

УДК 543

ВЛАСТИВОСТІ КОМПОЗИТІВ ПОЛІАНІЛІН/ГЛАУКОНІТ, СИНТЕЗОВАНИХ У ВОДНИХ РОЗЧИНАХ СУЛЬФАТНОЇ КИСЛОТИ

М. Яцишин¹, В. Макогон¹, П. Демченко¹, Ю. Стадник¹, Н. Думанчук²

¹Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна,
e-mail: m_yatsyshyn@franko.lviv.ua

²Львівський медичний інститут,
вул. Поліщука, 76, 79015, Львів, Україна

Синтезовано композити на основі поліаніліну та різних кількостей глауконіту окисненням аніліну амоній пероксодисульфатом у 0,5 М водних розчинах сульфатної кислоти і досліджено структуру, термічну стійкість, електропровідність і питоме намагнічування.

З'ясовано, що синтезовані продукти є композитними матеріалами, до складу яких входить глауконіт і поліанілін, між якими існує слабка міжмолекулярна взаємодія. Частинки мікродисперсного глауконіту покриті оболонкою поліаніліну різної товщини, що залежить від співвідношень компонентів у вихідній реакційній суміші. Виявлено, що збільшення вмісту глауконіту підвищує термічну стійкість і питоме намагнічення зразків композитів стосовно поліаніліну. Зменшення вмісту поліаніліну в композитах призводить до зменшення питомої електропровідності.

Ключові слова: хімічний синтез, анілін, поліанілін, глауконіт, структура, термічна стійкість, електропровідність, питоме намагнічення.

Поліанілін (ПАН) відомий як один з найбільш технологічно важливих електропровідних полімерів (ЕПП). Простота і різноманітність методів синтезу, висока електропровідність, екологічна стійкість за різних умов, а також порівняно низька собівартість одержання і великі можливості прикладних застосувань зумовили інтенсивне дослідження цього полімеру [1–5]. Велика увага до ПАН, особливо до його наноструктур, яка простежується останніми роками, пов'язана з перспективами застосування в різних галузях сучасних технологій [6, 7], наприклад, у дисплеях, електрохімічних датчиках сенсорних пристроїв, каталізі, окисно-відновних конденсаторах, в електромагнітному й антистатичному екрануванні, в антикорозійних покриттях, у хімічних джерелах струму (акумуляторах) та багатьох інших [8–10].

Однією з проблем наноструктурованих ЕПП, і ПАН зокрема, є пошук систем, які б слугували темплейтами для їхнього одержання простими хімічними методами, а також тривалого збереження набутих властивостей. Це зумовлює пошук нових носіїв для наноструктурованих ЕПП, способів удосконалення синтезів та поліпшення властивостей різних форм ПАН [11, 12]. З огляду на це важливе значення мають різні природні матеріали, які можуть стати ефективними компонентами композитів на основі ПАН і виявляти нові властивості. Природним речовинам, наприклад,

монтморилоніту, гідролуодам та іншим, притаманні кристалічність, висока термічна стійкість, магнетизм та інколи високі значення електропровідності [13]. Поєднання властивостей природних мінералів (мінеральних глин) з мікро- та одновимірними наноструктурами ПАН розширює можливості їхнього застосування в електронних нанопристроях [5].

Композитні матеріали на основі ЕПП і природних мінералів та глин з'явилися порівняно недавно. Дослідження засвідчили, що поєднання багатофункціональності мікро- і наноструктур ПАН з оптичними й магнітними властивостями мінералів приводить до отримання гібридних композитів. Останніми роками цей напрям у полімерній хімії стрімко розвивається [5, 14–18]. Сьогодні синтезовано широкий спектр гібридних композитних матеріалів на основі ЕПП з різним вмістом неелектропровідних полімерів [19], оксидів металів змінної валентності [20–24], а також природних та синтетичних глин чи багатокомпонентних мінералів (мінеральних глин) [25–28], які можуть бути використані для створення високовпорядкованих органічних матеріалів і нанодисперсій. Зазвичай гібридні композитні матеріали отримують у процесі хімічного синтезу ПАН (*in situ*) за наявності в реакційному середовищі твердих частинок природних мінералів чи інших компонентів [2]. Модифікація поверхні методом *in situ* має важливе практичне значення. Завдяки такому підходу вдається спростити способи поєднання властивостей різних речовин та ПАН з отриманням нових композитних матеріалів [29]. Цим методом на поверхні твердої неорганічної фази отримують доповані (електропровідні) – поліанілінові плівки чи шари, які легко можуть бути перетворені в недоповані (неелектропровідні).

Пошук нових способів та можливостей для створення функціональних матеріалів мікро- та наномасштабу, особливо на основі ЕПП та мінеральних глин з широким спектром фізико-хімічних властивостей, є актуальним завданням сучасної хімічної науки і досить важливим напрямом її розвитку. До природних мінералів належить і глауконіт (Гл) [30], який має високу термічну стійкість та здатність до намагнічування в магнітних полях і може бути цікавим матеріалом для синтезу композитів із ПАН.

