

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱԶԳԱՅԻՆ
ԱԿԱԴԵՄԻԱ
ՕՐԳԱՆԱԿԱՆ ԵՎ ԴԵՂԱԳՈՐԾԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱՅԻ ԳԻՏԱՏԵԽՆՈԼՈԳԻԱԿԱՆ
ԿԵՆՏՐՈՆ

ԽԱԶԱՏՐՅԱՆ ՏԱՐՈՆ ԹԱԴԵՎՈՍԻ

**ՊՈԼԻԱՆԻԼԻՆԻ ԿՈՄՊՈԶԻՏՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ, ԿԱՌՈՒՑՎԱԾՔԻ ԵՎ
ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՀԵՏԱԶՈՏՈՒՄԸ**

Բ.00.06-«Բարձրամոլեկուլային միացություններ» մասնագիտությամբ քիմիական
գիտությունների թեկնածուի գիտական աստիճանի հայցման ատենախոսության

ՍԵՂՄԱԳԻՐ

ԵՐԵՎԱՆ – 2019

НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ АРМЕНИЯ
НАУЧНО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ЦЕНТР ОРГАНИЧЕСКОЙ И
ФАРМАЦЕВТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

ХАЧАТРЯН ТАРОН ТАДЕВОСОВИЧ

**СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ КОМПОЗИТОВ
ПОЛИАНИЛИНА**

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени кандидата химических наук по
специальности 02.00.06- «Высокомолекулярные соединения»

ЕРЕВАН – 2019

Ատենախոսության թեման հաստատվել է ՀՀ ԳԱԱ Օրգանական և դեղագործական քիմիայի գիտատեխնոլոգիական կենտրոնում

Գիտական ղեկավար՝

քիմ. գիտ. դոկտոր, պրոֆեսոր

Հ. Ա. Մատնիշյան

Պաշտոնական ընդդիմախոսներ՝

քիմ. գիտ. դոկտոր, պրոֆեսոր

Հ. Ս. Աթթարյան

քիմ. գիտ. դոկտոր, պրոֆեսոր

Ռ. Ս. Հարությունյան

Առաջատար կազմակերպություն՝

Կիրառական քիմիայի «Արիակ» ԳՀԻ

Ատենախոսության պաշտպանությունը կայանալու է 2019 թ. հունիսի 14-ին ժամը 15⁰⁰-ին ՀՀ ԳԱԱ Օրգանական և դեղագործական քիմիայի գիտատեխնոլոգիական կենտրոնում գործող ՀՀ ԲՈԿ-ի Քիմիայի 010 մասնագիտական խորհրդի նիստում (0014, ք. Երևան, Ազատության պող. 26):

Ատենախոսությանը կարելի է ծանոթանալ ՀՀ ԳԱԱ ՕԴՔԳՏԿ-ի գրադարանում:

Սեղմագիրն առաքված է 2019թ. մայիսի 3-ին:

Մասնագիտական խորհրդի գիտական քարտուղար, ք. գ. թ. Ա. Հ. Հասրաթյան

Тема диссертации утверждена в Научно-технологическом центре органической и фармацевтической химии НАН РА

Научный руководитель:

доктор хим. наук, профессор

А. А. Матнишян

Официальные опоненты:

доктор хим. наук, профессор

Օ. Ս. Ատթարյան

доктор хим. наук, профессор

Ր. Ս. Արությունյան

Ведущая организация:

НИИ Прикладной химии «Ариак»

Защита диссертации состоится 14-го июня 2019 г. в 15⁰⁰ часов на заседании Специализированного совета ВАК 010 по химии, действующего в Научно-технологическом центре органической и фармацевтической химии НАН РА (0014, г. Ереван, пр. Азатутян 26).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке НТЦ ОФХ НАН РА.

Автореферат разослан 3-го мая 2019 г.

Учёный секретарь Специализированного совета, к.х.н.

А. А. Асратян

ԱՇԽԱՏԱՆՔԻ ԸՆԴՀԱՆՈՒՐ ԲՆՈՒԹԱԳԻՐԸ

Աշխատանքի արդիականությունը: Պոլիանիլինը (PAni)

կիսաառաձգական ձողային պոլիմերների ընտանիքի հաղորդիչ պոլիմեր է: Հաղորդիչ պոլիմերների և օրգանական կիսահաղորդիչների ընտանիքում այն ունի խոստումնալից հատկություններ, որոնց շնորհիվ էլ PAni-ը վերջին 50 տարվա ընթացքում ամենաշատ ուսումնասիրված հաղորդիչ պոլիմերներից է: Դրա հետազոտման պատմությունը նույնպես երկար է, ինչպես մյուս զուգորդված պոլիմերների: PAni-ի և դրա ածանցյալների ստացման ամենամատչելի եղանակը անօրգանական և օրգանական միջավայրերում արոմատիկ ամինների օքսիդիչ պոլիմերման եղանակն է, որը թույլ է տալիս սինթեզել էլեկտրահաղորդիչ բարձրամոլեկուլային նյութեր: Չնայած PAni-ի սինթեզի պարզությանը, դրա պոլիմերման մեխանիզմը բավական բարդ է և պոլիմերի առաջացմանը հանգեցնող բազմաթիվ ռեակցիաների յուրահատկություններ դեռևս բացահայտված չեն: Էլեկտրոնիկայում և էլեկտրատեխնիկայում PAni-ի և դրա ածանցյալների լայն կիրառման հետ կապված պարզվել է, որ տարբեր լաբորատորիաներում ստացված պոլիմերներն էականորեն տարբերվում են ինչպես քիմիական, այնպես էլ ֆիզիկական հատկություններով, ինչը դժվարություն է ստեղծում PAni-ի կիրառման համար: Այդ իսկ պատճառով կանոնավոր կառուցվածքով և կառուցվածքային անհամասեռությունների վերահսկելի քանակով՝ տրված մորֆոլոգիայով և մոլեկուլային զանգվածով նյութերի ստացման անհրաժեշտություն առաջացավ:

Տարբեր օքսիդացած վիճակներում PAni-ի գույնի փոփոխությունը կարող է օգտագործվել սենսորներում և էլեկտրաքրոմային սարքերում: Ինչպես PAni-ի տարբեր գույները, այնպես էլ տարբեր լիցքերը և օքսիդացած վիճակների կառուցվածքներն այն նույնպես դարձնում են հեռանկարային այնպիսի կիրառությունների համար, ինչպիսիք են էլեկտրափոխարկիչները, սուպերէլեկտրակուտակիչները և էլեկտրաքրոմիկները: Դրանք պիտանի են էլեկտրահաղորդման լարերի, հակաստատիկ ծածկույթների, էլեկտրամագնիսական վահանների և ճկուն էլեկտրոդների պատրաստման համար: PAni-ի և նրա ածանցյալների, այդ թվում նաև տարբեր լցանյութերի հետ դրա կոմպոզիտների ներկայիս և հետագա կիրառությունն ավելի հեռանկարային է հակաստատիկ, լիցքի ցրման կամ էլեկտրաստատիկ դիսպերսիվ ծածկույթներում և խառնուրդներում, էլեկտրամագնիսական ինտերֆերենցիայի վահաններում, հակակոռոզիոն ծածկույթներում, խոռոչային ինյեկցիոն շերտերում, թափանցիկ հաղորդիչներում, ինդիումի-անագի օքսիդի (ITO) փոխարինիչներում, էլեկտրափոխարկիչներում, քիմիական գոլորշիների և լուծույթների վրա հիմնված սենսորներում, էլեկտրաքրոմիկ ծածկույթներում (գույնը փոխող լուսամուտների, հայելիների համար և այլն), պոլի(3,4-էթիլենիոքսիթիոֆեն) պոլիստիրոլսուլֆոնատի (PEDOT:PSS) փոխարինիչներում, թունավոր մետաղների վերականգնման մեջ, կատալիզում,

