

ВПЛИВ УЛЬТРАЗВУКУ НА ВЛАСТИВОСТІ НАНОКОМПОЗИТА ПОЛІАНІЛІН/ТИТАН (IV) ОКСИД

М. Яцишин, А. Кунько, Н. Думанчук

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

Досліджено вплив ультразвукового диспергування на стадії приготування реакційної суміші анілін/нано- TiO_2 -S на фізико-хімічні властивості нанокompозита поліанілін/нано- TiO_2 -S отриманого хімічним окисненням аніліну натрій пероксодисульфатом у водному розчині хлоридної кислоти. З'ясовано, що збільшення часу ультразвукової обробки реакційної суміші до введення окисника аніліну приводить до поліпшення фізико-хімічних властивостей композитів (кристалічності, термічної стійкості, електропровідності та міжфазової взаємодії поліанілін/нано- TiO_2 -S), досліджених за допомогою рентгенофазового, термогравіметричного, ІЧ-ФІ-спектрального та СЕМ-аналізів.

Ключові слова: поліанілін, нанокompозити поліанілін/титан (IV) оксид, кристалічність, термічна стабільність, електропровідність, поверхнева морфологія, міжфазова взаємодія.

Композити електропровідний полімер (ЕПП)/неорганічний оксид є дуже привабливими та перспективними матеріалами для різного використання, зокрема, в хімії, фотохімії, фізиці, електроніці, фотоніці тощо завдяки наявності синергічного ефекту, що виявляється в разі поєднання властивостей неорганічного оксиду та ЕПП [1, 2]. Серед багатьох неорганічних оксидів, які використовують для хімічного синтезу таких нанокompозитів, важливе місце відведено TiO_2 (рутил і анатаз) [3–7].

Титан (IV) оксид – нетоксичний, хімічно інертний і недорогий матеріал, який активно досліджують і застосовують у різних галузях електроніки і фотоніки [1], фотокаталізу [8] тощо. Анатаз, завдяки унікальним властивостям його нанорозмірних частинок, має високий потенціал застосування для вирішення проблем екології, наприклад, для очищення води і повітря [9].

Поліанілін – органічний метал, високостабільний, нетоксичний, недорогий, багатофункціональний полімер, теж має широкі перспективи для застосування [10–12].

Поєднання властивостей TiO_2 та поліаніліну в композитних матеріалах дає змогу успішно виконувати низку завдань, що стоять перед хімією, фізикою та електронікою. Такі композити отримують головно хімічним окисненням аніліну *in situ* різними окисниками в кислотному середовищі за наявності заздалегідь отриманого TiO_2 [7, 12–17]. Вони можуть бути як мікро-, так і нанорозмірними з різнотиповою структурою, наприклад, ядро-оболонка [18], мікрострижні [19], мікросфери [14, 15, 20], нанонитки [21], наносітки [17] тощо. Форма та розмір частинок нанокompозитів на основі поліаніліну та TiO_2 залежить від умов синтезу нанорозмірного TiO_2 і композита ПАН/нано- TiO_2 . Досить важливою проблемою є агрегування частинок неорганічної фази. Для її усунення використовують різні підходи, включаючи й ультразвукове диспергування на різних стадіях синтезу.

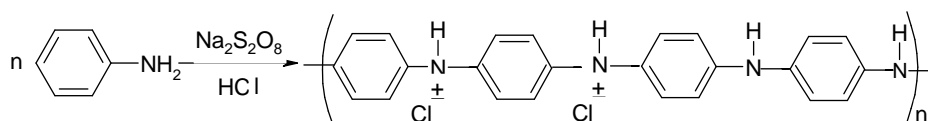
Для дослідження впливу ультразвукового диспергування на властивості композита ПАН/нано- TiO_2 -S на стадії синтезу ми вивчили деякі властивості, а саме: кристалічність, термічну стійкість, електропровідність і міжфазову взаємодію таких композитів.

У роботі використовували анілін фірми “Aldrich”, попередньо перегнаний у вакуумі, натрій пероксодисульфат ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$) фірми “Aldrich”. Розчини HCl готували із фіксаналів виробництва Черкаського державного заводу хімічних реактивів. Усі розчини готували на дистильованій воді. Нано- TiO_2 -S (анатаз) та композити ПАН/нано- TiO_2 синтезували за методиками наведеними в [17].

