

## ХІМІЯ

УДК 541.64

DOI <https://doi.org/10.32782/pcsd-2024-4-1>

**Галина МАРТИНЮК**

доктор хімічних наук, доцент, професор кафедри природничих наук, Рівненський державний гуманітарний університет, вул. Пластова, 31-в, м. Рівне, Україна, 33000

ORCID: 0000-0001-6842-5601

**Бібліографічний опис статті:** Мартинюк, Г. (2024). Закономірності транспорту заряду у спряжених поліаміноаренах. *Проблеми хімії та сталого розвитку*, 4, 3–8, doi: <https://doi.org/10.32782/pcsd-2024-4-1>

### ЗАКОНОМІРНОСТІ ТРАНСПОРТУ ЗАРЯДУ У СПРЯЖЕНИХ ПОЛІАМІНОАРЕНАХ (ЗА МАТЕРІАЛАМИ ДОКТОРСЬКОЇ ДИСЕРТАЦІЇ)

Питання перенесення заряду в тонких шарах органічних напівпровідників на основі спряжених поліаміноаренів (поліаніліну та його похідних), обумовлене наявністю вільних носіїв заряду в їх структурі зумовлює широке застосування цих матеріалів в галузях «високих технологій», а саме високоефективні пристрої нового покоління: систем запису і збереження інформації, гнучкі сенсори, біосенсори, суперконденсатори, антистатичні та антирадарні покриття, сонячні елементи та органічні дисплеї, системи моніторингу стану довкілля, аналізу продуктів харчування, альтернативні джерела енергії.

Спряжені поліаміноарени, зокрема поліанілін та його похідні, мають власну електронну провідність, виступають електропровідними наповнювачами в композитах з полімерними матрицями різної будови.

В роботі вивчено електричні властивості спряжених поліаміноаренів на основі поліаніліну (ПАН), поліортолоїдину (ПоТІ), поліанізидину (ПоА). Досліджено вплив структури аміноаренів, природи легуючих агентів (сильних мінеральних кислот), ступеня легування на параметри провідності, а також закономірності транспорту заряду для спряжених поліаміноаренів, а саме: ПАН, ПоТІ, ПоА. На основі лінійної залежності питомої провідності досліджуваних зразків в інтервалі температур 293–403 К було розраховано енергію активації транспорту заряду залежно від природи поліаміноарену, які становили  $\epsilon_{\sigma} = 0,066 \pm 0,012$  eV;  $\epsilon_{\sigma} = 0,267 \pm 0,015$  eV; та  $\epsilon_{\sigma} = 0,32 \pm 0,01$  eV для ПАН, ПоТІ, ПоА відповідно.

За допомогою ЕПР-спектроскопії при температурі 273К було вивчено електронні властивості досліджуваних поліаміноаренів. Встановлено вплив природи замісників на основні параметри ЕПР-спектрів (значення g-фактора, ширина лінії, ступінь асиметрії сигналу, густину спінів), що підтверджує думку про локалізацію спінів з перерозподілом заряду для заміщених поліаміноаренів.

**Ключові слова:** спряжені поліаміноарени, електропровідність, легуючий агент, закономірності транспорту заряду, ЕПР-спектроскопія, параметри провідності.

**Galyna MARTYNIUK**

Doctor of Chemical Sciences, Associate Professor, Professor at the Department of Natural Sciences, Rivne State Humanities University, Plastova str., 31, Rivne, Ukraine, 33000

ORCID: 0000-0001-6842-5601

**To site this article:** Martyniuk, G. (2024). Zakonomirnosti transportu zariadu u spriazhenykh poliaminoarenakh [Patterns of charge transfer in conjugated polyaminoarenes]. *Problems of Chemistry and Sustainable Development*, 4, 3–8, doi: <https://doi.org/10.32782/pcsd-2024-4-1>

### PATTERNS OF CHARGE TRANSPORT IN CONJUGATED POLYAMINOARENES (ACCORDING TO THE MATERIALS OF THE DOCTORAL DISSERTATION)

The issue of charge transfer in thin layers of organic semiconductors based on conjugated polyaminoarenes (polyaniline and its derivatives), due to the presence of free charge carriers in their structure, determines wide application of these materials in the “high technology” fields, namely highly efficient electronic devices of the new generation: systems of

recording and saving information flexible sensors, biosensors, supercapacitors, antistatic and antiradar coatings, solar cells, organic displays, environmental monitoring systems, food analysis, alternative energy sources.

