

УДК 544.023.2:722.5: 547. 551

Вікторія МАКОГОН, Михайло ЯЦИШИН, Олександр РЕШЕТНЯК

ПРИРОДНІ МІНЕРАЛИ – КОМПОНЕНТИ КОМПОЗИТНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ ПОЛІАНЛІНУ

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

Природні мінерали та глини – окремих клас неорганічних матеріалів, який широко використовують у різних галузях промисловості, вони є одними з головних неорганічних компонентів різноманітних композитних матеріалів із полімерами різної природи, які завдяки їхнім хімічним структурам, формам і розмірам частинок надають композитам нових гібридних функціональних властивостей, зокрема, термічних, електричних, електромагнітних, оптичних, адсорбційних, каталітичних, механічних та інших, чим значно розширюють спектр застосування як неорганічних матеріалів, так і полімерів. Використання природних мінералів та мінеральних глин, зокрема шаруваті структури, для синтезу мікро- та нанокомпозитів з електропровідними полімерами є актуальним питанням сучасного матеріалознавства. З'ясовано, що завдяки структурі шаруватих природних мінералів, таких як монтморилоніт, каолінит та інші, відбувається інтеркаляція електропровідних полімерів у шаруваті структури з утворенням гібридних композитних матеріалів. Іншим важливим аспектом застосування природних мінералів є їхня функція підкладок-носіїв для крихких електропровідних полімерів, яка забезпечує утворення та зберігання властивостей певних мікро- та наноструктур на своїх поверхнях чи в порожнинах. Розглянуто структуру найбільш поширених природних мінералів та мінеральних глин, зокрема, монтморилоніту, каолініту, бентоніту, палигорськіту, глауконіту, каоліну та інших, які активно використовують для синтезу гібридних композитів із поліанліном.

Ключові слова: природні мінерали, мінеральні глини, поліанлін, гібридні композити.

Синтез та дослідження властивостей органічно-неорганічних матеріалів на основі неелектропровідних чи електропровідних полімерів (ЕПП) та неорганічних речовин є актуальною проблемою сьогодення. Головна причина зацікавлення вчених полягає в отриманні нового виду композиційних матеріалів із синергетичною або комплементарною поведінкою, які отримали назву гібридні матеріали [1–4].

Гібридні органічно-неорганічні (чи неорганічно-органічні) матеріали загалом є природним зв'язком між двома “світами” хімії, кожний з яких є дуже вагомим внеском у матеріалознавчу галузь, і кожен із характерними властивостями, які призводять до різних переваг та обмежень [5]. Термін органічно-неорганічні (чи неорганічно-органічні) матеріали залежить від умісту компонентів. За переважаючого вмісту якогось із компонентів у назві на першому місці повинен стояти той компонент, якого в композиті є більше. Дуже часто неорганічними компонентами таких гібридних композитів (ГК) з різними полімерами є неорганічні матеріали

природного та синтетичного походження [1, 6]. Матеріалами природного походження, які використовують для синтезу різних композитів, є природні мінерали (ПМ), серед яких монтморилоніт (ММт), бентоніт (Бт), вермикуліт (Вт) галоїзит (Гт), глауконіт (Гл), каолініт (Кт), палигорськіт (Пл), перовськіт (Пт) та багато інших. Практично усі ЕПП використовують як важливі компоненти таких композитів, проте найбільш використовуваними є поліанілін (ПАН), поліпірол і політіофен [6–8]. Неорганічні компоненти завдяки їхнім хімічним структурам, формам і розмірам частинок надають композитам нові функціональні властивості, зокрема, термічні, електричні, електромагнітні, оптичні, адсорбційні, каталітичні, механічні та інші, чим значно розширюють спектр застосування як неорганічних матеріалів, так і ЕПП [6–8]. Електропровідні полімери надають таким композитам насамперед електропровідності, адже природні мінерали є ізоляторами. Через крихкість ЕПП вони потребують підкладок-носіїв, які забезпечують для ЕПП утворення певних мікро- та наноструктур на своїх поверхнях чи в порожнинах.

Важливу увагу дослідники надають створенням мікро- а особливо наноматеріалів на основі ПМ та ЕПП, які є дуже перспективними матеріалами для різних технологічних застосувань. У техніці полімерні нанокompозити є новим класом композиційних матеріалів, де нанорозмірні ПМ, дисперговані в полімерній матриці за низької концентрації або об'єму, утворюють інтеркальовані нанокompозити [1–4] і є значним збільшенням фізико-хімічних властивостей.

1. Природні мінерали як компоненти поліанілінвмісних композитів

Природні мінерали – це велика кількість речовин неорганічної природи, які залягають у земній корі як окремими покладами, так і сумісно з іншими ПМ. Серед них варто виділити глинисті мінерали (*clay minerals*) – групу силікатних мінералів, головню, шаруватих силікатів, які входять до складу основної маси глин як основна їхня складова і є так званими філосилікатами. Інша велика група ПМ – це оксиди, складні оксиди (металів та неметалів) та гідроксиди металів.

За структурою природні мінерали розрізняють:

- з одношаровим пакетом (брусит, гідраргіліт, хлорити та ін.);
- з двошаровими пакетами (галуазит, каолініт та ін.);
- з тришаровими пакетами (гідрослюда, монтморилоніт, глауконіт та ін.);
- змішаношаруваті – чергування тришарових пакетів типу тальку, пірофіліту з одношаровим пакетом типу бруситу, гідраргіліту, тощо [9].

Особливе зацікавлення у дослідників викликають ПМ з тришаровими пакетами (2 : 1), як, наприклад, монтморилоніт, гекторит, сапоніт, ілліт і вермикуліт, які належать до груп смектиту, ілліту та вермикуліту [10–13], відповідно. Структуроутворювальними одиницями філосилікатів є паралельно укладені нанорозмірні шари з алюмінієвих октаедрів та шари з тетраедрів кремнію, розділені пустотами (галереями), які заповнені гідратованими іонами, головню, Na^+ та Ca^{2+} . Ізоморфні заміщення, які переважають у ПМ, а саме (наприклад, тетраедричного Si^{4+} на Al^{3+} або октаедричного Al^{3+} на Mg^{2+} , або Fe^{2+}) створюють негативні заряди на поверхні силікатного та алюмінатного шарів, які компенсуються лужними і лужно-земельними катіонами (зазвичай Na^+ або Ca^{2+}), розташованими всередині галереї [1–4]. Між собою шари утримуються силами Ван-дер-Ваальса, отже, міжшарові відстані можуть змінюватися залежно від радіуса присутнього катіона та ступеня його гідратації. Зменшення міжшарової відстані простежується при втраті води, а збільшення (розширення) – при проникненні в міжшарові простори – інтеркалювання,

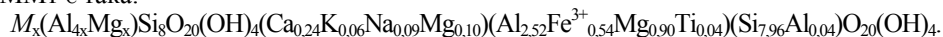
наприклад, молекул, здатних до полімеризації. Здатність ПМ до розширювання може призвести до легкого інтеркалювання малих молекул та іонів між цими шарами. Одна з важливих характеристик філосилікатів 2:1, таких як ММт, є їхня можливість поглинати деякі катіони та зберігати їх в придатному для обміну (обмінному) стані [1–4].