Для дослідження властивостей зразків ПАН, нано- TiO_2 та композитів ПАН/нано- TiO_2 -S ми застосували сучасні методи фізико-хімічного аналізу. Дифрактограми зразків реєстрували на дифрактометрі ДРОН-3 із CuK_α -випромінюванням ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$). Термічну стійкість зразків досліджували за допомогою дериватографа марки Derivatograph Q-1500 D. Маса зразків становила 200 мг (атмосфера повітря). Температурний діапазон – 20–900 °С. Швидкість нагрівання – 10 °/хв. Еталонна речовина – Al_2O_3 . Тиглі корундові. Електропровідність вимірювали у чарунках типу “сандвіч” та комплексі апаратури для вимірювання опору. Порошкоподібні зразки полімеру чи композита пресували у таблетки товщиною ~2 мм і діаметром 10 мм у металевій пресформі за зусилля 150 атм/см² упродовж 5 хв за температури 20 °С. ІЧ-ФП спектри досліджуваних зразків записували за допомогою спектрофотометра марки NICOLET IS 10 у режимі відбивання, який пізніше трансформували в режим пропускання. Для отримання зображень зразків нанокompозиту використали сканувальний електронний мікроскоп марки JEOL JSM-6400 з паралельним пучком електронів з енергією 3 кВ та інтегровану програму. Відстань від джерела електронів до поверхні зразка становила 3–4 мм.

Синтезований нано- TiO_2 -S має агрегативну структуру розміром ~60–120 нм, що складається з декількох частинок пігменту сферичної форми розміром ~20 нм [17]. Для дезагрегації таких частинок використовували ультразвукову (УЗ) обробку 80 мл реакційної суміші аніліну та нано- TiO_2 в розчині 0,5 М HCl протягом 10, 30 та 60 хв перед внесенням до розчину окисника.

Загалом реакція хімічного окиснення аніліну $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ відбувається за такою схемою (спрощена схема) [22]:

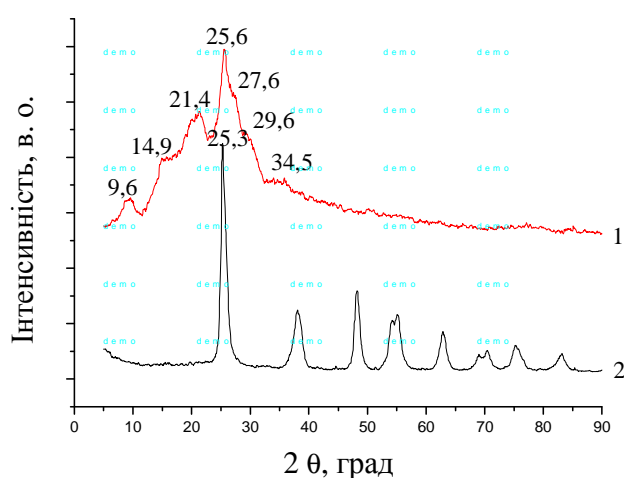


Отриманий продукт порошок зеленого кольору – емеральдинова сіль – ПАН- HCl .

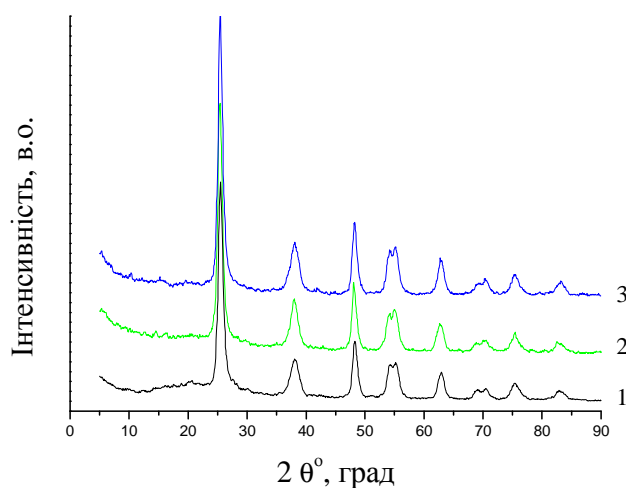
На прикладі вихідної реакційної системи Ан:нано- TiO_2 -S за співвідношень компонентів 1:1,25 (мас.) ми дослідили вплив ультразвуку (УЗ) на структуру та деякі властивості одержаного композита.

На рис. 1 зображені дифрактограми зразків ПАН, TiO_2 та ПАН/нано- TiO_2 . Дифракційні піки при $2\theta = 9,6, 14,9, 21,4, 25,6, 27,6, 29,6$ і $34,5^\circ$ – характерні для порівняно висококристалічної структури поліаніліну, легovanого HCl (ПАН- HCl) у процесі синтезу (див. 1, а, крива 1) [23, 24], і відповідають віддзеркаленням кристалічних площин псевдо орторомбічної структури ПАН (001), (011), (100), (110), (111) і (020) [25].

