

УДК 544.023.2:722.5:547.551

ВЛАСТИВОСТІ МЕХАНОХІМІЧНО І ХІМІЧНО СИНТЕЗОВАНИХ КОМПОЗИТІВ КАОЛІН/ПОЛІАНІЛІН

М. Яцишин¹, У. Ціко¹, Ю. Кулик¹, Р. Серкіз¹, Н. Пандяк²

¹Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна
e-mail: m_yatsyshyn@franko.lviv.ua

²Національний лісотехнічний університет України,
вул. Генерала Чупринки, 105, 79057 Львів, Україна

Механохімічним (твердофазовим) і хімічним синтезами отримано поліанілін і композити на основі поліаніліну та каоліну. Порівняно властивості механохімічно і хімічно синтезованих зразків поліаніліну і композитів каолін/поліанілін. Утворення композитів підтверджено рентгенофазовим, ІЧ-ФП-спектральним і термогравіметричним аналізами. Структура отриманих композитів є аморфно-кристалічною з переважанням аморфної фази поліаніліну в усіх зразках. З'ясовано, що між макромолекулами поліаніліну та частинками каоліну наявна слабка міжфазова взаємодія за допомогою водневих зв'язків. Наявність колоїдних частинок каоліну у композитах призводить до деякого зменшення термічної стійкості поліаніліну. Морфологія композита є просторовою фібрильною структурою з включеними частинками каоліну. Синтезований поліанілін і композити на його основі мають електропровідність.

Ключові слова: анілін, поліанілін, каолін, композити, структура, термічна стійкість, морфологія, електропровідність.

Поліанілін (ПАН) – полімер, який може існувати в різних формах-станах, як от лейкоемральдин, емеральдин і пернігранілін, які відрізняються ступенем окиснення, завдяки якому ПАН має різні хімічні та фізичні властивості [1]. Важливою властивістю ПАН є електропровідність, якої він набуває під час синтезу в кислотних розчинах чи обробки окисниками – так званого допування. Електропровідна форма - допована форма ПАН є ще однією з його форм, яку називають емеральдинова сіль. Доступність вихідних речовин, простота синтезу, широка можливість вибору умов для синтезу різноманітних структур, великий спектр унікальних властивостей та висока стабільність ПАН зумовили колосальний науковий та технологічний інтерес до цієї речовини [2]. Актуальність дослідження електропровідних полімерів (ЕПП) і ПАН, зокрема, зростає завдяки вдосконаленню методів синтезу, пошуку нових композитних матеріалів на основі ЕПП, які принципово поліпшували б роботу різних елементів електронних приладів, чутливих шарів сенсорних пристроїв тощо. Серед методів синтезу ПАН провідне місце посідає хімічний синтез, який полягає в окисненні аніліну (Ан) різними окисниками переважно у водних кислотних середовищах [3–6].

Продукт синтезу – порошкоподібний дисперсний матеріал зеленого чи темнозеленого кольору. Актуальним є питання отримання цього матеріалу у вигляді дисперсної фази з різноманітною формою частинок і якомога меншим розміром аж до нанометрового масштабу. За такого розміру частинок ПАН досягають найвищих швидкостей зміни його станів, що приводить до підвищення ефективності функціонування відповідних пристроїв мікро- і наноелектроніки, які сконструйовані на основі ПАН. Одним із важливих недоліків ЕПП і поліаніліну, зокрема, є їх висока крихкість, а точніше – сипучість, що сильно обмежує його використання. Для вирішення цієї проблеми створюють композити ЕПП із різними матеріалами, які слугують матрицями-носіями. Такі композитні матеріали поєднують властивості ЕПП і матриці-носія, їх називають гібридними композитами.

Сьогодні важливе значення приділяють гібридним композитам на основі ЕПП, зокрема ПАН з різними природними мінералами (ПМ), як-от монтморилоніти різних марок [7], кремнезем (вермикуліт) [8], бентоніт [9], каолін [10], пемза [11], глауконіт [12, 13] та ін.

Хімічний синтез ПАН та композитів на основі ПАН та ПМ проводять у водних розчинах неорганічних і органічних кислот [3, 4]. У 1998 р. опубліковано статтю, у якій уперше описано синтез ПАН твердофазовим методом [14]. За останні десять років кількість праць, присвячених механохімічним синтезам ПАН і дослідженню його властивостей, побільшала [15–20]. Деякі праці присвячені механохімічним синтезам композитів на основі ПАН і монтморилонітів [21–25] та ПАН і глауконіту [26].

Для твердофазового синтезу ПАН використовували комерційний анілін сульфат (АнСт) чи анілінхлорид (АнХд) [25–27] або синтезовані солі аніліну безпосередньо перед синтезом ПАН [16, 29]. Синтез ПАН механохімічним методом проводять з неорганічних солей аніліну з HCl , H_2SO_4 і H_3PO_3 [16], а також органічних солей Ан, таких як метансульфонова, *n*-толуенсульфонова, додецилбензенсульфонова [29] та цитратна кислота [30]. Ці солі синтезували безпосередньо перед механохімічним синтезом ПАН. Окисником Ан слугував, головню, амонію пероксодисульфат (АмПОДС). Синтез ПАН проводили розмелюванням реагентів у агатових [17, 20] чи з іржетривкої сталі кулькових млинах [15], а також в агатових чи фарфорових ступках [22, 24, 26]. Механохімічним синтезом отримували також гібридні композити поліанілін/Na-монтморилоніт і поліанілін/монтморилоніт, які проводили окисненням анілін хлориду АмПОДС [22, 24, 26].