Під час формування органічно-неорганічних нанокмполімерів на основі філосилікатів головним питанням є ефект заряду силікатного шару, що суттєво впливає насамперед на поведінку інтеркаляції, отже, і на структуру та властивості інтеркальованої поверхні, модифікованої філосилікатами [14]. За наявності у їхньому складі Феруму ПМ можна було б розділити на дві групи: ферумвмісні та неферумвмісні, хоча такого поділу не дотримуються в літературі. Йдеться про Ферум, який є включеним у структуру ПМ, а не домішкових оксидів Феруму. До першої групи належать глауконіт, вермикуліт, монтморилоніт тощо, а до другої – бентоніт, галоїзит, діатоміт, каолініт, кремнезем, палигорськіт, пемза, перовськіт, сепіоліт, цеоліт та ін.

Використовувані дослідниками для синтезу композитів із ЕПП ПМ мають інколи відмінні структурні формули та оксидний склад, а також можуть містити різні домішки природного походження, що залежить від умов утворення, відповідно, і території їхнього видобування. Особливістю структури ПМ є наявність мікро- чи нанорозмірних різних форм пор, каналів і порожнин (галерей), у які може абсорбуватися, наприклад, анілін, а при полімеризації утворюються ПАН, який буде так більш захищеним від деградації в різних умовах, наприклад, кисню чи вологому повітрі. Шаруваті чи пористі ПМ можуть сприяти зменшенню старіння ЕПП завдяки інкапсулюванню макромолекул у свої порожнисті структури. Елементний склад ПМ, а також склад та вміст домішок може бути змінним, що залежить від родовищ, з яких були отримані ПМ, способу та рівня очистки від різноманітних домішок, як-от оксиди кремнію, металів та інших мінералів.

1.1. Ферумвмісні природні мінерали

Найбільш поширеними ПМ, які використовують для синтезу ГК із ЕПП, є монтморилоніти як природні, так і модифіковані. Загальна структурна формула ММт є така:



Цей мінерал є комерційно доступним, має високу питому поверхню і високу здатність до модифікації та набрякання [8]. Модифікацією природного ММт отримують Na^+ -ММт [15–20], K^+ -ММт [16, 17], Cu^{2+} -ММт [21–23], Co^{3+} чи Ni^{2+} [21], Ce^{4+} -ММт [19] тощо, а також органо-ММт [24–28] та інші.

Глауконіт (Гл) – мінерал класу силікатів групи гідролітів, до складу якого входять як основні елементи: Si, Al, Fe, K тощо з емпіричною формулою: $(K,Na,Ca)(Al,Fe^{3+},Fe^{2+},Mg)_2[(OH)_2Al_{0,35}Si_{3,65}O_{10}] \cdot (Na,K)_2 \cdot (Al,Fe)_2O_3 \cdot nSiO_2 \cdot mH_2O$ [9], у перерахунку на оксиди містить, (%): SiO_2 – 44–56; Al_2O_3 – 3–22; Fe_2O_3 – 0–27; FeO – 0–8; MgO – 0–10; K_2O до 10, H_2O – 4–1. За структурою Гл – типовий шаруватий силікат [10–13, 29]. Склад Гл може значно відрізнятись, залежно від родовищ [9, 10, 12, 29–33], що залежить від багатьох чинників, у тім числі від різноманітних особливостей мінералу, проявів у ньому ізоморфних заміщень та катіонного обміну. Зовнішні та внутрішні чинники впливають на співвідношення в мінералі Fe^{3+} і Fe^{2+} , Mg^{2+} і Al^{3+} та вміст у ньому K^+ , Na^+ , Ca^{2+} і H_2O . Загалом для Гл характерні високий вміст Fe^{3+} в октаедричних позиціях (~15 % Fe_2O_3), дефіцит K (0,7–0,9 %

на формульну одиницю), високе співвідношення $Fe^{3+} : Al^{3+}$ (2–3) і незначний ступінь заміщення Si^{4+} на Al^{3+} в тетрадрах (0,35–0,70). Серед октаедричних катіонів переважає Fe^{3+} . В складі Гл постійно наявний Mg (2,5–5,0 %). Вміст Fe^{2+} , як і молекул H_2O , сильно коливається (0–0,4 %). Характерним для Гл є співвідношення між оксидами Феруму $Fe^{3+} : Fe^{2+}$, яке становить 4–5 : 1, а іноді воно може становити 30 : 1.

Глауконіт, як і монморилоніт, іліт і нотроніт, є філосилікатом 2:1. Однак ММт і Нт є членами підгрупи смектитів, проте не є остаточною номенклатурою, яка існує для ілітів і глауконітів. Іліти та глауконіти, зазвичай, містять K^+ як міжшаровий катіон і тому часто класифіковані як слюди [34]. За вмістом Fe в їхньому складі іліти та глауконіти є проміжними між ММт, який узагалі має низький вміст Fe, а також нонтронітом, який має вищий вміст Fe [35]. Глауконіт є одним із найцікавіших колоїдних мінералів – екзогенних мінералів з цінною властивістю не оборотності гелю. У різновікових відкладах України Гл зображений декількома морфологічними різновидами – зернистим, тонкодисперсним, рідкісним лускуватим та дуже рідкісним радіально-променевим, трапляються мікроконкреції (глобули), які часто містять включення зерен кварцу, кальциту, польових шпатів, апатиту, піриту тощо. Загалом взірці тонкодисперсного Гл мають однакову морфологічну будову – слюдоподібну. Це переважно неправильні, часто ізометричні, іноді дещо витягнуті лусочки з нерівними, розірваними, проте чіткими контурами [9]. В структуроутворенні глауконітів цікавим є ефект втрати води у великих кількостях, де простежується зміна густини Гл. Глауконіт Адамівського родовища досліджений як адсорбент іонів хрому(III) та калію [36, 37].

