УДК 544.023.2:722.5 547.551+676.026.723.2

Михайло ЯЦИШИН[1], Юлія ЛИТВИН[1], Вікторія МАКОГОН[1], Павло ДЕМЧЕНКО[1], Алла ЛЕМА[2]

СИНТЕЗ І ВЛАСТИВОСТІ КОМПОЗИТІВ ГЛАУКОНІТ/ПОЛІАНІЛІН, ДОПОВАНИЙ ЦИТРАТНОЮ КИСЛОТОЮ

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

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

За допомогою хімічної окиснювальної поліконденсації аніліну пероксодисульфатом амонію у водних розчинах цитратної кислоти синтезовано зразки поліаніліну та композитів глауконіт/поліанілін. Властивості синтезованих зразків досліджені за допомогою сучасних фізико-хімічних методів аналізу. Виявилося, що зі збільшенням концентрації цитратної кислоти у вихідних реакційних сумішах зростає кристаліч-ність поліаніліну. Приєднання молекул аніліну в макромолекулярному ланцюгу відбу-вається головно в пара-положення. Процес термодеструкції поліаніліну багато-стадійний, а термічна стабільність залежить від наявності глауконіту у композиті та концентрації цитратної кислоти. Отримані композити є електропровідними. Наявність у складі композита глауконіту зумовлює намагнічування композита в зовнішньому магнітному полі.

Ключові хімічний синтез, поліанілін, глауконіт, композити, структура, термічна стабільність, електропровідність, намагнічення.

1. Вступ

Електропровідні полімери (ЕПП) − новий клас органічних полімерів – синтетич-них металів виникли порівняно недавно [1, 2]. Поліанілін (ПАн) – один із основних представників цього класу полімерів відомий вже 180 років. У 1834 р. його вперше термохімічним методом отримав Рунге, а у 1862 р. електрохімічним методом Лезебі [3]. Тільки завдяки відкриттю явища електропровідності полімерів (1977) ПАн став предметом досліджень багатьох наукових лабораторій різного спрямування. Сьогодні активно досліджують анілін, оскільки можна синтезувати наноструктур-рований ПАн [3, 4]. Головна мета цих досліджень − пошук нових методів синтезу і застосування ПАн. Щороку проблематика досліджень ЕПП і ПАн, зокрема, суттєво збільшується [4]. Нещодавно запропонували синтезувати композитні матеріали (так звані гібридні композити) на основі ПАн і глин чи мінеральних глин (мінералів), як наприклад, монтморилоніт, цеоліт, каолін, перовськіт, кремнезем, кремнезем-глауконіт, глауконіт тощо. Поєднання властивостей ПАн із природними мінералами

дає змогу отримувати мікро- і нанокомпозитні гібридні матеріали з новими фізико-хімічними властивостями [5−8]. Гібридним композитам властиві кристалічність, висока термічна стійкість, магнетизм і високі значення електропровідності, а особливо наноструктурованість [7, 8] і дуже важливі є нові синергічні властивості. Такі композити почали використовувати як чутливі шари хемо- та біосенсорів, компоненти антикорозійних та інших покрить – захисних шарів [9, 10]. З цього огляду розгляд напрямів синтезу композитних матеріалів мікро- та наноструктурованого ПАн з природними мінералами, як термічно стабільною і дешевою для цього сировиною, є досить важливим напрямом розвитку науки про ЕПП. Нано- та мікродисперсні частинки природних мінералів чи оксидів слугують темплейтами для синтезу наноструктурованого ПАн. В галузі створення струмопровідних композитів неорганічний матеріал/полімер є досить багато досліджень, які не припиняються до тепер, що свідчить про актуальність тематики, і зацікавленість науковців всього світу [11].

Найпоширеніший метод синтезу гібридних композитних матеріалів − хімічний метод окиснення аніліну (Ан) різними окисниками за наявності природного мінералу (*in situ*) [12, 13]. Зазвичай такі синтези проводять в одну стадію, здебільшого, у водних розчинах мінеральних (H_2SO_4, HCl, HNO_3, $HClO_4$, H_3PO_4 тощо) чи органічних кислот [5–9, 13, 14]. Таким методом отримують доповані поліанілінові шари на поверхні дисперсного мінералу.

Синтез гібридних композитів методом *in situ* має важливе практичне значення. Синтез дає змогу спростити способи поєднання властивостей природного мінералу та ПАн і отримати нові матеріали з іншими фізико-хімічними властивостями. Залежно від вибору умов проведення реакції окиснення Ан, природи кислоти – допанта, співвідношення концентрацій мономер/окиснювач, температури синтезу й відповідної попередньої підготовки поверхні мінералу, ефективність осадження шару ПАн, його структура та морфологія буде різною. За допомогою хімічного методу синтезу отримали різноманітні гібридні композити, серед яких варто виділити в окрему групу композити з неорганічними матеріалами природного походження, які підвищують термічну стійкість ПАн, надають композитам магнітних властивостей тощо [5−8, 13, 14].

Серед природних мінералів, які використовують для синтезу композитів природний мінерал/ЕПП, не вивченим є глауконіт, який містить оксиди Феруму, Алюмінію, Титану, Силіцію тощо [15]. Актуальність проблеми з синтезу та дослідження властивостей композитних матеріалів на основі ПАн і Гл є очевидною – створення електропровідних гібридних композитів здатних до намагнічування в зовнішньому магнітному полі [16, 17].

2. Реактиви та матеріали

Для хімічних перетворень використовували анілін ($C_6H_5NH_2$), фірми «Aldrich», який перед використанням додатково переганяли під вакуумом, цитратну кислоту [$C_3H_4(OH)(CO_2H)_3$] – х.ч., амоній пероксодисульфат ($(NH_4)_2S_2O_8$), фірми «Aldrich».

Глауконіт отримували з природної суміші кремнезем-глауконіту шляхом магнітного очищення [18]. Мінерал складається з глауконіту ~98 % та домішок кремнезему ~2 %. Склад Гл визначали за допомогою мікроаналізу в перерахунку на оксиди, % (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).

