

УДК 544.72.023.2:678.742.2+678.746.52:547.551.1

ТВЕРДОФАЗОВИЙ СИНТЕЗ ПОЛІАНІЛІНУ ТА КОМПОЗИТА КАОЛІН/ПОЛІАНІЛІН

У. Ціко¹, М. Яцишин¹, 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

Твердофазовим (механохімічним) синтезом за високого тиску отримано поліанілін і композит на основі поліаніліну та каоліну. Утворення композиту підтверджено рентгенофазовим, ІЧ–ФП-спектральним і термогравіметричним аналізами. Порівняно властивості синтезованих зразків поліаніліну і композита каолін/поліанілін. Структура отриманого поліаніліну є кристалічною і відповідає феназиноподібній структурі, а структура композита є аморфно-кристалічною з феназиноподібними кристалічними включеннями в структурі аморфної фази поліаніліну. З'ясовано, що між макромолекулами поліаніліну та частинками каоліну наявна слабка міжфазова взаємодія за допомогою водневих зв'язків. Морфологія поліаніліну композита є мікрогранульною, а композита – стрічковою. Електропровідність композита каолін/поліанілін є вищою за електропровідність зразка поліаніліну. Досліджено кінетику твердофазового синтезу під тиском і визначено, що як і хімічний синтез в розчині, твердофазовий синтез проходить через стадію індукційного періоду. За результатами дослідження запропоновано модель твердофазового синтезу поліаніліну і композита на основі каоліну та поліаніліну.

Ключові слова: твердофазовий синтез, каолін, поліанілін, композит, структура, морфологія.

Поліанілін (ПАН) – ароматичний поліаміноарен, який у допованій формі – емеральдинова сіль ПАН володіє електропровідністю [1]. Емеральдинову сіль ПАН отримують достатньо простим методом, а саме окисненням аніліну чи його солей за наявності неорганічних чи органічних кислот, головню, у водних розчинах [2]. Продуктом окиснення аніліну є порошок зеленого чи темно-зеленого кольору з різною морфологією частинок. Актуальним питанням є синтез наноструктурованого ПАН чи композитів на його основі. Для цього розроблено понад десять різних методів синтезу ПАН. Важливе місце серед методів синтезу ПАН і композитів на його основі посідають хімічні методи [3, 4]. Найпоширенішим хімічним методом є суспензійна полімеризація аніліну, яку проводять у водних розчинах різних кислот. Цей метод синтезу не потребує якогось спеціального обладнання – достатньо колби чи стакана і мішалки. Одним із різновидів хімічного синтезу ПАН є механохімічний – твердофазовий синтез за відсутності розчинника [5–9], а також газо-твердофазовий синтез [10]. Механохімічним синтезом отримують також і композити, зокрема ПАН/монтморилоніт [11–13] та ПАН/глауконіт [14], ПАН/каолін [15].

Твердофазові синтези ПАн і композитів на його основі проводять механохімічно шляхом помелу кристалічних кислих солей ПАн і окиснювачів як в агатових ступках чи млинах, так і в млинах із нержавіючої сталі. Цим методом синтезують як мікро-, так і наноструктурований ПАн чи композитні матеріали [11–13]. Особливість механохімічного твердофазового синтезу полягає в тому, що за перебігу реакції окиснення аніліну окисником немає впливу розчинника на формування полімерних структур. Їхнє формування відбувається на межі контакту кристалічних солей аніліну та окисників, зазвичай амоній пероксодисульфату (АПС). За цих умов може реалізуватися цілком інша якість поліаніліну. Однак механохімічний синтез не позбавлений недоліків, зокрема, за умов такого синтезу відбувається руйнування полімерних агрегатів і механохімічна деструкція ПАн.

Для зменшення впливу механохімічної деструкції як на вихідні речовини, так і на продукти реакції, ми запропонували синтезувати електропровідні полімери (ЕПП) чи композити на основі ЕПП із матеріалами різної природи шляхом неруйнівного методу синтезу, а саме механохімічного синтезу за відсутності перемішування – за високого тиску. Цей синтез проводять у статичних умовах, створених за стиску, попередньо перемішаних реагентів, у пресформах з інертного матеріалу [15]. У праці наведено результати нашого дослідження по твердофазовому статичному синтезу поліаніліну і композита поліаніліну з каоліном.

Для хімічних перетворень ми використовували такі реактиви та матеріали: анілін сульфат ($(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2)_2\text{H}_2\text{SO}_4$) та амоній пероксодисульфат $((\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8)$ – “Aldrich”; для промивання продуктів твердофазового синтезу – водний 0,5 М розчин H_2SO_4 , приготовлений з фіксаналів фірми “Merck”, розчинники – дистильована вода, перегнаний ацетон і *N*-метил-2-пірролідіон; для синтезу композитів – каолін (Кн) колоїдного ступеня дисперсності – виробництва “Голден-Фарм”, Україна [15].

Твердофазовий синтез проводили в спеціальній циліндричній тefлоновій пресформі з пуасонами з нержавіючої сталі [16, 17]. Перед синтезом наважки реагентів АнС (1,42 г) і АПС (1,14 г) чи АнС (1,42 г), Кн (1 г) і АПС (1,14 г) розтирали в агатовій ступці, порошкоподібну суміш вносили в деаеровану аргоном пресформу і спресовували в таблетку за допомогою лабораторного преса під навантаженням 50 атм/см² за температури 293±1 °С. Пуансони з нержавіючої сталі слугували електричними контактами, до яких під’єднували омметр. За перебігом реакції стежили за зміною опору зразка за допомогою мультиметра марки Rigol DM 3068. Після витримання зразків у пресформі їх подрібнювали в агатовій ступці, промивали 200 мл дистильованої води і 50 мл ацетону і сушили в ексікаторі над концентрованою сульфатною кислотою впродовж 24 год.

