

УДК 544.72.023.2:678.742.2+678.746.52:547.551.1

## ПОРІВНЯЛЬНИЙ АНАЛІЗ ВЛАСТИВОСТЕЙ МЕХАНОХІМІЧНО ТА ХІМІЧНО СИНТЕЗОВАНИХ ЗРАЗКІВ ПОЛІАНІЛІНУ ТА КОМПЗИТІВ ЦЕОЛІТ/ПОЛІАНІЛІН

У. Ціко<sup>1</sup>, М. Яцишин<sup>1\*</sup>, Н. Герман<sup>1</sup>, С. Корній<sup>2</sup>, Н. Пандяк<sup>3</sup>, О. Решетняк<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Львівський національний університет імені Івана Франка,  
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна  
e-mail: m\_yatsyshyn@franko.lviv.ua;

<sup>2</sup>Фізико-механічний інститут імені Г. В. Карпенка НАН України,  
вул. Наукова, 5, 79060 Львів, Україна;

<sup>3</sup>Національний лісотехнічний університет України,  
вул. Генерала Чупринки, 105, 79057 Львів, Україна

Механохімічним (твердофазовим) і хімічним (рідкофазовим) синтезами отримано поліанілін і композити на основі цеоліту та поліаніліну з низьким вмістом полімеру. Утворення композитів цеоліт/поліанілін підтверджено рентгенофазовим, ІЧ–ФІ-спектральним і термогравіметричним аналізами. Порівняно спектральні, термічні та електричні властивості синтезованих зразків поліаніліну і композита цеоліт/поліанілін. Показано, що структура зразків поліаніліну синтезованих як механохімічним, так і хімічним методами є аморфною. Структура поліаніліну в композитах цеоліт/поліанілін також є, головню, кристалічно-аморфною з включенням кристалічних частинок цеоліту як матриць, на яких сформовано частинки поліаніліну у вигляді емеральдинової солі сульфатної кислоти. З'ясовано, що між макромолекулами поліаніліну та частинками цеоліту наявна слабка міжфазова взаємодія за допомогою водневих зв'язків між поверхневими гідрокси групами цеоліту та імінними атомами макромолекулярних ланцюгів поліаніліну. Термічна стійкість композитів цеоліт/поліанілін є набагато вищою, ніж чистого ПАН, що зумовлено вмістом цеоліту в композиті. Хімічні склади композитів є практично ідентичними. Визначено, що питома електропровідність механохімічно синтезованих зразків поліаніліну і композита цеоліт/поліанілін є у декілька разів вищою за питому електропровідність хімічно синтезованих зразків.

*Ключові слова:* синтез, поліанілін, цеоліт, композит, структура, морфологія.

DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.5902.363>

Сьогодні синтезовано широкий спектр композитних матеріалів на основі традиційних полімерів, як-от поліетилен, поліпропілен, поліметилметакрилат, епоксидна смола, полікапролактон, поліуретан тощо та природних (мінеральних) або синтетичних глини чи природних мінералів [1–5]. Після відкриття нового класу таких органічних полімерів, як поліацетилен, поліанілін, поліпірол тощо [6, 7], вчені активно

взялися за синтез композитних матеріалів на основі поліаніліну (ПАН) та мінеральних глин (МГ) і природних мінералів (ПМ) [2]. Головною причиною зацікавлення вчених є отримання нового виду композиційних матеріалів із синергетичною або комплементарною поведінкою, які отримали назву гібридні матеріали [1–7]. Як природні мінерали, для синтезу композитів використовують не так багато різних мінеральних глин та природних мінералів. Головно, це шаруваті МГ (монтморилоніти) чи каркасні ПМ (цеоліти) [8]. Утворені композити можуть бути як мікро-, так і наноматеріалами. Загалом ці композити, особливо нанокompозити на основі ПАН та ПМ з гібридними властивостями, розглядають дослідники як дуже перспективні матеріали для різних технологічних застосувань [3, 9]. Однак у багатьох випадках виникає проблема модифікації поверхонь ПМ електроактивними полімерами з метою надання їм інших властивостей, зокрема сорбційних, електропровідних, каталітичних тощо.

У техніці полімерні нанокompозити із ПМ є новим класом композиційних матеріалів, у яких ПМ за низьких концентрацій або об'ємів з нанометровими розмірами частинок диспергований як наповнювач у полімерній матриці [4, 8]. Наявність у нанокompозитах ПМ у кількостях, до 5 %, може викликати значне посилення механічних (міцність, твердість) [10], фізичних (питома електропровідність, оптичні, поглинання електромагнітних випромінювань, сорбційні) [11] та хімічних (окисно-відновні, каталітичні, резистентності займистості) властивостей ПАН [2, 4].

Багато робіт присвячено синтезу композитів на основі цеоліту (Цт) та електропровідних полімерів (ЕПП). Цеоліт – полікристалічний, мікропористий матеріал з практично рівномірним розподілом пор за розмірами. Завдяки унікальним фізичним і хімічним властивостям (кристалічності, термічній стабільності, іонообмінності тощо) цеоліти давно використовують як адсорбенти важких металів, хімічні сита для пом'якшення води [12, 13]. У світі активно проводять дослідження можливості застосування цеолітів для створення композитних матеріалів із поліаніліном та їхнього використання [14–18]. В Україні існує багато родовищ цеоліту, зокрема Сокирянське на Закарпатті. Однак цеоліти українського походження практично не досліджені на предмет створення композитів із ЕПП. Завдяки поєднанню властивостей цеоліту та ЕПП і ПАН, зокрема, можна вирішити питання зменшення або повного уникнення процесу старіння ЕПП, яке призводить до необоротного зменшення електропровідності ЕПП і є головним обмеженням їхнього використання в сучасних технологіях під час виготовлення антистатичних покриттів, сонячних батарей, електронних пристроїв і т. д. Старіння – це складний процес, пов'язаний з втратою допуючої домішки, хлоруванням кілець, окисненням, гідролізом і зшиванням ланцюгів. Очікується, що за допомогою неорганічних речовин природного походження з шаруватою і пористою структурою, наприклад, монтморилонітів, цеолітів тощо, можна сповільнити процес старіння полімерів та підвищити їхню електропровідність, як було показано на прикладі аморфного поліпіролу [19].

Мета нашої праці полягала в отриманні композитів цеоліт/поліанілін (Цт/ПАН) з малим вмістом ПАН за допомогою механохімічного та хімічного синтезів і порівнянні деяких їхніх фізико-хімічних властивостей. Для цього для синтезів композитів Цт/ПАН використовували малі кількості анілін сульфату (АнСт) стосовно Цт. Співвідношення АнСт : Цт становило  $\sim 1 : 10$ , а АнСт : окисник – амонійпероксодисульфат (АПС) –  $1 : 1,1$ .