Розмір частинок становив менше 2 мкм.

3. Методи дослідження

Дифрактограми зразків реєстрували на дифрактометрі STOE Powder Diffraction System P з Cu Kα випромінюванням (λ = 1,54060 Å) у режимі пропускання. Інфрачервоний спектральний аналіз із Фур'є перетворенням (ІЧ-ФП) зразків у діапазоні 4000–500 $см^{-1}$ проводили у вигляді таблеток за допомогою спектрофотометра NICOLET IS 10. Термічний аналіз зразків проводили на приладі Дериватограф Q 1500-D у температурному діапазоні 20–700 °С при швидкості нагрівання зразків 10 °С/хв в атмосфері повітря. Маса зразка становила 100 мг. Тиглі платинові, еталонна речовина Al_2O_3. Склад і розмір частинок глауконіту визначали за допомогою растрового електронного мікроскопа-мікроаналізатора РЕММА-102-02 за мікрофотографіями та спектрами дифракції електронів, відповідно. Електропровідність вимірювали у чарунках типу «сандвіч» та комплексу апаратури для вимірювання опору Rigol DM 3068 за температури 293 ± 1 К. Для чого порошкоподібні зразки полімеру чи композита пресували у таблетки товщиною ~2 мм і діаметром 10 мм у металевій пресформі при зусиллі 150 $атм/см^2$ впродовж 5 хв за температури 293 ± 1 К. Питому намагніченість зразків визначали за допомогою метода Фарадея [16, 17].

4. Методики синтезу поліаніліну та композитів

Зразки ПАн та композита Гл/ПАн одержували хімічним окисненням аніліну $(NH_4)_2S_2O_8$ у водних 0,1, 0,5 і 2,0 М розчинах ЦК за температури 293 ± 1 К. Співвідношення Ан:$(NH_4)_2S_2O_8$ становило 1:1,2. До 80 мл розчину Ан в ЦК вносили наважку Гл, 10 хв піддавали дії ультразвуку та перемішували суміш впродовж однієї години. 20 мл розчину $(NH_4)_2S_2O_8$ у ЦК вводили до розчину Ан чи суміші Гл−Ан, прикапуючи впродовж години при перемішуванні. Після додавання окисника реакційну суміш перемішували одну годину. Після чого реакційну суміш витримували 24 год, фільтрували, промивали дистильованою водою до нейтрального значення pH та сушили у вакуумі при 333 К. Отримані зразки розтирали в фарфоровій ступці та досліджували за допомогою різних фізико-хімічних методів аналізу. Вихідні кількості реагентів і вихід продуктів реакції наведено у табл. 1.

Таблиця 1

Співвідношення компонентів у процесі синтезу та вихід продуктів

Зразок	Маса аніліну, г	Концентрація кислоти, М	Вихід, г	Вихід, %
ПАн	1,0	0,1	0,866	86,6
Гл/ПАн	1,0	0,1	1,836	91,8
ПАн	1,0	0,5	0,881	88,1
Гл/ПАн	1,0	0,5	1,847	92,4
ПАн	1,0	2,0	0,944	94,4
Гл/ПАн	1,0	2,0	1,970	98,5

Вміст Гл становив 1 г, маса АмПОДС – 2,7 г.

Як видно з табл. 1, зі збільшенням концентрації кислоти у реакційному середовищі дещо збільшується вихід поліаніліну та композитів.

5. Результати експерименту та обговорення

5.1. Структура поліаніліну та композитів глауконіт/поліанілін

Дифрактограми зразків Гл, ПАн і композитів Гл/ПАн за різних концентрацій ЦК зображено на рис. 1. Як видно з рис. 1, *а* − *в* крива *1*, для дифрактограм зразків ПАн, синтезованих за різних концентрацій ЦК ($C_{ЦК}$) у межах $2\theta = 10 – 35°$, характерне аморфне гало, на якому простежуються три слабко інтенсивні піки при $2\theta = 15{,}4$, 19,8 і 25,2°, які є характеристичними для ПАн і свідчать про його частково кристалічну структуру [19].

