

УДК 541.138

ДОСЛІДЖЕННЯ МОРФОЛОГІЇ ПОВЕРХНІ КОМПОЗИТІВ ПОЛІАНІЛІН–СРІБЛО

Є. Ковальчук, Я. Корень, О. Сайко

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

Синтезовано композити поліанілін–срібло емульсійною полімеризацією. Отримано серію композитів з різним вмістом срібла та досліджено їхню поверхню методами атомно-силової мікроскопії.

Ключові слова: поліанілін, срібло, хімічний синтез, композитні матеріали, атомно-силова мікроскопія.

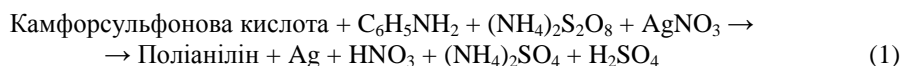
Вивчення провідних полімерів стало предметом міждисциплінарних досліджень з часу відкриття високої електричної провідності у полімерних матеріалах. Значний поштовх цим пошукам дали спроби науковців поєднати унікальні властивості провідних полімерів з властивостями органічних і неорганічних матеріалів. Унаслідок досліджень синтезу композитів на основі провідних полімерів вдалося отримати широкий спектр нових матеріалів з спеціально спроектованими властивостями [1–3].

Розроблено декілька підходів до отримання таких композитів: окислювальна полімеризація з одночасним відновленням іонів металу [4]; хімічний чи електрохімічний синтез полімерної матриці за наявності попередньо приготованих частинок металу [5]; хімічне чи електроосадження частинок металу на попередньо сформований полімерний шар [6]. Більшість досліджень були спрямовані на сам процес синтезу, проте в них мало уваги приділяли отриманому продукту, його морфології, розподілу частинок наповнювача в полімерній матриці.

Ми отримували композити поліанілін–срібло за допомогою емульсійної полімеризації полімеризаційним наповненням, тобто коли відбувається одночасне утворення полімерної матриці та частинок металу.

Для синтезу композитів анілін переганяли під вакуумом в атмосфері аргону. Всі розчини готували на бідистиляті. Аніліновий мономер (0,23 г) докрапували до водного розчину камфорсульфонової кислоти (25 мл; 0,1 М), після 30 хв перемішування додавали розраховану наважку солі аргентуму, після ще 10 хв перемішування додавали розчин $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (5 мл; 0,5 М). Синтез загалом тривав одну добу. Одержаний композит відділяли на центрифугі і багаторазово промивали дистильованою водою та спиртом. Після цього продукт сушили в сушильній шафі під тиском 0,1 атм.

Загальну схему синтезу можна описати рівнянням



Міцелюотворювачем є камфорсульфонова кислота, вона також відіграє роль допанта і створює кисле середовище, необхідне для полімеризації аніліну. Як окисник використовували систему амоній пероксидисульфат – нітрат аргентуму [7]. Така система в ході реакцій



генерує сульфат-радикали, які беруть участь у процесі полімеризації аніліну каталізом її першої стадії (рис. 1).

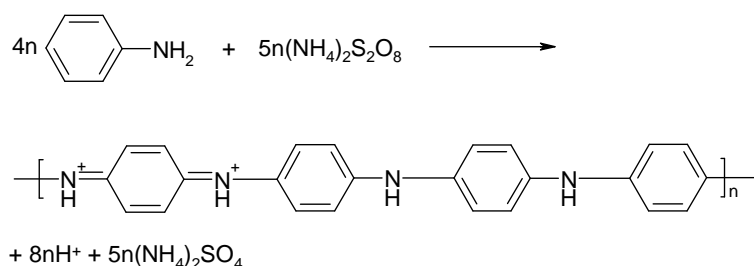


Рис. 1. Схема окислення аніліну пероксидисульфатом амонію

Згідно з запропонованим механізмом реакції, на початкових стадіях реакції утворення металевого срібла неможливе, оскільки воно одразу переходить в іонний стан унаслідок взаємодії з амоній пероксидисульфатом. Отже, спочатку відбувається безперешкодний ріст ланцюгів полімеру до повного витрачення окисника, тільки після цього починається відновлення солі аргентуму на вже сформованій полімерній матриці (рис. 2). Цей процес, очевидно, збільшує ступінь окиснення полімерної матриці, а за високої концентрації солі повинен призводити до утворення непровідного перніграніліну.

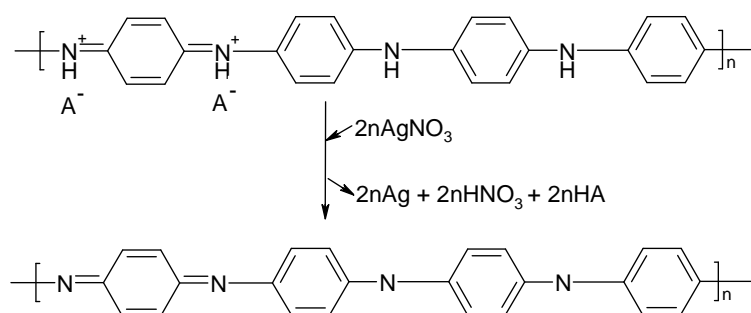


Рис. 2. Схема відновлення нітрату срібла поліаніліном

Оскільки густини полімерної матриці і наповнювача значно відрізняються, то імовірно є механічне розшарування композита за високих масових часток металу. Отримано серію з трьох композитів з порівняно низькою масовою часткою срібла – 10, 20 та 30 %.