Анілін (99,5 %) фірми “Aldrich” переганяли у вакуумі. Як окисник використовували амоній пероксодисульфат $((\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8)$ фірми “Aldrich”. Розчини сульфатної кислоти (H_2SO_4) готували із фіксаналів виробництва Черкаського державного заводу хімічних реактивів. Розчинником слугувала дистильована вода.

Глауконіт – глинистий мінерал [30], його отримували з кремнезем-глауконіту магнітним сепаруванням [31], його склад такий, ваг. %: SiO_2 – 56,6; Al_2O_3 – 11,4; FeO і Fe_2O_3 – 14,2; MgO – 3,8; TiO_2 – 0,8; K_2O – 5,0; CaO – 1,8; Na_2O – 0,4, H_2O ~6 % (за результатами термічного аналізу). Домішки кремнезему становлять ~2 %. Для досліджень використовували мінерал із розмірами частинок до 2 мкм.

Дифрактограми зразків реєстрували на дифрактометрі STOE Powder Diffraction System P (Cu-K α -випромінюванням $\lambda = 1,54060 \text{ \AA}$) у режимі пропускання. ІЧ-ФП спектри досліджуваних зразків записували за допомогою спектрофотометра марки NICOLET IS 10 у режимі відбивання, який пізніше трансформували в режим пропускання. Термічну стійкість зразків досліджували за допомогою дериватографа марки Derivatograph Q-1500 D. Маса зразків становила 200 мг (атмосфера повітря).

Температурний діапазон – 20–900 °С. Швидкість нагрівання – 10 град./хв, еталонна речовина – Al₂O₃, тиглі корундові. Електропровідність вимірювали у чарунках типу “сандвіч” та комплексі апаратури для вимірювання опору. Порошкоподібні зразки полімеру чи композита пресували у таблетки товщиною ~2 мм і діаметром 10 мм у металевій пресформі за тиску 150 атм/см² упродовж 5 хв за температури 20 °С.

Зразки ПАН та композита ПАН/Гл одержували хімічним окисненням аніліну (NH₄)₂S₂O₈ у водних 0,5 М розчинах H₂SO₄ за температури 275±1 К. Співвідношення Ан:(NH₄)₂S₂O₈ становило 1:1,1. До 80 мл розчину Ан в 0,5 М H₂SO₄ вносили наважку глауконіту і перемішували суміш упродовж однієї години при 275±1 К. Далі 20 мл розчину (NH₄)₂S₂O₈ в 0,5 М H₂SO₄ вводили прикапуванням його до розчину мономеру чи суспензії Гл у розчині Ан, постійно перемішуючи. Об’єм реакційної суміші після додавання окисника становив 100 мл. Перемішування проводили механічною мішалкою впродовж однієї години. Після цього реакційну суміш витримували 24 год, фільтрували, промивали дистильованою водою до нейтрального значення рН та сушили у вакуумі за 60 °С і зрідження 0,9 кг/см². Вихідні умови синтезів та виходи ПАН та ПАН/Гл наведено в табл. 1.

Таблиця 1

Співвідношення компонентів у процесі синтезу

Зразок (умовні позначення)	Концентрація		Маса Гл, г ±0,01 г	Вихід, % ± 5,0 %
	Ан, М	АмПОДС, М		
ПАН	0,2	0,22	-	77,2
Гл	-	0,22	1,0	-
ПАН/Гл(8:1)	0,2	0,22	0,125	79,3
ПАН/Гл(4:1)	0,2	0,22	0,25	81,5
ПАН/Гл(2:1)	0,2	0,22	0,5	83,6
ПАН/Гл(1:1)	0,2	0,22	1,0	90,2
ПАН/Гл(1:2)	0,2	0,22	2,0	92,5
ПАН/Гл(1:4)	0,2	0,22	4,0	94,2
ПАН/Гл(1:8)	0,2	0,22	8,0	96,1

Зі збільшенням вмісту Гл у композиті зростає вихід продукту ПАН/Гл.

Як бачимо з дифрактограм зразків ПАН і композитів ПАН/Гл, для них характерна аморфно-кристалічна (рис. 1, криві 1–8), а для Гл – кристалічна структура (див. рис. 1, крива 9).

На дифрактограмах зразка ПАН і композитів ПАН/Гл (див. рис. 1, криві 1–5) простежуються піки при $2\theta = 14,0, 20,9$ та $25,4^\circ$, які є характеристичними для ПАН [20–28]. Піки при $2\theta = 20,9$ та $25,4^\circ$ свідчать про склад ПАН, а саме – про наявність емеральдинової основи й емеральдинової солі ПАН, відповідно. Для зразка Гл характерна кристалічна структура (див. рис. 1, 9), яку підтверджують інтенсивні дифракційні піки при $2\theta = 8,6, 11,6, 13,6, 19,5, 21,0, 25,5, 26,8, 31,1, 34,5, 61,0$ і $72,3^\circ$, наявність яких зумовлена складністю будови Гл. Дифрактограми Гл та композита ПАН/Гл (1:8) є подібними, адже товщина шару ПАН за таких співвідношень компонентів дуже мала і незначно впливає на вид дифрактограми зрака ПАН/Гл (1:8).