Твердофазовий метод синтезу ПАН є вигідним з огляду на появу деяких спеціальних властивостей ПАН, які одержують завдяки взаємодії молекул реагентів між собою на межі контакту цих частинок. Цей метод отримання полімерних мікро- і наноматеріалів є більш простий і екологічний, що надзвичайно важливо. Ми механохімічним і хімічним методами синтезували зразки ПАН і композитів каолін/поліанілін (Кн/ПАН), дослідили і порівняли їхні властивості.

Реактиви та матеріали

Для хімічних перетворень ми використовували такі реактиви та матеріали: анілін сульфат ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$) $_2\text{H}_2\text{SO}_4$ і амоній пероксодисульфат $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$. Виробник “Linegal chem” ч.д.а. Використовували без перекристалізації. Розчини 0,5 М H_2SO_4 для хімічних синтезів і промивання продуктів хімічного та механохімічного синтезів готували з фіксаналів Черкаського державного заводу хімічних реактивів, розчинники – дистильована вода, перегнаний ацетон.

Для синтезу композитів застосовували колоїдний каолін виробника “Голден-Фарм”, Україна. Його склад, визначений на основі ЕДХ спектра є таким, %: SiO_2 – 51,19, Al_2O_3 – 37,09, MgO – 0,77 і H_2O – 10,95. Для механохімічного синтезу ПАН і композита Кн/ПАН використовували агатову ступку.

Методики синтезів і методи досліджень властивостей ПАН і композитів Кн/ПАН

Методика хімічного синтезу ПАН. Наважку Ан (1 г) розчиняли в 80 мл водного розчину 0,5 М H_2SO_4 , а наважку АмПОДС (2,5 г) – у 20 мл водного розчину 0,5 М H_2SO_4 . Розчин окисника додавали краплями до розчину Ан упродовж 1 год. Реакційну суміш перемішували упродовж 2 год. Умовне позначення зразка – ПАН(х).

Методика хімічного синтезу композиту Кн/ПАН. Наважку Ан (1 г) розчиняли в 80 мл водного розчину 0,5 М H_2SO_4 , а наважку АмПОДС (2,5 г) – у 20 мл водного розчину 0,5 М H_2SO_4 . До розчину Ан додавали 1 г каоліну і перемішували механічною мішалкою упродовж 1 год. Розчин окисника додавали краплями до суспензії Кн в розчині Ан упродовж 1 год. Реакційну суміш перемішували упродовж 2 год. Умовне позначення зразка – Кн/ПАН(х).

Методика механохімічного синтезу ПАН. Наважку (2 г) АнСт розтирали в агатовій ступці упродовж 5 хв. Після чого додавали 2,5 г АмПОДС і розтирали суміш упродовж 45 хв, і залишали на 24 год. Умовне позначення зразка – ПАН(т).

Методика механохімічного синтезу Кн/ПАН. Наважку (2 г) АнСт розтирали в агатовій ступці впродовж 5 хв, додавали 1 г Кн і розтирали в агатовій ступці упродовж 5 хв. Після чого додавали 2,5 г АмПОДС і розтирали суміш упродовж 45 хв, залишали на 24 год. Умовне позначення зразка – Кн/ПАН(т).

Методика підготовки зразків для досліджень. Отримані продукти – порошки темно-зеленого кольору – промивали 100 мл дистильованої води і 50 мл ацетону на паперовому фільтрі, сушили в ексікаторі над концентрованою H_2SO_4 упродовж 48 год. Висушені зразки досліджували за допомогою різних методів.

Методи досліджень

Дифрактограми зразків реєстрували за допомогою дифрактометра марки Дрон-3 з $\text{Cu K}\alpha$ випромінюванням ($\lambda = 1,54060 \text{ \AA}$) у режимі відбивання.

Інфрачервоний спектральний аналіз із Фур’є перетворенням (ІЧ-ФП) таблетованих зразків у діапазоні $4000\text{--}650 \text{ cm}^{-1}$ проводили за допомогою спектрофотометра марки NICOLET IS 10 у режимі відбивання, який пізніше трансформували в режим пропускання.

Термічний аналіз зразків виконували за допомогою Дериватографа марки Q 1500-D в температурному інтервалі $20\text{--}600 \text{ }^\circ\text{C}$ зі швидкістю нагрівання 10 град/хв в атмосфері повітря. Тиглі корундові. Еталон Al_2O_3 . Маса зразка становила 100 мг.

