

УДК 544.023.2:722.5: 547.551

СИНТЕЗ ТА ВЛАСТИВОСТІ КОМПОЗИТІВ ЦЕОЛІТ/ПОЛІАНІЛІН, ДОПОВАНИЙ СУЛЬФАТНОЮ КИСЛОТОЮ

В. Дожджаник¹, В. Макогон¹, Н. Пандяк², М. Яцишин^{1*}

¹Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна;

²Національний лісотехнічний університет України,
вул. Генерала Чупринки, 105, 79057 Львів, Україна
e-mail: mykhaylo.yatsyshyn@lnu.edu.ua; pandyakn@ukr.net

Хімічними синтезами отримано поліанілін і композити на основі цеоліту та поліаніліну (*in situ*). Вміст аніліну в реакційній суміші становив 1,0 г, а вміст цеоліту змінювали від 0,5 до 10 г. Окисником аніліну слугував амонійпероксодисульфат. Утворення композитів цеоліт/поліанілін підтверджено рентгенофазовим, ІЧ–ФП-спектральним і термогравіметричним аналізами. Аналіз спектральних, термічних та електричних властивостей синтезованих зразків композитів цеоліт/поліанілін стосовно зразка поліаніліну показав їхню відмінність стосовно чистого цеоліту та поліаніліну. Структура поліаніліну в синтезованих зразках композитів є аморфною з включенням кристалічних частинок цеоліту як матриць, на яких сформовано частинки поліаніліну у вигляді емеральдинової солі сульфатної кислоти. З'ясовано, що між макромолекулами поліаніліну та частинками цеоліту наявна міжфазова взаємодія за допомогою водневих зв'язків між поверхневими гідроксильними групами цеоліту та амініями атомами макромолекулярних ланцюгів поліаніліну. Термодеструкція поліаніліну в зразках композитів цеоліт/поліанілін перебігає дещо по-іншому, ніж деструкція зразка чистого поліаніліну, що зумовлено вмістом цеоліту в композиті. Питома електропровідність синтезованих зразків композитів цеоліт/поліанілін є у декілька разів нижчою за питому електропровідність зразка чистого поліаніліну.

Ключові слова: синтез, поліанілін, цеоліт, композит, структура, термічна стабільність, електропровідність.

DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.6002.346>

1. Вступ

Композитні матеріали на основі електропровідних полімерів (ЕПП), як-от поліанілін (ПАН), та природних (мінеральних) або синтетичних глин чи природних мінералів (ПМ) усе більше застосовують [1, 2]. Дослідження композитних матеріалів на основі ПАН та мінеральних глин і природних мінералів активно тривають. Серед ПМ для синтезу композитів з ПАН використовують каркасний ПМ–цеоліт [2].

Природний цеоліт – полікристалічний пористий матеріал з практично рівномірним розподілом пор за розмірами [3]. Завдяки унікальним фізичним і хімічним властивостям (кристалічності, хімічній та термічній стабільності, іонообмінності тощо) цеоліти давно використовують як адсорбенти важких металів,

як хімічні сита, а також для пом'якшення води [4, 5]. У наукових лабораторіях різного спрямування активно ведуться дослідження можливості застосування цеолітів різної природи, а саме синтетичних чи модифікованих [6] та природних [7–14] для створення композитних матеріалів із поліаніліном та їх використання як сенсорів, зокрема на СО [6], тощо. Вміст цеолітів у композитах може становити від 1 [15] до 50 % [9].

Однак синтез штучних цеолітів потребує значних енергетичних і матеріальних затрат. Природний цеоліт (Цт) є доступним матеріалом, хоча і поступається деякими властивостями синтетичним цеолітам. В Україні є багато родовищ цеоліту, зокрема Сокирянське на Закарпатті. Однак цеоліти українського походження тільки зараз починають досліджувати на предмет створення композитів із ЕПП [15].

Залежно від розмірів частинок Цт та ПАН, утворені композити можуть бути як мікро-, так і наноматеріалами [15]. Загалом ці композити, особливо нанокompозити на основі ПАН та Цт з гібридними властивостями, розглядають дослідники, як дуже перспективні матеріали для різних технологічних застосувань [10, 14].