Для хімічних перетворень ми використовували такі реактиви та матеріали: АнСт та АПС (виробник ALDRICH), водний 0,5 М розчин  $H_2SO_4$  готували з фіксаналів фірми "Merck". Для синтезу композитів використовували цеоліт Сокирянського родовища (Закарпатська обл.) з розміром частинок до 20 мкм [13]. Розчинники – дистильована вода і перегнаний ацетон.

#### **Методика механохімічного синтезу ПАН та композиту Цт/ПАН**

Механохімічний синтез зразка поліаніліну (умовне позначення – ПАН(м)) проводили розтиранням наважки АнСт (3,08 г) у фарфоровій ступці впродовж 10 хв з наступним додаванням наважки АПС (5,46 г) і розтиранням суміші впродовж 2 год. Співвідношення (моль) Ан : АПС у всіх синтезах становило 1 1,1. Приготовлену таким способом суміш залишали на 24 год в ексікаторі.

Механохімічний синтез зразка цеоліт/поліанілін (умовне позначення – Цт/ПАН(м)) проводили у фарфоровій ступці. Суміш наважок АнСт (0,308 г) і Цт (2,0 г) розтирали пестиком упродовж 10 хв. Після чого до цієї суміші додавали порошок АПС (0,546 г) і знову розтирали впродовж 2 год і залишали на 24 год в ексікаторі.

#### **Методика хімічного синтезу ПАН та композита Цт/ПАН**

Для хімічного синтезу зразка поліаніліну (умовне позначення – ПАН(х)) наважки АнСт (3,08 г) і АПС (5,46 г) розчиняли в окремих порціях по 50 мл дистильованої води. До 50 мл розчину АнСт додавали 12,5 мл  $H_2SO_4$  (0,5 М). Отримані розчини зливали та перемішували механічною мішалкою впродовж 2 год і залишали на 24 год.

Для хімічного синтезу зразка цеоліт/поліанілін (умовне позначення – Цт/ПАН(х)) наважки АнСт (0,308 г) і АПС (0,546 г) розчиняли в окремих порціях по 50 мл дистильованої води. До розчину додавали 2 г Цт і перемішували впродовж години. До 50 мл розчину АнСт додавали 12,5 мл  $H_2SO_4$  (0,5 М). Отримані розчини зливали та перемішували механічною мішалкою впродовж 2 год і залишали на 24 год.

#### **Методика підготовки зразків для досліджень**

Отримані механохімічним способом зразки вводили у 100 мл дистильованої води. З розчинів зразків, отриманих хімічним способом, декантували водну фазу і додавали 100 мл дистильованої води. Усі чотири зразки, які перебували у водному середовищі, піддавали дії ультразвукових хвиль упродовж 10 хв для руйнування агрегатів ПАН. Після чого зразки фільтрували за допомогою воронки Бюхнера і колби Бунзена та послідовно промивали 400 мл дистильованої води і 100 мл ацетону на паперовому фільтрі для видалення непрореагованих залишків ініціатора, мономера й олігомерів ПАН. Отримані темно-зелені осади сушили у вакуумній шафі впродовж 24 год за температури 60 °С. Висушені зразки досліджували за допомогою різних методів.

Дифрактограми зразків реєстрували за допомогою дифрактометра марки Дрон-4 з  $Cu K\alpha$  випромінюванням ( $\lambda = 1,54060 \text{ \AA}$ ) у режимі відбивання. Інфрачервоний спектральний аналіз із Фур'є перетворенням (ІЧ-ФП) порошків 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 порошкоподібних зразків виконували за допомогою Дериватографа марки Q 1500-D в температурному інтервалі 20–900 °С зі швидкістю нагрівання 10 град/хв в атмосфері повітря. Тиглі корундові, еталон  $Al_2O_3$ . Маса зразка становила 100 мг. Морфологію частинок та склад ПАН і композитів Цт/ПАН досліджували за мікрофотографіями та енергодисперсійними спектрами (ЕД-спектри), відповідно.

Для чого зразки диспергували ультразвуком у воді, наносили на платинову пластинку і висушували за кімнатної температури. Прискорювальна напруга становила 20 кВ. Електропровідність зразків визначали вимірюванням їхнього опору у чарунках типу “сандвіч” та комплексу апаратури для вимірювання опору Rigol DM 3068 за температури  $293 \pm 1$  К з наступним розрахунком питомої електропровідності [20]. Для цього порошкоподібні зразки полімеру чи композита пресували у таблетки товщиною  $\sim 2$  мм і діаметром 9 мм у металевій пресформі при зусиллі  $150 \text{ атм/см}^2$  упродовж 5 хв за температури  $293 \pm 1$  К.

### Структура ПАН та композитів Цт/ПАН

Дифрактограми синтезованих зразків, а також Цт зображено на рис. 1 і відповідають таким, які описані в [21–23]. Як бачимо з рис. 1, крива 1, для дифрактограми ПАН властива наявність серії дифракційних піків на фоні аморфного гало в межах  $2\theta = 15\text{--}35^\circ$ . Дифрактограма зразка композита містить практично ті самі піки, що й дифрактограма зразка ПАН, тільки значно меншої інтенсивності (див. рис. 1, крива 2). На цій дифрактограмі простежуються інтенсивні піки, які відповідають цеоліту (див. рис. 1, крива 3) [17]. Як бачимо з дифрактограм (рис. 1, а і б, криві 1), зразки ПАН(м) і ПАН(х) мають аморфну структуру (наявність широкого гало з двома максимумами в межах  $2\theta = 12\text{--}33^\circ$ ). Вища інтенсивність максимуму при  $2\theta = 21^\circ$  свідчать про вищий вміст емеральдинової основи ПАН, ніж його ЕмС (максимум при  $2\theta = 26^\circ$ ) у вигляді гідросульфату ПАН [24]. Для дифрактограм механохімічно і хімічно синтезованих композитів Цт/ПАН (рис. 1, а і б, криві 2) властива наявність більшого числа характеристичних піків, що зумовлено вмістом у складі композита цеоліту.

