

УДК 544.023.2:722.5: 547. 551

СИНТЕЗ КОМПОЗИТІВ ГЛАУКОНІТ/ПОЛІАНІЛІН, ДОПОВАНИЙ ФОСФАТНОЮ КИСЛОТОЮ, ТА ЇХНІ ВЛАСТИВОСТІ

В. Макогон*, С. Нестерівська, Н. Герман, М. Яцишин

*Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна
e-mail: viktorymakogon@gmail.com*

Хімічною окиснювальною поліконденсацією аніліну пероксодисульфатом амонію у водних розчинах різних концентрацій фосфатної кислоти, а саме 0,16 чи 0,80 чи 1,65 чи 3,30 М синтезовано зразки поліаніліну (ПАН) та композитів глауконіт/поліанілін (Гл/ПАН). Вміст глауконіту в реакційній суміші становив 1 г, а співвідношення анілін : глауконіт становило 1 : 1 (г : г). Властивості синтезованих зразків досліджено за допомогою сучасних фізичних методів аналізу. Виявлено, що зі збільшенням концентрації фосфатної кислоти у вихідних реакційних сумішах зростає кристалічність поліаніліну в зразках чистого ПАН, тоді як у зразках композитів Гл/ПАН поліанілін є переважно аморфним. Між компонентами композитів наявна міжмолекулярна взаємодія завдяки утворенню водневого зв'язку. Порівняння результатів дериватографічних досліджень зразків показало, що термічні властивості композитів залежать від вмісту глауконіту. Термічна стійкість є вищою у зразках, які містять глауконіт. З'ясовано, що процес термодеструкції композитів є складним і багатостадійним. Питома електропровідність отриманих композитів Гл/ПАН є меншою, ніж у зразках ПАН, синтезованих за різної концентрації фосфатної кислоти.

Ключові слова: поліанілін, глауконіт, фосфатна кислота, композити, структура, термічна стійкість, електропровідність.

DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.6002.363>

1. Вступ

Синтез та дослідження фізико-хімічних властивостей матеріалів на основі різних полімерів та неорганічних речовин, які отримали назву гібридні матеріали, вже тривалий час є актуальною науковою проблемою [1, 2]. Такі матеріали можуть бути як органічно-неорганічними, так і неорганічно-органічними. Синтез та властивості композитів на основі неелектропровідних полімерів та неорганічних речовин, зокрема природних мінералів (ПМ) та мінеральних глин (МГ), достатньо вивчені, отже, такі матеріали мають широке використання в різних галузях [2–4].

Природні мінерали, а це зазвичай алюмосилікати, побудовані з різної кількості нанорозмірних шарів з алюмінієвих октаедрів (О) $[\text{AlO}_3(\text{OH})_3]^{6-}$ та шарів з кремнієвих тетраедрів (Т) $[\text{SiO}_4]^{4-}$, так званих пакетів, розділених пустотами (галереями), які заповнені гідратованими іонами, головню, Na^+ та Ca^{2+} , як от монтморилоніт (Т–О–Т) чи каолініт (Т–О) [5]. Пустоти між паралельно укладеними

алюмосилікатними шарами є цікавим конструктивним елементом ПМ, який може бути використаний для синтезу інтеркальованих композитних матеріалів (КМ), зокрема з ПАН [5]. Із числа електропровідних полімерів (ЕПП) найчастіше для синтезу КМ із природними мінералами (мінеральними глинами) використовують поліанілін (ПАН) [5].

Наявні в композитах природні мінерали завдяки їхнім хімічним та морфологічним особливостям надають КМ нові функціональні властивості, зокрема, термічні, оптичні, адсорбційні, каталітичні, реологічні, електромагнітні, механічні та інші [6], тоді як ЕПП надають таким КМ насамперед електропровідності та механічної міцності. Поєднання цих компонентів у КМ значно розширює спектр їхнього застосування. Серед неорганічних компонентів КМ широка лінійка природних та синтетичних мінералів, а також мінеральних глин, як-от різні монтморилоніти, каолін, каолінит тощо [5].

Залежно від природи ПМ, способу їхньої підготовки та способу синтезу, композити природний мінерал/поліанілін (ПМ/ПАН), чи поліанілін/природний мінерал (ПАН/ПМ) можуть бути трьох основних типів: перший – звичайні, незмішані або фазовідокремлені композити; другий – інтеркальовані нанокompозити і третій – деляміновані нанокompозити [5].

У розчинах кислот, які зазвичай використовують для синтезу композитів ПАН/ПМ чи ПМ/ПАН, поверхня ПМ набуває від'ємного заряду, який сприяє адсорбції катіонів аніліну на таких поверхнях. Обробка ПМ водними розчинами кислот може також призводити до розшарування частинок ПМ [7]. За створення композитів різного виду важливим є питання співвідношення ЕПП : ПМ, яке визначатиме структуру та фізико-хімічні властивості таких композитів.

Пошук нових допоміжних речовин для посилення чи зміни властивостей ПАН та розширення сфери його використання є надзвичайно актуальною проблемою науки про електропровідні органічні полімери [8].