Завдяки поєднанню властивостей Цт та ПАН зокрема можна вирішити питання зменшення або повного уникнення процесу старіння ПАН, яке призводить до необоротного зменшення електропровідності ЕПП і є головним обмеженням їхнього використання в сучасних технологіях [9]. Старіння ЕПП – складний процес, пов'язаний з втратою допуючої домішки, хлоруванням кілець, окисненням, гідролізом і зшиванням макромолекулярних ланцюгів [9]. Очікуємо, що за допомогою неорганічних речовин природного походження з шаруватою і пористою структурою, наприклад, монтморилонітів, цеолітів тощо, можна сповільнити процес старіння полімерів та підвищити їхню електропровідність, як показано на прикладі аморфного поліпіролу [9]. Цікавим науковим і практичним питанням є синтез та властивості композитів цеоліт-поліанілін із малим вмістом поліаніліну.

Мета нашої праці полягала в отриманні неорганічно-органічних композитів природний цеоліт/поліанілін (Цт/ПАН) з малим вмістом ПАН, допованого сульфатною кислотою в процесі хімічного синтезу, та дослідженні їхніх фізико-хімічних властивостей.

2. Експериментальна частина

2.1. Реактиви та матеріали

Для хімічних перетворень ми використовували такі реактиви та матеріали: анілін (Ан), заздалегідь, перегнаний під вакуумом, та амоній пероксодисульфат (АПС) (виробник Aldrich); водний 0,5 М розчин H_2SO_4 , приготовлений з фіксаналів фірми “Merck”. Для синтезу композитів використовували цеоліт Сокирянського родовища (Закарпатська обл.) із розміром частинок до 20 мкм та заздалегідь просушеним за 100 °С. Елементний склад цеоліту, визначений за допомогою енергодисперсійного рентгенівського мікроаналізу на РЕММА-102-02, є наступним, % (мас.): С – 7,41; О – 51,84; Na – 0,66; К – 2,63; Mg – 0,35; Ca – 1, 58; Fe – 1,43; Al – 5,69; Si – 28,40 в сумі 100 % [15].

2.2. Методики синтезів та аналізу ПАН та композитів Цт/ПАН

2.2.1. Методика синтезу ПАН та композита Цт/ПАН

Для синтезу зразка Цт/ПАН наважку Ан (1 г) розчиняли в 80 мл 0,5 М H_2SO_4 , наважку АПС (2,67 г) також розчиняли в 20 мл 0,5 М H_2SO_4 . В розчин утвореного анілін сульфату додавали різну кількість Цт, піддавали дії ультразвуку і витримували

годину за постійного перемішування. Згодом упродовж другої години до розчину АН прикапували розчин АПС та перемішували ще годину. Отриманий розчин залишали на 24 год, фільтрували та промивали 500 мл дистильованої води за допомогою лійки Бюхнера. ПАН синтезували подібно тільки за відсутності Цт. Зразки сушили у вакуумній шафі за температури 60 °С та зрідженні 0,9 кгС/см² упродовж 24 год. Перед дослідженням зразки подрібнювали у фарфорових ступках.

2.2.2. Методи досліджень

Дифрактограми зразків реєстрували за допомогою дифрактометра марки Дрон-5-04 з Cu K α -випромінюванням ($\lambda = 1,54060 \text{ \AA}$) у режимі відбивання. Інфрачервоний спектральний аналіз із Фур'є перетворенням (ІЧ–ФП) таблетованих зразків у діапазоні 4 000–650 см⁻¹ проводили за допомогою спектрофотометра марки NICOLET IS 10 ATR.

Термічний аналіз зразків виконували за допомогою Derivatograf Q 1 500-D в температурному інтервалі 20–600 °С зі швидкістю нагрівання 10 град/хв в атмосфері повітря. Тиглі корундові, еталон Al₂O₃. Маса зразка становила 100 мг [15].

Електропровідність таблетованих зразків визначали вимірюванням їхнього опору у чарунках типу “сандвіч” за допомогою омметра Rigol DM 3 068 за $T = 293 \pm 1 \text{ K}$ з наступним розрахунком питомої електропровідності за методи-кою [15, 16].

3. Результати досліджень та їх обговорення

3.1. Умови синтезу зразків

Для синтезу зразків використовували різні масові співвідношення між аніліном та цеолітом, які наведено в табл. 1. Співвідношення АН : АПС становило 1 : 1,1 моль : моль.

Таблиця 1

Співвідношення компонентів за синтезу зразків

Table 1

The ratio of components in the synthesis of samples

Зразок/Умовні позначення зразків	Співвідношення Цт : АН	Вихід, г
ПАН	0 : 1	1,023
Цт/ПАН (1)	0,5 : 1	1,262
Цт/ПАН (2)	1 : 1	1,466
Цт/ПАН (3)	2 : 1	2,725
Цт/ПАН (4)	5 : 1	5,660
Цт/ПАН (5)	7,5 : 1	8,051
Цт/ПАН (6)	10 : 1	9,861

Дослідження структури та властивостей ПАН і композитів Цт/ПАН проводили за допомогою рентгенофазового, інфрачервоного, термічного та інших фізичних методів досліджень.