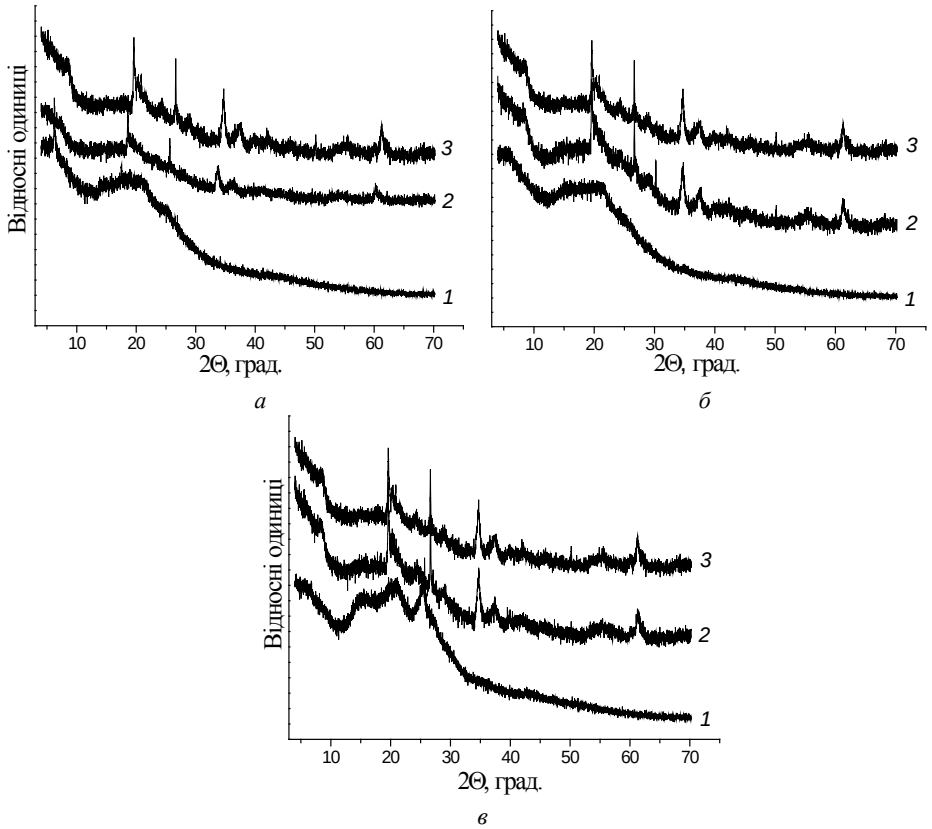

Рис. 1. Дифрактограми зразків ПАн, Гл/ПАн синтезованих за концентрацій ЦК, які дорівнюють М: *а* – 0,1; *б* – 0,5 і *в* – 2,0. *1* – ПАн; *2* – Гл/ПАн і *3* – Гл.

Для дифрактограм зразків композитів Гл/ПАн (рис. 1, *крива 2*) у межах $2\theta = 10–35°$ теж характерне аморфне гало, на яких простежуються піки, які відповідають кристалічній структурі Гл (рис. 1, *крива 3*). Інтенсивність дифракційних піків, які відповідають ПАн, у зразках ПАн і Гл/ПАн зростає з підвищенням концентрації ЦК в реакційному розчині.

Піки, зосереджені при $2\theta = 20{,}7°$ і $2\theta = 25{,}9°$ свідчать про вищу періодичність ділянок кристалітів з паралельною та перпендикулярною орієнтаціями фрагментів

ланцюгів макромолекул ПАн, відповідно, в аморфно-кристалічній структурі ПАн [20]. ПАн у синтезованих зразках перебуває в сукупності двох форм притаманних для ПАн, а саме – емеральдинової основи й емеральдинової солі цитратної кислоти [21]. Полімеризати є композитами, які складаються з частинок Гл з нанесеним шаром ПАн, кристалічність якого збільшується зі збільшенням концентрації ЦК.

ІЧ-ФП спектри ПАн (рис. 2, *криві 1*) в діапазоні 4000–500 см$^{-1}$ і набір основних характеристичних смуг (табл. 2) відповідає ПАн [6–8, 19–21].

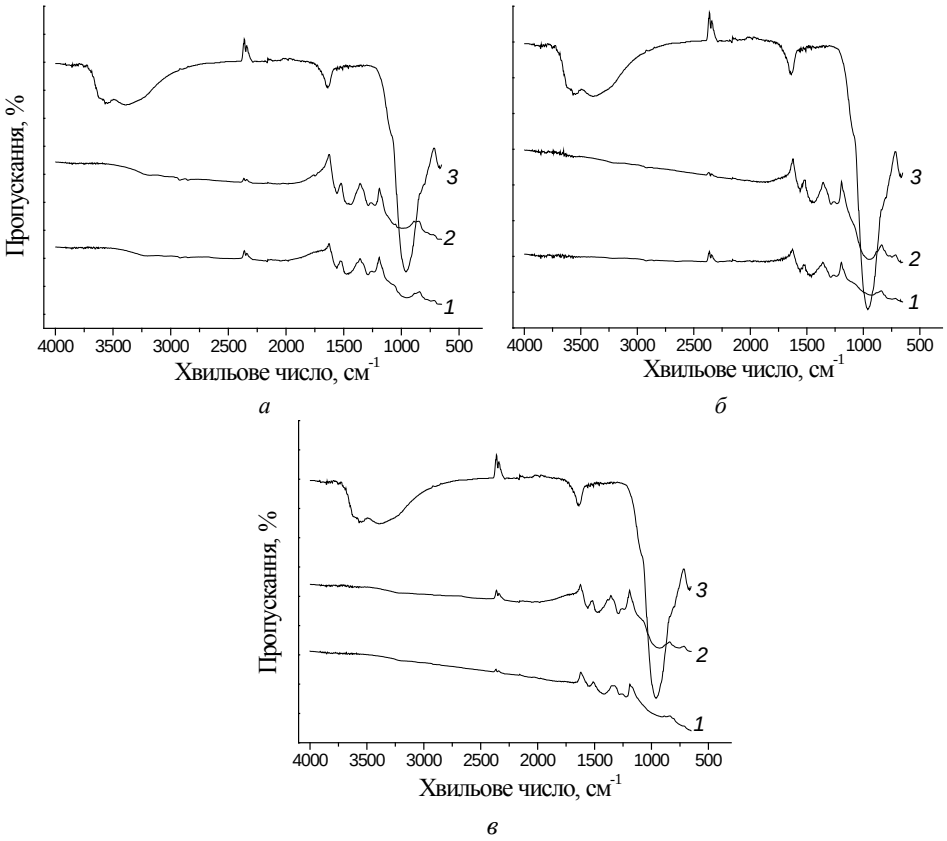

Рис. 2. ІЧ-ФП зразків ПАн, Гл/ПАн, синтезованих за концентрацій ЦК, які дорівнюють М: *а* – 0,1; *б* – 0,5 і *в* – 2,0. *1* – ПАн; *2* – Гл/ПАн і *3* – Гл.

Як видно з рис. 2, *а – в*, криві *2*, на ІЧ-ФП спектрах зразків композитів Гл/ПАн теж наявні характеристичні смуги властиві ПАн (табл. 2). ІЧ-ФП спектр глауконіту (рис. 2, *а, б, в*, крива *3*) відповідає спектрам подібних матеріалів, основною ознакою яких є наявність широкої смуги в межах 3750–2750 см$^{-1}$ і високо інтенсивної характеристичної смуги при ~959 см$^{-1}$ властивої Si–O–Si чи *Me*=O зв'язкам, де *Me* = Al, Ti, Fe та ін. [6, 8, 19–21]. Дві широкі смуги при 3584 і 3397 см$^{-1}$ відповідають наявності переважно поверхневих гідроксильних груп Si–OH і водневим зв'язкам під назвою «H-піки», відповідно [6, 22].