Палигорськіт є філосилікатом, збагаченим Mg, з фібрилярною морфологією і загальною формулою, $yMg_5Si_8O_{20}(OH)_2 \cdot (1-y)[xMg_2Fe_2(1-x)Mg_2Al_2]Si_8O_{20}(OH)_2$ і є пов'язаний безперервним ізоморфним рядом з сепіолітом [38]. Загальні формули Пт за С. Лазаренком: $Mg_{2,5}Al_2[Si_8O_{20}](OH)_2 \cdot 8H_2O$ [29], а за “Fleischer's Glossary” (2004): $(Mg, Al)_2[Si_4O_{10}](OH) \cdot 4H_2O$ [39]. Відомо, що Al^{3+} в Пт може ізоморфно заміщуватись на Fe^{3+} , а Mg^{2+} – на Fe^{2+} . Палигорськіт має ланцюжково-шарувату будову і складається з щільно упакованих стрижнів з діаметром до 100 нм і довжиною від сотень нм до декількох мкм. Він має велику питому площу поверхні та помірну ЄКО [40].

Вермикуліт (Вт) – мінерал класу силікатів групи триоктаедричних гідрослюд, має шарувату структуру з близьким укладанням шарів товщиною ~1 нм. Його структурна формула $[(Mg, Ca)_{0,7}(Mg, Fe, Al)_6[(Al, Si)_8](OH)_4 \cdot 8H_2O]$, що містить у перерахунку на оксиди, %: 38,41 – SiO_2 , 23,42 – Fe_2O_3 , 14,57 – Al_2O_3 , 11,15 – MgO та 0,89 – CaO [41]. Вермикуліт може містити різні домішки оксидів металів [38].

1.2. Неферумвмісні природні мінерали

Каолініт (Кт) – шаруватий алюмосилікат – октаедричний глинистий мінерал 1 : 1 з ідеальним складом $Al_2Si_2O_5(OH)_4$, утворений двома молекулярними шарами $(Si_2O_5)^{2-}$ і $[Al_2(OH)_4]^{2+}$. Одна сторона шаруватої структури є силікатним шаром, утворений атомами Si, координованими з атомами O в тетраедричному розташуванні. Інша сторона – шар, утворений атомами Al, координованими з атомами O і гідроксильних (–OH) груп в октаедричній формі [42, 43]. Така його структура сприяє легкому диспергуванню у воді і можливістю зміни змочування поверхні з використанням різних гідрофобних або органіфільних іонних і/або полярних поверхнево активних речовин (ПАР). Склад Кт у перерахунку на оксиди є таким,

‰: Al_2O_3 – 39,56, SiO_2 – 46,5, H_2O – 13,94. У випадку наявності ізоморфних домішок Fe^{3+} , Fe^{2+} , Ti^{4+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Na^+ , K^+ та ін. [44], Кт стає каоліном, який у переробку на оксиди містить, наприклад, ‰: 0,37 – Fe_2O_3 , 0,38 – TiO_2 , 0,17 – CaO , 0,13 – MgO , 0,20 – Na_2O , 0,14 – K_2O і 0,1 – SO_3 [45, 46]. Завдяки відсутності у складі Кт будь-яких іонів він може легко утворювати з ЕПП структури інтеркальованого типу [43].

Однозначності у поданні хімічних формул алюмосилікатів, наприклад, ММт, Кт, Кн та інших мінералів, у працях немає. В деяких із них каоліном називають каолін із широким вмістом різних компонентів включно з залізом [43, 45], оскільки, як відомо, Кт є ПМ зі структурною формулою $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ [42, 43].

Одним із найпоширеніших ПМ є бентоніт, а точніше бентонітова глина, яка є шаруватим матеріалом, з великою площею поверхні [47]. Бентоніт (Бт) – гідралюмосилікат, який складається, головню, з мінералів групи монтморилоніту $(\text{Al}_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_{2 \times n}\text{H}_2\text{O})$ або бейделіту $(\text{Al}_2[\text{AlSi}_3\text{O}_9 \times (\text{OH})](\text{OH})_{2 \times n}\text{H}_2\text{O})$. Структуру описують усередненою хімічною формулою $(\text{Na}, \text{Ca})_{0,33}(\text{Al}_{1,67}\text{Mg}_{0,33})\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH}) \cdot 2n\text{H}_2\text{O}$ [48]. В бентоніті іони Al^{3+} і Mg^{2+} займають октаедричні шари між двома тетраедричними силікатними шарами. Укладання шарів 2:1 дає шарувату структуру, яка містить змінну кількість молекул води і катіонів у їхніх міжплощинних прошарках [47]. Бентоніт може містити домішки гідролюд, каолініту, палигорськиту, цеоліту [38].

Галоїзит – двошаровий алюмосилікат зі структурною формулою $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$, який складається з супертонких шарів із алюмінільними Al–OH групами на внутрішній поверхні та Si–O–Si групами на зовнішній поверхні. Він належить до каолінової групи, часто трапляється в природі у вигляді ультрамікроскопічних трубок з багатшаровими стінками, володіє регулярною нанотубулярною морфологією, має велику питому площу поверхні і багато мезо- і нанопор. Завдяки своїй нанотрубчастій формі і субмікронному діаметру Гт є природним наноконтейнером, який успішно використовують для іммобілізації косметичної продукції, а також у фармацевтиці для доставки ліків та синтезі композитів із ПАН [49]. Останнім часом зросло зацікавлення галоїзитом для створення складних структур як економічно доступної нанотрубчастої сировини взамін таких матеріалів, як нанотрубки вуглецю або нітриду бору. Крім того, поєднання ЕПП з Гт для формування накомполітів поліпшує фізичні, механічні та електричні властивості ЕПП [43, 49].

Діатоміт (Дт) – своєрідний біогенний осадовий камінь з кремнезему (кізельгур), який є майже чистим діоксидом кремнію (SiO_2) [38], який має дрібне зерно, високу пористість, низьку теплопровідність та хорошу стійкість [50]. Діатоміт є неелектропровідним, негорючим, нерозчинним у воді і не реагує з іншими речовинами на повітрі. Тому його широко використовують як наповнювач у фарб, паперу і гуми [51]. Домішки різних оксидів у Дт надають йому різний колір від біло-сірого до жовтого та червоного. Для Дт властива висока гігроскопічність – він поглинає вологу в кількості, яка є в два–три рази більшою його власної маси [52], завдяки чому його також широко використовують як фільтруючий матеріал та адсорбент.

Сепіоліт (Ст) – шаруватий силікат – мінеральна глина з гідратованими силікатами магнію зі структурною формулою $\text{Si}_{12}\text{O}_{30}\text{Mg}_8(\text{OH})_4(\text{OH}_2)_4(\text{H}_2\text{O})_8$ [53]. Поверхня Ст покрита Si–OH групами, розташованими на відстані 5 Å одна від одної, внутрішні канали покриті $\text{Mg}(\text{OH}_2)_2$ з двох сторін, а з двох інших сторін Si–O–Si і

ці канали заповнені водою [54]. У праці [55] показано, що Ст має нанометрову тунельну структуру з розміром частинок у 2–10 мкм в довжину. Така структура забезпечує високу питому площу поверхні ($>300 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$) і пористий об'єм ($\sim 0,4 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$) [56].