Conjugated polyaminoarenes, in particular polyaniline and its derivatives, have their own electronic conductivity and act as electrically conductive fillers in composites with polymer matrices of various structures. The electrical properties of conjugated polyaminoarenes based on polyaniline (PAN), poly-ortho-toluidine (PoTI), and polyanisidine (PoA) were studied. The influence of the structure of aminoarenes, the nature of doping agents (strong mineral acids), the degree of doping on the conductivity parameters, as well as the patterns of charge transport for conjugated polyaminoarenes, namely: PAN, PoTI, PoA, was studied. Based on the linear dependence of the specific conductivity of the studied samples in the temperature range of 293–403 K, the activation energy of charge transport in a given temperature range was calculated, depending on the nature of the polyaminoarene, which was  $\varepsilon_g = 0.0660 \pm 0.012$  eV,  $\varepsilon_g = 0.267 \pm 0.015$  eV,  $\varepsilon_g = 0.32 \pm 0.01$  eV for PAN, PoTI, PoA, respectively.

Using EPR spectroscopy at a temperature of 273 K, the effect of the nature of the substituents on the main parameters of the EPR spectra (g-factor value, line width, degree of signal asymmetry, spin density) was determined, which confirms the opinion of spin localization with charge redistribution for substituted polyaminoarenes.

**Key words:** conjugated polyaminoarenes, electrical conductivity, alloying agent, patterns of charge transport, EPR spectroscopy, conductivity parameters.

**Актуальність дослідження.** Необхідною умовою функціонування полімерних композитів на основі спряжених поліаміноаренів (ПАН, ПоА, ПоТІ), сформованих у полімерних матрицях різного типу, є їхня здатність до перенесення заряду (або електропровідність). Вивчення закономірностей транспорту (перенесення) заряду в таких композитах викликає підвищений інтерес завдяки можливості їх практичного застосування для виготовлення антистатичних екранів, гнучких сенсорів, органічних дисплеїв, захисних (антикорозійних) покриттів, в мембранних технологіях та ін. (Martyniuk, 2020), (Aksimentyeva, 2005), (Kenry, 2018).

**Виклад основного матеріалу дослідження.** Здатність до перенесення заряду, обумовлена наявністю вільних носіїв в структурі спряжених полімерів, зумовлює їх надзвичайно цікаві та різноманітні фізико-хімічні властивості (Аксіментьєва, 1998), (Aksimentyeva, 2004). Варто зазначити, що більшість властивостей проявляються за умови формування плівкового полімеру або тонкого шару на струмопровідній поверхні. Імобілізація активних центрів у таких окисно-відновних плівках накладає певні особливості на механізм провідності. Джерелом таких носіїв є спряжена  $\pi$ -електронна система полімерного ланцюга, в процесі легування якої утворюються характерні для спряжених полімерів носії заряду – полярони (заряджені йон-радикали), які при великих концентраціях можуть об'єднуватись у біполярони (заряджені безспінові частинки), що зумовлюють високу провідність спряжених полімерів (Аксіментьєва, 1998), (Аксіментьєва, 2002).

Встановлено (Аксіментьєва, 1998), (Компан, 2012), що виникнення нових носіїв заряду

в спряжених поліаміноаренах відбувається в результаті хімічного легування, яке супроводжується процесами окиснення-відновлення вихідних полімерів (Matsuguchi, 2003), (Heinze, 2010).

Серед електропровідних полімерів велику зацікавленість викликає поліанілін, легований сульфатною кислотою, який характеризується найвищою питомою провідністю і термічною стабільністю (табл. 1). (Beygisangchin, 2021), (Аксіментьєва, 1998).

