

СИНТЕЗ КОМПОЗИТОВ ПОИАНИЛИНА С ДВУОКИСЬЮ СВИНЦА

*Матнишян А.А., **Хачатрян Т.Т., *Ахназарян Т.Л., **Минасян Г.Г.

(получена редакцией 16.06.2014, переработанный вариант – 08.12.2014, принята в печать – 15.12.2014)

*Кафедра ЮНЕСКО - Медико-биологический международный центр поствузовского образования, Ереван, Армения;

**Институт органической химии научно-технологического центра органической и фармацевтической химии, Ереван, Армения

Исследованы закономерности окисления анилина персульфатом аммония в кислых водных средах в присутствии PbO_2 . Изучено влияние PbO_2 на скорость реакции, особенности поликонденсации анилина и молекулярную массу образующегося полимера. Впервые получены электропроводные композиты полианилина с двуокисью свинца. Поликонденсация 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 поликонденсации анилина растёт пропорционально количеству PbO_2 в реакционной среде, а индукционный период реакции и молекулярная масса полианилина уменьшаются. Определены состав и свойства полученных продуктов.

Ключевые слова: полианилин, электропроводные композиты, свинец двуокись.

SYNTHESIS OF LEAD DIOXIDE/POLYANILINE COMPOSITES

*Matnishyan H.A., **Khachatryan T.T., *Hakhnazaryan T.L., **Minasyan G.H.

*UNESCO chair - Life sciences international postgraduate educational center, Yerevan, Armenia;

**Institute of Organic Chemistry of Scientific - Technological Center of Organic and Pharmaceutical Chemistry, Yerevan, Armenia;

A study of oxidation of aniline by ammonium persulfate in acidic aqueous media in the presence of PbO_2 was carried out. An effect of PbO_2 on the reaction rate, features of polycondensation of aniline and molecular weight of a resulting polymer was studied. Polyaniline - lead dioxide composites were obtained for the first time. Polycondensation of aniline and synthesis of its composites with PbO_2 combined in a single reactor. The method allows obtaining composites with a core of PbO_2 and polyaniline shell, as well as regulating the content of PbO_2 in composites. It was shown that the rate of the polycondensation of aniline increases in proportion of PbO_2 in the reaction medium, and the induction period of the reaction and the molecular weight of polyaniline decreases. Compositions and properties of the obtained products are determined.

Keywords: polyaniline, conductive composites, lead dioxide

1. Введение

Гибридные материалы и нанокompозиты, состоящие из полимерных полупроводников и неорганических компонентов, особенно востребованы в микроэлектронике [1-5]. Композиты полианилина (PANI) с неорганическими наполнителями уже нашли применение в электронике и электротехнике. В частности, нанокompозиты PANI с TiO_2 используются для изготовления фотоэлектрических преобразователей, различного типа датчиков, пьезоэлектрических материалов [2, 3, 5], нанокompозиты SnO_2 с PANI являются хорошими катализаторами окисления метанола и в конденсаторах [4]. Композиты PANI с Bi_2O_3 имеют перспективные фотоэлектрические свойства, применяются в суперконденсаторах [6, 7]. Композиты PANI с PbO и PbO_2 перспективны для эффективного поглощения высокочастотного излучения, экранирования