Для синтезу композитних матеріалів із ПАН використовують також такі каркасні ПМ, як природні цеоліти та пемзу, яку умовно можна віднести до каркасних матеріалів.

Цеоліт (Цт) – полікристалічний алюмосилікат, мікропористий матеріал з практично рівномірним розподілом пор за розмірами. Загальна формула цеолітів: $M_2/nO \cdot Al_2O_3 \cdot xSiO_2 \cdot yH_2O$, де M – лужний або лужноземельний метал; n – ступінь його окиснення. Основу тривимірної відкритої аніонної структури цеолітів становлять кільця з тетрадрів, утворених SiO_4^{4-} і AlO_4^{5-} , великі порожнини між якими з'єднані каналцями, які заповнені водою [29]. Під час нагрівання вода випаровується, при чому об'єм мінералу на відміну від шаруватих ПМ не змінюється – його структура не руйнується. Як і для інших ПМ, для цеолітів властивий катіонний обмін, який проходить шляхом дифузії катіонів, наприклад, катіони Ca^{2+} , Na^+ , які знаходяться в порожнинах і каналах цеолітів, можуть замінюватися на K^+ , Mg^{2+} чи Fe^{2+} [57]. Адсорбція речовини цеолітами відбувається через канали, які мають певні розміри. Проникнути через ці канали всередину цеоліту можуть тільки молекули, величина яких менша діаметра каналу. Це обумовлює можливість застосування цеолітів як молекулярних сит. Відомо близько 50 мінеральних видів природних Цт, проте найбільш використовуваними для синтезу ГК з ПАН є кліноптилоліт і морденіт.

Цеоліти завдяки своїй мікропористій природі і селективності відіграють важливу роль у каталізі [58] і в адсорбції важких металів, органічних речовин тощо [57, 59, 60]. Однак мала питома площа поверхні та мікропориста природа обмежують їхнє застосування як електрохімічні датчики для виявлення великих молекул. Для усунення цих недоліків цеоліти використовують для синтезу композитів з поліаніліном [58, 61]. Для покращання властивостей цеоліти піддають модифікації різними речовинами [60].

Пемза (Па) – матеріал вулканічного походження, є вспіненим розплавленим склом (SiO_2), проте може містити оксиди металів, зокрема, %: Al_2O_3 – 11–14, FeO – 0,5–5, Fe_2O_3 – 0,8–2, Fe_3O_4 – 0,2–1, CaO – 0,2–2,5, Na_2O – 2,5–5, K_2O – 1,5–5, інші – 1,9. Наявність оксидів заліза надає їй забарвлення від білого до чорного [62].

Однак природний перовськіт титанат кальцію каркасної будови формули $CaTiO_3$ [44] не використовують для синтезу композитів із ЕПП, а використовують синтетичні шаруваті перовськіти, такі як $NCa_2Nb_3O_{10}$ і $NCa_2Nb_2MO_9$ (де $M = Al, Fe$) [63] чи $RbLaNb_2O_7$ та $KCa_2Nb_3O_{10}$ [64].

Природні мінерали володіють значною схильністю до поглинання води та катіонного обміну і тому є хорошими сорбентами, які використовують у різних галузях, зокрема, як сорбенти важких металів, радіонуклідів, пестицидів, гербіцидів, нафтопродуктів тощо. Завдяки своїй специфічній структурі і високій термічній стабільності ПМ можуть бути використані також як каталізатори [58] або носії каталізаторів та теплоізолюючі матеріали. Зазвичай поверхня ПМ має невеликі виступи і характеризується різним ступенем шершавості [13, 65] (див. рис. 1). Завдяки наявності поверхневих гідроксильних –OH (силанольних Si–OH) груп ПМ володіють високою гідрофільністю й утворюють водневі зв'язки з макромоле-

кулами ПАН, що поліпшує сумісність компонентів у композитному матеріалі [47, 54]. Структура ПМ сприяє легкому диспергуванню у воді і можливість зміни змочування поверхні з використанням різних гідрофобних або органіфільних іонних і/або полярних поверхнево активних речовин (ПАР).

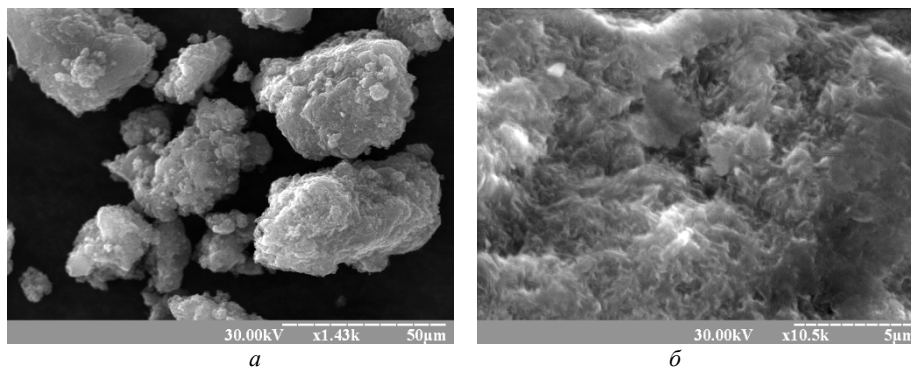


Рис. 1. СЕМ зображення агрегатів частинок Гл (а) та поверхні частинки кремнезему (б).

Fig. 1. SEM image of aggregates of particles G1 (a) and surface of silica particles (b).

Як бачимо з рис. 1, поверхні мінералів є високорозвиненими – володіють рельєфною топологією, що також є немаловажним чинником у збільшенні адгезивності шарів чи плівок ЕПП із поверхнею частинок ПМ.

Усі перелічені вище ПМ використовують для синтезу композитних матеріалів із ЕПП і поліаніліном, зокрема. Наявність одного з компонентів у таких композитах посилює властивості іншого, і загалом отримані композити володіють кращими властивостями, ніж окремо взяті компоненти. Сьогодні синтезовано широкий спектр гібридних композитних матеріалів на основі поліаніліну з різним умістом природних та синтетичних глин чи багатоконпонентних мінералів – природних мінералів.

2. Підготовка природних мінералів для синтезу композитів з поліаніліном

Зазвичай підготовку природних мінералів для синтезу ГК з ПАН можна розділити на первинну – очищення, помел, сушіння чи температурна обробка (прожарювання) при 300 – 500°C [41] та вторинну – обробка спеціальними реагентами (розчини кислот, лугів, солей, ПАР, полімерів [15–28] тощо.

