

УДК 543

МЕХАНОХІМІЧНИЙ СИНТЕЗ КОМПОЗИТІВ ПОЛІАНІЛІН/ГЛАУКОНІТОВМІСНИЙ МІНЕРАЛ

М. Яцишин¹, Н. Стасів¹, В. Макогон¹, Ю. Кулик¹, Ю. Стадник¹, Н. Пандяк²

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

²Національний лісотехнічний університет України,
вул. Генерала Чупринки, 105, 79057, м. Львів, Україна

Механохімічним (твердофазовим) синтезом отримано поліанілін і композити на основі поліаніліну та глауконітовмісних мінералів: кремнезем-глауконіту, глауконіт-кремнезему і глауконіту. Утворення композитів підтверджено рентгенофазовим, ІЧ-ФП-спектральним і термогравіметричним аналізами. Структура отриманих композитів є аморфно-кристалічною з переважанням кристалічної фази поліаніліну в усіх зразках. З'ясовано, що між макромолекулами поліаніліну та частинками глауконіту наявна слабка міжфазова взаємодія за допомогою водневих зв'язків.

Наявність глауконітовмісних дисперсних частинок у композитах призводить до деякого зменшення термічної стійкості поліаніліну. Композити мають питому електропровідність і намагніченість.

Ключові слова: анілін, поліанілін, композити, структура, термічна стійкість, електропровідність, намагнічування.

Поліанілін (ПАН), загальну формулу якого можна записати у вигляді $[(-B-NH-B-NH)_y(B-N=Q=N)_{1-y}]_n$, де B відповідає бензоїдним, а Q – хіноїдним циклам, відомий як один з найбільш технологічно важливих електропровідних полімерів (ЕПП) [1]. В останні 30 років ПАН завдяки можливості застосування в різних технологіях привернув велику увагу дослідників [2–5]. Важливе практичне значення надають гібридним композитам на основі ПАН з різними природними мінералами, як от монтморилоніти різних марок [6, 7], нонтроніт, смектит, гекторит [8, 9], пористі цеоліт, морденіт і монтморилоніт [10], кремнезем (вермикуліт) [11], каолін [12], бентоніт [13] та ін. Сьогодні розроблено різні методи синтезу ПАН і композитів на його основі.

Мінералам притаманні кристалічність, високі сорбційна здатність і термічна стійкість, а за наявності оксидів Феруму магнітні властивості та ін. Поєднання властивостей ПАН та глини чи мінералів приводить до появи деяких нових властивостей, зокрема, підвищеної термічної стійкості, каталітичної активності, синергізму тощо. Такого виду композити, серед інших, набули використання як чутливі шари хемо- та біосенсорів, компоненти антикорозійних покриттів. З огляду на це синтез композитних матеріалів мікро- та наноструктурованого ПАН з глинами та мінералами є досить важливим напрямом розвитку науки про електропровідні полімери.

Сьогодні кількість природних мінералів, які використовують для створення композитів на основі ПАН, практично обмежена переліченими вище. Хоча до таких належить багато інших речовин, наприклад, кремнезем-глауконіт (Кр-Гл), глауконіт-кремнезем (Гл-Кр) і глауконіт (Гл), які завдяки наявності оксидів Феруму в складі виявляють магнітні властивості [14, 15].

Хімічний синтез ПАН та композитів на основі ПАН та ЕПП проводять як у водних розчинах неорганічних і органічних кислот [16, 17], так і механохімічним – твердофазовим синтезом без кислот – із солей аніліну [18].

Загалом у сучасних наукових журналах дуже мало інформації, присвяченої механохімічному синтезу ПАН як новому синтетичному напрямку. Автори [18] запропонували способи механохімічного синтезу ЕПП, в тому числі і ПАН. Прикладом може слугувати методика синтезу ПАН з використанням кристалічних 7,1 г (25 мМ) анілін сульфату (АнСф) та 5,71 г (25 мМ) амоній пероксодисульфату (АмПОДС), які перемелювали в агатовому циліндричному млині в атмосфері аргону за кімнатної температури. У результаті утворювався гідрохлорид ПАН у вигляді характерного темно-зеленого порошку. Вихід полімеру після промивання і висушування становив 91,5 %.

Механохімічний синтез ПАН автори [19] проводили в агатовій ступці за наявності $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (0,25 г) та анілін хлориду (1,25 г) перемелюванням реагентів упродовж 1 год в атмосфері аргону. Отриманий продукт негайно промивали етиловим спиртом і ополіскували 0,01 М водним розчином НСІ. Максимальний вихід становив 98 % [19].

Подібний метод твердофазового синтезу ПАН описано в [20]. Суміш солі аніліну та АмПОДС перемелювали в кульковому млині з іржостійкої сталі місткістю 50 мл. Молярне співвідношення сіль аніліну/АмПОДС змінювали від 0,25:1 до 10:1. Для полегшення помелу разом з реагентами завантажували шість іржостійких сталевих кульок, чотири з діаметром 1 см і дві з діаметром 0,5 см. Млин герметизували й обертали зі швидкістю 600 об/хв в горизонтальному мікромлині марки "Pulverizette 7" впродовж 1 год. Вихід полімеру становив 93 % [20].