Встановлено, що у випадку сульфатно-легованого ПАН, коли легування спричиняє упорядкування структури (Аксіментьєва, 1998), має місце утруднення внутрішнього обертання. Наслідком цього є підвищення рухливості носіїв заряду вздовж полімерного ланцюга, яке спричиняє зростання електронної провідності ПАН при малих значеннях енергії активації. Очевидно, у випадку легованого ПАН підвищення температури (вищих  $T > 413$  К) призводить до делокалізації носіїв заряду внаслідок «розгортання» скрученої в спіраль макромолекули ПАН (Kumar, 2016), що спричиняє ріст електропровідності в усьому діапазоні температур, аж до початку термічної деструкції полімеру (Аксіментьєва, 2004).

Як зазначено, (Мартинюк, 2008) для опису температурної залежності питомого опору поліаміноаренів ( $\rho$ ) в області  $T > 293$ К було використано відоме експоненціальне рівняння

$$\rho = \rho_0 \exp(\varepsilon/2kT),$$

де  $\varepsilon$  – енергія активації транспорту заряду,  $\rho_0$  – стала.

Температурна залежність питомого опору полімерів, легованих різними допантами, показана на рис. 1, а, параметри провідності наведені у таблиці 2.

Таблиця 1

Рівень легування і електропровідність поліаніліну

Зразок	Рівень легування		$\rho, \text{ Ом} \cdot \text{ см}$ $T = 293 \text{ К}$	$\sigma, \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{ см}^{-1}$ $T = 293 \text{ К}$
	Мас. %	Моль. %		
ПАН, нелегов.	0	0	$6,48 \cdot 10^8$	$1,54 \cdot 10^{-9}$
ПАН, лег. $\text{H}_2\text{SO}_4$	18	51	$3,33 \cdot 10^4$	$3,0 \cdot 10^{-5}$
ПАН, лег. $\text{HCl}$	23	49	$1,88 \cdot 10^2$	$5,4 \cdot 10^{-3}$
ПАН, лег. $\text{HClO}_4$	18	50	$4,35 \cdot 10^4$	$2,29 \cdot 10^{-5}$