Морфологію і склад ПАН та композитів Кн/ПАН а також склад каоліну визначали за допомогою растрового електронного мікроскопа-мікроаналізатора РЕММА-102-02 за мікрофотографіями та енергодисперсійними спектрами (ЕД-спектри), відповідно. Морфологію і ЕД-спектри зразків ПАН та Кн/ПАН записували з диспергованих ультразвуком у воді зразків, нанесених на платинову пластинку і висушених за кімнатної температури. Прискорювальна напруга становила 20 кВ.

Електропровідність вимірювали у чарунках типу “сандвіч” та комплексу апаратури для вимірювання опору Rigol DM 3068 за температури $293 \pm 1 \text{ K}$. Для чого порошкоподібні зразки полімеру чи композита пресували у таблетки товщиною $\sim 2 \text{ мм}$ і діаметром 9 мм у металевій пресформі при зусиллі 150 атм/cm^2 впродовж 5 хв за температури $293 \pm 1 \text{ K}$.

Результати й обговорення

Візуалізація механохімічного синтезу. Постадійна візуалізація механохімічного синтезу зображена на рис. 1. Зміна забарвлення суміші реагентів від біло-жовтого (див. рис. 1, *a*) до блідо-зеленого розпочинається відразу ж після декількох хвилин перемішування, а через 10 хв суміш набуває насиченого зеленого забарвлення (див. рис. 1, *б*). Зазначимо, що поява фіолетового забарвлення, властивого для хімічному окисненню Ан у водних розчинах кислот під час механохімічного синтезу як ПАН(т), так і композита Кн/ПАН(т), не простежується.

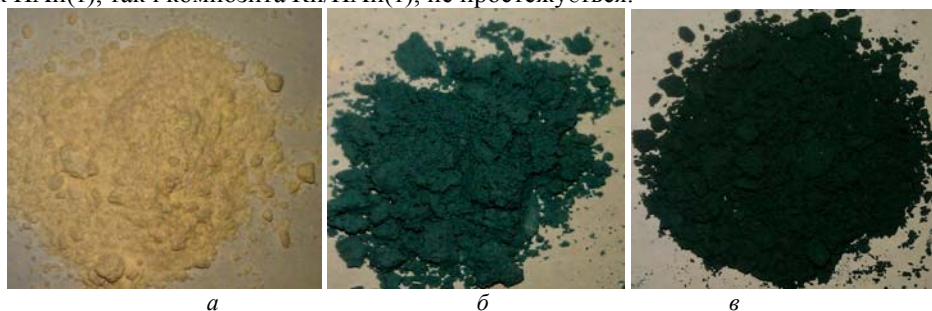


Рис. 1. Візуалізація механохімічного синтезу ПАН: суміш АнСт і АмПОДС (*a*), реакційної суміші через 10 хв (*б*) та через 35 хв (*в*).

Упродовж 45 хв механохімічного синтезу реакційна суміш набуває темнозеленого забарвлення (див. рис. 1 *в*), що є ознакою утворення емеральдинової солі ПАН [15].

Структура ПАН

Дифрактограми зразків. Дифрактограми синтезованих зразків, а також каоліну зображені на рис. 2. Вигляд дифрактограм ПАН і композита відповідає таким, які описані у [15, 31, 32].

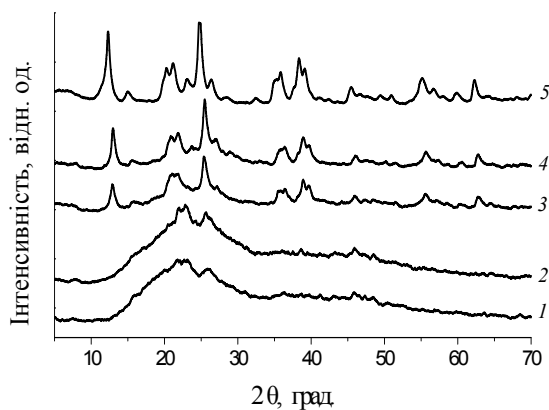


Рис. 2. Дифрактограми зразків ПАН (1, 2) і Кн./ПАН (3, 4), отриманих механохімічним (1, 3) і хімічним – 2, 4 синтезами, і Кн (5).

Як бачимо з дифрактограм (див. рис. 2, криві 1 і 2), зразки ПАН(т) і ПАН(х) мають, головню, аморфну структуру (наявність широкого гало в межах $2\theta = 12 - 33^\circ$) [26]. Однак наявність двох характеристичних піків при $2\theta = \sim 21$ і $\sim 26^\circ$ свідчить про вміст невеликої кількості кристалічної фази ПАН в структурі зразків [14–21]. Вища інтенсивність піка при $2\theta = \sim 21^\circ$ свідчить про дещо вищий вміст емеральдинової основи ПАН, а не емеральдинової солі ($2\theta = \sim 26^\circ$) у вигляді гідросульфату ПАН [26]. Дифрактограмам механохімічно і хімічно синтезованих композитів Кн/ПАН (див. рис. 2, криві 3 і 4) властива наявність більшої кількості характеристичних піків, що зумовлено вмістом у складі композита каоліну. Як бачимо з рис. 2, крива 5, каолін є полікристалічною речовиною і для нього характерний набір дифракційних піків, найінтенсивніші серед яких піки при $2\theta = \sim 12,9, 20,8, 21,5, 21,9, 25,4, 35,7, 36,5, 39,0, 39,6, 55,7$ і $63,0^\circ$. Ці піки маскують характеристичні піки ПАН при $2\theta = \sim 21$ і $\sim 26^\circ$ у композитах.