Дифрактограми зразків реєстрували за допомогою дифрактометра Дрон-4 з $\text{CuK}\alpha$ -випромінюванням ($\lambda = 1,54060 \text{ \AA}$). Ультрафіолетово-видимий (УФ-В) спектральний аналіз зразків у розчинах *N*-метил-2-пірролідіону (*N*-МП) в діапазоні 200–1 000 нм проводили за допомогою спектрофотометра ULAB S 108UV відносно розчинника. Інфрачервоний спектральний аналіз із Фур’є перетворенням (ІЧ-ФП) порошкоподібних зразків проводили в діапазоні 4 000–650 см⁻¹ за допомогою спектрофотометра NICOLET IS 10. Морфологію і склад ПАн і композиту Кн/ПАн досліджували за допомогою скануючого електронного мікроскопа-мікроаналізатора РЕММА-102-02, обладнаного рентгенівським енергодисперсійним аналізатором. Для отримання мікрофотографій і аналізу складу зразків їхні водні суспензії, оброблені ультразвуком, наносили на платинову пластинку і сушили за кімнатної температури.

Для визначення структури отриманих продуктів ми дослідили їх за допомогою рентгенівської, УФ–В і ІЧ–ФП спектроскопії. Як бачимо з рис. 1, *а, крива 1*, для дифрактограми ПАН властива наявність серії дифракційних піків на фоні аморфного гало в межах $2\theta = 15\text{--}35^\circ$. Гострий інтенсивний при $2\theta = 20,2^\circ$ і менш інтенсивний при $2\theta = 25,3^\circ$ дифракційні піки (див. рис 1, *крива 1*) належать до наявності в агрегатах макромолекул ПАН періодичностей ділянок з паралельним і вертикальним укладанням фрагментів ланцюгів макромолекул ПАН, відповідно [18–20]. Дифракційні піки середньої інтенсивності, які простежуються при $2\theta = 12,7, 16,6, 18,2, 21,1, 22,8, 23,9, 28,5, 29,3$ і $31,2^\circ$ разом із піками при $2\theta = 20,2^\circ$ і $25,3^\circ$ (див. рис. 1, *крива 1*), відповідають періодичностям, викликаним π - π укладанням феназиноподібних структур поліаніліну [14, 20].

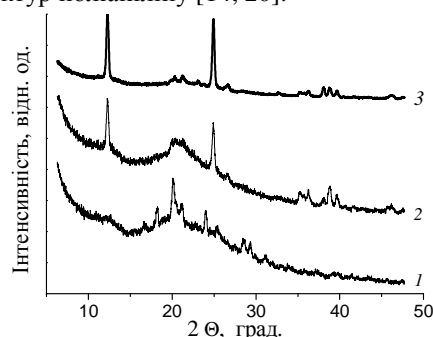


Рис. 1. Дифрактограми зразків: ПАН – 1; Кн/ПАН – 2; Кн – 3

Дифракційні піки середньої інтенсивності, які простежуються при $2\theta = 12,7, 16,6, 18,2, 21,1, 22,8, 23,9, 28,5, 29,3$ і $31,2^\circ$, також можуть засвідчувати про утворення наноструктурованих частинок ПАН типу гранул, листків і стрічок [20]. Дифрактограма зразка композита містить практично ті ж піки, що й дифрактограма зразка ПАН, тільки значно меншої інтенсивності (див. рис. 1, *крива 2*). На цій дифрактограмі простежуються інтенсивні піки, які відповідають каоліну (див. рис. 1, *крива 3*) [15]. Можна стверджувати, що за синтезу композита теж утворюються феназинові структури, тільки значно менших розмірів і кількостей [20].

Як бачимо зі спектрів поглинання зразка ПАН (див. рис. 2, *крива 1*), для них характерна наявність трьох смуг, властивих для ПАН [21, 22].

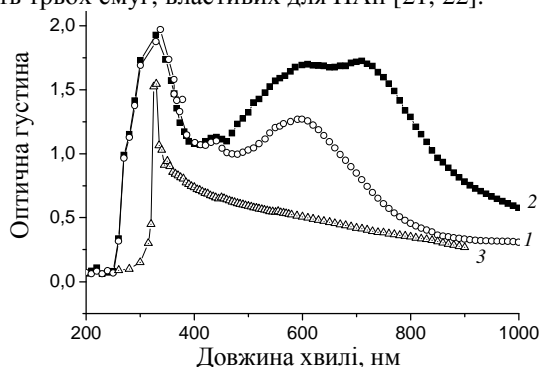


Рис. 2. Електронні спектри поглинання суспензій зразків ПАН (1); Кн/ПАН (2); Кн (3) в *N*-МП

Інтенсивна смуга поглинання при 322 нм відповідає $\pi \rightarrow \pi^*$ переходу в бензеноїдних циклах лейкоемеральдинових сегментів макромолекул ПАН [21, 22], смуга при 440 нм відповідає полярон $\rightarrow \pi^*$ переходу в емеральдинових сегментах, а широка смуга з піком при 600 нм – бензоїдно \rightarrow хіноїдному екситонному переходу і є властивою для емеральдинової основи (ЕО) ПАН [23–25] або перніграніліну [26]. Гострі смуги поглинання при 329 і 332 нм є ознакою внутрішньоланцюгової взаємодії макромолекул ПАН та однакові за інтенсивністю для обох зразків [21, 22].

Поляронна смуга при 440 нм є характеристичною смугою допованої форми ПАН – емеральдинової солі (ЕС) [21]. Вища інтенсивність смуги поглинання в межах 450–1 000 нм у зразку композита Кн/ПАН може свідчити про вищу концентрацію суспензії композита в *N*-МП. Наявність смуг при 560 і 550 нм може бути зумовлена утворенням водневих зв'язків між С=О групами *N*-МП і групами N–H бензеноїдних одиниць унаслідок неоднакової взаємодії *N*-MP з бензеноїдними і хіноїдними фрагментами макромолекул ПАН, що додатково підтверджує двофазову структуру ПАН, а саме наявність блоків (фрагментів) ЕО і ЕС у синтезованих зразках ПАН [27]. Для електронного спектра Кн властива гостра смуга поглинання з піком при 330 нм, яка може дещо посилювати інтенсивність смуги композита при 329 нм (див. рис. 2).