от электромагнитного излучения, модификации свинцовых аккумуляторов [5, 8, 9], а PtO_2 с PANi применяются в качестве катализаторов [10] и сенсоров для водорода [11]. Ранее нами была показана возможность образования нанокомпозитов как с ядром из различных окислов металлов (TiO_2 , SnO_2 , Nd_2O_3 , Er_2O_3 , Yb_2O_3) и оболочкой из PANi, так и с ядром из PANi и оболочкой из Nd_2O_3 , Er_2O_3 , Yb_2O_3 [12-13]. Особенность нанокомпозитов PANi и других электропроводных полимеров с системой сопряженных связей, в том, что как частицы наполнителя, так и самого полимера могут быть нано размерными, поэтому свойства композита зависит не только от размера наполнителя, как принято традиционно, но также морфологии полимера, которая формируется в процессе синтеза и очень зависит от условий реакции. Например, изменением скорости полимеризации или концентрации анилина можно получать пластинки, гранулы микросферы, нановолокна PANi различного размера [5]. Если учесть, что процесс синтеза осуществляется в присутствии сильных кислот, окислителей и восстановителей, которые могут взаимодействовать с наполнителями, менять их поверхностные характеристики, становится понятно столь большое разнообразие свойств таких композитов. Несмотря на перспективность использования композитов PANi в электронике и электротехнике, методы синтеза и особенно состав, структура и свойства их недостаточно исследованы. Возможно поэтому, приведенные в литературе результаты часто противоречивы или не воспроизводятся. В частности, в случае окислов свинца, описанные в работах [8, 9] составы полученных композитов PANi с PbO в кислых средах неоднозначны, т.к. PbO взаимодействует с реакционной средой с образованием нерастворимых солей, о наличии которых не упоминается. В работе по применению PbO_2 в качестве окислителя для получения PANi [14] не обсуждается наличие окислов и солей свинца в полученных продуктах и не подтверждается образование полимера, хотя известно, что при этом в основном образуются анилиды и низшие олигомеры.

В данной работе исследованы закономерности получения высокопроводящих композитов PANi с PbO_2 и некоторые кинетические особенности их синтеза, изучены состав и свойства полученных материалов.

2. Эксперименты

Анилин (Ani) квалификации «ЧДА» перед синтезом перегонялся при пониженном давлении ($n_D^{25} = 1,583$), свинец двуокись квалификации «ЧДА», аммоний надсернистый (APS) квалификации «ХЧ», серная кислота и аммиак водный марки «Ч» использовались без дополнительной очистки.

Методика приготовления композитов:

Синтез композитов проводился в стеклянной пятигорлой колбе, снабженной платиновым и стеклянным электродами, присоединенными к потенциометру. Скорость окисления Ani контролировалась по изменению потенциала открытой цепи [15]. Готовился раствор 2,5 г (0,011 моля) APS в 30 мл 0,5М или 6 М H_2SO_4 , через 5 мин при интенсивном перемешивании прибавлялось рассчитанное количество мелкодисперсного порошка PbO_2 (со средними размерами 300 мкм), охлаждалось до 0 °С и к полученной суспензии прибавлялось 1 мл (0,011 моль) Ani в 60 мл 0,5 М или 6 М H_2SO_4 . Через час после достижения потенциала открытой цепи, платинового электрода относительно стеклянного электрода сравнения, 400 мВ, полученная суспензия в форме эмеральдиновой соли (EMS) отфильтровывалась, отжималась под вакуумом, промывалась исходной кислотой 2 часа, затем водой до нейтральной реакции фильтрата (порядка 3 часа) и сушилось при температуре 50 °С. Для приготовления композита эмеральдинового основания (EM) полученная влажная паста обрабатывалась 10 кратным избытком 1М NH_3 24 часа, осадок фильтровался, промывался водой и сушился, как описано выше. Средняя скорость поликонденсации определялась по уравнению $W = [\text{Ani}] / t$, где $[\text{Ani}]$ - исходная концентрация Ani, t - время полного расходования окислителя. Объемная электропроводность композита формы EMS измерялось на таблетках с площадью 0,4 см² и толщиной 0,1 см, полученных прессованием порошков при давлении 600 МПа. ИК-спектры продуктов синтеза снимались в таблетках с KBr на Фурье-спектрометре «Perkin Elmer 1600» методом нарушенного полного внутреннего отражения с кристаллом ZnSe (ATR-FTIR), на приборе «Nicolet/NEXUS». Приведенная вязкость 0,9% растворов композитов в H_2SO_4 измерялось вискозиметром Оствальда.

3. Результаты и обсуждение

Исследования показали, что скорость окисления Anі персульфатом аммония в кислых средах резко возрастает в присутствии PbO₂, а индукционный период и вязкость полимера уменьшаются пропорционально количеству окисла в реакционной системе (Рис.1).

