

УДК 544.023.2:722.5:547.551+676.026.723.2

ВЛАСТИВОСТІ КОМПОЗИТІВ ГЛАУКОНІТ/ПОЛІАНІЛІН, ДОПОВАНИЙ ЯБЛУЧНОЮ КИСЛОТОЮ

В. Макогон, Н. Максимів, М. Яцишин, Н. Герман, О. Решетняк

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

Досліджено фізико-хімічні властивості зразків поліаніліну і гібридних композитів на основі поліаніліну та природного мінералу глауконіту отриманих окисненням аніліну амоній пероксодисульфатом у водних розчинах яблучної кислоти різної концентрації. Вивчено структурні та термічні властивості, електропровідність та питому намагніченість отриманих зразків. Показано, що синтезовані зразки на основі поліаніліну та природного мінералу глауконіту є композитними матеріалами, до складу яких входить глауконіт і поліанілін, допований яблучною кислотою. З'ясовано, що між макромолекулами поліаніліну та частинками глауконіту існує міжмолекулярна взаємодія через водневі зв'язки. Наявність яблучної кислоти і глауконіту у складі композитів сприяє швидшому завершенню термоокиснювальної деструкції поліаніліну. Визначено вплив глауконіту на питому електропровідність та питому намагнічування композитів.

Ключові слова: поліанілін, глауконіт, композити, структура, термічна стабільність, електропровідність, питома намагніченість.

Упродовж останніх десятиліть дослідники активно розробляють різні гібридні композитні матеріали, серед яких – композити на основі ПАН та природних мінералів (ПМ), найпоширенішим серед яких є як монморилоніт (ММТ) звичайний та модифікований [1–4], галоїзит [5], вермикуліт [6], каолініт [7, 8], бентоніт [9], кремнезем-глауконіт [10, 11] глауконіт-кремнезем [12, 13], глауконіт [14, 15] та ін. Поєднання властивостей ПАН та ПМ мікророзмірного, а особливо нанорозмірного масштабу приводить до утворення композитів з поліпшеними фізико-хімічними властивостями стосовно окремих компонентів [16]. Композити на основі ПАН та різних ПМ (ПАН/ПМ) поєднують у собі властивості як полімеру, так і природного мінералу, в багатьох випадках проявляючи синергічну дію. Зазвичай в отриманих композитах підвищуються термічні [17, 18], механічні [19] властивості ПАН, а композити набувають електропровідні [20], магнітні [12–15], каталітичні [21], адсорбційні [22, 23], розділювальні [24, 25], транспортні [26], синергічні [27], сенсорні [28] та інші властивості. Природні матеріали в таких композитах є своєрідними матрицями-носіями частинок ПАН, що сприяє їхній стабілізації. Для гібридних композитів ПАН/ПМ вивчено широкий спектр потенційних напрямів застосування [29].

Синтез композитних матеріалів на основі ПАН та ПМ проводять, головню, хімічним окисненням аніліну (Ан) різними окисниками у водних розчинах різних кислот за наявності дисперсних частинок мінералів [30].

Вибір глауконіту (Гл) як ПМ для синтезу композитів зумовлений насамперед його невивченістю в подібних системах, екологічністю, доступністю, особливо наявністю у його складі FeO і Fe₂O₃, які надають йому парамагнітних властивостей. Глауконіт належить до класу шаруватих силікатів групи гідролітів, його загальна формула (K,Na,Ca)_x(Fe³⁺,Mg,Fe²⁺,Al)₂[(Al,Si)Si₃O₁₀](OH)₂×H₂O. Використаний (Гл) мав склад, %: SiO₂ – 56,6; Al₂O₃ – 11,4; FeO і Fe₂O₃ – 14,2; MgO – 3,8; TiO₂ – 0,8; K₂O – 5,0; CaO – 1,8; Na₂O – 0,4, H₂O ~10,4 % (за результатами термічного аналізу). Розмір частинок становив до 20 мкм [31], а питома поверхня – 56,6 м²/г. Глауконіт є одним із найцікавіших колоїдних мінералів – екзогенних мінералів з цінною властивістю необоротності гелю. Залежно від родовищ для складу Гл простежуються широкі коливання вмісту компонентів [31–35], які залежать від багатьох чинників, у тім числі від різноманітних особливостей мінералу і проявів у ньому ізоморфних заміщень та катіонного обміну. Зовнішні і внутрішні чинники впливають на співвідношення в мінералі Fe³⁺, Fe²⁺, Mg і Al та вміст у ньому K, Na, Ca та H₂O. Загалом для Гл характерні високий вміст Fe³⁺ в октаедричних позиціях (~15 % Fe₂O₃), дефіцит K (0,7–0,9 % на формульну одиницю), високе співвідношення Fe³⁺ : Al (2 : 3) і незначний ступінь заміщення Si на Al в тетраедрах (0,35–0,70). Серед октаедричних катіонів переважає Fe³⁺. У складі Гл постійно наявний Mg (2,5–5,0 %). Вміст Fe²⁺, як і молекул H₂O, сильно коливається (0–0,4 %). Характерним для Гл є співвідношення між оксидами заліза Fe³⁺ : Fe²⁺, яке становить (4–5) : 1 [31]. Однак таке співвідношення може становити і (25–30) : 1 [36].

Поєднання властивостей Гл з властивостями ПАН, допованого яблучною кислотою, яка в своєму складі містить дві карбоксильні і одну спиртову групу, може бути цікавим з огляду структури ПАН в композиті з глауконітом. Такий композит є екологічним і може мати широке застосування.