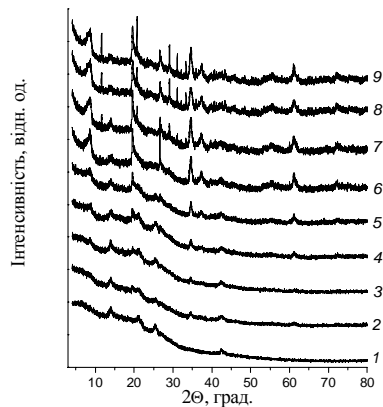


Рис. 1. Дифрактограми зразків: 1 – ПАН; 2 – ПАН/Гл (8:1); 3 – ПАН/Гл (4:1); 4 – ПАН/Гл (2:1); 5 – ПАН/Гл (1:1); 6 – ПАН/Гл (1:2); 7 – ПАН/Гл (1:4); 8 – ПАН/Гл (1:8); 9 – Гл.

Форма ІЧ-ФП спектра (рис. 2, *a*) в діапазоні 4 000–500 cm^{-1} і набір характеристичних смуг відповідає ПАН [20–28, 32].

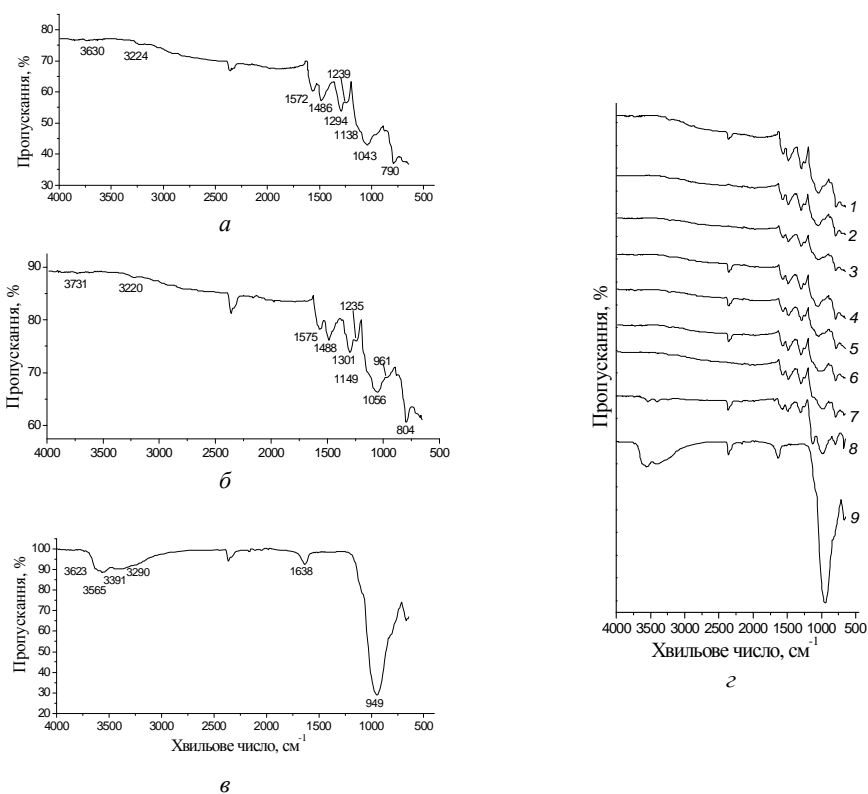


Рис. 2. ІЧ-ФП спектри: *a* – ПАН; *b* – ПАН/Гл (1:1); *в* – Гл; *г* – досліджених зразків: 1 – ПАН; 2 – ПАН/Гл (8:1); 3 – ПАН/Гл (4:1); 4 – ПАН/Гл (2:1); 5 – ПАН/Гл (1:1); 6 – ПАН/Гл (1:2); 7 – ПАН/Гл (1:4); 8 – ПАН/Гл (1:8); 9 – Гл.