Цікавим ПМ для синтезу композитів із ЕПП може бути глауконіт (Гл), який достатньо повно вивчено і який є мінералом групи гідролітів підкласу шаруватих силікатів, а також водним алюмосилікатом калію, магнію та заліза і належить до групи слюд [9]. Його вміст у породі може становити до 70–80 %, і він є достатньо поширеним мінералом у різних регіонах світу. Глауконіт, як компонент КМ, до 2010 р. не використовували з жодним полімером чи ЕПП, що, очевидно, зумовлено відсутністю торговельних марок, різною морфологією його частинок, непростим способом його очищення від кремнезему та інших домішок [10].

Синтез композитів глауконіту з поліаніліном (Гл/ПАН) проведено механохімічним [11] та хімічним методами *in situ* з різним вмістом Гл та різними концентраціями водних розчинів кислот-допантів, як-от хлоридної (ХК) [12], сульфатної (СК) [13], фосфатної (ФК) [14], оксалатної (ОК) [15], яблучної (ЯК) [16] та цитратної (ЦК) [17, 18]. Окиснювачем аніліну слугував амоній пероксодисульфат (АПС). Автори [11–18] провели порівняльний аналіз структурних, термічних, електричних та магнітних властивостей отриманих композитів із поліаніліном, синтезованим за цих же умов. Дослідження структурних та міжфазових властивостей утворених композитів показало переважно аморфний характер ПАН, 1,4-приєднання молекул аніліну (Ан) у макромолекулярних ланцюгах, наявність міжфазової взаємодії між частинками Гл та ПАН тощо. З'ясовано, що електропровідність композитів Гл/ПАН залежить від природи кислоти і є вищою за використання неорганічних кислот-допантів ПАН (ХК, СК та ФК) [19].

На основі цього цікавим є проведення дослідження з модифікування різних кількостей глауконіту поліаніліном у процесі *in situ* окиснення аніліну амоній пероксодисульфатом у водних розчинах фосфатної кислоти та вивчення набутих фізико-хімічних властивостей такими композитами.

2. Експериментальна частина

2.1. Вихідні речовини, матеріали

Для хімічних синтезів ми використовували такі реактиви та матеріали: Ан ($C_6H_5NH_2$) та АПС $(NH_4)_2S_2O_8$ – “Aldrich”, ортофосфатна кислота (H_3PO_4) – “Сфера Сім”. Розчинник – дистильована вода.

Склад глауконіту чистотою 97–98 % і розміром частинок до 20 мкм, використовуюваного для синтезу композитів, детально описано в праці [20].

2.2. Методика синтезу ПАН та композитів Гл/ПАН

Зразки ПАН та композита Гл/ПАН одержували хімічним окисненням аніліну АПС у водних розчинах ФК різної концентрації (див. табл. 1) за температури 293 ± 1 К. Співвідношення Ан : АПС становило 1:1,2 моль : моль. Вміст Гл в реакційних розчинах становив 1,0 г. До 80 мл розчину Ан в 0,16 чи 0,80 чи 1,65 чи 3,30 М фосфатній кислоті вводили наважку Гл, перемішували суміш упродовж години за 293 К і диспергували ультразвуком упродовж 10 хв. 20 мл розчину АПС 0,16 чи 0,80 чи 1,65 чи 3,30 М ФК вводили шляхом прикапування до розчину Ан чи розчину Ан за наявності суспензії Гл за постійного перемішування впродовж години і перемішували утворену суспензію ще впродовж години. Після чого реакційну суміш витримували 24 год, фільтрували, промивали дистильованою водою до нейтрального значення рН та сушили у вакуумі за $60^\circ C$ і зрідженні $0,9 \text{ кг/см}^2$ впродовж 24 год. Сухі зразки розтирали у фарфоровій ступці і проводили дослідження їхніх властивостей.

Таблиця 1

Співвідношення компонентів у процесі синтезу.

Маса АПС = 2,7 г. $T = 293 \pm 1$ К. Співвідношення Гл : ПАН = 1 : 1

Table 1

The ratio of components in the synthesis process.

The mass of APS = 2,7 g. $T = 293 \pm 1$ K. The ratio of Gl : PAn = 1 : 1

Зразок/умовне позначення	$C(H_3PO_4)$, М	Маса зразка, г	Вихід зразка, %
ПАН (0,16)	0,16	0,838	83,80
Гл/ПАН (0,16)		1,467	73,35
ПАН (0,80)	0,80	0,866	86,60
Гл/ПАН (0,80)		1,419	70,95
ПАН (1,65)	1,65	0,908	90,80
Гл/ПАН (1,65)		1,533	76,65
ПАН (3,30)	3,30	0,619	61,90
Гл/ПАН (3,30)		1,427	71,35

Як бачимо з табл. 1, вихід зразків становить від 70 до 90 % і добре корелює з концентрацією ФК у реакційному розчині в межах концентрацій 0,16–1,65 М тоді, як за концентрації 3,3 М ФК виходить як ПАН, так і Гл/ПАН є найнижчими.

