

УДК 544.023.2:722.5 547.551+676.026.723.2

Михайло ЯЦИШИН, Вікторія МАКОГОН, Ульяна ЦІКО, Олександр РЕШЕТНЯК

КОМПОЗИТНІ МАТЕРІАЛИ НА ОСНОВІ ПОЛІАНІЛІНУ ТА ПРИРОДНИХ МІНЕРАЛІВ: КОРОТКИЙ ОГЛЯД. 2. ОСОБЛИВОСТІ СИНТЕЗУ, ВЛАСТИВОСТІ ТА ЗАСТОСУВАННЯ

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

Проведено огляд літератури з проблем синтезу, дослідження фізико-хімічних властивостей та застосування композиційних матеріалів на основі поліаніліну та природних мінералів, як-от монтморилоніт, каолінит, цеоліт, глауконіт та ін. Показано, що для синтезу композиційних матеріалів (гібридних матеріалів із поліаніліном) варто насамперед виділити дві групи: перша – силікатних мінералів, головно, шаруватих силікатів, які входять до складу основної маси глини і є так званіми філосилікатами, як-от монтморилоніт, каолінит тощо, і друга – каркасних природних мінералів, як-от цеоліт, пемза тощо. Подібні гібридні матеріали можуть бути як органічно-неорганічними, так і неорганічно-органічними. Розглянуто різні природні мінерали як компоненти композиційних матеріалів з поліаніліном. Проведено аналіз літератури по методах підготовки природних мінералів для проведення синтезів композиційних матеріалів. Проаналізовано методи, умови та механізми синтезу композитів на основі поліаніліну та природних мінералів. Проведено аналіз електропровідних властивостей композитних матеріалів, термічної стабільності та механічних властивостей композитів на основі природних мінералів та поліаніліну. Розглянуто можливості застосування композиційних матеріалів на основі поліаніліну та природних мінералів.

Ключові слова: природні мінерали, поліанілін, гібридні композити, синтез, властивості, застосування.

Вступ

Синтез та фізико-хімічні властивості гібридних матеріалів на основі неелектропровідних чи електропровідних полімерів (ЕПП) та природних мінералів (ПМ) чи мінеральних глини (МГ), вже тривалий час є актуальною науковою проблемою [1–5]. Залежно від вмісту компонентів такі матеріали можуть бути як органічно-неорганічними, так й неорганічно-органічними і є пов'язаними природним зв'язком між двома "світами" хімії – неорганічною та органічною хіміями. Кожна з яких є дуже вагомим внеском у матеріалознавчу галузь і кожна з характерними властивостями, які приводять до різних переваг та обмежень [6]. За переважаючого вмісту котрогось із компонентів у назві гібридного композиту (ГК) на першому місці повинен стояти той компонент, якого є переважаюча більша

кількість [6, 7]. Зазвичай такі композити містять переважаючу кількість органічного компонента – полімера. Однак є дуже багато робіт, у яких вміст органічного компонента може бути в рази меншим за вміст неорганічного компонента, а його називають органічно-неорганічним композитом. Дуже часто неорганічними компонентами таких гібридних композитів (ГК) з різними полімерами є неорганічні матеріали природного походження, а саме ПМ чи МГ [1, 8–10].

Відкриття явища електропровідності в спряжених органічних полімерах зробило їх об'єктами синтезу органічно-неорганічних матеріалів – гібридних матеріалів (ГМ). Електропровідні полімери і поліанілін (ПАН) зокрема, на відміну від неелектропровідних полімерів (НЕПП), є непластичними і їм властива низька механічна міцність. Серед ПМ та МГ, більшість з яких уже є комерційними продуктами з певними торговими марками (ГМ), найчастіше використовують монторилоніт (ММт), бентоніт (Бт), вермикуліт (Вт), каолініт (Кт), галоїзит (Гт), цеоліт (Цт), палигорськіт (Пт), атапульгіт (Ат), та деякі інші [11]. Значна схильність ПМ та МГ до поглинання води та катіонного обміну робить їх хорошими сорбентами, зокрема, важких металів, радіонуклідів, пестицидів, гербіцидів, нафтопродуктів тощо [12, 13]. Завдяки специфічній структурі і високій термічній стабільності ПМ використовують як каталізатори або носії каталізаторів [13, 14] та теплоізолюючі матеріали. Природа та структура ПМ сприяє їхньому легкому диспергуванню у воді та водних розчинах різних кислот, які зазвичай використовують як середовище для синтезу композитів на основі ПМ і ЕПП.

Наявність поверхневих гідроксильних –О–Н (силанольних Si–OH) груп сприяє утворенню водневих зв'язків з макромолекулами ЕПП, що суттєво поліпшує сумісність компонентів у КМ [15]. Для синтезу КМ використовують практично всі ЕПП, проте найбільш вживаними є ПАН, поліпірол (ППі) і політіофен [5, 8–10, 16]. Завдяки хімічним структурам, формам і розмірам частинок ПМ вони надають отриманим ГК нові функціональні властивості, зокрема, термічні, оптичні, адсорбційні, каталітичні, реологічні, електромагнітні, механічні та інші [5, 8–10, 16]. ЕПП надають композитам із ПМ насамперед електропровідності, що в кінцевому підсумку значно розширює спектр застосування як неорганічних матеріалів, так і ЕПП. Важливим аспектом проблем синтезу композитних матеріалів на основі ЕПП і ПМ є питання функціонування ПМ як матриць для синтезу наноструктурованих ЕПП різної морфології та матриць-носіїв наноструктур ЕПП з можливістю використання у різних технологіях.

Композити природний мінерал – поліанілін (ПМ/ПАН), як відомо, можуть бути трьох основних типів: перший – звичайні, незмішані або фазовідокремлені композити, другий – інтеркальовані нанокомпозити і третій тип – деламіновані (ексfolіювані) нанокомпозити [11, 17] (див. рис. 1). Якщо полімер обгортає частинки ПМ і вони просто розсіюються в межах полімерної матриці, отриманий продукт є мікрокомпозитом, тобто композитом з розділеними фазами, і він має такі ж властивості як і звичайні мікрокомпозити. Вважають, що в незмішаних композитах полімер не заходить у галереї чи не утворюється в них за полімеризації. У випадку дифузії мономера чи ЕПП в галереї, шари ПМ залишаються укладеними з ненарушеними або частково порушеними міжшаровими відстанями, утворюються інтеркальовані композити, у яких полімерні ланцюги інтеркальовані (затиснуті) між силікатними шарами з добре упорядкованою багатшаровою структурою з перемінних полімерних та неорганічних шарів, які чергуються між собою.

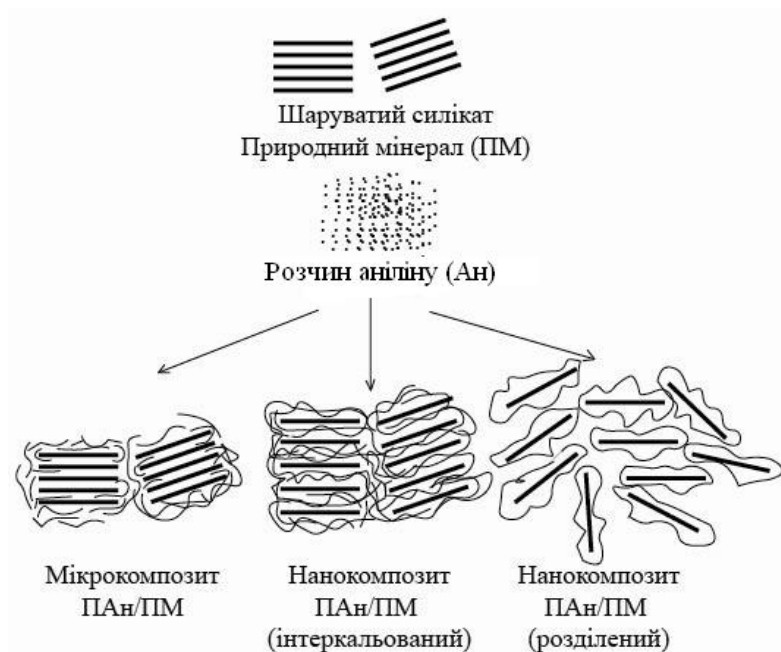


Рис. 1. Схематичне зображення типів композитів поліанілін/природний мінерал.

Fig. 1. Schematic representation of types of composites polyaniline / natural mineral.

Деламінізовані композитні структури отримують, коли силікатні шари частинок ПМ повністю відокремлені та рівномірно розподілені (ексфолійовані, розсіяні, розділені – як синоніми для означення цих структур) у безперервному вигляді в полімерній матриці. Ця конфігурація особливо цікава через її максималізовані міжчастинкові полімерно-мінеральні взаємодії, що роблять усю поверхню шарів ПМ доступною для полімеру.

У кислотних розчинах, які зазвичай використовують для синтезу композитів ПАн/ПМ чи ПМ/ПАн, поверхня ПМ набуває від'ємного заряду, який сприяє адсорбції катіонів аніліну на таких поверхнях. Обробка ПМ, як-от вермикуліту, водними розчинами кислот може призводити до розшарування частинок ПМ [18]. Однак, можливо, що під час синтезу мікрокомпозитів (незмішаних композитів) полімер може частково заходити на незначні відстані в міжшарові простори, не порушуючи при цьому міжшарових відстаней. У створенні композитів різного виду важливим є питання співвідношення ЕПП : ПМ, що визначає структуру та фізико-хімічні властивості таких композитів.

1. Природні мінерали як компоненти поліанілінвмісних композитів

Серед ПМ, які використовують для синтезу КМ із ЕПП варто насамперед виділити групу силікатних мінералів, головно, шаруватих силікатів, які можуть бути за структурою і складом індивідуальними ПМ, або входити до складу

основної маси глин разом з іншими мінералами і є так звані філосилікати. Інша велика група ПМ – це оксиди, складні оксиди (металів та неметалів) та гідроксиди металів. До окремої групи також належать каркасні алюмосилікати типу цеоліту, перовськіту, пемзи тощо [11]. За структурою ПМ бувають з одношаровим пакетом (брусіт, гідраргіліт, хлорити та ін.); з двошаровими (галуазіт, каолініт та ін.); з тришаровими (гідрослюда, монтморилоніт та ін.) та змішаношаруваті ПМ, у яких наявне чергування тришарових пакетів типу тальку, пірофіліту з одношаровим пакетом типу брусіту, гідраргіліту тощо [19]. Структуроутворювальними елементами філосилікатів є паралельно укладені нанорозмірні шари з алюмінієвих октаєдрів (О) $[\text{AlO}_3(\text{OH})_3]^{6-}$ та шари з тетраєдрів (Т) кремнію $[\text{SiO}_4]^{4-}$, так звані пакети, розділені пустотами (галереями), які заповнені гідратованими іонами, головню, Na^+ та Ca^{2+} . Ізоморфні заміщення, наявні в ПМ, а саме тетраєдричного Si^{4+} на Al^{3+} чи Fe^{3+} або октаєдричного Al^{3+} на Mg^{2+} , або Fe^{2+} , створюють негативні заряди на поверхні силікатного та алюмінатного шарів. Отриманий дефіцит заряду розподіляється по поверхні 2 : 1 та компенсується адсорбцією гідратованих катіонів, зазвичай Na^+ або Ca^{2+} , розташованими всередині галереї, що призводить до укладання шарів один на другого. Між собою шари утримуються силами ван-дер-ваальса, отже, міжшарові відстані можуть змінюватися залежно від радіуса наявного катіона та ступеня його гідратації. Зменшення (звуження) міжшарової відстані простежується також під час втрати води, а збільшення (розширення) – під час проникнення в міжшарові простори – інтеркалювання, наприклад молекул здатних до полімеризації [1], як, наприклад, аніліну [20] чи піролу [21], що й використовують дослідники для створення інтеркальованих композитів (див. рис. 1).

Особливе зацікавлення у дослідників викликають ПМ з тришаровими пакетами (2 : 1), як, наприклад, монтморилоніт, гекторіт, сапоніт, ілліт й вермикуліт, та двошаровими пакетами (1:1), як-от каолініт, галоїзит та каркасні-пористі, головню, цеоліт, завдяки їхньої здатності поглинати деякі катіони та зберігати їх в придатному для обміну (обмінному) стані. Цікавим ПМ для синтезу композитів із ЕПП може бути глауконіт (Гт), який є достатньо повно вивченим [19, 22–25] і є мінералом групи гідрослюд підкласу шаруватих силікатів, а також водним алюмосилікатом калію, магнію та заліза і належить до групи слюд. Його вміст у породі може становити до 70–80 % [19]. Глауконіт як компонент композитних матеріалів до 2010 р. не використовували з жодним НЕПП чи ЕПП [26, 27], що, очевидно, пов'язано з різною морфологією його частинок [19], відсутністю ТМ та непростим способом його очищення від кремнезему та інших домішок [28] хоча він є достатньо поширеним ПМ у різних регіонах світу.

Формування органічно-неорганічних чи неорганічно-органічних нанокомпозитів на основі філосилікатів головню визначається ефектом заряду силікатного шару, який суттєво впливає насамперед на поведінку інтеркаляції, а отже, й на структуру та властивості філосилікатів, модифікованих ЕПП і ПАН, зокрема [29]. Завдяки наявності у деяких мінералах іонів змінного ступеня окиснення, як, наприклад, Fe^{2+} та Fe^{3+} , такі мінерали можуть брати участь в реакції окиснення таких мономерів, як анілін, пірол [30] тощо. Запропонований поділ ПМ на Ферумвмісні та неферумвмісні [11] є актуальним, проте відповідний аналіз результатів є важко реалізованим через переважну відсутність у роботах складу мінералів, які використовують дослідники для синтезу КМ. Атоми Феруму є наявними у великій кількості ПМ, тоді як в синтетичних мінералах (СМ) деяких марок, як-от ММт чи Цт, їх немає. Атоми Феруму є включеними в структуру ПМ у процесі

ізоморфного заміщення, а не домішкових оксидів Феруму. До першої групи можуть належати ММт, Вт, Гл, Кн, Пт тощо, а до другої – Бт, Гт, Дт, Кт та ін.

Важливим питанням використання шаруватих чи пористих ПМ є те, що вони можуть сприяти зменшенню старіння ЕПП завдяки інкапсулюванню макромолекул у свої порожнисті структури [31]. Елементний склад ПМ, а також вміст в них домішок може бути змінним, що залежить від родовищ, з яких отримано ПМ, способу та рівня очистки від різноманітних домішок [32]. Подібні невідповідності досить часто простежуються для галоїзиту [33, 34], монтморилоніту [16, 20, 35], каолініту [36, 37] та багатьох інших ПМ. Наприклад, термін “Grey Fuller’s Earth” у Великобританії строго означає монтморилоніт кальцію, тоді як у США цей термін може належати до будь-якого ПМ, який знебарвлює масла й очищає рідини тією мірою, яка є комерційно цінна [35]. Відмінність між структурними формулами та складами, використовуваних дослідниками ПМ чи МГ, зумовлена наявністю чи відсутністю у структурі мінералів ізоморфних домішок металів, як, наприклад, Fe^{3+} , Cr, Ti, Fe^{2+} , Mg, Ca, Na та K [38]. Зазвичай дослідники використовують як ПМ зразки різних ТМ, як-от: Гт та Вт – Hebei, Mineral Co чи Natural Nano Inc.; ММт чи Бт – Sigma, Aldrich, Loba Chemie; Кн – Fluka, Prestige; Кт – Shanghai Fengxian Fengcheng Reagent Factory, Пт – Fluorochem; Цт – Analytical, Portaclay, так й органічно модифіковані ПМ, як-от: ММт – Cloisite 10A, 15A, 20A і 30B, Na^+ ММт – Southern Clay Products Inc. [39–42] чи синтетичні мінерали різних ТМ, наприклад, ММт – MMT-K 10 (Aldrich Chemical Company, Inc., США) [43], Цт – ZSM-5, β -цеоліт, FUYB-цеоліт, (Supelco), HZSM-5 (Zeolyst International) [44].