3.2. Структура ПАН та композитів Цт/ПАН

3.2.1. Дифрактограми зразків

Дифрактограми синтезованих зразків, а також Цт зображено на рис. 1. Вигляд дифрактограм ПАН і композита відповідає таким, які описано в [10–17]. Для дифрактограм ПАН (див. рис. 1, *крива 1*) властива наявність двох слабких дифракційних піків за $2\theta = \sim 20,5$ та $2\theta = \sim 25,0^\circ$ на фоні аморфного гало в межах $2\theta = 15\text{--}35^\circ$.

Наявність слабого дифракційного піка за $2\theta \approx 25,0^\circ$ на дифрактограмі ПАН засвідчує про його допований стан. Дифрактограми зразків композитів містять практично ті ж піки (див. рис. 1, *криві 2–7*), що й дифрактограма зразка Цт (див. рис. 1, *крива 8*), тільки меншої інтенсивності. Менша інтенсивність дифракційних піків Цт підтверджує їхнє покриття поліаніліном.

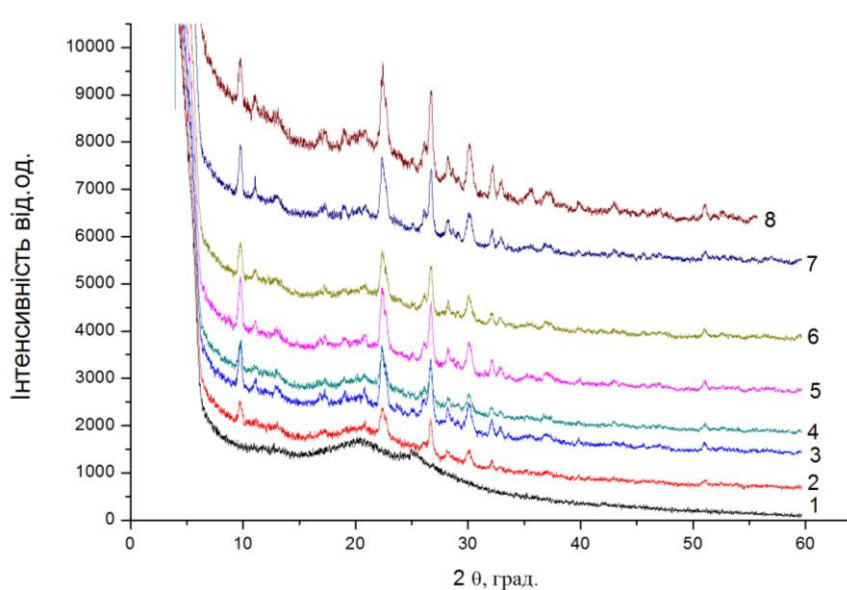


Рис. 1. Дифрактограми зразків: 1 – ПАН; 2 – Цт/ПАН (1); 3 – Цт/ПАН (2); 4 – Цт/ПАН (3); 5 – Цт/ПАН (4); 6 – Цт/ПАН (5); 7 – Цт/ПАН (6); 8 – Цт
Fig. 1. X-ray diffraction patterns: 1 – Pan; 2 – Zt/PAN (1); 3 – Zt/PAN (2); 4 – Zt/PAN (3); 5 – Zt/PAN (4); 6 – Zt/PAN (5); 7 – Zt/PAN (6); 8 – Zt

Як бачимо з дифрактограми (рис. 1, *крива 1*), зразок ПАН має аморфну структуру (наявність широкого гало в межах $2\theta = 15\text{--}35^\circ$). Однак наявність двох слабких характеристичних піків за $2\theta = 20,5^\circ$ і $25,2^\circ$ засвідчує про вміст невеликої кількості кристалічної фази ПАН у структурі зразків. Вища інтенсивність піка за $2\theta = 20,5^\circ$ засвідчує про дещо вищий вміст емеральдинової основи ПАН, ніж його ЕмС ($2\theta = 25,2^\circ$) у вигляді гідросульфату ПАН [15]. Для дифрактограми композитів Цт/ПАН (рис. 1, *криві 2–7*) властива наявність більшої кількості характеристичних піків, зумовлених вмістом у складі композита частинок цеоліту. Як бачимо з рис. 1, *крива 8*, для зразка Цт характерний набір дифракційних піків, найінтенсивнішими з яких є піки за $2\theta = 22,5, 26,7, 30,2, 31,9, 36,8^\circ$. Варто зауважити, що дифракційні піки Цт за малих вмістів ПАН у композитах, зокрема зразок Цт/ПАН (1) та Цт/ПАН (4), є дещо зміщеними в бік менших значень $2\theta = 9,69^\circ$ та $2\theta = 9,76^\circ$, відповідно, стосовно піка за $2\theta = 9,77^\circ$, властивого для зразка чистого Цт (див. рис. 1). Хоча у дослідженнях композитів Цт/ПАН, отриманих шляхом полімеризації Ан, нанесеного на поверхню та в пори морденіту та Цт з його парів, автори [8] не помітили особливих змін у дифракційних картинах композитів. Подібні зміщення властиві й для інших дифракційних піків Цт у композитах (див. рис. 1).