Дві характеристичні смуги при 1575 і 1486 см^{-1} відповідають коливанням хіноїдного і бензоїдного циклів та є ознакою для ідентифікації ПАН як структури з чергуванням хіноїдних і бензоїдних фрагментів у макромолекулярному ланцюзі. Смузі при 1294 см^{-1} відповідають валентні коливання C-N зв'язку вторинного ароматичного аміну. Пара смуг при 1294 і 1043 см^{-1} відповідає емеральдиновій солі ПАН і свідчить про її ступінь допування [16, 33–34]. Смузі при 1138 – 1144 і 790 – 805 см^{-1} відповідають площинним і позаплощинним деформаційним коливанням C-H зв'язку в бензеновому циклі, відповідно, що засвідчує *пара*-заміщення в структурі макромолекул ПАН [35]. На ІЧ-ФП спектрах композитів (див. рис. 2, б і з) смуги, які відповідають ПАН, а саме – смуги C=N , C=C і C-N зв'язків при 1575 , 1486 і 1297 см^{-1} зі збільшенням вмісту Гл у композитах зміщуються в бік вищих значень хвильових чисел, що є ознакою зміцнення C=N , C=C і C-N зв'язків у композитах ПАН/Гл. Це, імовірно, відбувається завдяки утворенню водневого зв'язку між поверхневими групами O-H , Si-O та Me=O Гл та групами N-H у макромолекулі ПАН [20–28, 32]. Зазвичай, інтенсивну смугу, що простежується у межах 1120 – 1000 см^{-1} , зачисляють до валентних коливань Si-O -групи яка належить глинам [26]. Простежувана нами інтенсивна смуга на ІЧ-ФП спектрах композитів і Гл при $\sim 949\text{ см}^{-1}$ (див. рис. 2), очевидно, зумовлена зміщенням унаслідок накладання смуг Si-O і Me=O груп, де $\text{Me} = \text{Mg}, \text{Al}, \text{Ti}, \text{Fe}$ та ін [32].

Для дослідження впливу вмісту Гл на властивості синтезованих композитів проведено термічний аналіз зразків в атмосфері повітря. На рис. 3, а–в зображено, як приклад, загальний вигляд дериватограм зразків ПАН, ПАН/Гл (1:1) і Гл. Відмінність дериватограм зразків ПАН і ПАН/Гл (1:1) (див. рис. 3, а, б) зумовлена наявністю Гл у композиті. Форми кривої втрати маси (ТГ), кривих диференціального термічного гравіметричного аналізу (ДТГА) і диференціального термічного аналізу (ДТА) зразків засвідчують складність процесів, які відбуваються в зразках під дією температури.

На ТГ кривій зразка ПАН наявні мінімум п'ять ділянок, для композитів ПАН/Гл – три ділянки, а зразка Гл – дві ділянки (див. рис. 3, а–в), які зумовлені втратою маси Δm зразками. Наявність першої ділянки (50 – 140 °C) зумовлена втратою фізично адсорбованої води (табл. 2). Ділянка незначної втрати маси $\sim 2\%$, властивої тільки зразку ПАН (140 – 190 °C), може відповідати розкладу залишків окисника, яка на кривій ДТА підтверджена екзотермічним піком при 166 °C . Друга ділянка (190 – 280 °C) відповідає виділенню допувального компонента і води, яка є в його гідратній оболонці, а також води з ПАН, зв'язаної водневими зв'язками з макромолекулами ПАН; третя – втраті маси, зумовленій термічною деструкцією ПАН. Третя ділянка складається з декількох стадій, які переходять одна в одну без особливих проявів – перегинів на ТГ кривих (див. рис. 3, а, б, з, криві 2–9).