Форма ІЧ–ФП спектрів зразків (див. рис. 3, а) в діапазоні 4 000–650 см^{-1} і набір характеристичних смуг відповідає речовинам – ПАН, композиту Кн/ПАН і Кн [15]. Характеристичні смуги поглинання в межах 3 400–2 800 см^{-1} , зазвичай під назвою “Н-піки”, приписують водневим зв'язкам, які утворюють аміно (–NH–) та іміно (–N=) групи, які приєднали протон, між регулярно розміщеними ПАН ланцюгами [28–30]. Дві характеристичні смуги при 1 530 і 1 434 см^{-1} відповідають коливанням хіноїдного і бензеноїдного кілець, які чергуються в структурі макромолекулярних ланцюгів ПАН.

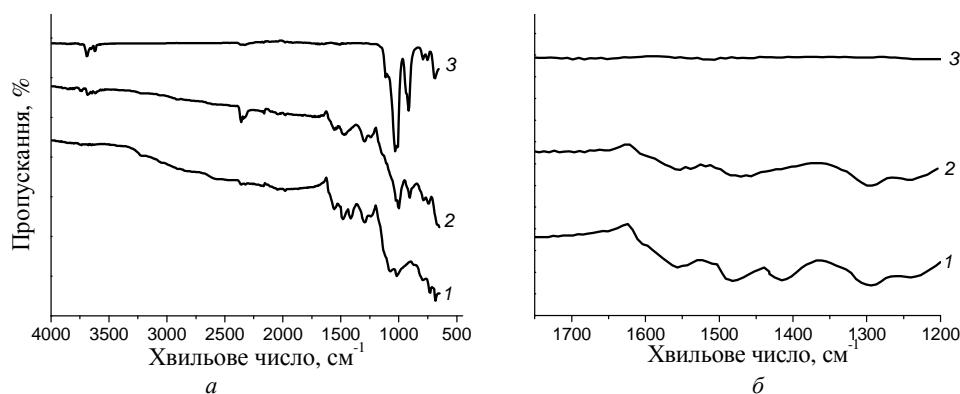


Рис. 3. ІЧ–ФП спектри зразків: 1 – ПАН; 2 – композит Кн/ПАН; 3 – Кн.
а – в межах 4 000–650 см^{-1} ; б – в межах 1 750–1 200 см^{-1}

Смути при $1\,212\text{ см}^{-1}$ відповідають ЕС ПАН і свідчать про її високий ступінь допущання. Смути при 737 см^{-1} відповідають смугам, властивим для *пара*-приєднання мономерних ланок в макромолекулах ПАН [28–32]. Смути поглинання, які простежуються при $1\,665$, $1\,415$ і 681 см^{-1} , можуть бути віднесені до первинних олігомерних продуктів окиснення аніліну [33]. Однак смуга при $1\,415\text{ см}^{-1}$ є більшою мірою властива наявності феназинових циклів у структурі ПАН, підтвердженням цього можуть слугувати результати, наведені у [34, 35]. Автори праці [36] не аналізують результати на предмет наявності у структурі ПАН феназинових структур, хоча характер дифрактограм і ІЧ–ФП спектрів відповідає таким. Інтенсивні смути при $1\,011$, 935 і 971 см^{-1} (див. рис. 3, а) є властивими для каоліну [15, 28–32]. Для кращого розгляду діапазон ІЧ–ФП спектра $1\,750$ – $1\,200\text{ см}^{-1}$ винесено на окремий рисунок, на якому більш очевидною є відмінність у спектрах зразків ПАН і Кн/ПАН у межах $1\,620$ – $1\,350\text{ см}^{-1}$ (див. рис. 3, б).

Таблиця 1

Зразки	Основні характеристичні смути зразків ПАН та Кн/ПАН						
	Хвильові числа коливань груп атомів, см^{-1}						
	$\text{NH}_{2\text{св}}$, $\text{N}-\text{H}_\text{в}$	$\text{N}=\text{Q}=\text{N}_\text{в}$	$\text{N}-\text{B}-\text{N}_\text{в}$	$\text{C}-\text{N}_\text{в}$	$\text{C}-\text{N}^{+\text{в}}_\text{в}$	$\text{C}-\text{N}^{+\text{в}}_\text{в}$	$\text{C}-\text{H}_{\text{пл}}$
ПАН	3 394	1 556	1 489	1 299	1 234	1 146	801
Кн/ПАН	3 394	1 559	1 484	1 292	1 238	1 130	802

Примітка: *с* – симетричні; *в* – валентні; *п* – площинні; *пл* – поза площинні;

Q – хіноїдний цикл; *B* – бензеніодний цикл.

Слабка смуга в межах $3\,720$ – $3\,500\text{ см}^{-1}$ із піком при $3\,690\text{ см}^{-1}$, який належить до валентних коливань поверхневих $-\text{OH}$ груп типу $\text{Si}-\text{OH}$, або $\text{Al}-\text{OH}$, або $(\text{Si},\text{Al})-\text{OH}$ і піком при $3\,620\text{ см}^{-1}$, який належить молекулам асоційованої води. Плече при $1\,115\text{ см}^{-1}$ і гостра інтенсивна смуга з піком при $1\,030\text{ см}^{-1}$ відповідають валентним коливанням груп $\text{Si}-\text{O}$ і $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ [37, 38]. Гостра смуга при 916 см^{-1} відповідає валентним коливанням груп $(\text{Al},\text{Al})-\text{OH}$ [39].

