

УДК 547.551.1

**КОМПОЗИТНІ МАТЕРІАЛИ НА ОСНОВІ ПОЛІАНІЛІНУ ТА ПРИРОДНИХ
МІНЕРАЛІВ: КОРОТКИЙ ОГЛЯД.
1. СТРУКТУРА ТА МОРФОЛОГІЯ**

М. Яцишин*, В. Макогон, У. Ціко, О. Решетняк

*Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна
e-mail: mykhaylo.yatsyshyn@lnu.edu.ua*

Проведено аналіз досліджень присвячених вивченню структури та морфології композиційних матеріалів на основі поліаніліну (ПАН) та природних мінералів (ПМ), як-от монтморилоніт, каолініт, цеоліт, глауконіт та ін. Розглянуто результати, отримані найпоширенішими методами дослідження структури композитних матеріалів, а саме X-променевим фазовим та структурним аналізом, X-променевою фотоелектронною спектроскопією, ультрафіолетовою-видимою та інфрачервоною з Фур'є перетворенням спектроскопією, електронною скануючою та трансмісійною електронною мікроскопією тощо. Показано, що основними факторами, які визначають властивості отриманих композитних матеріалів ПМ/ПАН є природа поверхневих функціональних груп, розмір та форма частинок, а також вміст природного мінералу в композиті. Водночас вплив елементного складу ПМ не має в цьому випадку принципового значення. В більшості випадків між поверхнею ПМ і макромолекулами ПАН наявні асоціативні міжфазові взаємодії, головно – завдяки утворенню водневих зв'язків чи електростатичній взаємодії, що підтверджує композиційний характер отриманих матеріалів. За окремими винятками, морфологія частинок ПАН на поверхні ПМ є неоднорідною, коли квазісферичні чи напівсферичні частинки полімеру різного розміру нерівномірно укладені на частинках наповнювача.

Ключові слова: природні мінерали, поліанілін, композитні матеріали, структура, морфологія.

DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.5902.512>

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. Такі матеріали можуть бути як органічно-неорганічними, так й неорганічно-органічними, тобто є пов'язані природним зв'язком між двома "світами" хімії – неорганічним та органічним, кожен з яких є дуже вагомим внеском у матеріалознавчу галузь, кожен з характерними властивостями, які приводять до різних переваг та обмежень [1]. Термін органічно-неорганічні, чи неорганічно-органічні матеріали, залежить від вмісту компонентів. За переважаючого вмісту котрогось із компонентів у назві гібридного композиту на першому місці повинен стояти той компонент, якого є переважаюча більша кількість.

Зазвичай такі композити містять переважаючу кількість органічного компонента – полімера. Однак є дуже багато робіт, у яких вміст неорганічного компонента може в рази перевершувати вміст органічного, проте його називають органічно-неорганічним композитом. Дуже часто неорганічними компонентами таких гібридних композитів з різними полімерами є матеріали природного походження, а саме природні мінерали (ПМ) чи мінеральні глини (МГ).

Після відкриття явища електропровідності в спряжених органічних полімерах вони стали об'єктами синтезу органічно-неорганічних матеріалів – гібридних матеріалів. Електропровідні полімери (ЕПП) і поліанілін зокрема, на відміну від неелектропровідних полімерів є непластичними – вони існують в порошкоподібному дисперсному стані і відповідно їм властива низька механічна міцність. Серед ПМ, більшість з яких вже є комерційними продуктами з певними торговими марками, найчастіше використовують монтморилоніт (ММт), бентоніт (Бт), вермикуліт (Вт), каолініт (Кт), галоїзит (Гт), цеоліт (Цт), палигорськіт (Пт), атапультит (Ат), та деякі інші [2]. Водночас для синтезу композиційних матеріалів використовують практично всі електропровідні полімери (ЕПП), але найбільш вживаними є поліанілін (ПАН), поліпірол і політіофен [3, 4].

Структурні та морфологічні властивості композитних матеріалів поліанілін/природний мінерал (ПАН/ПМ) досліджують головню за допомогою дифракційних та спектральних методів. Основними з них є X-променевий (рентгенівський) фазовий аналіз (РФА), X-променевий структурний аналіз (РСА), який буває малокутовим ти ширококутовим, X-променева фотоелектронна спектроскопія (РФЕС), ультрафіолетово-видима (УФ-В) та інфрачервона з Фур'є перетворенням (ІЧ-ФП) спектроскопії, електронні скануюча (СЕМ) та трансмісійна (ТЕМ) мікроскопії тощо. Зазвичай проводять порівняння властивостей композитів із властивостями чистого поліаніліну.

Структура композитів природний мінерал/поліанілін. X-променевий аналіз є основою для встановлення фазового стану та структури, з яких визначають наявність ефекту інтеркаляції та розділення шаруватих силікатів (ПМ) у полімерних нанокompозитах [5–7]. Тип композита ПАН/ПМ визначають методом РСА за положенням базального рефлексу (піку), який є в межах $2\theta = 5\text{--}8^\circ$ [8, 9]. Зміщення цього рефлексу в бік кутів дифракції, менших за кут дифракції вихідного ПМ, підтверджує наявність регулярної багатшарової структури, властивої для інтеркальованого композита [8, 10, 11]. Зникнення дифракційних максимумів може відбуватися через збільшення міжшарової відстані в ПМ або через розупорядкування силікатних платівок, яке властиве для повністю розділених (ексфоліюваних) композитів [8, 12]. Наявність на дифрактограмах зразків ПАН двох основних піків при $2\theta = \sim 20,0^\circ$ та $2\theta = \sim 25,0^\circ$ свідчить про форму ПАН, а саме емеральдинову основу (ЕМО) чи емеральдинову сіль (ЕМС), відповідно [13].