Ширина піків відповідає ступеню орієнтації ланцюгів поліаніліну в цих специфічних кристалічних площинах, а інтенсивність (висота піка) – кількості кристалітів у цих площинах [26]. Гострий дифракційний пік при $2\theta = 25,6^\circ$ на дифрактограмі зразка ПАН свідчить про вищу періодичність перпендикулярних ділянок ланцюгів полімеру завдяки іонам легувальної речовини, а пік при $2\theta = 21,4^\circ$ – вищу періодичність паралельних ділянок ланцюгів полімеру [27]. На дифрактограмі зразка нано-TiO₂-S простежується ряд гострих піків, що засвідчують його високу кристалічність (див. рис. 1, а, крива 2). Найінтенсивнішим є пік при $2\theta = 25,3^\circ$, що практично збігається з піком при $2\theta = 25,6^\circ$, характерним для ПАН.



а



б

Рис. 1. Дифрактограми зразків: а – ПАН (1) і нано-TiO₂-S (2); б – ПАН/нано-TiO₂-S(10) (1); ПАН/нано-TiO₂-S(30) (2); ПАН/нано-TiO₂-S(60) (3). У дужках зазначено час УЗ диспергування

Дифрактограми зразків ПАН/нано- TiO_2 -S (див. рис. 1, б, криві 1–3) можуть свідчити про порівняно високу кристалічність ПАН на поверхні пігменту [6, 17]. Однак у літературі трапляються суперечливі дані про ступінь кристалічності ПАН на металоксидних поверхнях, визначуваної за характером та інтенсивністю піків оксидів металів зокрема і TiO_2 [6, 21, 28–31]. Автори [28] довели, що зменшення інтенсивності дифракційних піків $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ є ознакою зниження ступеня кристалічності ПАН, осадженого на поверхні оксиду. Поступове зменшення інтенсивності та зникнення дифракційних піків, характерних для зразка ПАН, є ознакою зменшення ступеня кристалічності ПАН в композиті ПАН/нано- SiO_2 , як вважають автори [32]. У [6] доведено, що наявність кристалічного нано- TiO_2 не сприяє підвищенню кристалічності полімерної фази на поверхні дисперсних частинок, а в [21] зазначено, що “...більшість ПАН була нанесена на поверхню частинок нано- TiO_2 і наявність частинок нано- TiO_2 вплинула на кристалічність ПАН. Тому широкі слабкі дифракційні піки ПАН зникають”. У цьому разі зростає інтенсивність характеристичних піків TiO_2 . Характер дифрактограм, наведених у [21], практично збігається з тими, які отримали ми (див. рис. 1, б, крива 1). Однак у [32] зазначено, що поліанілін, осаджений на поверхню нано- TiO_2 , є більш орієнтованим (упорядкованим), ніж просто хімічно синтезований ПАН без наявності частинок оксиду.

Збільшення часу УЗ обробки реакційної системи призводить до зникнення аморфного гало на дифрактограмах (див. рис. 1, б, криві 1–3), що є свідченням утворення композитного матеріалу. Із результатів аналізу дифрактограм (див. рис. 1) можна зробити однозначний висновок про те, що в процесі синтезу зразків композитів ПАН/нано- TiO_2 -S більша частина ПАН була осаджена на поверхню частинок нано- TiO_2 -S. У межах $\sim 2\theta = 6^\circ$ виникає “підйом”, який може бути ознакою часткової інтеркаляції одинарних наночастинок TiO_2 у полімерну матрицю [3]. Тривалість УЗ обробки вихідної реакційної суміші призводить також до зростання інтенсивності піка при $2\theta = 25,3^\circ$ (характеристичного для TiO_2), що може бути зумовлене додатковим впливом на його інтенсивність піка, характерного для ПАН при $2\theta = 25,6^\circ$ (рис. 1, б, криві 1–3). У процесі синтезу ПАН у середовищі 0,5 М HCl утворюється сукупність емеральдинової основи та емеральдинової солі з переважним вмістом солі, для якої характерна значно вища інтенсивність піка при $2\theta = 25,6^\circ$ стосовно піка при $2\theta = 21,4^\circ$ і яка має вищий ступінь кристалічності стосовно емеральдинової основи ПАН [24, 33]. З огляду на взаємопов’язаність двох характеристичних піків ПАН при $2\theta = 21,4^\circ$ і $2\theta = 25,6^\circ$, тобто на те, що зростання інтенсивності одного з них призводить до зменшення інтенсивності іншого [7, 34–36], можна зробити припущення, що зростання інтенсивності характеристичного піка нано- TiO_2 при $2\theta = 25,3^\circ$ зумовлене зростанням ступеня кристалічності поліаніліну, осадженого на частинки оксиду.

Для визначення впливу УЗ обробки на властивості отриманих композитів досліджено їхню термічну стійкість. На рис. 2 зображені термогравіметричні (ТГ) криві досліджених зразків. Частинок нано- TiO_2 є дуже стабільними на повітрі й майже не розкладаються в діапазоні 20 – 800 °C ($\Delta m_{800} \approx 5\%$) (див. рис. 2, крива 1).