На даний час синтезовано широкий спектр гібридних КМ на основі ПАН з різним вмістом ПМ чи багатокомпонентних мінералів (мінеральних глин), а також синтетичних глин. Наявність у КМ на основі ПАН та ПМ одного з компонентів посилює властивості іншого, загалом отримані композити володіють кращими властивостями, ніж окремо взяті компоненти.

Перед використанням для синтезу КМ природні мінерали зазвичай піддають певній підготовці, яку можна розділити на первинну – очищення, промивання, помел, сушіння, прожарювання та вторинну – обробка спеціальними реагентами, наприклад, розчинами різних кислот чи лугів, неорганічних чи органічних солей, поверхнево-активних речовин (ПАР) тощо [11]. Завдяки спеціальній підготовці ПМ відбувається зміна однієї форми ПМ в іншу (в катіонну чи аніонну), збільшення катіонообмінної ємності (КОЄ), адсорбція реагентів, прививання поверхневих груп тощо. Наприклад, заміна катіонів Na^+ в Na^+ ММт на катіони цетилтриметиламонію приводить до проникнення цетилтриметиламонію в міжшарові простори ММт, що супроводжується їхнім збільшенням від 11,21 до 19,35 Å [45], яке полегшує проникнення молекул аніліну (Ан), а активація бентонітової глини 1 Н розчином H_2SO_4 приводить до різкого збільшення (в ~4 рази) площі поверхні Бт [46]. Важливою характеристикою ПМ та СМ є також питома площа поверхні, яка може становити від 11,77 [47] до 60 м²/г [48], а синтетичних – до 740 м²/г [49]. Розмір частинок ПМ для синтезу нанокомпозитів може становити від ~100 нм до ~2 мкм [50], а для синтезу мікрокомпозитів від ~2 і до 500 мкм, хоча в переважаючій більшості праць автори не зазначають розмір частинок використовуваного ПМ. Первинну підготовку обов’язково проводять у випадку використання ПМ, взятих безпосередньо з їхніх родовищ [28, 51]. У багатьох випадках підготовка ПМ для синтезу КМ із ЕПП є складною і може містити усі перелічені стадії

підготовки [41, 52–54]. Особливою є підготовка ПМ для синтезу інтеркальованих нанокompозитів. Її проводять шляхом тривалого промивання вихідних ПМ у розчинах кислот, обробкою ультразвуком різної потужності, відстоювання та фільтрування суспензії ПМ, промиванням з наступним використанням малих кількостей ПМ [35, 55, 56], або попередньою інтеркаляцією неорганічних, як-от HCl [40], чи органічних, як-от анілін хлориду [50], гексадецилтриметиламоній хлориду [57] замість іонів Na^+ в Na^+ -ММт. Органофільність ММт [45] сприяє покращанню афінності Na^+ -ММт в органічній фазі, що приводить до проникнення молекул Ан у міжфазові простори ПМ і сприяє приготуванню інтеркальованих нанокompозитів.

Як показали автори [46], активація бентонітової глини 1 Н розчином H_2SO_4 призводить до різкого збільшення площі поверхні Бт від 33,8 до 129,2 $\text{m}^2/\text{г}$, очевидно завдяки взаємодії ПМ з H_2SO_4 , а витримування цього Бт у розчині Ан призводить до інтеркаляції Ан у проміжні шари Бт, яка значно зменшує площу поверхні з 129,2 до 39,1 $\text{m}^2/\text{г}$. Адсорбований Ан взаємодіє з поверхнею Бт за допомогою водневих зв'язків. Обробка ПМ неорганічними та органічними кислотами може приводити до хімічної взаємодії між ними більшою мірою з органічними [58], що також залежить від природи мінералу.

2. Синтез композитів на основі поліаніліну та природних мінералів

Основна концепція, закладена в синтез КМ на основі ЕПП та ПМ, наслідуює концепцію, яка лежить в основі одержання гібридних КМ на основі НЕПП та ПМ, головним напрямом якої є отримання гібридних КМ з невеликими кількостями ПМ, який би не погіршував основних термічних та механічних характеристик неелектропровідної полімерної матриці. Синтез таких матеріалів полягає в додаванні невеликої кількості ПМ приблизно 5–7 % від вмісту НЕПП для отримання, головню, інтеркальованих та ексофоліюваних композитів. Такі малі кількості ПМ не можуть кардинально вплинути на фізико-хімічні властивості подібних ГК. На відміну від НЕПП, електропровідні полімери в таких композитах повинні зберігати добрі електропровідні властивості, володіти покращеною стабільністю, термічною, особливо механічною, стійкістю. Однак така концепція не вирішує головного питання – це питання модифікації ПМ нанорозмірними чи наноструктурованими покриттями ЕПП. Така концепція підходів до синтезу КМ, на нашу думку, покликана використовувати різнорозмірні ПМ як матриці-носії для ЕПП з метою створення ефективних систем з відповідними електропровідними, адсорбційними та каталітичними властивостями. На відміну від КМ з низькими вмістами ПМ, такі композити повинні містити малі кількості ЕПП стосовно ПМ чи СМ [44, 59].

Для отримання композитів ПАН з різними ПМ використовують як хімічні [54, 56], механохімічні [60–64], так й електрохімічні [54, 65–67] методи. Крім названих методів, використовують фізичні методи синтезу КМ як, наприклад, плазмову полімеризацію Ан [68], твердофазове змішування ПАН та ПМ, як-от поліаніліну та нанотрубок галоїзиту (НТГт) [69]. Порівняно з хімічним окисненням, електрохімічне окиснення Ан займає більше часу через неактивність частинок ПМ і потребує відповідного обладнання [54, 67]. Механохімічний метод теж є тривалим і потребує або спеціального обладнання (млинів), або тривалого ручного помелу в агатових чи фарфорових ступках [60–64]. Твердофазові (механохімічні) методи синтезу призводять до механічної деструкції ПАН та руйнування структури ПМ. Однак найпоширенішим й експериментально простим методом синтезу таких композитів

є хімічний метод *in situ*, який полягає в окисненні Ан у водних суспензіях, рідше, емульсіях ПМ розчинами $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ [20, 55, 70], $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ [51], FeCl_3 [31, 71], $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ [36], H_2O_2 [72], NaClO_2 [73] за наявності неорганічних кислот, а саме HCl [31, 36, 71, 74–77], HClO_4 [36, 78], HNO_3 [36], H_2SO_4 [16, 29, 36, 79, 80], H_3PO_4 [15, 76, 81] тощо, а також органічних: ацетатної [36], оксалатної (ОК) [58, 82], яблучної (ЯК) [83], цитратної (ЦК) [58, 84–86], додецилбензенсульфонової (ДБСК) [55, 87–92], камфорсульфонової (КСК) [55, 88], [93], сульфосаліцилової (ССК) [78], толуенсульфонової (ТСК) [41, 72] та інші [41, 53, 91], а також подвійних сумішей кислот $\text{HCl}+\text{ССК}$ [78]. Формування композитів ПАН/Гт у вигляді тонких плівок проведено у паровій фазі Ан на поверхні і в порах нанотрубчастого галоїзиту, модифікованого Cu^{2+} , який є окиснювачем аніліну [34, 94]. Цікавим є метод окиснення Ан H_2O_2 з використанням як каталізатора заздалегідь адсорбованого гематину ($\text{C}_{34}\text{H}_{33}\text{FeN}_4\text{O}_5$) свинячого на поверхні НТГт [72]. Досить часто в синтезах використовують ПАР для емульгування реакційної суміші [51, 57]. Аналіз літератури показує, що найчастіше для створення кислотного середовища використовують хлоридну кислоту, а популярним окиснювачем аніліну є амонійпероксодисульфат (АПС). Хімічний метод одержання ГК за правильного завершення процесу включно з промиванням та сушінням дає змогу отримати просторово відокремлені окремі частинки ГК різноманітної морфології.

Вміст ПМ у реакційних сумішах може становити від декількох відсотків [53, 81] і значно (у два і більше разів) перевершувати вміст аніліну [36, 53, 74, 95]. Зазвичай низький вміст (2–5 %) ПМ у реакційній суміші використовують для отримання інтеркальованих нанокompозитів ПАН/ПМ [4], хоча відомі інтеркальовані композити з вмістом ММт 60 % [70].

Хімічну окиснювальну полімеризацію Ан *in situ* за наявності ПМ використовують для поверхневої полімеризації, яку проводять на поверхні частинок ПМ, інтеркалятивної полімеризації – у міжшарових просторах ПМ та інкорпоративної полімеризації – у міжшарових просторах ПМ, що супроводжується розділенням (ексfolіюванням) частинок ПМ та утворенням всебічно обгорнутих поліаніліном частинок ПМ як у першому випадку.

3. Композити на основі поліаніліну та природних мінералів

Поділ композитів поліаніліну з ПМ на дві групи був би дуже актуальним [11] за умови наявності результатів, які б показували, що відсутність чи наявність у складі ПМ Феруму у формі Fe^{2+} та Fe^{3+} впливає на процес окиснення Ан. З іншого боку, чи наявність цих двох форм катіонів Феруму впливає на фізико-хімічні властивості, зокрема здатність до намагнічування та стабільність композитів ПАН/ПМ, що є надзвичайно актуальним питанням з огляду стабільності різних форм ПАН в різних умовах, зокрема і підвищеної температури.

3.1. Композити поліаніліну з філосилікатами тришарової структури

Природні мінерали цього типу – філосилікати – складаються з так званих пакетів, які прийнято позначати (Т–О–Т), утворених паралельно укладеними нанорозмірними шарами (платівками) з тетрадрів кремнію (Т) та з алюмінієвих октаедрів (О), пустоти між якими заповнені гідратованими іонами, головню, Na^+ та Ca^{2+} , які компенсують негативні заряди платівок утворені ізоморфними заміщеннями, а саме тетраедричного Si^{4+} на Al^{3+} чи Fe^{3+} або октаедричного Al^{3+} на Mg^{2+} , або Fe^{2+} . Найбільш досліджуваними філосилікатами тришарової структури є монтморилоніти як природні, так і модифіковані чи синтетичні. Природні філо-

силікати, ММт зокрема, зазвичай містять ізоморфно заміщені компоненти Fe^{2+} і Fe^{3+} . До цього класу ПМ належить також і бентоніт [11].

Композити ПАН/Бт синтезували емульсійною полімеризацією Ан за наявності Бт в 1 М водних розчинах HCl у співвідношенні Ан : АПС = 2 за температури 0–5 °С в атмосфері N_2 [76]. Автори [96] синтезували нові потрібні композити окисненням аніліну АПС всередині пластинчастого бентоніт/Ванадій (V) оксиду. Емульсійною полімеризацією Ан *in situ* за наявності суспензії Бт й амфіфільних допантів, як-от 3-пентадецилфеніл фосфорної кислоти (ПДФФК), 3-пентадецилфенол-4-сульфонової кислоти (ПДФСК), а для порівняння властивостей КМ додецилбензенсульфонової кислоти (ДДБСК) отримано нанокompозити ПАН/Бт [91, 92]. З'ясовано, що молекули допантів сприяють інтеркаляції ПАН у міжшарові простори Бт [91].

Мікрокомпозити Гл/ПАН синтезували хімічним окисненням Ан *in situ* АПС у водних розчинах 0,1, 0,5 та 1,0 М HCl [97], H_2SO_4 [98], ОК [82], ЦК [85, 86, 99], ЯК [83] за наявності дисперсії Гл і за температури 20 ± 1 °С. Співвідношення компонентів Ан : Гл становило 8 : 1, 4 : 1, 2 : 1, 1 : 1, 1 : 2, 1 : 4 і 1 : 8, співвідношення Ан : АПС – 1 : 1,1. Виходи ПАН у композитах практично відповідали вмісту Ан у реакційній суміші. Питома площа поверхні Гл становила ~ 58 м²/г, а після полімеризації Ан у співвідношенні Ан : Гл $\sim 1 : 1$ зменшувалася практично вдвічі.

Монтморилоніт використовують для створення різних композитних матеріалів з ПАН за допомогою різних методів полімеризації Ан [11]. Полімеризацію Ан за наявності двох шаруватих силікатів Na–ММт (Portaclay[®]) та природного Mg-вермикуліту проводили у водних розчинах H_2SO_4 [20, 29]. Готові продукти після дедопування допували промиванням водними розчином HCl з метою обміну сульфат іонів на іони хлору. Мінерал Na^+ –ММт (сметит) використовували для синтезу інтеркальованих композитів ПАН/ Na^+ –ММт емульсійною полімеризацією Ан за наявності АПС в мікроемульсії типу масло/вода (пентанол/вода) за наявності натрійлаурилсульфату в 1 М HCl за температури 0 °С [100, 101] чи у водному розчині ДДБСК як емульгатора і допанта [57]. Нанокompозит ПАН/ Na^+ –ММт синтезували інтеркалятивною полімеризацією Ан *in situ* у водному розчині 1,5 М HCl [39]. Молярне співвідношення Ан : АПС 1 : 1 та співвідношення ПАН : Na^+ –ММт у готовому композиті ПАН/ Na^+ –ММт становило 12,3/87,7, 24,7/75,3 і 74,7/25,3 %. [50]. Інтеркальований нанокompозит ПАН/ММт синтезований у водному розчині 1 М HCl за наявності стовбурчастого ММт [52] окисненням Ан АПС. Нанокompозити ПАН/ММт та ПАН/Вт готували хімічним окисненням *in situ* Ан АПС в 0,1 М водному розчині HCl [18, 56, 102] чи в водному розчині HCl і натрій додецилбензенсульфату окисненням Ан $K_2S_2O_8$ [51] за наявності невеликих кількостей спеціально підготовленого (деламінованого) Вт [18, 51, 56].

Автори [70] одержували композити ПАН/ММт двома способами, а саме полімеризацією анілін гідрохлориду чи анілін сульфату АПС у водних суспензіях ММт або шляхом інтеркаляції анілін гідрохлориду у водній суспензії ММт з наступним окисненням АПС, тобто поверхневою та інтеркалятивною полімеризацією аніліну.

Електропровідні нанокompозити ПАН/ Na^+ –ММт та ПАН/О–ММт (органомМт) отримували емульсійною полімеризацією Ан АПС *in situ* в розчині 1 М HCl і дисперсії 3 % Na^+ –ММт та О–ММт за наявності ДБСК [57] натрій додецилсульфату за наявності 5, 10 чи 15 % Na^+ –ММт, органофілізованого цетил-3-метиламоній бромідом (СТАБ), у водних розчинах HCl [45], чи суспензійною полімеризацією Ан *in situ* ініційованою АПС в 1 М HCl за наявності різних ММт [40, 52], Ca^{2+} –

ММт у водних розчинах анілін хлориду [20, 35], та різних співвідношень Ан : ММт у водних розчинах [103].

Порошкоподібні наноккомпозити ПАН–ДДБСК та ПАН–КСК з Na^+ ММт синтезовані емульсійною полімеризацією шляхом окиснення Ан АПС у водних розчинах ДДБСК та КСК при 25°C [55] за молярного співвідношення ДДБСК або КСК з Ан 1 : 1.

Наноккомпозити ПАН/ММт, приготовлені окисненням Ан АПС у водній суспензії ферумвмісного ММт [20], містили як інтеркальовані олігомери ПАН, так і частково інтеркальовані макромолекули ПАН, які утворювалися завдяки частковому катіонному обміну Ca^{2+} на поліанілін і втратою води. Інтеркальований наноккомпозит ПАН/ Ce^{3+} –ММт синтезований з використанням Ce^{4+} –ММт [104].