Аналіз результатів досліджень, зокрема дифрактограм композитів ПАН/ПМ засвідчує, що за малих вмістів ПАН вигляд дифрактограм ідентичний тим, що властиві для індивідуальних ПМ [14–18]. У деяких випадках окрім основних дифракційних піків, властивих ПАН, можуть бути наявні й інші гострі піки, які приписують різній організації молекулярних ланцюжків ПАН на поверхні мінерального компонента, що призводить до появи декількох порядків малої дальності [19].

Аналіз дифрактограм ПМ на прикладі Гл (рис. 1) показує, що вони містять інтенсивні дифракційні піки при $2\theta \approx 20^\circ$ і $2\theta \approx 25^\circ$ [14–18], які збігаються з найінтенсивнішими дифракційними піками, властивими для ПАН [8, 19, 20]. Дифрактограми композитів ПАН/ПМ (ПАН допований цитратною кислотою (ЦК)) зазвичай містять піки, властиві для ПМ, тоді як дифракційна картина ПАН є практично завжди аморфною, чи аморфно-кристалічною (див. рис. 1, крива 1) [17, 21].

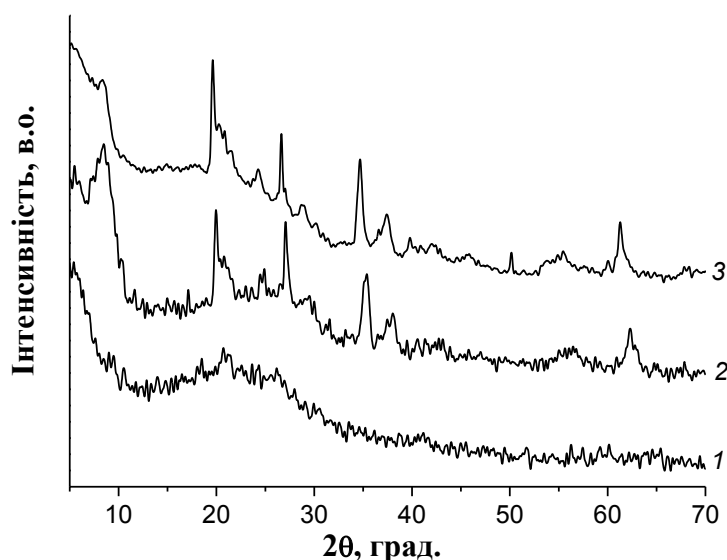


Рис. 1. Дифрактограми зразків: ПАН–ЦК – 1; композит Гл/ПАН–ЦК – 2 (співвідношення Гл : ПАН становить $\sim 1 : 1$); Гл – 3 [21]

Fig. 1. The diffractograms of the samples: PAN–CA – 1; GI/PAN–CA composites – 2 (GI : PAN ratio is $\sim 1 : 1$); GI – 3 [21]

Наявність ПМ у реакційній суміші зазвичай не впливає на кристалічність ПАН, осадженого на їхніх поверхнях [22]. Дифракційні картини композитів ілюструють слабоінтенсивні піки стосовно піків ПАН та ММт [8]. Дифрактограма ПАН/ММт– Na^+ дуже подібна до чистого полімеру (ПАН–HCl), окрім слабого сигналу при $2\theta = 6,1^\circ$, який належить ММт. Інтенсивність цього сигналу зменшується та зміщується в бік менших кутів, засвідчуючи, що ММт є інтеркальованим ПАН [23] чи майже повністю екслоїтованим [24]. Схожі результати отримали автори [25]. Зазвичай частинки ММт є як інтеркальованими, так і екслоїтованими в матриці ПАН, що залежить від способу підготовки ПМ для синтезу композитів та інших факторів.

Системні дослідження провели автори [24, 26]. Було з'ясовано, що міжшарові відстані в ММт у поверхневому і інтеркальованому композиті ПАН/ММт майже не відрізняються, хоча інтенсивності базального рефлексу явно різні [24]. Порівняння результатів РСА зразків ПАН/ММт, синтезованих одно- і двостадійним методами з анілін хлориду та анілін сульфату, засвідчили, що відповідні базальні (001) відстані, які відповідають стану інтеркаляції ПАН у міжшарові простори ММт відрізняються [26]. У зразка, синтезованого з анілін сульфату, в між шарових просторах ММт

наявний нижчий вміст ПАн. В обох випадках зразки, спресовані в таблетки, виявляють значно більші базальні відстані, ніж вихідні порошки, що означає додаткове інтеркалювання під тиском у закритій пресформі. Пресування зразків, отриманих одностадійним синтезом, у таблетки приводить до вищої базальної відстані, ніж простежується в порошкоподібних зразках, що підтверджує перевагу одностадійного методу синтезу композиційних матеріалів на основі ПАн та ММт [26]. Нижчий вміст ПАн у міжшарових просторах ММт може бути зумовлений більшими розмірами гідратованих молекул діанілін сульфату ніж анілін гідрохлориду. Відстань між шарами ММт, визначена за базальним піком дифрактограми, становить 5,2 Å і відповідає розміру допованого шару ПАн, що орієнтується паралельно до площин шарів ММт. Збільшення концентрації аніліну призводить до зниження інтенсивності базального піка [23]. Відстань між шарами ММт збільшується залежно від розміру допанта, густини заряду шару та функціональності інтеркальованих ланцюгів ПАн.