ІЧ-ФП-спектральний аналіз зразків ПАН. ІЧ-ФП-спектри досліджених зразків у межах $4\ 000 - 650\text{ см}^{-1}$ зображені на рис. 3. Форма ІЧ-ФП спектрів зразків (див. рис. 3, криві 1 і 2, табл. 1) і набір характеристичних смуг відповідає поліаніліну [8–13, 22, 33]. Наявність характеристичної смуги при $3\ 390 \pm 1\text{ см}^{-1}$ свідчить про симетричні NH_2 і $\text{N}=\text{N}$ валентні коливання в $\text{B}-\text{NH}-\text{B}$ групах атомів [34]. Характеристичні смуги поглинання в межах $3\ 400 - 2\ 800\text{ см}^{-1}$, зазвичай під назвою “Н-піки”, приписують водневим зв’язкам, що утворюють аміно ($-\text{NH}-$) та іміно (NH^+) групи, які приєднали протон, між регулярно розміщеними ПАН ланцюгами [7–11, 26].

Характеристична смуга при $2\ 918\text{ см}^{-1}$ може засвідчувати зшивання (структурування) полімерних ланцюгів [27].

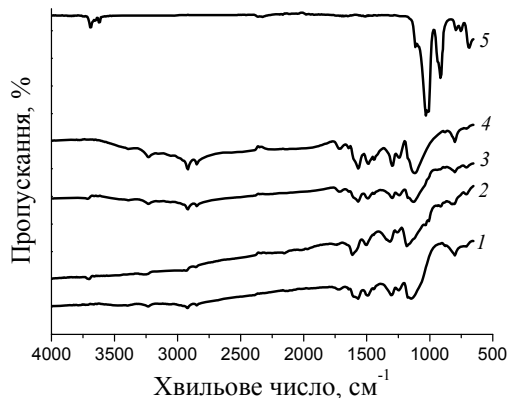


Рис. 3. ІЧ-ФП спектри зразків ПАН (1, 2), ПАН/Кн (3, 4), одержаних механохімічним (1, 3) і хімічним (2, 4) синтезами; Кн (5)

Дві інтенсивні характеристичні смуги при $\sim 1\ 568$ і $\sim 1\ 491\text{ см}^{-1}$ (див. рис. 2, табл. 1) відповідають валентним коливанням хіноїдного і бензеноїдного кілець макромолекул ПАН та є ознакою для ідентифікації ПАН як структури з чергуванням хіноїдних і бензеноїдних кілець у макромолекулярному ланцюгу [8–13, 22, 33].

Смуга при $1\ 299\text{ см}^{-1}$ відповідає валентним коливанням $\text{C}-\text{N}$ груп вторинних ароматичних амінів [8–13]. Наявність характеристичної смуги при $1\ 237\text{ см}^{-1}$, яка відповідає валентним коливанням $\text{C}-\text{N}^+$ групи, свідчить про протонований стан ПАН, тобто утворення емеральдинової солі ПАН [8–13].

Таблиця 1

Основні характеристичні смуги зразків ПАН і Кн/ПАН

Зразки	Хвильові числа коливань груп атомів, cm^{-1}						
	$\text{NH}_{2c\epsilon},$ N-H_ϵ	N=Q=N_ϵ	N-B-N_ϵ	C-N_ϵ	$\text{C-N}^{+\ast}_\epsilon$	C-N^+_ϵ	C-H_{nt}
ПАН(т)	3 394	1 568	1 491	1 302	1 246	1 146	801
ПАН(х)	3 394	1 613	1 492	1 315	1 253	1 184	808
Кн/ПАН(т)	3 394	1 568	1 491	1 299	1 237	1 130	800
Кн/ПАН(х)	3 393	1 568	1 491	1 299	1 246	1 123	801

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

Характеристичні смуги при $1\,011$, 935 і 971 cm^{-1} (див. рис. 2, крива 5) властиві мінералам [7–11, 26] і відповідають поглинанням зв'язків Si-O і Me-O мінералів [8–13, 22, 28, 29]. ІЧ-ФП-спектри синтезованих нами композитів подібні до ІЧ-ФП-спектрів композита ПАН/ММт [22].

Наявність гострої смуги середньої інтенсивності при $1\,437\text{ cm}^{-1}$ на ІЧ-ФП спектрах зразків ПАН (див. рис. 3, криві 3 і 4) відповідає коливанням N-N зв'язків у макромолекулах, що є ознакою дефектів полімерного ланцюга [34]. Також подібна смуга може засвідчувати наявність феназинових структур у складі макромолекулярного ланцюга [35]. У межах 800 cm^{-1} на ІЧ-ФП спектрах усіх зразків простежується смуга, яка відповідає позаплощинним коливанням C-H груп у *пара*-дизаміщеному ароматичному кільці.