Як бачимо з рис. 2, крива 5, основна втрата маси зразком ПАН почалася при ~ 250 °C, тривала вище 800 °C ($\Delta m_{800} \approx 77\%$) і відповідає термічному розкладу легованого поліаніліну. Температура початку термодеструкції композита ПАН/нано- TiO_2 -S(10) становить ~ 326 °C ($\Delta m_{800} \approx 32\%$) і є вищою, ніж для зразка ПАН, що, очевидно, зумовлене утворенням водневих зв’язків між макромолекулами і поверхневими =O та –OH групами TiO_2 . Зниження температури термодеструкції зразків

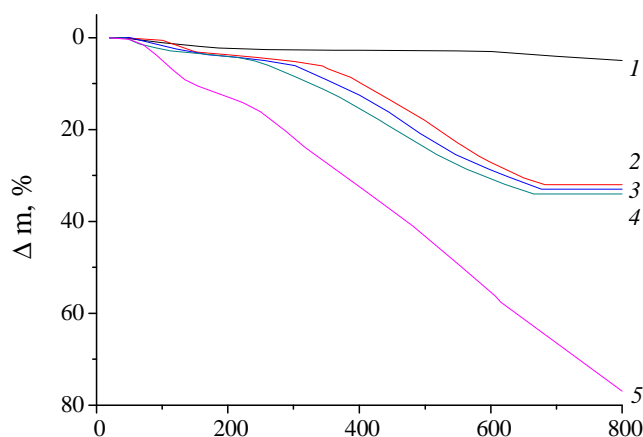


Рис. 2. Термогравіметричні криві зразків: 1 – нано- TiO_2 -S та ПАН/нано- TiO_2 -S (1:1,25), синтезованих за різних часів попередньої УЗ обробки, хв: 2 – ПАН/нано- TiO_2 -S(10); 3 – ПАН/нано- TiO_2 -S(30); 4 – ПАН/нано- TiO_2 -S(60); 5 – ПАН

ПАН/нано- TiO_2 (30) (~ 302 °C) і ПАН/нано- TiO_2 -S (60) (~ 292 °C) стосовно ПАН/нано- TiO_2 -S(10) (див. рис. 2, криві 3, 4) зумовлене вищим ступенем дисперсності частинок TiO_2 , який досягнуто тривалішим часом УЗ диспергування вихідної реакційної суміші, що забезпечує вищу площу контакту ПАН-нано- TiO_2 в цих композитах і призводить до прискорення термодеструкції полімеру [21]. Втрата маси зразками композитів становить 33 ± 1 % і завершується за температури понад 650, 640, 632 °C. Швидкість розкладу ПАН (нахил кривих у межах температур ~ 300 – 600 °C) є практично сталою в усіх досліджених зразках (див. рис. 2, криві 2–5).

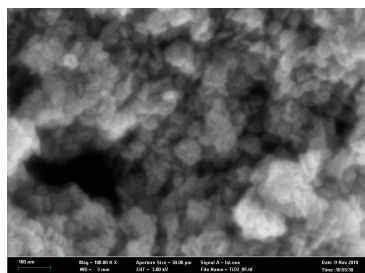
Каталітична активність TiO_2 виявляється в зниженні температури початку розкладу ПАН та повного його розкладу в композитах [21]. Швидкість розкладу ПАН, як бачимо з рис. 2, у цьому разі майже не змінюється. Температури початку термодеструкції та її завершення зі збільшенням часу УЗ обробки зміщуються в бік нижчих температур (див. табл. 1). Це можна пояснити тим, що площа поверхні фази наночастинок TiO_2 зростає після обробки ультразвуком і в цьому разі збільшується ступінь зв'язування макромолекул ПАН із поверхнею TiO_2 , що є визначальним чинником міжфазової взаємодії між компонентами композита, і чим він вищий, тим більша кількість ланок макромолекул ПАН зв'язана із частинками неорганічного оксиду. Цей ефект мав би сприяти деякому підвищенню температури деструкції зв'язку, з одного боку, однак збільшення площі контакту може також сприяти перебігу каталітичної деструкції поліаніліну в композиті, що й простежується у випадку композита ПАН/нано- TiO_2 -S.

У ході УЗ диспергування відбувається дезагрегація агломератів частинок TiO_2 зі зменшенням їхніх розмірів. Молекули аніліну адсорбуються на частинках оксиду, сприяючи його дезагрегуванню. Під час синтезу відбувається обволікання частинок нано- TiO_2 -S поліаніліном та об'єднання їх в агломерати композита ПАН/нано- TiO_2 -S (рис. 3).