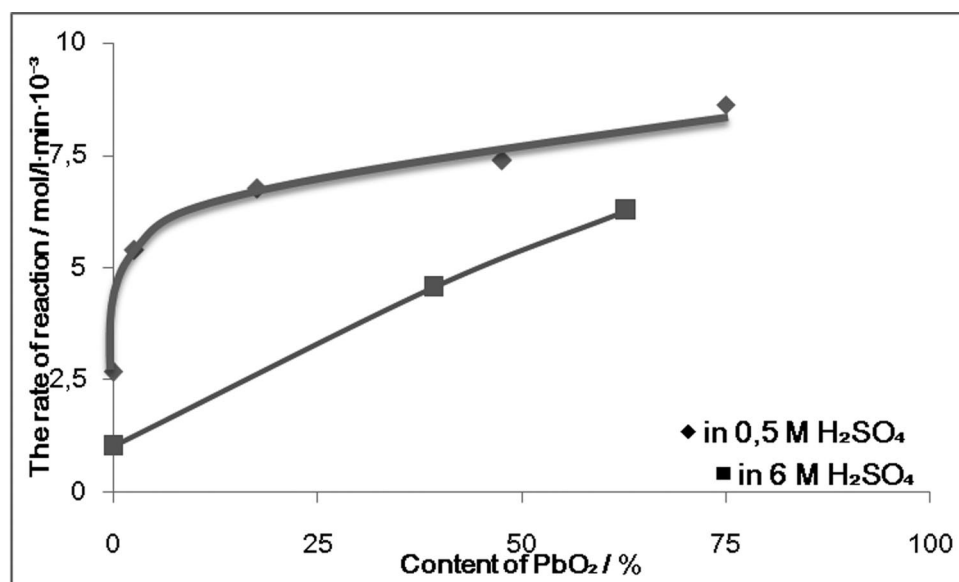


Рис.1. Зависимость скорости окисления Anі персульфатом аммония от содержания PbO₂
Dependence of oxidation rate of Anі by ammonium persulphate on PbO₂ content

Увеличение скорости окислительной поликонденсации Anі в присутствии различных добавок, в том числе окислов металлов, неоднократно обсуждался в литературе [5, 16, 17]. Предполагалось, что катализ связан с адсорбцией мономера и начальных олигомеров на поверхности добавок, что облегчает окисление с образованием катион-радикалов. Это явление объяснено в работах [13, 18], где показано, что процесс образования полимера происходит присоединением мономера к хинониминным группам. Начальным продуктом, который по существу является центром роста PAnі, является димер Anі, точнее - N-фенилен-1,4-бензохинондиимин. Возрастание скорости окисления Anі в присутствии окислов можно объяснить ускорением реакции гетерогенного окисления Anі до димера на поверхности наполнителя. В случае PbO₂ резкое увеличение скорости окисления Anі происходит не только из-за адсорбции Anі на поверхности окисла, как это наблюдается для других окислов, например для Al₂O₃ [19], но и из-за высокого значения окислительно-восстановительного потенциала PbO₂, которая способствует быстрому окислению Anі до димера и образованию низкомолекулярных продуктов окисления, содержащих хинониминные группы. Подтверждением этого является то, что окислением Anі в водных средах и в уксусной кислоте, в том числе и двуокисью свинца, выделены различные семидины и низшие олигомеры-анилиды [20, 21]. Уменьшение приведенной вязкости полимера от 6,5 для чистого PAnі до 1 наиболее выражено для композита, содержащего около 65% PbO₂, вероятно связано с увеличением количества центров роста цепей. Учитывая плохую растворимость PbO₂, мы предполагаем, что вязкость композита в основном определяется молекулярной массой PAnі. Уменьшение молекулярной массы PAnі с увеличением содержания димера при синтезе отмечалось ранее в ряде работ [18, 22].

Обнаружено также, что скорость реакции и выход продуктов в 6 M H₂SO₄, при умеренном содержании PbO₂, уменьшаются по сравнению с 0,5 M. Такое явление нами наблюдалось ранее при исследовании закономерностей синтеза PAnі от концентрации H₂SO₄ и объяснялось увеличением растворимости олиго-

мерных продуктов конденсации PbO_2 в реакционной среде [23]. Условия синтеза, выход и некоторые свойства полученных продуктов приведены в таблице.