Дві характеристичні смуги в ІЧ-ФП спектрах композитів при ~1557 і ~1455 $см^{-1}$ відповідають коливанням хіноїдного та бензоїдного кілець макромолекул ПАн, і є ознакою для його ідентифікації як структури з чергуванням хіноїдних і бензоїдних кілець у макромолекулярному ланцюзі. Інтенсивна смуга при ~1233 $см^{-1}$ відповідає емеральдиновій солі і свідчить про її високий ступінь допування [8, 23]. Валентні смуги C=N, C=C, і C–N у композитах Гл/ПАн зміщуються стосовно цих смуг у зразках ПАн в бік вищих значень хвильових чисел, очевидно, завдяки утворенню водневого зв'язку між поверхнею електронегативних частинок Гл і іонізованих груп $^{+}N{-}H$ в макромолекулі ПАн, а також між поверхневими –O–H, Me=O групами і N−H групами макромолекул ПАн [24] (табл. 2).

Таблиця 2

Значення хвильових чисел основних характеристичних смугтдосліджених зразків

Зразок	$C_{ЦК}$, М	Характеристична смуга, хвильове число, $см^{-1}$				
		C=N	C=C	C−N	$C{-}N^{+}$	$C{-}H^{*}$
ПАн	0,1	1558	1436	1285	1227	873
Гл/ПАн	0,1	1560	1474	1289	1239	954
ПАн	0,5	1558	1455	1285	1233	948
Гл/ПАн	0,5	1561	1459	1288	1237	937
ПАн	2,0	1539	1417	1281	1219	906
Гл/ПАн	2,0	1560	1474	1290	1240	929

Примітки:* площинні деформаційні коливання С−Н зв'язків.

Слабкоінтенсивна смуга при ~745 $см^{-1}$ може свідчити про *пара*-приєднання молекул Ан у макромолекулярному ланцюзі [23–25].

5.2. Термічний аналіз синтезованих зразків

Дериватограми як сукупність кривих комплексного аналізу зразків, а саме ТГ, ДТГ і ДТА ілюструють процеси, які відбуваються в зразках під дією температури (рис. 3, *а*). Ступінчасту втрату маси (ТГ-криві) внаслідок випаровування чи деструкції зразків підтверджують піки ДТГ-кривих, а ДТА-криві ілюструють наявність ендотермічних та екзотермічних ефектів. Оцінку термічної стабільності чистого ПАн і композитів Гл/ПАн проведено за допомогою аналізу ТГ- і ДТГ кривих (рис. 3, *б – г*).

На ТГ кривих зразків ПАн, синтезованого за $C_{ЦК}$ = 0,1 М, наявні, як мінімум, п'ять стадій втрати маси, а зразків композитів Гл/ПАн – три стадії (рис. 3, *б – г*), зразка Гл – дві стадії втрати маси. З аналізу ТГ-кривих (рис. 3, *б – г*) видно, що вміст ПАн (разом із водою та допуючою кислотою) в композитах Гл/ПАн, синтезованих за $C_{ЦК}$ = 0,1, 0,5 і 2,0 М, становить 48%, 49% і 50%, відповідно.

На першій стадії мала частка втрати ваги відбувається до ~120 °С і зумовлена втратою молекул води, абсорбованих у зразку. Друга стадія до ~290 °С характерна для співвиділення води та кислоти-допанта. Третя стадія, яка відповідає розкладу ПАн, відбувається після 290 °С. Спостережувана втрата ваги для ПАн при 590 °С – становить 39% і втрата ваги зменшується, оскільки вміст Гл зростає в композиті Гл/ПАн. Втрата ваги зразком Гл зумовлена, головно, виділенням фізично зв'язаної

води та води, яка входить у міжшарові проміжки платівок Гл, а також кристалічної води (див. рис. 3, *б – г*).

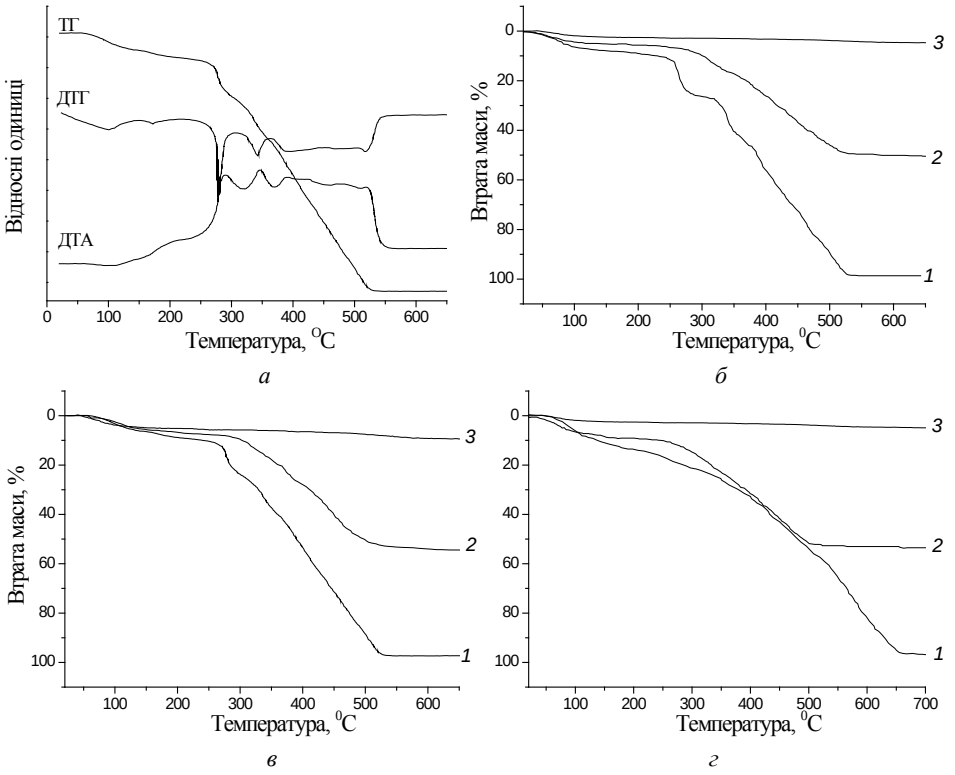

Рис. 3. Дериватограма ПАн синтезованого за концентрації ЦК 0,5 М – *а* і термогравіметричні криві зразків синтезованих за концентрацій ЦК, М: *б* – 0,1; *в* – 0,5 і *г* – 2,0. *1* – ПАн; *2* – Гл/ПАн; *3* – Гл.