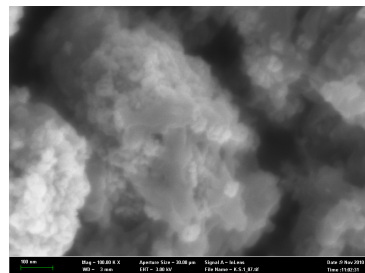
Таблиця 1

Параметри термодеструкції досліджених зразків у межах 20–900 °С

Зразки	Температура термодеструкції, °С	
	початку	завершення
Нано-TiO ₂ -S	-	-
ПАН/нано-TiO ₂ -S(10)	326,0	660,4
ПАН/нано-TiO ₂ -S(30)	305,0	640,5
ПАН/нано-TiO ₂ -S(60)	298,4	632,2
ПАН	230,0	>800



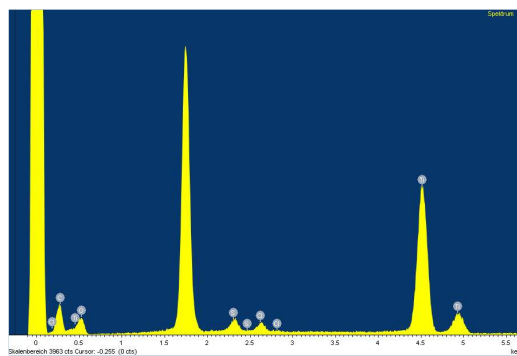
а



б

Рис. 3. СЕМ-зображення зразків нано-TiO₂-S (а) та ПАН/нано-TiO₂-S (10) (б). ×100 000

Про наявність TiO₂ в композиті свідчить спектр енергії дисперсійної взаємодії (СЕДВ) і, як бачимо з рис. 4, піки при 4,53 та 4,92 KeV зумовлені наявністю атомів Ті в композиті. До складу зразка композита ПАН/нано-TiO₂-S(10) входять також атоми С (0,26 KeV), О (0,52 KeV), S (2,36 KeV) і Cl (2,62 KeV). Атоми S підтверджують легований стан нано-TiO₂, а атоми Cl – легований стан ПАН – гідрохлорид емеральдину. Інтенсивні піки при 0,0 та 1,75 KeV належать кремнієвій підкладці.

Рис. 4. Спектр ЕДВ композита ПАН/нано-TiO₂-S(10)

Для підтвердження впливу УЗ обробки на посилення міжфазової взаємодії між макромолекулами ПАН та наночастинками $\text{TiO}_2\text{-S}$ досліджено ІЧ-ФП спектри отриманих зразків, які зображено на рис. 5, а значення хвильових чисел в табл. 2.

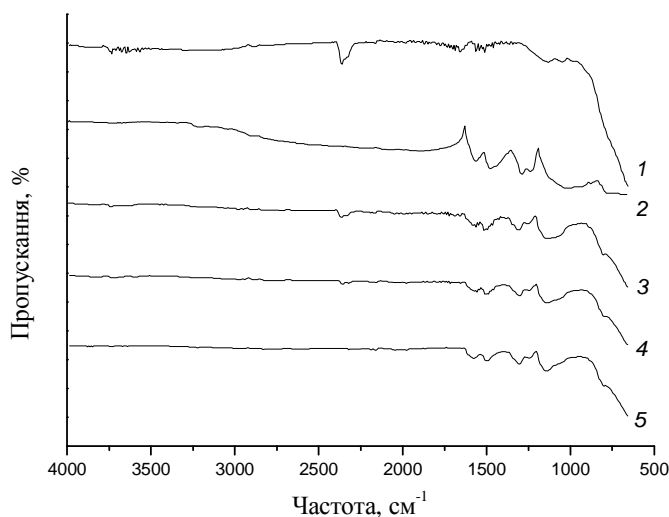


Рис. 5. ІЧ-ФП спектри зразків: 1 – $\text{TiO}_2\text{-S}$; 2 – ПАН; 3 – ПАН/ $\text{TiO}_2\text{-S}$ (10); 4 – ПАН/ $\text{TiO}_2\text{-S}$ (30); 5 – ПАН/ $\text{TiO}_2\text{-S}$ (60)

Таблиця 2

Значення хвильових чисел характеристичних смуг досліджених зразків

Зразок	Характеристична смуга, хвильове число, cm^{-1}				
	C=N	C=C	C-N	C-N	C-H
Нано- $\text{TiO}_2\text{-S}$	-	-	-	-	-
ПАН	1 558	1 468	1 288	1 230	1 114
ПАН/ $\text{TiO}_2\text{-S}$ (10)	1 562	1 509	1 317	1 240	1 140
ПАН/ $\text{TiO}_2\text{-S}$ (30)	1 572	1 488	1 296	1 242	1 143
ПАН/ $\text{TiO}_2\text{-S}$ (60)	1 579	1 495	1 304	1 243	1 143