Перед використанням для синтезів композитів із ПАН очищені ПМ можуть спеціально не готувати, піддавати різним видам спеціальної підготовки чи використовувати торгові марки ПМ. Спеціальна підготовка ПМ полягає у переведенні з однієї форми в іншу, збільшенні катіонообмінної ємності (КОЄ), модифікації поверхні органічними речовинами, адсорбції реагентів тощо.

Мінерали Дт та високого ступеня чистоти Кт з питомою площею поверхні 26 м²/г для синтезу композитів з ПАН використовували без додаткового очищення [43, 66]. Практично чистий Бт (99 %) та пемзу перед синтезом композитів із ЕПП обробляли 1 М розчином HCl і сушили у вакуумній шафі впродовж 24 год [62, 67]. Бентоніт багаторазово промивали насиченим розчином NaCl для отримання На-бентоніту з катіонообмінною ємністю 55 мекв/100 г [48]. Поверхня Бт завдяки

паралельно орієнтованим тонким шарам силікату алюмінію легко піддається модифікації різними речовинами, зокрема амфифільними речовинами [48] та V_2O_5 [47]. Суспензію Бт з водою перед синтезом композитів енергійно перемішували впродовж п'яти днів, відстоювали ~ 2 год, розчин декантували, фільтрували отриманий колоїдний Бт сушили при $110^\circ C$ [47]. Для модифікації Бт поліванадатну кислоту з суспензією колоїдного Бт у воді витримували 24 год. Відстояні колоїдні частинки Бт декантували, промивали для видалення надлишку поліванадатної кислоти та отримували ламелярні частинки бентоніт-ванадій(V) оксиду.

Вермикуліт упродовж 20 год обробляли розчином $2 M HCl$, промивали і сушили. Потім Бт витримували, перемішуючи, у 300 мл води ще впродовж 10 год, піддавали дії ультразвуку (УЗ), центрифугували і сушили у вакуумі при $70^\circ C$ [41]. Отриманий Бт використовували для синтезу композитів з поліаніліном.

Монтморилоніт очищали від домішок шляхом осадження з водного розчину, центрифугуванням і сушінням [68]. Унаслідок цього глиниста фракція мала дрібнозернисту структуру з розміром частинок до 2 мкм з катіонообмінною ємністю 90 мекв/100 г. Cu -ММт отримували перемішуванням 10 % суспензії ММт з 1,0 М водним розчином $Cu(NO_3)_2$ за кімнатної температури впродовж 48 год, промивали дистильованою водою, а потім центрифугували і сушили [23]. Na^+ -ММт перед синтезом диспергували у воді за кімнатної температури, яка містила стехіометричну кількість цетилтриметилбромідамонію, як катіонну ПАР для повної заміни катіонів Na^+ [18]. А в праці [25] ММт модифікували аміноундекановою кислотою (ММт- $COOH$).

Багатостадійній і трудомісткій обробці піддавали нанотрубки Гт (НТГт) перед синтезом композитів із ПАН, а саме НТГт модифікували моношаром меркаптопропілтриметоксисилану шляхом його самоорганізації на поверхні НТГт з наступним окисненням тіолу H_2O_2 (30 %) до сульфокислоти та протонуванням H_2SO_4 [43]. Природну суміш Кр-Гл перед використанням багато разів промивали дистильованою водою і сушили на повітрі. Гл-Кр отримували збагаченням за допомогою електромагнітного сепаратора, або магніту багаторазово промивали дистильованою водою і сушили на повітрі. Глауконіт отримували збагаченням природних сумішей кремнезем-глауконіту [69].

Як бачимо, підготовка ПМ для синтезів композитів із ПАН у багатьох випадках є простою, а в інших – достатньо складною і багатостадійною, що залежить від мети досягнення кінцевого результату, а саме досягнення інтеркаляції ПАН в ПМ, високих показників механічної міцності, електропровідності, адсорбційних та каталітичних властивостей тощо.

Вміст ПМ у реакційних сумішах може становити від декількох відсотків до 50–80 %, а то і значно (в два і більше разів) перебільшувати вміст аніліну [61–75]. Зазвичай низький вміст (2–6 %) ПМ у реакційній суміші використовують для отримання інтеркальованих нанокompозитів ПАН/ПМ [1–4]. Існує три типи композитів на основі шаруватих силікатів і ПАН (див. рис. 2), а саме фазорозділених – незмішаних (мікрокомпозити), інтеркальованих і розшарованих – ексфоліюваних (нанокompозити).

Фазорозділені композити залежно від розміру частинок ПМ можуть бути також і нанокompозитами. У незмішаних композитах полімер частково проникає або не проникає у галереї алюмосилікатних шарів ПМ. У випадку дифузії мономера чи полімеру у галереї, без зміни укладки шарів ПМ, під час полімеризації мономера утворюється інтеркальований нанокompозит. Якщо ж міжпланарна взаємодія

шарів алюмосилікатів подолана і силікатні шари відокремлені один від одного, а полімер оболік частинки цих шарів, тоді нанокомпозит називається розділеним (розшарованим) [1, 3, 76]. На міжчастинковому рівні синтез мікрокомпозита охоплює стадію адсорбції аніліну чи іншого мономера з водного розчину кислот (НА) з наступним додаванням окисника, головню, амонійпероксодисульфату (АПС) та стадії самого синтезу з утворенням плівок чи шарів ЕПП на поверхні частинок ПМ (див. рис. 3).

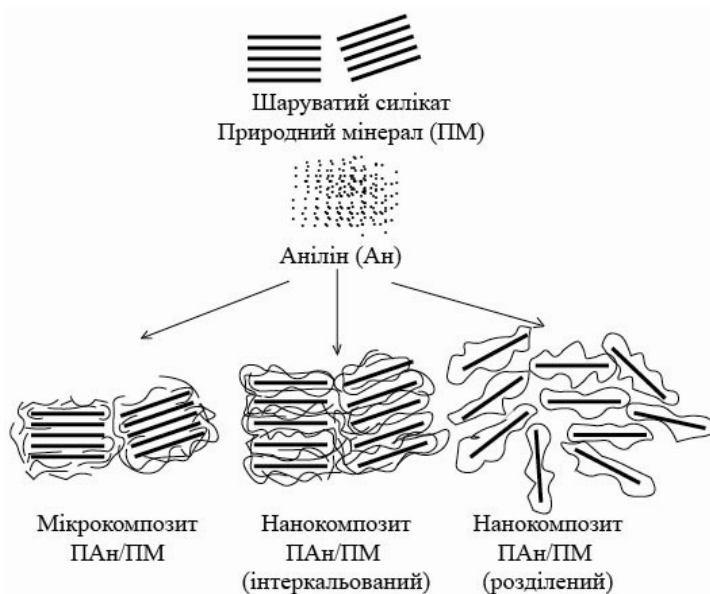


Рис. 2. Схема утворення композитів поліанілін/природний мінерал.