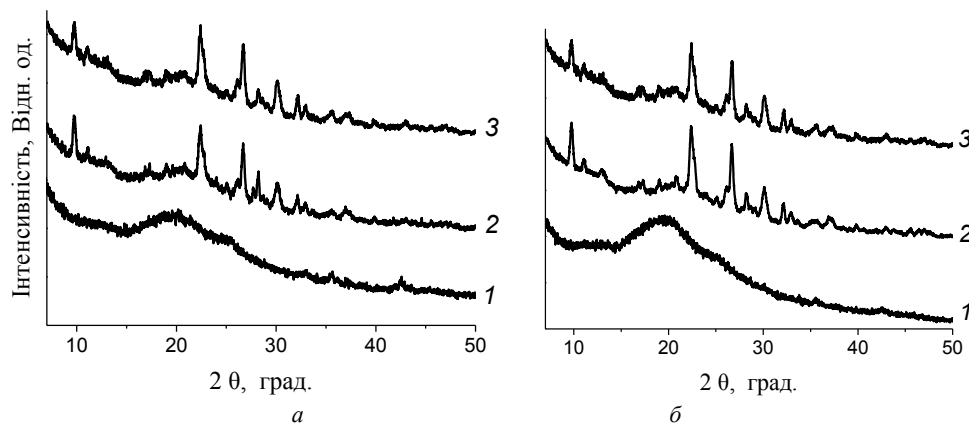


Рис. 1. X-променеві дифрактограми зразків: а – ПАН(м) – 1, Цт/ПАН(м) – 2;  
б – ПАН(х) – 1, Цт/ПАН(х) – 2; Цт – 3

Fig. 1. X-ray diffraction patterns: а – PAN(m) – 1, Zt/PAN(m) – 2;  
б – PAN(x) – 1, Zt/PAN(x) – 2; Zt – 3

Цеоліт є полікристалічною речовиною і для нього характерний набір дифракційних піків, найінтенсивнішими серед яких є піки при  $2\theta = 23,8, 26,5, 21,9, 31,4, 35,7^\circ$  [15]. Ці піки маскують характеристичні піки ПАН при  $2\theta = 2^\circ$  і  $26^\circ$  у композитах, що не дає змоги однозначно характеризувати ці піки. Наявні на дифрактограмах ПАН і композитів інші гострі піки можуть відповідати різній організації молекулярних ланцюжків ПАН, які призводять до появи декількох

порядків малої дальності. Порівнюючи криву (2) і криву (3) на рис. 1, бачимо, що дифракція зразка композита Цт/ПАН подібна до такої цеоліту. Це також показує, що Цт практично не впливає на кристалічність ПАН.

ІЧ-ФП-спектри досліджених зразків у межах  $4\,000\text{--}650\text{ cm}^{-1}$  зображено на рис. 2. Форма ІЧ-ФП спектрів зразків (рис. 2, *a*, *б*, крива 1 і табл. 1) і набір характеристичних смуг відповідає ПАН [21–23]. Дві інтенсивні характеристичні смуги при  $\sim 1\,557$  і  $\sim 1\,489\text{ cm}^{-1}$  (див. рис. 2 і табл. 1) відповідають валентним коливанням хіноїдного (*Q*) і бензенічного (*B*) кілець макромолекул ПАН і є ознакою для ідентифікації ПАН як структури з чергуванням хіноїдних і бензенічних кілець у макромолекулярному ланцюгу [21–23].

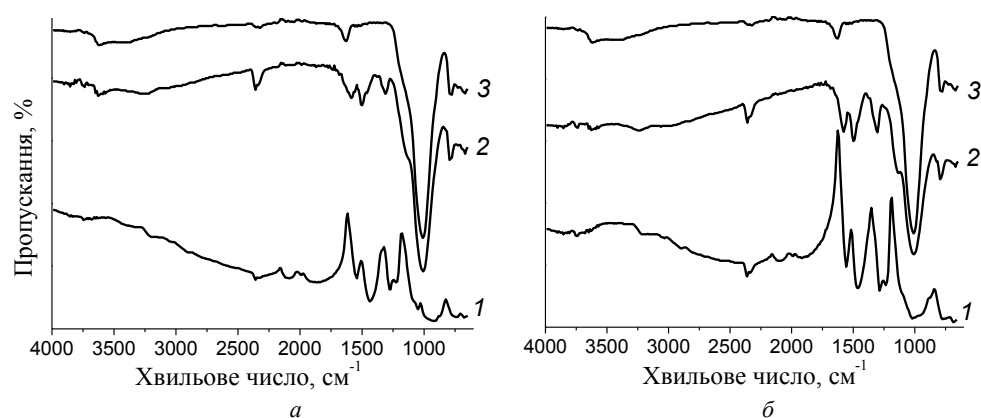


Рис. 2. ІЧ-ФП спектри зразків: *a* – ПАН(м) – 1, Цт/ПАН(м) – 2, Цт – 3;

*б* – ПАН(х) – 1, Цт/ПАН(х) – 2, Цт – 3

Fig. 2. FTIR spectra of samples: *a* – PAn(m) – 1, Zt/PAn(m) – 2, Zt – 3;

*б* – PAn(c) – 1, Zt/PAn(c) – 2, Zt – 3

Інтенсивності характеристичних смуг хімічно синтезованого ПАН і Цт/ПАН є вищими за інтенсивності подібних смуг механохімічно синтезованих зразків (див. рис. 2, *a*, криві 1 і 2). Це може засвідчувати про більшу товщину шару ПАН на поверхні Цт.

Таблиця 1

Основні характеристичні смуги зразків ПАН і Цт/ПАН

Table 1

The main characteristic bands of PAn and Zt/PAn samples

Зразки	Хвильові числа коливань груп атомів, $\text{cm}^{-1}$						
	$\text{NH}_{2\text{ce}}$ , $\text{N-H}_e$	$\text{N=Q=N}_e$	$\text{N-B-N}_e$	$\text{C-N}_e$	$\text{C-N}^{++}_e$	$\text{C-N}^+_e$	$\text{C-H}_{\text{m}}$
ПАН(м)	3 404	1 557	1 489	1 332	1 225	1 145	814
Цт/ПАН(м)	3 404	1 586	1 518	1 410	1 307	1 205	736
ПАН(х)	3 404	1 557	1 489	1 342	1 235	1 147	844
Цт/ПАН(х)	3 404	1 577	1 518	1 391	1 303	1 207	746

Примітка: *c* – симетричні; *e* – валентні; *n* – площинні; *nn* – позаплощинні; *Q* – хіноїдний цикл; *B* – бензенічний цикл.