վառելիքային բջիջներում և ակտիվ էլեկտրոնային բաղադրիչներում, օրինակ՝ երկարաժամկետ հիշողության համար: Այնուամենայնիվ, վերը նշվածներից կարևորագույն կիրառությունը պլատաների տպիչային արտադրությունն է (տարեկան օգտագործվում է միլիոնավոր մ³), ինչպես նաև օգտագործումը հակաստատիկ և էլեկտրաստատիկ դիսպերսիվ ծածկույթներում և կոռոզիայից պաշտպանության ժամանակ: PAni-ի կիրառություններից կարելի է նշել նաև ջրային կոլոիդներից բարակ հաղորդիչ թաղանթների քսումը: PAni-ի ջրալուծ օլիգոմերները և անիլինային (Ani) կողմնային շղթաներով պոլիմերները կարող են պատվաստվել մասնիկների մակերևույթին՝ առաջացնելով ~ 100 նմ տրամագծով պոլիմերային մասնիկներով կոլոիդներ: PAni-ի բարձր օպտիկական էլեկտրահաղորդականությունը այն պիտանի է դարձնում գերբարձր հաճախությունների տիրույթում էլեկտրամագնիսական ճառագայթման կլանման և էկրանացման համար: 10—100 ԳՀց հաճախությունների տիրույթում PAni-ի և ոչ հաղորդիչ պոլիմերների կոմպոզիտները բավական մեծ կլանման մակարդակ ունեն: Ավելի փոքր հաճախություններում արդյունավետ են մետաղական կամ մագնիսական լցուններով PAni-ի կոմպոզիտները: Հատկապես վերջին տարիներին մեծ տարածում են գտել տարբեր օքսիդների հետ PAni-ի կոմպոզիտները, որոնք լայն կիրառություն ունեն արդյունաբերության և տնտեսության ամենատարբեր ոլորտներում: Չնայած կիրառության նշված զանազան բնագավառներին, վերոհիշյալ կոմպոզիտների ստացման եղանակները հիմնականում սահմանափակվում են տվյալ լցանյութի մասնիկների ներկայությամբ պոլիմերի սինթեզով և բաժանվում են գլխավորապես երկու խմբի՝ առաջինը, երբ պոլիմերի աճը տեղի է ունենում լցանյութի մասնիկների մակերևույթին և ստացվում է լցանյութի միջուկով և PAni-ի թաղանթով կոմպոզիտ (core-shell), և երկրորդը՝ ավելի հազվադեպ հանդիպող խումբը, երբ լցանյութը նստեցվում է արդեն ձևավորված պոլիմերի վրա՝ առաջացնելով PAni-ի միջուկով և լցանյութի թաղանթով կոմպոզիտներ: Սակայն գործնականում ավելի հաճախ հանդիպում են միջանկյալ տիպի կոմպոզիտներ, քան վերը նշված երկու իդեալականացված տարբերակները: Գրականության մեջ հազվադեպ չեն նաև հակասական տվյալները, որոնք վկայում են տվյալ բնագավառում ինչպես կոմպոզիտների հատկությունների, այնպես էլ դրանց ստացման եղանակների ոչ բավականաչափ հետազոտված լինելու մասին: Շատ աշխատանքներ իրականացվում են ոչ մասնագետ հետազոտողների, մասնավորապես ֆիզիկոսների կողմից, որոնք հաճախ չեն հասկանում ոչ միայն քիմիական ամենապարզ ռեակցիաների մեխանիզմը և բնույթը, այլև բացարձակապես ծանոթ չեն իրենց աշխատանքներում օգտագործվող նյութերի անգամ ֆիզիկական հատկությունների հետ:

Աշխատանքի նպատակը: PAni-ի կոմպոզիտների սինթեզին վերաբերող աշխատանքներում տեղ գտած ամենակիրառվող եղանակներով սինթեզել կոմպոզիտներ գրականության մեջ առավել կիրառվող լցանյութերի հետ: Համեմատել կոմպոզիտների ստացման հայտնի եղանակները, ցույց տալ դրանց

ազդեցությունը ստացվող պոլիմերի հատկությունների վրա: Ելնելով կատարված հետազոտությունների արդյունքներից ցույց տալ կիրառվող եղանակների թույլ և ուժեղ կողմերը, առաջարկել սինթեզի նոր եղանակներ, դրանց հիման վրա ստանալ կոմպոզիտներ ինչպես հայտնի, այնպես էլ միանգամայն նոր լցանյութերի հետ: Պարզել Ani-ի պոլիմերման ռեակցիայի մեխանիզմը՝ կախված լցանյութի բնույթից: Առաջարկել ստացվող կոմպոզիտների կիրառման հնարավոր ուղիները:

Գիտական նորույթ: Հայտնի եղանակով, առաջին անգամ ստացվել են Er_2O_3 -ի և Yb_2O_3 -ի հետ PAni-ի բարձր էլեկտրահաղորդականություն ունեցող կոմպոզիտները: Առաջարկվել է Nd_2O_3 , Er_2O_3 և Yb_2O_3 -ի հետ PAni-ի նանոչափ կոմպոզիտների ստացման նոր եղանակ, ինչպես նաև հետազոտվել են ստացված նյութերի որոշ հատկությունները:

Առաջին անգամ ստացվել են PAni-ի էլեկտրահաղորդիչ կոմպոզիտները PbO_2 -ի հետ: Ստացված կոմպոզիտները, ըստ կատարված նախնական հետազոտությունների, կարող են հեռանկարային լինել թթվա-հիմնային մարտկոցների շահագործման ժամկետի երկարացման համար:

Հետազոտվել են մի քանի եղանակով ստացվող PAni-ի նանոչափ էլեկտրահաղորդիչ կոմպոզիտները TiO_2 -ի (PAni/ TiO_2) և SnO_2 -ի (PAni/ SnO_2) հետ, ինչպես նաև առաջին անգամ առաջարկվել է PAni/ TiO_2 -ի ստացման *in situ* եղանակ տետրաէթոքսիտիտանից (TEOT):

Առաջին անգամ ստացվել են PAni-ի նանոկոմպոզիտները Sb_2O_5 -ի (PAni/ Sb_2O_5) հետ: Ani-ի պոլիմերումը և դրա նանոկոմպոզիտների սինթեզը Sb_2O_5 -ի հետ համատեղվել են մի ռեակտորում: Առաջարկվող *in situ* եղանակը թույլ է տալիս ստանալ Sb_2O_5 -ի միջուկով և PAni-ի թաղանթով նանոկոմպոզիտներ:

Պարզաբանվել է Ani-ի պոլիմերման ռեակցիայի մեխանիզմը՝ կախված լցանյութի բնույթից:

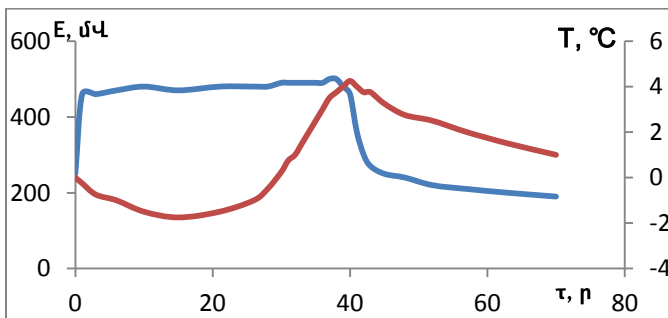
Գործնական նշանակությունը: Առաջարկվել են PAni-ի ինչպես հայտնի կոմպոզիտների, այնպես էլ միանգամայն նոր կոմպոզիտների *in situ* սինթեզի եղանակներ, որոնք թույլ են տալիս սինթեզի ընթացքում կարգավորել լցանյութի քանակությունը և մասնիկների չափսերը, կախված սինթեզի իրականացման պայմաններից (ջերմաստիճան, միջավայրի pH և ռեագենտների կոնցենտրացիա): Ուսումնասիրվել են սինթեզի եղանակի և ստացվող նանոկոմպոզիտների հատկությունների միջև եղած օրինաչափությունները: Ցույց է տրվել լցանյութի մասնիկների չափսերի ազդեցությունը պոլիմերման ռեակցիայի ընթացքի և ստացվող պոլիմերի հատկությունների վրա: Ապացուցվել է *in situ* եղանակների առավելությունը: PAni-ի կոմպոզիտների սինթեզի այս օպտիմալացված եղանակները հնարավորություն կտան ավելի մատչելի դարձնել դրանց ստացումը և ընդլայնել կիրառման ոլորտները:

Հրապարակությունները: Ատենախոսական աշխատանքի հիմնական բովանդակությունն արտացոլված է 8 գիտական հոդվածներում:

Արենախոսության կառուցվածքը: Ատենախոսական աշխատանքը շարադրված է համակարգչային շարվածքի 106 էջի վրա և կազմված է ներածությունից, գրական ակնարկից, արդյունքների քննարկումից, փորձնական մասից, եզրակացություններից և գրական ցանկից (92 հղում): Պարունակում է 58 նկար և 17 աղյուսակ:

ԱՇԽԱՏԱՆՔԻ ՀԻՄՆԱԿԱՆ ԲՈՎԱՆԴԱԿՈՒԹՅՈՒՆԸ

Ջրային միջավայրերում PAni-ի սինթեզն սկսվում է ինդուցիոն ժամանակահատվածից, որին հաջորդում է պոլիմերման էկզոթերմիկ արագ փուլը: Վերջինս ընթանում է գրեթե հաստատուն արագությամբ և ռեակցիոն միջավայրից պոլիմերի նստեցմամբ: Յուր է տրվել, որ ուժեղ թթվային միջավայրերում պոլիմերման արագ փուլից (օքսիդիչի լրիվ ծախսից) հետո շարունակվում է պոլիմերի մոլեկուլային զանգվածի որոշակի աճը, որին հաջորդում է երկարատև «հետպոլիմերման» ժամանակահատվածը, երբ դիտվում է պոլիմերի էլեկտրահաղորդականության, էլքի և մածուցիկության նվազում: Ռեակցիոն պրոցեսի վերահսկումը՝ ըստ ռեակցիոն խառնուրդի պոտենցիալի, ցույց է տալիս պոտենցիալ-ժամանակ կախվածությունը, ինչպես նաև ամոնիումի պերսուլֆատի (APS) լրիվ ծախսի արագությունը (նկ. 1): Ելնելով տարբեր ջերմաստիճաններում իրականացված սինթեզի տվյալներից, կարելի է եզրակացնել, որ ռեակցիայի արագությունն աճում է ջերմաստիճանի բարձրացմանը զուգընթաց, սակայն, միևնույն ժամանակ, նվազում է պոլիմերի մածուցիկությունը, ինչպես նաև էլեկտրահաղորդականությունը: Ռեակցիայի արագությունը որոշվել է նաև ջերմաքիմիական եղանակով՝ ելնելով ռեակցիայի էկզոթերմիկ բնույթից:

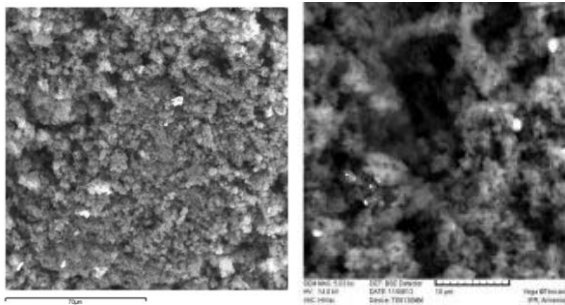


Նկ. 1. PAni-ի սինթեզի պոտենցիալ-ժամանակ կախվածությունը և ռեակցիայի ջերմաստիճանային պրոֆիլը:

1. ՊՈԼԻԱՆԻԼԻՆԻ ՆԱՆՈԿՈՄՊՈԶԻՏՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ ԼԱՆԹԱՆՈՒԴՆԵՐԻ ՈՐՈՇ ՕՔՍԻԴՆԵՐԻ ՀԵՏ

Er_2O_3 և Yb_2O_3 միջուկով և PAni-ի թաղանթով կոմպոզիտների ստացման համար օգտագործվել է core-shell եղանակը, որը թույլ է տալիս ցանկացած մակերևույթի վրա նստեցնել տրված մորֆոլոգիայով և էլեկտրաֆիզիկական հատկություններով PAni: Հետազոտությունները ցույց են տվել, որ PAni-ի սինթեզը Er_2O_3 և Yb_2O_3 -ի մասնիկների մակերևույթին կարելի է իրականացնել թթվային միջավայրում:

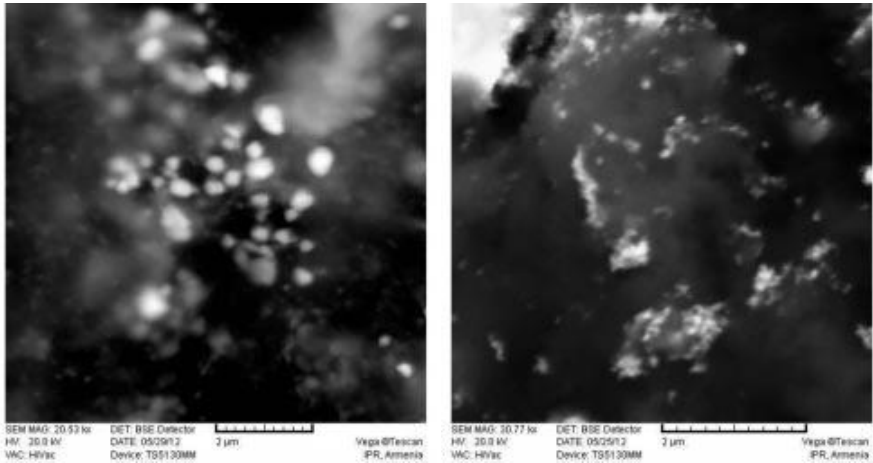
Կոմպոզիտի մորֆոլոգիայի սքանավորող էլեկտրոնային մանրադիտակով (ՍԷՄ) կատարված հետազոտությունները ցույց են տալիս, որ core-shell եղանակով ստացված կոմպոզիտները բաղկացած են հիմնականում 50-150 նմ չափսերով PAni-ի գլոբուլյար մասնիկներից (նկ. 2):



Նկ. 2. Core-shell եղանակով պատրաստված PAni/ Er_2O_3 և PAni/ Yb_2O_3 կոմպոզիտների մորֆոլոգիական պատկերները:

Կոմպոզիտների մորֆոլոգիաները նույնական են, քանի որ սինթեզի պայմաններին համաձայն, PAni-ը ձևավորվում է օքսիդների մակերևույթին և գտնվում է թաղանթում: Կոմպոզիտների ելքն ընկնում է թթվայնության և ռեակցիայի տևողության մեծացման հետ, քանի որ թթվային միջավայրում դիտվում է օքսիդների մասնակի լուծում: Nd_2O_3 -ի դեպքում դիտվում է օքսիդի լրիվ լուծում՝ նույնիսկ թույլ թթվայնության պայմաններում ($\text{pH}=2-3$):

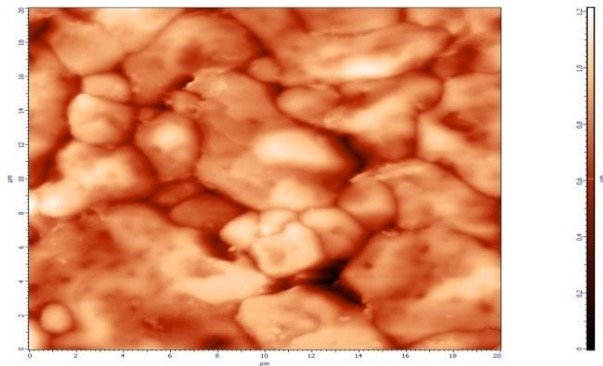
Սինթեզի երկրորդ եղանակը թույլ է տալիս ստանալ վերոհիշյալ բոլոր օքսիդների կոմպոզիտները՝ օքսիդները նստեցնելով PAni-ի մակերևույթին: Առաջին փուլում առաջանում են 50-150 նմ չափսերով PAni-ի գլոբուլներ, որոնց վրա երկրորդ փուլում, միջավայրի pH -ը փոփոխելով, իրենց սուլֆատների լուծույթներից նստեցվում են վերոհիշյալ լանթանոիդների օքսիդները (Ln_2O_3): Նստեցումը սկսվում է արդեն $\text{pH}\approx 7$ -ի դեպքում: Այս եղանակով ստացված կոմպոզիտների մորֆոլոգիաները բերված են նկ. 3-ում:



Նկ. 3. Երկփուլ եղանակով պատրաստված PAni/Er₂O₃ և PAni/Yb₂O₃ կոմպոզիտների մորֆոլոգիական պատկերները:

Էներգադիսպերսիոն ռենտգենյան սպեկտրոսկոպիայի (EDX) եղանակով նմուշների բաղադրության հետազոտումը ցույց է տվել, որ ստացված նմուշների բնութագրական ռենտգենյան սպեկտրներում առկա են C, N, O, S, Er և Yb քիմիական տարրերի պիկերը: Նյութի տարրային և կշռային անալիզը թույլ է տալիս ճշգրիտ կերպով որոշել կոմպոզիտի բաղադրությունը:

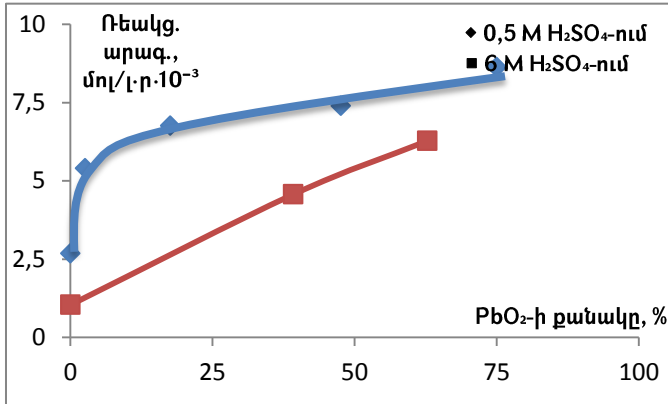
PAni/Nd₂O₃ կոմպոզիտի ատոմա-ուժային մանրադիտակով (ԱՌԻՄ) կատարված հետազոտությունները ցույց են տվել, որ, ինչպես և ենթադրվում էր, PAni-ի մասնիկներն իրոք ծածկված են Nd₂O₃-ի թաղանթով (նկ. 4):



Նկ. 4. PAni/Nd₂O₃ կոմպոզիտի մորֆոլոգիական պատկերը՝ ստացված ԱՌԻՄ-ով:

2. ՊՈԼԻԱՆԻԼԻՆԻ ԿՈՄՊՈԶԻՏՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ ԿԱՊԱՐԻ ԴԻՕՔՍԻԴԻ ՀԵՏ

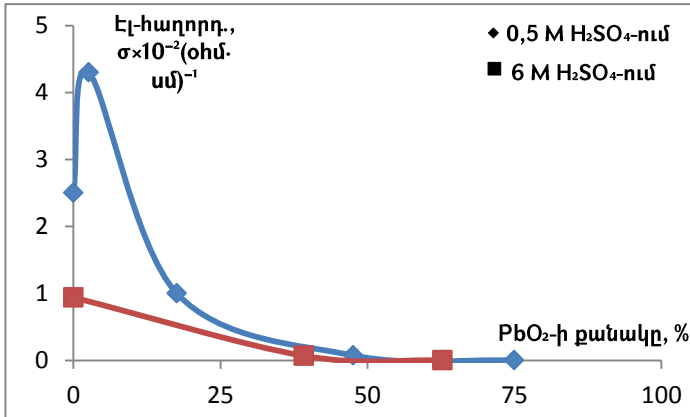
Հետազոտությունները ցույց են տվել, որ APS-ով Ani-ի օքսիդացման արագությունը կտրուկ աճում է PbO_2 -ի ներկայությամբ (նկ. 5), իսկ ինդուկցիոն ժամանակահատվածը և պոլիմերի մածուցիկությունը նվազում են ռեակցիոն համակարգում PbO_2 -ի քանակության ավելացմանը համընթաց:



Նկ. 5. Ani-ի օքսիդացման արագության կախվածությունը PbO_2 -ի քանակից:

Ani-ի պոլիմերման արագության աճը զանազան հավելանյութերի, այդ թվում՝ մետաղների օքսիդների առկայությամբ, բազմիցս քննարկվել է գրականության մեջ: Ենթադրվել է, որ կատալիզը կապված է հավելանյութերի մակերևույթին մոնոմերի և նախնական օլիգոմերների ադսորբցիայի հետ, ինչը հեշտացնում է օքսիդացումը՝ կատիոն-ռադիկալների առաջացմամբ: PbO_2 -ի պարագայում Ani-ի օքսիդացման արագության կտրուկ աճը տեղի է ունենում օքսիդի մակերևույթին ոչ միայն Ani-ի ադսորբցիայի պատճառով, ինչպես դիտվում է այլ օքսիդների, օրինակ՝ Al_2O_3 -ի դեպքում, այլև PbO_2 -ի օքսիդավերականգնիչ պոտենցիալի բարձր արժեքի շնորհիվ, ինչը նպաստում է Ani-ի արագ օքսիդացմանը: Դա հաստատվում է ջրային միջավայրում և քացախաթթվում Ani-ի օքսիդացմամբ, այդ թվում և PbO_2 -ով, երբ անջատվել են զանազան սեմիդիներ և ցածր օլիգոմեր-անիլիդներ: Պոլիմերի բերված մածուցիկության նվազումն ավելի արտահայտված է շուրջ 65 % PbO_2 պարունակող կոմպոզիտի համար, ինչը, հավանական է, կապված է շրթայի աճի կենտրոնների շատացման հետ: Հայտնաբերվել է նաև, որ PbO_2 -ի չափավոր պարունակության դեպքում ռեակցիայի արագությունը և արգասիքների ելքերը 6 Մ H_2SO_4 -ում նվազում են՝ 0,5 Մ H_2SO_4 -ի համեմատ: Դա բացատրվում է ռեակցիոն միջավայրում Ani-ի կոնդենսման օլիգոմերային արգասիքների լուծելիության մեծացմամբ: Օքսիդիչի, այդ թվում՝ PbO_2 -ի ավելցուկը, բերում է

առավելապես պերնիդրանիլինի (PNA) առաջացմանը, պոլիմերի հետագա օքսիդացման արգասիքների և հիդրոլիզի, ինչը հաստատվում է կոմպոզիտի էլեկտրահաղորդականության նվազմամբ՝ 10^{-2} -ից մինչև 10^{-6} ($Ohm \cdot cm$)⁻¹ (նկ. 6) և ԻԿ սպեկտրոսկոպիայի արդյունքներով:

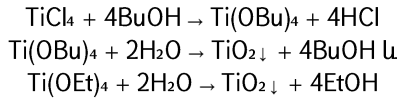


Նկ. 6. Կոմպոզիտի էլեկտրահաղորդականության կախվածությունը PbO₂-ի քանակից:

Կոմպոզիտների ԻԿ սպեկտրներում 1590 cm^{-1} մարզում դիտվում է քինոիդային խմբերի պիկի աճ՝ բենզոիդային խմբերի կլանման հետ համեմատ (1490 cm^{-1}), ինչպես նաև կլանում 1630 cm^{-1} մարզում (C=O), ինչը կապված է PNA-ի հիդրոլիզի հետ: Օքսիդիչի պարունակության մեծացմանը զուգընթաց՝ կոմպոզիտի հաղորդականության նվազումը (CeO_2 -ի օրինակի վրա) գրականության մեջ բացատրվում է նաև PAni-ի մատրիցայում ներդրված օքսիդի մասնիկներով էլեկտրահաղորդականության ճանապարհների հնարավոր արգելափակմամբ:

3. ՊՈԼԻԱՆԻԼԻՆԻ ՆԱՆՈԿՈՄՊՈԶԻՏՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ TiO_2 -Ի ՀԵՏ

Հետազոտությունները ցույց են տվել, որ 1 M HCl -ում PAni-ի սինթեզի յուրահատկությունները պահպանվում են TiO_2 -ի սուսպենզիայի և նանոմասնիկների ներկայությամբ: APS-ով Ani-ի օքսիդացման արագությունն աճում է նանոչափ TiO_2 -ի ներկայությամբ, իսկ ինդուկցիոն ժամանակահատվածը նվազում է: TiO_2 -ի միկրոմասնիկային փոշու դեպքում արագության աճն ավելի փոքր է, քան նանո- TiO_2 -ի ներկայությամբ: Դա կարելի է բացատրել վերջինիս դեպքում Ani-ի ադսորբցիայի համար ավելի մեծ մակերեսի առկայությամբ: Նանո- TiO_2 -ի առաջացումը $TiCl_4$ -ից և TEOT-ից տեղի է ունենում համաձայն հետևյալ ռեակցիաների.