Таблица*

Параметры синтеза, выход и некоторые свойства полученных продуктов

№ синтеза	Исходное количество PbO_2 в композите, г	Скорость реакции, моль/л·мин· 10^3	Выход композита EMS/EM, г	Содержание PbO_2 в композите, г/%	Степень допирования, %	Электропроводность (Ом·см) ¹
1	-	2,68	0,94/0,75	-	21	$2,5 \cdot 10^2$
2	0,1	5,4	1/0,77	0,02/2,6	23	$4,3 \cdot 10^2$
3	0,25	6,76	1,1/0,91	0,16/17,6	17	10^2
4	0,75	7,39	1,59/1,43	0,68/47,6	10	$7,5 \cdot 10^{-4}$
5	2,25	8,63	3,23/3	2,25/75	7	$1,1 \cdot 10^{-6}$
6	-	1,04	0,6/0,45	-	25	$9,4 \cdot 10^{-3}$
7	0,25	4,57	0,88/0,74	0,29/39,2	16	$6,9 \cdot 10^{-4}$
8	0,75	6,28	1,29/1,21	0,76/62,8	6	$4,1 \cdot 10^{-6}$

*Синтезы 1-5 проведены в $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$, а 6-8 - в $6 \text{ M H}_2\text{SO}_4$

При высоком содержании PbO_2 (в $6 \text{ M H}_2\text{SO}_4$, синтезы 7 и 8) наблюдается увеличение выхода композита сверх теоретически рассчитанного значения, что связано с образованием PbSO_4 из PbO (по данным анализов содержание сульфатов менее 5% см табл.), последний, в свою очередь, образуется при восстановлении PbO_2 анилином.

Избыток окислителя, в том числе PbO_2 , приводит к преимущественному образованию пернигранилина, продуктов дальнейшего окисления полимера и гидролиза, что подтверждается уменьшением электропроводности композита от 10^{-2} до 10^{-6} (Ом·см)⁻¹ (табл.) (рис. 2) и результатами ИК спектроскопии. В ИК спектрах композитов наблюдается увеличение пика хиноидных групп в области 1590 см^{-1} по сравнению с бензоидными- 1490 см^{-1} и поглощению области 1630 см^{-1} ($\text{C}=\text{O}$), что связано с гидролизом пернигранилина. Уменьшение проводимости композита при увеличении содержания окислителя (на примере CeO_2) в литературе объясняется также возможным блокированием путей проводимости частицами окисла, встроенных в матрицу PANI [24].

Исходя из проведенных ранее исследований, было показано, что при использовании методики синтеза композитов PANI , когда полимер растет в суспензии наполнителя, композит состоит из ядра наполнителя, на поверхности которого адсорбированы наноразмерные частицы PANI [12,13, 25-29]. Таким образом, структура композита определяется методом его синтеза. Нами показано, что в случае PbO_2 размер его частиц в процессе синтеза не меняется, а размеры наночастиц гранулярного PANI в этих условиях синтеза находятся в пределах 100-200 нм.

4. Заключение

Таким образом, получены композиты PbO_2 с PANI с ядром из окисла свинца и оболочкой из PANI . Обнаружено увеличение скорости образования PANI , уменьшение его молекулярной массы и индукционного