3.2.2. ІЧ–ФП-спектральний аналіз зразків

ІЧ–ФП-спектри зразків у межах $4\,000\text{--}650\text{ см}^{-1}$ зображено на рис. 2. Форма ІЧ–ФП-спектрів зразків (див. рис. 2) і набір характеристичних смуг (табл. 2) відповідає ПАН [10–17]. Дві інтенсивні характеристичні смуги за $\sim 1\,548$ і $\sim 1\,489\text{ см}^{-1}$ (див. рис. 2 і табл. 2) відповідають валентним коливанням хіноїдного (Q) і бензеноїдного (B) кілець макромолекул ПАН і є ознакою для ідентифікації ПАН як структури з чергуванням хіноїдних і бензеноїдних кілець у макромолекулярному ланцюгу [10–12, 16]. В ІЧ–ФП-спектрах композитів ці піки є зміщеними в бік вищих значень хвильових чисел Q на $\sim 10\text{--}27\text{ см}^{-1}$, а B на $46\text{--}54\text{ см}^{-1}$ стосовно ІЧ–ФП-спектра ПАН (див. рис. 2 і табл. 2). Дещо менші зміщення властиві й– для інших характеристичних смуг.

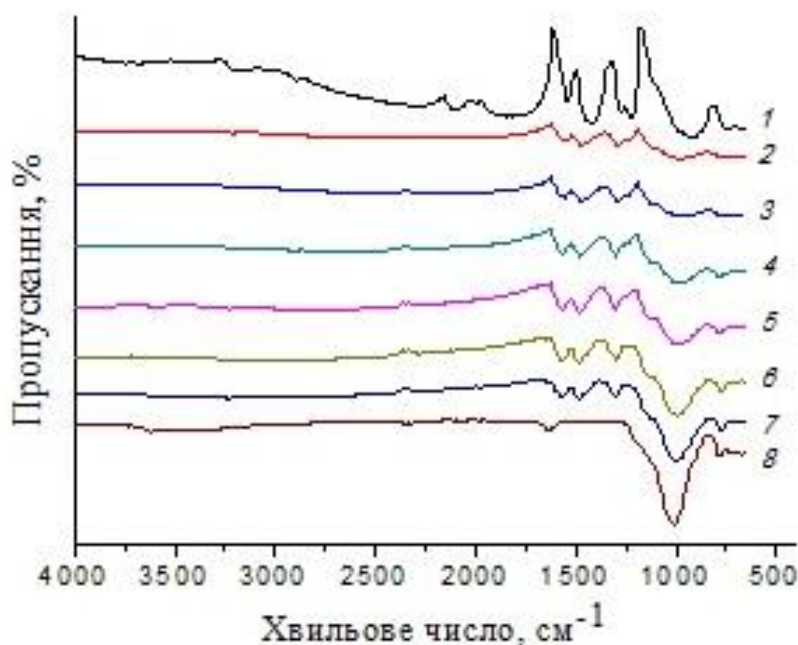


Рис. 2. ІЧ–ФП-спектри зразків: 1 – ПАН; 2 – Цт/ПАН (1); 3 – Цт/ПАН (2); 4 – Цт/ПАН (3); 5 – Цт/ПАН (4); 6 – Цт/ПАН (5); 7 – Цт/ПАН (6); 8 – Цт
Fig. 2. FT-IR spectra samples: 1 – PAN; 2 – Zt/PAN (1); 3 – Zt/PAN (2); 4 – Zt/PAN (3); 5 – Zt/PAN (4); 6 – Zt/PAN (5); 7 – Zt/PAN (6); 8 – Zt

Наявність характеристичних смуг за $1\,298$ і $\sim 1\,245\text{ см}^{-1}$, які відповідають валентним коливанням $C\text{--}N$ зв'язку і $C\text{--}N^{+}$ зв'язку, який свідчить про протонований стан ПАН, тобто утворення емеральдинової солі ПАН [15–18]. Зміщення основних характеристичних смуг в ІЧ–ФП-спектрах зразків Цт/ПАН, очевидно, пов'язане з впливом цеоліту на макромолекули ПАН завдяки утворенню водневих зв'язків.