Fig. 2. Scheme of formation of polyaniline/natural mineral composite.

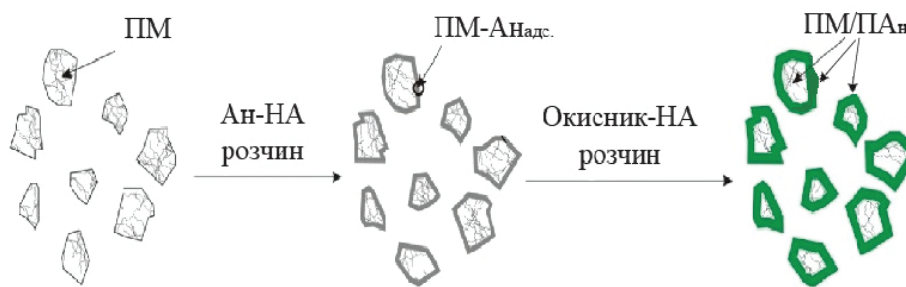


Рис. 3. Схема синтезу на міжчастинковому рівні.

Fig. 3. Scheme of synthesis at interparticle level.

За наявності в ПМ іонів Cu^{2+} чи Fe^{2+} , уведених штучно, як от Cu^{2+} в ММТ [21–23] чи природно наявних Fe^{2+} , у багатьох ферумвмісних ПМ [6] може відбуватися окиснення адсорбованого аніліну на поверхні частинок ПМ з утворенням катіон-радикалів з зародженням макромолекули поліаніліну. Звичайно, за наявності окиснювача (АПС, FeCl_3 чи ін.) частку внеску іонів металів в окиснення Ан визначити важко. Однак такий ефект матиме місце за використання ферумвмісних ПМ.

Утворення розділених нанокомпозитів, як і мікрокомпозитів ПАН/ПМ, є практично аналогічними процесами, які призводять до утворення на поверхні ПМ плівок чи шарів ПАН, які є неоднорідними за товщиною – складаються з різнорозмірних агрегатів поліаніліну [41–43].

Висновки

Варто відмітити, що на відміну від традиційних полімерів, таких як поліетилен, поліметилметакрилат полістирол та інші, електропровідні полімери не є пластичними речовинами. Це зазвичай порошкоподібні матеріали. Подібними матеріалами є природні мінерали чи мінеральні глини. Важливою проблемою, яка б вирішувала чимало існуючих питань, є створення механічно міцних, гнучких, з високим коефіцієнтом лінійного розширення композитів на основі поєднання властивостей як ЕПП, так і ПМ. Зрушення у розв'язанні цієї проблеми можна досягнути підбором природи ПМ, його кількості, наявності мінімальних кількостей одного або декількох різних термопластичних полімерів, умов формування композитів ПАН/ПМ та форми кінцевого продукту композитного матеріалу.

Синтезовані мікрокомпозити чи розділені (ексфолійовані) нанокомпозити за високих вмістів ПМ можуть слугувати ефективними підкладками-матрицями для формування і зберігання морфологічних особливостей форм поліаніліну, які забезпечать високу електропровідність, мікротвердість, електричні, адсорбційні, каталітичні та реологічні властивості.

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

ЛІТЕРАТУРА

1. *Hussain F., Hojjati M. I., Okamoto M., Gorga R. E.* Review article: polymer-matrix nanocomposites, processing, manufacturing, and application: an overview // *J. Compos. Mater.* – 2006. – Vol. 40. – P. 1511–1565.
2. *Utracki L. A., Sepehr M., Boccaleri E.* Synthetic, layered nanoparticles for polymeric nanocomposites (PNCs). Review // *Polym. Adv. Technol.* – 2007. – Vol. 18. – P. 1–37.
3. *Pomogailo A. D.* Hybrid Intercalative Nanocomposites // *Inorg. Mater.* – 2005. – Vol. 41, Is. 1. – P. S47–S74.
4. *Герасин В. А., Антипов Е. М., Карбушев В. В. и др.* Новые подходы к созданию гибридных полимерных нанокомпозитов: от конструкционных материалов к высокотехнологичным применениям // *Успехи химии.* – 2013 – Вып. 82, Ч. 4 – С. 303–332.
5. *Gomez-Romero P.* Hybrid Organic-Inorganic Materials – In Search of Synergic Activity // *Adv. Mater.* – 2001. – Vol. 13, Is. 3 – P. 163–174.

6. Malinauskas A. Chemical deposition of conducting polymers // *Polymer* – 2001. – V. 42, Is. 9. – P. 3957–3972.
7. Nanostructured Conductive Polymers / Ed. Eftekhari A. // Wiley. – 2010. – 810 p.
8. Pande S., Swaruparani H., Bedre M. D. et al. Synthesis, Characterization and Studies of PANI-ММТ Nanocomposites // *Nanosci. Nanotechnol.* – 2012. – Vol. 2, Is. 4. – P. 90–98].
9. Матковський О., Павлишин В., Сливко Є. Основи мінералогії України // Львів : Видавничий центр ЛНУ ім. І. Франка. – 2009. – 856 с.
10. Hower J. Some factors concerning the nature and origin of glauconite // *Amer. Miner.* – 1961. – Vol. 46. – P. 313–334.
11. Deer W. A., Howie R. A., Zussman J. Rock-forming minerals, v. 3, sheet silicates // N. Y.: John Wiley. – 1963. – P. 35–41.
12. Bentor Y.K., Kastner M. Notes on the mineralogy and origin of glauconite // *J. Sed. Petrol.* – 1965. – Vol. 35. – P. 155–166.
13. Buckley H.A., Bevan J.C., Brown K.M., Johnson L.R., Farmer V.C. Glauconite and celadonite: two separate mineral species // *Mineral. Mag.* – 1978. – Vol. 42. – P. 373–382.
14. Tokarský J., Kulhánková L., Stýskala V. et al. High electrical anisotropy in hydrochloric acid doped polyaniline/phyllsilicate nanocomposites: Effect of phyllosilicate matrix, synthesis pathway and pressure // *Appl. Clay Sci.* – 2013. – Vol. 80–81. – P. 126–132.
15. 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.
16. Su P.-G., Chen C.-Y. Humidity sensing and electrical properties of Na- and K-montmorillonite // *Sensor. Actuat. B. Chem.* – 2008. – Vol. 129, Is. 1. – P. 380–385.
17. Lee E. C., Chandra S., Leong Y.-K. Structural recovery behaviour of kaolin, bentonite and K-montmorillonite slurries // *Powder Technol.* – 2012. – Vol. 223. – P. 105–109.
18. 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.* – 2014.
19. 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.
20. De Barros A., Ferreira M., Constantinoc C. J. L., Ferreira M. Nanocomposites based on LbL films of polyaniline and sodiummontmorillonite clay // *Synth. Met.* – 2014. – Vol. 197. – P. 119–125.
21. Narayanan B. N., Koodathil R., Gangadharan T. et al. Preparation and characterization of exfoliated polyaniline/montmorillonite Nanocomposites // *Mater. Sci. Engineer. B.* – 2010. – Vol. 168, Is. 1-3. – P. 242–244.
22. Do Nascimento G. M., Temperini M. L. A. Structure of polyaniline formed in different inorganic porous materials: A spectroscopic study // *Eur. Polymer J.* – 2008. – Vol. 44. – P. 3501–3511.
23. Bekri-Abbes I., Srasra E. Solid-state synthesis and electrical properties of polyaniline/Cu-montmorillonite nanocomposite // *Mater. Res. Bull.* – 2010. – Vol. 45. – P. 1941–1947.
24. Salahuddin N., Ayad M. M., Ali M. Synthesis and Characterization of Polyaniline–Organoclay Nanocomposites // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2008. – Vol. 107. – P. 1981–1989.
25. 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.
26. Zhang Y., Shao Y., Zhang T. et al. High corrosion protection of a polyaniline/organophilic montmorillonite coating for magnesium alloys // *Progr. Org. Coat.* – 2013. – Vol. 76, Is. 5. – P. 804–811.