Твердофазовий синтез композитів ПАН із глинами, як наприклад, модифікованого Na^+ монтморилоніту (NaММТ), описано в [21, 22]. Анілін хлорид і NaММТ розтирали в агатовій ступці за кімнатної температури впродовж 10 хв [21]. Кількість анілін хлориду становила 1,15 ммоль/1 г монтморилоніту (ММТ) або 4,6 ммоль/1 г ММТ. Після розтирання до суміші додавали $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, і ще розтирали впродовж 30 хв і залишали на 72 год за кімнатної температури. Отриманий композит ПАН/NaММТ відповідав емеральдиновій солі ПАН. Вихід не зазначено. Поліанілін/монтморилонітові (ПАН/ММТ) гібридні композиційні матеріали синтезували розтиранням в агатовій ступці анілін хлориду і ММТ впродовж 10 хв з додаванням $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ як окисника. Співвідношення окисник/анілін змінювали від 0,5 до 5,0. Полімеризація тривала 24 год за кімнатної температури. Отриманий продукт мав темно-зелений колір, який відповідає емеральдиновій солі ПАН [22]. Вихід не зазначено.

У праці [23] механохімічний синтез нанониток ПАН проводили розтиранням 10 ммоль анілін гідрохлориду з глиною впродовж 2 хв, а потім до суміші додали 20 ммоль FeCl_3 з подальшим помелом. Після 40 хв помелу продукт промивали водою на фільтрі з додатковим промиванням спиртом до безбарвного кольору. Вихід не зазначено.

Твердофазовий синтез ПАн і гібридних композитів з глинами та мінеральними глинами, як бачимо, є ефективним методом, за допомогою якого можна синтезувати різні композиційні матеріали практично без використання розчинників, що значно здешевлює композити та робить їх більш екологічними. З метою дослідження можливості твердофазового синтезу композитів на основі ПАн і глауконітовмісних мінералів ми провели механохімічні синтези композитів, а також зразків ПАн і порівняли їхні фізико-хімічні властивості.

Для хімічних перетворень ми використовували такі реактиви та речовини: анілін сульфат ($C_6H_5NH_2$) $_2H_2SO_4$, виробник "Linegal chem. ч. д. а"; амоній пероксодисульфат $(NH_4)_2S_2O_8$ фірми "Aldrich"; для промивання продукту механохімічної реакції застосовували водні розчини 0,2 М H_2SO_4 , приготовлені з фіксаналів Черкаського державного заводу хімічних реактивів. Розчинники – дистильована вода і перегнаний етиловий спирт.

Для синтезу композитів використовували такі природні суміші та мінерал глауконіт: а) кремнезем-глауконіт – природна суміш містить ~70 % SiO_2 і ~30 % глауконіту складу в перерахунку на оксиди, % (ваг.): SiO_2 – 52,6; 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 і H_2O ~10 % (за результатами термічного аналізу);

б) глауконіт-кремнезем отримували із Кр-Гл електромагнітним сепаруванням на приладі СИМ-1. Мінерал складається з суміші глауконіту ~70 % та кремнезему ~30 %. Склад Гл у перерахунку на оксиди, % (ваг.): SiO_2 – 54,6; 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 і H_2O ~8 % (за результатами термічного аналізу);

в) глауконіт отримували з природної суміші Кр-Гл магнітним очищенням [24]. Мінерал складається з глауконіту ~98 % та домішок кремнезему ~2 %. Склад Гл, визначений за допомогою мікроскопа мікроаналізатора в перерахунку на оксиди, 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 і H_2O ~6 % (за результатами термічного аналізу).

Дифрактограми зразків реєстрували на дифрактометрі Дрон-3 з Cu-K α випромінюванням ($\lambda = 1,5404 \text{ \AA}$). ІЧ-ФП спектральний аналіз у вигляді таблетованих зразків проводили за допомогою спектрофотометра марки NICOLET IS 10. Термічний аналіз зразків виконували на дериватографі марки Q 1500-D в температурному діапазоні 20–700 °C за швидкості нагрівання зразків 10 °C/хв в атмосфері повітря. Маса зразка становила 100 мг. Тиглі платинові. Еталонна речовина – Al_2O_3 .

Електропровідність визначали за результатами вимірювання опору зразків при 20 °C у чарунках типу "сандвіч", для чого порошкоподібні зразки полімеру чи композита пресували в таблетки товщиною ~1,5 мм і діаметром 10 мм у металевій пресформі з зусиллям 150 атм/см² упродовж 5 хв за температури 20 °C.