\* Похибка 1 %

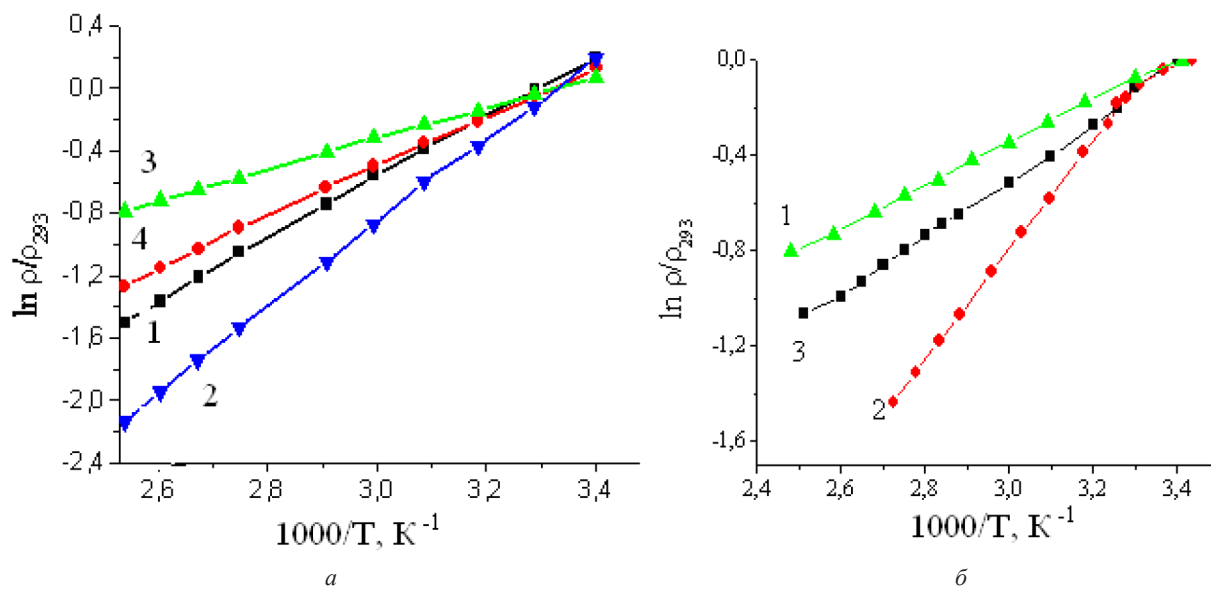


Рис. 1. а) температурна залежність питомого опору  $\text{PoTI}$ , легуваного:

1 – толуенсульфокислота (ТСК); 2 –  $\text{FeCl}_3$ ; 3 –  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 4 – сульфатно-легований ПАН; б) сульфатно-легованих 1 – ПАН; 2 –  $\text{PoA}$ ; 3 –  $\text{PoTI}$

Таблиця 2

Параметри провідності спряжених ПА, легуваних кислотними допантами

Поліаміноарен	Допант	$\rho_{293}, \text{ Ом} \cdot \text{ м}$	$\rho_0, \text{ Ом} \cdot \text{ м}$	$\epsilon_\sigma, \text{ eV}$
$\text{PoTI}$	$\text{H}_2\text{SO}_4$	418,3	0,0058	0,267
$\text{PoTI}$	ТСК	13,3	0,0036	0,296
$\text{PoTI}$	ТСК- $\text{FeCl}_3$	166,0	0,0437	0,438
$\text{PoA}$	ТСК	1895,7	0,0021	0,319
ПАН	$\text{H}_2\text{SO}_4$	1,960	0,2830	0,066

\* Похибка 1 %

Лінійний характер температурної залежності питомого опору, представленої в координатах  $\lg \rho/\rho_{293} - 1/T$  в інтервалі температур 293–373 К для  $\text{PoTI}$  та 293–403К для ПАН, свідчить про термоактиваційну природу провідності та дає змогу розрахувати значення енергії активації транспорту заряду, які становили для ПАН,  $\text{PoTI}$ ,  $\text{PoA}$ :  $\epsilon_\sigma = 0,066 \pm 0,012 \text{ eV}$ ;  $\epsilon_\sigma = 0,267 \pm 0,015 \text{ eV}$ ; та  $\epsilon_\sigma = 0,32 \pm 0,01 \text{ eV}$  відповідно.

Суттєвий вплив на питому електропровідність (табл. 1) та активаційні параметри

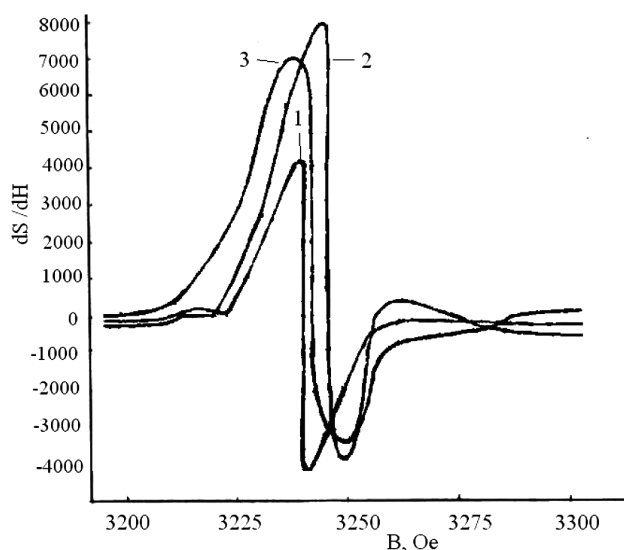
перенесення заряду має як тип легуючого агента, так і структура поліаміноарену. Параметри провідності поліаміноаренів, легуваних кислотними допантами подані в таблиці 2.