Термодеструкція зразка ПАн, синтезованого за $C_{ЦК}$ = 2,0 М, завершується при 660 °С, що на 135 °С вище за температуру завершення термодеструкції зразків ПАн, синтезованих за нижчих концентрацій ЦК. Завершення термодеструкції композитів Гл/ПАн відбувається до температури ~500 °С, що зумовлено впливом Гл. Як видно з рис. 3, *б – г*, збільшення концентрації ЦК у вихідному реакційному розчині призводить до зміщення температур втрати маси зразками у бік вищих значень. Сумарна втрата ваги зразками при T = 600 °С, практично, не залежить від концентрації кислоти. Найвищий відсоток втрати ваги характерний для зразків ПАн ~98 %, менший для композитів Гл/ПАн ~50 %, а для Гл до 10 % (рис. 3, *б – г*).

ДТГ-криві є диференціальними кривими, які побудовані за ТГ-кривими (рис. 4, *б – г*), і є характеристикою зміни швидкості втрати маси дослідженими зразками, а також слугують для виявлення впливу компонентів композитів на термічну стабільність зразків за зміщенням піків ДТГ-кривих стосовно піків властивих для ДТГ-кривих зразка ПАн

[26]. Піки ДТГ-кривих зразків ПАн вищі за інтенсивністю, ніж піки кривих властивих для Гл/ПАн, що зумовлено вищим вмістом ПАн у зразках. Дані рис. 4, *криві 1* підтверджують багатостадійність втрати маси зразками ПАн (див рис. 3, *криві 1*). Перші чотири піки на ДТГ-кривих відповідають процесам, які відбуваються з ПАн, а решта – продуктам його розкладу.

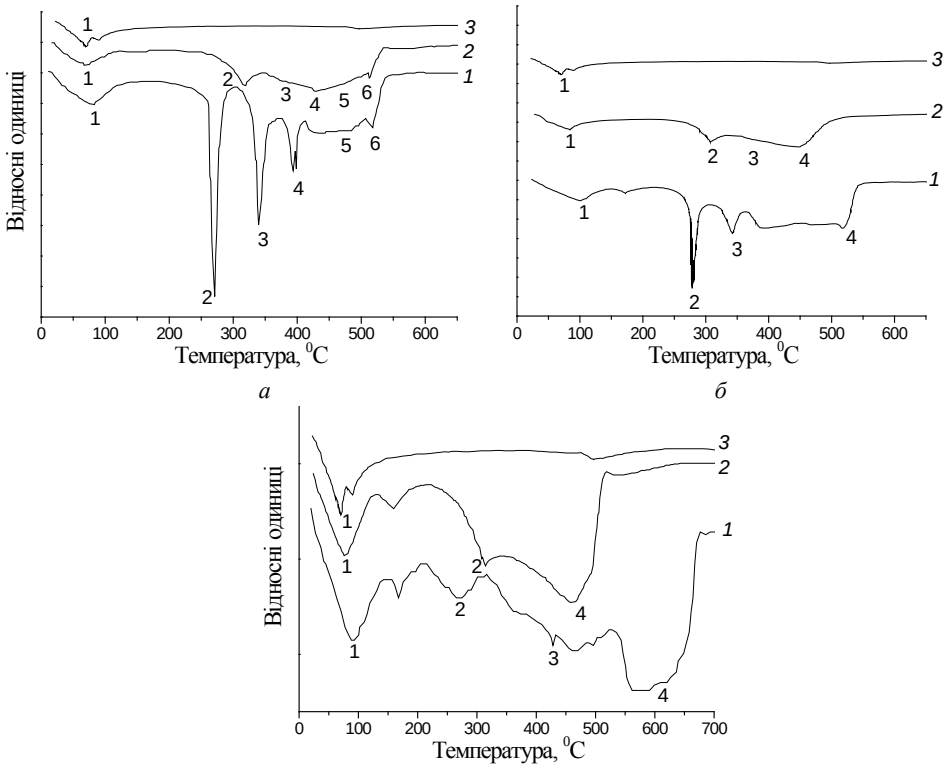

Рис. 4. ДТГ-криві зразків, синтезованих за концентрацій ЦК, які дорівнюють М: *а* – 0,1; *б* – 0,5; в – 2,0. *1* – ПАн; *2* – Гл/ПАн; *3* – Гл.

Зміщення температури розкладу ПАн в композиті у бік вищих значень можна пояснити взаємодією між частинками Гл і макромолекулами ПАн [27].

Разом із продуктами розкладу ПАн виділяється вода, яка перебувала у макромолекулах за рахунок водневих зв'язків [24] (рис. 4 і табл. 3). Піки 5 і 6 на ДТГ-кривих відповідають розкладу продуктів деструкції ПАн. Наявність Гл у композиті Гл/ПАн призводить до зменшення кількості стадій термодеструкції ПАн, що зумовлено меншим відсотком вмісту ПАн в композиті стосовно зразка ПАн. Піки на ДТГ-кривих композитів при температурі 153 °С (рис. 4, *б, крива 1* і *в, криві 1 і 2*) відповідають частковому випаровуванню продуктів розкладу ЦК, яка плавиться за цієї температури [26] і є в зразках як допуюча речовина. Це підтверджує сходинка на ТГ-кривих у межах температур 150–170 °С (рис. 3, *а, б*). Для зразка Гл

характерні, практично 2 стадії, які підтверджують піки на ДТГ-кривій за температур 73° і 500 °С. Наявність Гл у композитах призводить до зміщення температур піків ДТГ-кривих у бік вищих значень (табл. 3).