Механохімічний синтез поліаніліновмісних композитів проводили за такою методикою: наважку анілін сульфату розтирали в агатовій ступці впродовж 5 хв. Після чого додавали АмПОДС і розтирали суміш упродовж 45 хв та залишали на 24 год. Композити ПАн/Кр-Гл, ПАн/Гл-Кр, ПАн/Гл синтезували перетиранням мономеру з мінералом упродовж 5 хв, після чого додавали АмПОДС і перетирали впродовж 45 хв. Продукти промивали 100 мл 0,2 М розчину H_2SO_4 і 50 мл етилового спирту. Потім сушили у вакуумі за 60 °C і зрідження 0,9 кгC/см². Висушені зразки розтирали в фарфоровій ступці й досліджували за допомогою різних методів. Вихід продуктів визначали з маси взятого для синтезу анілін сульфату. Маси вихідних речовин та співвідношення компонентів у процесі синтезу і вихід наведено в табл. 1.

Таблиця 1

Співвідношення компонентів у процесі синтезу

Зразок	Маса АнСф, г	Маса АмПОДС, г	Співвідношення АнСф/мінерал, г:г	Маса мінералу, г	Вихід, г, ±0,005 г	Вихід, %, ±1,0%
ПАН	1,02	1,44	-	-	0,857	84,0
ПАН/Кр-Гл	1,02	1,44	2:1	0,5	0,881	86,3
ПАН/Гл-Кр	1,02	1,44	2:1	0,5	0,904	88,6
ПАН /Гл	1,02	1,44	2:1	0,5	0,952	93,4

У процесі перемелювання (розтирання) вихідних речовин в агатовій ступці простежено зміну забарвлення суміші від білого (рис. 1, б) до світло- (див. рис. 1, в) і темно-зеленого після витримування впродовж 24 год (див. рис. 1, з).

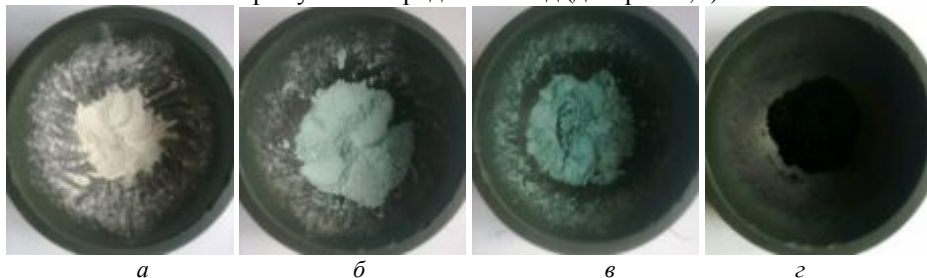
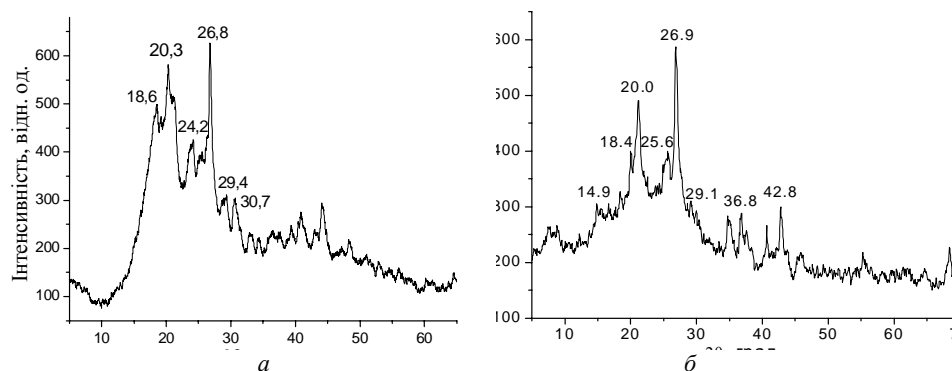


Рис. 1. Постадійна візуалізація механохімічного синтезу ПАН: а – суміш АнСф і АмПОДС; реакційна суміш через 10 хв (б), 45 хв (в) і 24 год (з).

Рентгенофазові дослідження синтезованих зразків ПАН, ПАН/Кр-Гл, ПАН/Гл-Кр та ПАН/Гл, а також АнСф та АмПОДС засвідчили, що ПАН і композити є аморфно-кристалічними (рис. 2). Дифрактограми зразків Кр-Гл, Гл-Кр та Гл наведені в [24].

Як бачимо з рис. 2, а, для дифрактограми зразка ПАН характерне гало в межах $2\theta = 10,0-35,0^\circ$, на фоні якого простежуються характеристичні піки при $2\theta = 18,6, 20,3, 24,2, 25,6$ і $26,8^\circ$, які є властивими ПАН [8–13].