На основі отриманих результатів було встановлено, що в ряду ПАН –  $\text{PoTI}$  –  $\text{PoA}$  температурна залежність питомого об'ємного опору є лінійною. В інтервалі температур 303–393 К, спостерігається зменшення лінійної ділянки залежності  $\ln(\rho/\rho_{293}) - 1/T$  (рис. 1, б).

З'ясовано (Аксіментьєва, 2004), що зменшення питомого опору полімерів (ПоТІ, ПоА) внаслідок легування поблизу порогу перколяції супроводжується відповідним зростанням енергії активації та перенесенням заряду порівняно з ПАН (табл. 2). Це можна пояснити тим, що в структурі елементарної ланки ПоТІ та ПоА присутні метильні або метоксильні замісники, які спричиняють деяке зменшення швидкості електронного переносу, і, відповідно, посилення просторового відштовхування між функціональними групами поліаміноаренів порівняно з незаміщеним ПАН. Посилення відштовхування макроланцюгів спричиняє зменшення провідності внаслідок локалізації заряду (Erstein, 2007).

Розрахований з активаційного рівняння  $\rho = \rho_0 \exp(\varepsilon/2kT)$  передекспоненціальний множник ( $\rho_0$ ), пов'язаний з довжиною вільного пробігу електрона навпаки, зростає (Мартинюк, 2010).

Отримані поліаміноарени дають стійкий в часі ЕПР-сигнал (рис. 2). Встановлено, що форма сигналу досить проста. Це одиничний синглет, без надтонкої структури, характерний для більшості електропровідних полімерів (Мартинюк, 2008), (Aksimentyeva, 2010).



**Рис. 2.** ЕПР спектри зразків ПАН (1), ПоТІ (2) та ПоА (3) за 293 К. Підсилення 0,25 (2) і 0,5 (3) (Аксіментьєва, 1998)

В таблиці 3. наведено основні параметри ЕПР - спектрів спряжених поліаміноаренів при 293К. На основі даних таблиці 3 встановлено, що наявність замісників у молекулах поліаміноаренів зумовлює зменшення концентрації парамагнітних центрів (густини спінів), в також

впливає на значення g-фактора. Найвужчий сигнал проявляється для незаміщеного поліаміноарену – поліаніліну, що майже симетричний при невисоких температурах. Асиметрія сигналу ( $I_{\text{н}}/I_{\text{п}}$ ) наближається до одиниці для ПАН. Для заміщених поліаміноаренів (ПоА, ПоТІ) така симетрія порушена; ступінь асиметрії сигналу становить майже 2, що пояснюється порушенням упорядкування структури порівняно з незаміщеним ПАН (Мартинюк, 2008), (Аксіментьєва, 2000). Збільшення значення ширини сигналу для ПАН (4,02 Гс) порівняно з ПоТІ (8,6 Гс) і ПоА (14,4 Гс) підтверджує думку про локалізація спінів з перерозподілом заряду, що добре узгоджується зі значеннями розрахованої густини (концентрації) спінів (табл. 3.).

Таблиця 3

**Параметри ЕПР-спектрів спряжених поліаміноаренів при T = 293 К**

Полімер	g-фактор	Ширина сигналу, Гс	Ступінь асиметрії, $I_{\text{н}}/I_{\text{п}}$	Концентрація парамагнітних центрів, $N_s$ , 1/г
ПАН	2,0036	4,02	1,1	$4,5 \cdot 10^{19}$
ПоТІ	2,0005	8,6	2,0	$5,9 \cdot 10^{17}$
ПоА	2,0048	14,4	1,9	$3,9 \cdot 10^{18}$

\* Похибка 1 %

Проте у всіх випадках спостерігається чіткий ЕПР сигнал, який свідчить про існування неспареного спіну у легуваних зразках.

Як видно із поданої схеми, в результаті кислотного легування спряжених поліаміноаренів, атом Гідрогену, перетворюючись в протон, створює позитивний заряд, який делокалізується по ароматичній системі. В результаті відбувається релаксація структури, утворюються хінон-бензохіноїдні фрагменти та, ймовірно, відбувається локалізація спінів з перерозподілом заряду. В результаті перехід ізолятор–метал відбувається без зміни числа електронів (Diarmid, 2001).