Для дослідження хімічної структури та міжфазової взаємодії ЕПП та їхніх композитів з ПМ використовують ІЧ–ФП спектроскопію [14–18]. Деякі автори використовують ІЧ–ФП спектроскопію для характеристики станів інтеркаляції та розділення в полімерних нанокompозитах ПАн/ПМ, як от ПАн/Гт [5] чи ПАн/ММт [6–8, 10]. Результати аналізу ІЧ–ФП спектрів композитів ПАн/ПМ засвідують, що співвідношення інтенсивностей хіноїдного і бензенідного піків (I_Q/I_B), які відповідають хвильовим числам $\sim 1\ 640$ та $\sim 1\ 470\ \text{cm}^{-1}$, є практично завжди меншим за одиницю, що вказує на переважаюче число бензенідних циклів у макромолекулярних ланках.

Зміщення інтенсивностей основних адсорбційних смуг ($\sim 1\ 640$, $\sim 1\ 470\ \text{cm}^{-1}$ та ін.), властивих для ПАн, розширення О–Н смуги ($\sim 3\ 420\ \text{cm}^{-1}$), зменшення її інтенсивності стосовно смуги в ІЧ–ФП спектрі чистого ПАн або цілковите зникнення цієї смуги в спектрах нанокompозитів ПАн/ПМ підтверджують наявність міжфазових взаємодій між поверхнею ПМ і макромолекулами ПАн завдяки утворенню водневих зв'язків між поверхневими О–Н групами ПМ і групами N–H у макромолекулах ПАн, що підтверджує композиційний характер отриманих матеріалів [20, 23, 27–30].

Сине зміщення смуги валентного коливання C–N зв'язку в зразку ПАн при $1\ 293\ \text{cm}^{-1}$ до $1\ 298\ \text{cm}^{-1}$, що простежується в ІЧ–ФП спектрі композита ПАн/ММт, та сине зміщення поляронної смуги при $1\ 247\ \text{cm}^{-1}$ в композитах стосовно цієї ж смуги в ПАн при $1\ 238\ \text{cm}^{-1}$ свідчить про фізичну (електростатичну) взаємодію між позитивним зарядом на макромолекулах ПАн і негативно зарядженою поверхнею ММт, яка впливає на коливальний рух поліаніліну [11, 31].

Червоне зміщення основної хіноїдної ($\text{N}=\text{Q}=\text{N}$) смуги, яке простежується в ІЧ–ФП спектрах композитів ПАн/ПМ стосовно цієї ж смуги чистого ПАн може бути спричинене ефектом спряження після допування кислотами [32]. Зміну форми (розширення із появою плеча при $1\ 040\ \text{cm}^{-1}$) основного піка ПАн при $\sim 1\ 117\ \text{cm}^{-1}$, який відповідає валентним коливанням NH^+ групи в окиснених формах ПАн, приписують валентним коливанням Si–O груп у силікатних шарах, зокрема ММт, що може підтверджувати включення наночастинок ПМ в матрицю ПАн у зразках композитів ПАн/ММт за умови низьких вмістів ПМ в композиті [33].

Важливим елементом хімічної структури ПАн є послідовне головню 1,4-приєднання молекул аніліну (An) за утворення макромолекулярних ланцюгів поліаніліну [31].

Електронна спектроскопія в ультрафіолетовій та видимій ділянці УФ–В спектра дає змогу швидко визначити форму поліаніліну, утвореного в процесі синтезу, у тім числі і в композитах з ПМ [34]. УФ–В спектр емеральдинової солі ПАН містить три адсорбційні піки: перший при ~ 320 нм відповідає π – π^* переходу бензеноїдного циклу, тоді як другий – плече при ~ 420 нм і третій – широкий при ~ 820 нм пов'язані з полярон– π^* і π –полярон переходами, відповідно, і є характерними для протонованого ПАН, тобто провідної форми ПАН, а саме його емеральдинової солі. Для емеральдинової основи (дедопованої форми) ПАН властиві два піки: гострий при ~ 320 нм відповідає π – π^* електронному переходу в бензеноїдних циклах, а широкий при ~ 620 нм – π – π^* бензеноїд-хіноїдному переходу екситона [35]. Синє зміщення піка при ~ 320 нм і червоне зміщення (в бік вищих значень) піка при ~ 620 нм стосовно смуг, властивих для чистого ПАН, можуть відповідати міжфазовій взаємодії між ПАН та поверхнею ПМ, а саме утворенню Н-зв'язків $\text{NH}\cdots\text{O}=\text{Si}$ (чи $\text{O}=\text{Me}$) [28]. За допомогою УФ–В спектрів визначають також кількість інкапсульованого Ан у міжшарові простори ПМ [36, 37]. Оптична прозорість плівок ПАН/ММт є нижчою за прозорість чистих плівок ПАН, а діапазон селективності становить 450–650 нм.