Таблиця 2

Основні характеристичні смуги зразків ПАН і Цт/ПАН

Table 2

The main characteristic bands of PAn and Zt/PAn samples

Зразки	Хвильові числа коливань груп атомів, cm^{-1}					
	$\text{N}=\text{Q}=\text{N}_\epsilon$	$\text{N}-\text{B}-\text{N}_\epsilon$	$\text{C}-\text{N}_\epsilon$	$\text{C}-\text{N}^{+\bullet}_\epsilon$	$\text{C}-\text{N}^+_\epsilon$	$\text{C}-\text{H}_{nn}$
ПАН	1 548	1 434	1 274	1 225	1 107	737
Цт/ПАН (1)	1 558	1 480	1 294	1 234	1 117	784
Цт/ПАН (2)	1 557	1 480	1 294	1 235	1 117	784
Цт/ПАН (3)	1 567	1 487	1 298	1 245	1 117	784
Цт/ПАН (4)	1 568	1 488	1 299	1 245	1 117	774
Цт/ПАН (5)	1 575	1 488	1 301	1 242	1 118	782
Цт/ПАН (6)	1 575	1 488	1 297	1 242	1 128	782

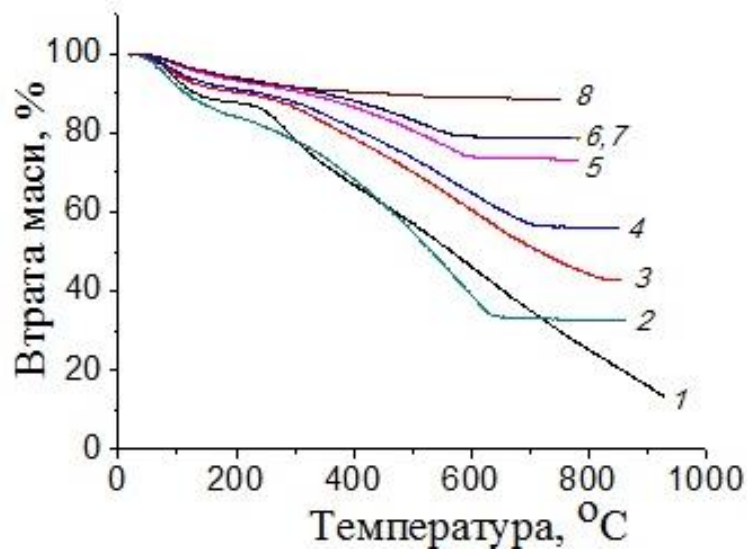
Примітка: c – симетричні; ϵ – валентні; n – площинні; nn – позаплощинні; Q – хіноїдний цикл; B – бензеніодний цикл.

У зразках композитів чітко простежується наявність інтенсивної смуги в межах $1\,107\text{ cm}^{-1}$, властивої для Цт [15, 17]. Помітні зміни смуг в області між $3\,500$ і $3\,700\text{ cm}^{-1}$, пов'язаних зі структурними коливаннями $-\text{OH}$, які належать до мостикових OH груп в $\equiv\text{Al}-\text{OH}-\text{Si}\equiv$ та інших атомів водню на різних атомах кисню в каркасі Цт [17], простежуються в композитах (див. рис. 2). Відсутність виражених смуг у цій ділянці спектра та поява широкої смуги в межах $3\,500$ – $1\,700\text{ cm}^{-1}$ у спектрах композитів можуть свідчити про утворення міцних водневих зв'язків між макромолекулами ПАН та поверхневими $-\text{OH}$ групами цеоліту.