Окисненням Ан АПС (співвідношення Ан : АПС становило 1) у водних розчинах 0,1 М НСІ за наявності зразків ММт, модифікованих поліоксіалкіленами (поліоксіпропілен діамін (ПОПД), поліоксіпропілен триамін та поліоксіетилен діамін тощо) синтезували композити ПАН/ММт [105].

Палигорськіт має шарувату (Т–О–Т) структуру, його склад описують формулою $\text{Mg}_4[(\text{OH})_2\text{Si}_6\text{O}_{15}]\times 6\text{H}_2\text{O}$. Наноккомпозит палигорськіт/поліанілін (Пт/ПАН) за співвідношення компонентів 1 : 1,25 синтезували окиснювальною полімеризацією Ан АПС за наявності Пт у водних розчинах H_2SO_4 [106].

Сепіоліт (Ст) з ланцюжко або волокнисто подібною палигорськіту (Т–О–Т) структурою. На відміну від Пт в сепіоліті Mg, може заміщуватись на Fe^{2+} і Fe^{3+} [107]. За властивостями Ст аналогічний палигорськіту [11]. Наноккомпозит ПАН/Ст синтезували окисненням Ан *in situ* АПС у водній дисперсії сепіолітового волокна (довжина 1–2 500 мкм і діаметр 20–25 нм) в 1 М розчинах НСІ [77]. Співвідношення Ан : Ст у реакційній суміші становило 1 : 10, температура синтезу 0°C . Гібридні композити ПАН/Ст отримували також окисненням Ан *in situ* АПС у водних розчинах H_3PO_4 за наявності сепіолітового волокна (довжина 1–5 мкм і діаметр 20–40 нм) [15]. Співвідношення між Ан : Ст становили 1 : 9, 3 : 7 і 5 : 5. Встановлено, що наявність H_3PO_4 в реакційному розчині сприяє міжфазній взаємодії між Ан і поверхнею Ст у гібридному композиті ПАН/Ст [15].

4. Композити поліаніліну з філосилікатами двошарової структури

Філосилікати двошарової структури (Т–О), як-от галоїзит, каолініт, каолін тощо, є цікавими об'єктами для створення КМ із ПАН [34, 72, 74, 95].

Серед двошарових ПМ цікавим мінералом є галоїзит $(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4)\times 2\text{H}_2\text{O}$ – природний глинистий мінерал із кристалічною двошаровою структурою, утвореною комбінацією октаедрів AlO_6 з тетраедрами SiO_4 [95, 108]. Феноменальним явищем для Гт є утворення нанотрубок [108] з внутрішнім діаметром 30 нм, у тім числі і багатостінних [95] з довжиною 0,25–4 мкм і високою питомою поверхнею [109]. Крім того, Гт є достатньо стабільним мінералом у розчинах кислот та лугів [109]. Нанотрубки Гт є перспективними природними заміниками нанотрубок Карбону.

Композитні плівки ПАН/НТГт отримували інтеркалятивною полімеризацією Ан, нанесеного з парів на поверхню та пори НТГт, сформованих з тіксотропного гелю модифікованого Cu^{2+} трубчастого Гт. Окисником Ан слугувала окисно-відновна пара Cu(II)/Cu(I) [34]. Модифіковані гематином НТГт (НТГт/Гем) використано як каталізатор окиснення Ан H_2O_2 в біонаслідувальному синтезі електропровідного наноккомпозита НТГт/Гем/ПАН у кислому середовищі [72]. Цей

метод є легким шляхом безпосереднього використання Гем як каталізатора для синтезу ПАН у кислому середовищі без складних стадій хімічної функціоналізації і відкриває можливість для великомасштабного синтезу ПАН за допомогою біонаслідувального каталізатора, нанесеного на НТГт [72]. Нанокompозити ПАН/НТГт готували хімічною окиснювальною полімеризацією Ан *in situ* АПС в розчині суспензії НТГт, модифікованого самоорганізованим шаром тіолу (3-меркаптопропілтриметоксі силану), перетвореного дією H_2SO_4 в сульфонову кислоту. Співвідношення Ан : НТГт (модифіковані) становило від 1,0 мл Ан : 0,0538 г НТГт до 1,0 мл Ан : 4,0864 г НТГт [53], що значно перевищувало вміст утвореного ПАН.

Електропровідні композити ПАН/НТГт синтезовано емульсійною полімеризацією Ан *in situ* у водних розчинах різних концентрацій HCl [74]. Співвідношення (мас.) Ан : НТГт становило $\sim 1 : 3$. У водних розчинах 1 М HCl у співвідношенні Ан : НТГт, яке дорівнювало $\sim 1 : 2$, синтезовано нанокompозити ПАН/НТГт [95]. Окисником Ан у цих синтезах слугував АПС.

Каолініт – двошаровий ПМ (Т–О), який завдяки відсутності у складі будь-яких іонів може легко утворювати з ЕПП структури інтеркальованого типу [48]. Каолініт має практично ідеальну кристалічну структуру [37]. Каолін (Кн), основою якого є Кт, також використовують для синтезу КМ із ПАН. Він, на відміну від Кт, має широкий елементний склад [36, 48]. Синтез мікрокомпозитів ПАН/Кт із фракціями різнорозмірних мікрочастинок Кт у водних розчинах 1,0 М кислот різної природи, а саме HCl, H_2SO_4 , $HClO_4$, HNO_3 і CH_3COOH за температури 20 °С, провели автори [36]. Як окиснювач, використовували Калію біхромат за молярного співвідношення окисник/анілін, яке дорівнювало 0,33. Нанокompозити ПАН/Кт успішно синтезовано окисненням Ан *in situ* АПС за наявності дисперсії нанорозмірного Кн за різних співвідношень Кн : Ан, а саме 0 %, 5 %, 10 %, 15 %, 20 %, 50 % і 0,5 г полівінілпірролідону (ПВП) у водних розчинах 1 М HCl і молярному співвідношенні Ан/АПС 4 : 1 за температури 80 °С [48].

Синтез композитів ПАН/Кт окисненням Ан *in situ* АПС [37, 64, 110] проводили у водних розчинах різних концентрацій HCl за наявності дисперсій Кт.

5. Композити поліанліну з філосилікатами пористої та каркасної структури

До ПМ пористої та каркасної структури ми віднесли: атапульгіт, діатоміт, цеоліт та пемзу. Атапульгіт (Ат) – гідратований магнієвий алюмосилікат, який є ПМ з фібрилярною морфологією і пористою кристалічною структурою [111], утвореною тетрагедральними шарами алюмосилікату [78].

Нанокompозити Ат/ TiO_2 /ПАН синтезовано окисненням Ан *in situ* АПС упродовж 5 год при 0 °С в 1 М водних розчинах різних кислот-допантів (HCl, $HClO_4$, CСК, а також подвійних сумішей кислот HCl+CСК) за наявності гексадецилтриметиламонійброміду (ГДТМАБ) та дисперсії наночастинок Ат, модифікованих TiO_2 (Ат/ TiO_2) в атмосфері нітрогену [78]. Молярне співвідношення Ан : ГДТМАБ становило 10 : 1, а масове співвідношення Ан : Ат/ TiO_2 – 3 : 1 [78]. Найефективнішим допантом ПАН виявилась хлоридна кислота.

Діатоміт майже чистий діоксид кремнію, складений з скам'янілих водоростей, є пористим мінералом і може поглинати в два–три рази більше рідини від своєї ваги [73]. Електропровідні композити ПАН/Дт отримано модифікацією поверхні Дт поліанліном у процесі хімічної окиснювальної полімеризації Ан $NaClO_2$ в водному 2 М розчині HCl [47, 73]. Співвідношення Ан : Дт становило $\sim 1 : 1$. Пока-

зано, що композит не є сумішшю ПАН з Дт, а між ними існує міжфазова взаємодія на межі розділу Дт | ПАН завдяки утворенню водневого зв'язку між електронегативною поверхнею Дт й аміногрупами (N–H) в макромолекулах ПАН [47, 112].

Природний цеоліт – полікристалічний 3-вимірний алюмосилікат (TO_4), де Т – Si або Al, мікропористий матеріал каркасної структури з практично рівномірним розподілом пор за розмірами 2 нм і більше [113, 114]. Каркасна структура цеолітів містить взаємозалежні порожнини, які звичайно заповнюються катіонами IA або IIA групи, які можна обміняти на катіони аніліну [113]. Однак більш поширеними є синтетичні цеоліти як такі, які мають контрольований нанорозмірний діаметр пор ~ 2 нм [44, 115, 116].

Композити ПАН зі здалегідь підготовленим морденітом (ПАН/Мт) синтезували у каналах морденіту (одновимірний) та Y-цеоліту (тривимірний) [117]. Дегідратовані пори Мт та Цт, що містили різні концентрації карбоксидних груп, здалегідь насичували Ан з гексанового розчину. Окиснення Ан проводили додаванням АПС до водної суспензії ПМ. Як наслідок, отримано інтрацеолітові поліанілінові ланцюги [117]. Методом хімічного окиснення Ан *in situ* з використанням Цт як матриці синтезовано композити на основі ПАН/Цт і з'ясовано, що морфологія плівки композита ПАН/Цт стосовно плівки чистого ПАН явно відрізняється [115]. Показано, що наявність Цт впливає на термостабільність композита. Синтез нанокомпозитів ПАН/клинотилоліт (ПАН/Клт) проводили окиснювальною полімеризацією Ан АПС за наявності 1, 3 чи 5 % Клт у водному 0,1 М розчині HCl [114].

Модифікацію Цт електропровідним ПАН проводили окиснювальною полімеризацією Ан АПС у водному розчині 1 М HCl за наявності дисперсії Цт й отримували нанокомпозити ПАН/Цт [116]. Електропровідні зразки ПАН і композитів ПАН/Цт готували шляхом окиснення Ан FeCl_3 за молярного співвідношення Ан/ FeCl_3 1 : 1 у водних розчинах HCl при pH = 2,0 за наявності Цт діаметром пор 3,56 нм [71]. Попереднє насичення пор Цт аніліном із розчину в гексані з наступним етапом окиснення Ан АПС в 1 М водних розчинах HCl [118] приводить до утворення ПАН в порах Цт у співвідношенні ПАН : Цт 1 : 1, а за вищих співвідношень 19 : 1, 14,5 : 1 – до додаткового покривання поверхні Цт агрегованими макромолекулами ПАН. Синтез мікрокомпозита Цт/ПАН проводили також окисненням АнСт АПС у водних розчинах H_2SO_4 за наявності Цт за співвідношення Ан : Цт 1 : 9 [119].

Магнієву фольгу як анод у гелі з полівінілового спирту (ПВС) як електроліті використовували для дослідження старіння катода з ПАН/Цт. Швидкість старіння клітин у ПАН/Цт сповільнювалась від 70 до 320 год, що підтверджує ефект впливу пор Цт на інкорпорований ПАН. Найкраще поєднання високої провідності, повільного старіння катода і високу питому енергію клітин отримано від 25 до 35 % вмісту Цт в композиті [31].

Композити на основі ПАН та пемзи (ПАН/Пм) синтезували окисненням Ан АПС (1 : 1 мас.) при pH 2,4 (кислоту не зазначено) за співвідношення Ан : Пм (мас.) 1,7 дисперсії Пм [120]. Вміст ПАН у готовому композиті становив 67 %. У водному розчині 2 М HCl окисненням Ан АПС за співвідношення 2 : 1 при 25 °C за наявності Пм синтезовано нанокомпозити ПАН/Пм із вмістом ПАН 64 % і 85 % [75].

6. Механізм формування композитів на основі поліаніліну та мінеральних компонентів

Визначення механізму формування композитів на основі ПАН та ПМ є важливим питанням, яке покликане виявити найбільш оптимальні умови та шляхи для створення високопродуктивних мікро- та наноструктурованих КМ.

Механізми синтезу “чистого” ПАН розглянуто в [8, 121–124]. Окиснення Ан відбувається з автоприскоренням (фактично автокаталітичний процес) [125–127]. Каталітичною активністю, крім ПАН, володіють також проміжні продукти окиснення, що утворюються в процесі окиснювальної полімеризації в тих чи інших умовах проведення синтезу, зокрема, *para*-фенілендіамін та його *N*- і *N,N'*-заміщені похідні і бензидин чи заздалегідь адсорбовані молекули гематину [72].

Різні методи та механізми синтезу чистого ПАН описані в [121, 122], також є кілька статей про підготовку композитів ПАН/ММт [70, 128, 129]. У [44] наведено механізм синтезу композита ПАН/Цт (синтетичний) при співвідношенні Ан : Цт 1 : 1. У праці [29] проведені та проаналізовані результати двох різних способів полімеризації Ан, а саме – одностадійного процесу полімеризації за наявності ММт чи Вт і двостадійного процесу з інтеркаляцією Ан і подальшим окисненням у структурі філосилікатів. В обох способах автори застосовують два різні анілін-вмісні продукти – анілінсульфат та анілінгідрохлорид.

Автори [74] з'ясували, що наявність мінеральних кислот у реакційному розчині сприяє утворенню на поверхні НТГт від'ємно заряджених адсорбційних центрів, на яких адсорбуються катіони аніліну, завдяки чому поверхня НТГт стає більш спорідненою до Ан, що полегшує його адсорбцію. Якщо додати АПС, відбувається полімеризація Ан на поверхні НТГт, які покриваються поліаніліном [74]. У випадку НТГт, модифікованих самоорганізованим шаром сульфонові кислоти, яка водночас є і допантом ПАН, окиснення аніліну АПС відбувається на внутрішній та зовнішній поверхнях нанотрубок. За цих умов відбувається інкапсуляція ПАН у регулярні трубчасті структури “господаря”, модифікованих НТГт, які можуть бути схильними до формування з ПАН структур ядра/оболонка з поліпшеним впорядкуванням ланцюжків ПАН в його аморфних провідних зернах [53].

Найпростішим механізмом синтезу КМ на основі ПАН і ПМ є утворення солі аніліну з кислотами допантами, тобто процес протонізації, паралельно з цим процесом відбувається адсорбція утворених катіонів на негативно зарядженій поверхні мінералів. Кислота-допант сприяє зростанню спорідненості поверхні ПМ до катіонів аніліну, підвищуючи їхню адсорбцію на поверхні ПМ. Утворена сіль аніліну є своєрідним модифікатором поверхні ПМ і є мономером, який окиснюється окисниками до ПАН за спрощеною схемою (рис. 2).

Застосування амфіфільних допантів [91], як, наприклад, 3-пентадецилфеніл фосфорна чи 3-пентадецилфеніл-4-сульфонова кислоти призводить до утворення циліндричних міцел, які є м'якими темплейтами структурно-керуючими агентами синтезу наноструктурованого ПАН. Молекули амфіфільних допантів у процесі синтезу діють також як інтеркалюючі агенти-домішки. Фібрилярна морфологія виникає внаслідок гетерогенної нуклеації, що супроводжується невизначеним механізмом росту [91]. З іншого боку, керованою полімеризацією Ан через гомонуклеацію, згодом анізотропний механізм росту самоорганізацією формуються стрижневі структури в стержнеподібних міцелах [91].

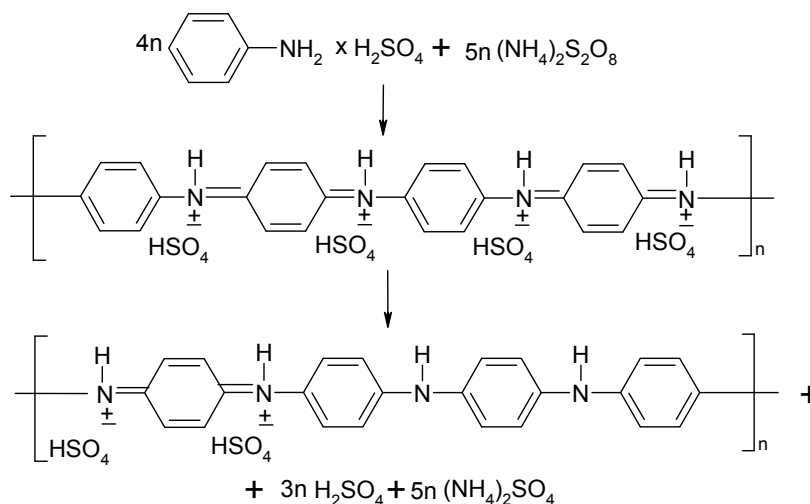


Рис. 2. Стехіометрія хімічного окиснення аніліну амоній пероксодисульфатом до поліаніліну гідрогенсульфату у водному розчині 0,5 М H_2SO_4 [70].