Методика експерименту

Для хімічних синтезів поліаніліну та композитів Гл/ПАН використовували такі реактиви та речовини: анілін (C₆H₅NH₂), виробник “Linegal chemicals” r.g.a.; яблучна кислота (C₄H₆O₅) – двоосновна органічна оксикарбонова кислота; амоній пероксодисульфат ((NH₄)₂S₂O₈). Розчинником слугувала дистильована вода. Перед дослідженням мінерал глауконіт очищали від різних домішок за методикою, описаною в [37].

Методика синтезу композитів Гл/ПАН

Зразки ПАН та композита Гл/ПАН одержували хімічним окисненням аніліну амоній пероксодисульфатом (АПС) у водних розчинах яблучної кислоти (ЯК) різної концентрації (0,1 М, 0,5 М та 1,0 М) за температури 298 ± 3 К. Суміш Гл–АН перед окисненням витримували 10 хв під ультразвуком. Співвідношення АН : АПС становило 1:1,2 моль : моль. До 80 мл розчину АН у яблучній кислоті вводили наважку Гл і перемішували суміш упродовж години при 298 К. 20 мл розчину (NH₄)₂S₂O₈ у яблучній кислоті вводили шляхом прикапування його до розчину мономера чи суміші Гл–АН за постійного перемішування. Тривалість синтезу – одна година. Перемішували механічною мішалкою. Після чого реакційну суміш витримували 24 год, фільтрували, промивали дистильованою водою до нейтрального значення рН та сушили у вакуумі при 333 К і зрідженні 0,9 кг/см² впродовж 24 год. Вихідні умови синтезів наведено в табл. 1.

Таблиця 1

Співвідношення компонентів у процесі синтезу. Маса АПС = 2,7 г

| Зразок | Маса Ан, г | Маса Гл, г | Маса композита, г | Вихід композита, % | Концентрація ЯК, М |
|--------|------------|------------|-------------------|--------------------|--------------------|
| ПАН | 1,0 | – | 0,855 | 85,5 | 0,1 |
| Гл/ПАН | 1,0 | 1,0 | 1,767 | 88,4 | 0,1 |
| ПАН | 1,0 | – | 0,991 | 99,1 | 0,5 |
| Гл/ПАН | 1,0 | 1,0 | 1,861 | 93,1 | 0,5 |
| ПАН | 1,0 | – | 0,963 | 96,3 | 1,0 |
| Гл/ПАН | 1,0 | 1,0 | 1,877 | 93,9 | 1,0 |
| Гл | – | 1,0 | 1,000 | – | – |

Методи дослідження фізико-хімічних властивостей зразків ПАН та композитів Гл/ПАН. Інфрачервоний із Фур'є перетворенням (ІЧ-ФП) спектральний аналіз зразків у вигляді розтертих у фарфоровій ступці порошоків і спресованих в таблетки проводили за допомогою спектрофотометра марки NICOLET IS 10 в режимі відбивання, який пізніше трансформували у режим пропускання. Дифрактограми зразків реєстрували дифрактометром марки Дрон-3 з $\text{CuK}\alpha$ -випромінюванням ($\lambda=1,54060 \text{ \AA}$) у режимі відбивання. Електропровідність зразків визначали за результатами вимірювання електричного опору у чарунках типу "сандвіч" за допомогою мультиметра марки Rigol DM 3068. Порошкоподібні зразки полімеру чи композитів пресували у таблетки товщиною $\sim 2 \text{ мм}$ і діаметром 10 мм у металевій пресформі за тиску 150 атм/см^2 упродовж 5 хв за температури 293 К . Питому намагніченість зразків вимірювали методом Фарадея за температур 293 К в електричних полях від 1 000 до 10 600 Ерстед з точністю до $0,5 \%$. Термічну стійкість зразків досліджували за допомогою дериватографа марки Derivatograph Q-1500 D. Маса зразків становила 100 мг (атмосфера повітря). Температурний діапазон – $293\text{--}1 \text{ 073} \text{ }^\circ\text{К}$. Швидкість нагрівання – 10 град/хв , еталонна речовина – Al_2O_3 , тиглі корундові.

Результати експерименту

Спектральні характеристики зразків ПАН та композитів Гл/ПАН.

Використання ІЧ-ФП спектрального аналізу для дослідження ПАН та композитів на його основі дає змогу визначити структуру макромолекул полімеру та композитів, наявність міжфазової взаємодії як між молекулами однієї природи, так і частинками різної природи. ІЧ-ФП спектр зразка ПАН (див. рис. 1, криві 1–3) в діапазоні $4 \text{ 000--}650 \text{ см}^{-1}$ і набір характеристичних смуг відповідає речовині – поліаніліну [38]. Як видно з рис. 1, в спектрах зразків композитів Гл/ПАН наявні характеристичні смуги за довжин хвиль $2 \text{ 956}\pm 30$, $1 \text{ 614}\pm 40$, $1 \text{ 436}\pm 20$, $1 \text{ 205}\pm 10$, $759\pm 11 \text{ см}^{-1}$. Результати обробки ІЧ-ФП спектрів наведено в табл. 2.

Форма спектра глауконіту (див. рис. 1, крива 7) відповідає ІЧ-ФП спектрам подібних матеріалів, головною ознакою яких є наявність високоінтенсивної характеристичної смуги при 959 см^{-1} , властивої Me=O зв'язкам [12, 38]. Дві широкі смуги при 3 584 і $3 \text{ 397} \text{ см}^{-1}$ відповідають наявності поверхневих гідроксильних груп та водневим зв'язкам [39], відповідно.