2.3. Методи дослідження фізико-хімічних властивостей зразків ПАН, Гл та композитів Гл/ПАН

Дифрактограми зразків ПАН та Гл/ПАН реєстрували на дифрактометрі марки ДРОН-4-07, випромінювання $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda=1,54060 \text{ \AA}$). Інфрачервоні спектри з Фур'є перетворенням (ІЧ-ФП) зразків порошків записували за допомогою спектрофотометра марки NICOLET IS 10 ATR.

Термічний аналіз зразків ПАН та Гл/ПАН проводили на приладі Дериватограф Q 1500-D у температурному інтервалі від $20 \text{ }^\circ\text{C}$ до завершення деструкції зразка за швидкості нагріву зразків $10^\circ/\text{хв}$ в атмосфері повітря. Маса зразка становила 100 мг . Тиглі корундові – відкриті, еталон Al_2O_3 .

Електропровідність отриманих зразків визначали за методикою, наведеною в [21].

3. Результати досліджень та їх обговорення

3.1. Структура зразків на основі поліаніліну та глауконіту

Для дослідження структури поліаніліну та його композитів з глауконітом ми використали рентгенофазовий та ІЧ-ФП спектральні методи аналізу.

З дифрактограм зразків ПАН, зображених на рис. 1, *a*, бачимо на фоні широкого гало два слабкі піки за $2\theta = 20,70^\circ$ та $2\theta = 25,29^\circ$, які свідчать про наявність ділянок кристалітів з періодичністю паралельної та перпендикулярної орієнтації фрагментів ланцюгів макромолекул ПАН [22], відповідно, в аморфно-кристалічній структурі ПАН.

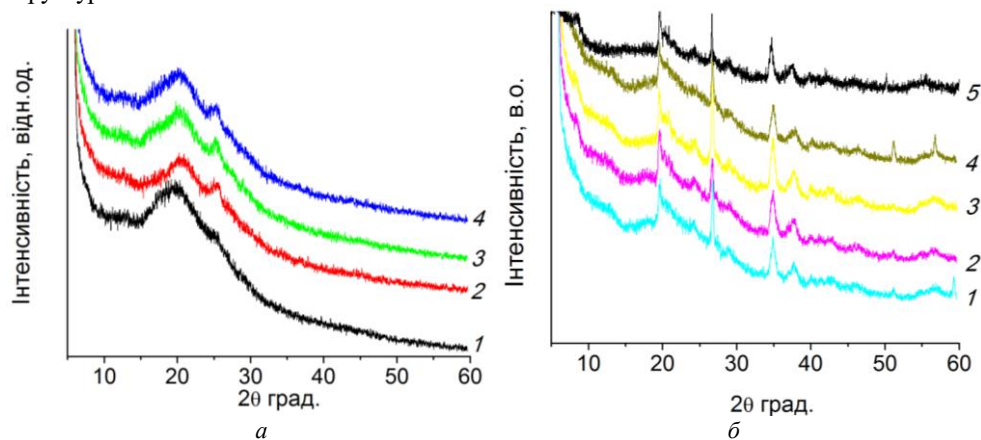


Рис. 1. Дифрактограми зразків ПАН (*a*): 1 – ПАН (0,16); 2 – ПАН (0,80); 3 – ПАН (1,65); 4 – ПАН (3,30) та композитів Гл/ПАН (1:1) (*б*): 1 – Гл/ПАН (0,16);

2 – Гл/ПАН (0,80); 3 – Гл/ПАН (1,65); 4 – Гл/ПАН (3,30); 5 – Гл

Fig. 1. The diffractogram of samples of the PAn (*a*): 1 – PAn (0.16); 2 – PAn (0.80); 3 – PAn (1.65); 4 – PAn (3.30) and composites Gl/PAn (*б*): 1 – Gl/PAn (0.16); 2 – Gl/PAn (0.80); 3 – Gl/PAn (1.65); 4 – Gl/PAn (3.30); 5 – Gl

Дифрактограма ПАН, синтезованого в $0,16 \text{ М}$ ФК, відрізняється від дифрактограм зразків ПАН, синтезованих за вищих концентрацій ФК (рис. 1, *a*, криві 2–4). Так дифракційний пік зразка ПАН, синтезованого за концентрації ФК $0,16 \text{ М}$, який відповідає основній формі ПАН, дещо зміщений і становить $2\theta = 19,86^\circ$. В дифрактограмах трьох інших зразків цей пік відповідає $2\theta = 20,70^\circ$. Поліанілін у всіх

зразках перебуває в сукупності двох форм притаманних для ПАН, а саме емеральдинової основи й емеральдинової солі ФК [22]. Збільшення концентрації ФК у реакційній суміші призводить до незначного зростання інтенсивності піка за $2\theta = 25,29^\circ$ на дифрактограмах зразків ПАН.