Таблиця 2

Зразок	Основні характеристичні смути зразка каоліну				
	Хвильові числа коливань груп атомів, см^{-1}				
	$-\text{OH}_\text{в}$	H_2O	$\text{Si}-\text{O}_\text{в}$	$\text{Si}-\text{O}-\text{Si}_\text{в}$	$(\text{Al},\text{Al})-\text{OH}$
Каолін	3 690	3 620	1 115	1 031	916

Термічні властивості, визначені за термогравіметричними (ТГ) і диференціальними термогравіметричними (ДТГ) кривими у межах 20 – 600°C , зображені на рис. 4, ілюструють відмінність процесу втрати маси зразками ПАН та композита Кн/ПАН, які проходять з різною втратою маси, що зумовлено вмістом Кн та внеском окиснювальних процесів у загальний процес термічної деструкції ПАН. Втрата маси зразком ПАН становить $\sim 97\%$ і відбувається в чотири стадії. Перша – в межах 50 – 150°C , друга – 150 – 190°C , третя – 200 – 320°C і четверта – 320 – 570°C (див. рис. 4, а і б). У першій стадії виділяється фізично зв'язана (адсорбована) вода, в другій – допуюча речовина і вода, в третій – відбувається термоокиснювальна деструкція ПАН і в четвертій – термоокиснювальна деструкція смолистих продуктів окиснення ПАН [14, 15, 19]. Термоокиснювальна деструкція ПАН у композиті проходить подібно зразку чистого ПАН. Під час нагрівання каолін втрачає масу у дві стадії: перша – в межах 50 – 200°C близько 6% і друга в межах 350 – 600°C близько 4% , що становить загалом 10% . Втрата маси зразком каоліну зумовлена виділенням води – адсорбованої і тієї, яка утворюється в з поверхневих і міжшарових $-\text{OH}$ груп.

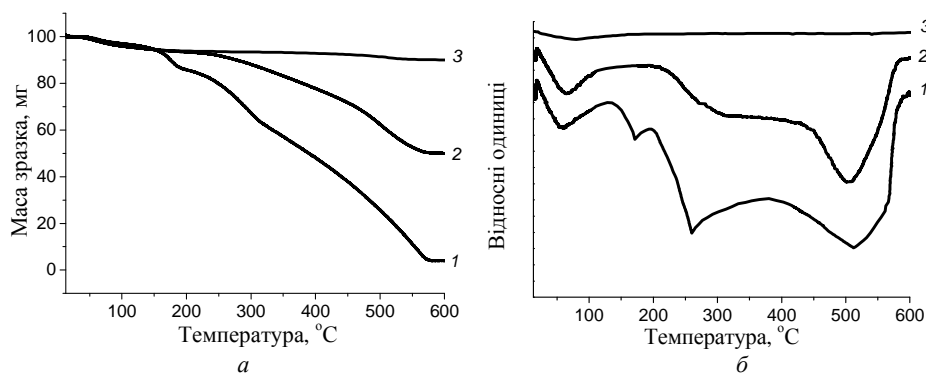


Рис. 4. ТГ– (а) і ДТГ– криві (б) зразків: 1 – ПАН; 2 – Кн/ПАН; 3 – Кн

Наявність каоліну у композиті призводить до зміщення початку термічної деструкції ПАН від 200 °C до 240 °C у зразку Кн/ПАН (див. рис. 4, *криві 1–2*), що засвідчує про вищу термічну стійкість ПАН у композиті Кн/ПАН.

СЕМ-зображення зразків ПАН і Кн/ПАН (див. рис. 5) засвідчують відмінність в морфології отриманих зразків. Із СЕМ-зображень зразків ПАН і Кн/ПАН бачимо, що нанорозмірні (100–200 нм) гранули макромолекул чистого ПАН, головню, сферичної форми, є агрегованими у сферичні мікрогранули з розмірами 500–700 нм, а макромолекули ПАН у композиті Кн/ПАН – у стрічкоподібні мікроагрегати розміром ~20 мкм (див. рис. 5, *а і в*). Однак між цими агрегатами існують ниткоподібні (мікрофібрильні) утворення, особливо у зразку ПАН (див. рис. 5, *б*). Наявність в реакційній суміші каоліну призводить до утворення менш щільних структур, які охоплюють агреговані макромолекули ПАН із включеними частинками каоліну, про що засвідчують ЕДХ спектри (див. рис. 6).

Агрегати макромолекул у зразку ПАН мають, головню, сферичну форму, а в зразку Кн/ПАН мають пластинчасту форму (див. рис. 6, *б і г*). Результати мікроскопічного дослідження узгоджуються з дифрактограмами, УФ–В і ІЧ–ФП спектрами і відповідають літературним даним [37–39].

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 і б*). Піки середньої інтенсивності при 0,55 і 2,3 кеВ відповідають оксигену (O) і сульфурі (S), відповідно, які входять до складу сульфогрупи допувальної кислоти (H₂SO₄), що підтверджує допований стан ПАН. На ЕД-спектрі композита Кн/ПАН, крім піків, властивих ПАН, наявні інтенсивні піки при 1,53 і 1,82 кеВ, які відповідають атомам алюмінію (Al) і силіцію (Si), відповідно, які є складовими Кн, а також слабкий пік при 1,28 кеВ, який відповідає магнію (Mg) як природної домішки (до 0,7 %) у вигляді MgCO₃ (див. рис. 6, *в*). Інтенсивність піків С (0,3 кеВ), S (2,32 кеВ) є значно нижчою, ніж у спектрі зразка ПАН, а інтенсивність піка O (0,55 кеВ) є, практично, однаковою з інтенсивністю піка (O) (див. рис. 6, *а, б*). Рис. 6, *б* підтверджує наявність на частинках каоліну надзвичайно тонкої плівки (шару) ПАН.