Смуга при  $1\,332\text{ см}^{-1}$  відповідає валентним коливанням C–N груп вторинних ароматичних амінів. Наявність характеристичної смуги при  $1\,225\text{ см}^{-1}$ , яка відповідає валентним коливанням C–N<sup>+</sup> групи, свідчить про протонований стан ПАН, тобто утворення емеральдинової солі ПАН [21–23]. Проте для композитів простежується зміщення основних характеристичних смуг (див. табл. 1) пов'язане з впливом Цт на структуру ПАН, що викликано утворенням водневого зв'язку між поверхневими –O–H групами Цт та –N= групами макромолекул ПАН [21–25].

Співвідношення інтенсивностей ( $R$ ) двох основних характеристичних смуг при  $\sim 1\,586$  і  $\sim 1\,518\text{ см}^{-1}$  свідчать про ступінь окиснення ПАН, який розрахований за формулою:  $R = (I_{1\,586\pm 1\,557}/I_{1\,518\pm 1\,489})$ . Результати розрахунків занесено до табл. 2.

Таблиця 2

Інтенсивність абсорбції ( $I$ ) та співвідношення інтенсивностей смуг коливання хіноїдних і бензеноїдних циклів у зразках ПАН і Цт/ПАН

Table 2

The absorption intensity ( $I$ ) and ratio of the intensity of oscillation bands (quinoid/benzenoid rings) for the PAn and Zt/PAn samples

Зразок	$I_{1\,586\pm 1\,557}$	$I_{1\,518\pm 1\,489}$	$R \pm 0,02$
ПАН(м)	8,52	9,93	0,86
Цт/ПАН(м)	79,55	81,67	0,97
ПАН(х)	10,86	13,86	0,78
Цт/ПАН(х)	67,99	70,95	0,96

Як бачимо з табл. 2, ступінь окиснення ПАН у композитах перебуває в межах  $0,96 \pm 0,02$ , що свідчить про практично однакове число хіноїдних і бензеноїдних циклів у макромолекулах ПАН у композитах. У випадку хімічно синтезованого зразка ступінь окиснення становить  $0,78 \pm 0,02$ , що засвідчує дещо нижчу кількість хіноїдних циклів у макромолекулах ПАН.

#### Дериватографічний аналіз

Термічні властивості, визначені за термогравіметричними (ТГ) і диференціальними термогравіметричними (ДТГ) кривими у межах  $20\text{--}850\text{ }^\circ\text{C}$ , зображено на рис. 3, ілюструють відмінність процесу втрати маси зразками ПАН та композитів Цт/ПАН, які відбуваються з різною втратою маси, що зумовлено вмістом Цт. Втрата маси зразками ПАН становить  $\sim 98\%$  і проходить у три стадії, а втрата маси зразками Цт/ПАН становить  $16,4 \pm 0,2\%$ , з яких  $10,1 \pm 0,2\%$  припадає на втрату маси Цт. Перша є в межах  $50\text{--}150\text{ }^\circ\text{C}$ , друга –  $150\text{--}220\text{ }^\circ\text{C}$ , третя –  $230\text{--}750\text{ }^\circ\text{C}$  (див. рис. 3, а–г). Друга стадія розкладу зразка Цт/ПАН(х) починається при  $260\text{ }^\circ\text{C}$  і триває до  $818\text{ }^\circ\text{C}$ . У першій стадії виділяється фізично зв'язана (адсорбована) вода, у другій – допуюча речовина і вода, у третій відбувається термоокиснювальна деструкція ПАН і смолистих продуктів окиснення ПАН з виділенням газоподібних продуктів [25]. Як бачимо з рис. 3, криві 2 і 5, друга стадія не є яскраво вираженою через низький вміст допанта в ПАН, осадженому на частинках Цт. Термоокиснювальна деструкція ПАН у композиті Цт/ПАН(м) відбувається подібно зразка чистого ПАН у три стадії, проте вона закінчується при  $\sim 620\text{ }^\circ\text{C}$ , на відміну від зразків чистого ПАН. Сумарна втрата маси зразками ПАН становить  $\sim 98\%$ , а зразками композитів –  $\sim 16\%$ . Менший відсоток втрати маси композитами зумовлений наявністю в них переважаючої кількості Цт стосовно ПАН. Під час нагрівання Цт втрачає  $\sim 11,2\%$  маси внаслідок випаровування адсорбованої води та води, яка утворюється внаслідок відщеплення поверхневих O–H груп [26].

Більш виуклий характер ТГ кривої втрати маси зразком ПАН(х) може свідчити про деяку відмінність макромолекулярних ланцюгів ПАН. ДТГ криві підтверджують стадійність втрати маси зразками (див. рис. 3, в і з).