27. Wang J., Iroh J. O., Hall S. Effect of polyaniline-modified clay on the processing and properties of clay polyimide nanocomposites // *Appl. Clay Sci.* – 2014. – Vol. 99. – P. 215–219.
28. 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.
29. Лазаренко Є.К., Винар О.М. Мінералогічний словник, К.: Наукова думка. – 1975. – 774 с.
30. Odin G. S., Matter A. De glauconite origin // *Sedimentary.* – 1981. – Vol. 28. – P. 611–641.
31. Mackenzie K. J. D., Cardile C. M., Brown I. W. M. Thermal and Mossbauer Studies of Iron-Containing Hydrous Silicates. VII. Glauconite // *Thermochim. Acta.* – 1988. – Vol. 136. – P. 247–261.
32. Мурашко Л. И. Глауконит в палеогеновых отложениях Беларуси // *Литосфера.* – 1996. – №4. – С. 111–120.
33. Жабин А. В. Минеральный состав глауконитовых сферолитов в верхнемеловых и палеогеновых отложениях воронежской антеклизы // *Вестн. Воронеж. ун-та. Геология.* – 2000. – Вып. 5. – Ч. 10. – С. 58–63.
34. Fanning, D. S. and Keramidas, V. Z. Illite and glauconite: in *Minerals in Soil Environments* / Eds. J. B. Dixon and S. B. Weed // *Soil Society of America, Madison, Wisconsin.* – 1977. – P. 206–208.
35. Johnston J. H., Cardile C. M. Iron Substitution in Montmorillonite, Illite, and Glauconite by ⁵⁷Fe Mossbauer Spectroscopy // *Clays Clay Minerals.* – 1987. – Vol. 35, No. 3. – P. 170–176.
36. Васи́лінич Т. М. Дослідження ефективності очищення стоків шкіряного виробництва природними адсорбентами // *Вісник Хмельницького національного університету.* – 2011. – № 4 – С. 154–157.
37. Хоп'як Н.А. Глауконіт (глауконітоліт): характеристика гігієнічних та екосорбційних властивостей (огляд) // *Довкілля та здоров'я.* – 2012. – № 3. – С. 65–73.
38. Вікіпедія // <https://uk.wikipedia.org/wiki>.
39. Mandarino J. A., Back M. E. Fleischer's Glossary of Mineral Species (ninth edition): Mineralogical Record Inc., P.O. Box 35565, Tucson, Arizona 85740, U.S.A. – 2004. – 310 p.
40. Chae H. S., Zhang W. L., Piao S. H., Choi H. J. Synthesized palygorskite/polyaniline nanocomposite particles by oxidative polymerization and their electrorheology // *Appl. Clay Sci.* – 2015. – Vol. 107. – P. 165–172.
41. Lin J., Tang Q., Wu J., Sun H. Synthesis, characterization and properties of polyaniline/expanded vermiculite intercalated nanocomposite // *Sci. Technol. Adv. Mater.* – 2008. – Vol. 9 – P. 025010 (6pp).
42. Acar H., Karakışla M., Saçak M. Preparation and characterization of conductive polypyrrole/kaolinite composites // *Mater. Sci. Semicond. Proc.* – 2013. – Vol. 16. – P. 845–850.
43. Wang B., Liu C., Yin Y. et al. The Electrorheological Properties of Polyaniline Nanofiber/Kaolinite Hybrid Nanocomposite // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2013. – Vol. 130, Is. 2. – P. 1104–1113.
44. Мала гірнича енциклопедія: у 3 т. / за ред. В. С. Білецького // Д.: Східний видавничий дім. – 2004–2013.
45. Duran N.G., Karakışla M., Aksu L., Saçak M. Conducting polyaniline/kaolinite composite: Synthesis, characterization and temperature sensing properties // *Mater. Chem. Phys.* – 2009. – Vol. 118. – P. 93–98.
46. Anaklı D., Çetinkaya S. Preparation of poly(2-ethyl aniline)/kaolinite composite materials and investigation of their properties // *Curr. Appl. Phys.* – 2010. – Vol. 10. – P. 401–406.
47. Anaissi F. J., Demets G. J.-F., Timm R. A., Toma H. E. Hybrid polyaniline/bentonite-vanadium(V) oxide nanocomposites // *Mater. Sci. Eng. A.* – 2003. – Vol. 347. – P. 374–381.