Fig. 2. Stoichiometry of chemical oxidation of aniline with ammonium peroxodisulfate to polyaniline hydrogen sulfate in an aqueous solution of 0.5 M H_2SO_4 [70].

За умови більшого вмісту Ан відносно ПМ макромолекули ПАН покривають поверхню частинок ПМ завдяки кулонівській взаємодії між позитивними зарядами атома нітрогена ПАН і негативно зарядженою поверхнею ПМ. Більше того, у разі надлишку мономера він полімеризується в розчині поза частинками ПМ в розчині з'являється "вільний" поліанілін, не закріплений на поверхні ПМ. Частинки ПМ з нанесеним ПАН можуть легко агрегуватися, як от ПАН/ММТ завдяки значному співвідношенню площ [129]. Очевидно, що регулюючи співвідношення Ан/ПМ у реакційному розчині, можна досягнути переважаючого утворення ПАН у міжшарах (галереях) чи порах, а також повного покриття частинок ПМ з мінімальною полімеризацією частини мономера в розчині поза межами частинок ПМ.

Аналіз результатів, отриманих авторами [31], дав їм змогу зробити висновки про можливість впливу границь зерен Цт як активних редокс-об'єктів, на яких може бути ініційована полімеризація аніліну.

Загалом процес полімеризації Ан у розчині за наявності дисперсії ПМ з огляду участі ПМ, можна розділити на три: перший – полімеризація Ан *in situ*, або так звана поверхнева полімеризація; другий – полімеризація Ан в суспензії ПМ; третій – полімеризація Ан інтеркальованого у міжшарові простори ПМ.

Полімеризація Ан *in situ* за наявності частинок ПМ, або так звана поверхнева полімеризація [130–133], ґрунтується на тому, що будь-яка міжфазова межа наявна у водній реакційній суміші вкривається плівкою ПАН різної морфології. Якщо Ан був інтеркальований у шаруватий ПМ заздалегідь [17, 102, 134–136], перед тим як додавати окиснювач, то формування композиту, на думку авторів [70], має відбуватися дещо по-іншому. З'ясовано, що у першому випадку відбувається покриття

зовнішньої поверхні частинок ПМ, а утворення ПАН в міжшарових просторах ПМ, ймовірно, відбувається в останньому випадку [137, 138]. Проведення багатьох експериментів за достатньо тривалого часу (до декількох днів) для інтеркаляції Ан у міжшарові простори ПМ, не було встановлено відмінності у механізмах і обидва механізми відбувалися одночасно [70]. Однак, молекулярні маси ПАН, утвореного у міжшарових просторах ММт, є нижчими за молекулярну масу ПАН, утвореного поза межами ММт, що зумовлено структурообмежувальними умовами полімеризації Ан у міжшарових просторах ММт. Зменшення молекулярної маси ПАН простежуються у разі збільшення вмісту ММт в композиті, що підтверджено також зменшенням довжини спряженого поліанілінового ланцюга [57]. Зазвичай під час синтезу композитів ПАН з ПМ відбувається як полімеризація на поверхні, полімеризація в порах чи міжшарових просторах ПМ, так і в розчині поза межами частинок ПМ [70]. Для отримання інтеркальованих композитів необхідно проводити спеціальні процедури підготовки Ан для полімеризації у порах чи міжшарових просторах ПМ. Під час виділення композиту з реакційної суміші відділити частинки ПАН, синтезовані поза межами частинок ПМ є практично неможливим.

Аналіз результатів синтезів композитів ПАН/ММт, синтезованих з використанням різних шляхів, як-от окиснювальної полімеризації Ан *in situ* [54], хімічної інтеркаляції [102], механохімічної інтеркаляції Ан [139] та електрохімічної полімеризації Ан [67] засвідчує, що кінцеві продукти мають практично однакові властивості.

7. Властивості композитів природний мінерал/поліанілін

Властивості композитів ПАН/ПМ досліджують за допомогою сучасних фізичних методів аналізу, як от термічний та диференціально-термічний аналізи, диференціально сканувальна калориметрія, чотирихелектродний метод вимірювання електричної провідності, реологічні дослідження тощо. Зазвичай проводять порівняння властивостей композитів ПАН/ПМ із властивостями чистого поліаніліну. Однією з важливих властивостей КМ на основі ПАН та ПМ є питома електропровідність.

7.1. Електропровідність композитів природний мінерал/поліанілін

Відомо, що електропровідною формою ПАН є його солі з різними кислотами-допантами, так звані емеральдинові солі (ЕМС) поліаніліну, які отримують у процесі синтезу, або додатково чи повторно після переведення в емеральдинову основу (ЕМО) допують кислотою, відмінною від використовуваної під час синтезу. Електропровідність ЕМС поліаніліну залежить від природи кислоти-допанта, умов синтезу, а саме температури, часу, концентрації кислоти-допанта, а також ступеня кристалічності отриманого ПАН. За умов синтезу композитів ПАН із ПМ їхня електропровідність є зазвичай нижчою за електропровідність чистого ПАН через неелектропровідний характер ПМ.

Із аналізу результатів, наведених у різних роботах, важко зробити однозначні висновки про вплив того чи іншого фактора на питому електропровідність композитів ПАН/ПМ тому, що їхні синтези проводили в різних умовах – за різних температур, за наявності різних кислот-допантів та їхніх концентрацій, за різних співвідношень Ан : окисник, за наявності речовин емульгаторів, з використанням різних ПМ і, що важливо, різним співвідношенням ПАН : ПМ в отриманих композитах, а також додатковим допуванням ПАН у готових зразках тощо. Незважаючи на чисельні дослідження, вплив ПМ на властивості, зокрема провідність отриманих

композитів, не є систематично вивченим [29]. Однак аналіз наявних результатів дає можливість зробити деякі проміжні висновки.

Наноккомпозити Ат/ТiO₂/ПАН, доповані (НСІ, ССК, НСІ+ССК і НСІO₄) кислотами АТОП, мають вищий коефіцієнт Зеєбека, електричну провідність і нижчу теплопровідність порівняно з чистими ТiO₂, ПАН або їхніми композитами [78]. Електропровідність наноккомпозитів Ат/ТiO₂/ПАН, допованого сумішшю НСІ+ССК, сягає 6,67 См/см при 100 °С і виявляє типову неметалічну температурну залежність. Коефіцієнт Зеєбека цього композита становить 57 мкВ/К при 363 К, що майже в 2–4 рази вище, ніж чистого ТiO₂ і ПАН.

Отже, визначено, що морфологія частинок наноккомпозитів, як, наприклад, ПАН/Бт впливає на їхню питому електропровідність [91]. Показано, що провідність композитів ПАН/Бт контролюється двома факторами: вмістом ПМ та концентрацією допанта. Збільшення вмісту Бт приводить до зменшення провідності композитів ПАН/Бт завдяки просторовому розділенню електропровідних частинок ПАН, а збільшення вмісту допанта приводить до збільшення провідності, що зумовлено зростанням ступеня протонування і, відповідно, збільшення кількості поляронів (катіон-радикалів), тобто носіїв заряду. Додавання Бт у ПАН зменшує електропровідність композитів приблизно на два порядки тоді, як за опромінення зразків простежується невелике збільшення провідності [76], а збільшення вмісту Вт (кремнезему) в композиті ПАН/Вт приводить до зростання його електропровідності в 15 разів (від 1,16 до 16,67 См/см), що зумовлено поглинанням вологи [56].

За вмісту композита ~15 % в матриці ЕВА електропровідність композитів за відповідної концентрації ПАН–ПДФСК (15,3 %), ПАН/Бт–ПДФСК (15 %), ПАН–ДДБСК (15,5 %) та ПАН/Бт–ДДБСК (15,2%) становила 0,585, 0,625, 0,463 і 0,0843 См/м, відповідно. Подібна зміна електропровідності спостережувалася за додавання невеликої кількості провідного наповнювача. За наявності 5 % ПАН–ПДФСК, ПАНСН–ПДФСК, ПАН–ДДБСК та ПАННТ–ДДБСК провідність збільшена до $2,03 \times 10^{-3}$, $8,03 \times 10^{-3}$, $2,0 \times 10^{-3}$ та $8,72 \times 10^{-3}$ См/м, відповідно [92].

Електрична провідність наноккомпозитів ПАН/НТГт, модифікованого самоорганізованим шаром органічної кислоти, за співвідношення НТГт : Ан 0,0538 г/1 мл становить $7,02 \times 10^{-2}$ См/см, а за співвідношення 4,0864 г/1 мл – $1,34 \times 10^{-2}$ См/см. Тоді як електропровідність наноккомпозитів ПАН/НТГт при вищенаведених співвідношень Ан/НТГт становить $2,14 \times 10^{-6}$ і $1,09 \times 10^{-7}$ См/см [53]. Максимальна провідність наноккомпозита ПАН/НТГт, модифікованого самоорганізованим шаром органічної кислоти, за вмісту модифікованих НТГт ~30 % становила 0,843 См/см, а електропровідність чистого (депованого) ПАН 10^{-8} См/см. Очевидно, що поліпшення електропровідності наноккомпозитів може бути зумовлено прищепленою *in situ* сульфаноною кислотою як допанта, вміст якої був вищим, коли в композит було введено більше модифікованих нею НТГт. Інкапсуляція ПАН в регулярну трубчасту структуру “господаря” – модифікованих НТГт, полегшує проскок носіїв заряду між ланцюгами полімеру, завдяки чому наноккомпозити демонструють підвищену електропровідність. Автори припускають, що НТГт, модифіковані сульфаноною кислотою, можуть бути схильними до формування з ПАН структур ядра/оболонка, які покращують впорядкування ланцюжків ПАН в його аморфних провідних зернах [53]. Електропровідність чистого ПАН автори не вказують, однак варто очікувати, що вона є близькою за значенням до електропровідності композита з мінімальним вмістом ПМ. Аналіз електропровідних властивостей плівок Cu(II)–Гт і ПАН/Гт показує, що значення їхнього опору

становили 5×10^8 і 3×10^{10} Ом·см⁻², відповідно. Високий опір плівок ПАН/НТГт пояснюють тим, що ПАН, який знаходиться на зовнішній поверхні НТГт, є окисним і має ізоляційні властивості. Натомість наявність катіонів Cu^{2+} дещо сприяє провідності плівок Cu(II)-Гт [34]. Питома електропровідність нанокompatитів НТГт/Гем/ПАН становить 0,88 См/см [72]. ПАН у композитах перебував у формі ЕмС *para*-толуенсульфонової кислоти (*p*-ТСК). Електрична провідність нанокompatитів ПАН/НТГт за кімнатної температури становить близько 0,1 См/см [53]. Електропровідність композитів ПАН/НТГт (співвідношення мас ПАН/НТГт у композитах 0,30–0,44) за збільшення вмісту НСІ в реакційній суміші зростає від $6,5 \times 10^{-5}$ до $1,2 \times 10^{-3}$ См/см. Як бачимо з вищенаведеного, питома електропровідність нанокompatитів на основі ПАН та НТГт може набувати різних значень, величина яких залежить від вмісту ПМ, концентрації та природи кислоти-допанта, морфології шару ПАН на поверхні НТГт. За цих умов деякий вплив можуть мати наявні іони у складі плівки ПАН.

Електропровідність мікрокомпозитів ПАН/Гл залежить від природи кислот допанта, які використовували для створення кислотного середовища (див. таблицю).

Як бачимо з таблиці, найвищою є електропровідність композита, синтезованого в 0,5 М розчині НСІ [97], подібно як і в праці [36], H_2SO_4 [98], ЯК [83], ОК [82] і ЦК [85, 86, 99]. Електропровідність ПАН, допованого ОК, становить 0,065 См/см [150]. Електропровідність ПАН, синтезованого в середовищі НСІ (6,38 См/см), є вищою за електропровідність ПАН, синтезованого в середовищі H_2SO_4 (1,26 См/см) [151].

**Електропровідність зразків композитів ПАН/Гл.
Співвідношення компонентів 1 : 1. $T = 293$ К**

**Electrical conductivity of samples of PAn/Gl composites.
The ratio of the components is 1 : 1. $T = 293$ K**

Зразок	$\chi \pm 5 \cdot 10^3$, См·см ⁻¹ *				
	НСІ [97]	H_2SO_4 [98]	ОК [82]	ЯК [83]	ЦК [85, 86, 99]
0,110	0,263		0,051	0,048	0,122
Гл/ПАН (1:1)	0,041	0,020	0,0024	0,0092	0,029
Гл	$6 \cdot 10^{-6}$				

* Примітка: досліджувані зразки додатково не доували після промивання.

Електропровідність композитів за співвідношення ПАН : Гл, яке дорівнює 1 : 1, практично в п'ять разів є нижчою за електропровідність ПАН, допованого відповідними кислотами (див. таблицю). Як бачимо, значення, отримані в працях [82], близькі до результатів інших авторів. Збільшення вмісту Гл у композитних матеріалах із ПАН приводить до зменшення їхньої питомої електропровідності.

Електропровідність композита ПАН/Дт при 293 К з вмістом ПАН 8 % становить 0,028 См/см [112], а з 28 % ПАН 0,29 [73] і 5,08 См/см за вмісту ПАН 85 % [149] при 298 К, відповідно, тоді як електропровідність чистого ПАН – 6,28 См/см. Перший зразок синтезований окисненням Ан АПС, а другий окисненням Ан NaClO_2 . Зі зменшенням вмісту ПАН у композиті від 85 до 28 % його електропровідність зменшується у 18 разів. Композит ПАН/Дт із 85 % ПАН показує хорошу електрохімічну стабільність у водному середовищі з рН 4,0 [149]. Плівко-

вий електрод з композита ПАН/Дт має хорошу редокс-оборотність у водному середовищі, починаючи від рН 1,0 до 7,0 і показує непогану електрохімічну циклічну стабільність у водному середовищі за рН 4,0 [149]. Електропровідність композита ПАН/Дт із 8 % ПАН зі збільшенням температури від 278 до 463 К зменшувалася. Активна провідність цього композита простежувалась у діапазоні від 10 до 10^5 Гц, що сильно відрізняється від провідності чистого ПАН і зумовлено нижчими значеннями діелектричної погійної та електричними втратами, ніж у ПАН [47].

Наноккомпозити ПАН/ММт нанесені на скляну поверхню у вигляді тонкої плівки, володіють відносно високою електропровідністю стосовно плівок чистого ПАН. Максимальна провідність плівок ПАН/ММт становить 356 См/м [152], тоді як плівок ПАН – $6,91 \cdot 10^{-4}$ і $3,14 \cdot 10^{-2}$ См/м для ПАН/CdS і 1,07 См/м для наноккомпозитних плівок ПАН/карбоксіметил целюлоза [153].

Електропровідність ПАН–НСІ становила 83 См/см, інтеркальованих наноккомпозитів ПАН/Na⁺ММТ, ПАН/ММт 15А та ПАН/ММт 20А – 61 См/см, а ексфоліюваних наноккомпозитів ПАН/ММт 10А та ПАН/ММт 30В – 62 См/см з вмістом 5 % ПМ, що зумовлено наявністю непровідних частинок ПМ між полімерними ланцюгами [40]. Електропровідність інтеркальованого наноккомпозита ПАН/Na⁺ММт за вмісту ПАН 74,7 % становила 0,3 См/см за кімнатної температури, а електропровідність чистого ПАН–НСІ – 0,5 См/см [39]. Питома електропровідність композитів ПАН–НСІ/ММт становить 0,037–0,120 См/см, а емеральдинової солі ПАН–НСІ – 12–14 См/см [45]. Нижчі значення електропровідності даного композиту зумовлені наявністю неелектропровідних частинок ММт між ланцюгами ПАН. Однак електропровідність цих наноккомпозитів є ще досить високою.