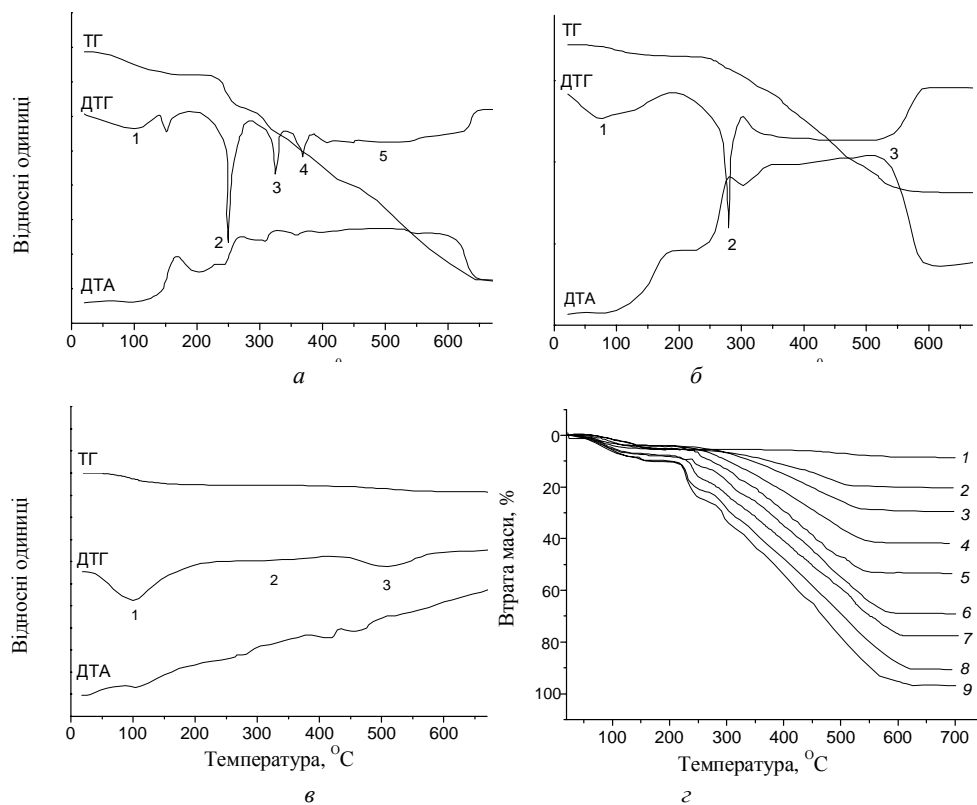


Рис. 3. Дериватограми зразків: *a* – ПАН; *б* – ПАН/Гл (1:1); *в* – Гл; *г* – термогравіметричні криві зразків: 1 – Гл; 2 – ПАН/Гл (1:8); 3 – ПАН/Гл (1:4); 4 – ПАН/Гл (1:2); 5 – ПАН/Гл (1:1); 6 – ПАН/Гл (2:1); 7 – ПАН/Гл (4:1); 8 – ПАН/Гл (8:1); 9 – ПАН.

Таблиця 2

Втрата маси досліджуваними зразками на різних стадіях процесу

Зразок	$T_1, ^\circ\text{C}^*$	$\Delta m_1, \%^{**}$	$T_2, ^\circ\text{C}$	$\Delta m_2, \%$	$T_3, ^\circ\text{C}$	$\Delta m_3, \%$	$T_4, ^\circ\text{C}$	$\Delta m, \%$	$\Sigma \Delta m, \%$
ПАН	190	10,2	286	14,0	343	11,0	650	62,0	97,2
ПАН/Гл (8:1)	150	9,0	282	12,6	390	19,2	640	46,0	90,4
ПАН/Гл (4:1)	180	8,0	285	10,5	350	10,5	635	51,0	80,0
ПАН/Гл (2:1)	150	7,0	283	11,8	348	9,5	608	45,0	73,3
ПАН/Гл (1:1)	188	6,0	300	9,0	355	9,0	608	33,0	57,0
ПАН/Гл (1:2)	188	5,0	380	12,0	-	-	615	24,0	41,0
ПАН/Гл (1:4)	194	4,2	357	6,7	440	7,5	605	9,5	27,9
ПАН/Гл (1:8)	115	2,5	234	3,0	403	6,3	600	8,0	20,1
Гл	120	1,6	532	4,6	-	-	635	1,4	8,6

* Відносна похибка вимірювання температури становить $\pm 1,0^\circ\text{C}$.

** Відносна похибка визначення становить $\pm 1,0\%$.

ДТГ-криві (рис. 4, *a*) є характеристикою зміни швидкості втрати маси дослідженими зразками. На ДТГ-кривих ПАН, композитів і Гл (див. рис. 4, *a*) ділянки, зумовлені втратами маси, виражені мінімумами, які є в певних межах температур (див. рис. 3, *a, б*). Для зразка Гл характерні дві стадії втрати маси в межах 80–220 і 440–600 °С, які зумовлені, головню, виділенням фізично зв'язаної, кристалічної та води із прошарків частинок Гл (див. рис. 3, *в; 4, a*). Зі збільшенням вмісту Гл в композитах зменшується відсоток втрати маси на кожній зі стадій (див. рис. 3, *г*, табл. 2). Характер ДТГ-кривих також дає змогу точніше визначити стадійність процесу термодеструкції, яку можна з'ясувати за виходом ДТГ-кривих на базову лінію (див. рис. 4, *a*). Температурам, позначеним T_1 , T_2 та іншим (див. табл. 2), відповідають значення температур завершення стадії втрати маси зразками, які на ДТГ-кривих відповідають виходу кривої на базову лінію (див. рис. 3, *a, б; 4, a*).

Як бачимо з порівняння температур мінімумів ДТГ-кривих, інтенсивні мінімуми за температур понад ~250 °С зміщуються в бік вищих значень. Збільшення вмісту Гл у композиті ПАН/Гл призводить до зменшення кількості стадій термодеструкції ПАН.