Աղյուսակ 1-ում բերված են TiCl_4 -ից (սինթեզներ 1-3) և TEOT-ից (սինթեզներ 4 և 5) ստացված արգասիքների ելքերը և որոշ հատկությունները:

Աղյուսակ 1

TiCl_4 և TEOT-ից ստացված արգասիքների ելքը և որոշ հատկությունները

Սինթեզ թիվ	$\text{TiCl}_4/\text{TEOT}$ -ի ելային ծավալ, մլ	Նանոկոմպոզիտի ելքը EM, գ	TiO_2 -ի պարունակ, %	Դոպ. աստիճ., %	Սեդիմենտ. տևող., ր
1.	0.33	0.96	25	20.5	20
2.	0.5	1.12	32	18	30
3.	1	1.43	50.5	22	180
4.	1	1.04	27	20	30
5.	2	1.47	48.5	19	180

Պոլիմերի մածուցիկությունը փոքրանում է՝ հակադարձ համեմատական նանոկոմպոզիտում օքսիդի քանակությանը: PAni-ի բերված մածուցիկության նվազումը մետաղների օքսիդների առկայությամբ մեր կողմից դիտվել է նաև նախկինում, որը, հավանական է, կապված է դիմերների հիդրոլիզի արագության նվազման՝ PAni-ի առաջացման կենտրոնների շատացման և հենց PAni-ի հիդրոլիզի արագության հետ:

Սեդիմենտացիայի տվյալները ցույց են տվել, որ սուսպենզիայի կայունությունը մեծանում է, իսկ մասնիկների չափսերը փոքրանում են՝ ելային խառնուրդում նանո- TiO_2 -ի պարունակության ավելացմանը զուգընթաց: Նանո- TiO_2 -ի սուսպենզիան 1 օր պահելուց հետո էական ազդեցություն չի թողնում ռեակցիայի արագության, ելքի և պոլիմերի մածուցիկության, ինչպես նաև նանոկոմպոզիտների սեդիմենտացիայի տևողության վրա: Դա վկայում է ստացված նանո- TiO_2 -ի սուսպենզիայի կայունության մասին, այսինքն՝ ժամանակի ընթացքում չի դիտվում մասնիկների ագլոմերում:

Նանոկոմպոզիտի ԻԿ-սպեկտրներում դիտվում են PAni-ի էմերալդինային (EM) ձևի հիմնական կլանումները, ինչպես նաև Ti-O-Ti անտիսիմետրիկ մոդին համապատասխանող կլանում 1743 սմ^{-1} մարզում: ԻԿ-սպեկտրները ցույց են տվել նաև, որ նանոկոմպոզիտներում պոլիմերն ունի ավելի ռեզոնանսային կառուցվածք, քանի որ ուժեղանում է $\mu\text{-երկտեղակալված}$ արոմատիկ միջուկների կլանման ինտենսիվությունը 820 սմ^{-1} մարզում և դրա շեղումը դեպի

ավելի մեծ հաճախությունների տիրույթ, ինչպես նաև նվազում է կլանման ինտենսիվությունը 860 սմ⁻¹ մարզում:

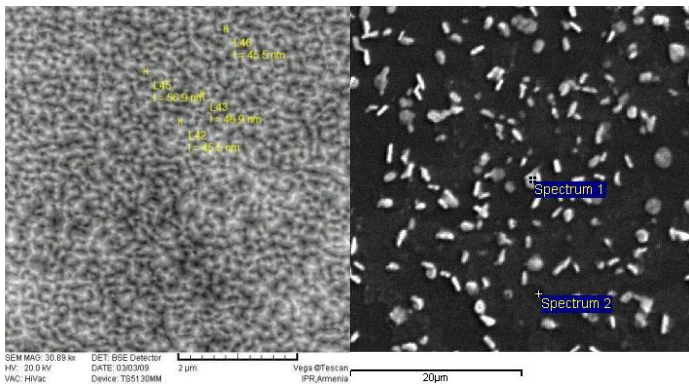
Կոմպոզիտների էլեկտրահաղորդականությունը գտնվում է 10⁻²-10⁻³ (ohմ·սմ)⁻¹ սահմանում և կախված չէ TiO₂-ի ներկայությունից: Դա վկայում է այն մասին, որ կոմպոզիտը բաղկացած է TiO₂-ի միջուկով պոլիմերի թաղանթից:

Ստացված կոմպոզիտների համասեռության ստուգումները զանազան խտությամբ հեղուկներում (1.6-3,5 գ/սմ³) ցույց են տվել, որ TiCl₄-ից և TEOT-ից, այսինքն՝ *in situ* պատրաստված նանո-TiO₂-ից սինթեզված նանոկոմպոզիտները չեն տրոհվում ֆլոտացիայի եղանակով, ինչը վկայում է սինթեզի առաջարկվող *in situ* եղանակների առավելության մասին:

Նանոկոմպոզիտի նմուշի EDX և քիմիական տարրային անալիզը ցույց են տվել, որ ստացված նանոկոմպոզիտը պարունակում է PAni, նանո-TiO₂ և դոպանտ SO₄²⁻ և Cl⁻ իոնների տեսքով:

ՍԷՄ-ով նանոկոմպոզիտների մորֆոլոգիայի հետազոտությունները վկայում են հիմնականում գլոբուլյար մասնիկներից կազմված նանոկոմպոզիտի բարձր միատարրության մասին, որի չափերը գտնվում են 25-50 նմ սահմաններում և կարող են կարգավորվել սինթեզի ընթացքում (Նկ. 7):

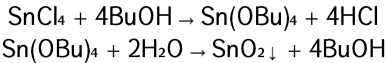
Պարզվել է նաև, որ առաջարկվող եղանակով ստացված կոմպոզիտները վակուում փոշեցրման եղանակով և գազի հոսքով ցրմամբ կարող են նստեցվել զանազան մակերևույթների վրա: Ստացվել են նանոկոմպոզիտների 100-500 նմ հաստությամբ թափանցիկ թաղանթներ (Նկ. 7), բացահայտվել է դրանց բարձր միատարրությունը:



Նկ. 7. Նանոկոմպոզիտի մորֆոլոգիական պատկերը և վակուում փոշեցրման եղանակով ստացված թաղանթի մակերևույթը:

4. ՊՈԼԻԱՆԻԼԻՆԻ ՆԱՆՈԿՈՍ ՊՈԶԻՏՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ SnO_2 -Ի ՀԵՏ

Նանո SnO_2 -ի առաջացումը SnCl_4 -ից տեղի է ունենում համաձայն հետևյալ ռեակցիաների.