Морфологія композитів поліаніліну з природними мінералами. У питанні про можливе застосування композиційних матеріалів важливе значення має їхня морфологія, зокрема, будова, форма та розмір частинок і форма, в якій перебуває поліанілін [38]. Відомо, що зміна умов синтезу, а саме природи та концентрації кислоти-допанта, співвідношення Ан : окисник, наявність поверхнево-активних речовин, температура значно впливають на морфологію частинок ПАН [39]. Умови синтезу, вміст та природа ПМ також впливатимуть на основні характеристики отриманих мікро- та нанокомпозитів. Для дослідження морфології мікро- та нанокомпозитів широко використовують скануючу електронну мікроскопію та трансмісійну електронну мікроскопію.

Композити поліанілін/атапульгіт (ПАН/Ат), отримані окиснювальною полімеризацією Ан амонійпероксодисульфатом (АПС) у водних розчинах різних концентрацій HCl , мали структуру “ядро-оболонка”. Встановлено, що концентрація HCl у полімеризаційних сумішах не впливає на морфологію частинок ПАН/Ат. Однак вже за зміни співвідношень довжина/діаметр використовуваних кристалічних фібрил Ат простежено відмінність у морфологіях частинок композита ПАН/Ат. Нанокомпозити $\text{At/TiO}_2/\text{PAN}$, доповані HCl , HClO_4 , сульфосаліциловою кислотою (ССК), а також сумішшю кислот $\text{HCl}+\text{ССК}$, мають стержнеподібну структуру з довжиною частинок 650 нм та діаметром ~ 100 нм [32].

Як показують автори [40], морфологія частинок ПАН та ПАН/Бт залежить від кількості і структури амфифільної домішки. Частинки ПАН, допованого додецилбензенсульфоною кислотою (ДДБСК), мають пластинчасту структуру з товщиною шарів 27 Å, тоді як частинки ПАН, допованого 3-пентадецилфенілсульфоною кислотою (ПДФСК) є високоорієнтованими регулярними гексагонально/тетрагональними кристалами з гострими ребрами, а частинки ПАН, допованого 3-пентадецилфенілфосфорною (ПДФФК) мають форму шаруватих стрічок із нано/мікрометровою товщиною. При збільшенні співвідношення Ан : ДДБСК до 1 : 2, утворювались довгі нанометрові стрічки. Частинки нанокомпозита ПАН–ПДФСК, отриманого при співвідношенні Ан : ПДФСК 1 : 1, мали форму нанорозмірних стрижнів, які виростили з міжшарових

просторів бентоніту. У разі збільшення співвідношення $An : ПДФСК$ до 1 : 2, утворювалися високоорієнтовані мікроструктуровані стрижні/смужки. Наноккомпозит $Bt/PAH-ДДБСК$ мав мереживні фібрилярні структури розвинуті над наношарами Bt завдяки гетерогенній нуклеації з подальшим ізотропним ростом. Частинки композита $Bt/PAH-ПДФСК$ мали морфологію волокнистої клітковини [40]. Як видно, визначальними у формуванні наноструктур PAH за наявності частинок Bt є природа кислоти-допанта.

За умов попередньої адсорбції катіонів аніліну на поверхні нанотрубок галоїзиту (HTT), синтезовані у водному розчині HCl частинки PAH утворюють різномірні структури типу ядро/оболонка [41] із нерівномірною товщиною плівки PAH . За умов каталітичного окиснення An H_2O_2 у розчині *para*-толуенсульфонової кислоти (*p*-TСК) зовнішня поверхня HTT містила однорідне покриття PAH завтовшки ~ 50 нм, а внутрішні порожнини HTT також були заповнені PAH [42]. Такої морфології PAH досягнуто завдяки наявності заздалегідь адсорбованого каталізатора гематину (Гем) на поверхнях HTT ($HTT/Гем$). За цих умов осадження PAH на поверхню $HTT/Гем$, у розчині виявлено незначну кількість частинок PAH . Вимірювання дзета-потенціалу показали вищу стабільність як $HTT/Гем$, так і наноккомпозита $HTT/Гем/PAH$ [42].

Композит поліанілін/діатоміт ($PAH/Дт$), синтезований у 2 М водних розчинах HCl за перемішування, має однорідну нановолокнисту морфологію з діаметрами волокон $\sim 50-80$ нм [43]. За відсутності перемішування на поверхні $Дт$ унаслідок окиснення An *in situ* у водному розчині 1,5 М HCl утворюється волокниста сітка PAH [44], а під час окиснення аніліну амоній пероксодисульфатом у 1,0 М розчині HCl за наявності MMT утворюються нановолокнисті PAH з розміром волокон від 100 до 300 нм.