Автори [55] визначили, що природа органічної кислоти–допанта впливає на електропровідність композитів ПАН з ММт. Для композитів ПАН–ДДБСК/ММт електропровідність становила 0,1 См/см, а ПАН–КСК/ММт – 1,0 См/см за кімнатної температури [55]. Електропровідність інтеркальованих наноккомпозитів ПАН/ММт, отриманих авторами [20], становить $3,3 \times 10^{-4}$ См/см, тоді як електропровідність чистого ПАН – 4,5 См/см. З'ясовано, що часткова інтеркаляція ПАН у міжшарові проміжки ММт призводить до великої неоднорідності міжшарової структури, що супроводжується різким зниженням електропровідності наноккомпозита стосовно чистого ПАН [20]. Автори [29] дослідили вплив тиску на планарну та перпендикулярну провідність таблетованих зразків і показали, що на електропровідність композитів впливає тиск, за якого формували таблетки ПАН/ПМ для аналізу. Збільшення тиску призводить до суттєвого зменшення питомої електропровідності зразків.

Електропровідність інтеркальованих наноккомпозитів ПАН/ММт за співвідношення реагентів у реакційних сумішах АН/ММт 20/80, 35/65, 50/50 і 75/25 становило $8,1 \times 10^{-5}$, $3,9 \times 10^{-2}$, 0,13 і 0,29 См/см, тоді як електропровідність чистого ПАН становила 4,0 См/см [103]. Композит ПАН/ММт, синтезований при 5 °С, мав електропровідність 0,6 См/см, а синтезований при 25 °С – 0,13 См/см. Різниця в температурах синтезу в 20 °С спричинила відмінність в електропровідностях у ~4,5 разів. Очевидно, що за нижчих температур утворюється ПАН з вищим ступенем кристалічності. Електропровідність інтеркальованого наноккомпозита ПАН/ММт за наявності 19 % ММт становить $3,7 \times 10^{-2}$ См/см [52].

На електропровідність композитів впливає наявність катіонів Na⁺ в міжшарових просторах філосилікатів [129] та заряд силікатного шару [20, 29].

Для модифікації ММт поліанліном використано ПМ різного географічного походження, а саме клоізит- Na^+ (ММт-Кл) (штат Техас, США), ММт (регіон Іванчиче, Чехія (ММт-ІВ) і ММт з (Південна Дакота, США (ММт-БФ). Електропровідності композитів ПАН з цими трьома різними типами ММт, приготовлених поверхневою та інтеркалятивною полімеризаціями, є практично однаковими (за вмісту H_2O ~4–7 %). Показано, що провідність композитів зростає зі збільшенням вмісту ПАН від 4×10^{-6} до $1,6 \text{ См/см}$ (ПАН/ММт-Кл), від 6×10^{-7} до $2,9 \text{ См/см}$ (ПАН/ММт-ІВ) і від $4,6 \times 10^{-7}$ до $2,3 \text{ См/см}$ (ПАН/ММт-БФ) в композитах [70]. Як стверджують автори, інтеркаляція АН в міжшарових просторах ММт до полімеризації не мала помітного впливу на електропровідність отриманих композитів, яка визначалася, головню, вмістом ПАН, наявним на поверхнях частинок ММт.

Електропровідність нанокомпозитів ПАН з ММт, орґанофілізованим поліоксіалкіленами, становить від 5×10^{-6} до $3,72 \times 10^{-2} \text{ См/см}$ [105]. Збільшення вмісту ПАН приводить до зростання електропровідності, як і в інших подібних нанокомпозитах [97, 98]. Наявність високого вмісту вільних ланцюгів ПАН полегшує передання електронів між інтеркальованими ланцюгами ПАН, імовірно через з'єднання вільних ланцюгів ПАН. Провідність цих нанокомпозитів за певної концентрації поліоксіалкіленів зменшується зі збільшенням їхньої молекулярної маси (довжини ланцюга), який перешкоджає взаємодії і знижує провідність системи [105].

Результати авторів [70] показали, що покриття частинок ММт поліанліном визначає загальну електропровідність композитів, які отримували як поверхневою, так й інтеркаляційною полімеризацією тому, що дуже важко розділити вплив цих двох методів синтезів композитів на їхню електропровідність. З цієї причини обидва типи композитів поведуться аналогічно. Вміст ПАН у складі композита з ММт понад 30 % забезпечує їхню провідність у межах від 0,01 до 10 См/см . Електропровідність поверхневого ($1,4 \text{ См/см}$) та інтеркальованого ($2,3 \text{ См/см}$) композитів за вмісту ПАН 64 % і 30 %, відповідно, тоді як електропровідність чистого ПАН ($5,7 \text{ См/см}$) [70].

Зразки композита нановолокнистий ПАН, допований H_3PO_4 , за наявності ~12 % ММт- Na^+ чи ММт- COOH [81] мали вищу електропровідність, ніж чистий ПАН. Однак найкраща поверхнева провідність ($2,3 \text{ См/см}$) простежувалася для нанокомпозита ПАН/ММт- COOH , що очевидно зумовлено найвищою конформаційною протяжністю волокон ПАН [81] завдяки вищій спорідненості, модифікованого COOH групами ММт із макромолекулами ПАН. Подібний результат отриманий авторами [154], які показали, що гідрофільний нанокомпозит ПАН/Na-ММт, синтезований в 1 М HCl , має електропровідність нижчу на 5,8 %, а орґанофільний нанокомпозит ПАН/O-ММт вищу на 29,4 % порівняно з чистим ПАН. Електропровідність ПАН/ HCl становила 83 См/см , нанокомпозитів ПАН/ММТ Na^+ , 15А та 20А – 61 См/см , отриманої з ММт для ПАН-ММТ, отриманих з глини 10А та 30В – 62 См/см , що зумовлено наявністю ізоляційних частинок ПМ між полімерними ланцюгами [40].

Як визначили автори [50], електропровідність композитів ПАН/ММт залежить від наявності поруч із частинкам композита вільних доменів ПАН- EmC , які відіграють важливу роль у її збільшенні від $8,26 \times 10^{-7}$, $3,18 \times 10^{-3}$, $1,62 \times 10^{-2}$, 0,1 і до $1,56 \text{ См/см}$ зі збільшенням вмісту ПАН від 12,3, 24,7, 43,3, 74,7 % і чистого ПАН, відповідно.

Системні дослідження авторів [36] показали, що природа кислоти-допанта

впливає на електропровідність композитів ПАН/Кт, яка зменшується в ряду: $\text{Cl}^- > \text{HSO}_4^- > \text{ClO}_4^- > \text{NO}_3^- > \text{CH}_3\text{COO}^-$, а конкретні величини електропровідності мають такі значення, $\times 10^3$ См/см: 24,61; 0,7; 0,54; 1,60; 0,02 за вмісту ПАН у цих композитах, (%): 7,3; 7,7; 11,4; 4,4 і 1,6, відповідно. Найвищою є електропровідність композита ПАН/Кт, синтезованого в розчині HCl – $24,6 \times 10^{-3}$ См/см за вмісту ПАН 7,3 %, а найнижчою є електропровідність композита, синтезованого в розчинах CH_3COOH – 0,02 См/см. Однак вміст ПАН у цьому композиті є найменшим із вмістів в інших композитах – 1,6 %. Електропровідність композита ПАН/Кт практично не залежить від розміру частинок Кт. За вмісту в композитах ПАН/Кт ~7,8 % ПАН, допованого HCl, електропровідність становить 18,6–24,6 См/см за розмірів частинок у фракції 63–75 мкм–250–500 мкм. З'ясовано, що впродовж циклічного випробування нагрівання–охолодження композита ПАН/Кт, синтезованого в розчині HCl, в межах між 5 та 120 °C простежується збільшення його питомого опору з підвищенням температури [36], що засвідчує про електронний характер провідності. Крім того, співвідношення температура–опір є лінійною залежністю лише у дуже вузькому діапазоні температур.

Електропровідність композита ПАН/Пм за 25 °C за вмісту поліаніліну 67 % є низькою і становить $9,14 \times 10^{-5}$ См/см [120]. Композити ПАН/пемза мають низький питомий опір і високу ширину забороненої зони. Композит ПАН/Пм із вмістом 85 % Пм проявив електропровідність *p*-типу, а композит із вмістом Пм 64 % – провідність *n*-типу. Причиною перетворення провідності з *p*-типу на *n*-тип автори пояснюють збільшенням внеску аніон радикала у провідність [75]. Загалом електропровідність композитів ПАН/Пм із вмістом Пм 64 і 85 % становила $5,92 \times 10^{-3}$ і $2,49 \times 10^{-1}$ тоді як електропровідність зразка ПАН становить $7,28 \times 10^{-1}$ при 25 °C.

Провідність нанокompозитів залежить від структури поліанілінового ланцюга, а його формування залежить від кількості ініціатора, взятого для окиснення АН. Очевидно, що менша концентрація окисника не є сприятлива для утворення різних розгалужень у макромолекулярному ланцюгу та пере окиснення, які призводять до зменшення електропровідності нанокompозитів. Автори [51] визначили, що оптимальним для високої провідності (5,3 См/см) композитів ПАН/Вт є співвідношення мас АПС : АН, яке дорівнює 0,8. Електропровідність композита ПАН/Пт за співвідношення компонентів 1,25 : 1 становила 0,01 См/см [106]. Питома електропровідність композита ПАН/Цт за вмісту Цт від 10 до 50 % практично не залежить від вмісту ПМ і становить ~1,0 См/см [71], тоді як електропровідність композитів ПАН/Цт за співвідношення ПАН : Цт, яке дорівнює 19 : 1, 14,5 : 1 і 1 : 1 становить 0,16, 0,05 і 10^{-8} См/см, а чистого ПАН – 1,2 См/см [118]. Очевидно, що у випадку співвідношення ПАН : Цт 1 : 1 весь ПАН утворився в порах цеоліта, що принципово зменшило провідність композита, практично до значення провідності Цт. Зразки нанокompозита ПАН/Клт показали оборотну електроактивну поведінку та електрохімічну стабільність у процесі циклічної вольтамперометрії [114].

Висновок, зроблений авторами [91] про те, що збільшення вмісту Бт приводить до зменшення провідності композитів ПАН/Бт завдяки розділенню електропровідних частинок ПАН, а збільшення вмісту допанта приводить до збільшення провідності, що зумовлено зростанням ступеня протонування і, відповідно, збільшення кількості поляронів (катіон-радикалів), тобто носіїв заряду, є всезагальним для композитів на основі ПАН та ПМ. Електропровідність композитів ПАН/Пм є завжди вищою, коли

допуючою кислотою є неорганічна кислота, зокрема HCl і меншою, коли кислота органічна [155]. Як бачимо з наведених результатів, електропровідність композитів на основі ПАН та ПМ переважно є нижчою за 10^{-2} См/см і часто пов'язана з низьким вмістом ПАН. Електропровідність чистого ПАН становить переважно 10,0–0,1 См/см, а природних мінералів, як-от ММт, до 10^{-10} См/см [70].

Електропровідність мікрокомпозита Цт/ПАН, допованого H_2SO_4 , за співвідношення ПАН : Цт (~1 : 9) становила 1,98 См/см [119], тоді як електропровідність чистого ПАН– H_2SO_4 – 0,005 См/см, електропровідність чистого Цт – $1,31 \times 10^{-6}$ См/см.

У багатьох працях визначено, що гібридні композити на основі ПАН та ММт проявляють у таблетованому стані анізотропну електричну провідність [29, 102], зумовлену орієнтуванням інтеркальованих ПАН частинок ММт за пресування.

7.2. Термічна стабільність композитів поліанілін/природний мінерал

Термічну стабільність композитів ПАН/ПМ зазвичай досліджують в атмосфері аргону чи азоту за допомогою термічних аналізаторів різних типів. Основним джерелом аналізу є термограми (ТГ) – криві втрати маси зразками за контрольованого підвищення температури. Додатковим підтвердженням цих результатів є криві диференціального термогравіметричного аналізу (ДТГ). Аналіз термограм ПАН/ПМ показує, що вони зазвичай містять чотири стадії (ступені) втрати маси. Перша – втрата адсорбованої води як поліаніліном, так і ПМ (~60 – ~150 °C), друга – виділення кислотної домішки (допанта) та деградація олігомерів ПАН (~175 – ~290 °C). Третя стадія відповідає структурній перебудові макромолекул через розриви на кінцях полімерних ланцюгів (~300 – ~440 °C) і четверта, пов'язана з деградацією полімерних ланцюгів, починається приблизно з 450 °C. У випадку дедопованих композитних матеріалів другої стадії немає. За малих кількостей ПМ в нанокompозитах термічний аналіз нанокompозитів, як-от ПАН–ММт– Na^+ , ПАН–ММт 15А та ПАН–ММт 20А, дуже подібний на ТГА чистого ПАН, тобто ПАН/HCl [40]. За результатами такого аналізу не можна однозначно дати відповідь про термічну стійкість чи стабільність композитів через відсутність кисню, яка задовольняється за ТГ аналізу в атмосфері повітря. Однак за результатами, отриманими в інертних умовах, дослідники роблять відповідні висновки про поведінку поліаніліну та його композитів з ПМ.

Температура початку термічного розкладу композита ПАН/Дт з вмістом ПАН 8 % у повітряній атмосфері сягає 390 °C [116], а з 28 % ПАН – 493 °C [73], тоді як з 80 % ПАН – 350 °C. Перший зразок синтезовано окисненням Ан АПС, а другий – окисненням Ан $NaClO_2$. Температура початку термічної деградації ПАН у повітрі становить 385 °C, а композита ПАН/Дт з 85 % ПАН – 350 °C. Зниження температури деструкції ПАН у композиті автори [149] пояснюють взаємодією на міжфазовій межі Дт/ПАН, яка послаблює сили взаємодії зв'язків у макромолекулах ПАН, що прискорює термічне розкладання ПАН у цьому композиті. Однак за даними цих же авторів за малих вмістів ПАН, а саме 8 [112] та 28 % [73], такої взаємодії немає, хоча за переважаючого вмісту Дт вона повинна бути значною. Знову ж таки, як і в інших композитах, автори не враховують впливу теплопровідності, власне діатоміту, на процес термічної деструкції ПАН через те, що композити синтезовано за різних концентрацій HCl.

Додавання атапульгіту до нанокompозитів Ат/ TiO_2 /ПАН може зменшити теплопровідність цих композитів і підтримувати гарну стабільність у широкому темпе-

ратурному діапазоні. Теплопровідність нанокompозитів Ат/TiO₂/ПАН становить близько 0,148 Вт×м⁻¹К⁻¹ стосовно інших зразків, синтезованих у розчинах HCl+ССК. Нанокompозити доповані подвійними кислотами, є найбільшими і в декілька сотень разів більші, ніж чисті TiO₂ і ПАН. Отже, вони можуть зберегти відносно більшу величину 3,82 · 10⁻³ при 100 °С [78].

Досліджено, що термічна стабільність композитів ПАН/Бт після γ-опромінення потужністю 40 кГр збільшується стосовно чистого ПАН, а в структурних, оптичних та електричних властивостях опромінених зразків існують чіткі відмінності стосовно неопромінених зразків, що зумовлено зміною структури ПАН під дією γ-опромінення, яке збуджує утворення вільних радикалів або іонів [76]. Після опромінення зразки стають гранульованими зі щільно упакованою структурою і більш однорідним розподілом частинок за розмірами.