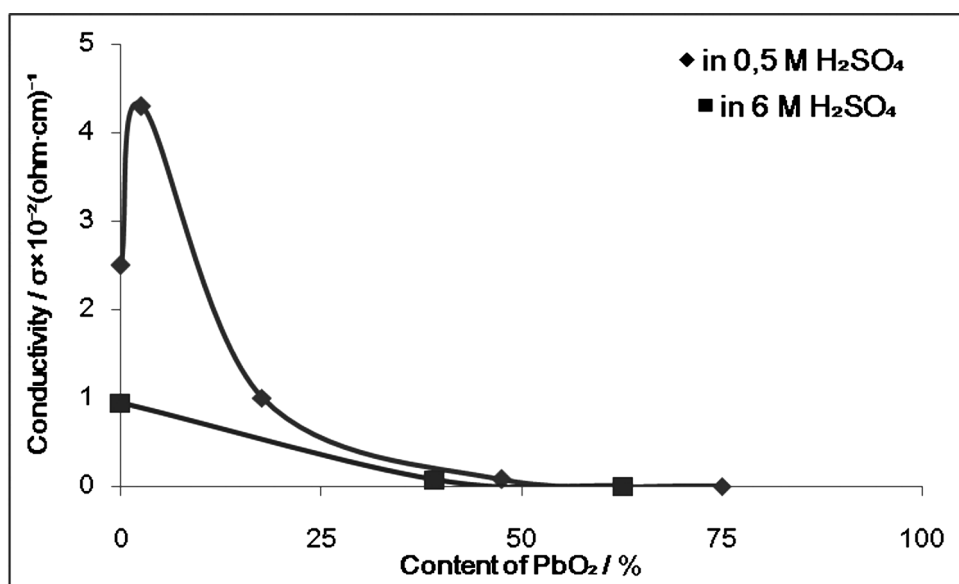


Рис. 2. Зависимость электропроводности композита от содержания PbO₂
Electrical conductivity of the composite versus PbO₂ content

периода реакции от количества PbO₂. Объяснено влияние PbO₂ на параметры синтеза и свойства композита исходя из механизма реакции-полиприсоединения Ani к хинониминным фрагментам. Исследованы некоторые свойства полученных композитов в зависимости от содержания оксида (электропроводность, структурные особенности, относительная вязкость).

Библиографический список

- Ramirez A. P., Oxide Electronics Emerge, *Science*, 2007, **315**, № 5817, pp. 1377-1378.
- Luo J., Huang H. G., Zhang H. P., Wu L. L., Lin Z. H., Hepel M., Studies on photoelectrochemistry of nanoparticulate TiO₂/PANI film on Au electrodes, *Journal of New Materials for Electrochemical Systems*, 2000, **3**, № 3, pp. 249-252.
- Zang X., Yan G., Ding H., Shan Y., Fabrication and photovoltaic properties of self-assembled PANI/TiO₂ nanocomposite ultrathin films, *Materials Chemistry and Physics*, 2007, **102**, № 2-3, pp. 249-252.
- Pang H., Huang C., Chen J., Liu B., Kuang Y., Zhang X., Preparation of polyaniline-tin dioxide composites and their application in methanol electrooxidation, *J. Solid State Electrochem.*, 2010, **14**, № 2, pp. 169-174.
- Huang J., Syntheses and applications of conducting polymer polyaniline nanofibers, *Pure Appl. Chem.*, 2006, Vol. 78, No. 1, pp. 15-27.
- Mahmoud W. E. and Al-Ghamdi A. A., Synthesis and properties of bismuth oxide nanoshell coated polyaniline nanoparticles for promising photovoltaic properties, *Polym. Adv. Technol.* 2011, **22**, pp. 877-881
- Ganesh T., Ham D., Chang J., Cai G., Kil B. H., Min S. K., Mane R. S. and Han S. H., pH Dependent Morphological Evolution of β-Bi₂O₃/PANI Composite for Supercapacitor Applications, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2011, **Vol. 11**, No. 1, pp. 589-592.
- Patil S., Lagshetty A., Kalyane S., Microwave Absorption Studies on Conducting Polymer (Pani-Pbo) Composites, *International Journal of Engineering and Science*, 2012, **Vol. 1**, Issue 10, pp. 65-67
- Parveen A., Dashpande R., Ahmed S., Roy A. S., Synthesis, characterization, and DC conductivity of polyaniline-lead oxide composites, *Chemical Papers*, 2012.
- Klasovsky F., Hohmeyer J., Bručknar A., Bonifer M., Arras J., Steffan M., Lucas M., Radnik J., Roth C., and Claus P., Catalytic and Mechanistic Investigation of Polyaniline Supported PtO₂ Nanoparticles: A Combined in situ/operando EPR, DRIFTS, and EXAFS Study, *J. Phys. Chem., C*. 2008, **112**, pp. 19555-19559.