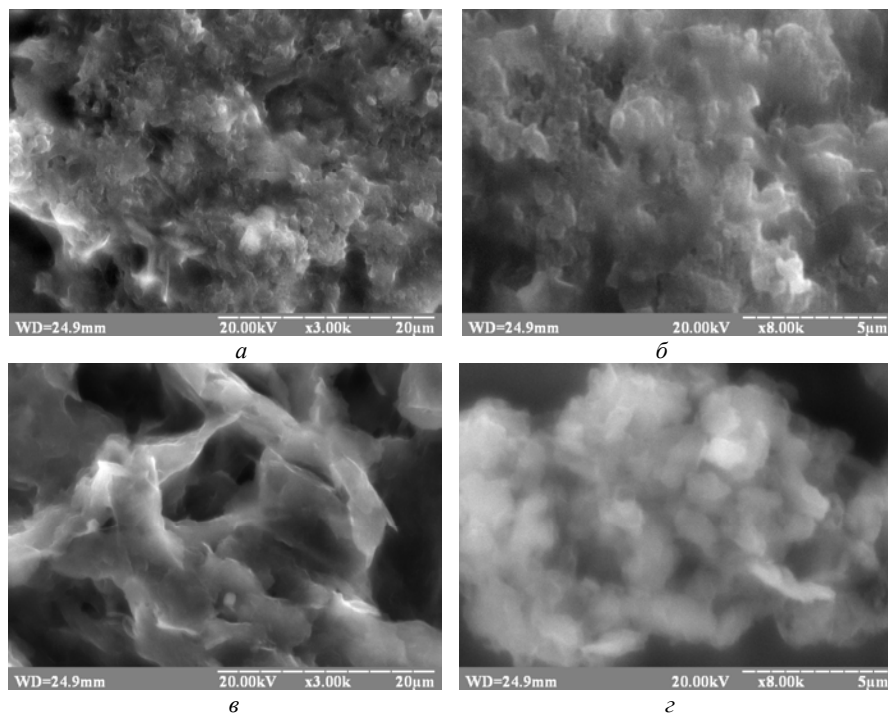


Рис. 5. СЕМ-зображення зразків: *а, б* – ПАН; *в, з* – Кн/ПАН. *а, в* $\times 3\,000$ і *б, з* $\times 8\,000$ разів

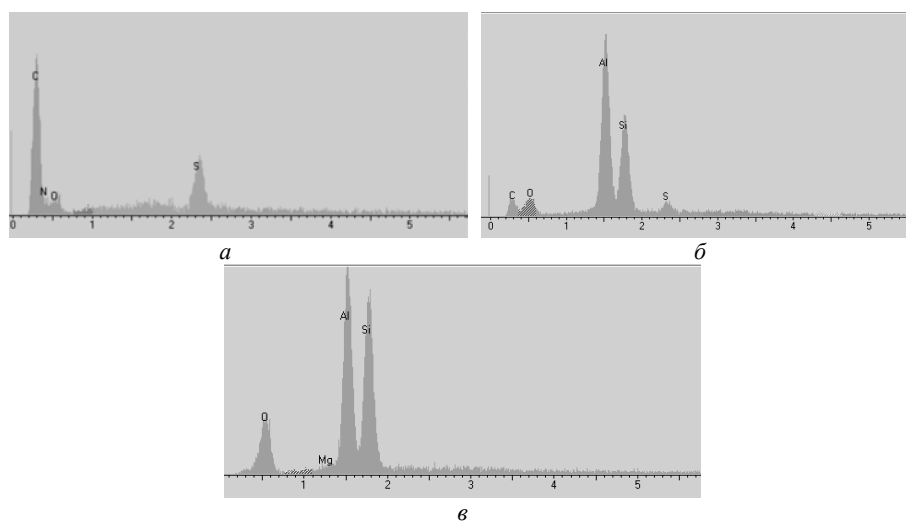


Рис. 6. ЕД-спектри зразків: *а* – ПАН; *б* – Кн/ПАН; *в* – Кн

На рис. 6 зображено ЕД-спектри зразків ПАН, Кн/ПАН і Кн, відповідно.

Як бачимо з табл. 3, питома електропровідність (σ) композита Кн/ПАН становить 0,0639 См/см, що є вищою величиною від значення для ПАН, яке становить 0,0195 См/см, а електропровідність каоліну – $0,6 \cdot 10^{-6}$ См/см. При співвідношенні Кн : ПАН рівному 1 : 1 значення питомої електропровідності композита є досить високим і близьким за значенням до електропровідностей композитів, наприклад, поліанілін/монтморилоніт (0,06 См/см) [30, 39].

Таблиця 3

Питома електропровідність досліджених зразків

№ п/п	Зразок	Співвідношення поліанілін : каолін, г	$\sigma \cdot 10^2 \pm 5\%$, См/см
1	Поліанілін	–	1,95
2	Каолін/поліанілін	1 : 1	6,39
3	Каолін	–	0,0006

На рис. 7 зображено кінетичні криві твердофазового синтезу ПАН і композита Кн/ПАН окисненням аніліну АПС. Для кінетичних кривих властива наявність як мінімум чотирьох ділянок, які відповідають чотирьом стадіям перебігу твердофазової хімічної реакції. Перша ділянка, в межах 0–~30 хв (на рис. 7, *a* не позначена), відповідає індукційному періоду, властивому для окиснення АН у водних розчинах кислот; друга – стадії активного утворення ПАН у вигляді пернігранілін і емеральдин сульфатів, третя – перехідній стадії, зумовленій вичерпанням реагентів і сповільненню їхньої дифузії в зону реакції, і четверта – стадії практичного завершення окиснення аніліну. Тривалість індукційного періоду для зразка ПАН і композита Кн/ПАН (див. рис. 7, *a*) становить ~20 хв і 35 хв, відповідно. Ділянки кривих, які відповідають другій стадії, різко спадають – опір (R) зменшується від ~24 000 Ом до ~1 000 Ом, що свідчить про утворення електропровідної форми ПАН–ЕмС. Швидкість зміни електричного опору в цій стадії, зразками ПАН і Кн/ПАН становить 2 375 Ом/хв і 3 430 Ом/хв, відповідно. Впродовж перехідного періоду швидкість зменшення електричного опору сповільнюється. Швидкість зміни опору обох зразків у заключному періоді відбувається дуже повільно і становить 12,3 Ом/хв і 14,0 Ом/хв.