Термічний аналіз зразків

Результати термічного аналізу отриманих зразків зображені на рис. 4. Термогравіметричні (ТГ) криві (див. рис. 4, а) ілюструють, що зразки ПАН(т), ПАН(х), Кн/ПАН(т), Кн/ПАН(х) стадійно втрачають масу під час нагрівання.

Термодеструкція зразків ПАН, як і композитів, відбувається однаково. Перша стадія ($50\text{--}200\text{ }^\circ\text{C}$) зумовлена випаровуванням води, друга ($200\text{--}250\text{ }^\circ\text{C}$) – допуючої кислоти і води і третя ($260\text{--}550\text{ }^\circ\text{C}$) – термоокиснювальною деструкцією ПАН [26]. Сумарна втрата маси зразками ПАН становить $95\text{--}98\%$, а зразками композитів – $47\text{--}50\%$. Менший відсоток втрати маси композитами зумовлений наявністю в них каоліну. Криві диференціального термогравіметричного (ДТГ) аналізу (див. рис. 4, б) підтверджують стадійність процесів втрати маси зразками ПАН та композитів на його основі.

Зміщення другого ендотермічного піка при $T = 258,2\text{ }^\circ\text{C}$ див. (рис. 4, б, крива 1) який відповідає виділенню допанта, стосовно піка ПАН при $T = 270,9\text{ }^\circ\text{C}$ (рис. 4, б, крива 2), зумовлене механохімічною деструкцією ПАН у процесі синтезу, а також утворенням розгалужених макромолекулярних ланцюгів [26] у твердофазовому синтезі.

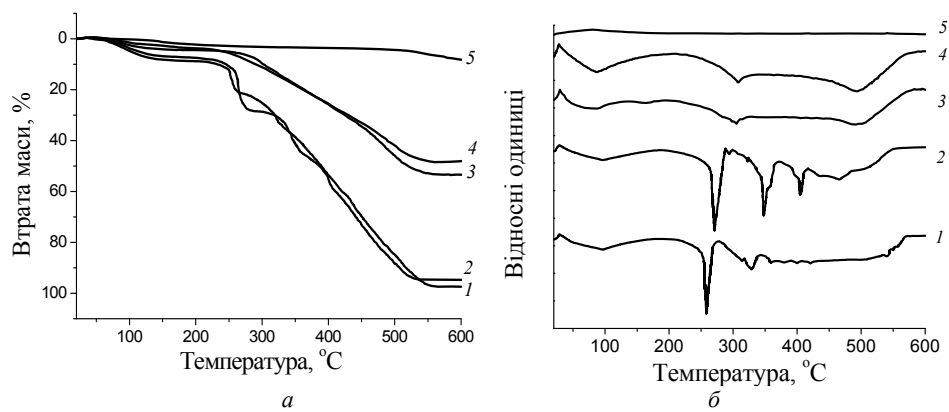


Рис. 4. ТГ (а) і ДТГ (б) криві зразків ПАН (1, 2) і ПАН/Кн (3, 4), одержаних механохімічним – 1,3 і хімічним – 2, 4 синтезами, Кн – 5.