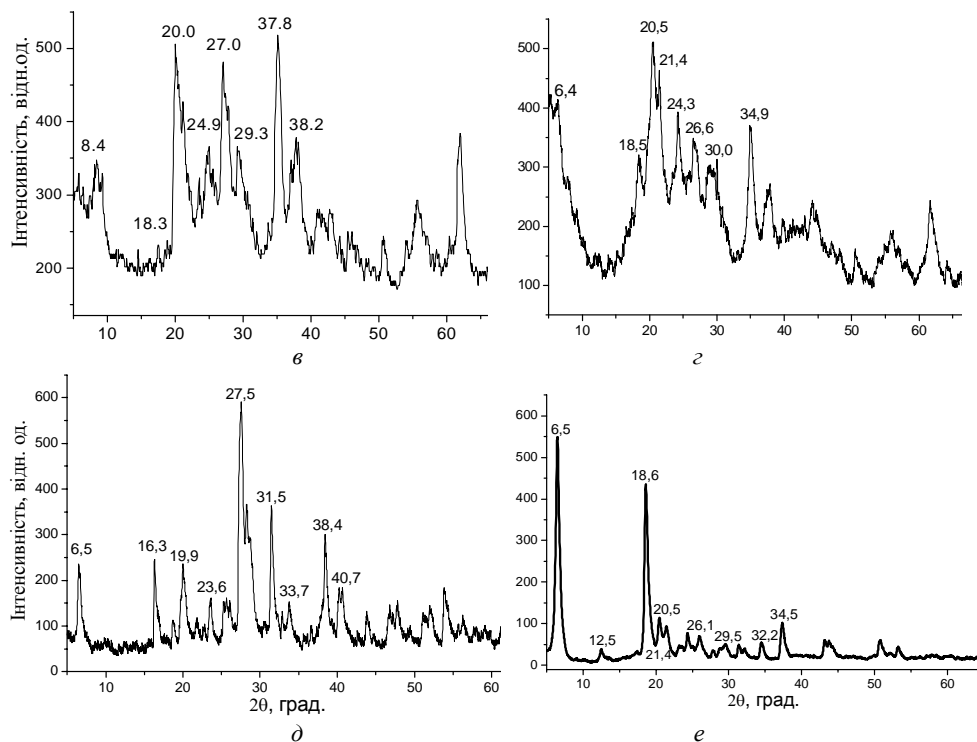


Рис. 2. Дифрактограми механохімічно синтезованих зразків: *a* – ПАН; *б* – ПАН/Кр-Гл; *в* – ПАН/Гл-Кр; *г* – ПАН/Гл, і вихідних речовин: *д* – амоній пероксодисульфат, *е* – аніліну сульфат.

Пік, зосереджений при $2\theta = 20,3^\circ$, свідчить про вищу періодичність ділянок кристалітів із паралельною орієнтацією ланцюгів, тоді як пік при $2\theta = 25,6^\circ$ – про вищу періодичність ділянок з перпендикулярною орієнтацією ланцюгів у аморфно-кристалічній структурі макромолекул [7–13]. Дифрактограма зразка ПАН/Кр-Гл (див. рис. 2, б) відрізняється від дифрактограми зразка ПАН (див. рис. 2, а) наявністю в мінералі великої кількості SiO_2 , інтенсивні дифракційні піки якого сильно зменшують інтенсивність піків, властивих ПАН [14, 15].

Аморфні гало дифрактограм зразків ПАН/Гл-Кр і ПАН/Гл (див. рис. 2, в, г) практично однакові за шириною, є в межах $2\theta = 10\text{--}40^\circ$ і відповідають частково аморфному стану ПАН в композитах. На фоні гало цих дифрактограм простежуються піки, які є ознакою кристалічного стану Гл-Кр та Гл, а також частково ПАН і засвідчують наявність частинок мінералів у складі синтезованих композитів. На дифрактограмах зразків ПАН і ПАН/Гл (див. рис. 2, а, г) у межах $2\theta = 10\text{--}35^\circ$ простежується відмінність – наявність інтенсивніших дифракційних піків, притаманних ПАН, що свідчить про його вищу кристалічність у композитах. Відмінність дифрактограм ПАН і композитів, синтезованих механохімічним методом, може бути зумовлена механохімічною деструкцією ПАН, взаємодією ПАН і дисперсних частинок, особливо ферумовмісних [25], а також відмінністю молекулярних мас [26]. Дифракційні піки, властиві АмПОДС і АнСф (див. рис. 2, д, е), практично не простежуються на дифрактограмах зразка ПАН і композитів, а це може означати, що їх нема в значних кількостях у синтезованих зразках.

Форма ІЧ-ФП спектра зразка (рис. 3, *a*) і набір характеристичних смуг відповідає поліаніліну [8–13, 22]. Характеристичні смуги поглинання в межах $3\ 400\text{--}2\ 800\ \text{cm}^{-1}$, зазвичай, під назвою “Н-піки”, приписують водневим зв’язкам, що утворюють аміно ($-\text{NH}-$) та іміно (NH^+) групи, які приєднали протон, між регулярно розміщеними ПАН ланцюгами.