11. Conn C., Sestak S., Baker A. T. and Unsworth J., A Polyaniline-Based Selective Hydrogen Sensor, *Electroanalysis* 1998, **10**, No. 16, pp. 1137-1141.
12. 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.
13. Матнишян А. А., Ахназарян Т. Л., Абагян Г. В., Бадалян Г. Р., Петросян С. И., Кравцова В. Д., Синтез и исследование нанокompозитов полианилина с оксидами металлов, *Физика Твёрдого Тела*, 2011, № 8, 53, с. 1640-1644.
14. Ballav N., High-conducting polyaniline via oxidative polymerization of aniline by MnO₂, PbO₂ and NH₄VO₃, *Materials Letters*, 2004, **58**, pp. 3257–3260.
15. Wei Y., Hsueh K. F., W.-Jang G., Monitoring the chemical polymerization of aniline by open circuit-potential measurements, *Polymer*, 1994, **35**, № 16, pp. 3572-3575.
16. Зубов В. П., Капустин Д. В., Синтез многоцелевых фторполимер- и полианилин-содержащих нанокompозитов и их применение в биосепарации, биоанализе и диагностике, *Вестник МИТХТ*, 2011, т. 6, № 5.
17. Stejskal J., Sapurina I., Trchová M., Polyaniline nanostructures and the role of aniline oligomers in their formation, *Progress in Polymer Science*, 2010, **35**, p. 1420.
18. Матнишян А. А., Ахназарян Т. Л. и Хачатрян Т. Т., Механизм образования полианилина, *Химический журнал Армении*, 2013, **Т.66**, №3, с. 495-511.
19. Zhang D. H., Preparation of Core–Shell Structured Alumina–Polyaniline Particles and Their Application for Corrosion Protection, *Journal of Applied Polymer Science*, 2006, **Vol. 101**, pp. 4372–4377.
20. Матнишян А. А., Варданян А. О., Ахназарян Т. Л., Хачатрян С. Д., Арцруни Г. В., Амирджян Р. С., Абагян Г. В., Петросян С. И. и Амбарцумян Г. В., Образование структурных неоднородностей и разветвлений при синтезе полианилина и формировании пленок, *Химический журнал Армении*, 2008, **Т. 61**, №1, с. 119-128.
21. Goldschmidt S., Oxidation of Aniline, *Ber*, 1922, **55 B**, pp. 3220-3227.
22. Trchova M., Moravkova Z., Blaha M., Stejskal J., Raman spectroscopy of polyaniline and oligoaniline thin films, *Electrochimica Acta*, 2014, **122**, pp. 28– 38.
23. Матнишян А. А., Ахназарян Т. Л., Егикян М. Г., Амбарцумян Г. В., Закономерности синтеза полианилина при высоких концентрациях кислот, *Химический Журнал Армении*, 2011, **том 64**, №4, с. 583.
24. Su S. J.; Kuramoto N., Processable polyaniline-titanium dioxide nanocomposites: effect of titanium dioxide on conductivity, *Synth. Met.* 2000, **114**, p.147.
25. Stejskal J., Trchova M., Brožova L., Prokeš J., Reduction of silver nitrate by polyaniline nanotubes to produce silver–polyaniline composites, *Chemical Papers*, 2009, **63 (1)**, pp. 77–83.
26. Sapurina I., Stejskal J., Ternary composites of multi-wall carbon nanotubes, polyaniline, and noble-metal nanoparticles for potential applications in electrocatalysis, *Chemical Papers*, 2009, **63 (5)**, pp. 579–585.
27. Somani P. R., Marimuthu R., Mulik U.P., Sainkar S. R. & Amalnerkar D.P., High piezoresistivity and its origin in conducting polyaniline/TiO₂ composites, *Synthetic Metals*, 1999, **106**, 1, pp. 45-52.
28. Somani P. R., Marimuthu R. & Mandale A. B., Synthesis, characterization and charge transport mechanism in conducting polyaniline/V₂O₅ composites, *Polymer* 2001, **42**, 7, pp. 2991-3001.
29. Surwade S. P., Manohar N. and Manohar S. K., Origin of Bulk Nanoscale Morphology in Conducting Polymers, *Macromolecules*, 2009, **42**, pp. 1792-1795.