Такий тип кривих (див. рис. 7, крива 1) засвідчує, що активна фаза утворення ПАН триває впродовж 8 хв і зумовлена різким зменшенням концентрації реагентів упродовж перебігу другої стадії реакції. Реакція окиснення аніліну АПС в другій і четвертій стадіях проходить як реакція нульового кінетичного порядку, а в третій – як реакція першого порядку (див. рис. 7, *б*) як за синтезу ПАН, так і композита Кн/ПАН.

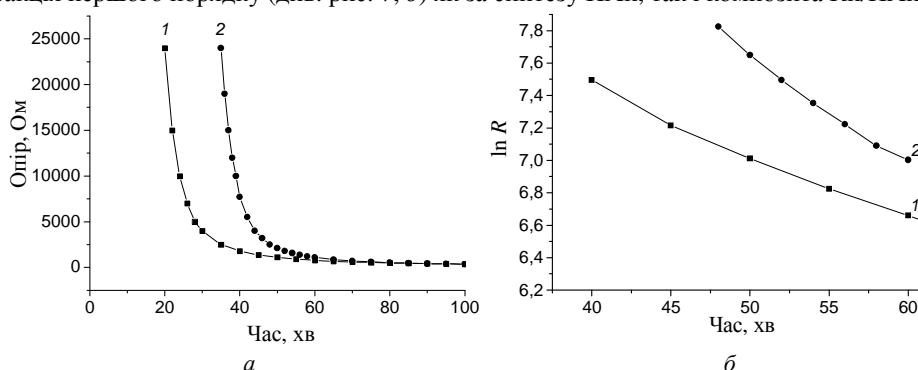


Рис. 7. Кінетика утворення ПАН (1) та композита Кн/ПАН (2) у процесі твердофазового синтезу в пресформі. $P = 50 \text{ кгс/см}^2$; $T = 20^\circ \text{C}$

Механізм твердофазового синтезу ПАн і композита Кн/ПАн під тиском, практично, відповідає синтезу ПАн і Кн/ПАн, здійснюваному за перемелювання реагентів [15], адже за нього теж здійснюється тиск на частинки, які є між ступкою і пестиком чи кулькою і корпусом млина. За цих умов відбувається контакт реагентів, який приводить до утворення макромолекулярних ланцюгів ПАн. За відсутності перемелювання реакція окиснення аніліну практично зупиняється, але за наступного стискування реагентів вона знову відбувається. Під час накладання постійного тиску на реагуючі частинки реакція окиснення аніліну АПС триває постійно, аж до вичерпання реагентів (див. рис. 7, а). За результатами дослідження можна запропонувати таку модель синтезу ПАн, який проходить через стадію утворення феназинових структур ПАн і макромолекулярних ланцюгів ПАн у процесі твердофазового синтезу при високому тиску:

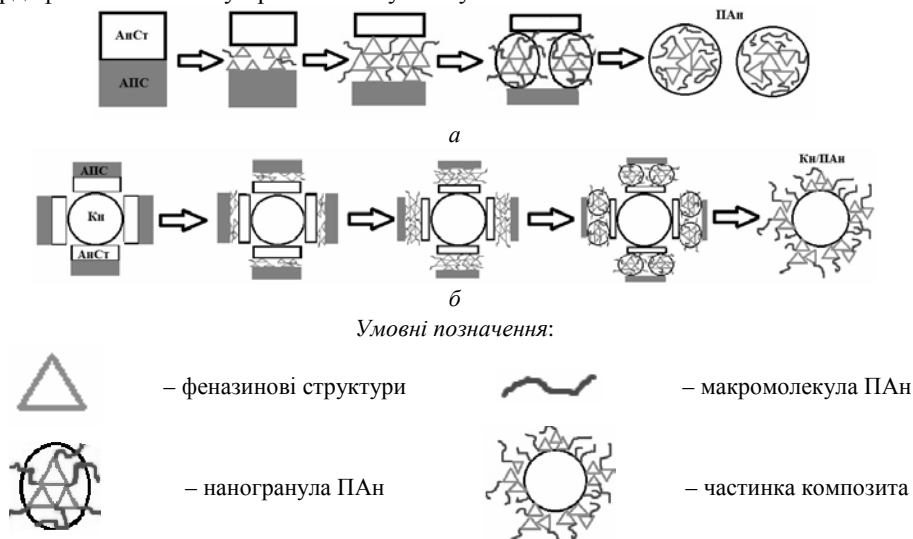


Рис. 8. Модель твердофазового пневмохімічного синтезу ПАн (а) і композита Кн/ПАн (б)

Реакція утворення ПАн за таких умов протікає на межі контакту кристали АнСт (мономер) та АПС (окисник) (див. рис. 8, а). Утворення ПАн в умовах контакту АнСт, АПС і каоліну протікає, головню, на поверхні частинок каоліну, на яких є нанесені мікро- і нанорозмірні кристалики АнСт на стадії механічного перемішування цих двох компонентів, про що засвідчує триваліший індукційний період (див. рис. 7, крива 2 та рис. 8, б). За цих умов також утворюється невелика частка ПАн за моделлю утворення ПАн із АнСт і АПС (див. рис. 8, а). Зважаючи на думку авторів [40], можна стверджувати, що утворення феназинових структур відбувається в індукційному періоді.