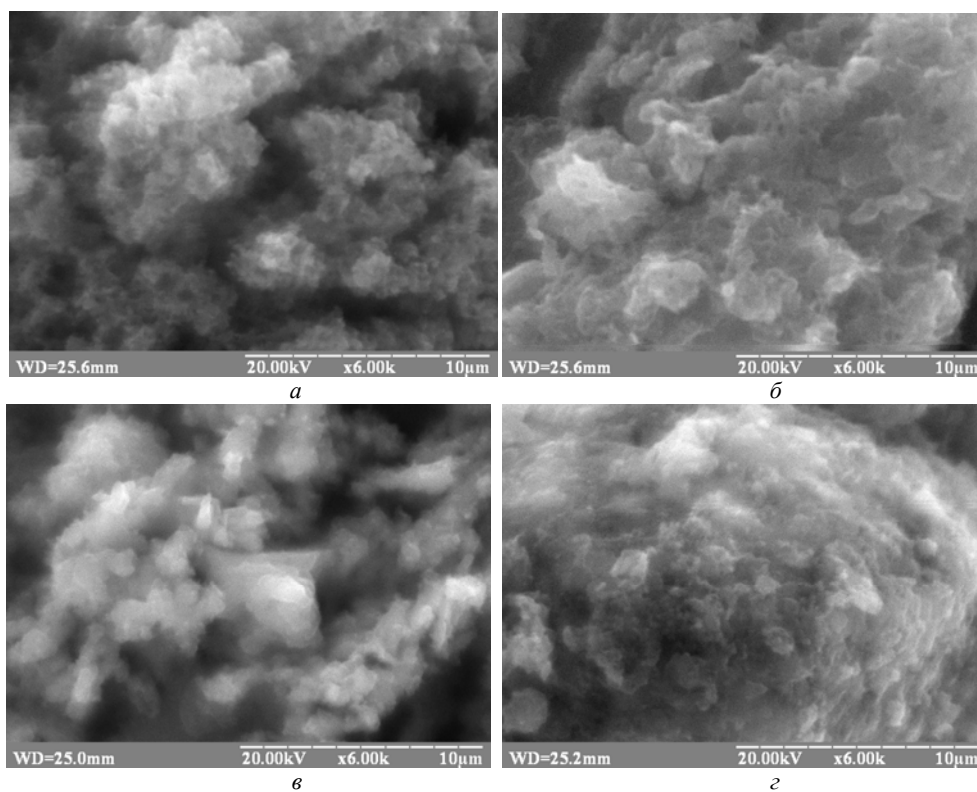


Рис. 5. СЕМ зображення зразків: а – ПАН(т), б – Кн/ПАН(т), ПАН(х), в – Кн/ПАН(х). Збільшення 6 000 разів.

СЕМ аналіз зразків ПАН

Дослідження СЕМ-зображень зразків ПАН(т) і Кн/ПАН(т) (див. рис. 5) засвідчило, що зразки мають, головню, аморфну структуру. Макромолекули ПАН є агрегованими в мікроагрегати розміром ~ 20 мкм. Однак між цими агрегатами існують ниткоподібні (мікрофібрильні) просторові утворення, особливо в зразку Кн/ПАН(м) (див. рис. 5, б). Наявність у реакційній суміші Кн приводить до утворення більш пористих структур, які включають агреговані в мікрофібрили макромолекули ПАН із частинками каоліну.

На рис. 6 зображено ЕД-спектри зразків ПАН(т) і Кн/ПАН(т). ЕД-спектри зразків ПАН(х) і Кн/ПАН(х) не показані тому, що є подібними до ЕД-спектрів зразків ПАН(т) і Кн/ПАН(т). Інтенсивний пік при 0,3 кеВ, який відповідає атомам карбону (С), та слабкий пік нітрогену (N) при 0,35 кеВ підтверджують наявність ПАН (див. рис. 6, а). Піки середньої інтенсивності при 0,55 і 2,3 кеВ відповідають оксигену (O) і сульфурі (S), відповідно, які входять до складу сульфогрупи допувальної кислоти H_2SO_4 (див. рис. 6, а).

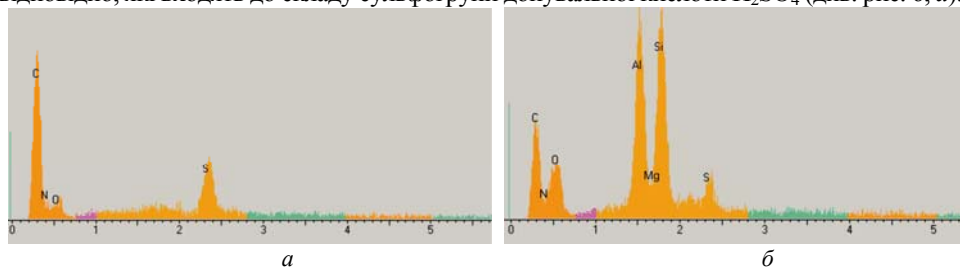


Рис. 6. ЕД спектри зразків: а – ПАН(м) і б – Кн/ПАН(м).

На ЕД-спектрі Кн/ПАН(м) (див. рис. 6, б), крім смуг, властивих ПАН, наявні інтенсивні піки при 1,53, 1,71, 1,82 кеВ, які є складовими каоліну. Інтенсивність піка оксигену (0,55 кеВ) є значно вищою, ніж у спектрі зразка ПАН(м), що зумовлено додатковим впливом атомів оксигену, які входять у склад каоліну.

Електропровідність зразків

Поліанілін у формі емеральдинової солі будь-яких кислот має електронну провідність [13]. Каолін не є електропровідною речовиною. Найвищу питому електропровідність мають зразки “чистих” ПАН, а електропровідність композитів дещо вища стосовно ПАН, що є дуже цікавим ефектом (табл. 2).

Таблиця 2

Електропровідність досліджених зразків	
Зразок	$\sigma \times 10^2, \text{См} \cdot \text{см}^{-1}$
ПАН(т)	0,96
Кн/ПАН(т)	1,38
ПАН(х)	0,6
Кн/ПАН(х)	0,81
Кн	0,0006

Електропровідним компонентом у зразках композитів є поліанілін, допований сульфатною кислотою під час твердофазового та і хімічного синтезів. Електропровідність синтезованих нами композитів Кн/ПАН близька до електропровідності композитів, описаних у літературі [10].