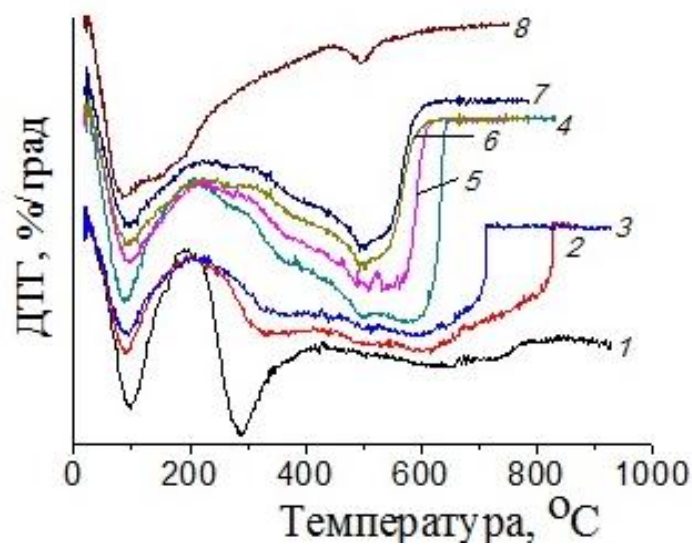
Співвідношення інтенсивностей (R) двох основних характеристичних смуг за $\sim 1\,548$ і $\sim 1\,434\text{ cm}^{-1}$, які відповідають валентним коливанням Q і B циклів, відповідно, свідчить про ступінь окиснення ПАН [18], який розрахований за формулою: $R = (I_Q/I_B)$ і становить 0,95.

3.2.3. Термічний аналіз зразків

Термогравіметричні (ТГ) і диференціально-термогравіметричні (ДТГ) криві у межах 20 – $850\text{ }^\circ\text{C}$, зображені на рис. 3, ілюструють відмінність процесу втрати маси зразками ПАН та композитів Цт/ПАН. Втрата маси зразком ПАН становить $\sim 98\%$ і проходить у три стадії. Перша в межах 50 – $200\text{ }^\circ\text{C}$; друга – ~ 200 – $420\text{ }^\circ\text{C}$; третя – 420 – $920\text{ }^\circ\text{C}$ (див. рис. 3, б, крива 1). У першій стадії виділяється фізично зв'язана (адсорбована) вода ($\sim 12\%$), у другій – допуюча речовина і вода, в третій – відбувається термоокиснювальна деструкція ПАН і смолистих продуктів окиснення ПАН [15]. Втрата маси зразками (див. рис. 3, крива 2) за температур до $200\text{ }^\circ\text{C}$ зумовлена випаровуванням адсорбованої води та наявної в каналах Цт і становить $\sim 14\%$, відповідно. Зі збільшенням вмісту Цт у композитах втрата води зразками зменшується (див. рис. 3, криві 3–7) і є найменшою для зразків із меншим вмістом ПАН, а також чистого Цт (див. рис. 3, криві 5–7 і 8), відповідно.



a



б

Рис. 3. ТГ (а) і ДТГ (б) криві зразків: 1 – ПАн; 2 – Цт/ПАн (1); 3 – Цт/ПАн (2); 4 – Цт/ПАн (3); 5 – Цт/ПАн (4); 6 – Цт/ПАн (5); 7 – Цт/ПАн (6); 8 – Цт
Fig. 3. TG (a) and DTG (б) curves samples: 1 – PAn; 2 – Zt/PAn (1); 3 – Zt/PAn (2); 4 – Zt/PAn (3); 5 – Zt/PAn (4); 6 – Zt/PAn (5); 7 – Zt/PAn (6); 8 – Zt

Характер ДТГ кривих (див. рис. 3, б, криві 1–7) є складним – наявність нечітко окреслених мінімумів за температур, вищих 200 °С, може свідчити про накладання різних процесів, зумовлених втратою мас зразками, а також їхнім частковим зростанням завдяки процесам термоокиснювальної деструкції ПАн.

Термоокиснювальна деструкція ПАН у композитах Цт/ПАН відбувається подібно зразку чистого ПАН у декілька стадій, проте вона закінчується в межах 800–600°C, на відміну від зразків чистого ПАН. Звуження температурної області втрати маси зразками композитів стосовно чистого ПАН (див. рис. 3, б, криві 1–7) від ~920 до ~600 С зумовлене впливом Цт на процес розкладу ПАН. Менший відсоток втрати маси композитами зумовлений вищим вмістом у них цеоліту. Цеоліт втрачає масу, близьку до 8 %, що зумовлено видаленням адсорбованої води як з поверхні, так і з пор цеоліту.

3.2.4. Електропровідність зразків

Результати вимірювань та обчислень значень питомої електропровідності отриманих зразків наведено в табл. 3.

Таблиця 3

Питомі опір та електропровідність досліджених зразків

Table 3

Specific resistance electrical conductivity of the studied samples

Зразок	$\sigma 10^3, \text{См/см}$
ПАН	2,1
Цт/ПАН (1)	0,8
Цт/ПАН (2)	0,9
Цт/ПАН (3)	1,0
Цт/ПАН (4)	1,2
Цт/ПАН (5)	0,7
Цт/ПАН (6)	0,3

Цеоліт є практично неелектропровідним. Як бачимо з результатів, композити Цт/ПАН володіють трохи нижчою питомою електропровідністю стосовно ПАН.