За перебігу таких реакцій окиснення Ан в розчині, де зародження макромолекулярного ланцюга відбувається унаслідок зіткнення молекул Ан та окисника, у твердофазовій реакції із-за обмеження інтерфазою поліанілін утворюється на поверхні реагуючих порошкоподібних твердих реагентів [15]. Швидкість реакції такого синтезу в другій її стадії є високою, що підтверджує рис. 7. Однак, як і для реакцій окиснення аніліну в розчинах кислот, наявний індукційний період тривалістю 20 і 35 хв. Швидка зміна опору реакційної системи після індукційного періоду зумовлена автокаталітичним ефектом, подібно як і за синтезу в розчині [15].

Нуклеація полімерного ланцюга при твердофазовому синтезі поліаніліну, за наявності в реакційній суміші каоліну, практично розпочинається як на поверхні частинок каоліну і на поверхні частинок АнСт, так і на поверхні частинок АПС на межі контакту АнСт|АПС (див. рис. 8). Ці реакції надто залежать від ступеня дисперсійності реагуючих частинок, загалом швидкість утворення поліаніліну визначають ступенем дисперсійності і швидкістю дифузії реагентів у зону реакції. Утворення перніграніліну як каталізатора окиснення аніліну є проміжною стадією утворення поліаніліну.

Отже, твердофазовим синтезом при високому тиску отримано поліанілін і композит каолін/поліанілін та ідентифіковано наявність у зразках феназинових структур поліаніліну. Наявність цих структур ідентифіковано за допомогою рентгенівського фазового, ультрафіолетово-видимого та інфрачервоного спектральних аналізів. Завдяки феназиновим структурам зразок поліаніліну є висококристалічним з переважно гранульною морфологією частинок. Композит каолін/поліанілін теж містить у своєму складі феназинові структури, проте в меншій кількості, і є менш кристалічним. Частинки композита мають форму нанолістків прямокутної конфігурації. Наявність феназинових структур в складі поліаніліну є ознакою утворення наноструктурованого поліаніліну. Термогравіметричним аналізом показано відмінність у термічній стійкості досліджених зразків, що зумовлено структурою утвореного поліаніліну і наявністю каоліну у складі композита. За допомогою сконструйованої чарунки для синтезу досліджено кінетику пневмохімічного синтезу поліаніліну. Показано, що за таких умов синтезу поліаніліну і композита також наявні індукційні періоди, які властиві для синтезів подібних речовин у водних розчинах як неорганічних, так й органічних кислот. Композит каолін/поліанілін має вищу електропровідність ніж зразок поліаніліну. За результатами дослідження запропоновано модель перебігу твердофазового синтезу при високому тиску.

Подані у цій статті результати досліджень отримані за фінансової підтримки Міністерства освіти і науки України (держбюджетна тема ХФ56-Ф “Нанокомпозитні та наноструктуровані системи з каталітичними властивостями”).

-
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. *Яцишин М., Ковальчук Є.* Поліанілін: хімічний синтез, механізм синтезу, структура і властивості, легування // *Праці НТШ.* 2008. Т. 21. С. 87–102.
 3. *Ковальчук Є., Яцишин М.* Хімічний синтез наноструктурованого поліаніліну та його застосування // *Праці НТШ.* 2008. Т. 21. С. 108–122.
 4. *Ćirić-Marjanović G.* Recent advances in polyaniline research: Polymerization mechanisms, structural aspects, properties and applications // *Synth. Met.* 2013. Vol. 177. P. 1–47.
 5. *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.

6. *Huang J., Moore J., Acquaye H., Kaner R.* Mechanochemical Route to the Conducting Polymer Polyaniline // *Macromol.* 2005. Vol. 38. P. 317–321.
7. *Посудієвський О. Ю., Гончарук О. А., Курись Я. І., Походенко В. Д.* Електропровідні спряжені полімери і механохімічний спосіб їх одержання // Патент України № 79709, опубл. 10.07.2007. Бюл. № 10. 2007.
8. *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.
9. *Posudievsky O., Goncharuk O., Barille R. et al.* Structure–property relationship in mechanochemically prepared polyaniline // *Synth. Met.* 2010. Vol. 160. P. 462–467.
10. *Gong J., Yu J., Chen Y., Qu L.* Gas–solid phase method to synthesize polyaniline doped with heteropoly acid // *Mater. Lett.* 2002. Vol. 57. P. 765–770.
11. *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.
12. *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.
13. *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.
14. *Яцишин М., Завіховська Н., Макогон В. та ін.* Механохімічний синтез композитів поліанілін/глауконіт вмісний мінерал // *Вісник Львів. ун-ту. Вип. 56. Сер. хім.* 2015. Ч. 2. С. 388–398.
15. *Яцишин М., Ціко У., Кулик Ю. та ін.* Властивості механохімічно і хімічно синтезованих композитів каолін/поліанілін // *Вісник Львів. ун-ту. Вип. 57. Сер. хім.* 2016. Ч. 2. С. 451–461.
16. *Яцишин М. М., Ціко У. В., Кім Л. Я.* Композитний матеріал на основі поліаніліну / Патент України на корисну модель № 113146. Заявка № u2016 08262, заявл. 26.07.2016. Опубл. 10.01.2017. Бюл. № 1. 2017.
17. *Яцишин М. М., Ціко У. В.* Спосіб механохімічного синтезу поліаніліну або композитного матеріалу на основі каоліну і поліаніліну / Патент України на корисну модель № 114302. Заявка № u201607810, заявл. 15.07.2016. Опубл. 10.03.2017. Бюл. № 5. 2017.
18. *Liu Y. D., Fang F. F., Choi H. J.* Silica nanoparticle decorated conducting polyaniline fibers and their electrorheology // *Mater. Lett.* 2010. Vol. 64. P. 154–156.
19. *Яцишин М., Макогон В., Демченко П. та ін.* Властивості композитів поліанілін/глауконіт, синтезованих у водних розчинах сульфатної кислоти // *Вісник Львів. ун-ту. Вип. 56. Сер. хім.* 2015. Ч. 2. С. 360–370.
20. *Radoičić M., Ćirić-Marjanović G., Šaponjić Z. V. et al.* Structural and magnetic properties of nanocomposites based on nanostructured polyaniline and titania nanotubes // *J. Mater. Sci.* 2013. Vol. 48. P. 5776–5787.
21. *Ren L., Li K., Chen X.* Soft template method to synthesize polyaniline microtubes doped with methyl orange // *Polym. Bull.* 2009. Vol. 63. P. 15–21.
22. *Duboriz I., Pud A.* Polyaniline/poly(ethylene terephthalate) film as a new optical sensing material // *Sensor. Actuat. B-Chem.* 2014. Vol. 190. P. 398–407.