Композит ПАН/Вт є термостійким до 320 °С, після чого починається термодеструкція ПАН [56]. Однак очевидна втрата маси зразком розпочинається вже дещо швидше. Наявність нанопластинок кремнезему не поліпшило термічну стабільність поліаніліну в нанокompозитах ПАН/Вт, що на думку авторів, спричинено впливом наночарів кремнезему на полімеризацію Ан та структуру ПАН [56]. На прикладі досліджень композитів ПАН/Вт за наявності четвертого компонента ЕВА показано, що термостійкість залежить від природи органічної кислоти допанта і підвищується в порядку ПАН–Вт–ДБСК–ЕВА > ПАН–Вт–ПДФСК–ЕВА > ПАН–ДБСК–ЕВА > ПАН–ПДФСК–ЕВА [92]. Термічна стабільність нанокompозитів ПАН/Гт [53] та ПАН/ММт збільшується стосовно чистого ПАН зі збільшенням вмісту в матеріалі Гт чи ММт [142]. Інтеркальований нанокompозит ПАН/ММт за вмісту ПАН 19 % має нижчу термічну стабільність, ніж чистий ПАН [52]. Однак автори стверджують по-іншому, хоча піки ДТГ кривих практично збігаються. Нанокompозити ПАН/ММт, отримані авторами [45], більш термостабільні стосовно чистого ПАН, а більша кількість залишку за термічного аналізу цих композитів підтверджує сильну взаємодію ланцюгів ПАН з поверхнею ММт. Такі результати зумовлені наявністю поверхневих карбоксильних груп (–COOH), привитих до ММт в процесі модифікації [81].

Термогравіметричний аналіз композитів ПАН–ММТ–Na⁺, ПАН–ММТ 15А та ПАН–ММТ 20А свідчить про те, що їхня термічна стійкість є подібною до стійкості ПАН, синтезованого в цих самих умовах [40]. Такі композити можуть бути використані в температурних межах, нижчих за 200 °С, тобто нижче температури початку розкладання полімеру та виділення модифікуючих ММт речовин. Втрата маси зразком ПАН/HCl при 975 °С становить ~60 % і є майже такою, як і композитів. Однак цей феномен автори не пояснюють. У композитах залишається обезводнений ММт, а після деструкції ПАН/HCl залишається, очевидно, сажа.

Підвищену термостійкість нанокompозитів ПАН/Na⁺–ММт за вмісту ПАН автори [39] приписують впливу наночарів Na⁺–ММт, які діють як бар'єри – наявний екрануючий ефект для деградації ПАН у міжшарових просторах і частково пов'язаний із затримкою дифузії нестабільних продуктів розкладу всередині нанокompозитів. Ефект екранування, викликаний існуванням силікатних наночарів, стає більш домінуючим зі збільшенням вмісту Na⁺–ММт у нанокompозитах [39]. Цей висновок підтвердила нижча термічна стійкість зразка механічної суміші подібного складу, яка на 21,3 °С нижча за температуру початку термодеструкції ПАН у композиті ПАН/ММт.

Велика питома площа поверхні, властива для нанокompозитів, підвищує їхні термічні властивості, як показано на прикладі композитів на основі ММт і ПАН [39], ПАН/ПМ [75, 120]. Тим не менше, посилення цих властивостей значною мірою залежить від взаємодії між ПАН і силікатними шарами ММт та вмістом ММт у складі композита [81]. Підтвердженням цього є термічні та механічні властивості композитів ПАН/ПМ, які перевершують термічні та механічні властивості чистого ПАН та ПМ [75, 120]. Автори [75] показали, що термічна стійкість ПАН помітно покращується у композитах з ПМ, що підтверджується зменшенням температури початку термодеструкції в бік вищих значень зі збільшенням вмісту ПМ у композиті, а саме 280 і 310 °С за вмісту ПМ 85 і 64 %, відповідно. Ефект, на думку авторів, зумовлений сильною міжфазовою взаємодією між ПАН і пемзою. Однак, як і в інших випадках, автори не враховують теплопровідності ПМ, густина якої становить 0,7 г/см³ й очевидно є важливим фактором впливу на термічну стабільність ПАН у композитах.

Вищу термічну стійкість ПАН у композиті ПАН/Цт, синтезованого в 1,0 М НСІ, за масового співвідношення Ан : Цт, яке дорівнює 6,7, автори [116] пояснюють сильною взаємодією між макромолекулами ПАН і цеолітом, який обмежує тепловий рух ланцюгів ПАН. Однак і в цьому випадку не можна не враховувати вплив гіршої теплопровідності Цт. Стадія термоокиснювальної деструкції ПАН у зразку Цт/ПАН (9 : 1) розпочинається при 320 °С і триває до 600 °С, тоді як початок розкладання чистого ПАН розпочинається при 260 °С і завершується при 818 °С [119].

Однак не завжди можна погодитись із твердженнями про те, що зменшення піка ДТГ кривої в бік вищих температур є ознакою вищої термічної стійкості композитів, як, наприклад, стверджують автори [50]. Такий спосіб визначення термічної стійкості був би адекватним за умови порівняння властивостей композитів із однаковими вмістами ПАН і, відповідно, ПМА. Зміна вмісту компонентів композитів призводить до зміни теплопровідності, яка і впливає на положення піка ДТГ кривої, використовуюваного для ствердження про термічну стійкість КМ. Адекватнішим буде аналіз термічної стійкості композитних матеріалів за значеннями температури початку термічного розкладу, а саме відхилення кривої від її базового рівня.

Як бачимо, термогравіметричний аналіз є важливим методом аналізу для встановлення температурних меж експлуатації КМ. Він свідчить про те, що синтезовані КМ можуть бути використані у тих випадках, коли температура нижча за 200 °С, тобто за початкову температуру розкладання полімерів [40]. Додавання ПМ до нанокompозитів з ПАН може зменшувати теплопровідність цих композитів, що підтримує гарну стабільність у широкому температурному діапазоні. Як показали автори [78], додавання атапульгіту до композита з ПАН сприяє підвищенню термічної стійкості композитів завдяки низькій теплопровідності ПМ, зумовленої пористістю атапульгіту. Теплопровідність нанокompозитів Ат/ТіО₂/ПАН становить близько 0,148 Вт×м⁻¹К⁻¹ стосовно інших зразків, у яких ПАН допований НСІ+ССК [78]. Порівняння термічної стійкості нанокompозитів Ат/ТіО₂/ПАН показує, що температура початку термічного розкладу композита, в якому ПАН допований НСІ, є найвищою – 350 °С. Однак для цього зразка втрата маси за температури 400 °С є найбільшою, тоді як термодеструкція зразка нанокompозита, в якому ПАН є допований ССК, розпочинається за ~305 °С, а втрата маси при 400 °С є найменшою.

Магнієва фольга як анод в гелі полівінілового спирту як електроліті використовували для дослідження старіння катода з ПАН/Цт. Швидкість старіння клітин у ПАН/Цт сповільнювалась від 70 до 320 год, що опосередковано підтверджує ефект впливу пор Цт на інкорпорований ПАН. Найкраще поєднання високої провідності, повільного старіння катода і високої питомої енергії клітин отримано за вмісту Цт від 25 до 35 % [31].

З приводу аналізу результатів термічної стабільності КМ на основі ПАН та ПМ виникає чимало суттєвих застережень, а саме визначення температури початку і завершення деструкції ПАН, що напряму пов'язано з теплопровідністю ПМ. Особливо це важливо для інтеркальованих КМ. Основною причиною підвищення термічної стійкості композитів ПАН/ПМ може бути зменшення їхньої теплопровідності завдяки низьким теплопровідним властивостям ПМ, що підтверджується збільшенням термічної стійкості за збільшення вмісту ПМ у композитах. Вплив кислот допантів на термічну стійкість є незначним через невеликі кількості цих компонентів у ПАН чи в композитах. Окремо можуть стояти окиснювальні кислоти, як-от нітратна чи сульфатна, які можуть зменшувати термічну стійкість ПАН як чистого, так і в складі композитів з ПМ.

Однак за використання композитів ПАН/ПМ за температур, близьких до 150 чи 200 °С, варто звертати увагу на наявність кислоти-допанта. Органічні кислоти зазвичай є стійкими до 160–200 °С [156], а мінеральні – до 200–230 °С [73]. Для композитів із недопованим ПАН ці температурні межі будуть вищими на 50–100 °С [81].

7.3. Механічні властивості композитів поліанілін/природний мінерал

Механічні властивості композитів ПАН/ПМ, зокрема, інтеркальованих нанокомпозитів ПАН/ММт [17, 57, 103, 157] за різних вмістів компонентів, мікрокомпозитів ПАН/Пм [120], ПАН/Кт [36]. За додавання в нанокомпозити ПМ у кількостях до 5 % ПМ значно посилює механічні властивості, такі як міцність і твердість [17, 120]. Значення мікротвердості композитів показали, що поліанілін є хорошим сполучником для частинок ММт, Кн і Пм [36], підвищуючи їхню механічну міцність. Механічні властивості композитів ПАН/Пм перевершують механічні властивості чистого ПАН [120]. Дослідження механічних властивостей електропровідних плівок [92] засвідчили, що гранична межа міцності електропровідних плівок, які містять ПАННГ–ПДФСК і ПАННГ–ДБСК, була підвищена майже в два рази стосовно плівок без електропровідних додатків. Плівки, які містять 15 % ПАННГ–ПДФСК і 15 % ПАННГ–ДБСК, показали граничну межу міцності 20,66 і 17,5 МПа, відповідно. Отже вищі значення величин міцності простежувались для нанокомпозитів і досягнуті завдяки присутності інкорпорованого ПМ у полімерній матриці. Незважаючи на деяку несумісність електропровідних додатків з матрицею ЕВА і на природу допуючого іона, використаного для протонування, досягнуто добрі результати.

7.4. Магнітні властивості композитів на основі поліаніліну та природних мінералів

Магнітні властивості нанокомпозитів досліджено, головню, на зразках ПАН з синтетичними Fe_2O_3 або Fe_3O_4 [158]. Досліджень магнітних властивостей нанокомпозитів ПАН із ферумвмісними ПМ немає.

Ми дослідили здатність до намагнічування композитів ПАН/КрГл [159], ПАН/ГлКр [160] та ПАН/Гл [84]. Питома намагнічуваність композитів ПАН/Гл,

синтезованих у різних кислотах, за співвідношення Ан : Гл, яке дорівнює $\sim 1 : 1$, є практично однаковою (див. рис. 3).

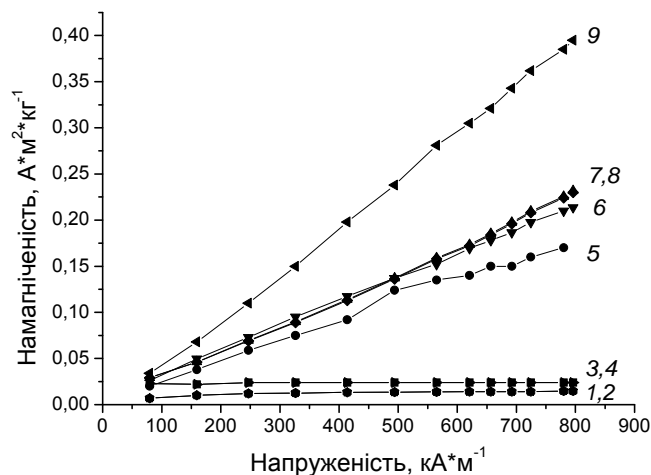


Рис. 3. Залежність питомої намагніченості зразків від напруженості прикладеного магнітного поля: 1–4 – ПАН; 5–8 – Гл/ПАН (1 : 1), синтезованих у водних розчинах 0,5 М, 1, 5 – хлоридної; 2, 6 – сульфатної; 3, 7 – цитратної; 4, 8 – оксалатної кислот; 9 – Гл. $T = 20 \pm 1$ °С.

Fig. 3. Dependence of the specific magnetization of samples on the intensity of the applied magnetic field: 1–4 – PAN; 5–8 – Gl/PAN (1 : 1) synthesized in aqueous solutions of 0.5 M, 1, 5 – chloride; 2, 6 – sulfate; 3, 7 – citrate; 4, 8 – oxalic acids; 9 – Gl. $T = 20 \pm 1$ °C.

Здатність до намагнічування в електромагнітному полі є дещо нижчою для композита ПАН/Гл, синтезованого в HCl, тоді як для всіх інших композитів є практично однаковою (див. рис. 3), що зумовлено майже однаковим вмістом глауконіту, який власне і піддається намагнічуванню [84].

8. Застосування нанокompозитів поліаніліну з природними мінералами

Матеріали на основі ПМ та неелектропровідних полімерів уже тривалий час широко використовують у різних технологічних процесах [1–4], тоді як нано- та мікоматеріали на основі ЕПП та ПМ перебувають на стадії розробок та досліджень, які розглядають дослідники як дуже перспективні матеріали для різних технологічних застосувань. У техніці полімерні нанокompозити – це новий клас композиційних матеріалів, де ПМ за низьких концентрацій або об'єму з нанометровими розмірами диспергують як наповнювачі у полімерній матриці. За додавання в нанокompозити ПМ у кількостях до 5 % ПМ може викликати значне посилення механічних (міцність, твердість) [17, 75, 120, 161], фізичних (питома електропровідність, оптичні, поглинання електромагнітних випромінювань, сорбційні) [69, 161, 162] та хімічних (окисно-відновні, каталітичні, резистентні займистостні) властивостей ПАН [40, 59, 80].

Як уже було зазначено, найбільш дослідженими композитами, які апробовані і використовуються в різних технологіях, є композити ПАН/ММт. Поліпшена тер-

мічна стабільність разом з підвищеною електропровідністю і поліпшеними механічними властивостями нанокompозитів ПАН/ММТ викликають величезний інтерес у дослідників для використання як захисний матеріал для екранування електромагнітних випромінювань [92], виготовлення полімерних електродів для акумуляторів та сонячних батарей [129], для створення плівок захисних антикорозійних покриттів металів [93, 114, 142, 144, 163–166]. Плівки з провідними додатками ПАННГ–ПДФСК і ПАННГ–ДБСК показали високу захисну ефективність від електромагнітного випромінювання потужністю 40–80 ДБ при 8 ГГц [92], що робить їх можливими матеріалами для створення захисних екранів електронних пристроїв.

Композити ПАН/НТГТ, отримані твердофазовим змішуванням компонентів, проявили добрі сорбційні властивості водню [69] і можуть бути активним матеріалом для досліджень як акумулятори водню.

У працях [50, 57, 167] з'ясовано, що ММТ, наявний у складі нанокompозитів ПАН/ММТ, незалежно від його структури та методів синтезу нанокompозитів, посилює антикорозійний ефект поліанілінових покриттів через посилення бар'єрних властивостей ПАН. Кращі захисні антикорозійні властивості плівок з вмістом композита ПАН/ПМ стосовно покриттів з вмістом ПАН можуть бути наслідком впливу силікатних наночастинок, як-от ММТ, диспергованих у матриці ПАН [142, 154], що значно збільшує дифузійний шлях агресивних агентів до поверхні металу. Очевидно, що важливу роль тут відіграє абсорбція корозивних іонів H^+ , OH^- чи Cl^- та молекул O_2 чи H_2O на частинках ПМ. З'ясовано, що додатки ПАН/ Na^+ ММТ і ПАН/ O^- ММТ (органофілізованого) до складу захисної антикорозійної плівки володіють практично однаковою захисною дією стосовно заліза [154].