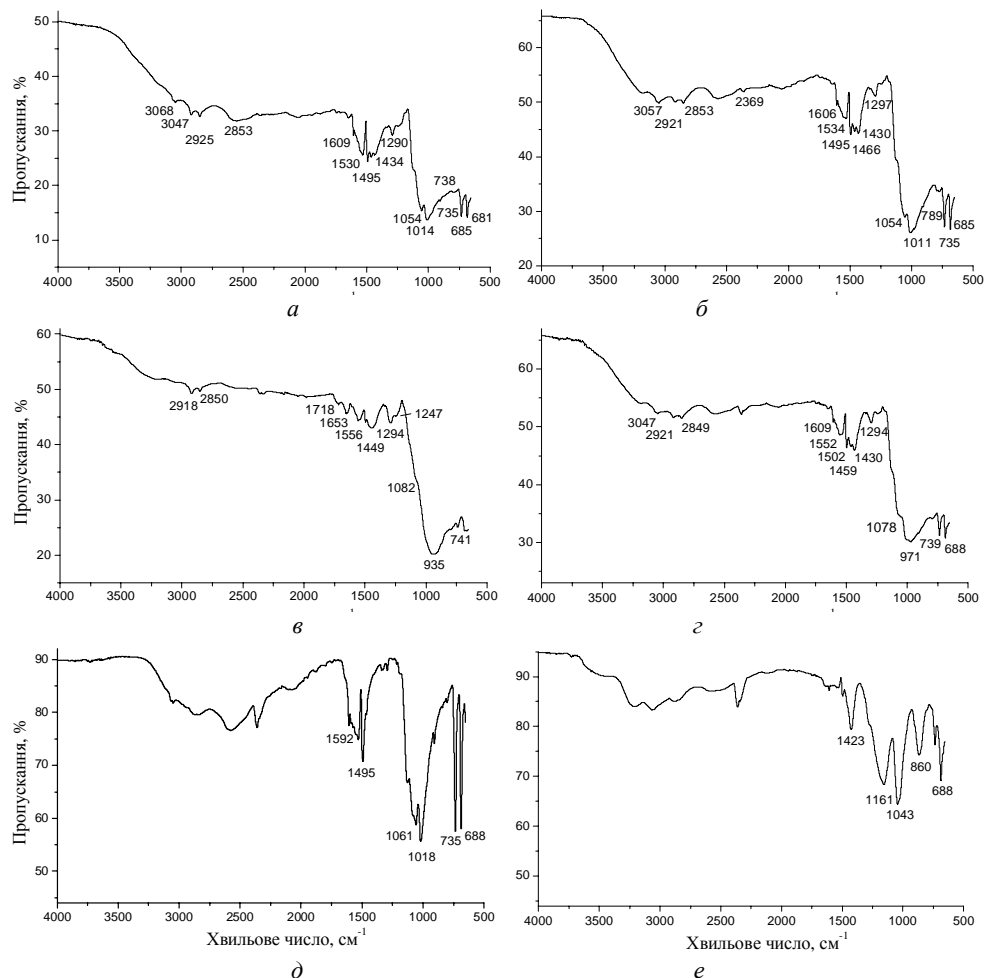


Рис. 3. ІЧ-ФП спектри зразків: *a* – ПАН; *б* – ПАН/Кр-Гл; *в* – ПАН/Гл-Кр; *г* – ПАН/Гл, і вихідних речовин: *д* – амоній пероксодисульфат, *е* – аніліну сульфат.

Слабка характеристична смуга при $2920\pm 2\ \text{cm}^{-1}$ може засвідчувати зшивання (структурування) полімерних ланцюгів [27]. Дві характеристичні смуги при хвильових числах $\sim 1\ 530$ і $\sim 1\ 434\ \text{cm}^{-1}$ відповідають коливанням хіноїдного і бензоїдного кілець та є ознакою для ідентифікації ПАН як структури з чергуванням хіноїдних і бензоїдних кілець у макромолекулярному ланцюзі. Смуги при $1\ 293\pm 3\ \text{cm}^{-1}$ відповідають емеральдиновій

солі ПАн (анілін сульфату ПАн) і свідчать про його ступінь допування [27–29]. Інтенсивні смуги при 1 011, 935 і 971 cm^{-1} (див. рис. 3, б–г) є типовими для зв'язків Si–O і Me–O мінералів [8–13, 22, 28, 29]. ІЧ-ФП-спектри синтезованих нами композитів подібні до ІЧ-ФП-спектрів композита ПАн/ММт [22].

Термогравіметричні (ТГ) криві (рис. 4) ілюструють втрату маси зразками під час нагрівання, що відбувається стадійно і зумовлена випаровуванням води (50–150 °С), допувальної кислоти і води (150–250 °С) та деструкції зразка ПАн чи композитів (250–525 °С) [30].

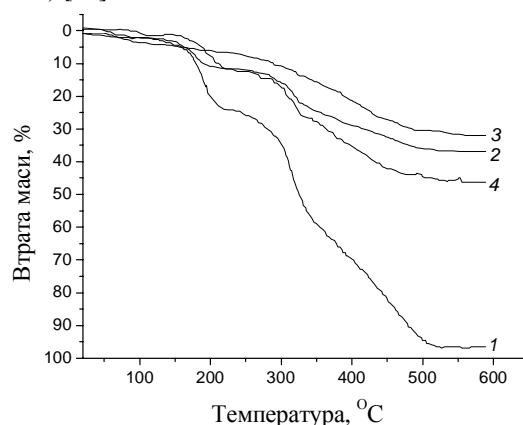


Рис. 4. ТГ-криві зразків: 1 – ПАн; 2 – ПАн/Кр-Гл; 3 – ПАн/Гл-Кр; 4 – ПАн/Гл.