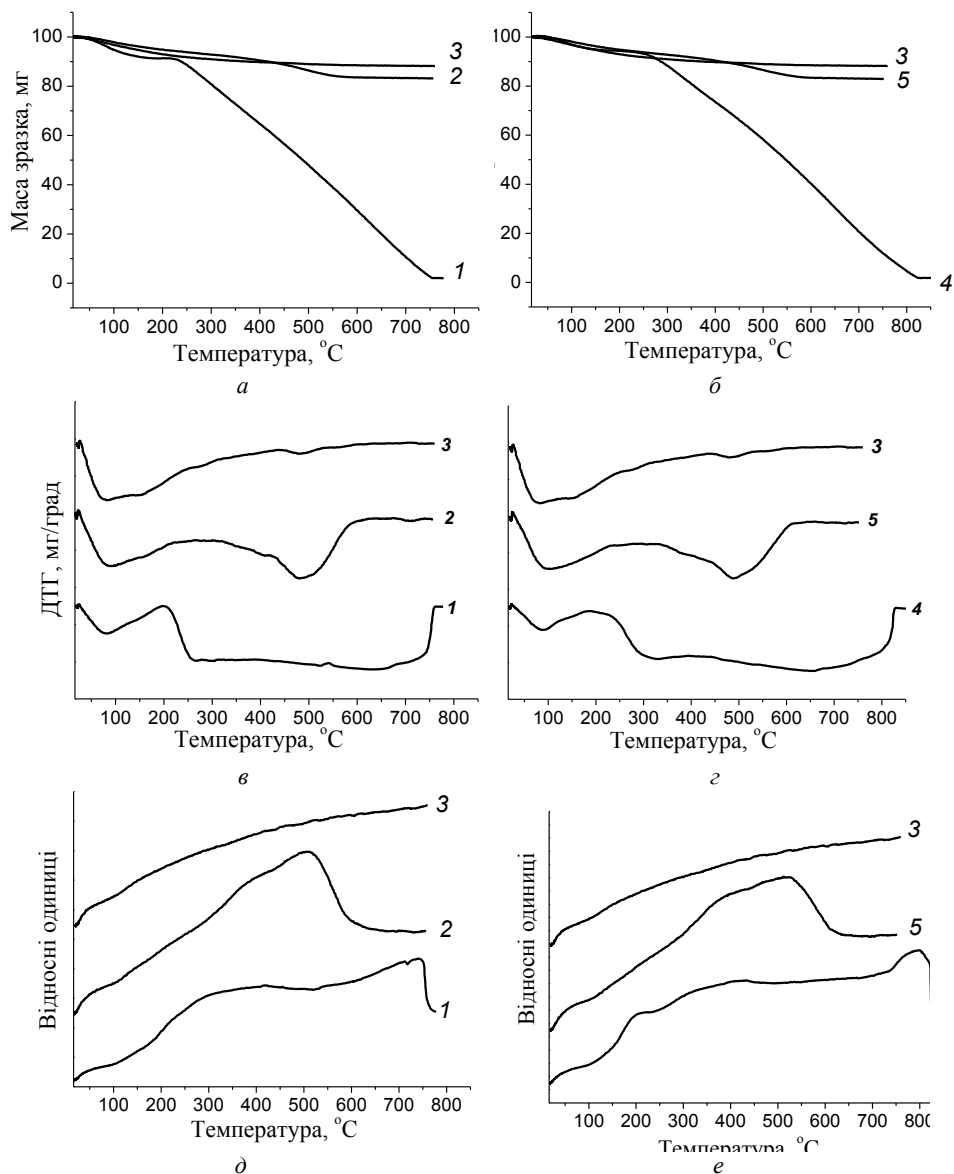


Рис. 3. ТГ (а, б), ДТГ (в, г) і ДТА (д, е) – криві зразків PAN(m) – 1, Цт/PAN(m) – 2, Цт – 3, PAN(x) – 4, Цт/PAN(x) – 5

Fig. 3. TG (a, б), DTG (в, г) and DTA (д, е) – curve of the PAN(m) – 1, Zt/PAN(m) – 2, Zt – 3, PAN(c) – 4, Zt/PAN(m) – 5 samples

На рис. 3 (д, е) зображено ДТА-криві досліджених зразків. Ці криві як складові дериватографічного аналізу слугують характеристиками теплових ефектів, що проявляються за нагрівання зразків. Для всіх зразків в інтервалі температур ~200–600 °С властива наявність екзотермічних піків, зумовлених процесами термоокиснювальної деструкції PAN, який є одним із основних компонентів зразків PAN та Цт/PAN.

За визначеними брутто-площами під ДТА кривими (див. табл. 3) визначено, що сумарний тепловий ефект реакцій, які відбуваються під час нагрівання зразків для ПАН, є приблизно в два рази більший, ніж для композитів Цт/ПАН, що зумовлено меншим вмістом ПАН у зразках композитів. Теплові ефекти механохімічно синтезованих зразків є меншими за значення теплових ефектів хімічно синтезованих зразків, що може бути зумовлено механохімічною деструкцією ПАН у процесі синтезу.

Таблиця 3

Значення відносних площ під ДТА кривими для досліджених зразків

Table 3

The values of relative areas under DTA curves for the studied samples

Зразок	Площа, в.о.
ПАН(м)	69299,18
ПАН(х)	96428,44
Цт/ПАН(м)	37819,15
Цт/ПАН(х)	44537,95

#### Енергодисперсійний мікроаналіз та СЕМ-зображення зразків

За допомогою рентгенівського мікроаналізу визначено елементний склад Цт, ПАН та композитів Цт/ПАН. З ЕД-спектру цеоліту (див. рис. 4 і табл. 4) бачимо, що цей зразок цеоліту, головню, складається з атомів Al, Si та O. СЕМ зображення порошкоподібних зразків відповідають наведеним авторами [14].

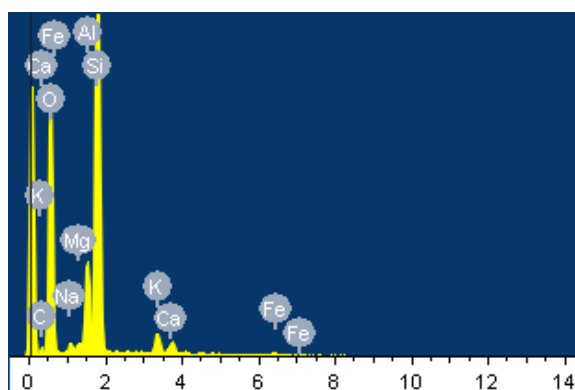


Рис. 4. ЕД-спектр цеоліту

Fig. 4. EDX spectrum of zeolite

Таблиця 4

Елементний склад цеоліту

Table 4

The elemental composition of zeolite

Елемент	Масовий %	Атомний %	Елемент	Масовий %	Атомний %
C	7,41	11,74	Si	28,40	19,24
O	51,84	61,66	K	2,63	1,28
Na	0,66	0,55	Ca	1,58	0,75
Mg	0,35	0,27	Fe	1,43	0,49
Al	5,69	4,01			
Разом				100,00	100,00



На рис. 5, *a* і *в* наведено ЕД-спектри зразків ПАН. Інтенсивний пік при 0,4 кеВ відповідає атомам карбону (С), слабкий пік при 0,55 кеВ – оксигену (О), а пік середньої інтенсивності при 2,3 кеВ – сульфур (S), що підтверджує наявність ПАН допованого  $H_2SO_4$  у процесі синтезу. З мікрофотографій порошкоподібних зразків ПАН (див. рис. 5, *б* і *г*) бачимо, що нанорозмірні частинки ПАН у зразку ПАН(м) є менш агрегованими в мікророзмірні агрегати, тоді як у зразку ПАН(х) ці агрегати є значно більших розмірів.