Աղյուսակ 2-ում բերված են նանո- SnO_2 -ի ներկայությամբ ստացված կոմպոզիտների սինթեզի պայմանները և հատկությունները:

Աղյուսակ 2

Նանո- SnO_2 -ի ներկայությամբ ստացված կոմպոզիտների սինթեզի պայմանները, ելքերը և որոշ հատկությունները

Սինթեզ թիվ	SnCl_4 -ի ելային ծավ., մլ	Ռեակց.արագ., մոլ/լ·ր· 10^{-3}	Նանոկոմպոզ. ելքը EMS/EM, գ	SnO_2 -ի պարունակ. գ/%	Դոպ. աստիճ., %	Սեդիմենտ. տևող., ր
1.	1	2.24	2.5/2.1	1.31/60	16	>300
2.	0.5	3.26	1.47/1.09	0.49/30	26	30
3.	0.25	3.6	1.1/0.92	0.14/15	16	15

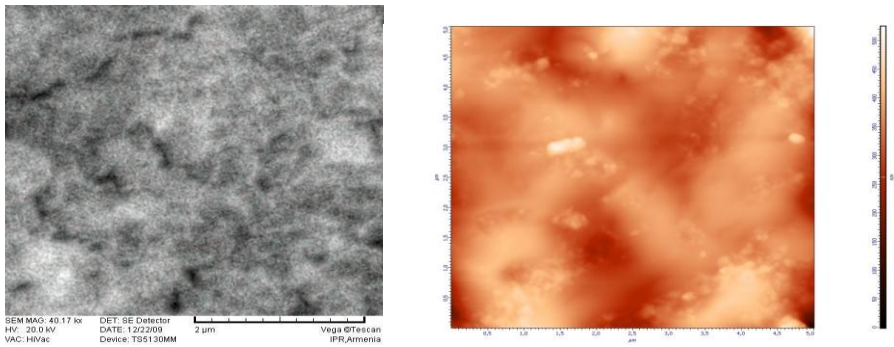
Նանոկոմպոզիտների մասնիկների սեդիմենտացիայի տվյալները ցույց են տվել, որ սուսպենզիայի կայունությունը սկզբում դանդաղ, իսկ այնուհետև կտրուկ աճում է՝ ելային խառնուրդում նանո- SnO_2 -ի քանակի մեծացմանը զուգընթաց:

Նանո- SnO_2 -ի ներկայությամբ ստացված կոմպոզիտների ելքերն ավելի փոքր են, քան SnO_2 -ի միկրոմասնիկային փոշու ներկայությամբ ստացված կոմպոզիտներինը, ինչը կարելի է բացատրել ռեակցիոն միջավայրում SnCl_4 -ի ոչ լրիվ հիդրոլիզից ստացված լուծելի արգասիքների առկայությամբ: Սակայն, մյուս կողմից, *in situ* պատրաստված նանո- SnO_2 -ից սինթեզված նանոկոմպոզիտները չեն տրոհվում ֆլոտացիայի եղանակով, ինչը վկայում է SnO_2 -ի մասնիկների մակերևութին PAni-ի աճի սկսման մասին, ինչպես նաև այն մասին, որ կոմպոզիտի բաղադրիչները միմյանց հետ կապված են ադիեզիոն կամ քիմիական կապերով:

Նանոկոմպոզիտի ԻԿ-սպեկտրում դիտվում են PAni-ի EM ձևի հիմնական կլանումները, ինչպես նաև SnO_2 օքսիդի կլանումը 580 nm^{-1} մարզում, որը համապատասխանում է Sn-O-Sn անտիսիմետրիկ մոդին:

Նանոկոմպոզիտի նմուշի EDX և քիմիական տարրային անալիզը ցույց են տվել, որ ստացված նանոկոմպոզիտը պարունակում է PAni, նանո-SnO₂ և SO₄²⁻ և Cl⁻ իոնների տեսքով դոպանտ:

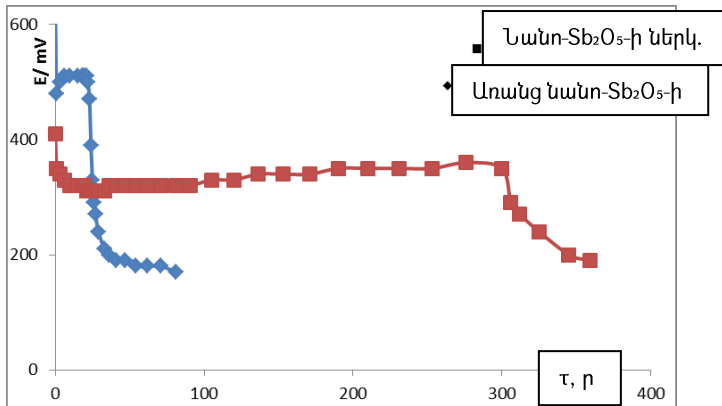
Նանոկոմպոզիտների մորֆոլոգիայի հետազոտությունները, ելնելով ՍԷՄ-ի տվյալներից, վկայում են հիմնականում գլոբուլյար մասնիկներից կազմված նանոնյութի բարձր միատարրության մասին, որի չափսերը 25-50 նմ սահմաններում են (նկ. 8): Վակուում փոշեցրման եղանակով ստացվել են նանոկոմպոզիտների 100-500 նմ հաստությամբ թափանցիկ թաղանթներ, բացահայտվել է դրանց բարձր միատարրությունը (նկ. 8):



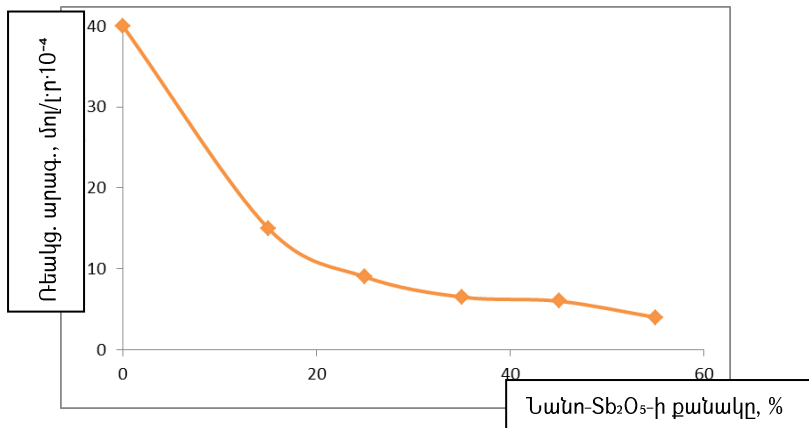
Նկ. 8. Նանոկոմպոզիտի ՍԷՄ լուսանկարը և վակուում փոշեցրման եղանակով ստացված թաղանթի մակերևույթը՝ նկարված ԱՌԻՄ-ով:

5. ՊՈԼԻԱՆԻԼԻՆԻ ՆԱՆՈԿՈՄՊՈԶԻՏՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ ԾԱՐԻՐԻ ՊԵՆՏՕՔՍԻԴԻ ՀԵՏ

Հետազոտությունները ցույց են տվել, որ նանոչափ Sb₂O₅-ի ներկայությամբ Ani-ի օքսիդացման արագությունն ընկնում է ռեակցիոն խառնուրդում օքսիդի քանակության աճին զուգընթաց (նկ. 9, 10), ինչն, իր հերթին, կապված է ռեակցիայի ինդուկցիոն ժամանակահատվածի մեծացման հետ:



Նկ. 9. Ani-ի պոլիմերման կինետիկան նանո-Sb₂O₅-ի ներկայությամբ:



Նկ. 10. Ani-ի օքսիդացման արագության կախվածությունը նանո-Sb₂O₅-ի քանակից:

Ստացված նանոկոմպոզիտը ֆլուտացիայի եղանակով չի տրոհվում բաղադրիչների, ինչը վկայում է, ինչպես Sb₂O₅-ի մասնիկների մակերևույթին PAI-ի ածի սկսման մասին, այնպես էլ այն մասին, որ կոմպոզիտի բաղադրիչները միմյանց հետ կապված են ադիեզիոն կամ քիմիական կապերով:

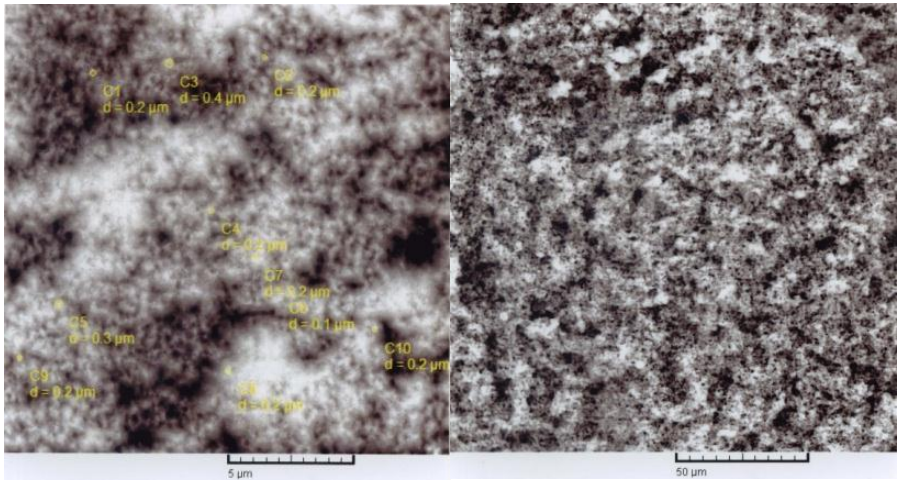
Աղյուսակ 3-ում բերված են նանո-Sb₂O₅-ի ներկայությամբ ստացված կոմպոզիտների սինթեզի պայմանները և հատկությունները:

Նանո-Sb₂O₅-ի ներկայությամբ ստացված կոմպոզիտների սինթեզի պայմանները, ելքերը և որոշ հատկությունները

Սինթեզ թիվ	SbCl ₅ -ի ելային ծավ., մլ	Ռեակց. արագ., մոլ/լ·ր·10 ⁻⁴	Նանոկոմպոզ. ելքը EMS/EM, գ	Sb ₂ O ₅ -ի պարունակ., գ/%	Դոպ. աստիճ., %
1.	1	<3	2.24/1.84	1.09/60	18
2.	0.75	3.75	1.76/1.48	0.73/50	16
3.	0.5	5.5	1.51/1.24	0.49/40	18
4.	0.33	6	1.42/1.05	0.3/30	26
5.	0.2	8.75	1.19/0.9	0.15/15	24
6.	0.1	14.5	1.08/0.82	0.07/10	24
7.	-	30	0.92/0.76	-	17.5

Նանոկոմպոզիտի ԻԿ-սպեկտրում դիտվում են PAni-ի EM ձևի հիմնական կլանումները, ինչպես նաև Sb-O կապի վալենտական տատանումների կլանումները 696 և 595 սմ⁻¹-ում: Նանոկոմպոզիտի նմուշի քիմիական տարրային անալիզը ցույց է տվել, որ նանոկոմպոզիտը պարունակում է PAni, նանո-Sb₂O₅ և SO₄²⁻ և Cl⁻ իոնների տեսքով դոպանտ: Վերն ասվածի հետ մեկտեղ, նանոկոմպոզիտները կարող են պարունակել և SbCl₅-ի ոչ լրիվ հիդրոլիզի արգասիքներ, ինչպես, օրինակ, օքսի-, հիդրօքսի- և/կամ քլորօքսիածանցյալներ: Նանոկոմպոզիտների մորֆոլոգիայի հետազոտությունները, ելնելով ՍԷՄ-ի տվյալներից, վկայում են հիմնականում գլոբուլյար մասնիկներից կազմված նանոնյութի բարձր միատարրության մասին, որի չափսերը գտնվում են 50-250 նմ տիրույթում (նկ. 11):

Նանո-Sb₂O₅-ի ելային սուսպենզիայի տաքացումը բերում է նանոմասնիկների ագլոմերացիայի և SbCl₅-ի ավելի խորը հիդրոլիզի: Քանի որ ռեակցիոն խառնուրդում՝ տաքացմանը զուգահեռ, ավելի քիչ են մնում SbCl₅-ի ոչ լրիվ հիդրոլիզի լուծելի արգասիքներ, կոմպոզիտների ելքն աճում է Ani-ի օքսիդացման արագության հետ միասին, միևնույն ժամանակ, Sb₂O₅-ի քանակության աճին զուգընթաց կրկին դիտվում է արագության անկում: Sb₂O₅-ի միկրոմասնիկային փոշու ներկայությամբ, ընդհակառակը, Ani-ի օքսիդացման արագությունն աճում է Sb₂O₅-ի քանակության աճին զուգընթաց, իսկ ռեակցիայի ինդուկցիոն ժամանակահատվածը՝ փոքրանում:



Նկ. 11. Նանոկոմպոզիտների նմուշների ՍԷՄ միկրոլուսանկարները՝ տարբեր մասշտաբներով:

ԵԶՐԱԿԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ

1. Առաջին անգամ սինթեզվել են PAni-ի 2 տիպի կոմպոզիտներ Nd_2O_3 , Er_2O_3 և Yb_2O_3 օքսիդների հետ: Մշակվել են եղանակներ, որոնք թույլ են տալիս ստանալ համասեռ, էլեկտրահաղորդիչ նանոկոմպոզիտներ, որոնք բաղկացած են հիմնականում 50-150 նմ չափսերով PAni-ի համար բնութագրական գլոբուլյար մասնիկներից՝ ծածկված Ln_2O_3 -ի թաղանթով և կոմպոզիտներ, որոնցում Ln_2O_3 -ի մասնիկները ծածկված են PAni-ի նանոչափ գլոբուլներով (core-shell):
2. Առաջին անգամ սինթեզվել են PAni-ի կոմպոզիտներ PbO_2 -ի հետ, որոնք, ըստ կատարված հետազոտությունների, կարող են հեռանկարային լինել թթվահիմնային մարտկոցների շահագործման ժամկետի երկարացման համար: PbO_2 -ի օրինակով ցույց է տրվել օքսիդիչ բնույթ ունեցող միացությունների քանակական ազդեցությունը պոլիմերման ռեակցիայի մեխանիզմի և ստացվող պոլիմերի հատկությունների վրա:
3. Սինթեզվել են PAni-ի նանոկոմպոզիտներ TiO_2 -ի և SnO_2 -ի հետ, ինչպես գրականության մեջ հայտնի եղանակներով, այնպես էլ առաջարկվել է սինթեզի նոր *in situ* եղանակ, որը թույլ է տալիս սինթեզի ընթացքում կարգավորել լցանյութի մասնիկների չափսերը: Նանոկոմպոզիտների մորֆոլոգիայի հետազոտությունները, ելնելով ՍԷՄ-ի տվյալներից, վկայում են հիմնականում գլոբուլյար մասնիկներից կազմված նանոնյութի բարձր միատարրության մասին, որի չափսերը 25-50 նմ են: Պարզվել է, որ առաջարկվող եղանակով ստացված կոմպոզիտները վակուում փոշեցրման եղանակով և զազի հոսքով ցրմամբ կարող են նստեցվել զանազան մակերևույթների վրա: Ստացվել են

նանոկոմպոզիտների 100-500 նմ հաստությամբ թափանցիկ թաղանթներ, բացահայտվել է դրանց բարձր միատարրությունը:

4. Առաջին անգամ սինթեզվել են PAni-ի նանոկոմպոզիտներ Sb_2O_5 -ի հետ, այդ թվում և *in situ* եղանակով: Ցույց է տրվել Ani-ի պոլիմերման ընթացքի կախվածությունը Sb_2O_5 -ի քանակից և մասնիկների չափսերից:

Ատենախոսության հիմնական բովանդակությունն արտացոլված է հետևյալ հրապարակումներում.

1. Матнишян А. А., Ахназарян Т. Л., Хачатрян Т. Т., Арутюнян Т. В. Синтез нанокompозитов полианилина с некоторыми оксидами лантаноидов. // Хим. ж. Армении, 2013, т. 66, № 1, с. 132-139.
2. Абагян Г. В., Бадалян Г. Р., Матнишян А. А., Хачатрян Т. Т. Исследование нанокompозитов полианилина с оксидами редкоземельных элементов, полученных разными методами синтеза. // Композиты и наноструктуры, 2013, № 2, с. 16-21.
3. Матнишян А. А., Ахназарян Т. Л., Хачатрян Т. Т. Механизм образования полианилина. // Хим. ж. Армении, 2013, т. 66, № 3, с. 495-511.
4. Матнишян А. А., Хачатрян Т. Т., Ахназарян Т. Л., Минасян Г. Г. Синтез композитов полианилина с двуокисью свинца. // Композиты и наноструктуры, 2014, т. 6, № 4, с. 230-237.
5. Хачатрян Т. Т. Синтез композитов полианилина с пятиокисью сурьмы. // Хим. ж. Армении, 2016, т. 69, № 1-2, с. 181-183.
6. Хачатрян Т. Т., Матнишян А. А., Минасян Г. Г. Синтез нанокompозитов полианилина с двуокисью титана. // Композиты и наноструктуры, 2017, т. 9, № 2, с. 80-91.
7. Хачатрян Т. Т., Матнишян А. А., Минасян Г. Г. Синтез нанокompозитов полианилина с двуокисью олова. // Композиты и наноструктуры, 2017, т. 9, № 2, с. 92-101.
8. Хачатрян Т. Т. Синтез нанокompозитов полианилина с пятиокисью сурьмы. // Композиты и наноструктуры, 2018, т. 10, № 1, с. 26-31.