Отже, механохімічним (твердофазовим) і хімічним синтезами отримано поліанілін і композити на основі поліаніліну та каоліну (Кн/ПАН). Утворення композитів підтверджено рентгенофазовим, ІЧ-ФП-спектральним, термогравіметричним аналізами й аналізом мікрофотографій, отриманих за допомогою сканувального електронного мікроскопа. Структура поліаніліну в отриманих зразках ПАН і композитів є переважно аморфною з малим вмістом кристалічної фази поліаніліну. Макромолекули ПАН під час окиснення аніліну в розчині утворюються, в основному, завдяки *para*-приєднанню мономерних ланок. Макромолекули ж ПАН під час механохімічного синтезу утворюють розгалуження в макромолекулярних ланцюгах. Причиною цього є механічний вплив. З'ясовано, що між макромолекулами поліаніліну та частинками каоліну в композитах Кн/ПАН є слабка міжфазова взаємодія за допомогою водневих зв'язків у випадку механохімічно та хімічно синтезованих композитів. Механохімічно синтезований зразок ПАН має високопористу нанофібрильну структуру утворену нано- і мікророзмірними агрегатами макромолекул. Зразок композита, синтезованого механохімічним методом, має переважно просторову фібрильну структуру з включеннями колоїдних частинок каоліну. Синтезовані зразки поліаніліну і композитів Кн/ПАН мають практично однакову електропровідність.

1. *MacDiarmid A. G.* "Synthetic Metals": A Novel Role for Organic Polymers (Nobel Lecture) // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2001. Vol. 125. P. 11–22.
2. *Ćirić-Marjanović G.* Recent advances in polyaniline research: Polymerization mechanisms, structural aspects, properties and applications // *Synth. Met.* 2013. Vol. 177. P. 1–47.
3. *Malinauskas A.* Chemical deposition of conducting polymers // *Polymer.* 2001. Vol. 42. Is. 9. P. 3957–3972.
4. *Яцишин М., Ковальчук Є.* Поліанілін: хімічний синтез, механізм синтезу, структура і властивості, легування // *Праці НТШ.* 2008. Т. 21. С. 87–102.
5. *Ковальчук Є., Яцишин М., Думанчук Н.* Хімічний синтез наноструктурованого поліаніліну та його застосування // *Праці НТШ.* Т. 21. 2008. С. 108–122.
6. *Bhadra S., Khastgir D., Singha N. K., Lee J. H.* Progress in preparation, processing and applications of polyaniline // *Prog. Polym. Sci.* 2009. Vol. 34. Is. 8. P. 783–810.
7. *Feng B., Su Y., Song J., Kong K.* Electropolymerization of polyaniline/montmorillonite nanocomposite // *J. Mater. Sci. Let.* 2001. Vol. 20. P. 293–294.
8. *Liu P.* Preparation and characterization of conducting polyaniline/silica nanosheet composites // *Curr. Op. Sol. Stat. Mater. Sci.* 2008. Vol. 12. P. 9–13.
9. *Sudha J., Reena V.* Structure – directing effect of renewable resource based amphiphilic dopants on the formation of conducting polyaniline-clay nanocomposite // *Macromol. Symp.* 2007. Vol. 254. P. 274–283.
10. *Duran N., Karakışla M., Aksu L., Saçak M.* Conducting polyaniline/kaolinite composite: Synthesis, characterization and temperature sensing properties // *Mater. Chem. Phys.* 2009. Vol. 118. P. 93–98.
11. *Gök A., Göde F., Türkaslan B. E.* Synthesis and characterization of polyaniline/pumice (PAN/Pmc) composite // *Mater. Sci. Engineer. B.* 2006. Vol. 133. P. 20–25.