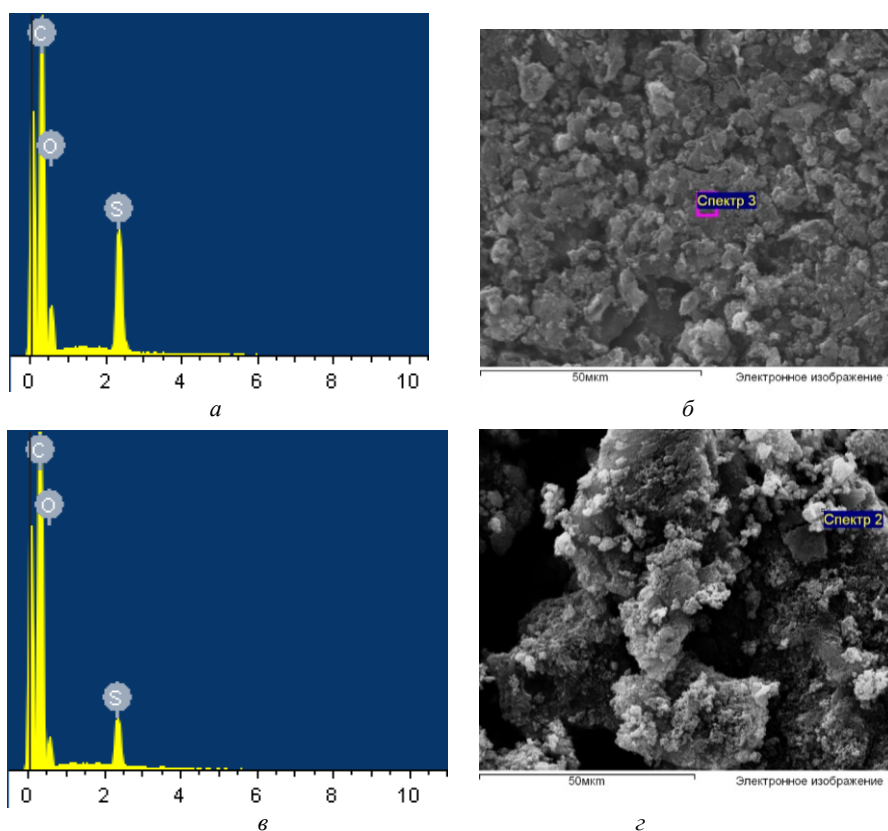


Рис. 5. ЕД-спектри (*a*, *в*) та електронні зображення (*б*, *г*) зразків ПАН(м) (*a*, *б*) і ПАН(х) (*в*, *г*)

Fig. 5. EDX spectra (*a*, *v*) and SEM images (*б*, *г*) of PAN(m) (*a*, *б*) and PAN(c) (*в*, *г*) samples

На ЕД-спектрі композитів Цт/ПАН (див. рис. 6), крім піків, властивих ПАН, наявні інтенсивні піки, які відповідають атомам, які є складовими Цт. Сумірність інтенсивностей піків на ЕД-спектрах композитів засвідчує про те, що кількість ПАН на поверхні Цт є практично однаковою.

Мікрофотографії зразків (див. рис. 6, *б*, *г*) подібні до наведених у [27], ілюструють, що частинки композитів є агрегованими і складаються з нанорозмірних макромолекулярних агрегатів Цт/ПАН.

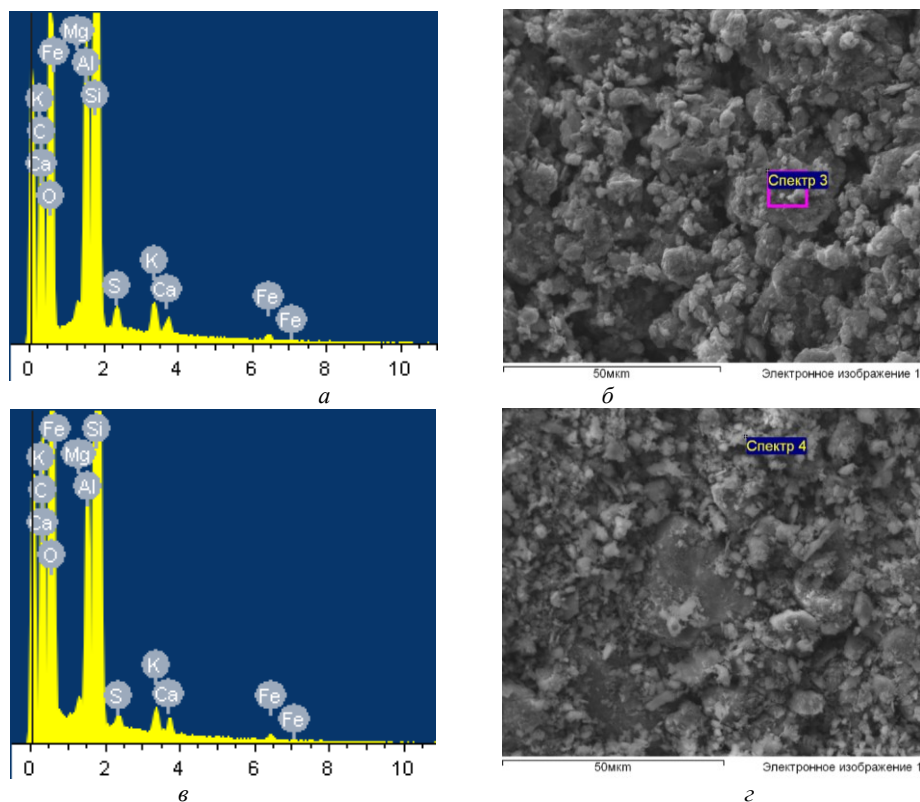


Рис. 6. ЕД-спектри (а, в) та електронні зображення (б, г)  
зразків Цт/ПАН(м) (а, б) і Цт/ПАН(х) (в, г)

Fig. 6. EDX spectra (a, c) and SEM images (b, d) of Zt/PAn(m) (a, b) and Zt/PAn(c) (c, d) samples

#### Електропровідність зразків.

Поліанілін у формі ЕМС будь-яких кислот (неорганічних та органічних) володіє електронною провідністю [1–3]. Результати вимірювань та обчислення значень електропровідності ( $\sigma$ ) для отриманих зразків наведено в табл. 5.

Цеоліт володіє дуже низьким значенням електропровідності. Як бачимо з результатів, композити Цт/ПАН володіють у декілька разів вищою питомою електропровідністю стосовно ПАН. У співвідношенні Цт : ПАН (10 : 1) електропровідність композита Цт/ПАН перевищує електропровідність ПАН, що є дуже цікавим ефектом. Подібний ефект ми простежували в композитах каолініт/поліанілін [25], проте співвідношення компонентів у композиті становило 1 : 1. Автори [19] визначили, що збільшення вмісту Цт у композиті з ПАН практично не впливає на електропровідність, тоді як збільшення вмісту Цт у композиті з поліпіролом приводить до зростання електропровідності. Механохімічний синтез композита призводить до вищого ступеня подрібнення частинок Цт, що збільшує площу контакту макромолекул ПАН. Очевидно, що наявність ПАН на поверхні частинок Цт сприяє утворенню струмопровідних доріжок з мінімальним електричним опором. Однак не можна остаточно ігнорувати впливом на електропровідність іонів сульфатної кислоти, яка є допантом ПАН, хоча її кількості є надзвичайно малі.