Інтеркальований композит PAH/Na^+MMT [45] має на відміну від MMT пухку структуру, зумовлену розпушувальною дією макромолекули PAH у міжшарових просторах MMT . Наноккомпозити PAH/MMT , які містили $\sim 12\%$ MMT , мали нановолокнисту "гіллясту" структуру [19], а структура композитів PAH/MMT із вмістом 12,3 % PAH є дуже подібною до структури вихідного Na^+MMT . У цьому зразку більшість ланцюгів PAH є інтеркальованими в міжшарові проміжки MMT [10]. Збільшення вмісту PAH до 24,7, 43,3 і 74,7 % спричинює поступову зміну морфології частинок, де разом із інтеркальованими макромолекулами в MMT його поверхня є вкрита шарами PAH , між якими наявні вільні частинки $PAH-EmC$. За зменшення вмісту PAH у композиті, гранульована текстура, властива для $PAH-EmC$, поступово зникає і морфологія зразка з вмістом $PAH-EmC$ 12,3 % стає дуже подібною до вихідного Na^+MMT . У цьому зразку більшість ланцюгів PAH є інтеркальованими в міжшарові проміжки MMT . Поліанілін, утворений в розчині, має гранулярну морфологію [23].

Морфологія поверхні наноккомпозитів PAH/MMT (MMT є органіфілізований цетилтриметиламоній бромідом) є подібною до сухої кірки PAH , яка покриває поверхню шарів MMT [25]. Водночас СЕМ зображення PAH ілюструють утворення агрегатів макромолекул гранулярної будови, що є типовою для PAH , який утворюється при синтезах у кислому водному середовищі [21]. З'ясовано, що зі збільшенням вмісту PAH структура композитів PAH/MMT змінюється від переважної пластинчастої до кулястої, засвідчуючи, що за вищого співвідношення An/MMT полімеризація не обмежується лише галереями MMT [6], а відбувається на поверхні частинок MMT .

Композити ПАН/ММт, синтезовані авторами праці [8], є переважно розшарованими, крім композита ПАН/ММт- Na^+ , тому, що ММт- Na^+ не є органофільним на відміну від ММт 15А, ММт 20А та ММт 30В, що ускладнює проникнення Ан між шари ММт. Гібридні нановолокна ПАН, допованого H_3PO_4 , за наявності ~12% ММт- Na^+ чи ММт- COOH [19] мали нановолоконисту "гіллясту" структуру з найвищою конформаційною протяжністю в нанокompозиті ПАН/ММт- COOH [19], зумовленою вищою спорідненістю модифікованого - COOH групами ММт до макромолекул ПАН.

Нанокompозити ПАН/ММт модифікований поліоксіпропілен діаміном є полімерною матрицею з однорідними диспергованими мінеральними доменами [31]. Більшість ланцюгів ПАН інтеркальовані у міжшарові проміжки ММт. Для чистого ПАН властива сфероїдальна морфологія частинок з пористою структурою. За низького вмісту ММт, модифікованого поліоксіпропілен діаміном, простежується непокрита поверхня ММт. За високого вмісту ММт модифікованого поліоксіпропілен діаміном простежується пластинчаста структура частинок композиту, що засвідчує інтеркаляцію ПАН у міжшарові проміжки модифікованого ММт.

Поверхня сепіолітових волокон за умови переважаючого вмісту ПАН покривається якісним шаром ПАН, сформованим в процесі окиснення Ан амоній пероксодисульфатом як у водному розчині HCl при 0°C , так і в розчині H_3PO_4 [46, 47], тоді як за менших співвідношень компонентів на волокнах Ст у водному розчині H_3PO_4 не вся поверхня волокон покрита ПАН, а наявні різноформні наноагрегати [47].

Композит ПАН/Кт із вмістом 7,3 % ПАН – це частинки Кт, вкриті неоднорідною плівкою ПАН [48]. За інших умов синтезу частинки нанокompозита ПАН/Кт є неправильними многогранниками, поверхня яких покрита нанофібрилами ПАН з діаметром 20–30 нм і ~500 нм завдовжки [49].

Частинки ПАН, нанесені на поверхню ПМ у вигляді плівок, зазвичай мають гранульовану нанорозмірну морфологію, як і ПАН, отриманий у розчинах різних кислот [41, 50], і можуть відтворювати рельєф поверхні ПМ [28].

Аналіз результатів щодо впливу умов синтезу на фізико-хімічні властивості гібридних композитів на основі природних мінералів і поліаніліну показує, що основними факторами, які визначають властивості отриманих композитних матеріалів є природа поверхневих функціональних груп, розмір та форма частинок, а також вміст природного мінералу в композиті. Водночас вплив елементного складу ПМ не має в цьому випадку принципового значення.

Аналіз дифрактограм композитів ПАН/ПМ показує, що за малих вмістів ПАН простежуються дифрактограми, властиві для ПМ. У деяких випадках можуть бути наявні, крім основних дифракційних піків, властивих ПАН, й інші гострі піки, які приписують різній організації молекулярних ланцюжків ПАН, які призводять до появи декількох порядків малої дальності. Наявність дифракційних піків різної інтенсивності в межах $2\theta = \sim 5-8$ град. або їхнє зміщення засвідчує про інтеркалятивний характер гібридних композитів, а зміна положення цього характеристичного піка в бік менших значень 2θ засвідчує про збільшення міжшарових відстаней у структурі філосилікату.