Дифрактограми зразків композитів Гл/ПАН та зразка Гл, зображені на рис. 1, б, криві 1–4 є подібними до дифрактограми зразка Гл (див. рис. 1, б, крива 5), для якої характерна наявність великої кількості дифракційних піків різної інтенсивності, зумовлених складністю будови мінералу. Найбільш інтенсивними є піки за $2\theta = 21,32^\circ$ і $27,79^\circ$. Про наявність неорганічних частинок у структурі композита засвідчують характерні для Гл дифракційні піки, які простежуються у композитах Гл/ПАН (див. рис. 1, б).

Форма ІЧ–ФІ спектрів зразків ПАН (див. рис. 2, а) в межах $4\ 000\text{--}650\text{ см}^{-1}$ і набір характеристичних смуг відповідають поліаніліну [16–26]. Пара характеристичних смуг за хвильових чисел $\sim 1\ 555$ і $\sim 1\ 470\text{ см}^{-1}$ відповідають валентним коливанням хіноїдних (Q) і бензеніодних (B) фрагментів макромолекул ПАН і є невід’ємною ознакою ПАН [16–26]. Притаманна ПАН тріада смуг поглинання за $\sim 1\ 290\text{ см}^{-1}$, $\sim 1\ 229\text{ см}^{-1}$ та $1\ 117\text{ см}^{-1}$ відповідає делокалізації π -електронів, валентним коливанням C–N⁺ та коливанням –NH⁺ структур у макромолекулі ПАН, відповідно [26]. Варто зауважити, що концентрація ФК впливає на співвідношення інтенсивностей пари піків за $\sim 1\ 293$ та $\sim 1\ 229\text{ см}^{-1}$, а саме збільшення її концентрації в реакційній суміші приводить до посилення інтенсивності смуги за $\sim 1\ 229\text{ см}^{-1}$ (див. рис. 2, а).

ІЧ–ФІ спектри композитів Гл/ПАН за співвідношення компонентів $\sim 1 : 1$ містять характеристичні смуги як ПАН, так і Гл (див. рис. 2, б).

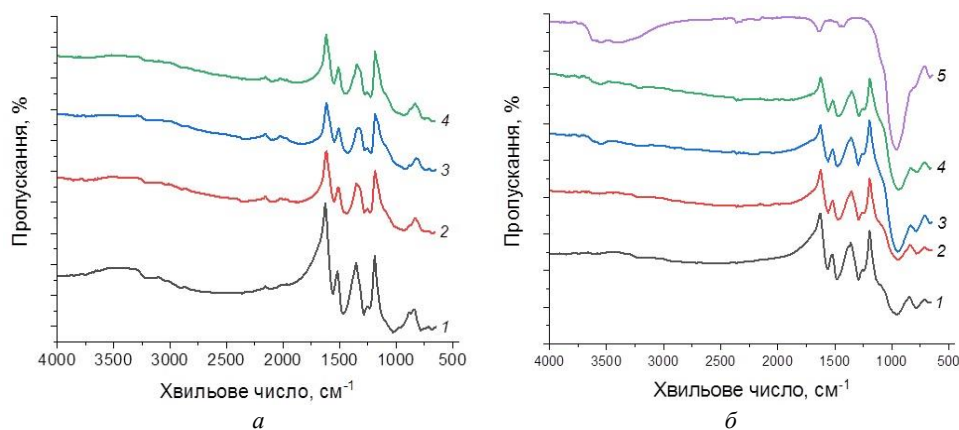


Рис. 2. ІЧ–ФІ спектри зразків ПАН (а): 1 – ПАН (0,16); 2 – ПАН (0,80); 3 – ПАН (1,65); 4 – ПАН (3,30) та композитів Гл/ПАН (1:1) (б): 1 – Гл/ПАН (0,16); 2 – Гл/ПАН (0,80); 3 – Гл/ПАН (1,65); 4 – Гл/ПАН (3,30); 5 – Гл

Fig. 2. FTIR spectra of the PAN (а): 1 – PAN (0.16); 2 – PAN (0.80); 3 – PAN (1.65); 4 – PAN (3.30) and composites Gl/PAN (б): 1 – Gl/PAN (0.16); 2 – Gl/PAN (0.80); 3 – Gl/PAN (1.65); 4 – Gl/PAN (3.30); 5 – Gl

ІЧ–ФП спектр глауконіту (див. рис. 2, б, крива 5) відповідає ІЧ–ФП спектрам подібних матеріалів, головною ознакою яких є наявність інтенсивної характеристичної смуги за $\sim 959 \text{ см}^{-1}$ властивої, головно, Si–O–Si та меншою мірою Al–O–Si зв'язкам, наявним у Гл [16–20, 23]. Дві широкі смуги за 3 588 і 3 490 см^{-1} відповідають наявності поверхневих –O–H груп та водневим зв'язкам, відповідно. Смуга $\sim 959 \text{ см}^{-1}$ властива для чистого Гл є дещо зміщена у композитах до $\sim 950 \text{ см}^{-1}$. Смуга за $\sim 950 \text{ см}^{-1}$ у спектрах композитів (див. рис. 2, б) є гострішою за смугу за $\sim 930 \text{ см}^{-1}$ в зразках ПАН і засвідчує про наявність частинок мінералу Гл у композитах та їхній вплив на макромолекули ПАН. Результати обробки ІЧ–ФП спектрів наведено в табл. 2.