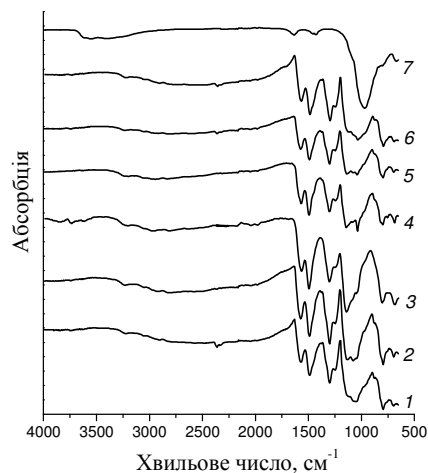


Рис. 1. ІЧ-ФП спектри зразків: 1, 2, 3 – ПАн; 4, 5, 6 – Гл/ПАн (1:1) за концентрацій ЯК 1, 4 – 0,1 М; 2, 5 – 0,5 М; 3, 6 – 1,0 М; 7 – Гл

Характеристичні смуги поглинання в межах 3 400–2 800 cm^{-1} , зазвичай під назвою “Н-піки”, приписують водневим зв’язкам між регулярно розміщеними ПАн ланцюгами, які утворюють аміно ($-\text{NH}-$) та протоновані іміно ($-\text{NH}^+-$) групи. Дві характеристичні смуги при 1 546 і 1 416 cm^{-1} відповідають коливанням хіноїдного і бензеноїдного циклів і є невід’ємною ознакою для ідентифікації ПАн.

Інтенсивна смуга при 1 205 cm^{-1} відповідає поглинанню $-\text{NH}^+-$ групи емеральдинової солі ПАн і свідчить про високий ступінь допування. Смуги при ~959 та 666 cm^{-1} відповідають смугам, властивим для Гл (див. рис. 1, крива 7) [39].

Смуги в межах 1 089–871 cm^{-1} належать до площинних деформаційних коливань С–Н зв’язку, а смуга при 891 cm^{-1} відповідає позаплощинним С–Н деформаційним коливанням. Смузі при 1 212 cm^{-1} відповідають валентні коливання С–N зв’язку вторинного ароматичного аміну [14].

Таблиця 2

Характеристичні смуги та значення їхніх хвильових чисел

| Зразок | Концентрація ЯК, М | Характеристична смуга, хвильове число, cm^{-1} | | | | | | | | |
|--------|--------------------|---------------------------------------------------------|------|------|------|------|------|------|-------|------|
| | | О–Н | Н–Н | С=N | С=C | С–N | С–Н* | Me=O | С–Н** | Me=O |
| Гл | – | 3544 | – | 1635 | 1429 | – | – | 965 | – | – |
| ПАн | 0,1 | 3545 | 2360 | 1569 | 1488 | 1297 | 1043 | – | 795 | 693 |
| Гл/ПАн | 0,1 | 3546 | – | 1569 | 1494 | 1302 | 1039 | 945 | 800 | 688 |
| ПАн | 0,5 | 3544 | 2809 | 1576 | 1489 | 1300 | 1081 | – | 798 | 695 |
| Гл/ПАн | 0,5 | 3544 | 2801 | 1576 | 1489 | 1301 | 1040 | 966 | 799 | 696 |
| ПАн | 1,0 | 3545 | 2978 | 1569 | 1490 | 1304 | 1041 | – | 800 | 688 |
| Гл/ПАн | 1,0 | 3547 | – | 1569 | 1488 | 1297 | 1036 | 967 | 795 | – |

Примітки: * площинні деформаційні коливання С–Н зв’язків;

** позаплощинні деформаційні коливання С–Н зв’язків.

Валентні смуги C=N, C=C і C–N при $1\,545\pm 11$, $1\,436\pm 20$ і $1\,205\pm 10$ cm^{-1} 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 Н-зв'язку між поверхнями електронегативних частинок глауконіту та іонізованих груп ^+N-H в макромолекулі поліаніліну.

Рентгенофазовий аналіз зразків ПАН та композитів Гл/ПАН. Дифрактограми зразків Гл, ПАН і композитів Гл/ПАН за різних концентрацій ЯК зображено на рис. 2. Як бачимо з рис. 2, криві 1–3, для дифрактограм зразків ПАН, синтезованих за різних концентрацій ЯК ($C_{C_{4H_6O_5}}$) у межах $2\theta = 10\text{--}35^\circ$, характерне аморфне гало, на якому простежуються три слабоінтенсивні піки при $2\theta = 18,4$, $19,8$ і $20,2^\circ$, які є характеристичними для ПАН і свідчать про його частково кристалічну структуру [5]. Структура композитів Гл/ПАН є кристалічною. Кристалічності, а точніше впорядкованості поліанілінових шарів на поверхні частинок Гл, очевидно, сприяє наявність в реакційному середовищі Гл, який слугує темплейтом для синтезу на його поверхні ПАН з певною мікро- чи наноструктурою [40]. Для дифрактограм зразків композитів Гл/ПАН (див. рис. 2, криві 4–6) у межах $2\theta = 10\text{--}35^\circ$ теж характерне аморфне гало, на якому простежуються піки, які відповідають кристалічній структурі Гл (див. рис. 2, крива 7). Інтенсивність дифракційних піків, які відповідають ПАН, у зразках ПАН і Гл/ПАН зростає з підвищенням концентрації ЯК в реакційному розчині.