Хімічна структура ПАН у композитах ПАН/ПМ відповідає його емеральдиновій солі, допованій різними за природою кислотами. Зміщення основних адсорбційних смуг, властивих для ПАН, засвідчує наявність асоціативних міжфазових взаємодій між поверхнею ПМ і макромолекулами ПАН завдяки утворенню водневих зв'язків між електронегативною поверхнею ПМ й групами N-H в макромолекулах ПАН, що підтверджує композиційний характер отриманих матеріалів.

Морфологія частинок поліаніліну на поверхні ПМ є зазвичай неоднорідною. Частинки полімеру мають, головню, квазісферичні чи напівсферичні форми, різний розмір і є нерівномірно укладені на частинках ПМ. Винятком можуть слугувати практично рівномірні шари поліаніліну на нанотрубках галоїзиту, модифікованих гематином.

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. *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).
3. *Pomogailo A. D.* Hybrid Intercalative Nanocomposites // *Inorg. Mater.* 2005. Vol. 41. No. 1. P. S47–S74. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10789-005-0318-3>
4. *Gerasin V. A. et al.* New approaches to the development of hybrid nanocomposites: from structural materials to high-tech applications // *Russ. Chem. Rev.* 2013. Vol. 82. No. 4. P. 303–332. DOI: <http://dx.doi.org/10.1070/RC2013v082n04ABEH004322>
5. *Luca V., Thomson S.* Intercalation and polymerisation of aniline within a tubular aluminosilicate // *J. Mater. Chem.* 2000. Vol. 10. P. 2121–2126. DOI: <https://doi.org/10.1039/B000741M>
6. *Kazim S., Ahmad S., Pflieger J. et al.* Polyaniline–sodium montmorillonite clay nanocomposites: effect of clay concentration on thermal, structural, and electrical properties // *J. Mater. Sci.* 2012. Vol. 47. P. 420–428. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10853-011-5815-y>
7. *Cole K. C.* Use of Infrared Spectroscopy To Characterize Clay Intercalation and Exfoliation in Polymer Nanocomposites // *Macromol.* 2008. Vol. 41. P. 834–843. DOI: <https://doi.org/10.1021/ma0628329>
8. *Baldissera A. F., Souza J. F., Ferreira C. A.* Synthesis of polyaniline/clay conducting nanocomposites // *Synth. Met.* 2013. Vol. 183. P. 69–72. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2013.09.022>
9. *Song D. H., Lee H. M., Lee K.-H., Choi H. J.* Intercalated conducting polyaniline-clay nanocomposites and their electrical characteristics // *J. Phys. Chem. Solids.* 2008. Vol. 69. P. 1383–1385. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2007.10.055>
10. *Lee D., Char K., Lee S. W., Park Y. W.* Structural changes of polyaniline/montmorillonite nanocomposites and their effects on physical properties // *J. Mater. Chem.* 2003. Vol. 13. P. 2942–2947. DOI: <https://doi.org/10.1039/B303235C>
11. *Binitha N. N., Sugunan S.* Polyaniline/Pillared Montmorillonite Clay Composite Nanofibers // *J. Appl. Polym. Sci.* 2008. Vol. 107. P. 3367–3372. DOI: <https://doi.org/10.1002/app.27353>
12. *Sun F., Pan Y., Wang J. et al.* Synthesis of Conducting Polyaniline-Montmorillonite Nanocomposites via Inverse Emulsion Polymerization in Supercritical Carbon Dioxide // *Polym. Comp.* 2010. Vol. 31. P. 163–162.
13. *Khalid M., Acuña J. J. S., Tumelero M. A. et al.* Fischer J. A., Zoldan V. C., Pasa A. A. Sulfonated porphyrin doped polyaniline nanotubes and nanofibers: synthesis and characterization // *J. Mater. Chem.* 2012. Vol. 22. P. 11340–11346.