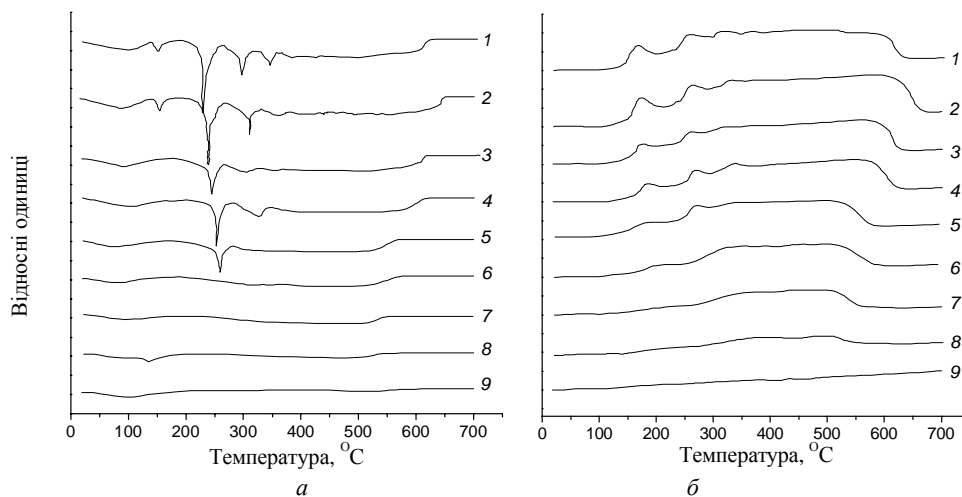


Рис. 4. ДТГ- (*a*) і ДТА-криві (*б*) зразків ПАН/Гл: 1 – ПАН; 2 – ПАН/Гл (8:1); 3 – ПАН/Гл (4:1); 4 – ПАН/Гл (2:1); 5 – ПАН/Гл (1:1); 6 – ПАН/Гл (1:2); 7 – ПАН/Гл (1:4); 8 – ПАН/Гл (1:8); 9 – Гл.

На рис. 4, *б* зображені ДТА-криві досліджених зразків, які, як складові дериватографічного аналізу, слугують характеристиками теплових ефектів, що виявляються під час нагрівання зразків. Для всіх зразків на фоні широкого екзотермічного максимуму (120–640 °С) характерна наявність ендотермічних мінімумів за температур ~100, ~220 і ~310 °С. Перший ендотермічний мінімум відповідає процесу виділення води, другий і третій – виділенню води і допувального йона з макромолекулярних ланцюгів. Загалом термодеструкція ПАН є екзотермічним процесом.

Електричні характеристики, а саме – питомі опір ρ і електропровідність σ ПАН та зразків композитів досліджені нами, а результати наведені в табл. 3.

Таблиця 3

Електропровідність зразків		
Зразок	$\rho \cdot 10^{-2}, \text{ Ом} \cdot \text{см}$	$\sigma, \text{ См/см}$
ПАН	9,4	0,11
ПАН/Гл (8:1)	11,1	0,09
ПАН/Гл (4:1)	21,1	0,05
ПАН/Гл (2:1)	31,7	0,03
ПАН/Гл (1:1)	44,1	0,02
ПАН/Гл (1:2)	62,8	0,016
ПАН/Гл (1:4)	194,6	0,005
ПАН/Гл (1:8)	4 600,9	0,00022
Гл	6 240,3	0,000006

Найвищу питому електропровідність має зразок ПАН і ПАН/Гл (8:1), а найнижчу – зразок Гл. Відмінність в електропровідностях зразків передусім зумовлена вмістом неелектропровідного Гл у композиті ПАН/Гл, адже електропровідним компонентом є ПАН.

Зразки ПАН за температури 20 °С є немагнітними (рис. 5, крива 1), тоді як зразку Гл властива порівняно висока питома намагніченість (див. рис. 5, крива 8). Питома намагніченість композитів зростає зі збільшенням вмісту Гл в композитах і напруженості магнітного поля.

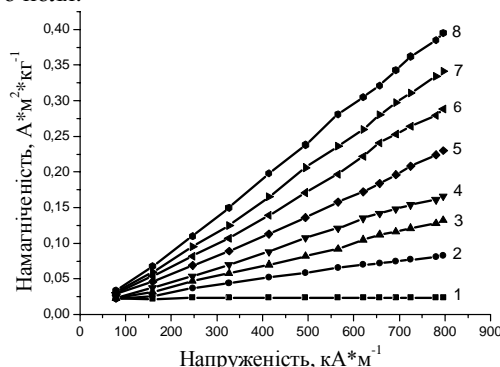


Рис. 5. Залежність питомої намагніченості досліджених зразків від напруженості прикладеного магнітного поля: 1 – ПАН; 2 – ПАН/Гл (8:1); 3 – ПАН/Гл (4:1); 4 – ПАН/Гл (2:1); 5 – ПАН/Гл (1:1); 6 – ПАН/Гл (1:2); 7 – ПАН/Гл (1:4); 8 – Гл.

Вміст у полімерному композиті Гл призводить до виникнення питомої намагніченості композитів, яка залежить від вмісту Гл і прикладеного зовнішнього магнітного поля, що зумовлює орієнтацію магнітних диполів молекул парамагнітних складових глауконіту і виникнення питомого намагнічування (рис. 5, криві 2–7).

Аналіз результатів дослідження є підставою для твердження, що в разі хімічного окиснення Ан АмПОДС за наявності Гл у середовищі 0,5 М H_2SO_4 отриманий полімеризат є композитом, який складається з частинок Гл з нанесеним шаром ПАН. Товщина шару ПАН залежить від співвідношення Ан та Гл у реакційному середовищі, адже збільшення вмісту дисперсної фази – Гл – є джерелом для переважної полімеризації Ан на частинках Гл. Чим більший вміст дисперсної фази, тим більшою є ймовірність полімеризації Ан, головню, на поверхні частинок Гл, на яких попередньо був адсорбований Ан у разі витримування суспензії Гл в розчині Ан. Збільшення вмісту Гл приводить до зменшення товщини шару ПАН на частинках Гл.