**Висновки.** Зважаючи на високі показники фізико-хімічних властивостей поліаміноаренів, а також їх високу термічну стабільність, зокрема, ПАН, легуваного  $H_2SO_4$ , формування полімер-полімерних композитів здійснювалось саме з використанням цих матеріалів (Мартинюк, 2024).

**ЛІТЕРАТУРА:**

1. Martyniuk G. V., Aksimentyeva O. I. Features of charge transport in polymer composites polymethylmethacrylate – polyaniline. *Physics and Chemistry of Solid State*. 2020, 21(2). P. 319–324. DOI: 10.15330/pcss.21.2.319-324.
2. Aksimentyeva O., Konopelnik O., Cherpak V., Stakhira P., Fechan A., Hlushyk I. Conjugated polyaminoarenes as an electrochromic layer for non-emissive displays. *Ukr. J. Phys. Opt.* 2005, 6(1). P. 27–32.
3. Kenry, Liu B. Recent advances in biodegradable conducting polymers and their biomedical applications. *Biomacromolecules*. 2018, 19(6). P. 1783–1803. doi: 10.1021/acs.biomac.8b00275.
4. Аксіментьєва О.І. Електрохімічні методи синтезу та провідність спряжених полімерів. Л. : Світ. 1998. 153 с.
5. Aksimentyeva O. I., Konopelnik O. I., Grytsiv M. Ya., Martyniuk G. V. Charge transport in electrochromic films of polyorthotoluidine. *Functional Materials*. 2004. 11(2). P. 300–304. <http://dspace.nbuv.gov.ua/handle/123456789/138813>.
6. Аксіментьєва О.І., Гриців М.Я., Конопельник О.І. Температурна залежність провідності і структура аміновмісних поліарилєнів. *Журнал фізичних досліджень*. 2002, 6(2). P. 180–184.
7. Kompan M. E., Sapurina I. Yu., Babayan V., Kazantseva H. E. Electrically conductive polyaniline is a molecular magnet with the possibility of chemical control of magnetic properties, *Solid State Physics*. 2012, 54(12). P. 2275–2281. DOI: 10.1134/S1063783412120190.
8. Matsuguchi M., Okamoto A., Sakai Y. Effect of humidity on NH<sub>3</sub> gas sensitivity of polyaniline blend films. *Sensors and Actuators*. 2003, 94(1). P. 46–52. [https://doi.org/10.1016/S0925-4005\(03\)00325-3](https://doi.org/10.1016/S0925-4005(03)00325-3).
9. Heinze J., Frontana-Urbe Bernardo A., Ludwigs S. Electrochemistry of Conducting Polymers—Persistent Models and New Concepts. *Chem. Rev.* 2010, 110(8) P. 4724–4771. <https://doi.org/10.1021/cr900226k>
10. Beygisangchin M., Rashid S. A., Shafie S., Sadrolhosseini A. R., Lim H. N. Preparations, Properties, and Applications of Polyaniline and Polyaniline Thin Films. *Polymers*. 2021, 13(12). P. 2003. doi: 10.3390/polym13122003.
11. Kumar V., Kalia S., Swart H. C. *Conducting Polymer Hybrids*. Springer International Publishing. 2016. 336 p. DOI: <http://dx.doi.org/10.1007/978-3-319-46458-9>.
12. Мартинюк Г.В. Фізико-хімічні властивості композитів спряжених поліаміноаренів з діелектричними полімерними матрицями : дис. ... канд. хім. наук : 02.00.04. Львів, 2008. 139 с.
13. Аксіментьєва О.І., Конопельник О.І., Загордонський В.П., Гриців М.Я., Мартинюк Г.В. Термохромний ефект в тонких шарах спряжених поліаміноаренів. *Журнал фізичних досліджень*. 2004, 8(4). P. 369–371. DOI: <https://doi.org/10.30970/jps.08.369>.
14. Epstein A. J. Conducting polymers: electrical conductivity. In book: *Physical Properties of Polymers Handbook*. 2007, P. 725–755. DOI: 10.1007/978-0-387-69002-5\_46
15. Мартинюк Г., Аксіментьєва О., Конопельник О., Польовий Д. Електрохімічний синтез і оптичні властивості композитів спряжених поліаміноаренів з поліметилметакрилатом. *Вісник львів. ун-ту. Серія хім.* 2010, 51. P. 366–371.
16. Aksimentyeva O., Konopelnik O., Oraynych I., Tzish B., Ukrainets A., Ulansky Y., Martyniuk G. Interaction of components and conductivity in polyaniline – polymethylmethacrylate nanocomposites. *Rev. Adv. Mater. Sci.* 2010, 23(2). P. 30–34.
17. Aksimentyeva O. I., Martyniuk G. V. Percolation phenomena in the polymer composites with conducting polymer fillers. *Physics and chemistry of solid state*. 2021, 22(4). P. 811–816. DOI: 10.15330/pcss.22.4.811–816.
18. Аксіментьєва О.І. Фізико-хімічні закономірності одержання і властивості електропровідних полімерів в тонкому шарі : дис. ... док. хім. наук : 02.00.04, Львів, 2000. 347 с.
19. Mac Diarmid, Alan G. “Synthetic metals”: A novel role for organic polymers. (Nobel Lec.). *Angewandte Chemie International Edition*. 2001, 40(14). P.2581–2590.
20. Мартинюк Г.В. Фізико-хімія полімер-полімерних композитів з контрольованими функціональними властивостями : дис. ... д-ра хім. наук : 02.00.04. Львів, 2024. 378с