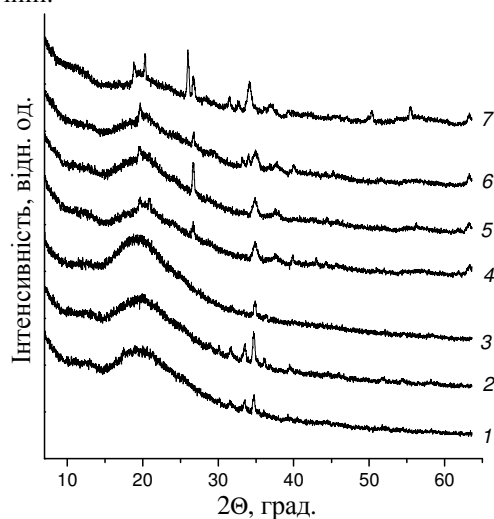


Рис. 2. Дифрактограми зразків: 1, 2, 3 – ПАН; 4, 5, 6 – Гл/ПАН (1:1) за концентрацій ЯК 1, 4 – 0,1 М; 2, 5 – 0,5 М; 3, 6 – 1,0 М; 7 – Гл

Піки, зосереджені при $2\theta = 20,7^\circ$ і $2\theta = 25,9^\circ$ свідчать про вищу періодичність ділянок кристалітів з паралельною та перпендикулярною орієнтаціями фрагментів ланцюгів макромолекул ПАН, відповідно, в аморфно-кристалічній структурі ПАН [41]. ПАН у синтезованих зразках перебуває в сукупності двох форм, притаманних для ПАН, а саме емеральдинової основи й емеральдинової солі яблучної кислоти [42]. Полімеризати є композитами, які складаються з частинок Гл з нанесеним шаром ПАН.

Термічний аналіз зразків. Втрата маси зразками за дії температури зумовлена виділенням різних компонентів, що входять до їхнього складу чи складу композитів на їхній основі і відбувається в досліджуваному зразку за досягнення певних температур. На рис. 3 зображено криві втрати маси (ТГ) зразками ПАН, композитів Гл/ПАН і Гл. Для ТГ кривих властива наявність чотирьох стадій втрати маси [15]. На термічні властивості композитів Гл/ПАН впливає вміст мінералу [12–15]. Кінцева втрата маси зразками простежується в інтервалі температур 610–740 °С як для глауконіту, так і для композитів Гл/ПАН та ПАН [43]. Зразки ПАН втрачають масу до ~740 °С, тоді як зразки композитів – до ~610 °С.

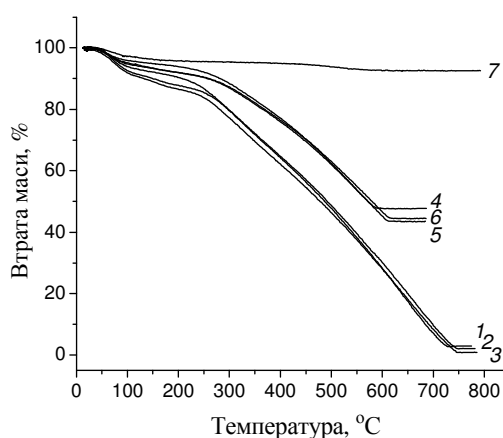


Рис. 3. Термогравіметричні криві досліджених зразків: 1, 2, 3 – ПАН; 4, 5, 6 – Гл/ПАН (1 : 1) за концентрацій ЯК, М: 1, 4 – 0,1; 2, 5 – 0,5; 3, 6 – 1,0; 7 – Гл

Концентрація ЯК практично не впливає на сумарну величину втрати маси в усіх досліджених зразках (див. рис. 3). Відмінність у втраті маси простежується в межах температур 100–250 °С, що відповідає втраті маси, зумовленої наявністю у зразках допанта – яблучної кислоти.

На рис. 4, а, б зображено криві диференціального термічного гравіметричного аналізу (ДТГ) досліджених зразків. Як бачимо з рис. 4, а, б, на ДТГ кривих також простежується наявність чотирьох стадій втрати маси зразками, які описують піки за визначених температур (див. табл. 3). Перша стадія простежується близько 80 °С для всіх зразків і зумовлена втратою води. Друга стадія починається ~175 °С і пов'язана з виділенням допуючої кислоти і термоокиснювальною деградацією олігомерів. Третя стадія починається близько 280–300 °С і пов'язана зі структурним перегрупуванням через розриви на кінцях полімерних ланцюгів. Четверта стадія ~450 °С пов'язана з термоокиснювальною деградацією макромолекулярних ланцюгів ПАН [44, 45].