Таблиця 3

Результати обробки ДТГ-кривих досліджених зразків

Зразок	$C_{ЦК}$, М	Температури піків ±1, °С					
		1	*2*	*3*	*4*	*5*	*6*
ПАн	0,1	70	276	350	414	431	528
Гл/ПАн	0,1	70	340	–	–	452	525
ПАн	0,5	84	168	294	369	432	–
Гл/ПАн	0,5	75	-	331	361	470	–
ПАн	2,0	80	162	272	–	480	545
Гл/ПАн	2,0	70	140	222	370	480	520

На ДТА-кривих зразків (рис. 5) наявний ендотермічний мінімум у межах температур 60 – 125 °С, який відповідає виділенню (випаровуванню) води з зразків ПАн, Гл/ПАн і Гл. Незначний ендотермічний мінімум при 153 °С відповідає плавленню з частковим випаровуванням ЦК (рис. 5). Для всіх зразків у межах температур 180–560 °С характерна наявність екзотермічних піків, інтенсивність, яких зменшується зі збільшенням концентрації ЦК (див. рис. 5).

Із результатів обробки ДТА-кривих дериватограм (табл. 4) видно, що температури піків збігаються з температурами піків ДТГ-кривих (табл. 3). Піки 3–5 на ДТА-кривих ПАн і композитів теж зумовлені термодеструкцією полімеру [28]. Пік 6 відповідає розкладу продуктів термодеструкції ПАн. Широкий мінімум на ДТА кривих зразка ПАн у межах температур ~190–250 °С (рис. 5, *а*), очевидно, зумовлений розкладом і випаровуванням ЦК. Зі збільшенням концентрації ЦК температурний діапазон розкладу ЦК зростає до ~320 °С (рис. 5, *в*).

Пік *6*, очевидно, відповідає деструкції продуктів розкладу ПАн. Його зміщення в низькотемпературну ділянку зумовлено зменшенням вмісту ПАн у композитах вдвічі. Аналіз результатів дериватографічного аналізу досліджених зразків свідчить про те, що наявність Гл в композиті змінює процес термодеструкції ПАн у складі композита. Зміщення піка *2* на ДТГ- і ДТА-кривих композитів стосовно цього ж піка зразка ПАн у бік вищих температур є ознакою збільшення термічної стійкості ПАн у композитах.

5.3. Електропровідність і намагніченість зразків

Як відомо, ПАн у допованому стані володіє електронною провідністю [1, 2]. Електричні характеристики (опір (*R*) і електропровідність(σ)) ПАн і зразків композитів на його основі ми дослідили і результати записали в табл. 5. Зменшення електропровідності зразків композитів насамперед зумовлено вмістом неелектропровідного Гл у композиті Гл/ПАн. Вміст ПАн у композиті менший, що і призводить до зменшення електропровідності. Нижчі значення σ для композита допованого 2,0 М ЦК можуть бути зумовлені високим вмістом ЦК у композиті.

Як видно з табл. 5, відмінність у значеннях σ між ПАн і Гл/ПАн, синтезованими за $C_{ЦК}$ = 0,1 М і 2,0 М від зразків синтезованих за $C_{ЦК}$ = 0,5 М, спричинена

вищим ступенем допування ПАн. Концентрація допуючої кислоти 0,5 М, очевидно, оптимальна.

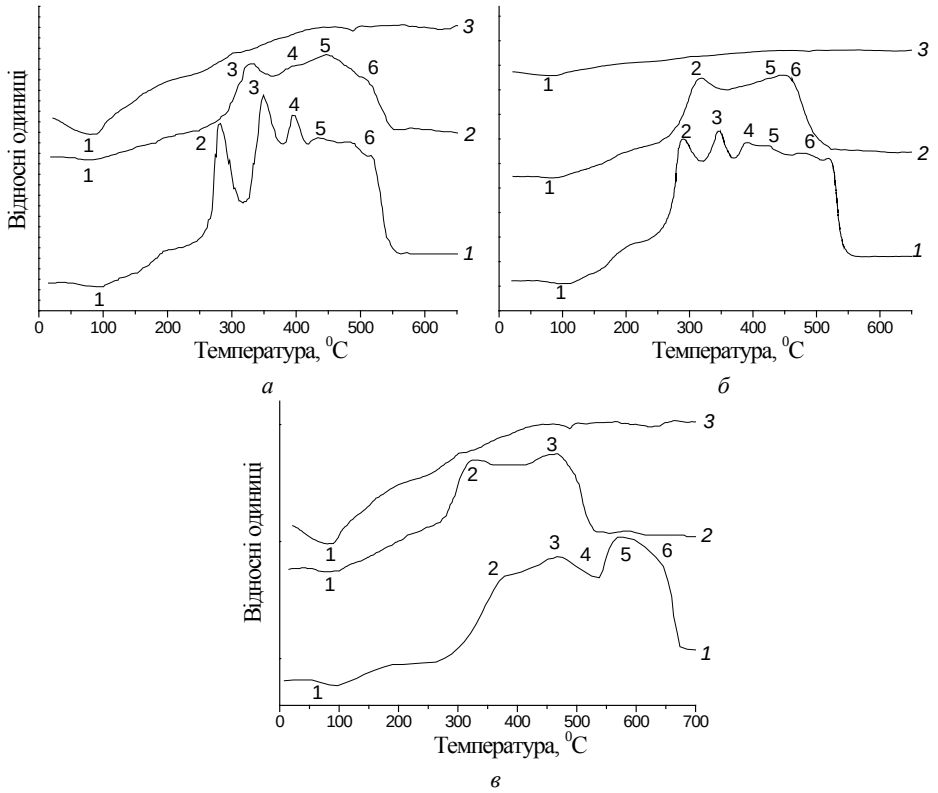

Рис. 5. ДТА-криві зразків, синтезованих за концентрацій ЦК, які дорівнюють М: *а* – 0,1; *б* – 0,5; в – 2,0. *1* – ПАн; *2* – Гл/ПАн; *3* – Гл.