14. *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.
15. *Makogon V., Yatsyshyn M., Demchenko P.* et al. The properties of composites of polyaniline/glauconite synthesized in aqueous solution of sulfuric acid // *Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem.* 2015. Vol. 56. Pt. 2. P. 360–370 (in Ukrainian).
16. *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).
17. *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. No. 4. P. 429–435.
18. *Makogon V., Yatsyshyn M., Demchenko P.* Glauconite/polyaniline composites doped hydrochloric acid // *Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem.* 2016. Vol. 57. Pt 2. P. 471–483. (in Ukrainian).
19. *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>
20. *Olad A., Naseri B.* Preparation, characterization and anticorrosive properties of a novel polyaniline/clinoptilolite nanocomposite // *Progr. Org. Coat.* 2010. Vol. 67. P. 233–238. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2009.12.003>
21. *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>
22. *Li X., Li X., Wang G.* Surface modification of diatomite using polyaniline // *Mater. Chem. Phys.* 2007. Vol. 102. P. 140–143 DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2006.11.014>
23. *Oyharcabal 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. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2012.02.011>
24. *Bober P., Stejskal J., Špírková M.* et al. Conducting polyaniline–montmorillonite composites // *Synth. Met.* 2010. Vol. 160. P. 2596–2604. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2010.10.010>
25. *Abd El-Ghaffar M. A., Youssef A. M., Abd El-Hakim A. A.* Polyaniline nanocomposites via in situ emulsion polymerization based on montmorillonite: Preparation and characterization // *Arabian J. Chem.* 2015. Vol. 8, Is. 6. P. 771–779. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2014.01.001>
26. *Tokarský J., Kulhánková L., Stýskala V.* et al. High electrical anisotropy in hydrochloric acid doped polyaniline/phyllosilicate nanocomposites: Effect of phyllosilicate matrix, synthesis pathway and pressure // *Appl. Clay Sci.* 2013. Vol. 80-81. P. 126–132. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.clay.2013.06.029>
27. *Wijeratne W. M. K. T., Rajapakse R. M. G., Wijeratne S., Velauthamurty K.* Thermal properties of montmorillonite–polyaniline nanocomposites // *J. Composite Mater.* 2011. Vol. 46. No. 11. P. 1335–1343. DOI: <https://doi.org/10.1177/0021998311418264>

28. *Gök A., Göde F., Türkaslan B. E.* Synthesis and characterization of polyaniline/pumice (PAn/Pmc) composite // *Mater. Sci. Engineer.* 2006. Vol. B 133. P. 20–25. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2006.04.040>
29. *Piromruean P., Kongparakul S., Prasassarakich P.* Synthesis of polyaniline/montmorillonite nanocomposites with an enhanced anticorrosive performance // *Prog. Org. Coat.* 2014. Vol. 77. Is. 3. P. 691–700. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2013.12.007>
30. *Pramanik S., Bharali P., Konwar B. K., Kar N.* Antimicrobial hyperbranched poly(esteramide)/polyaniline nanofiber modified montmorillonite nanocomposites // *Mater. Sci. Engineer. C.* 2014. Vol. 35. P. 61–69. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.msec.2013.10.021>
31. *Salahuddin N., Ayad M. M., Ali M.* Synthesis and Characterization of Polyaniline–Organoclay Nanocomposites // *J. Appl. Polym. Sci.* 2008. Vol. 107. P. 1981–1989. DOI: <https://doi.org/10.1002/app.27180>
32. *Chen L., Zhai Y., Ding H.* et al. Preparation, characterization and thermoelectricity of ATT/TiO₂/PANI nano-composites doped with different acids // *Composites: Part B.* 2013. Vol. 45. P. 111–116. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2012.02.028>
33. *Navarchian A. H., Joulazadeh M., Karimi F.* Investigation of corrosion protection performance of epoxy coatings modified by polyaniline/clay nanocomposites on steel surfaces // *Progr. Org. Coat.* 2014. Vol. 77. P. 347–353. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2013.10.008>
34. *Chang K.-C., Lai M.-C., Peng C.-W.* et al. Comparative studies on the corrosion protection effect of DBSA-doped polyaniline prepared from in situ emulsion polymerization in the presence of hydrophilic Na⁺-MMT and organophilic organo-MMT clay platelets // *Electrochim. Acta.* 2006. Vol. 51. P. 5645–5653. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2006.02.039>
35. *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. Mater.* 2013. Vol. 180. P. 141–155. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2013.06.025>
36. *Mac Diarmid A. G., Epstein A. J.* Polyanilines: a novel class of conducting polymers // *Faraday Discuss. Chem. Soc.* 1989. Vol. 88. P. 317–332. DOI: <https://doi.org/10.1039/DC9898800317>
37. *Kalaivasan N., Shafi S. S.* Enhancement of corrosion protection effect in mechanochemically synthesized Polyaniline/MMT clay nanocomposites // *Arabian J. Chem.* 2012. Vol. 10. P. S127-S133. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2012.06.018>
38. *Mardic Z., Rokovic M. K.* Polyaniline as cathodic material for electrochemical energy sources: The role of morphology // *Electrochim. Acta.* 2009. Vol. 54. No. 10. P. 2941–2950. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2008.11.002>
39. *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>
40. *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. DOI: <https://doi.org/10.1002/masy.200750841>
41. *Zhang L., Wang T., Liu P.* Polyaniline-coated halloysite nanotubes via in-situ chemical polymerization // *Appl. Surf. Sci.* 2008. Vol. 255. P. 2091–2097. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2008.06.187>