Аналіз результатів структурних та термічних та електропровідних властивостей композитів Цт/ПАН може засвідчувати покриття поверхні частинок Цт поліаніліном із частковим проникненням у канали цеоліту.

4. Висновки

Хімічним синтезом отримано зразок поліаніліну і зразки композитів на основі цеоліту та поліаніліну.

За допомогою рентгенофазового аналізу показано, що структура поліаніліну в отриманому зразку ПАН і композитах є аморфною з малим вмістом кристалічної фази поліаніліну. ІЧ–ФП-спектральний аналіз зразків показав, що між макромолекули поліаніліну та поверхнею частинок цеоліту наявна міжфазова взаємодія, яка впливає на термічні властивості поліаніліну в композитах.

Зразки композитів Цт/ПАН володіють достатньо високими електропровідностями, які є дещо нижчими за електропровідність зразка поліаніліну.

Представлені в даній статті результати досліджень отримані за фінансової підтримки Міністерства освіти і науки України в рамках виконання науково-дослідної роботи “Нанокомпозитні та наноструктуровані системи з каталітичними властивостями” (ДР № 0117U001235).

1. *Pomogailo A. D.* Hybrid Intercalative Nanocomposites // *Inorg. Mater.* 2005. Vol. 41, Iss. 1. P. S47–S74. DOI: <https://doi.org/0020-1685/05/4101-S0047>
2. *Yatsyshyn M., Makogon V., Tsiko U., Reshetnyak O.* Composite materials based on polyaniline and natural minerals: short review. 1. Features of synthesis, properties and applications // *Proc. Sevchenko Sci. Soc. Chem. Biochem.* 2018. Vol. 53. P. 92–131 (in Ukrainian).
3. *Korkuna O., Leboda R., Skubiszewska-Zieba J.* et al. Structural and physicochemical properties of natural zeolites: clinoptilolite and mordenite // *Micropor. Mesopor. Mater.* 2006. Vol. 87. P. 243–254. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2005.08.002>
4. *Tarasevich Y. I., Ovchrenko F. D.* Adsorption on the mineral clays // *Naukova dumka.* Kiev, 1975. 351 p. (in Ukrainian).
5. *Tarasevich Y. I., Poliakov V. E., Penchov V. Zh.* et al. Ion-exchange properties and features of the structure of clinoptilolites of various deposits // *Chemistry and water technology.* 1991. Vol. 13, No. 2. P. 132–140 (in Ukrainian).
6. *Densakulprasert N., Wannatong L., Chotpattananont D.* et al. Electrical conductivity of polyaniline/zeolite composites and synergetic interaction with CO // *Mater. Sci. Eng. B.* 2005. Vol. 117. P. 276–282. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2004.12.006>
7. *Ma X., Xu H., Li G.* et al. Gas-Response Studies of Polyaniline Composite Film Containing Zeolite to Chemical Vapors // *Macromol. Mater. Eng.* 2006. Vol. 291. P. 1539–1546. DOI: <https://doi.org/10.1002/mame.200600234>
8. *Nascimento G. M., Temperini M. L. A.* Structure of polyaniline formed in different inorganic porous materials: A spectroscopic study // *Eur. Polym. J.* 2008. Vol. 44. P. 3501–3511. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2008.08.038>
9. *Vitoratos E., Sakkopoulos S., Dalas E.* et al. D.C. conductivity and thermal aging of conducting zeolite/polyaniline and zeolite/polypyrrole blends // *Curr. Appl. Phys.* 2007. Vol. 7. P. 578–581. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cap.2006.12.001>
10. *Flores-Loyola E., Cruz-Silva R., Romero-García J.* et al. Enzymatic polymerization of aniline in the presence of different inorganic substrates // *Mater. Chem. Phys.* 2007. Vol. 105. P. 136–141. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2007.04.041>
11. *Olad A., Naseri B.* Preparation, characterization and anticorrosive properties of a novel polyaniline/clinoptilolite nanocomposite // *Progr. Org. Coat.* 2010. Vol. 67. P. 233–238. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2009.12.003>
12. *Ivan A., Tanczos S., Dorca O.* et al. Composite zeolite-polyaniline membrane material for water treatment // *U.P.B. Sci. Bull., Series B.* 2013. Vol. 75, Iss. 3. P. 53–64.
13. *Milojević-Rakić M., Janošević A., Krstić J.* et al. Polyaniline and its composites with zeolite ZSM-5 for efficient removal of glyphosate from aqueous solution // *Micropor. Mesopor. Mater.* 2013. Vol. 180. P. 141–155. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2013.06.025>
14. *Kaur B., Srivastava R.* Simultaneous determination of epinephrine, paracetamol, and folic acid using transition metal ion-exchanged polyaniline–zeoliteorganic–inorganic hybrid materials // *Sens. Actuat. B.* 2015. Vol. 211. P. 476–488. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.snb.2015.01.081>