Дослідження морфології поверхні проводили на атомно-силовому мікроскопі Solver P47-PRO напівконтактним методом [8]. Використання композитних матеріалів як електродів у хімічних джерелах струму і підкладок у біо- та хемосенсорах потребує детального дослідження характеру їхньої поверхні.

Морфологія поверхні композита із вмістом срібла 10 мас. % представлена переважно крупними утвореннями розміром до 1 мкм, їхня розмита форма свідчить про м'якість поверхні, що характерно для органічних матеріалів (рис. 3). На підставі цього можна припустити, що простежуються частини макроклукбків полімерних молекул. Дрібні включення розміром 0,1–0,3 мкм відповідають центрам кристалізації металу, який у ході реакції відновлювався на полімерних ланцюгах.

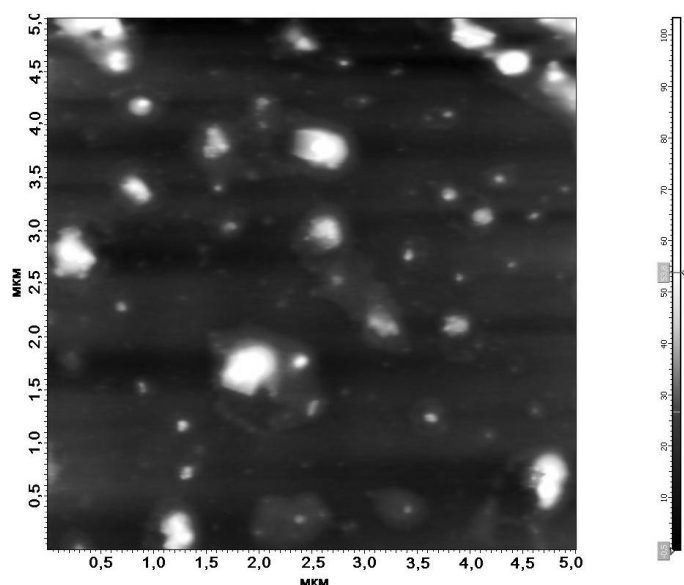


Рис. 3. Морфологія поверхні композита із вмістом срібла 10 % мас (5×5 мкм²)

Зі зростанням масової частки срібла в композиті до 20 % на поверхні залишаються тільки окремі крупні утворення, а переважають дрібні утворення розміром близько 100 нм (рис. 4). Очевидно, саме таке співвідношення органічної і неорганічної фази забезпечує найоднорідніший розподіл наповнювача, а отже і високу впорядкованість структури всього композита.

У разі подальшого зростання вмісту срібла до 30 мас. % на поверхні з'являються утворення розміром від 0,2 мкм (рис. 5), проте, на відміну від першого зразка, для них характерні чіткі контури без розмитої ділянки навколо. Можна припустити, що за надлишку металу відбувається його агрегація з утворенням великих кристалічних частинок. Полімерна матриця в цьому випадку відіграє роль підкладки, на якій відбувається описаний процес.

Загалом можна говорити про існування певного співвідношення полімер–метал, за якого може існувати порівняно впорядкована структура. У разі відхилення від цього співвідношення характер поверхні стає неоднорідним, набуваючи вигляду, характерного для переважної компоненти.

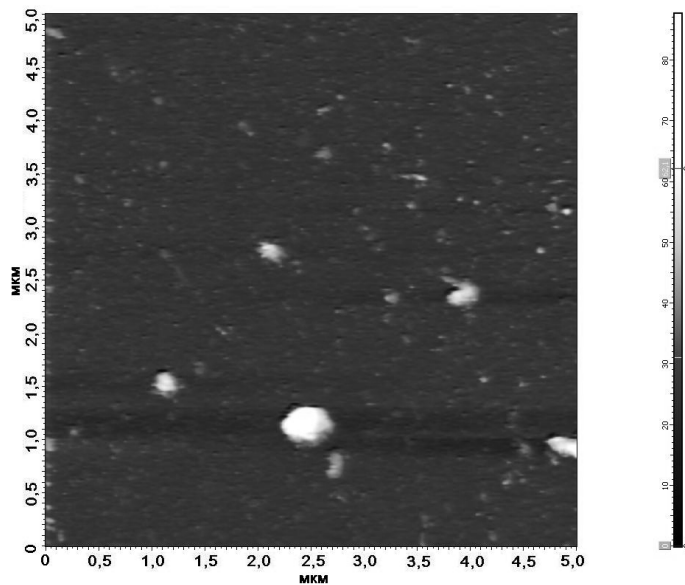


Рис. 4. Морфологія поверхні композита із вмістом срібла 20 % мас ($5 \times 5 \text{ мкм}^2$)