42. *Tierrablanca E., Romero-García J., Roman P., Cruz-Silva R.* Biomimetic polymerization of aniline using hematin supported on halloysite nanotubes // *Appl. Catalysis A: General*. 2010. Vol. 381. P. 267–273 DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2010.04.021>
43. *Li X., Wang G., Li X.* Fibrillar polyaniline/diatomite composite synthesized by one-step in situ polymerization method // *Appl. Surf. Sci.* 2005. Vol. 249. P. 266–270. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2004.12.001>
44. *Li X., Li X., Dai N., Wang G.* Large-area fibrous network of polyaniline formed on the surface of diatomite // *Appl. Surf. Sci.* 2009. Vol. 255. P. 8276–8280. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2009.05.101>
45. *Lee H. M., Choi H. J.* Synthesis and characterization of polyaniline–Na⁺–montmorillonite nanocomposite by microemulsion polymerization // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 2007. Vol. 463. P. 221–225. DOI: <https://doi.org/10.1080/15421400601027957>
46. *Jang D. S., Choi H. J.* Conducting polyaniline-wrapped sepiolite composite and its stimuli-response under applied electric fields // *Colloids Surf. A*. 2015. Vol. 469. P. 20–28. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2015.01.004>
47. *Marins J. A., Giulieri F., Soares B. G., Bossis G.* Hybrid polyaniline-coated sepiolite nanofibers for electrorheological fluid applications // *Synth. Met.* 2013. Vol. 185. P. 9–16. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2013.09.037>
48. *Duran N. G., Karakaşla M., Aksu L., Saçak M.* Conducting polyaniline/kaolinite composite: Synthesis, characterization and temperature sensing properties // *Mater. Chem. Phys.* 2009. Vol. 118. P. 93–98 DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2009.07.009>
49. *Wang B., Liu C., Yin Y.* The Electrorheological Properties of Polyaniline Nanofiber/Kaolinite Hybrid Nanocomposite // *J. Appl. Polym. Sci.* 2013. P. 1104–1113. DOI: <https://doi.org/10.1002/app.39262>
50. *Tsiko U., Yatsyshyn M., German N.* et al. Comparative analysis of the properties of mechanochemically and chemically synthesized samples of polyaniline and zeolite / polyaniline composites // *Visn. Lviv Univ. Ser. Chem.* 2018. Vol. 59. Pt. 2. P. 363–376 (in Ukrainian).

COMPOSITE MATERIALS BASED ON POLYANILINE AND NATURAL MINERALS: SHORT REVIEW. 1. STRUCTURE AND MORPHOLOGY

M. Yatsyshyn*, V. Makogon, U. Tsiko, O. Reshetnyak

*Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla i Mefodiya Str., 6, 79005, Lviv, Ukraine
e-mail: mykhaylo.yatsyshyn@lnu.edu.ua*

The article analyzes the research devoted to the study of the structure and morphology of composite materials based on polyaniline (PAN) and natural minerals (NM) such as montmorillonite, kaolinite, zeolite, glauconite, etc.,. It focuses on the experimental results received by the most important and widely used methods applied to study the structure and morphology of composite materials based on polyaniline and natural minerals (PAN/NM), namely X-ray diffraction, ultraviolet-visible and Fourier transformation infrared spectroscopy, scanning electron and transmission electron microscopy.

X-ray analysis is the basis for determination of the phase state and structure, the presence of the effect of intercalation and separation (exfoliation) of layered silicates in nanocomposites of PAn. The type of PAn/NM composite determines the position of the peak of the basal reflex, which is within the range of $2\theta = 5\text{--}8^\circ$. The displacement of this reflex in the direction of the smaller diffraction angles (in comparison to diffraction angles of the initial NM) confirms the presence of a regular multilayer structure inherent to the intercalated composite. The disappearance of this reflex occurs under an increase of the interlayer distance in the NM or due to disordering of silicate plates, which is inherent in fully separated (exfoliated) composites. The presence of two main peaks at $2\theta = \sim 20.0^\circ$ or $2\theta = \sim 25.0^\circ$ on the diffractograms of the PAn samples indicates the form of produced PAn, namely the emeraldine base (EMB) or the emeraldine salt (EMS), respectively. The presence of NM in the reaction mixture usually does not affect the crystallinity of PAn, deposited on their surfaces.

To study the chemical structure, interphase interaction between PAn and NM, the characteristics of intercalation and separation states, the FTIR spectroscopy are used. A shift or change of intensity of the main adsorption bands (~ 1640 , $\sim 1470\text{ cm}^{-1}$, etc.) characteristic of the PAn, an expansion, decrease of intensity or complete disappearance of the O–H band ($\sim 3420\text{ cm}^{-1}$) in the spectra of PAn nanocomposites in comparison with same band in the FTIR spectrum of pure PAn are connected with the formation of hydrogen bonds between the surface O–H groups of NM and N–H groups in PAn macromolecules. These effects confirm the presence of interphase interactions and, respectively, the composite nature of the produced materials. Besides, an important element of the chemical structure of polyaniline is the consecutive mainly 1,4-addition of aniline molecules with the formation of macromolecular chains of PAn.

Electron spectroscopy in the ultraviolet and visible spectral region allows us to quickly determine the form of PAn formed during the synthesis of composites with NM. The blue shift of the main peaks of the PAn can correspond to the interphase interaction between the PAn and the surface of NM. The characteristics of UV-vis spectra also are determined by the amount of encapsulated An in the interlayer spaces of NM.

The morphology of the particles of polyaniline on the surface of the NM is usually heterogeneous. The polymer particles have basically quasispherical or semispherical forms, they are of varying sizes and are unevenly layered on particles of NM. An exception is the virtually uniform layers of polyaniline on nanotubes of halloysite modified by hematite.

Keywords: natural minerals, polyaniline, composites, structure, morphologies.

Стаття надійшла до редколегії 26.10.2017

Прийнята до друку 11.04.2018