Таблиця 2

Основні характеристичні смуги зразків ПАН і Гл/ПАН

Table 2

The main characteristic bands of PAn and Gl/PAn samples

Зразки	Групи атомів та значення хвильових чисел, см^{-1}					
	N=Q=N _г	N–B–N _г	C–N _г	C–N _г ^{+•}	C–N _г ⁺	C–H _{nm}
ПАН (0,16)	1 559	1 473	1 287	1 233	1 123	764
ПАН (0,80)	1 558	1 457	1 283	1 229	1 118	746
ПАН (1,60)	1 553	1 443	1 281	1 226	1 117	745
ПАН (3,30)	1 549	1 435	1 280	1 224	1 107	740
Гл/ПАН (0,16)	1 558	1 487	1 293	1 235	1 127	791
Гл/ПАН (0,80)	1 558	1 472	1 291	1 235	1 127	784
Гл/ПАН (1,60)	1 558	1 473	1 295	1 235	1 127	792
Гл/ПАН (3,30)	1 558	1 472	1 290	1 235	1 127	784

Валентні смуги N=Q=N, N–B–N, і C–N у композитах зміщуються в сторону більших хвильових чисел, що є ознакою зміцнення зв'язків C=N, C=C, і C–N у композитах Гл/ПАН. Це, ймовірно, відбувається завдяки утворенню водневого зв'язку (H-зв'язку) між поверхнями електронегативних частинок Гл та іонізованих груп –N–H у макромолекулах ПАН, або завдяки утворенню H-зв'язку між поверхневими –OH групами Гл та макромолекулами ПАН. Про наявність Гл у композитах Гл/ПАН однозначно засвідчує також інтенсивна широка смуга за 959 см^{-1} , властива для чистого Гл і дещо зміщена в зразках композитів. Наявність характеристичних смуг, властивих для ПАН та Гл в ІЧ–ФП спектрах композитів Гл/ПАН (див. рис. 2, б), та зменшення їхньої інтенсивності засвідчують про нанесення ПАН на поверхню частинок Гл у процесі полімеризації АН.

3.2. Термічна стабільність зразків поліаніліну та глауконіт/поліаніліну

На рис. 3. зображено криві втрати маси зразками Гл, ПАН та зразками композитів Гл/ПАН. Втрата маси зразками ПАН відбувається у три стадії і практично не залежить від концентрації ФК, використаної для синтезу ПАН. Усі чотири зразки чистого ПАН майже повністю розкладаються за $800 \text{ }^\circ\text{C}$ з лише $\sim 2,0$ мас. % залишку завдяки карбонізованому ПАН [23]. На першій стадії зразки ПАН втрачають $\sim 12,0$ – $15,0$ % маси, яка відповідає фізично зв'язаній воді. Друга і третя стадії перебігають практично однаково й відповідають окиснювальній деструкції ПАН та осмолених продуктів його розкладу. Наявність цих трьох основних стадій втрати маси зразками підтверджують ДТГ-криві (див. рис. 3, в і г): перша – від 30 до $200 \text{ }^\circ\text{C}$; друга – від ~ 200 до $400 \text{ }^\circ\text{C}$; третя – від 400 до $600 \text{ }^\circ\text{C}$. Початок температури розкладання ПАН в усіх зразках виявився близько $230 \text{ }^\circ\text{C}$.