**REFERENCES:**

1. Martyniuk, G.V., Aksimentyeva, O. I. (2020). Features of charge transport in polymer composites polymethylmethacrylate – polyaniline. *Physics and Chemistry of Solid State*. 21(2). P. 319–324. <https://doi.org/10.15330/pcss.21.2.319-324>.
2. Aksimentyeva, O., Konopelnik, O., Cherpak, V., Stakhira, P., Fechan, A., Hlushyk, I. (2005). Conjugated polyaminoarenes as an electrochromic layer for non-emissive displays. *Ukr. J. Phys. Opt.* 6(1). P. 27–32.
3. Kenry, Liu B. (2018). Recent advances in biodegradable conducting polymers and their biomedical applications. *Biomacromolecules*. 19(6). P. 1783–1803. doi: 10.1021/acs.biomac.8b00275.
4. Aksimentyeva, O. I. (1998). *Elektrokhimichni metody syntezy ta providnist spriazhenykh polimeriv* [Electrochemical methods of synthesis and conductivity of conjugated polymers]. Lviv : Svit. 153 p. [in Ukrainian].
5. Aksimentyeva, O. I., Konopelnik, O. I., Grytsiv, M. Ya., Martyniuk, G. V. Charge transport in electrochromic films of polyorthotoluidine. *Functional Materials*. 2004. 11(2). P. 300–304. <http://dspace.nbuv.gov.ua/handle/123456789/138813>.