Таблиця 5

Питома електропровідність досліджених зразків

Table 5

Specific electrical conductivity of the studied samples	
Зразок	$\sigma \pm 0,005$ (См·см <sup>-1</sup> )
ПАН(м)	0,026
ПАН(х)	0,005
Цт/ПАН(м)	2,066
Цт/ПАН(х)	1,979
Цт	$1,31 \cdot 10^{-6}$

Механохімічним (твердофазовим) і хімічним (в розчині) синтезами отримано зразки поліаніліну (ПАН(м) і ПАН(х)) та зразки композитів на основі цеоліту і поліаніліну (Цт/ПАН(м) і Цт/ПАН(х)) та проведено порівняльну характеристику їхніх властивостей. За допомогою рентгенофазового аналізу показано, що структура поліаніліну в отриманих зразках ПАН(х) і композита Цт/ПАН(х) є переважно аморфною з малим вмістом кристалічної фази. З'ясовано, що між макромолекулами ПАН та поверхнею цеоліту існує міжфазова взаємодія завдяки водневим зв'язкам. ІЧ-ФП спектральний аналіз зразків підтвердив, що макромолекули поліаніліну утворюються 1,4-приєднанням анілінових ланок. Термічна стійкість хімічно синтезованого композита Цт/ПАН(х) є вищою за термічну стійкість механохімічно синтезованого композита Цт/ПАН(м), що, очевидно, зумовлено частковою механохімічною деструкцією ПАН у процесі механохімічного синтезу. Термічна стійкість хімічно синтезованого композита Цт/ПАН(х) є набагато вищою, ніж чистого ПАН, що, очевидно, зумовлено утворенням ПАН у порах цеоліту та вмістом цеоліту в композиті. Синтезовані зразки під час нагрівання поетапно втрачають масу завдяки виділенню води, допуючого компонента і води та термоокиснювальної деструкції поліаніліну. Питома електропровідність механохімічно синтезованих зразків ПАН(м) і композита Цт/ПАН(м) є у декілька разів вищою за питому електропровідність хімічно синтезованих зразків ПАН(х) і композита Цт/ПАН(х). За цими ознаками композити цеоліт/поліанілін володіють гібридними властивостями і є гібридними матеріалами.

1. Sanchez C., Julián B., Belleville P., Popall M. Applications of hybrid organic–inorganic nanocomposites // J. Mater. Chem. 2005. Vol. 15. P. 3559–3592. DOI: <https://doi.org/10.1039/b509097k>
2. Pomogailo A. D. Hybrid Intercalative Nanocomposites // Inorg. Mater. 2005. Vol. 41, Is. 1. P. S47–S74 DOI: <https://doi.org/0020-1685/05/4101-S0047>.
3. Hussain F., Hojjati M. I., Okamoto M., Gorga R. E. Review article: polymer-matrix nanocomposites, processing, manufacturing, and application: an overview // J. Composit. Mater. 2006. Vol. 40. P. 1511–1565. DOI: <https://doi.org/10.1177/0021998306067321>
4. Utracki L. A., Sepehr M., Boccaleri E. Synthetic, layered nanoparticles for polymeric nanocomposites (PNCs). Review // Polym. Adv. Technol. 2007. Vol. 18. P. 1–37 DOI: <https://doi.org/10.1002/pat.852>

5. *Mittal V.* Polymer Layered Silicate Nanocomposites: A Review // *Materials*. 2009. Vol. 2. P. 992–1057. DOI: <https://doi.org/10.3390/ma2030992>
6. *Long Y.-Z., Li M.-M., Gu C.* et al. Recent advances in synthesis, physical properties and applications of conducting polymer nanotubes and nanofibers // *Prog. Polym. Sci.* 2011. Vol. 36. P. 1415–1442 DOI: <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2011.04.001>
7. *Ćirić-Marjanović G.* Recent advances in polyaniline research: Polymerization mechanisms, structural aspects, properties and applications // *Synth. Met.* 2013. Vol. 177. P. 1–47 DOI: <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2013.06.004>
8. *Makogon V., Yatsyshyn M., Reshetnyak O.* Native minerals as a components of composite polyaniline- based materials // *Proc. Sevchenko Sci. Soc. Chem.* 2017. Vol. XLVIII. P. 17–39. (in Ukrainian)
9. *Marins J.A., Giulieri F., Soares B.G., Bossis G.* Hybrid polyaniline-coated sepiolite nanofibers for electrorheological fluid applications // *Synth. Met.* 2013. Vol. 185–186. P. 9–16. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2013.09.037>
10. *Liu B.-T. Syu J.-R., Wang D.-H.* Conductive polyurethane composites containing polyaniline-coated nano-silica // *J. Colloid Interface Sci.* 2013. Vol. 393. P. 138–142. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2012.11.028>
11. *Gomez-Romero P.* Hybrid Organic-Inorganic Materials – In Search of Synergic Activity // *Adv. Mater.* 2001. Vol. 13, Is. 3. P. 163–174. DOI: [https://doi.org/10.1002/1521-4095\(200102\)13:3<163::AID-ADMA163>3.0.CO;2-U](https://doi.org/10.1002/1521-4095(200102)13:3<163::AID-ADMA163>3.0.CO;2-U)
12. *Tarasevich Y. I., Ovchrenko F. D.* Adsorption on the mineral clays // *Naukova dumka*. Kiev : 1975. 351 p. (in Ukrainian).
13. *Tarasevich Y. I., Poliakov V. E., Penchov V. Zh.* et al. Ion-exchange properties and features of the structure of clinoptilolites of various deposits // *Chemistry and water technology*. 1991. Vol. 13. No. 2. P. 132–140 (in Ukrainian).
14. *Densakulprasert N., Wannatong L., Chotattananont D.* et al Electrical conductivity of polyaniline/zeolite composites and synergetic interaction with CO // *Mater. Sci. Eng. B*. 2005. Vol. 117. P. 276–282. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2004.12.006>
15. *Korkuna O., Lebeda R., Skubiszewska-Zieba J.* et al. Structural and physicochemical properties of natural zeolites: clinoptilolite and mordenite // *Micropor. Mesopor. Mater.* 2006. Vol. 87. P. 243–254. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2005.08.002>
16. *Ma X., Xu H., Li G.* et al. Gas-Response Studies of Polyaniline Composite Film Containing Zeolite to Chemical Vapors // *Macromol. Mater. Eng.* 2006. Vol. 291. P. 1539–1546. DOI: <https://doi.org/10.1002/mame.200600234>
17. *Ivan A., Tanczos S., Dorca, O.* et al. Composite zeolite-polyaniline membrane material for water treatment // *U.P.B. Sci. Bull., Series B*. 2013. Vol. 75. P. 53–64.
18. *Milojević-Rakić M., Janošević A., Krstić J.* et al. Polyaniline and its composites with zeolite ZSM-5 for efficient removal of glyphosate from aqueous solution // *Micropor. Mesopor. Mater.* 2013. Vol. 180. P. 141–155. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2013.06.025>
19. *Vitoratos E., Sakkopoulos S., Dalas E.* et al. D.C. conductivity and thermal aging of conducting zeolite/polyaniline and zeolite/polypyrrole blends // *Curr. Appl. Phys.* 2007. Vol. 7. P. 578–581. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cap.2006.12.001>
20. *Sukhara A., Vereshchagin O., Yatsyshyn M.* Synthesis and properties of the composites cellulose/polyaniline, citric acid doped // *Visnyk Lviv Univ., Ser. Khim.* 2017. Vol. 59. Pt. 2. P. – 414-424 (in Ukrainian).