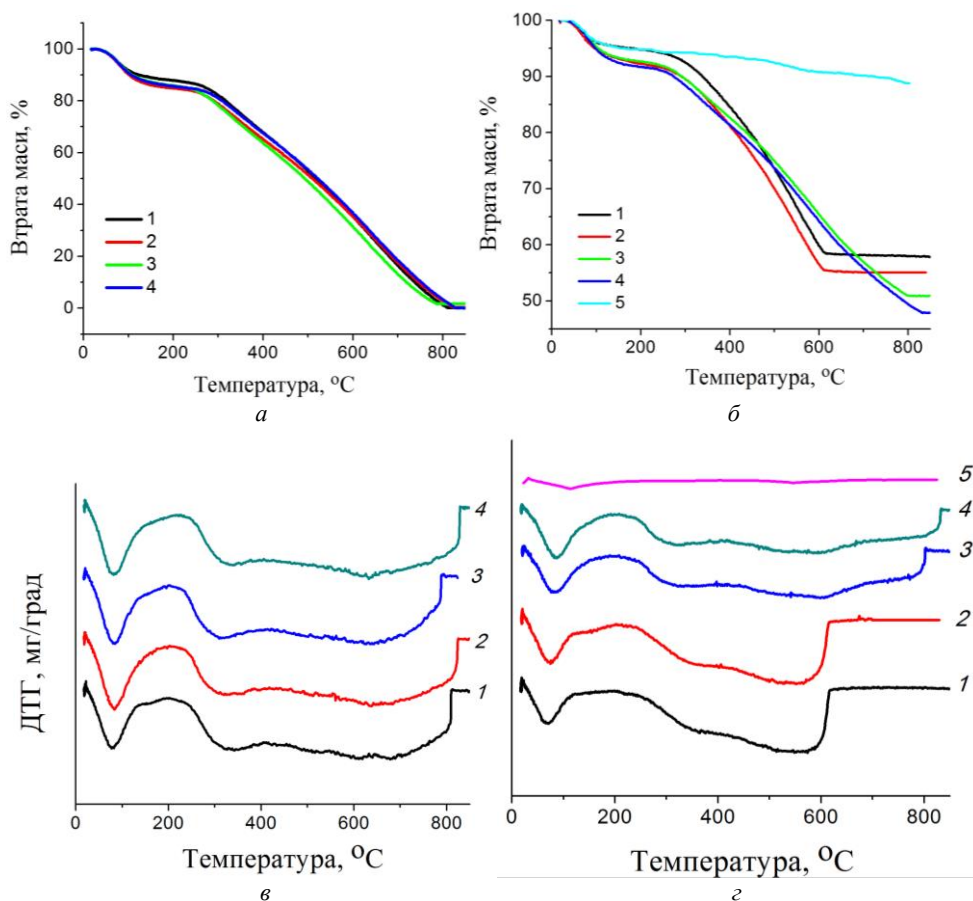


Рис. 3. ТГ (а, б) та ДТГ (в, г) криві зразків ПАн (а, в): 1 – ПАн (0,16); 2 – ПАн (0,80); 3 – ПАн (1,65); 4 – ПАн (3,30) та композитів Гл/ПАн (1:1) (б, г): 1 – Гл/ПАн (0,16); 2 – Гл/ПАн (0,80); 3 – Гл/ПАн (1,65); 4 – Гл/ПАн (3,30); 5 – Гл

Fig. 3. TG (a, b) and DTG (c, d) curves of samples of the PAn (a, c): 1 – PAn (0.16); 2 – PAn (0.8); 3 – PAn (1.65); 4 – PAn (3.30) and composites Gl/PAn (b, d): 1 – Gl/PAn (0.16); 2 – Gl/PAn (0.80); 3 – Gl/PAn (1.65); 4 – Gl/PAn (3.30); 5 – Gl

Найменша втрата маси за $T = 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ властива для зразків Гл/ПАн(3,30), Гл/ПАн (1,60); найвища – для зразків Гл/ПАн (0,80), Гл/ПАн (0,16). За ДТГ-кривими можна точніше визначити температурні межі стадій процесу розкладу зразків, а також за зміщенням мінімумів ДТГ-кривих – термічну стабільність зразків [24].

3.3. Електропровідні властивості зразків ПАн та композитів Гл/ПАн

Досліджені електричні характеристики ПАн та зразків композитів Гл/ПАн, а також результати занесено в табл. 3. Найвищими електропровідностями (σ) володіють зразки чистого ПАн, синтезованого в 0,16, 0,80, 1,65, 3,28 М H_3PO_4 , а електропровідності композитів Гл/ПАн є дещо нижчими. Відмінність в електропровідностях зразків композитів, головню, зумовлено вмістом неелектропровідного глауконіту.

Електропровідність зразків як ПАн, так і композитів Гл/ПАн зростає зі збільшенням концентрації кислоти-допанта H_3PO_4 . Питомі електропровідності зразків чистого ПАн зростають приблизно у два рази зі збільшенням концентрації кислоти допанта, тоді як електропровідності композитів зростають незначно.

Таблиця 3

Питомі електропровідності зразків ПАн та композитів Гл/ПАн

Table 3

The electrical conductivity of the samples PAn and composites Gl/PAn

Зразок	$\sigma \times 10^3, (Cm \cdot cm^{-1})$
ПАн (0,16)	3,18
ПАн (0,80)	7,75
ПАн (1,65)	16,29
ПАн (3,30)	9,28
Гл/ПАн (0,16)	0,97
Гл/ПАн (0,80)	2,07
Гл/ПАн (1,65)	2,46
Гл/ПАн (3,30)	3,07

Полімеризати є композитами, які складаються з частинок глауконіту з нанесеним шаром ПА, допованого H_3PO_4 . Товщина шару ПАн залежить від співвідношення ПАн та Гл. Зі збільшенням вмісту Гл товщина шару поліаніліну зменшується.

4. Висновки

Шляхом хімічного окиснення аніліну пероксодисульфатом амонію у водних розчинах різної концентрації фосфатної кислоти (0,16, 0,80, 1,65 та 3,3 М) синтезовано ряд зразків ПАн, а за наявності природного мінералу глауконіту – композитів Гл/ПАн.