Як бачимо з рис. 5, 2 і табл. 2 характеристичні смуги при 1 558, 1 468, 1 288, 1 230 і 1 140 cm^{-1} зачислені до C=N і C=C валентних коливань хіноїдних й бензоїдних циклів макромолекул ПАН, валентних коливань C-N груп бензоїдного циклу та позаплощинних деформаційних коливань C-H груп, які сформувалися впродовж протонування, відповідно [37]. Перелічені піки на ІЧ-ФП спектрах зразків ПАН/ $\text{TiO}_2\text{-S}$ (10); ПАН/ $\text{TiO}_2\text{-S}$ (30) і ПАН/ $\text{TiO}_2\text{-S}$ (60) (див. рис. 5, криві 3-5) зміщені в довгохвильову ділянку (див. табл. 2), що свідчить про наявну міжфазову взаємодію, яка посилюється зі збільшенням часу УЗ обробки. Характер цієї взаємодії – утворення водневих зв'язків між поверхневими атомами =O та -OH групами оксиду титану з атомами водню й азоту аміно- та іміно- груп полімерного ланцюга – підтверджений посиленням (збільшенням) інтенсивності смуги в межах 3 500-3 800 cm^{-1} із піком при 3 700 cm^{-1} [3].

Про збільшення площі контакту і, відповідно, міжфазової взаємодії свідчить також деяке зростання питомої електропровідності. На рис. 6 зображена залежність питомої електропровідності від часу УЗ диспергування TiO_2 у вихідній реакційній суміші.

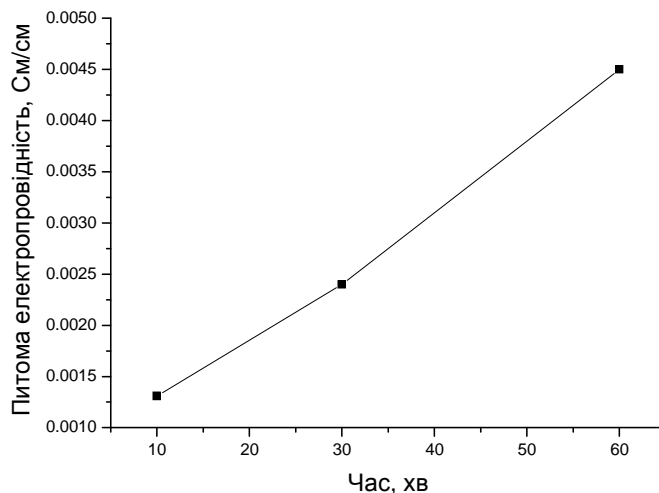


Рис. 6. Залежність питомої електропровідності від часу УЗ обробки реакційної суміші

Характер залежності опосередковано засвідчує збільшення ступеня дисперсності частинок оксиду в разі УЗ диспергування завдяки дезагрегації вихідних частинок TiO_2 .

Полімеризацією *in situ* в середовищі 0,5 М водного розчину HCl , як легувальної речовини, синтезовано ПАН/нано- TiO_2 -S композити. Аналізи дифрактограм, термограм, спектрів ЕДВ, ІЧ-ФП спектрів та електропровідності зразків композитів свідчать, що поліанілін в основному осаджений на наночастинках TiO_2 . Результати термогравіметричного аналізу засвідчують, що зразки ПАН/нано- TiO_2 -S композитів приготовлених за менших часів УЗ обробки, є термічно стійкішими, ніж ПАН та композит ПАН/нано- TiO_2 -S, отриманий за 60 хв ультразвукового диспергування вихідної реакційної суміші. Зміщення піків характеристичних смуг ІЧ-ФП спектрів композитів стосовно смуг ПАН є ознакою наявності міжфазової взаємодії завдяки утворенню водневих зв'язків, а зростання питомої електропровідності – зростання ступеня дисперсності титан (IV) оксиду в процесі ультразвукової дії.

1. Korotcenkov G. Metal oxides for solid-state gas sensors: What determines our choice? // Mater. Sci. Engineer. 2007. Vol. B 139. P. 1–23.
2. Wan M. Conducting Polymers with Micro or Nanometer Structure // Spribger 2010.
3. Xu J.-C., Liu W.-M., Li H.-L. Titanium dioxide doped polyaniline // Mater. Sci. Engineer C. 2005. Vol. 25. P. 444–447.
4. Parvatikar N., Jain S., Khashim S. et al. Electrical and humidity sensing properties of polyaniline/ WO_3 composites // Sens. Actuators B. 2006. Vol. 114. P. 599–603.
5. Wang X., Tang S., Zhou C. et al. Uniform TiO_2 -PANI composite capsules and hollow spheres // Synt. Met. 2009. Vol. 159. P. 1865–1869.