15. *Tsiko U., Yatsyshyn M., N. German N. et al.* Comparative analysis of properties of mechanochemical and chemically synthesized polyaniline and composites zeolite/polyaniline // *Visnyk Lviv Univ., Ser. Chem.* 2018. Iss. 59, Pt. 2. P. 363–376. DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.5902.363>
16. *Sukhara A., Vereshchagin O., Yatsyshyn M.* Synthesis and properties of the composites cellulose/polyaniline, citric acid doped // *Visnyk Lviv Univ., Ser. Chem.* 2018. Iss. 59, Pt. 2. P. 414–424. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2011.04.001>
17. *Shyaa A. A., Hasan O. A., Abbas A. M.* Synthesis and characterization of polyaniline/zeolite nanocomposite for the removal of chromium(VI) from aqueous solution // *J. Saudi Chem. Soc.* 2012. Vol. 19, Iss. 1. P. 101–107. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jscs.2012.01.001>
18. *Wang J., Zhang K., Zhao L.* Sono-assisted synthesis of nanostructured polyaniline for adsorption of aqueous Cr(VI): Effect of protonic acids // *Chem. Engineer. J.* 2014. Vol. 239. P. 123–131. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.11.006>

SYNTHESIS AND PROPERTIES COMPOSITES ZEOLITE/POLYANILINE OF THE DOPING SULFURIC ACID

V. Dozhdzhanyk¹, V. Makogon¹, N. Pandyak², M. Yatsyshyn^{1*}

¹*Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla i Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine;*

²*National Forestry Engineering University of Ukraine,
Generala Chuprynky Str., 105, 79057 Lviv, Ukraine
e-mail: mykhaylo.yatsyshyn@lnu.edu.ua*

Polyaniline and polyaniline-mineral composites on the base of zeolite with low polymer content have been synthesized chemically methods. The formation of composites zeolite/polyaniline was confirmed by results of X-ray phase, FTIR spectral and thermogravimetric analysis. The comparative analysis spectral, thermal and electrical properties of the synthesized samples of polyaniline and composite zeolite/polyaniline has been carried out. It was shown that the structure of samples of polyaniline synthesized is amorphous. The structure of polyaniline in composites zeolite/polyaniline is also mainly crystalline-amorphous with the inclusion of crystalline particles of zeolite as matrices on which particles of polyaniline in the form of emeraldine salt of sulfate acid are formed. It was found that weak interphase interaction between macromolecule of polyaniline and particles of zeolite is possible thanks to interaction hydrogen bonds between surface hydroxy groups of zeolite and imino atoms of the macromolecular chains of polyaniline. The thermal stability of composites zeolite/polyaniline is much higher than pure polyaniline, due to the content of zeolite in the composite. It was established that the electrical conductivity of chemically synthesized samples of polyaniline and composites zeolite/polyaniline is several times higher than the electrical conductivity of chemically synthesized samples.

The physico-chemical analysis of samples properties has been carried out using a Dron-5-04 diffractometer (Cu K α radiation; $\lambda=1.54060$ Å) in the reflection mode. Fourier-transform infrared (FTIR) spectra of powders sample were recorded in the range of 4 000–650 cm⁻¹ using a NICOLET IS 10 ATR spectrophotometer in the mode of reflection, which was later transformed into transmission mode. Thermal properties of synthesized samples has been analyzed using Q 1 500-D Derivatograph (MOM Paulik-Paulik-Erdei, Hungary) in the temperature range of 20–900 °C under a heating rate of 10 K/min in the atmosphere of air (corundum crucibles; standard – Al₂O₃; weight of samples – 100 mg). The electrical conductivity of the pelleted samples was determined by measuring their resistance in the "sandwich" type cells at a temperature of 293±1 K using a Rigol DM 3 068 set of equipment for resistance measuring.

Keywords: synthesis, polyaniline, zeolite, composite, structure, thermal stability, conductivity.

Стаття надійшла до редколегії 31.10.2018

Прийнята до друку 23.01.2019