Відсоток втрати маси у ряду ПАн, ПАн/Гл, ПАн/Кр-Гл, ПАн/Гл-Кр зменшується, тобто найвищий відсоток втрати маси характерний для ПАн, а найменший – для ПАн/Гл-Кр.

Криві диференціального термогравіметричного (ДТГ) аналізу підтверджують стадійність процесів втрати маси зразками ПАн та композитів на його основі (рис. 5, а). Зміщення піків ДТГ-кривих зразків композитів у межах 180–350 °С стосовно зразка ПАн означає деяке зменшення термічної стійкості зразків (див. рис. 5, а), яке може бути зумовлене механічною деструкцією ПАн під час синтезу, а також утворенням розгалужених маеромолекулярних ланцюгів.

Криві диференціально-термічного аналізу (ДТА), як складові дериватографічного аналізу, слугують характеристиками теплових ефектів, які виникають під час нагрівання зразків (див. рис. 5, б). На ДТА кривих наявні екзотермічні максимуми в межах температур 280–550 °С як ознака реакцій, що відбуваються з виділенням тепла і зумовлені процесами деструкції ПАн у зразках.

Також для ДТА-кривих наявні слабо виражені ендотермічні мінімуми в межах температур 60–100 і 180–200 °С, які відповідають випаровуванню зі зразків адсорбованої води, а також води, яка наявна в макромолекулах ПАн і пов'язана з ними водневими зв'язками [14].

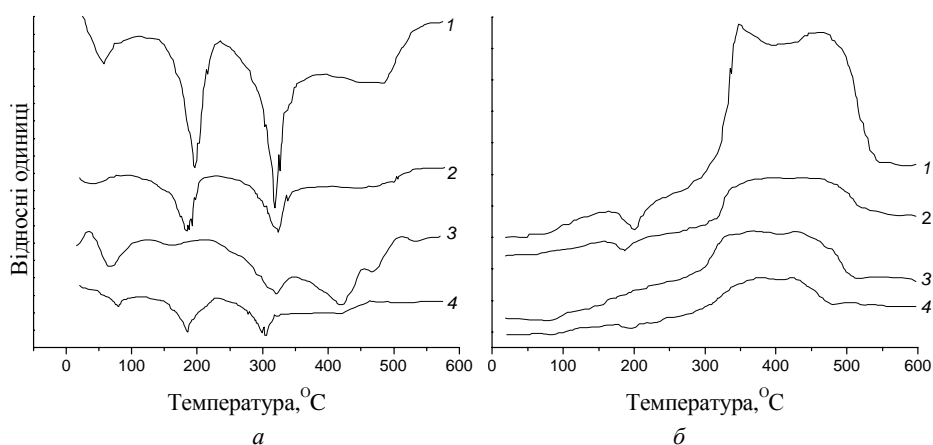


Рис. 5. ДТГ (а) і ДТА (б) криві зразків: 1 – ПАн; 2 – ПАн/Кр-Гл; 3 – ПАн/Гл-Кр; 4 – ПАн/Гл

Результати дослідження електропровідності σ зразків ПАн та композитів на його основі наведені в табл. 2.

Таблиця 2

Електропровідність зразків		
Зразок	ρ , Ом·см	σ , См·см ⁻¹
ПАн	10,561	0,095
ПАн/Кр-Гл	43,452	0,023
ПАн/Гл-Кр	24,140	0,041
ПАн/Гл	16,596	0,060

Найвищу електропровідність має зразок чистого ПАн та ПАн/Гл, найнижчу – зразок ПАн/Кр-Гл. Відмінність в електропровідностях зразків, передусім, зумовлена вмістом неелектропровідних мінералів (див. табл. 2). Отже, за зменшенням значення питомої електропровідності зразки можна розташувати в ряд ПАн > ПАн/Гл > ПАн/Гл-Кр > ПАн/Кр-Гл. Зменшення електропровідності в зразках композитів зумовлене збільшенням частки кремнезему в складі природних сумішей. Вміст ПАн у композитах є майже сталим.

Зміна питомого намагнічення A зразків ПАн, ПАн/Кр-Гл, ПАн/Гл-Кр та ПАн/Гл залежно від напруженості прикладеного магнітного поля зображена на рис. 6. Як бачимо з рис. 6, найвищу намагніченість має зразок ПАн/Гл-Кр, а найнижчу – ПАн. Чистий Гл за напруженості магнітного поля 800 кА·м⁻¹ має намагніченість $\sim 45 \text{ А} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{кг}^{-1}$ [14, 15, 24].