Таблиця 4

Результати обробки ДТА-кривих досліджених зразків

Зразок	$C_{ЦК}$, М	Температури піків ±1, °С					
		1	*2*	*3*	*4*	*5*	*6*
Гл	–	82	–	–	–	492	629
ПАн	0,1	75	222	289	360	414	482
Гл/ПАн	0,1	85	260	352	385	468	512
ПАн	0,5	90	308	372	481	425	484
Гл/ПАн	0,5	83	344	380	470	438	461
ПАн	2,0	80	282	350	471	548	602
Гл/ПАн	2,0	95	280	354	480	520	647

Таблиця 5

Опір і питома електропровідність досліджених зразків

Зразок	$C_{ЦК}$, М	*R, Ом*	$\sigma\times10^3$, См·см$^{-1}$
Гл	-	6520	0,0032
ПАн	0,1	540	40,8
Гл/ПАн	0,1	700	31,5
ПАн	0,5	296	122,0
Гл/ПАн	0,5	920	29,1
ПАн	2,0	261	84,3
Гл/ПАн	2,0	760	29,0

Дослідження поведінки зразків у зовнішньому магнітному полі виявило, що зразки композитів здатні до намагнічення за температури 20 ±1 °С (рис. 6).

Зразки ПАн є немагнітними в умовах проведення досліджень (рис. 6, серія кривих *1*), тоді як для зразка Гл властива досить висока питома намагніченість (рис. 6, крива *3*), яка збільшується зі збільшенням напруженості магнітного поля. Вміст у полімерному композиті Гл призводить до виникнення питомої намагніченості композитів, яка, практично, не залежить від концентрації ЦК, а залежить тільки від напруженості прикладеного магнітного поля (рис. 6, серія кривих *2*). Величина питомої намагніченості зразків композитів при співвідношенні ПАн : Гл, яке дорівнює 1 : 1, має проміжне значення між величиною питомої намагніченості ПАн і Гл.

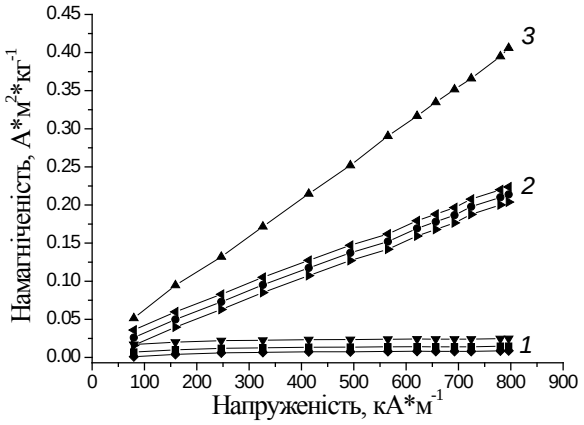

Рис. 6. Залежність питомої намагніченості досліджених зразків від напруженості прикладеного магнітного поля: *1* – ПАн; *2* – Гл/ПАн; *3* – Гл.

6. Висновки

Порівняльний аналіз результатів рентгенофазового, ІЧ-ФП спектрального, дериватографічного, електропровідності та питомої намагніченості зразків ПАн і композитів Гл/ПАн, синтезованих за різних концентрацій цитратної кислоти виявив, що:

– зі збільшенням концентрації цитратної кислоти збільшується ступінь кристалічності поліаніліну. Приєднання молекул аніліну в макромолекулярному ланцюзі відбувається головно в *пара*-положеннях;

– процес термодеструкції ПАн багатостадійний, а термічна стабільність композитів залежить від наявності глауконіту у композиті та концентрації цитратної кислоти в реакційній суміші;

– збільшення концентрації цитратної кислоти у вихідних реакційних сумішах призводить до підвищення питомої електропровідності, яка є оптимальною за концентрації 0,5 М і зумовлює вищий ступінь допування поліаніліну;

– наявність у складі композита глауконіту призводить до виникнення питомої намагніченості композита.

ЛІТЕРАТУРА

1. *MacDiarmid A.G.* Synthetic metals: a novel role for organic polymers // Synth. Met. – 2001. – Vol. 125, Is. 1. – P. 11–22.
2. *Heeger A.J.* Semiconducting and metallic polymers: the fourth generation of polymeric materials (Nobel Lecture) // Angew. Chem. Int. Ed. − 2001. − Vol. 40, Is. 14. − P. 2591–2611.
3. *Cirić-Marjanović G.* Recent advances in polyaniline research: Polymerization mechanisms, structural aspects, properties and applications // Synth. Met. − 2013. − Vol. 177. − P. 1– 47.
4. Nanostructured Conductive Polymers / Ed. Eftekhari A. // Wiley. – 2010. – 810 p.
5. *Carrado K.A.* Synthetic organo- and polymer–clays: preparation, characterization, and materials applications // Appl. Clay Sci. – 2000. – Vol. 17, Is. 1–2. – P. 1–23.
6. *Li X., Li X., Wang G.* Fibrillar polyaniline/diatomite composite synthesized by one-step in situ polymerization method // Appl. Surf. Sci. – 2005. – Vol. 249, Is.1–4. – P. 266–270.
7. *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, Is. 1. − P. 274–283.
8. *Binitha N.N., Sugunan S.* Polyaniline/Pillared Montmorillonite Clay Composite Nanofibers // J. Appl. Polym. Sci. − 2008. − Vol. 107, Is. 5. − P. 3367–3372.
9. *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.
10. *Tahir Z. M., Alocilj E.C., Grooms D.L.* Polyaniline synthesis and its biosensor application // Biosens. Bioelectron. – 2005. – Vol. 20, Is. 8. – P. 1690–1695.
11. The handbook of conducting polymers. Conjugated polymers processing and applications / Ed: Skotheim T.A., Reynolds J.R, 3rd ed. U.S: CRC Press. // – 2007. – 645 p.
12. *Stejskal J., Spirkova M., Riede A. et al.* Polyanilines dispersions. The control of particle morphology // Polymer. – 1999. – Vol. 40, Is. 10. – P. 2487–2492.
13. *Яцишин М., Ковальчук Є., Думанчук Н.* Хімічний синтез наноструктурованого поліаніліну та його застосування // Праці НТШ. – 2008. – Т. 21. – С. 108–122.
14. *Яцишин М., Ковальчук Є.* Поліанілін: хімічний синтез, механізм синтезу, структура і властивості, легування // Праці НТШ. − 2008. Т. 21. − С. 87–102.
15. *Яцишин М., Гринда Ю, Кунько А., Кулик Ю.* Полімеризація аніліну за наявності глауконіту // Вісник Львів. ун-ту. Серія. хім. – 2010. – Вип. 51. – С. 395–406.
16. *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.