6. *Shi L., Wang X., Lu L.* et al. Preparation of TiO₂/polyaniline nanocomposite from a lyotropic liquid crystalline solution // *Synth. Met.* 2009. Vol. 159. P. 2525–2529.
7. *Bian C., Yu A., Wu H.* Fibriform polyaniline/nano-TiO₂ composite as an electrode material for aqueous redox supercapacitors // *Electrochem. Commun.* 2009. Vol. 11. P. 266–269.
8. *Sánchez L., Peral J., Doménech X.* Photocatalyzed destruction of aniline in UV-illuminated aqueous TiO₂ suspension // *Electrochim. Acta.* 1997. Vol. 42. N 12. P. 1872–1882.
9. *Su S.-J., Kuramoto N.* Processable polyaniline–titanium dioxide nanocomposites: effect of titanium dioxide on the conductivity // *Synth. Met.* 2000. Vol. 114. P. 147–153.
10. *Malinauskas A.* Chemical deposition of conducting polymers // *Polymer.* 2001. Vol. 42. Is. 9. P. 3957–3972.
11. *Ковальчук Є., Яцишин М., Думанчук Н.* Хемічний синтез наноструктурованого поліаніліну та його застосування // *Праці НТШ.* 2008. Т. 21. С. 108–122.
12. *Nanostructured conducting polymers* // Ed. Eftekhari A. Wiley. 2010.
13. *Li Y., Hagen J., Haarer D.* Novel photoelectrochromic cells containing a polyaniline layer and a dye-sensitized nanocrystalline TiO₂ photovoltaic cell // *Synth. Met.* 1998. Vol. 94. P. 273–277.
14. *Zhang L., Wan M., Wei Y.* Polyaniline/TiO₂ microspheres prepared by a template-free method // *Synth. Met.* 2005. Vol. 151. P. 1–5.
15. *Tai H., Jiang Y., Xie G.* et al. Fabrication and gas sensitivity of polyaniline–titanium dioxide nanocomposite thin film // *Sens. Actuators.* 2007. Vol. 125. P. 644–650.
16. *Kim B.-S., Lee K.-T., Huh P.-H.* et al. *In situ* template polymerization of aniline on the surface of negatively charged TiO₂ nanoparticles // *Synth. Met.* 2009. Vol. 159. P. 1369–1372.
17. *Яцишин М.М., Ковальчук Є.П., Кунько А.С.* та ін. Нанокмпозиційний матеріал поліанілін/TiO₂ // *Наноструктурное материаловедение.* 2011. № 1. С. 81–86.
18. *Wang X., Tang S., Zhou C.* et al. Uniform TiO₂–PANI composite capsules and hollow spheres // *Synth. Met.* 2009. Vol. 159. P. 1865–1869.
19. *Karim M.R., Yeum J.H., Lee M.S., Lim K.T.* Preparation of conducting polyaniline/TiO₂ composite submicron-rods by the γ -radiolysis oxidative polymerization method // *React. Funct. Polym.* 2008. Vol. 68. P. 1371–1376.
20. *Mo T.-C., Wang H.-W., Chen S.-Y., Yeh Y.-C.* Synthesis and dielectric properties of polyaniline/titanium dioxide nanocomposites // *Ceram. International.* 2008. Vol. 34. P. 1767–1771.
21. *Bian C., Yu Y., Xue G.* Synthesis of Conducting Polyaniline/TiO₂ Composite Nanofibres by One-step In Situ Polymerization Method // *Appl. Polym. Sci.* 2007. Vol. 104. P. 21–26.
22. *Sapurina I., Stejskal J.* The mechanism of the oxidative polymerization of aniline and the formation supramolecular polyaniline structures // *Polym. Int.* 2008. Vol. 57. P. 1295–1325.
23. *Rahy A., Yang D.J.* Synthesis of highly conductive polyaniline nanofibers // *Mater. Lett.* 2008. Vol. 62. P. 4311–4314.
24. *Yang J., Ding Y., Zhang J.* Uniform rice-like nanostructured polyanilines with highly crystallinity prepared in dodecylbenzene sulfonic acid micelles // *Mater. Chem. Phys.* 2008. Vol. 112. P. 322–324.
25. *Pouget J.P., Józefowicz M.E., Epstein A.J.* et al. X-ray Structure of Polyaniline // *Macromolecules.* 1991. Vol. 24. P. 779–789.