Антикорозійні властивості 100 мкм покриття електроактивними нанокompозитами ПАН з органофільним ММТ (O^- ММТ) і гідрофільним ММТ (Na^- ММТ) на зразках заліза оцінено та порівняно з чистим ПАН покриттям. Згідно з результатами ПАН/ММТ, нанокompозити збільшили ефективність захисту від корозії зразків заліза стосовно покриття чистого ПАН. Показано також, що ПАН/ Na^- ММТ і ПАН/ O^- ММТ нанокompозити мають різну ефективність захисту від корозії в різних корозійних середовищах [154]. 2 % нанокompозита ПАН/ММТ на основі ПАН і Na^+ ММТ (Cloisite[®]) та O^- ММТ (Cloisite[®]30B) в складі епоксидної смоли проявили добрий антикорозійний захист поверхні сталі [144].

Важливим моментом у захисній антикорозійній дії композитів на основі ПАН та Клт є інкапсуляція ПАН у каналах Клт, які без ПАН збільшували б швидкість корозії заліза як шляхи для дифузії агресивних агентів завдяки капілярним силам. А інкапсуляція ПАН у канали Клт та дисперсія шарів Клт у поліаніліновій матриці сприяють антикорозійній ефективності зразків заліза нанокompозитом ПАН/Клт. Однак підвищені антикорозійні властивості нанокompозита ПАН/Клт стосовно зразків з ПАН покриттям можуть бути наслідком впливу шару кліноптитоліту, диспергованого в матриці ПАН, що збільшує звивистість дифузійного шляху агресивних агентів [113]. Більш ефективними антикорозійними властивостями стосовно заліза нанокompозит ПАН/Клт володіє в розчині 3,5 NaCl.

Нанокompозити Al/TiO_2 /ПАН допованого сумішшю кислот $HCl+KSCN$ можуть бути використані для низькотемпературного виробництва електроенергії, наприклад, з теплот вихлопних газів, теплоти землі, сонячної енергії тощо [78].

Гібридні композити ПАН/Бт застосовують для приготування сумішей для запобігання наелектризування матеріалів [96], електронно-оптичних пристроїв

[91], електромагнітних екранів [92]. Електромагнітні інтерференційні захисні композиційні матеріали готували як суміші наноструктурованого ПАн та нанокompозита ПАн/Бт з етилен вініл ацетатом (ЕВА) як матрицею-“господарем”. А електропровідні наноструктуровані ПАн та ПАн/Бт підготовлено з використанням амфіфільної домішки 3-пентадецилфенол 4-сульфонової кислоти (3-ПДФСК) [92]. Плівки ЕВА з провідним наповнювачем (15 % вмісту) показали захисну ефективність ~40–80 дБ на частоті 8 ГГц, що робить ці композити потенційними матеріалами для електромагнітних захисних екранів як захисні матеріали для електронних пристроїв.

Хороша електропровідність композитів ПАн/Бт- V_2O_5 забезпечує потенційне застосування як електродних модифікаторів для аналітичних та сенсорних цілей [96], а композити ПАн/Вт можна використовувати як датчики вологи [56].

Завдяки високій електричній провідності (~1 См/см) нанокompозити ПАн/Гт є ідеальними матеріалами для застосування як електродні матеріали для акумуляторних батарей та конденсаторів [53], компонентів змішаних матричних мембран на основі полісульфону (ПСн) для розділення суміші газів, як, наприклад, O_2/N_2 , CO_2/N_2 і CO_2/CH_4 [95]. Оптимальної газопроникності можна досягнути зміною співвідношення ПАн/НТГт : ПСн.

Композити ПАн/Вт [92] та ПАн/Дт [73] можуть мати потенційне застосування як наповнювачі для електромагнітних екранувальних матеріалів і провідних покриттів. Композити ПАн/Ст [77, 81], ПАн/Пт [106], ПАн/Кт [48], інтеркальований композит ПАн/ Na^+MMt [101, 168] можуть бути використані як компоненти електрореологічних систем.

Композити ПАн/Па можна використовувати як напівпровідникові матеріали для гетероперехідних додатків сонячних елементів завдяки їхній підвищеній термічній і механічній стабільності порівняно з чистим ПАн [75]. Поєднання властивостей ПАн з модифікованим поліімідом ММт приводить до посилення термомеханічних властивостей таких КМ [41]. Зокрема, визначено, що ПАн, іммобілізований *in situ* на поверхні частинок ПМ різної хімічної природи (сапонітової глини українського Поділля, карельського шунгіту та сокирницького кліноптілоліту), виявляє адсорбційну активність щодо аніонів Cr (VI), Mo (VI), W (VI), P (V) та As (V) [169]. Наведені композити характеризуються високою швидкістю адсорбції зазначених іонів та значною сорбційною ємністю, що дає змогу використовувати їх в очисних технологіях для вилучення, передконцентрування та регенерації хром-, молібден-, вольфрам- та арсенвмісних відходів, ефективно очищати за їх допомогою стічні води від фосфат іонів.

Здатність цеоліту вміщувати і нейтралізувати велику кількість катіонів за усіма трьома механізмами, а саме адсорбцією, інтеркаляцією і реакцією обміну катіонів у поєднанні з високою провідністю та стабільністю протонованого кислотами різної природи поліаніліну, інкорпорованого у ламінарну структуру мінералу та хороший контакт між поверхнею Цт та ПАн, роблять композити ПАн/Цт матеріалом, який дуже підходить для катодного електрода в чарунках сухих первинних джерел струму гудзикового типу [31] чи електродів-сенсорів для визначення рН [170].

Композити ПАн/Цт можна використовувати як динамічні мембрани для видалення іонів кобальту зі стічних вод за допомогою ультрафільтрації. Ефективність розділення таких мембран є вищою стосовно мембрани, отриманої з синтетичного Цт, а також таких, які отримані на основі чистого ПАн [162]. Нанострук-

туровані композити ПАН/Цт у протонуваній і депротонуваній формах показали відмінні адсорбційні властивості щодо гліфосфату [N-(фосфометил)гліцин] у водному розчині, адсорбційна здатність яких відповідала діапазону 8,9–98,5 мг гліфосфату на грам адсорбенту [49]. Аналізуючи застосування нанокompозитів ПАН із ПМ, варто звернути увагу на більш ефективні системи на основі ПАН та синтетичних мінералів, як-от цеоліт ZSM-5 [59], β -цеоліт і FUYB-цеоліт [115], Molecular Sieve 5A [162] та ін. Електрохімічні сенсори на основі ПАН та цеоліту ZSM-5 запропоновано для одночасного визначення адреналіну, парацетамолу і фолієвої кислоти у різних фармацевтичних препаратах [59]. Цей метод є простим, швидким і забезпечує потенційно нову аналітичну платформу для виявлення біомолекул в клінічній практиці, а також для контролю якості продукції у фармацевтичній промисловості [59]. Композитні плівки ПАН/Цт продемонстрували швидкий відклик, хорошу відтворюваність і непогану селективність до парів триметиламіну та газів аналогів [115]. Автори показали, що чутливість плівок ПАН/Цт до газів можна варіювати, використовуючи різні типи цеолітів. Для системи, що містить β -цеоліт (питома поверхня 592 м²/г, розмір пор 2,27 нм, мольне співвідношення Si/Al рівне 60), чутливість до парів триметиламіну помітно знижується стосовно системи, що містить FUYB-цеоліт (питома поверхня 740 м²/г, розмір пор 2,46 нм, мольне співвідношення Si/Al, яке дорівнює 12). Подібні матеріали на основі ПАН та Цт мають хорошу перспективу для конструювання датчиків штучного нюху (штучний ніс). Очевидно, що результати, отримані з використанням синтетичних цеолітів, зумовлені наявністю нанометрових рівнорозмірних пор [114], тоді як у природних цеолітах ці пори значно більші за розмірами.

На фізичні та хімічні властивості композитів ПАН/Пм впливає морфологія ПАН [171].

Висновки

Аналіз результатів з синтезу та дослідження фізико-хімічних властивостей ГК на основі природних мінералів і поліаніліну показує, що визначальним є природа, розмір, форма та вміст природного мінералу на властивості отриманих ГК. Елементний склад ПМ принципово не впливає на властивості композитних матеріалів.

Найкраще для синтезу нанокompозитів підходить полімеризація аніліну *in situ* за наявності ПМ, у якій мономер або розчин мономера використовують безпосередньо для набрякання шаруватих силікатів. Подальша полімеризація відбувається після об'єднання шарів силікату і мономерів завдяки утворенню водневих зв'язків, що допомагає утворювати ланцюги полімеру між інтеркальованими шарами (листочками) і є важливим фактором утворення гібридних композитних матеріалів на основі ПМ та ПАН, який підтверджує їхній композитний характер. Явище часткової чи повної інтеркаляції, входження макромолекул полімеру чи їхніх фрагментів у міжшарові простори алюмосилікатів, адсорбція на поверхні частинок й утворення водневого зв'язку забезпечує міжфазову взаємодію. Адсорбція мономера та співвідношення анілін/природний мінерал в реакційній суміші сприятиме переважаючому утворенню поліаніліну на поверхні ПМ стосовно розчину.

Термічні властивості, а саме початок термодеструкції макромолекул поліаніліну, в композитних матеріалах, як бачимо з аналізу літературних джерел, залежать від природи кислоти-допанта, від теплопровідності природного мінералу та взаємодії між частинками ПМ та макромолекулами поліаніліну. Поєднання поліаніліну з

природними мінералами призводить в основному до підвищення термічної стійкості поліанліну в таких композитах.

З'ясовано, що механічні властивості композитів ПАН і деяких ПМ у кількостях, які не перевищують 5 %, перевершують механічні властивості чистого ПАН.

Наноматеріали на основі ПМ та неелектропровідних полімерів уже тривалий час широко використовують у різних технологічних процесах, тоді як нано- та мікроматеріали на основі ЕПП та ПМ перебувають на стадії розробок та досліджень, їх розглядають дослідники як дуже перспективні матеріали для різних технологічних застосувань.

Хороша електропровідність композитів ПАН/ПМ є основою для потенційного застосування як електродних модифікаторів чи компонентів електродних матеріалів для аналітичних та сенсорних цілей, зокрема, як датчики вологи, електроди-сенсори для визначення рН, електродні матеріали для акумуляторних батарей та конденсаторів, наповнювачі для електромагнітних екранувальних матеріалів і провідних покриттів, компоненти антикорозійних покриттів, напівпровідникові матеріали для гетероперехідних додатків сонячних елементів, компоненти сумішей для запобігання наелектризування матеріалів, мембранних матеріалів для розділення суміші газів, як-от, O_2/N_2 , CO_2/N_2 і CO_2/CH_4 , компоненти електрореологічних систем, матеріали для низькотемпературного виробництва електроенергії, наприклад, з теплот вихлопних газів, теплоти землі, сонячної енергії.

Аналіз літератури, присвяченої синтезу та властивостям полімерних композитів на основі поліанліну та природних мінералів, показує, що розвиток концепції переважаючого вмісту природного мінералу над ЕПП у композитному матеріалі має великий шанс на превалюючий розвиток синтезів та досліджень фізико-хімічних властивостей неорганічно-органічних гібридних матеріалів у майбутньому. Ця нова концепція передбачає синтез композитних матеріалів – неорганічно-органічної природи – і полягає в наявності таких КМ невеликої кількості, приблизно до 10–20 %, інкорпорованого в матриці ПМ чи осажденного на поверхню переважаючої кількості ПМ електропровідного полімеру й поліанліну зокрема. Кількості утвореного ЕПП, зокрема ПАН, повинні сприяти утворенню адгезивних полімерних шарів на поверхні ПМ із електропровідністю в межах приблизно 1,0–100 См/см, яка забезпечить використання таких КМ, як електрокаталітичні покриття із покращеною стабільністю і термічною стійкістю. Така концепція вирішує питання модифікації матриць-носіїв на основі природних мінералів нанорозмірними чи наноструктурованими покриттями ЕПП, що сприятиме створенню гібридних композитних матеріалів з відповідними електропровідними, адсорбційними та 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 (<https://doi.org/10.1177/0021998306067321>).
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. (<https://doi.org/10.1002/pat.852>).

3. *Mittal V.* Polymer Layered Silicate Nanocomposites: A Review // *Materials*. – 2009. – Vol. 2. – P. 992–1057 (<https://doi.org/10.3390/ma2030992>).
4. *Pomogailo A. D.* Hybrid Intercalative Nanocomposites // *Inorg. Mater.* – 2005. – Vol. 41, No. 1. – P. S47–S74 (<https://doi.org/10.1007/s10789-005-0318-3>).
5. *Gerasin V. A., Antipov E. M., Karbushev V. V. 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. (<https://doi.org/10.1070/RC2013v082n04ABEH004322>).
6. *Gomez-Romero P.* Hybrid Organic-Inorganic Materials – In Search of Synergic Activity // *Adv. Mater.* – 2001. – Vol. 13, No. 3. – P. 163–174 ([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)).
7. *Rao C. N. R., Cheetham A. K., Thirumurugan A.* Hybrid inorganic–organic materials: a new family in condensed matter physics // *J. Phys.: Condens. Matter*. – 2008. – Vol. 20. – 083202 (21p.) (<https://doi.org/10.1088/0953-8984/20/15/159801>).
8. *Malinauskas A.* Chemical deposition of conducting polymers // *Polymer*. – 2001. – Vol. 42, Is. 9. – P. 3957–3972 ([https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(00\)00800-4](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(00)00800-4)).
9. *Eftekhari A.* Nanostructured Conductive Polymers // Wiley. – 2010. – 810 p. (ISBN 978-0-470-74585-4).
10. Maity A., Biswas M. Recent Progress in Conducting Polymer, Mixed Polymer-Inorganic Hybrid Nanocomposites. Review // *J. Ind. Eng. Chem.* – 2006. – Vol. 12, No. 6. – P. 311–351.
11. *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).
12. *Tarasevych Yu. I., Ovcharenko F. D.* Adsorption on clay minerals. Kiev: Sci. thought, 1975. 351 p. (in Ukrainian).
13. *Konta J.* Clay and man: Clay raw materials in the service of man // *Appl. Clay Sci.* – 1995. – Vol. 10. – P. 275–335 ([https://doi.org/10.1016/0169-1317\(95\)00029-4](https://doi.org/10.1016/0169-1317(95)00029-4)).
14. *Densakulprasert N., Wannatong L., Chotattananont D. et al.* Electrical conductivity of polyaniline/zeolite composites and synergetic interaction with CO // *Mater. Sci. Eng. B.* – 2005. – Vol. 117. – P. 276–282 (<https://doi.org/10.1016/j.mseb.2004.12.006>).
15. *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 (<https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2013.09.037>).
16. Pande S., Swaruparani H., Bedre M. D. et al. Synthesis, Characterization and Studies of PANI–MMT Nanocomposites // *Nanosci. Nanotechnol.* – 2012. – Vol. 2, No. 4. – P. 90–98 (<https://doi.org/10.5923/j.nn.20120204.01>).
17. *Soundararajah Q. Y., Karunaratne B. S. B., Rajapakse R. M. G.* Montmorillonite polyaniline nanocomposites: Preparation, characterization and investigation of mechanical properties // *Mater. Chem. Phys.* – 2009. – Vol. 113. – P. 850–855 (<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2008.08.055>).
18. *Liu D., Du X., Meng Y.* Facile synthesis of exfoliated polyaniline/vermiculite nanocomposites // *Mater. Lett.* – 2006. – Vol. 60. – P. 1847–1850. (<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2005.12.033>).
19. *Matkovs'kyi O., Pavlyshyn V., Slyvko Ye.* Fundamentals of mineralogy of Ukraine // Lviv: Publ. Center Ivan Franko National University of Lviv, 2009. – 856 p. (in Ukrainian).
20. *Kulhánková L., Tokarský J., Peikertová P. et al.* Montmorillonite intercalated by conducting polyanilines // *J. Phys. Chem. Sol.* – 2012. – Vol. 73. – P. 1530–1533 (<https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2011.11.043>).