1. *MacDiarmid A. G.* Synthetic metals: a novel role for organic polymers // *Synth. Met.* 2001. Vol. 125. Is. 1. P. 11–22.
2. *Malinauskas A.* Chemical deposition of conducting polymers // *Polymer.* 2001. Vol. 42. Is. 9. P. 3957–3972.
3. *Wallace G. G., Spinks G. M., Kane-Maguire L. A. P., Teasdale P. R.* Electroactive polymers. Intelligent Materials Systems. Boca Raton; London; New York; Washington: D.C. CRC Press LLC, 2003. 230 p.
4. The handbook of conducting polymers Conjugated polymers processing and applications / Ed. T. A. Skotheim, J. R. Reynolds, 3-rd ed. U.S: CRC Press, 2007. 645 p.
5. Nanostructured Conductive Polymers / Ed. A. Eftekhari. Wiley, 2010. 810 p.
6. *Bhadra S., Khastgir D., Singha N. K., Lee J. H.* Progress in preparation, processing and applications of polyaniline // *Prog. Polym. Sci.* 2009. Vol. 34. Is 8. P. 783–810.
7. *Xiong S., Yang F., Ding G.* et al. Covalent bonding of polyaniline on fullerene: Enhanced electrical, ionic conductivities and electrochromic performances // *Electrochim. Acta.* 2012. Vol. 67. P. 194–200.
8. *Wang G., Xing W., Zhuo S.* The production of polyaniline/graphene hybrids for use as a counter electrode in dye-sensitized solar cells // *Electrochim. Acta.* 2012. Vol. 66. P. 151–157.
9. *Yang C. H., Chih Y. K., Wu W. C.* Molecular assembly engineering of self-doped polyaniline film for application in electrochromic devices // *Electrochim. Acta.* 2006. Vol. 51. P. 5–8.
10. *Tahir Z. M., Alocilja E. C., Grooms D. L.* Polyaniline synthesis and its biosensor application // *Biosens. Bioelectron.* 2005. Vol. 20. P. 1690–1695.
11. *Heeger A. J.* Semiconducting and metallic polymers: the fourth generation of polymeric materials (Nobel Lecture) // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2001. Vol. 40. Is. 14. P. 2591–2611.
12. *Li W. G., Jia Q. X., Wang H. L.* Synthesis and characterisation of electroactive polyamide with amine-capped aniline // *Polymer.* 2006. Vol. 47. Is. 1. P. 23–26.
13. *Liu Y. D., Fang F. F., Choi H. J.* Silica nanoparticle decorated conducting polyaniline fibers and their electrorheology // *Mater. Lett.* 2010. Vol. 64. Is. 2. P. 154–156.
14. *Koul S., Chandra R., Dhawan S. K.* Conducting polyaniline composite: reusable sensor material for aqueous ammonia // *Sens. Actuators.* 2001. Vol. B75. P. 151–159.
15. *Vitoratos E. D., Sakkopoulos S., Dalas E.* et al. C.D. conductivity and thermal aging of conducting zeolite/polyaniline and zeolite/polypyrrole blends // *Curr. Appl. Phys.* 2007. Vol. 7. Is. 5. P. 578–581.
16. *Liu X.-X., Dou Y.-Q., Wu J., Peng X.-Y.* Chemical anchoring of silica nanoparticles onto polyaniline chains via electro-co-polymerization of aniline and N-substituted aniline grafted on surfaces of SiO₂ // *Electrochim. Acta.* 2008. Vol. 53. Is. 14. P. 4693–4698.
17. *Яцишин М., Ковальчук С.* Поліанілін: Хемічний синтез, механізм синтезу, структура і властивості, легування // *Праці НТШ.* 2008. Т. 21. С. 87–102.
18. *Яцишин М., Ковальчук С., Думанчук Н.* Хемічний синтез наноструктурованого поліаніліну та його застосування // *Праці НТШ.* 2008. Т. 21. С. 108–122.
19. *Pud A., Ogurtsov N., Korzhenko A., Shapoval G.* Some aspects of preparation methods and properties of polyaniline blends and composites with organic polymers // *Prog. Polym. Sci.* 2003. Vol. 28. Is. 12. P. 1701–1753.