23. Drury A., Chaure S., Kröll M. et al. Fabrication and Characterization of Silver/Polyaniline Composite Nanowires in Porous Anodic Alumina // *Chem. Mater.* 2007. Vol. 19. P. 4252–4258.
24. Jiang J., Li L., Xua F. Polyaniline–LiNi ferrite core–shell composite: Preparation, characterization and properties // *Mater. Sci. Engineer. A.* 2007. Vol. 456. P. 300–304.
25. Yang D., Lu W., Goering R. Investigation of polyaniline processibility using GPC/UV-vis analysis // *Synth. Met.* 2009. Vol. 159. P. 666–674.
26. Sonawane Y. S., Kulkarni M. V., Kale B. B., Aiyer R. C. Electrical and humidity sensing properties of synthesized hydrophosphoric acid doped polyaniline // *Polym. Adv. Technol.* 2008. Vol. 19. P. 60–65.
27. Shimano J. Y., MacDiarmid A. G. Polyaniline, a dynamic block copolymer: key to attaining its intrinsic conductivity // *Synth. Met.* 2001. Vol. 123. P. 251–262.
28. 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.
29. Binitha N., Sugunan S. Polyaniline/Pillared Montmorillonite Clay Composite Nanofibers // *J. Appl. Polym. Sci.* 2008. Vol. 107. P. 3367–3372.
30. Nascimento G., Marcia L. Structure of polyaniline formed in different inorganic porous materials: A spectroscopic study // *Eur. Polym. J.* 2008. Vol. 44. P. 3501–3511.
31. Liu P. Preparation and characterization of conducting polyaniline/silica nanosheet composites // *Curr. Op. Sol. Stat. Mater. Sci.* 2008. Vol. 12. P. 9–13.
32. 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.
33. Blinova N. V., Trchova M., Stejskal J. The polymerization of aniline at a solution–gelatin gel interface // *Eur. Polymer J.* 2009. Vol. 45. P. 668–673.
34. 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.
35. Sreedhar B., Radhika P., Neelima B. et al. Synthesis and characterization of polyaniline: nanospheres, nanorods, and nanotubes – catalytic application for sulfoxidation reactions // *Polym. Adv. Technol.* 2009. Vol. 20. P. 950–958.
36. Zhang Z., Wan M., Wei Y. Highly Crystalline Polyaniline Nanostructures Doped with Dicarboxylic Acids // *Adv. Funct. Mater.* 2006. Vol. 16. P. 1100–1104.
37. Yatsyshyn M., Saldan I., Milanese C. et al. Properties of Glaucinite/Polyaniline Composite Prepared in Aqueous Solution of Citric Acid // *J. Polym. Environm.* 2016. Vol. 24. P. 196–205.
38. Yatsyshyn M., Makogon V., Reshetnyak O. et al. Properties of the hybrid glaucinite/polyaniline composites synthesized in the aqueous citrate acid solutions // *Chem. Chem. Technol.* 2016. № 4. P. 429–435.
39. 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.
40. Shishkanova T. V., Matějka P., Král V. et al. Optimization of the thickness of a conducting polymer, polyaniline, deposited on the surface of poly(vinyl chloride) membranes: A new way to improve their potentiometric response // *Anal. Chim. Acta.* 2008. Vol. 624. P. 238–246.

SOLID-PHASE SYNTHESIS OF POLYANILINE AND KAOLIN/POLYANILINE COMPOSITE

U. Tsiko¹, M. Yatsyshyn¹, Yu. Kulyk¹, R. Serkiz¹, N. Pandyak²

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

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

Samples of the polyaniline and its composites with kaolin have been produced by of mechano-chemical method (solid-phase synthesis). The formation of composites was confirmed by results of X-ray phase, FTIR spectral and thermogravimetric analysis. The comparative analysis of the synthesized samples of polyaniline and and kaolin/polyaniline composite has been carried out. It is determined that the polyaniline is crystalline and has a phenazine-like structure, while the structure of the composites is amorphous-crystalline with phenazine-like crystalline inclusions in the structure of amorphous phase of polyaniline. The synthesized polyaniline has microgranular morphology, while the ribbon-like morphology is typical for samples of composite. It was found that between polyaniline macromolecules and kaolin particles there is weak interfacial interaction in the results of the hydrogen bonds formation that leads to the higher electrical conductivity of the samples of kaolin/polyaniline composite in comparison with polyaniline. The kinetics of the pressure-actuated chemical synthesis has been studied and it was found that both for the chemical synthesis in solution and pressure-actuated synthesis observe the presence of the induction period. The model of solid phase pressure-actuated chemical synthesis of the polyaniline and its composite with kaoline has been proposed on the base of the obtained results.

Key words: solid state synthesis, aniline, polyaniline, kaoline, composite, structure, morphology.

Стаття надійшла до редколегії 31.10.2016

Прийнята до друку 04.01.2017