6. Aksimentyeva, O.I., Hrytsiv, M.Ya., Konopelnyk, O.I. (2002). Temperaturna zalezhnist providnosti i struktura aminovmisnykh poliaryleniv [Temperature dependence of conductivity and structure of amine-containing polyarylenes]. *Zhurnal fizychnykh doslidzhen.* 6(2). P. 180–184 [in Ukrainian].
7. Kompan, M.E., Sapurina, I.Yu., Babayan, V., Kazantseva, H.E. (2012). Electrically conductive polyaniline is a molecular magnet with the possibility of chemical control of magnetic properties, *Solid State Physics.* 54(12). P. 2275–2281. <https://doi.org/10.1134/S1063783412120190>.
8. Matsuguchi, M., Okamoto, A., Sakai, Y. (2003). Effect of humidity on NH<sub>3</sub> gas sensitivity of polyaniline blend films. *Sensors and Actuators.* 94(1). P. 46–52. [https://doi.org/10.1016/S0925-4005\(03\)00325-3](https://doi.org/10.1016/S0925-4005(03)00325-3).
9. Heinze, J., Frontana-Urbe Bernardo, A., Ludwigs, S. (2010). Electrochemistry of Conducting Polymers – Persistent Models and New Concepts. *Chem. Rev.* 110(8) P. 4724–4771. <https://doi.org/10.1021/cr900226k>
10. Beygisangchin, M., Rashid, S.A., Shafie, S., Sadrolhosseini, A.R., Lim, H.N. (2021). Preparations, Properties, and Applications of Polyaniline and Polyaniline Thin Films. *Polymers.* 13(12). P. 2003. doi: 10.3390/polym13122003.
11. Kumar, V., Kalia, S., Swart, H.C. (2016). Conducting Polymer Hybrids. *Conducting Polymer Hybrids.* Springer International Publishing, 336 p. DOI: <http://dx.doi.org/10.1007/978-3-319-46458-9>.
12. Martyniuk, G.V. (2008) Fyzyko-khimichni vlastyvoli kompozytiv spriazhenykh poliaminoareniv z dielektrychnymy polimernymy matrytsiamy [Physico-chemical properties of composites of conjugated polyaminoarenes with dielectric polymer matrices]. Ph.D. of chemical sciences. Lviv National University, Lviv. [in Ukrainian].
13. Aksimentyeva, O.I., Konopelnyk, O.I., Zakordonskyi, V.P., Hrytsiv, M.Ya., Martyniuk, G.V. (2004). Termokhromnyi efekt v tonkykh sharakh spriazhenykh poliaminoareniv [Thermochromic effect in thin layers of conjugated polyaminoarenes]. *Zhurnal fizychnykh doslidzhen.* No 8(4). P. 369–371 [in Ukrainian]. <https://doi.org/10.30970/jps.08.369>
14. Epstein, A.J. (2007). Conducting polymers: electrical conductivity. In book: *Physical Properties of Polymers Handbook.* P. 725–755. DOI: 10.1007/978-0-387-69002-5\_46
15. Martyniuk, G., Aksimentyeva, O., Konopelnyk, O., Polovyi, D. (2010). Elektrokhimichni syntez i optychni vlastyvoli kompozytiv spriazhenykh poliaminoareniv z polimetylmetakrylatom. [Electrochemical synthesis and optical properties of composites of conjugated polyaminoarenes with polymethyl methacrylate]. *Visnyk Lviv. un-tu. Seriya khim.* No 51. P. 366–371. [in Ukrainian]
16. Aksimentyeva, O., Konopelnyk, O., Opaanych, I., Tzish, B., Ukrainets, A., Ulansky, Y., Martyniuk, G. (2010). Interaction of components and conductivity in polyaniline-polymethylmethacrylate nanocomposites. *Rev. Adv. Mater.Sci.* 23(2). P. 30–34.
17. Aksimentyeva, O.I., Martyniuk, G.V. (2021). Percolation phenomena in the polymer composites with conducting polymer fillers. *Physics and chemistry of solid state.* 22(4). P. 811–816. DOI: 10.15330/pess.22.4.811–816.
18. Aksimentyeva, O.I. (2000). Fyzyko-khimichni zakonomirnosti oderzhannia i vlastyvoli elektroprovodnykh polimeriv v tonkomu shari [Physico-chemical patterns of production and properties of electrically conductive polymers in a thin layer]: dis. dock. chemical of science Lviv National University, Lviv. [in Ukrainian]
19. Mac Diarmid, Alan G. “Synthetic metals”: A novel role for organic polymers. (Nobel Lec.). *Angewandte Chemie International Edition.* 2001, 40(14). P. 2581–2590.
20. Martyniuk, G.V. (2024). Fyzyko-khimiia polimer-polimernykh kompozytiv z kontrolovanymy funktsionalnymy vlastyvoliamy [Physico-chemistry of polymer-polymer composites with controlled functional properties]: dis. ... dock. chemical of science. Lviv National University, Lviv. [in Ukrainian].