20. *Deng J., He C. L., Peng Y.* et al. Magnetic and conductive Fe₃O₄-polyaniline nanoparticles with core-shell structure // *Synth. Met.* 2003. Vol. 139. P. 295–301.
21. *Long Y., Chen Zh., Duvail J. L.* et al. Electrical and magnetic properties of polyaniline/Fe₃O₄ nanostructures // *Physica B.* 2005. Vol. 370. Is. 1–4. P. 121–130.
22. *Ponzio E. A., Benedetti T. M., Torresi R. M.* Electrochemical and morphological stabilization of V₂O₅ nanofibers by the addition of polyaniline // *Electrochim. Acta.* 2007. Vol. 52. Is. 13. P. 4419–4427.
23. *Tai H., Jiang Y., Xie G. Z.* et al. Fabrication and gas sensitivity of polyaniline-titanium dioxide nanocomposite thin film // *Sens. Actuators. B.* 2007. Vol. 125. Is. 2. P. 644–650.
24. *Yatsyshyn M. M., Kun'ko A. S., Reshetnyak O. V.* Chapter 7: Polyaniline. Nano-TiO₂-S Hybride Composites / Functional Polymer Blends and Nanocomposites / A Practical Engineering Approach / Eds. G. E. Zaikov, L. I. Bazylak, A. K. Haghi // Apple Academic Press. Inc. 2014. P. 175–195.
25. *Li X., Wang G., Li X.* Fibrillar polyaniline/diatomite composite synthesized by one-step in situ polymerization method // *Appl. Surf. Sci.* 2005. Vol. 249. Is. 1–4. P. 266–270.
26. *Duran N., Karakışla M., Aksu L., Saçak M.* Conducting polyaniline/kaolinite composite: Synthesis, characterization and temperature sensing properties // *Mater. Chem. Phys.* 2009. Vol. 118. Is. 1–4. P. 93–98.
27. *Mo Z., Zhang P., Zuo D.* et al. Synthesis and characterization of polyaniline nanorods/Ce(OH)₃-Pr₂O₃/montmorillonite composites through reverse micelle template // *Mater. Res. Bull.* 2008. Vol. 43. Is. 7. P. 1664–1669.
28. *Oyharçabal M., Olinga T., Foulc M.-P., Vigneras V.* Polyaniline/clay as nanostructured conductive filler for electrically conductive epoxy composites. Influence of filler morphology, chemical nature of reagents, and curing conditions on composite conductivity // *Synth. Met.* 2012. Vol. 162. Is. 7, 8. P. 555–562.
29. *Яцишин М., Лиходід А.* Поліанілін. Модифікація поверхонь матеріалів та застосування // *Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім.* 2009. Вип. 50. С. 324–329.
30. *Матковський О., Павлишин В., Сливко Є.* Основи мінералогії України. Львів, 2008. 840 с.
31. *Яцишин М., Гринда Ю., Кунько А., Думанчук Н.* Термічна стабільність композитів поліанілін/кремнезем-глауконіт // *Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім.* 2011. Вип. 52. С. 268–276.
32. *Яцишин М.* Структура поліаніліну в електрохімічно сформованих плівках на поверхні алюмінієвмісних електродів // *Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім.* 2014. Вип. 55. Ч. 2. С. 387–406.
33. *Feng B., Su Y., Song J., Kong K.* Electropolymerization of polyaniline/montmorillonite nanocomposite // *J. Mater. Sci. Let.* 2001. Vol. 20. Is. 4. P. 293–294.
34. *Olad A., Rashidzadeh A.* Preparation and anticorrosive properties of PANI/Na-MMT and PANI/O-MMT nanocomposites // *Progr. Org. Coat.* 2008. Vol. 62. Is. 3. P. 293–298.
35. *Gu Y., Chen C.-C., Ruan Z.-W.* Enzymatic synthesis of conductive polyaniline using linear BSA as the template in the presence of sodium dodecyl sulfate // *Synth. Met.* 2009. Vol. 159. P. 2091–2096.
36. *Яцишин М., Гринда Ю., Кунько А., Кулик Ю.* Полімеризація аніліну за наявності глауконіту // *Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім.* 2010. Вип. 51. С. 395–406.

THE PROPERTIES OF COMPOSITES OF POLYANILINE/GLAUCONITE SYNTHESIZED IN AQUEOUS SOLUTION OF SULFURIC ACID

M. Yatsyshyn¹, V. Makogon¹, P. Demchenko¹, Y. Stadnyk¹, N. Dumanchuk²

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

²*Lviv Medical Institute,
Polishchuka Str., 76, Lviv 79015, Ukraine*

Synthesis of polyaniline/glaucanite composites with different content of mineral component has been carried out in 0.5 M H₂SO₄ aqueous solutions under the use of by ammonium peroxydisulfate as an oxidant. There are polyaniline-coated particles of microdispersed glaucanite in the produced composite materials. The thickness of polyaniline surface layer depends on the ratio of components in initial reaction mixture. It is determined that the weak intermolecular interaction between in the result of H-bonding of the composite components takes place in the synthesized products.

The structural, thermal, conducting and magnetic properties of synthesized samples were studied and its comparative analysis with physicochemical properties of individual components (polyaniline and glaucanite) was carried out. The results indicated that the increasing of the content of mineral component leads to the growth of thermal stability (initial temperature of polymer degradation shifts in the interval of higher temperatures) and specific magnetization of samples while the electrical conductivity decreases in this case.

Key words: chemical synthesis, aniline, polyaniline, glaucanite, thermal stability, structure, electric conductivity, specific magnetization.

Стаття надійшла до редколегії 28.10.2014

Прийнята до друку 30.12.2014