Намагнічуваність композитів зумовлена наявністю у зразках мінералів, і відповідно, зразках композитів оксидів Феруму FeO та Fe₂O₃ і зростає зі збільшенням напруженості прикладеного магнітного поля. Поліанілін – немагнітна речовина [28].

Механохімічним (твердофазовим) синтезом отримано ПАн і композити на його основі – ПАн/глауконітовмісні мінерали, а саме ПАн/Гл-Кр, ПАн/Гл-Кр та ПАн/Гл. Утворення композитів підтверджено рентгенофазовим, ІЧ-ФП-спектральним, термогравіметричним аналізами та ін.

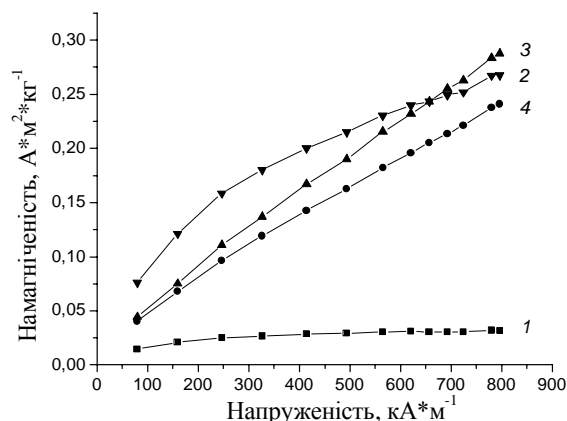


Рис. 6. Залежність намагніченості механохімічно синтезованих зразків від напруженості електричного поля: 1 – ПАН; 2 – ПАН/Кр-Гл; 3 – ПАН/Гл-Кр; 4 – ПАН/Гл.

Структура отриманих композитів є аморфно-кристалічною з деяким переважанням аморфної фази ПАН у всіх зразках. Макромолекули ПАН утворюються, головню, завдяки *para*-приєднанню мономерних ланок. З'ясовано, що між макромолекулами ПАН та частинками мінералів є слабка міжфазова взаємодія за допомогою водневих зв'язків.

Зменшення термічної стійкості композитів стосовно ПАН може бути зумовлене впливом глауконітвмісної суміші, яка під час механохімічного синтезу призводить до часткової деструкції поліаніліну. Отримані композити мають електропровідність і намагнічуваність.

1. MacDiarmid A. G. Synthetic metals: a novel role for organic polymers // Synth. Met. 2001. Vol. 125. Is 1. P. 11–22.
2. 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.
3. Kang E., Neoh K., Tan K. Polyaniline: A polymer with many interesting intrinsic redox states // Prog. Polym. Sci. 1998. Vol. 23. P. 277–324.
4. Gurunathan K., Murugan A., Marimuthu R. et al. Electrochemically synthesised conducting polymeric materials for applications towards technology in electronics, optoelectronics and energy storage devices // Mater. Chem. Phys. 1999. Vol. 61. P. 173–191.
5. Yang C., Chih Y., Wu W. Molecular assembly engineering of self-doped polyaniline film for application in electrochromic devices // Electrochem. Sol. St. L. 2006. Vol. 9. P. 5–8.
6. Feng B., Su Y., Song J., Kong K. Electropolymerization of polyaniline/montmorillonite nanocomposite // J. Mater. Sci. Let. 2001. Vol. 20. P. 293–294.
7. Kim B., Jung J., Kim J. et al. Effect of dopant and clay on nanocomposites of polyaniline (PAN) intercalated into Na^+ -montmorillonite (Na^+ -MMT) // Synth. Met. 2001. Vol. 121. P. 1311–1312.