26. *Cheng F., Tang W., Li C.* et al. Conducting Poly(aniline) Nanotubes and Nanofibers: Controlled Synthesis and Application in Lithium/Poly(aniline) Rechargeable Batteries // *Chem. Eur. J.* 2006. Vol. 12. P. 3082–3088.
27. *Li X.* Improving the electrochemical properties of polyaniline by co-doping with titanium ions and protonic acid // *Electrochim. Acta.* 2009. Vol. 54. P. 5634–5639.
28. *Qi Y.-N., Xu F., Sun L.-X.* et al. Thermal stability and glass transition behaviour of PANI/Al₂O₃ composites // *J. Therm. Anal. Cal.* 2008. Vol. 94. P. 553–557.
29. *Li X., Wang G., Li X.* Surface modification of nano-SiO₂ particles using polyaniline // *Surf. Coat. Technology.* 2005. Vol. 197. P. 56–60.
30. *Hu Z.-A., Xie Y.-L., Wang Y.-X.* et al. Polyaniline/SnO₂ nanocomposite for supercapacitor applications // *Mater. Chem. Phys.* 2009. Vol. 114. P. 990–995.
31. *Ameen S., Ansari S.G., Song M.* et al. Fabrication of polyaniline/TiO₂ heterojunction structure using plasma enhanced polymerization technique // *Superlattice. Microstructures.* 2009. Vol. 46. P. 745–751.
32. *Li X., Chen W., Bian C.* et al. Surface modification of TiO₂ nanoparticles by polyaniline // *Appl. Surf. Sci.* 2003. Vol. 217. P. 16–22.
33. *Duran N.G., Karakısla M., Aksu L., Sacak M.* Conducting polyaniline/kaolinite composite: Synthesis, characterization and temperature sensing properties // *Mater. Chem. Phys.* 2009. Vol. 118. P. 93–98.
34. *Stejskal J., Riede A., Hlavata D.* et al. The effect of polymerization temperature on molecular weight, crystallinity and electrical conductivity of polyaniline // *Synth. Met.* 1998. Vol. 96. P. 55–61.
35. *Hopkins A. R., Lipelesa R. A., Hwang S.-J.* Morphology characterization of polyaniline nano- and microstructures // *Synth. Met.* 2008. Vol. 158. P. 594–601.
36. *Yin J., Zhao X., Xia X.* et al. Electrorheological fluids based on nano-fibrous polyaniline // *Polymer.* 2008. Vol. 49. P. 4413–4419.
37. *Kang E.T., Neho K.G., Tan K. L.* Polyaniline: A polymer with many interesting intrinsic redox states // *Prog. Polym. Sci.* 1998. Vol. 23. P. 277–324.

INFLUENCE OF ULTRASOUND ON THE PROPERTIES OF THE POLYANILINE/TITANIUM (IV) OXIDE NANOCOMPOSITE

M. Yatshyshyn, A. Kunko, N. Dumanchuk

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

The polyaniline/TiO₂-S nanocomposite was produced in the result of the aniline oxidation by sodium peroxydisulfate in the aqueous solution of chlorohydric acid in the presence of TiO₂ dispersion. The crystallinity, thermal stability, conductivity and interphase interaction polyaniline/nano-TiO₂-S has been analyzed by the X-ray phase analysis, FTIR spectroscopy, thermogravimetric and scanning electronic microscopy methods. It was determined that increasing of the duration of the ultrasonic treatment of the reaction mixture before the injection of aniline oxidant leads to the improving of the physico-chemical properties of produced nanocomposites.

Key words: polyaniline, polyaniline/titanium (IV) oxide nanocomposites, thermal stability, conductivity, morphology of surface, interphase interaction.

**ВЛИЯНИЕ УЛЬТРАЗВУКА НА СВОЙСТВА
НАНОКОМПОЗИТА ПОЛИАНИЛИН/ТИТАН (IV) ОКСИД**

М. Яцишин, А. Кунько, Н. Думанчук

*Львовский национальный университет имени Ивана Франко,
ул. Кирилла и Мефодия, 6, 79005 Львов, Украина,
e-mail: m_yatsyshyn@franko.lviv.ua*

Исследовано влияние ультразвукового диспергирования на стадии приготовления реакционной смеси анилин/нано-TiO₂-S на физико-химические свойства нанокompозита полианилин/нано-TiO₂-S, полученного химическим окислением анилина натрий пероксодисульфатом в водном растворе соляной кислоты. Увеличение времени ультразвуковой обработки реакционной смеси до введения окислителя анилина приводит к улучшению физико-химических свойств композитов (кристаллической, термической стойкости, электропроводимости и межфазного взаимодействия полианилин/нано-TiO₂-S, исследованных с помощью рентгенофазового, термогравиметрического, ИЧ-ФП-спектрального и СЭМ-анализов.

Ключевые слова: полианилин, нанокompозит полианилин/титан (IV) оксид, кристаллическость, термическая стабильность, электропроводимость, поверхностная морфология, межфазное взаимодействие.

Стаття надійшла до редколегії 19.10.2011

Прийнята до друку 21.12.2011