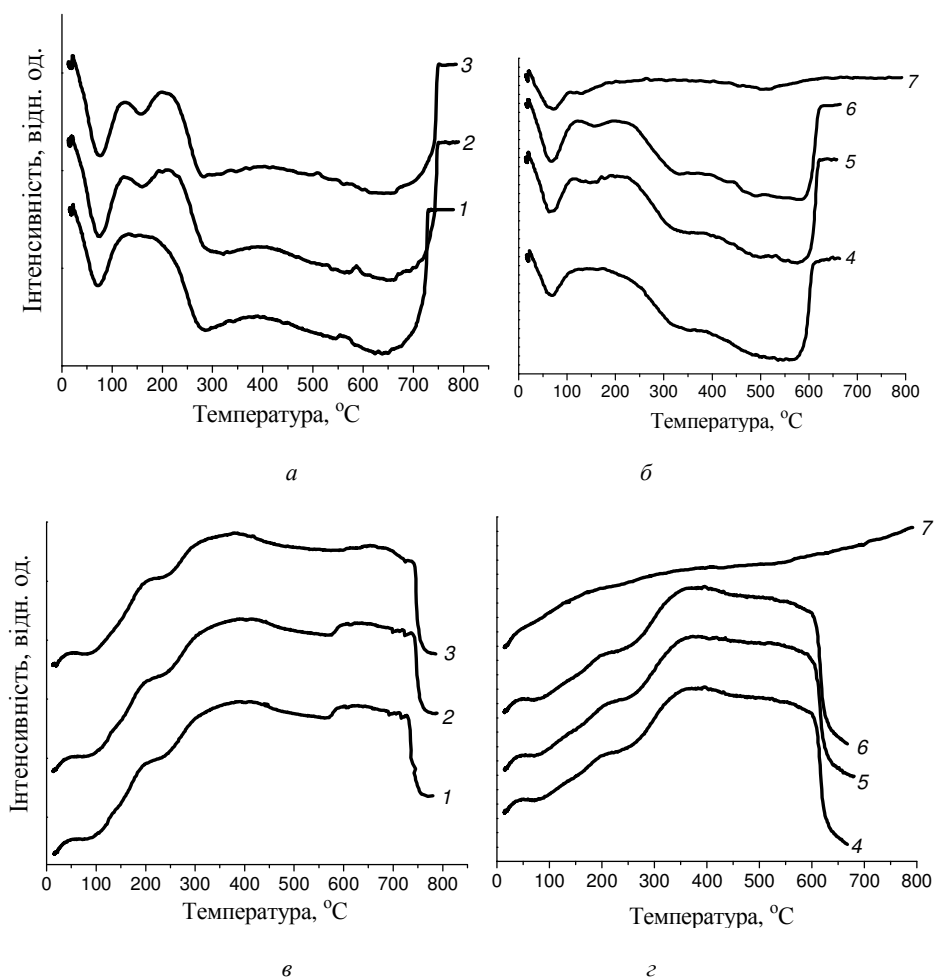


Рис. 4. ДТГ (а, б) і ДТА криві (в, г) зразків: 1, 2, 3 – ПАН; 4, 5, 6 – Гл/ПАН (1:1) за концентрацій ЯК, М: 1, 4 – 0,1; 2, 5 – 0,5; 3, 6 – 1,0; 7 – Гл

Завершення термоокиснювальної деградації ПАН у зразках без Гл відбувається при 730 ± 1 °С, тоді як термоокиснювальна деградація ПАН у зразках композитів – при 622 ± 1 °С. Зниження температури термоокиснювальної деградації ПАН у зразках композитів може бути зумовлене впливом глауконіту в сукупності з яблучною кислотою на структуру утвореного поліаніліну. Результати обробки ДТГ кривих дериватограм наведено в табл. 3.

На рис. 4, в, г зображено криві диференціального термічного аналізу (ДТА) досліджених зразків, які налічують п'ять піків. Ці криві, як складові дериватографічного аналізу, слугують характеристиками теплових ефектів, що проявляються за нагрівання зразків.

Загалом, термічний розклад досліджених зразків, як бачимо з форми ДТА кривих, є екзотермічним процесом, що зумовлено наявністю кисню. Однак на ДТА кривих наявні два ендотермічні ефекти за температур $\sim 100^\circ\text{C}$ і $\sim 240^\circ\text{C}$, які відповідають виділенню води та ЯК як зі зразків ПАН, так зі зразків композитів Гл/ПАН. Третій ендотермічний мінімум, який простежується при $\sim 560^\circ\text{C}$, може бути зумовлений як випаровуванням розплавлених продуктів термоокиснювальної деструкції ПАН, так і завершенням цього процесу, за якого змінюється теплопровідність і теплоємність продуктів деградації досліджуваних зразків.

Таблиця 3

Результати обробки ДТГ кривих досліджених зразків

| Зразок | Концентрація ЯК, М | Температури піків $\pm 2, ^\circ\text{C}$ | | | |
|--------|--------------------|-------------------------------------------|-------|-------|-------|
| | | Пік 1 | Пік 2 | Пік 3 | Пік 4 |
| Гл | – | 71,6 | 130,8 | – | 503,7 |
| ПАН | 0,1 | 70,4 | 146,8 | 280,7 | 643,8 |
| Гл/ПАН | 0,1 | 67,7 | 155,6 | 323,5 | 571,5 |
| ПАН | 0,5 | 74,8 | 158,8 | 294,2 | 661,9 |
| Гл/ПАН | 0,5 | 67,8 | 151,5 | 325,5 | 580,5 |
| ПАН | 1,0 | 74,7 | 156,1 | 280,6 | 661,7 |
| Гл/ПАН | 1,0 | 66,8 | 156,7 | 329,8 | 586,8 |

Результати обробки ДТА кривих дериватограм наведено в табл. 4.

Таблиця 4

Результати обробки ДТА кривих досліджених зразків

| Зразок | Концентрація ЯК, М | Температури піків $\pm 2, ^\circ\text{C}$ | | | | |
|--------|--------------------|-------------------------------------------|--------|--------|-------|-------|
| | | Пік 1 | Пік 2 | Пік 3 | Пік 4 | Пік 5 |
| Гл | – | 73,8 | 231,2 | 377,3 | 532,7 | 700,3 |
| ПАН | 0,1 | 83,9 | 226,2 | 372,7 | 562,6 | 726,2 |
| Гл/ПАН | 0,1 | 71,6 | 232,1 | 365,9 | 476,6 | 599,3 |
| ПАН | 0,5 | 84,5 | 231,9 | 376,1 | 571,0 | 734,9 |
| Гл/ПАН | 0,5 | 71,54 | 242,98 | 373,16 | 476,8 | 598,6 |
| ПАН | 1,0 | 81,9 | 231,3 | 375,4 | 578,0 | 739,4 |
| Гл/ПАН | 1,0 | 71,6 | 229,8 | 368,2 | 474,7 | 600,9 |

Електричні властивості зразків ПАН та композитів Гл/ПАН. Як відомо, поліанілін є електропровідним полімером і володіє електронною провідністю [46]. Електричні характеристики ПАН та зразків композитів на його основі досліджено, і результати занесено в табл. 6. Найвищою електропровідністю (χ) володіє зразок чистого ПАН за концентрації ЯК, яка дорівнює 1,0 М, а найнижчою – зразок ПАН, синтезований за концентрації ЯК, яка дорівнює 0,1 М, а також Гл. Відмінність в електропровідностях зразків ПАН зумовлено вищим ступенем допування ПАН за вищих концентрацій кислоти–допанта. Електропровідність композитів Гл/ПАН, як і варто було очікувати, є нижчою через наявність Гл у композитах [47]. Загалом, зі збільшенням концентрації ЯК електропровідність досліджених зразків зростає (див. табл. 6).