References

1. Ramirez A. P., Oxide Electronics Emerge, *Science*, 2007, **315**, № 5817, pp. 1377-1378.
2. Luoa J., Huang H. G., Zhang H. P., Wu L. L., Lin Z. H., Hepel M., Studies on photoelectrochemistry of nanoparticulate TiO₂/PANI film on Au electrodes, *Journal of New Materials for Electrochemical Systems*, 2000, **3**, № 3, pp. 249-252.
3. Zang X., Yan G., Ding H., Shan Y., Fabrication and photovoltaic properties of self-assembled PANI/TiO₂ nanocomposite ultrathin films, *Materials Chemistry and Physics*, 2007, **102**, № 2-3, pp. 249-252.

4. Pang H., Huang C., Chen J., Liu B., Kuang Y., Zhang X., Preparation of polyaniline-tin dioxide composites and their application in methanol electrooxidation, *J. Solid State Electrochem.*, 2010, **14**, № 2, pp. 169-174.
5. Huang J., Syntheses and applications of conducting polymer polyaniline nanofibers, *Pure Appl. Chem.*, 2006, Vol. 78, No. 1, pp. 15–27.
6. Mahmoud W. E. and Al-Ghamdi A. A., Synthesis and properties of bismuth oxide nanoshell coated polyaniline nanoparticles for promising photovoltaic properties, *Polym. Adv. Technol.* 2011, **22**, pp. 877–881.
7. Ganesh T., Ham D., Chang J., Cai G., Kil B. H., Min S. K., Mane R. S. and Han S. H., pH Dependent Morphological Evolution of B-Bi₂O₃/PANI Composite for Supercapacitor Applications, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2011, **Vol. 11**, No. 1, pp. 589–592
8. Patil S., Lagshetty A., Kalyane S., Microwave Absorption Studies on Conducting Polymer (Pani-Pbo) Composites, *International Journal of Engineering and Science*, 2012, **Vol. 1**, Issue 10, pp. 65-67.
9. Parveen A., Dashpande R., Ahmed S., Roy A. S., Synthesis, characterization, and DC conductivity of polyaniline–lead oxide composites, *Chemical Papers*, 2012.
10. Klasovsky F., Hohmeyer J., BruĚckner A., Bonifer M., Arras J., Steffan M., Lucas M., Radnik J., Roth C., and Claus P., Catalytic and Mechanistic Investigation of Polyaniline Supported PtO₂ Nanoparticles: A Combined in situ/operando EPR, DRIFTS, and EXAFS Study, *J. Phys. Chem., C*. 2008, **112**, pp. 19555–19559.
11. Conn C., Sestak S., Baker A. T. and Unsworth J., A Polyaniline-Based Selective Hydrogen Sensor, *Electroanalysis* 1998, **10**, No. 16, pp. 1137-1141
12. Abaghyan G. V., Badalyan G. R., Matnishyan H. A., Khachatryan T. T., Investigations nanocomposites of polyaniline with oxides of rare-earth elements obtained by different methods of synthesis, *Composites and nanostructures*, 2013, №2, p.16.
13. Matnishyan A. A., Akhnazaryan T. L., Abagyan G. V., Badalyan G. R., Petrosyan S. I. and Kravtsova V. D., Synthesis and Study of Polyaniline Nanocomposites with Metal Oxides, *Physics of the Solid State*, 2011, Vol. 53, No. 8, pp. 1727–1731.
14. Ballav N., High-conducting polyaniline via oxidative polymerization of aniline by MnO₂, PbO₂ and NH₄VO₃, *Materials Letters*, 2004, **58**, pp. 3257–3260.
15. Wei Y., Hsueh K. F., W.-Jang G., Monitoring the chemical polymerization of aniline by open circuit-potential measurements, *Polymer*, 1994, **35**, № 16, pp. 3572-3575.
16. Zubov V. P., Kapustin D. V., Synthesis of multifunctional fluoropolymer- and polyaniline- containing nanocomposites and their use in bioseparation, bioanalysis and diagnostics, *Vestnik MITHT- Fine Chemical Technologies*, 2011, **6**, № 5, pp. 2146.
17. Stejskal J., Sapurina I., TrchovĚ M., Polyaniline nanostructures and the role of aniline oligomers in their formation, *Progress in Polymer Science*, 2010, **35**, p.1420.
18. Matnishyan H. A., Hakhnazaryan T. L. and Khachatryan T. T., The mechanism of polyaniline formation, *Chem. J. of Armenia*, 2013, **66**, №3, pp. 495-511.
19. Zhang D. H., Preparation of Core–Shell Structured Alumina–Polyaniline Particles and Their Application for Corrosion Protection, *Journal of Applied Polymer Science*, 2006, **Vol. 101**, pp. 4372–4377.
20. Matnishyan H. A., Vardanyan A. O., Hakhnazaryan T. L., Khachatryan S. D., Artsruni G. V., Amirganyan R. S., Abaghyan G. V., Petrosyan S. L., Hambartsumyan G. Y., Formation of structural inhomogenities and branchings at synthesis of polyaniline and film creation., *Chem. J. of Armenia*, 2008, **61**, №1, pp. 119-128.
21. Goldschmidt S., Oxidation of Aniline, *Ber*, 1922, **55 B**, pp. 3220-3227.
22. Trchova M., Moravkova Z., Blaha M., Stejskal J., Raman spectroscopy of polyaniline and oligoaniline thin films, *Electrochimica Acta*, 2014, **122**, pp. 28– 38.
23. Matnishyan H. A., Hakhnazaryan T. L., Egikyan M. G., Hambartsumyan G. V., Regularities of synthesis of polyaniline at high concentration of acids., *Chem. J. of Armenia*, 2011, **64**, №4, p. 583.
24. Su S. J.; Kuramoto N., Processable polyaniline-titanium dioxide nanocomposites: effect of titanium dioxide on conductivity, *Synth. Met.* 2000, **114**, p.147.