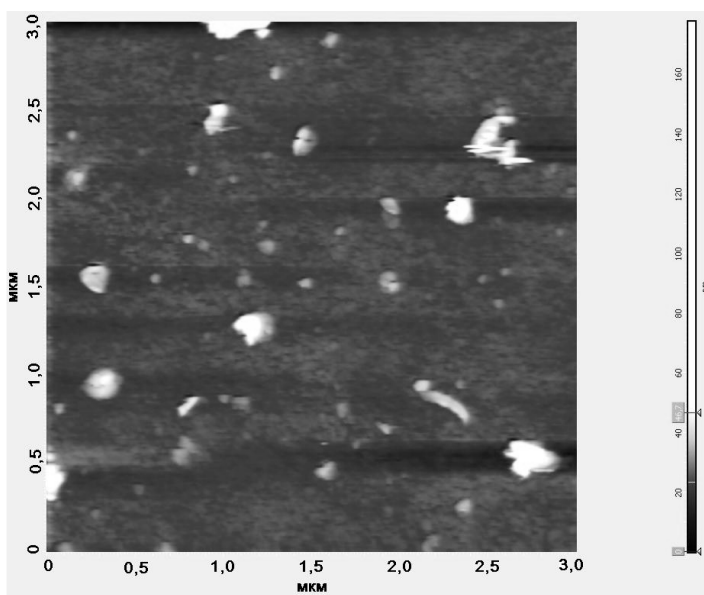


Рис. 5. Морфологія поверхні композита із вмістом срібла 30 % мас ($3 \times 3 \text{ мкм}^2$)

Отримані результати будуть корисними в ході розробки пристроїв на основі композитів поліанілін–срібло.

1. *Yang Q, Wang Y, Nakano H, Kuwabata S.* Electrocatalytic reduction of oxygen at platinum particles photodeposited on polyaniline/Nafion film // *Polym. Adv. Technol.* 2005. Vol. 16. P. 759–764.
2. *Qingming Jia, Shaoyun Shan, Lihong Jiang et al.* One-step synthesis of polyaniline nanofibers decorated with silver // *J. Appl. Polym. Sci.* 2010. Vol. 115. P. 26–31.
3. *Li-Ming Huang, Wei-Hao Liao, Han-Chern Ling et al.* Simultaneous synthesis of polyaniline nanofibers and metal (Ag and Pt) nanoparticles // *Mat. Chem. Phys.* 2009. Vol. 116. P. 474–478.
4. *Khanna P.K., Singh N., Charan S., Viswanalh A.* Synthesis of Ag/polyaniline nanocomposite via an in situ photo redox mechanism // *Mat. Chem. Phys.* 2005. Vol. 92. P. 214–219.
5. *Kang Y.O., Choi S.H., Gopalan A.K.P. et al.* Tuning of morphology of Ag nanoparticles in the Ag/polyaniline nanocomposites prepared by γ -ray irradiation // *J. Non-Cryst. Solids.* 2006. Vol. 352. P. 463–468.
6. *Stejskal J., Prokes J., Sapurina I.* The reduction of silver ions with polyaniline: The effect of the type of polyaniline and the mole ratio of the reagents // *Materials Lett.* 2009. Vol. 63. P. 709–711.
7. *Решетняк О.В., Ковальчук Є.П., Пасічнюк Р.І.* Особливості електрохемілюмінесценції у водних розчинах пероксодисульфатів на срібному електроді // *Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім.* 1997. Вип. 37. С. 3–7.
8. *Миронов В.Л.* Основы зондовой сканирующей микроскопии. Нижний Новгород: Институт физики микроструктур, 2004.

INVESTIGATION OF POLYANILINE-SILVER COMPOSITE SURFACE MORPHOLOGY

Ye. Koval'chuk, J. Koren, O. Saiko

*Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla & Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine*

Polyaniline-silver composites have been synthesized by emulsion polymerization. Series of composites with different content of silver have been obtained. Their surface has been studied by atomic force microscopy.

Key words: polyaniline, silver, chemical synthesis, composite materials, atomic force microscopy.

**ИССЛЕДОВАНИЕ МОРФОЛОГИИ ПОВЕРХНОСТИ
КОМПОЗИТОВ ПОЛИАНИЛИН–СЕРЕБРО****Е. Ковальчук, Я. Корень, О. Сайко***Львовский национальный университет имени Ивана Франко,
ул. Кирилла и Мефодия, 6, 79005 Львов, Украина*

Синтезировано композиты полианилин-серебро путем эмульсионной полимеризации. Получено серию композитов с различным содержанием серебра и исследовано их поверхность методами атомно-силовой микроскопии.

Ключевые слова: полианилин, серебро, химический синтез, композитные материалы, атомно-силовая микроскопия.

Стаття надійшла до редколегії 21.10.2011

Прийнята до друку 21.12.2011