Таблиця 6

Результати вимірювання опору та розрахунку електропровідності синтезованих зразків

| Зразок | Концентрація ЯК, М | $R \pm 5$, Ом | $\rho \pm 5$, Ом·см | $\chi \pm 5 \cdot 10^5$, См·см ⁻¹ |
|--------|--------------------|-------------------|----------------------|-----------------------------------------------|
| Гл | – | $65,3 \cdot 10^5$ | $12,6 \cdot 10^6$ | $7,94 \cdot 10^{-3}$ |
| ПАН | 0,1 | 140,0 | 405,0 | 246,9 |
| Гл/ПАН | 0,1 | 540,5 | 2020,3 | 49,5 |
| ПАН | 0,5 | 79,1 | 208,1 | 480,5 |
| Гл/ПАН | 0,5 | 290,5 | 1085,4 | 92,1 |
| ПАН | 1,0 | 58,4 | 160,0 | 625,0 |
| Гл/ПАН | 1,0 | 235,6 | 879,3 | 113,7 |

Питома намагніченість зразків ПАН та композитів Гл/ПАН. На рис. 5 зображено залежність питомої намагніченості (σ) досліджених зразків від напруженості прикладеного магнітного поля (H). Зразки поліаніліну є немагнітними (див. рис. 5, крива 1–3), тоді як зразок глауконіту характеризується намагніченістю (див. рис. 5, крива 7) [14].

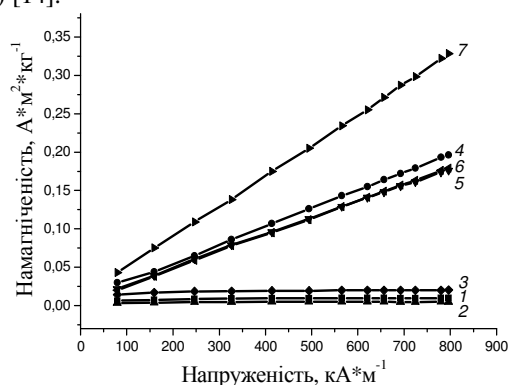


Рис. 5. Залежність питомої намагніченості зразків від напруженості прикладеного магнітного поля: 1, 2, 3 – ПАН; 4, 5, 6 – Гл/ПАН (1:1) за концентрацій ЯК, М: 1, 4 – 0,1; 2, 5 – 0,5; 3, 6 – 1,0; 7 – Гл

Вміст у полімерному композиті Гл приводить до виникнення намагніченості, а збільшення вмісту Гл у композиті приводить до зростання питомої намагніченості в композиті Гл/ПАН до значень, близьких для глауконіту (див. рис. 5, криві 4–6).

Шляхом хімічного окиснення аніліну пероксодисульфатом амонію в водних розчинах яблучної кислоти різної концентрації за наявності природного мінералу глауконіту синтезовано ряд зразків композитів Гл/ПАН, а також зразків ПАН. За допомогою рентгенофазового аналізу показано, що структура отриманих композитів є аморфно-кристалічною. ІЧ-ФП спектральний аналіз зразків підтвердив утворення поліаніліну і наявність слабкої міжфазової взаємодії глауконіт/поліанілін унаслідок водневих зв'язків. Термічна стійкість композитів є нижчою, ніж термічна стійкість зразків поліаніліну. Питома електропровідність отриманих зразків ПАН і композитів за збільшення вмісту кислоти-допанта збільшується. Відмінність в

електропровідностях зразків зумовлена вмістом неелектропровідного мінералу, тобто глауконіту, у композиті Гл/ПАН. Питома намагніченість отриманих композитів за збільшення вмісту мінералу глауконіту в композиті зростає до значень, близьких для чистого мінералу.

Подані у цій статті результати досліджень отримані за фінансової підтримки Міністерства освіти і науки України (держбюджетна тема ХФ56-Ф “Нанокompозитні та наноструктуровані системи з каталітичними властивостями”).