8. *Wu Q., Xue Z., Qi Z., Wang F.* Synthesis and characterization of PAn/clay nanocomposite with extended chain conformation of polyaniline // *Polymer*. 2000. Vol. 41. P. 2029–2032.
9. *Binitha N., Sugunan S.* Polyaniline/Pillared Montmorillonite Clay Composite Nanofibers // *J. Appl. Polym. Sci.* 2008. Vol. 107. P. 3367–3372.
10. *Nascimento G., Marcia L.* Structure of polyaniline formed in different inorganic porous materials: A spectroscopic study // *Eur. Polym. J.* 2008. Vol. 44. P. 3501–3511.
11. *Liu P.* Preparation and characterization of conducting polyaniline/silica nanosheet composites // *Curr. Op. Sol. Stat. Mater. Sci.* 2008. Vol. 12. P. 9–13.
12. *Duran N., Karakışla M., Aksu L., Saçak M.* Conducting polyaniline/kaolinite composite: Synthesis, characterization and temperature sensing properties // *Mater. Chem. Phys.* 2009. Vol. 118. P. 93–98.
13. *Sudha J., Reena V.* Structure – directing effect of renewable resource based amphiphilic dopants on the formation of conducting polyaniline-clay nanocomposite // *Macromol. Symp.* 2007. Vol. 254. P. 274–283.
14. *Яцишин М. М., Гринда Ю. М., Кунько А. С.* та ін. Струмopровідний магнітний композиційний матеріал на основі поліаніліну / Патент України на корисну модель № 62888. Заявка № u 2010 15550, заявлено 23.12.2010. Опубл. 23.12.2010. Бюл. №18, 2011.
15. *Яцишин М., Ковальчук Є., Турба З.* та ін. Магнітний, струмopровідний, композитний матеріал на основі поліаніліну та глауконіт-кремнезему / Патент України на корисну модель №78462. Заявка № u2012 08592, заявлено 11.07.2012. Опубл. 11.07.2012. Бюл. № 6, 2013.
16. *Malinauskas A.* Chemical deposition of conducting polymers // *Polymer*. 2001. Vol. 42. Is. 9. P. 3957–3972.
17. *Яцишин М., Ковальчук Є.* Поліанілін: Хімічний синтез, механізм синтезу, структура і властивості, легування // *Праці НТШ*. 2008. Т. 21. С. 87–102.
18. *Посудієвський О., Курись Я., Походенко В.* Електропровідні спряжені полімери і механохімічний спосіб їх одержання / Патент України, опубл. 10. 07. 2007. Бюл. № 10, 2007.
19. *Posudievsky O., Goncharuk O., Barille R.* et al. Structure–property relationship in mechanochemically prepared polyaniline // *Synth. Met.* 2010. Vol. 160. P. 462–467.
20. *Huang J., Moore J., Acquaye H., Kaner R.* Mechanochemical Route to the Conducting Polymer Polyaniline // *Macromol.* 2005. Vol. 38. P. 317–321.
21. *Yoshimoto S., Ohashi F., Ohnishi Y., Nonami T.* Synthesis of polyaniline – montmorillonite nanocomposites by the mechanochemical intercalation method // *Synth. Met.* 2004. Vol. 145. P. 265–270.
22. *Bekri-Abbes I., Srasra E.* Characterization and AC conductivity of polyaniline–montmorillonite nanocomposites synthesized by mechanical/chemical reaction // *React. Funct. Polym.* 2010. Vol. 70. P. 11–18.
23. *Zhou C.-F., Du X.-S., Liu Z., Mai Y.-W.* Solid phase mechanochemical synthesis of polyaniline branched nanofibers // *Synth. Met.* 2009. Vol. 159. P. 1302–1307.
24. *Яцишин М. М., Ільків З. В., Галамай П. І.* та ін. Спосіб очистки глауконіту від кремнезему та інших домішок / Патент України на корисну модель № 86632. Заявка № u 201307148; заявлено 06.06.2013. Опубл. 10.01.2014. Бюл. № 1/2014.
25. *Bao L., Jiang J. S.* Evolution of microstructure and phase of Fe₃O₄ in system of Fe₃O₄–polyaniline during high-energy ball milling // *Physica B.* 2005. Vol. 367. P. 182–187.

26. *Laska J., Widlarz J.* Spectroscopic and structural characterization of low molecular weight Fractions of polyaniline // *Polymer* 2005. 46. P. 1485–1495.
27. *Karim M. R., Lim K. T., Lee C. J.* et al. Synthesis of Core-Shell Silver–Polyaniline Nanocomposites by Gamma Radiolysis Method // *J. Polym. Sci.: P. A: Polym. Chem.* 2007. Vol. 45. P. 5741–5747.
28. *Wang J., Zhang K., Liang Zhao L.* Sono-assisted synthesis of nanostructured polyaniline for adsorption of aqueous Cr(VI): Effect of protonic acids // *Chem. Engineer. J.* 2014. Vol. 239. P. 123–131.
29. *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.
30. *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.

MECHANOCHEMICAL SYNTHESIS OF COMPOSITE POLYANILINE/GLAUCONITE CONTAINING MINERAL

M. Yatsyshyn¹, N. Stasiv¹, V. Makogon¹, Y. Kulyk¹, Y. Stadnyk¹, N. Pandyak²

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

²*National Forestry Engineering University of Ukraine,
Generala Chuprynky Str. 105, 79057 Lviv, Ukraine*

Polyaniline (PAn) and polyaniline-mineral composites on the base of natural glauconite (Gl) containing minerals, namely PAn/Si-Gl, PAn/Gl-Si and PAn/Gl, have been synthesized mechanochemically (by solid phase synthesis). Formation of composites was confirmed by X-ray diffraction, FT-IR spectral and thermogravimetric analyzes.

It is shown that all composites have amorphous-crystalline structure with domination of amorphous polyaniline phase. It is determined that there is weak interfacial interaction between polyaniline macromolecules and mineral glauconite particles in the result of hydrogen bonds formation in all produced samples.

Synthesized composites possessed electrical conductivity and magnetization. However, the increasing of the content of glauconite containing dispersions leads to the decreasing of the thermal stability of polyaniline component of composites.

Key words: aniline, polyaniline, hybrid composites, structure, thermal stability, conductivity, magnetization.

Стаття надійшла до редколегії 28.10.2014

Прийнята до друку 30.12.2014