25. Stejskal J., Trchova M., Broňova L., Prokeľ J., Reduction of silver nitrate by polyaniline nanotubes to produce silver–polyaniline composites, *Chemical Papers*, 2009, **63** (1), pp. 77–83.
26. Sapurina I., Stejskal J., Ternary composites of multi-wall carbon nanotubes, polyaniline, and noble-metal nanoparticles for potential applications in electrocatalysis, *Chemical Papers*, 2009, **63** (5), pp. 579–585.
27. Somani P. R., Marimuthu R., Mulik U.P., Sainkar S. R. & Amalnerkar D.P., High piezoresistivity and its origin in conducting polyaniline/TiO₂ composites, *Synthetic Metals*, 1999, **106**, 1, pp. 45-52.
28. Somani P. R., Marimuthu R. & Mandale A. B., Synthesis, characterization and charge transport mechanism in conducting polyaniline/V₂O₅ composites, *Polymer* 2001, **42**, 7, pp. 2991-3001.
29. Surwade S. P., Manohar N. and Manohar S. K., Origin of Bulk Nanoscale Morphology in Conducting Polymers, *Macromolecules*, 2009, **42**, pp. 1792-1795.

Сведения об авторах

А. А. Матнишян: д-р хим. наук, зав. лаб. на Кафедре ЮНЕСКО - Медико-биологическом международном центре послевузовского образования, hakobm@rambler.ru, тел. +374 10 24 14 39.

Т. Т. Хачатрян: магистр, мл. научный сотрудник в Институте органической химии научно-технологического центра органической и фармацевтической химии, taronjachatryan@yandex.ru, тел. +374 60 54 91 44

Т. Л. Ахназарян: ст. научный сотрудник на Кафедре ЮНЕСКО - Медико-биологическом международном центре послевузовского образования, tanyahakh@rambler.ru, тел. +374 10 24 14 39,

Г. Г. Минасян: канд. хим. наук, ст. научный сотрудник в Институте органической химии научно-технологического центра органической и фармацевтической химии, тел. +374 10 22 51 16

Контактное лицо: А. А. Матнишян, e-mail: hakobm@rambler.ru