1. *Feng B., Su Y., Song J., Kong K.* Electropolymerization of polyaniline/montmorillonite nanocomposite // *J. Mater. Sci. Let.* 2001. Vol. 20. P. 293–294.
2. *Kim B. H., Jung J. H., Kim J. W.* 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.
3. *Mo Z., Zhang P., Zuo D.* et al. Synthesis and characterization of polyaniline nanorods/Ce(OH)₃-PrO₃/montmorillonite composites through reverse micelle template // *Mater. Research Bull.* 2008. Vol. 43. P. 1664–1669.
4. *Salahuddin N., Ayad M. M., Ali M.* Synthesis and Characterization of Polyaniline–Organoclay Nanocomposites // *J. Appl. Polymer Sci.* 2008. Vol. 107. P. 1981–1989.
5. *Zhang L., Wang T., Liu P.* Polyaniline-coated halloysite nanotubes via in-situ chemical polymerrization // *Appl. Surf. Sci.* 2008. Vol. 255. P. 2091–2097.
6. *Liu P.* Preparation and characterization of conducting polyaniline/silica nanosheet composites // *Curr. Op. Sol. Stat. Mater. Sci.* 2008. Vol. 12. P. 9–13.
7. *Duran N. G., Karakısla M., Aksu L., Sacak M.* Conducting polyaniline/kaolinite composite: Synthesis, characterization and temperature sensing properties // *Mater. Chem. Phys.* 2009. Vol. 118. P. 93–98.
8. *Wang B., Liu C., Yin Y.* et al. The Electrorheological Properties of Polyaniline Nanofiber/Kaolinite Hybrid Nanocomposite // *J. Appl. Polym. Sci.* 2013. DOI: 10.1002/APP.39262.
9. *Sudha J. D., Reena V. L.* 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.
10. *Яцишин М., Гринда Ю., Кунько А., Думанчук Н.* Термічна стабільність композитів поліанілін/кремнезем–глауконіт // *Вісник Львів. ун-ту. Серія хім.* 2011. Вип. 52. С. 268–276.
11. *Яцишин М. М., Гринда Ю. М., Кунько А. С.* та ін. Струмопровідний магнітний композиційний матеріал на основі поліаніліну // Патент України на корисну модель № 62888 за заявкою № u 2010 15550 від 23.12.2010. Бюл. 18 рішення від 26.09.2011. Заявник – ЛНУ ім. І. Франка.
12. *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. Technology.* 2013. Vol. 7. P. 441–444.

13. *Yatsyshyn M. M., Makogon V. M., Reshetnyak O. V., Błażejowski J.* / Chapter 14. Structure and Thermal Stability of Silica–Glauconite/Polyaniline Composite / Computational and Experimental Analysis of Functional Materials / (eds.) Reshetnyak O.V., Zaikov G.E. [Series: AAP Research Notes on Polymer Engineering Science and Technology]. – Toronto, New Jersey: Apple Academic Press, CRC Press (Taylor@ Francis Group). 2017. P. 497–520.
14. *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.
15. *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. № 4. P. 429–435.
16. *Wan M.* Conducting Polymers with Micro or Nanometer Structure. Springer 2010. 292 p.
17. *Sotomayor P. T., Raimundo Jr. I. M., Zarbin A. J. G.* et al. Construction and evaluation of an optical pH sensor based on polyaniline–porous Vycor glass nanocomposite // *Sens. and Act.* 2001. Vol. 74. Is. 1–3. P. 157–162.
18. *Tilki T., Karabulut O., Yavuz M.* et al. Irradiation effects on transport properties of polyaniline and polyaniline/bentonite composite // *Mater. Chem. Phys.* 2012. Vol. 135. P. 563–568.
19. *Soundararajah Q. Y., Karunaratne B. S. B., Rajapakse R. M. G.* Montmorillonite polyaniline nanocomposites: Preparation, characterization and investigation of mechanical properties // *Mater. Chem. Phys.* 2009. Vol. 113. P. 850–855.
20. *Sun X., Long Y., Wang P.* et al. Preparation of conducting halloysite/polyaniline coaxial tubular nanocomposites in the presence of decorating halloysite as in situ dopant // *React. Funct. Polym.* 2012. Vol. 72. P. 323–328.
21. *Anunziata O. A., Gomez C. M. B., Martinez M. L.* Interaction of water and aniline adsorbed onto Na-AIMCM-41 and Na-AISBA-15 catalysts as hosts materials // *Catalysis Today.* 2008. Vol. 133–135. P. 897–905.
22. *Shya A. A., Hasan O. A., Abbas A. M.* Synthesis and characterization of polyaniline/zeolite nanocomposite for the removal of chromium(VI) from aqueous solution // *J. Saudi Chem. Society.* 2012.
23. *Milojević-Rakić M., Janošević A., Krstić J.* et al. Polyaniline and its composites with zeolite ZSM-5 for efficient removal of glyphosate from aqueous solution // *Micropor. Mesopor. Mat.* 2013. Vol. 180. P. 145–155.
24. *Alexandrina I., Tanczos S.–K., Dorca O.* et al. Composite zeolite-polyaniline membrane material for water treatment // *Sci. Bull., Series B.* 2013. Vol. 75. P. 53–64.
25. *Murali S. R., Padaki M., Matsuura T.* et al. Polyaniline in situ modified halloysite nanotubes incorporated asymmetric mixed matrix membrane for gas separation // *Sep. Purif. Technol.* 2014. Vol. 132. P. 187–194.
26. *Tierrablanca E., Romero-García J., Roman P., Cruz-Silva R.* Biomimetic polymerization of aniline using hematin supported on halloysite nanotubes // *Appl. Catal. A-Gen.* 2010. Vol. 381. P. 267–273.
27. *Densakulprasert N., Wannatong L., Chotpattananont D.* et al. Electrical conductivity of polyaniline/zeolite composites and synergetic interaction with CO // *Mater. Sci., Eng. B.* 2005. Vol. 117. P. 276–282.