17. *Яцишин М.М., Ковальчук Є.П., Турба З.Б. та ін.* Магнітний, струмопровідний, композитний матеріал на основі поліаніліну та глауконіт-кремнезему // Патент України на корисну модель № 78462 за заявкою № u 2012 08592 від 11.07.2012. Бюл. №6, рішення від 25.03.2013.
18. *Яцишин М.М., Ільків З.В., Галамай Р.І. та ін.* Спосіб очистки глауконіту від кремнезему та інших домішок // Патент України на корисну модель № 86632 за заявкою № u 201307148 від 06.06.2013. Бюл. №1, рішення від 10.01.2014.
19. *Liu P.* Preparation and characterization of conducting polyaniline/silica nanosheet composites // Curr. Op. Sol. Stat. Mater. Sci. – 2008. – Vol. 12, Is. 1. – P. 9–13.
20. *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.
21. *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.
22. *Feng X., Yang G., Liu Y., Hou W., Zhu J..J.* Synthesis of Polyaniline/MCM-41 Composite through Surface Polymerization of Aniline // J. Appl. Polym. Sci. – 2006. –Vol. 101. – P. 2088–2094.
23. *Яцишин М.* Структура плівок поліаніліну електрохімічно осаджених на поверхні аморфних металевих сплавів на основі алюмінію // Вісник Львів. ун-ту. Серія хім. – 2014. – Вип. 55. Ч. 2. – С. 387–404.
24. *Яцишин М., Гринда Ю., Турба З. та ін.* Мас-спектрометричний аналіз продуктів термічного розкладу композиту поліанілін/кремнезем-глауконіт // Тринадцята наук. конф. «Львівські хімічні читання – 2011»: зб. наук. праць. Львів, 28 травня – 1 червня 2011 р. – Львів: Видавн. центр Львів. нац. ун-ту ім. Івана Франка. – 2011. – С. Ф61.
25. *Gok A., Gode F., Turkaslan B.* Synthesis and characterization of polyaniline/pumice (P_{An}/P_{mc}) composite // Mater. Sci. Engineer. B. 2006. Vol. 133. P. 20–25.
26. Краткий справочник по химии [Под ред.: Куриленко О.Д.] – К.: Наук. думка, – 1974. – 992 с.
27. *Deng J., He C.L., Peng Y., Wang J., Long X., Li P., Chan A.S.C.* Magnetic and conductive Fe_3O_4-polyaniline nanoparticles with core-shell structure // Synth. Met. – 2003. – V. 139. – P. 295–301.
28. *Ільків З.В., Турба З.Б., Яцишин М.М.* Синтез та структура гібридних композитів на основі поліаніліну та глауконіту // Матеріали ІІ Всеукраїнської науково-практичної конференції молодих вчених та студентів. «Фізика і хімія твердого тіла: Стан, досягнення і перспективи», 19-20 жовтня 2012 р., м. Луцьк. – Луцьк: РВВ ЛНТУ, 2012. – С. 74–76.

SUMMARY

Mykhaylo YATSYSHYN[1], Yuliia LYTVYN[1], Viktoriia MAKOGON[1], Pavlo DEMCHENKO[1], Alla LEMA[2]

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF COMPOSITES OF GLAUCONITE/ DOPED CITRATE ACID POLYANILINE

[1]Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla i Mefodiya St. 6, 79005 Lviv, Ukraine,
e-mail: m_yatsyshyn@franko.lviv.ua

[2]Lviv Medical Institute, Polishchuka Str. 76, 79015 Lviv, Ukraine

Polyaniline and glauconite/polyaniline composites have been synthesized in citric acid aqueous solutions of different concentrations by chemical oxidative polycondensation method when the ammonium peroxydisulfate was use as oxidant. X-ray diffraction, FT-IR spectral, thermogravimetric, electrical conducting and magnetic properties of synthesized samples were studied. It is shown that crystalline, electric conducting and thermal properties of polymeric component of composites depends on citric acid concentration. In particular, the use of concentrated citric acid solutions leads to the increasing of crystallinity degree of polyaniline and electric conductivity of composites due to the higher degree of doping of polyaniline. In the same time, the presence of mineral component defines the ability of composites to specific magnetization in magnetic field. It was determines that thermal degradation of glauconite/polyaniline composites is multistage and thermal stability of synthesized samples depends on both the glauconite content and of citric acid concentration in the initial reaction mixture.

Keywords: chemical synthesis, aniline, polyaniline, glauconite, structure, composite, thermal stability, conductivity, specific magnetization.

Стаття надійшла 20.12.2014.
Після доопрацювання 05.01.2015.
Прийнята до друку 15.01.2015.