,3}, С. В. Дробушев¹, И. В. Лунева², В. З. Камалиев²,
С. А. Карандашов¹, В. А. Ку克林^{2,1}, М. С. Пудовкин²**

¹ *Kazan National Research Technical University named after A. N. Tupolev — KAI, 10 Karl Marx st., 420111 Kazan, Russia*

E-mail: danilaev@mail.ru; warlordik_009@mail.ru; seregak2005@yandex.ru

² *Kazan Federal University, 18 Kremlevskaya st., 420008 Kazan, Russia*

E-mail: iskvakhitov@gmail.com; Lounev75@mail.ru; Bulat1596@gmail.com; iamkvova@gmail.com; jaz7778@list.ru

³ *Institute of Physics, Center for Quantum Technology, 18 Kremlevskaya st., 420008 Kazan, Russia.*

The polyaniline (PANI) films filled by carbon particles can demonstrate the conductivity increasing. The carbon particles uniform distribution in the PANI films can be received by their contemporaneously formation in the atmospheric pressure plasma. The films properties produced from aniline contemporaneously with carbon particles in the atmospheric pressure plasma are considered in that paper. The energy density threshold (~ 30 mJ/m) of gas discharge starting from which it is possible to obtain a continuous film filled with agglomerates of carbon particles was defined. It was showing that the such films has the amorphous morphology. It was defined that the carbon particles agglomerates in the PANI films. The carbon particles agglomerates concentration in the PANI films is about $\sim(4 - 7) \cdot 10^4$ 1/cm² and slowly depends on the energy density. So the conductivity of that films cant be increasing by this particles. It was shown that the films moisture saturation is the main reason of them conductivity increasing. It was shown that the films creep are decreases and the hardness increases when the gas discharge energy density increases. Its because the crosslinks number is growth in the samples. The molecular weight of PANI films is low, so the Martens hardness value has low-level.

Keywords: atmospheric pressure barrier discharge, carbon particles, conductivity.