За допомогою рентгенофазового аналізу показано, що структура отриманих композитів є аморфно-кристалічною. ІЧ–ФП спектральний аналіз зразків підтвердив наявність слабкої міжфазової взаємодії глауконіт/поліанілін унаслідок водневих зв'язків. Порівняння результатів дериватографічних досліджень зразків показало, що термічні властивості композитів залежать від вмісту глауконіту. Термічна стійкість є вищою у зразках, що містять глауконіт. З'ясовано, що процес термодеструкції композитів є складним і багатостадійним і відбувається із виділенням тепла, тобто є екзотермічним. Питома електропровідність отриманих композитів є меншою, ніж в синтезованих зразках ПАн за різної концентрації H_3PO_4 .

Представлені в даній статті результати досліджень отримані за фінансової підтримки Міністерства освіти і науки України в рамках виконання науково-дослідної роботи “Нанокompозитні та наноструктуровані системи з каталітичними властивостями” (ДР № 0117U001235).

1. *Gomez-Romero P.* Hybrid Organic-Inorganic Materials – In Search of Synergic Activity // *Adv. Mater.* 2001. Vol. 13, No. 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)
2. *Hussain F., Hojjati M. I., Okamoto M., Gorga R. E.* Review article: polymer-matrix nanocomposites, processing, manufacturing, and application: an overview // *J. Compos. Mater.* 2006. Vol. 40. P. 1511–1565. DOI: <https://doi.org/10.1177/0021998306067321>
3. *Utracki L. A., Seppehr 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>
4. *Mittal V.* Polymer Layered Silicate Nanocomposites: A Review // *Materials.* 2009. Vol. 2. P. 992–1057. DOI: <https://doi.org/10.3390/ma2030992>
5. *Makogon V., Yatsyshyn M., Reshetnyak O.* Native minerals as a components of composite polyaniline-based materials // *Proc. Shevchenko Sci. Soc. Chem. Sci.* 2017. Vol. XLVIII. P. 17–31 (in Ukrainian).
6. *Malinauskas A.* Chemical deposition of conducting polymers // *Polymer.* 2001. Vol. 42, Iss. 9. P. 3957–3972. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(00\)00800-4](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(00)00800-4)
7. *Liu D., Du X., Meng Y.* Facile synthesis of exfoliated polyaniline/vermiculite nanocomposites // *Mater. Lett.* 2006. Vol. 60. P. 1847–1850. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2005.12.033>
8. *Čirić-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>
9. *Matkovs'kyi O., Pavlyshyn V., Slyvko Ye.* Fundamentals of mineralogy of Ukraine // Lviv: Publ. Center Ivan Franko National University of Lviv, 2009. 856 p. (in Ukrainian).
10. *Yatsyshyn M. M., Il'kiv Z. V., Halamay R. I.* et al. A method for purifying glauconite from silica and other impurities / Patent of Ukraine on the utility model No. 86632 // Application No. U201307148; stated. 06.06.2013; publ. 10.01.2014. Bull. No. 1/2014 (in Ukrainian).
11. *Yatsyshyn M., Stasiv N., Makogon V.* et al. Mechanochemical synthesis of composite polyaniline/glauconite containing mineral // *Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem.* 2015. Iss. 56. Pt. 2. P. 388–398 (in Ukrainian).
12. *Makogon V., Yatsyshyn M., Demchenko P.* Glauconite/polyaniline composites doped hydrochloric acid // *Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem.* 2016. Iss. 57. Pt. 2. P. 471–483 (in Ukrainian).
13. *Yatsyshyn M., Makogon V., Demchenko P.* et al. The properties of composites of polyaniline/glauconite synthesized in aqueous solution of sulfuric acid // *Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem.* 2015. Iss. 56. Pt. 2. P. 360–370 (in Ukrainian).
14. *Makogon V. M., Nesterivs'ka S. P., Yatsyshyn M. M., Reshetnyak O. V.* Thermal stability of composites of glauconite/polyaniline doped by different acids // XIV Ukrainian Conference of Macromolecular Compounds, Kyiv, Ukraine, 15–18 October 2018: Abstracts. Kyiv, 2018. P. 178–180 (in Ukrainian).
15. *Makogon V., Semenyuk Yu., Yatsyshyn M.* et al. Thermal stability of the hybrid composites based on glauconite doped with polyaniline in oxalic acid // *Proc. Shevchenko Sci. Soc. Chem. Sci.* 2016. Vol. XLIV. P. 57–69 (in Ukrainian).