21. *Huang J., Moore J.A., Acquaye H., Kaner R. B.* Mechanochemical Route to the Conducting Polymer Polyaniline // *Macromol.* 2005. Vol. 38. P. 317–321. DOI: <https://doi.org/10.1021/ma049711y>
22. *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. DOI: <https://doi.org/10.1002/app.25867>
23. *Yatsyshyn M.* The structure of the polyaniline in the films deposited electrochemically on the surface of aluminium-containing electrodes // *Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem.* 2014. Vol. 55. Pt. 2. P. 387–406 (in Ukrainian).
24. *Yatsyshyn M., Stasiv N., Makogon V.* et al. Mechanochemical synthesis of composite polyaniline/glaucanite containing mineral // *Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem.* 2015. Vol. 56. Pt. 2. P. 388–398 (in Ukrainian).
25. *Yatsyshyn M., Tsiko U., Kulyk Yu.* et al. Properties of the mechanochemically and chemically synthesized kaoline/polyaniline composites // *Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem.* 2016. Vol. 57. Pt. 2. P. 451–461 (in Ukrainian).
26. *Murariu M., Dechief A.-L., Paint Y.* et al. Polylactide (PLA) – Halloysite Nanocomposites: Production Morphology and Key-Properties // *J. Polym. Environ.* 2012. Vol. 20. P. 932–943. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10924-012-0488-4>
27. *Tilki T., Karabulut O., Yavuz M.* et al. Irradiation effects on transport properties of polyaniline and polyaniline/bentonite composite // *Mater. Chem. Phys.* 2012. Vol. 135. P. 563–568. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2012.05.026>

#### **COMPARATIVE ANALYSIS OF PROPERTIES OF MECHANO-CHEMICAL AND CHEMICALLY SYNTHESIZED POLYANILINE AND ZEOLITE/POLYANILINE COMPOSITES**

**U. Tsiko<sup>1</sup>, M. Yatsyshyn<sup>1</sup>, N. German<sup>1</sup>, S. Kornyi<sup>2</sup>, N. Pandyak<sup>3</sup>, O. Reshetnyak<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>*Ivan Franko National University of Lviv,  
Kyryla i Mefodiya Str., 6, Lviv 79005, Ukraine  
e-mail: m\_yatsyshyn@franko.lviv.ua;*

<sup>2</sup>*Karpenko Physical and Mechanical Institute of the NASU,  
Naukova Str., 5, Lviv 79060, Ukraine*

<sup>3</sup>*National Forestry and Wood Technology University of Ukraine,  
Henerala Chuprynky Str., 105, Lviv 79057, Ukraine*

Polyaniline and polyaniline-mineral composites on the base of zeolite with low polymer content have been synthesized mechanochemically (by solid phase synthesis) and chemically (by liquid phase synthesis). The formation of zeolite/polyaniline composites was confirmed by the results of X-ray phase, FTIR spectral and thermogravimetric analysis. The comparative analysis of spectral, thermal and electrical properties of the synthesized samples of polyaniline and zeolite/polyaniline composites has been carried out. It was shown that the structure of samples of polyaniline synthesized both by mechanochemical and chemical methods is amorphous. The structure of polyaniline in zeolite/polyaniline composites is also mainly crystalline-amorphous with the inclusion of crystalline

particles of zeolite as matrices on which particles of polyaniline in the form of emeraldine salt of sulfate acid are formed. It was found that weak interphase interaction between macromolecule of polyaniline and particles of zeolite is possible due to the interaction of hydrogen bonds between surface hydroxy groups of zeolite and imino atoms of the macromolecular chains of polyaniline. The thermal stability of zeolite/polyaniline composites is much higher than pure polyaniline due to the presence of zeolite in the composite. Chemical composition of the composites is practically identical. It was established that the electrical conductivity of mechanically synthesized samples of polyaniline and zeolite/polyaniline composites is several times as high as the electrical conductivity of chemically synthesized samples.

The physico-chemical analysis of samples properties has been carried out using a Dron-4 diffractometer (Cu K $\alpha$  radiation;  $\lambda=1.54060$  Å) in the reflection mode. Fourier-transform infrared (FTIR) spectra of powders sample were recorded in the range of 4 000–650 cm<sup>-1</sup> using a NICOLET IS 10 spectrophotometer in the mode of reflection, which was later transformed into transmission mode. Thermal properties of synthesized samples have been analyzed using Q 1 500-D derivatograph (MOM Paulik-Paulik-Erdei, Hungary) in the temperature range of 20–900 °C under a heating rate of 10 K/min in the atmosphere of air (corundum crucibles; standard – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; weight of samples – 100 mg). The morphology and composition of the polyaniline and zeolite / polyaniline composites were studied by scanning electron microscopy (SEM) and energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX) methods respectively (accelerated voltage – 20 kV). For these studies, the samples were dispersed by ultrasound in water, put on the platinum plate and dried at room temperature. The electrical conductivity of the pelleted samples was determined by measuring their resistance in the "sandwich" type cells at the temperature of 293±1 K using a Rigol DM 3 068 set of equipment for resistance measuring.

*Keywords:* synthesis, polyaniline, zeolite, composite, structure, morphology.

Стаття надійшла до редколегії 18.10.2017  
Прийнята до друку 11.04.2018