48. *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.
49. *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.
50. *Yu Y., Hu Z., Wang Y., Gao H.* Magnetic SN-functionalized diatomite for effective removals of phenols // *Int. J. Miner. Process.* – 2017. – Vol. 162. – P. 1–5.
51. *Li X., Bian C., Chen W. et al.* Polyaniline on surface modification of diatomite: a novel way to obtain conducting diatomite fillers // *Appl. Surf. Sci.* – 2003. – Vol. 207. – P. 378–383.
52. *Li X., Li X., Wang G.* Fibrillar polyaniline/diatomite composite synthesized by one-step in situ polymerization method // *Appl. Surf. Sci.* – 2005. – Vol. 249. – P. 266–270.
53. *Пушкарьов О. В., Руденко І. М., Долін В. В. (мол.), Приймаченко В. М.* Сепіоліт-цеолітові композити як потенційні водопроникні реакційні бар'єри / Збірник наукових праць Інституту геохімії навколишнього середовища // – 2014. – Вип. 23. – P. 75–84.
54. *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.
55. *García N., Hoyos M., Guzmán J., Tiemblo P.* Comparing the effect of nanofillers as thermal stabilizers in low density polyethylene // *Polymer Degrad. Stability.* – 2009. – Vol. 94. – P. 39–48.
56. *Chen H., Zeng D., Xiao X. et al.* Influence of organic modification on the structure and properties of polyurethane/sepiolite nanocomposites // *Mater. Sci. Eng. A.* – 2011. – Vol. 528. – P. 1656–1661.
57. *Shyaa 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. Soc.* – 2012. – Vol. 19. – P. 101–107.
58. *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.
59. *Alexandrina I., Szidonia-Katalin T., Octavian D. et al.* Composite zeolite-polyaniline membrane material for water treatment // *U.P.B. Sci. Bull., Series B.* – 2013. – Vol. 75, Iss. 3. – P. 53–64.
60. *Kaur B., Srivastava R.* Simultaneous determination of epinephrine, paracetamol, and folic acid using transition metal ion-exchanged polyaniline-zeolite organic-inorganic hybrid materials // *Sensor. Actuat. B-Chem.* – 2015. – Vol. 211. – P. 476–488.
61. *Marjanovic G. C., Dondur V., Milojevic M. et al.* Synthesis and characterization of conducting self-assembled polyaniline nanotubes/zeolite nanocomposite // *Langmuir* – 2009. – Vol. 25, Iss. 5 – P. 3122–3131.
62. *Yilmaz K., Akgoz A., Cabuk M. et al.* Electrical transport, optical and thermal properties of polyaniline-pumice composites // *Mater. Chem. Phys.* – 2011. – Vol. 130. – P. 956–961.
63. *Uma S., Gopalakrishnan J.* Polymerization of aniline in layered perovskites // *Mater. Sci. Engineer.* – 1995. – Vol. B34. – P. 175–179.
64. *Takei T., Muraki N., Xu N., Miura A., Kumada N. C.* Anodic hybridization of fluorinated layered perovskite nanosheet with polyaniline for electrochemical capacitor // *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects.* – 2014. – Vol. 459. – P. 186–193.
65. *Shaikh S. M. R., Nasser M.S., Hussein I. A., Benamor A.* Investigation of the effect of polyelectrolyte structure and type on the electrokinetics and flocculation behavior of bentonite dispersions // *Chem. Eng. J.* – 2016. – Vol. 311. – P. 265–276.
66. *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.

67. *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.
68. *Kulhankova L., Tokarsky J., Peikertova P. et al.* Montmorillonite intercalated by conducting polyanilines // *J. Phys. Chem. Sol.* – 2012. – Vol. 73. – P. 1530–1533.
69. *Yatsyshyn M.M., Reshetnyak O.V., Dumanchuk N. Ya., Kulyk Yu. O., Fartushok N. V., Stadnyk Yu. V.* Hybrid mineral-polymeric composite materials on the basis of the polyaniline and glauconite-silica // *Chem. Chem. Technol.* – 2013. – № 4. – P. 441–444.
70. *Yatsyshyn M., Makogon V., Reshetnyak O., Demchenko P., Dumanchuk N., Stadnyk Yu.* Properties of the hybrid glauconite/polyaniline composites synthesized in the aqueous citrate acid solutions // *Chem. Chem. Technol.* – 2016. № 4. – P. 429–435.
71. *Яцишин М. М., Макогон В. М., Стеців Ю. А., Демченко П. Ю.* Струмопровідний магнітний композитний матеріал на основі поліаніліну та глауконіту / Патент України на корисну модель №114301. // Заявка №u 201607810 від 15.07.2016 р. Опубл. 10.03.2017. Бюл. № 5.
72. *Макогон В., Семенюк Ю., Яцишин М., Загордонський В., Думанчук Н., Фартушок Н.* Термічна стабільність гібридних композитів на основі глауконіту і поліаніліну допованого оксалатною кислотою // *Праці НТШ. Хім. науки.* – 2016. – Т. XLIV. – С. 57–69.
73. *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.
74. *Макогон В., Яцишин М., Демченко П.* Композити глауконіт/поліанілін, допований хлоридною кислотою // *Вісник Львів. ун-ту. Серія хім.* – 2016. – Вип. 57, Ч. 2. – С. 471–483.
75. *Яцишин М.М., Гльків З.В., Галамай Р.І., Струк В.М., Решетняк О.В.* Спосіб очистки глауконіту від кремнезему та інших домішок / Патент України на корисну модель № 86632 // Заявка № u201307148; заявл. 06.06.2013 ; опубл. 10.01.2014, Бюл. № 1/2014.
76. *Akbarinezhad E., Ebrahimi M., Sharif F.* Synthesis of exfoliated polyaniline-clay nanocomposite in supercritical CO₂ // *J. Supercritic. Fluids.* – 2011. – Vol. 59. – P. 124–130.

SUMMARY

Viktoriia MAKOGON, Mykhaylo YATSYSHYN, Oleksandr RESHETNYAK

NATIVE MINERALS AS A COMPONENTS OF COMPOSITE POLYANILINE- BASED MATERIALS

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

Native minerals and clays is a separate class of inorganic materials that uses widely in various branches of industries and are one of the main inorganic components of various composite materials on the base of the polymers of different nature. They affords to the composites the new hybrid functional properties, namely thermal, electrical, electromagnetic, optical, adsorption, catalytic, mechanical and etc., due to their chemical structure, shape and size of particles. As a result, the application area of both inorganic materials and polymers expands considerably. The use of minerals and clays with layered structure for the synthesis of micro- and nanocomposites with electroconductive polymers is a actual problem of modern material science. It has been determined that due to the structure of natural minerals, such as montmorillonite, kaolinite and others, the intercalation of conductive polymers in a layered structure occurs with the formation of hybrid composite materials. Another important aspect of the application of natural minerals is their function of substrate/carriers

for fragile conductive polymers, which ensures the formation and storage of properties of certain micro and nanostructures on their surfaces or in cavities. The structure of the most common native minerals and mineral clays, including montmorillonite, kaolinite, bentonite, palygorskite, glauconite, kaolin and others which used widely for the synthesis of hybrid composites with polyaniline, is considered in this paper.

Keywords: native minerals, clays, polyaniline, hybrid composites.

Стаття надійшла 20.07.2017.
Після доопрацювання 10.08.2017.
Прийнята до друку 20.08.2017.