28. *Ma X., Xu H., Li G.* et al. Gas-Response Studies of Polyaniline Composite Film Containing Zeolite to Chemical Vapors // *Macromol. Mater. Eng.* 2006. Vol. 291. P. 1539–1546.
29. *Ćirić-Marjanović G.* Recent advances in polyaniline research: Polymerization mechanisms, structural aspects, properties and applications // *Synth. Met.* 2013. Vol. 177. P. 1–47.
30. *Malinauskas A.* Chemical deposition of conducting polymers // *Polymer.* 2001. Vol. 42. Is. 9. P. 3957–3972.
31. *Матковський О., Павлишин В., Сливко Є.* Основи мінералогії України, Міністерство освіти і науки України, Львівський національний університет ім. І. Франка. Львів: Видавничий центр ЛНУ ім. І. Франка, 2009. 856 с.
32. *Hower J.* Some factors concerning the nature and origin of glauconite // *Amer. Miner.* 1961. Vol. 46. P. 313–334.
33. *Courbe C., Velde B., Meunter A.* Weathering of glauconites: reversal of the glauconitization process in a soil profile in Western France // *Clay Miner.* 1981. Vol. 16. № 3. P. 331–243.
34. *Odin G. S., Matter A.* De glauconarium origine // *Sedimentology.* 1981. Vol. 4. P. 611–641.
35. *Hao O. J., Tai C. M., Huang C. P.* The removal of metals and ammonium by natural glauconite // *Env. Inter.* 1987. Vol. 13. Is. 2. P. 203–212.
36. *Bentor Y. K., Kastner M.* Notes on the mineralogy and origin of glauconite // *J. Sed. Petrol.* 1965. Vol. 35. P. 155–166.
37. *Яцишин М. М., Ільків З. В., Галамай Р. І.* та ін. Спосіб очистки глауконіту від кремнезему та інших домішок // Патент України на корисну модель № 86633 за заявкою № u 2013 07148 від 06.06.2013. Бюл. 4, рішення від 10.01.2014.
38. *Яцишин М. М., Ільків З. В., Струк В. М.* та ін. Структура композитів поліанілін/глауконіт // XIII Українська конференція з високомолекулярних сполук. Тези доповідей. Київ, 7–10 жовтня 2013 р. К.: Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, 2013. С. 582–584.
39. *Макогон В. М., Максимів Н. І., Яцишин М. М.* Структура композитів глауконіт/поліанілін // VIII Всеукраїнська наукова конференція студентів та аспірантів “Хімічні Каразінські читання – 2016” (ХКЧ’16). Тези доповідей. Харків, 18–20 квітня 2016 р. Харків: ХНУ імені В. Н. Каразіна, 2016. С. 171–172.
40. *Макогон В. М., Яцишин М. М., Демченко П. Ю.* Структура композитів глауконіт/поліанілін, допований оксалатною кислотою // Дев’ята Українська наукова конференція студентів, аспірантів і молодих учених з міжнародною участю. Тези доповідей. Вінниця, 29–30 березня 2016 р. Донецький національний університет; ред.: О. М. Шендрик (відп. ред.) [та ін.]. Вінниця: ТОВ “Нілан-ЛТД”, 2016. С. 146.
41. *Li X.* Improving the electrochemical properties of polyaniline by co-doping with titanium ions and protonic acid // *Electrochim. Acta.* 2009. Vol. 54. No. 24. P. 5634–5639.
42. *Kang E. T., Neoh K. G., Tan K. L.* Polyaniline: A polymer with many interesting intrinsic redox states // *Prog. Polym. Sci.* 1998. Vol. 23. No. 2. P. 277–324.
43. *Wijeratne W. M. K. T., Rajapakse R. M. G., Wijeratne S., Velauthamurty K.* Thermal properties of montmorillonite–polyaniline nanocomposites // *J. Compos. Mater.* 2012. Vol. 46. Is. 11. P. 1335–1343.

44. *Baldissera A. F., Souza J. F., Ferreira C. A.* Synthesis of polyaniline/clay conducting nanocomposites // *Synth. Met.* 2013. Vol. 183. P. 69–72.
45. *Kulhánková L., Tokarský J., Matějka V.* et al. Electrically conductive and optically transparent polyaniline/montmorillonite nanocomposite thin films // *Thin Solid Films.* 2014. Vol. 562. P. 319–325.
46. *Oyharcabal M., Olingaa 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.
47. *Díaz F. R., Sánchez C. O., Del Valle M. A.* et al. Synthesis, characterization and electrical properties of dihalogenated polyanilines // *Synth. Met.* 1998. Vol. 92. Is. 2. P. 99–106.

THE PROPERTIES OF THE GLAUCONITE/POLYANILINE COMPOSITES DOPED WITH THE MALIC ACID

V. Makogon, N. Maksymiv, M. Yatsyshyn, N. German, O. Reshetnyak

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

The physicochemical properties of the samples of polyaniline and hybrid composites were investigated based on polyaniline and the glauconite natural mineral obtained by the oxidation of aniline with ammonium peroxodisulfate in the aqueous solutions of malic acid of different concentrations. Using modern methods of physical and chemical analysis there were confirmed the formation of polyaniline and the formation of composites on the basis of polyaniline together with glauconite. The results of X-ray diffraction showed that the obtained composites have amorphous-crystalline structure. The results of FTIR spectral analysis confirmed the presence of a weak interphase interaction between the glauconite and polyaniline as a result of the hydrogen bonds formation. The thermal stability of the composites is lower than the thermal stability of the polyaniline samples due to the influence of glauconite and the dopant acid. The malic acid and glauconite content of the composites promotes faster completion of the thermooxidative destruction of polyaniline. The electrical conductivity of the investigated PAn samples and composites increases with the increase in the dopant acid content. The difference in electrical conductivity of the samples is caused by the presence of a non-conducting mineral, namely the glauconite, in the glauconite/polyaniline composites. The specific magnetization of the synthesized composites increases to the values characteristic for the pure mineral with the increase in the glauconite content of the composite.

Key words: polyaniline, glauconite, composites, thermal stability, electric conductivity, specific magnetization.

Стаття надійшла до редколегії 31.10.2016

Прийнята до друку 04.01.2017