12. Яцишин М., Гринда Ю., Кунько А. та ін. Струмопровідний магнітний композиційний матеріал на основі поліаніліну // Патент України, опубл. 23.12.2010. Бюл. №18, 2011.
13. Яцишин М., Ковальчук Є., Турба З. та ін. Магнітний, струмопровідний, композитний матеріал на основі поліаніліну та глауконіт-кремнезему // Патент України, опубл. 11.07.2012. Бюл. № 6, 2013.
14. Stejskal Ja., Riede A., Hlavata D. et al. The effect polymerization temperature on molecular weight, crystallinity and electrical conductivity of polyaniline // *Synth. Met.* 1998. Vol. 96. P. 55–61.
15. Huang J., Moore J., Acquaye H., Kaner R. Mechanochemical Route to the Conducting Polymer Polyaniline // *Macromol.* 2005. Vol. 38. P. 317–321.
16. Tursun A., Zhang X.-G., Ruxangul J. Comparative studies of solid-state synthesized polyaniline doped with inorganic acids // *Mater. Chem. Phys.* 2005. Vol. 90. P. 367–372.
17. Посудієвський О., Курись Я., Походенко В. Електропровідні спряжені полімери і механохімічний спосіб їх одержання // Патент України, опубл. 10. 07. 2007, Бюл. № 10, 2007.
18. Zhou C.-F., Du X.-S., Liu Z., Mai Y.-W. Solid phase mechanochemical synthesis of polyaniline branched nanofibers // *Synth. Met.* 2009. Vol. 159. P. 1302–1307.
19. Du X.-S., Zhou C.-F., Wang G.-T., Mai Y.-W. Novel Solid-State and Template-Free Synthesis of Branched Polyaniline Nanofibers // *Chem. Mater.* 2008. Vol. 20. P. 3806–3808.
20. Posudievsky O., Goncharuk O., Barille R. et al. Structure–property relationship in mechanochemically prepared polyaniline // *Synth. Met.* 2010. Vol. 160. P. 462–467.
21. Yoshimoto S., Ohashi F., Kameyama T. Simple Preparation of Sulfate Anion-Doped Polyaniline-Clay Nanocomposites by an Environmentally Friendly Mechanochemical Synthesis Route // *Macromol. Rapid Commun.* 2004. Vol. 25. P. 1687–1691.
22. Yoshimoto S., Ohashi F., Ohnishi Y., Nonami T. Synthesis of polyaniline – montmorillonite nanocomposites by the mechanochemical intercalation method // *Synth. Met.* 2004. Vol. 145. P. 265–270.
23. Yoshimoto S., Ohashi F., Ohnishi Y., Nonami T. Solvent free synthesis of polyaniline–clay nanocomposites from mechanochemically intercalated anilinium fluoride // *Chem. Commun.* 2004. P. 1924–1925.
24. Bekri-Abbes I., Srasra E. Characterization and AC conductivity of polyaniline–montmorillonite nanocomposites synthesized by mechanical/chemical reaction // *React. Funct. Polym.* 2010. Vol. 70. P. 11–18.
25. Kalaivasan N., Shafi S. S. Synthesis of Various Polyaniline/Clay Nanocomposites Derived from Aniline and Substituted Aniline Derivatives by Mechanochemical Intercalation Method // *E. J. Chem.* 2010. Vol. 7(4). P. 1477–1483.
26. Яцишин М., Завіховська Н., Макогон В. та ін. Механохімічний синтез композитів поліанілін/глауконіт вмісний мінерал // *Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім.* 2015. Вип. 56. Ч. 2. С. 388–398.
27. Zhou C.-F., Du X.-S., Liu Z., Mai Y.-W. Solid phase mechanochemical synthesis of polyaniline branched nanofibers // *Synth. Met.* 2009. Vol. 159. P. 1302–1307.
28. Tursun A., Zhang X.-G., Ruxangul J. Doping Effect of Organic Sulphonic Acids on the Solid-State Synthesized Polyaniline // *J. Appl. Polymer Sci.* 2007. Vol. 105. P. 576–584.
29. Bhandari S., Khastgir D. Template-free solid state synthesis of ultra-long hairy polyaniline nanowire supercapacitor // *Mater. Lett.* 2014. Vol. 135 P. 202–205.

30. *Morgan H., Foot P. J. S.* The effects of composition and processing variables on the properties of thermoplastic polyaniline blends and composites // *J. Mater. Sci.* 2001. Vol. 36. P. 5369–5377.
31. *Bhadra S., Singha N. K., Khastgir D.* Electrochemical Synthesis of Polyaniline and its Comparison with Chemically Synthesized Polyaniline // *J. Appl. Pol. Sci.* 2007. Vol. 104. P. 1900–1904.
32. *Яцишин М.* Структура поліаніліну в електрохімічно сформованих плівках на поверхні алюмінієвмісних електродів // *Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім.* 2014. Вип. 55. Ч. 2. С. 387–406.
33. *Chen J., Xu Y., Zheng Y., Dai L.* et al. The design, synthesis and characterization of polyaniline nanophase materials // *C. R. Chimie.* 2008. Vol. 11. P. 84–89.
34. *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.

PROPERTIES OF THE MECHANOCHEMICALLY AND CHEMICALLY SYNTHESIZED KAOLINE/POLYANILINE COMPOSITES

M. Yatsyshyn¹, U. Tciko¹, Y. Kulyk¹, N. Pandyak²

¹*Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla & Mefodiya Str., 6, Lviv 79005, Ukraine
e-mail: m_yatsyshyn@franko.lviv.ua*

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

Polyaniline (PAn) and polyaniline-mineral composites on the base of natural kaoline (Kn) containing minerals have been synthesized mechanochemically (by solid phase synthesis) and chemically (in aqueous medium) methods, respectively. Formation of PAn and composites was confirmed by X-ray diffraction, thermogravimetric (TG) and differential thermogravimetric (DTG), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) and scanning electron microscopy (SEM) methods.

It is shown that all PAn and composites Kn/PAn have amorphous-crystalline structure with domination of amorphous polyaniline phase. It is determined that there is weak interfacial interaction between polyaniline macromolecules and kaoline particles in the result of hydrogen bonds formation in all produced samples.

PAn chains, which were produced during oxidation of aniline in solution, are formed mainly by para-substituted rings of aniline monomer units. In the same time the produced mechanochemically polyaniline macromolecules are branched in the result of mechanical impact. In the case of mechanochemically synthesized samples, the PAn have a highly porous nanofibrillar structure which forms nano- and microaggregates of macromolecules, while the kaoline-polyaniline composite has mainly fibrillar spatial structure with inclusions of the colloid particles of kaoline. Synthesized samples of polyaniline and Kn/PAn composites have identical electrical conductivity practically.

Key words: aniline, polyaniline, hybrid composites, structure, thermal stability, conductivity.

Стаття надійшла до редколегії 02.11.2015

Прийнята до друку 12.01.2016