16. *Makogon V., Maksymiv N., Yatsyshyn M.* et al. The properties of the glauconite/polyaniline composites doped with the malic acid // *Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem.* 2017. Iss. 58. Pt. 2. P. 412–424 (in Ukrainian).
17. *Yatsyshyn M., Lytvyn Yu., Makogon V.* et al. Synthesis and properties of composites of glauconite/ doped citrate acid polyaniline // *Proc. Shevchenko Sci. Soc. Chem. Sci.* 2015. Vol. XLII. P. 72–85 (in Ukrainian).
18. *Yatsyshyn M., Makogon V., Reshetnyak O.* et al. Properties of the hybrid glauconite/polyaniline composites synthesized in the aqueous citrate acid solutions // *Chem. Chem. Technol.* 2016. Vol. 10, Iss. 4. P. 429–435.
DOI: <https://doi.org/10.23939/chcht10.04.429>
19. *Yatsyshyn M., Makogon V., Tsiko U., Reshetnyak O.* Composite materials based on polyaniline and natural minerals: short review. 1. Features of synthesis, properties and applications // *Proc. Shevchenko Sci. Soc. Chem. Sci.* 2019. Vol. LIII. P. 92–131 (in Ukrainian).
20. *Yatsyshyn M., Saldan I., Milanese C.* et al. Properties of Glauconite/Polyaniline Composite Prepared in Aqueous Solution of Citric Acid // *J. Polym. Environm.* 2016. Vol. 24. P. 196–205. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10924-016-0763-x>
21. *Sukhara A., Vereshchagin O., Yatsyshyn M.* Synthesis and properties of cellulose/polyaniline composites, doped with citric acid // *Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem.* 2018. Iss. 59. Pt. 2. P. 414–424 (in Ukrainian).
22. *Marins J. A., Soares B. G.* A facile and inexpensive method for the preparation of conducting polyaniline–clay composite nanofibers // *Synth. Met.* 2012. Vol. 162. P. 2087–2094. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2012.10.015>
23. *Gu H, Guo J., Zhang X.* et al. Giant Magnetoresistive Phosphoric Acid Doped Polyaniline–Silica Nanocomposites. // *J. Phys. Chem. C.* 2013. Vol. 117. P. 6426–6436. DOI: <https://doi.org/10.1021/jp311471f>
24. *Yatsyshyn M. M., Reshetnyak O. V., Dumanchuk N. Ya.* et al. Hybrid mineral-polymeric composite materials on the basis of the polyaniline and glauconite-silica // *Chem. Chem. Technol.* 2013. No. 4. P. 441–444. DOI: <https://doi.org/10.23939/chcht07.04.441>
25. *Yatsyshyn M. M., Grynda Yu. M., Kun'ko A. S.* et al. Conductive magnetic composite material based on polyaniline // Patent of Ukraine on the utility model No. 62888, publ. 23.12.2010. Bul. No. 18. 2011 (in Ukrainian).
26. *Kulhánková L., Tokarský J., Peikertová P.* et al. Montmorillonite intercalated by conducting polyanilines // *J. Phys. Chem. Solids.* 2012. Vol. 73. P. 1530–1533.
DOI: <https://doi.org/10.1179/1753555714Y.0000000161>

SYNTHESIS OF COMPOSITES GLAUCONITE/POLYANILINE DOPED PHOSPHATIC ACID AND THEIR PROPERTIES

V. Makogon*, S. Nesterivs'ka, N. German, M. Yatsyshyn

*Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla i Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine,
e-mail: viktorymakogon@gmail.com*

Polyaniline (PAn) and composites of glauconite/polyaniline (Gl/PAn) were synthesized by chemical oxidation polycondensation of aniline with ammonium peroxodisulfate in aqueous solutions of different concentrations of phosphoric acid, namely 0.60 M or 0.80 M, or 1.65 M, or 3.30 M. The content of glauconite in the reaction mixture was 1 g, and the ratio of aniline : glauconite was 1 : 1. The properties of synthesized samples are investigated using by modern physical methods of analysis.

The physical analysis of samples properties has been carried out using a Dron-4-07 diffractometer (Cu K α radiation; $\lambda=1.54060$ Å) in the reflection mode. Fourier-transform infrared (FTIR) spectra of powders sample were recorded out using a NICOLET IS 10 ATR spectrophotometer in the mode of reflection, which was later transformed into transmission mode. Thermal properties of synthesized samples has been analyzed using Q 1 500-D Derivatograph in the temperature range of 20–900 °C under a heating rate of 10 °/min in the atmosphere of air (corundum crucibles; standard – Al₂O₃; weight of samples – 100 mg). The electrical conductivity of the pelleted samples was determined by measuring their resistance in the "sandwich" type cells at a temperature of 20±1 °C using a Rigol DM 3 068 set of equipment for resistance measuring.

It was found that with increasing by concentration of phosphate acid in the initial reaction mixtures, the crystallinity of polyaniline in samples of pure PAn increases, whereas in samples of composites of Gl/PAn, the polyaniline are preferably amorphous. Intermolecular interaction between the components of the composite is due to the formation of hydrogen bond.

Comparison of the results of derivatographic studies showed that the thermal properties of composites depend on the content of glauconite. Thermal stability is higher in samples containing glauconite. It is established that the process of thermodestruction of composites is complex and multistage. Specific electrical conductivity of the received composites of Gl/PAn is less than in PAn samples synthesized at different concentrations of phosphoric acid.

Keywords: polyaniline, glauconite, composite materials, structure, thermal analysis, electrical conductivity.

Стаття надійшла до редколегії 31.10.2018

Прийнята до друку 23.01.2019