ХАЧАТРЯН ТАРОН ТАДЕВОСОВИЧ

СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ КОМПОЗИТОВ ПОИАНИЛИНА

РЕЗЮМЕ

Предложен новый метод получения наноразмерных электропроводящих композитов полианилина с некоторыми оксидами лантаноидов. Полимеризация анилина и синтез его композитов с Nd_2O_3 , Er_2O_3 и Yb_2O_3 , совмещены в одном реакторе. Метод позволяет регулировать содержание Ln_2O_3 в композитах и размеры частиц в пределах 50-300 нм в зависимости от условий синтеза (температура, pH среды и концентрация реагентов). Получены композиты с ядром из полианилина и оболочкой из Ln_2O_3 , а также с ядром из Ln_2O_3 и оболочкой из полианилина. Определены составы и электропроводность полученных образцов, проведены морфологические исследования на электронном сканирующем и атомно-силовом микроскопах.

Исследованы закономерности окисления анилина персульфатом аммония в кислых водных средах в присутствии PbO_2 . Изучено влияние PbO_2 на скорость реакции, особенности полимеризации анилина и молекулярную массу образующегося полимера. Впервые получены электропроводящие композиты полианилина с двуокисью свинца. Полимеризация анилина и синтез его композитов с PbO_2 совмещены в одном реакторе. Метод позволяет получить композиты с ядром из PbO_2 и оболочкой из полианилина, а также регулировать содержание PbO_2 в композитах. Показано, что скорость полимеризации анилина растёт пропорционально количеству PbO_2 в реакционной среде, а индукционный период реакции и молекулярная масса полианилина уменьшаются. Определены состав и свойства полученных продуктов.

Исследованы закономерности окисления анилина персульфатом аммония в кислых водных средах в присутствии TiO_2 . Изучено влияние TiO_2 на скорость реакции, особенности полимеризации анилина и молекулярную массу образующегося полимера.

Исследованы наноразмерные электропроводящие композиты полианилина с двуокисью титана (PAni/TiO_2), полученные несколькими методами. Впервые предложен *in situ* метод получения PAni/TiO_2 из тетраэтоксититана. Предлагаемые методы позволяют синтезировать нанокомпозиты с ядром из TiO_2 и оболочкой из полианилина, а также регулировать содержание TiO_2 в нанокомпозитах и размеры частиц в пределах 10-100 нм в зависимости от выбранных условий проведения синтеза (температура, pH среды и концентрация реагентов).

Исследованы закономерности окисления анилина персульфатом аммония в кислых водных средах в присутствии SnO_2 . Изучено влияние SnO_2 на скорость реакции и особенности полимеризации анилина.

Исследованы наноразмерные композиты полианилина с двуокисью олова (PAni/ SnO_2). Полимеризация анилина и синтез его нанокompозитов с SnO_2 совмещены в одном реакторе. Предлагаемый *in situ* метод позволяет синтезировать нанокompозиты с ядром из SnO_2 и оболочкой из полианилина, а также регулировать содержание SnO_2 в нанокompозитах и размеры частиц в пределах 10-100 нм в зависимости от выбранных условий проведения синтеза (температура, pH среды и концентрация реагентов).

Впервые получены нанокompозиты полианилина с пятиокисью сурьмы (PAni/ Sb_2O_5). Полимеризация анилина и синтез его нанокompозитов с Sb_2O_5 проведены в одном реакторе. Предлагаемый *in situ* метод позволяет синтезировать нанокompозиты с ядром из Sb_2O_5 и оболочкой из полианилина, а также регулировать содержание Sb_2O_5 в нанокompозитах и размеры частиц от 50 до 250 нм в зависимости от условий проведения синтеза (температура, pH среды и концентрация реагентов).

Исследованы закономерности окисления анилина персульфатом аммония в водно-кислых средах в присутствии Sb_2O_5 . Изучено влияние Sb_2O_5 на скорость реакции и особенности полимеризации анилина. Показано, что скорость полимеризации анилина уменьшается пропорционально количеству Sb_2O_5 в реакционной среде, а индукционный период реакции увеличивается.

KHACHATRYAN TARON TADEVOS

SYNTHESIS AND STUDY OF THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF POLYANILINE COMPOSITES

SUMMARY

A new method for preparing nanoscale conductive composites of polyaniline with some lanthanide oxides was reported. Polymerization of aniline and its composites with Nd_2O_3 , Er_2O_3 and Yb_2O_3 were combined in a single reactor. The method allows to control the content of Ln_2O_3 in the composites and the particle sizes ranging from 50 to 300 nm depending on the synthesis conditions (temperature, medium pH and concentration of reagents). The composition and electrical conductivity of the samples were determined and the morphological studies were performed by electron scanning (SEM) and atomic force microscopes (AFM).

The regularities of oxidation of aniline by ammonium persulfate in acidic aqueous media in the presence of PbO_2 were investigated. The influence of PbO_2 on the reaction rate, on the features of aniline polymerization and on the molecular weight of the resulting polymer was studied. For the first time conductive composites of polyaniline with lead dioxide were obtained. It has been shown that polymerization of aniline and synthesis of its composites with PbO_2 can be combined in a single reactor. The method allows to obtain composites with a PbO_2 core and polyaniline shell, as well as regulating the content of PbO_2 in composites. It has been shown that with increasing of PbO_2 content in the reaction medium the rate of the aniline polymerization increases, while the reaction induction period and the molecular weight of polyaniline decrease. The composition and properties of the obtained products were determined.

A study of aniline oxidation by ammonium persulfate in acidic aqueous media in the presence of TiO_2 was carried out. The influence of TiO_2 on the reaction rate, features of aniline polymerization and molecular weight of the resulting polymer was studied.

Nanoscale conductive composites of polyaniline with titanium dioxide (PAni/TiO_2) obtained by several methods were investigated. For the first time an *in situ* method for obtaining PAni/TiO_2 from titanium tetraethoxide was proposed. The proposed methods allow to obtain nanocomposites with a TiO_2 core and polyaniline shell, as well as controlling the content of TiO_2 in nanocomposites and particle sizes from 10 to 100 nm depending on the selected conditions of the synthesis (temperature, medium pH and concentration of reagents).

A study of aniline oxidation by ammonium persulfate in acidic aqueous media in the presence of SnO_2 was carried out. The influence of SnO_2 on the reaction rate and features of aniline polymerization was studied.

The nanoscale composites of polyaniline with tin dioxide (PAni/SnO₂) were investigated. Polymerization of aniline and synthesis of its nanocomposites with SnO₂ were combined in a single reactor. The proposed *in situ* method allows to obtain nanocomposites with a SnO₂ core and polyaniline shell, as well as controlling the content of SnO₂ in nanocomposites and particle sizes from 10 to 100 nm depending on the selected conditions of the synthesis (temperature, medium pH and concentration of reagents).

For the first time nanocomposites of polyaniline with antimony pentoxide were obtained. Polymerization of aniline and its nanocomposites synthesis with Sb₂O₅ were combined in a single reactor. The proposed *in situ* method allows to obtain nanocomposites with a Sb₂O₅ core and polyaniline shell, as well as controlling the content of Sb₂O₅ in nanocomposites and particle sizes from 50 to 250 nm depending on the selected conditions of the synthesis (temperature, medium pH and concentration of reagents).

Oxidation of aniline by ammonium persulfate in acidic aqueous media in the presence of Sb₂O₅ was investigated. The influence of Sb₂O₅ on the reaction rate and features of aniline polymerization was studied. It has been shown that the rate of aniline polymerization decreases proportionally with the amount of Sb₂O₅ in the reaction medium and the reaction induction period increases. It has been shown that with increasing of Sb₂O₅ content in the reaction medium the rate of the aniline polymerization decreases, while the reaction induction period increases.