21. *Zidi R., Bekri-Abbes I., Sdiri N. et al.* Electrical and dielectric investigation of intercalated polypyrrole montmorillonite nanocomposite prepared by spontaneous polymerization of pyrrole into Fe(III)-montmorillonite // *Mater. Sci. Engineer. B.* – 2016. – Vol. 212. – P. 14–23 (<https://doi.org/10.1016/j.mseb.2016.07.006>).
22. *Hower J.* Some factors concerning the nature and origin of glauconite // *Amer. Miner.* – 1961. – Vol. 46. – P. 313–334.
23. *Deer W. A., Howie R. A., Zussman J.* Rock-forming minerals. Sheet silicates. – 1963. – Vol. 3. – P. 35–41.
24. *Bentor Y. K., Kastner M.* Notes on the mineralogy and origin of glauconite // *J. Sed. Petrol.* – 1965. – Vol. 35. – P. 155–166 (<https://doi.org/10.1306/74D71212-2B21-11D7-8648000102C1865D>).
25. *Buckley H. A., Bevan J. C., Brown K. M. et al.* Glauconite and celadonite: two separate mineral species // *Mineral. Mag.* – 1978. – Vol. 42. – P. 373–382 (<https://doi.org/10.1180/minmag.1978.042.323.08>).
26. *Yatsyshyn M. M., Grynda Yu. M., Reshetnyak O. V. et al.* Physico-chemical properties of the polyaniline-mineral composites // XVI th international seminar on physics and chemistry of solids. Abstract. ISPCS'10. Lviv. – 2010. – P. 151.
27. *Yatsyshyn M., Grynda Yu., Kun'ko A., Kulyk Yu.* Polymerization of aniline in the presence of glauconite // *Visn. Lviv Univ. Ser. Chem.* – 2010. – Is. 51, Pt. 2. – P. 395–406 (in Ukrainian).
28. *Yatsyshyn M. M., Il'kiv Z. V., Halamay R. I. et al.* A method for purifying glauconite from silica and other impurities / Patent of Ukraine on the utility model № 86632 // Application № u201307148; stated. 06.06.2013 ; publ. 10.01.2014, Bull. № 1/2014 (in Ukrainian).
29. *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 (<https://doi.org/10.1016/j.clay.2013.06.029>).
30. *Letaief S., Aranda P., Ruiz-Hitzky E.* Influence of iron in the formation of conductive polypyrrole-clay nanocomposites // *Appl. Clay Sci.* – 2005. – Vol. 28. – P. 183–198 (<https://doi.org/10.1016/j.clay.2004.02.008>).
31. *Dalas E., Vitoratos E., Sakkopoulos S., Malkaj P.* Polyaniline/zeolite as the cathode in a novel gel electrolyte primary dry cell // *J. Power Sources.* – 2004. – Vol. 128. – P. 319–325 (<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2003.09.062>).
32. *Bilonizhka P. M.* Some aspects of terminology and crystallochemistry of finely dispersed layered silicates // Notes of the Ukrainian Mineralogical Society. – 2011. – Is. 8. – P. 15–19 (in Ukrainian).
33. *Levis S. R., Deasy P. B.* Characterisation of halloysite for use as a microtubular drug delivery system // *Inter. J. Pharmaceutics.* – 2002. – Vol. 243. – P. 125–134 ([https://doi.org/10.1016/S0378-5173\(02\)00274-0](https://doi.org/10.1016/S0378-5173(02)00274-0)).
34. *Luca V., Thomson S.* Intercalation and polymerisation of aniline within a tubular aluminosilicate // *J. Mater. Chem.* – 2000. – Vol. 10. – P. 2121–2126 (<https://doi.org/10.1039/B000741M>).
35. *Rajapakse R. M. G., Krishantha D. M. M., Tennakoon D. T. B., Dias H. V. R.* Mixed-conducting polyaniline-Fuller's Earth nanocomposites prepared by stepwise intercalation // *Electrochim. Acta.* – 2006. – Vol. 51. – P. 2483–2490 (<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2005.07.035>).
36. *Duran N. G., Karakişla M., Aksu L., Saçak M.* Conducting polyaniline/kaolinite composite: Synthesis, characterization and temperature sensing properties // *Mater. Chem. Phys.* – 2009. – Vol. 118. – P. 93–98 (<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2009.07.009>).

37. *Tsiko U., Yatsyshyn M., Kulyk Yu. et al.* Solid-phase synthesis of polyaniline and kaolin/polyaniline composite // *Visn. Lviv Univ. Ser. Chem.* – 2017. – Is. 58, Pt. 2. – P. 393–405 (in Ukrainian).
38. Wikipedia // <https://uk.wikipedia.org/wiki>.
39. *Lee D., Char K.* Thermal degradation behavior of polyaniline in polyaniline/Na⁺-montmorillonite nanocomposites // *Polym. Degrad. Stabil.* – 2002. – Vol. 75. – P. 555–560 ([https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(01\)00259-2](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(01)00259-2)).
40. *Baldissera A. F., Souza J. F., Ferreira C. A.* Synthesis of polyaniline/clay conducting nanocomposites // *Synth. Met.* – 2013. – Vol. 183. – P. 69–72 (<https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2013.09.022>).
41. *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 (<https://doi.org/10.1016/j.clay.2014.06.036>).
42. *Ozdemir E., Lekesiz T. O., Hacaloglu J.* Polylactide/organically modified montmorillonite composites; effects of organic modifier on thermal characteristics // *Polym. Degrad. Stabil.* – 2016. – Vol. 134. – P. 87–96 (<https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2016.09.028>).
43. *Ballav N., Biswas M.* High Yield Polymerisation of Aniline and Pyrrole in Presence of Montmorillonite Clay and Formation of Nanocomposites Thereof // *Polymer J.* – 2004. Vol. 36, No. 2. – P. 162–166 (<https://doi.org/10.1295/polymj.36.162>).
44. *Čirić-Marjanović G., Dondur V., Milojević M. et al.* Synthesis and Characterization of Conducting Self-Assembled Polyaniline Nanotubes/Zeolite Nanocomposite // *Langmuir.* – 2009. – Vol. 25. – P. 3122–3131 (<https://doi.org/10.1021/la8030396>).
45. *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 (<https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2014.01.001>).
46. *Koksal E., Afsin B., Tabak A., Caglar B.* Structural Characterization of Aniline-Bentonite Composite by FTIR, DTA/TG, and PXRD Analyses and BET Measurement // *Spectroscopy Lett.* – 2011. – Vol. 44, No. 2. – P. 77–82 (<https://doi.org/10.1080/00387010903555953>).
47. *Li X., Li X., Wang G.* Surface modification of diatomite using polyaniline // *Mater. Chem. Phys.* – 2007. – Vol. 102. – P. 140–143 (<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2006.11.014>).
48. *Wang B., Liu C., Yin Y.* The Electrorheological Properties of Polyaniline Nanofiber/Kaolinite Hybrid Nanocomposite // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2013. – P. 1104–1113 (<https://doi.org/10.1002/app.39262>).
49. *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 (<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2013.06.025>).
50. *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 (<https://doi.org/10.1039/B303235C>).
51. *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 (6 p.) (<https://doi.org/10.1088/1468-6996/9/2/025010>).
52. *Binitha N. N., Sugunan S.* Polyaniline/Pillared Montmorillonite Clay Composite Nanofibers // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2008. – Vol. 107. – P. 3367–3372 (<https://doi.org/10.1002/app.27353>).
53. *Sun X., Long Y., Wang P. et al.* Preparation of conducting halloysite/polyaniline coaxial tubular nanocomposites in the presence of decorating halloysite as in situ dopant // *React. Funct. Polym.* – 2012. – Vol. 72. – P. 323–328

- (<https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2012.03.002>).
54. Gupta B., Rakesh A., Melvin A. A. et al. In-situ synthesis of polyaniline coated montmorillonite (Mt) clay using Fe⁺³ intercalated Mt as oxidizing agent // Appl. Clay Sci. – 2014. – Vol. 95. – P. 50–54 (<https://doi.org/10.1016/j.clay.2014.02.009>).
 55. Kim B. H., Jung J. H., Joo J. et al. Charge Transport and Structure of Nanocomposites of Polyaniline and Inorganic Clay // J. Korean Phys. Soc. – 2000. – Vol. 36, No. 6. – P. 366–370.
 56. Liu P. Preparation and characterization of conducting polyaniline/silica nanosheet composites // Curr. Op. Sol. St. Mater. Sci. – 2008. – Vol. 12. – P. 9–13 (<https://doi.org/10.1016/j.cossms.2009.01.001>).
 57. 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 (<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2006.02.039>).
 58. Kong M., Li H., Li L. et al. Effects of oxalic and citric acids on three clay minerals after incubation // Appl. Clay Sci. – 2014. – Vol. 99. – P. 207–214 (<https://doi.org/10.1016/j.clay.2014.06.035>).
 59. Kaur B., Srivastava R. Simultaneous determination of epinephrine, paracetamol, and folic acid using transition metal ion-exchanged polyaniline–zeoliteorganic–inorganic hybrid materials // Sens. Actuat. B. – 2015. – Vol. 211. – P. 476–488 (<https://doi.org/10.1016/j.snb.2015.01.081>).
 60. Yoshimoto S., Ohashi F., Ohnishi Y., Nonami T. Synthesis of polyaniline – montmorillonite nanocomposites by the mechanochemical intercalation method // Synth. Met. – 2004. – Vol. 145. – P. 265–270 (<https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2004.05.011>).
 61. Huang J., Moore J., Acquaye H., Kaner R. Mechanochemical Route to the Conducting Polymer Polyaniline // Macromol. – 2005. – Vol. 38. – P. 317–321 (<https://doi.org/10.1021/ma049711y>).
 62. Tursun A., Zhang X.-G., Ruxangul J. Comparative studies of solid-state synthesized polyaniline doped with inorganic acids // Mater. Chem. Phys. – 2005. – Vol. 90. – P. 367–372 (<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2004.10.036>).
 63. Posudievskiy O., Kurys Ya., Pokhodenko V. Electrically conductive conjugated polymers and the mechanochemical method of their obtaining // Patent of Ukraine, publ. 10. 07. 2007. Bull. №10. 2007. (in Ukrainian).
 64. Yatsyshyn M., Teiko U., Kulyk Y., Pandyak N. Properties of the mechanochemically and chemically synthesized kaoline/polyaniline composites // Visn. Lviv Univ. Ser. Chem. – 2016. – Is. 57, Pt 2. – P. 451–461 (in Ukrainian).
 65. Uma S. Polymerization of aniline in layered perovskites / S. Uma, J Gopalakrishnan // Mater. Sci. Engineer. – 1995. – Vol. B34. – P. 175–179 ([https://doi.org/10.1016/0921-5107\(95\)01235-4](https://doi.org/10.1016/0921-5107(95)01235-4)).
 66. Gospodinova N., Terlemezyan L. Conducting polymers prepared by oxidative polymerization: Polyaniline // Prog. Polym. Sci. – 1998. – Vol. 23, Is. 8. – P. 1443–1484 ([https://doi.org/10.1016/S0079-6700\(98\)00008-2](https://doi.org/10.1016/S0079-6700(98)00008-2)).
 67. Feng B., Su Y., Song J., Kong K. Electropolymerization of polyaniline/montmorillonite nanocomposite // J. Mater. Sci. Lett. – 2001. – Vol. 20. – P. 293–294 (<https://doi.org/10.1023/A:1006722302859>).
 68. Liu X., Cheng C., Xiao C. et al. Polyaniline (PANI) modified bentonite by plasma technique for U(VI) removal from aqueous solution // Appl. Surf. Sci. – 2017. – Vol. 411. – P. 331–337 (<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.03.095>).

69. *Attia N. F., Menemparabath M. M., Arepalli S., Geckeler K. E.* Inorganic nanotube composites based on polyaniline: Potential room-temperature hydrogen storage materials // *Inter. J. Hydrog. Energ.* – 2013. – Vol. 38. – P. 9251–9262 (<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.05.049>).
70. *Bober P., Stejskal J., Špírková M. et al.* Conducting polyaniline–montmorillonite composites // *Synth. Met.* – 2010. – Vol. 160. – P. 2596–2604 (<https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2010.10.010>).
71. *Vitoratos E., Sakkopoulos S., Dalas E. et al.* D.C. conductivity and thermal aging of conducting zeolite/polyaniline and zeolite/polypyrrole blends // *Curr. Appl. Phys.* – 2007. – Vol. 7. – P. 578–581 (<https://doi.org/10.1016/j.cap.2006.12.001>).
72. *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 (<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2010.04.021>).
73. *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 (<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2004.12.001>).
74. *Zhang L., Wang T., Liu P.* Polyaniline-coated halloysite nanotubes via in-situ chemical polymerization // *Appl. Surf. Sci.* – 2008. – Vol. 255. – P. 2091–2097 (<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2008.06.187>).
75. *Yılmaz 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 (<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2011.08.017>).
76. *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 (<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2012.05.026>).
77. *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 (<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2015.01.004>).
78. *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 (<https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2012.02.028>).
79. *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. – № 4. – P. 441–444.
80. *Kulhánková L., Tokarský J., Matějka V. et al.* Electrically conductive and optically transparent polyaniline/montmorillonite nanocomposite thin films // *Thin Solid Films* – 2014. – Vol. 562. – P. 319–325 (<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2014.05.006>).
81. *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 (<https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2012.10.015>).
82. *Makogon V., Semenyuk Yu., Yatsyshyn M. et al.* Thermal stability of the hybrid composites based on glauconite doped with polyaniline in oxalic acid // *Proc. Shevchenko Sci. Soc. Chem. Sci.* – 2016. – Vol. XLIV. – P. 57–69. (in Ukrainian).
83. *Makogon V., Maksymiv N., Yatsyshyn M. et al.* The properties of the glauconite/polyaniline composites doped with the malic acid // *Visn. Lviv Univ. Ser. Chem.* – 2017. – Is. 58, Pt. 2. – P. 412–424. (in Ukrainian).
84. *Yatsyshyn M. M., Makogon V. M., Stetsiv Yu. A., Demchenko P. Yu.* Conductive magnetic composite material based on polyaniline and glauconite / Patent of Ukraine on the utility model №114301 // Request №01607810 15.07.2016. Publ. 10.03.2017. Bul. № 5. (in Ukrainian).

85. *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 (<https://doi.org/10.1007/s10924-016-0763-x>).
86. *Yatsyshyn M., Makogon V., Reshetnyak O. et al.* Properties of the hybrid glauconite/polyaniline composites synthesized in the aqueous citrate acid solutions // *Chem. Chem. Technol.* – 2016. – № 4. – P. 429–435 (<https://doi.org/10.23939/chcht10.04.429>).
87. *Kim J. W., Kim S. G., Choi H. J., Jhon M. S.* Synthesis and electrorheological properties of polyaniline-Na⁺montmorillonite suspensions // *Macromol. Rapid Commun.* – 1999. – Vol. 20. – P. 450–452 ([https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-3927\(19990801\)20:8<450::AID-MARC450>3.0.CO;2-N](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-3927(19990801)20:8<450::AID-MARC450>3.0.CO;2-N)).
88. *Kim B. H., Jung J. H., Kim J. W. et al.* Effect of dopant and clay on nanocomposites of polyaniline (PAN) intercalated into Na⁺ montmorillonite (Na⁺-MMT) // *Synth. Met.* – 2001. – Vol. 121. – P. 1311–1312 ([https://doi.org/10.1016/S0379-6779\(00\)01288-1](https://doi.org/10.1016/S0379-6779(00)01288-1)).
89. *Kim B. H., Jung J. H., Kim J. W. et al.* Physical characterization of polyaniline-Na⁺montmorillonite intercalated by emulsion polymerization // *Synth. Met.* – 2001. – Vol. 117. – P. 115–118 ([https://doi.org/10.1016/S0379-6779\(00\)00549-X](https://doi.org/10.1016/S0379-6779(00)00549-X)).
90. *Choi H. J., Kim J. W., Joo J., Kim B. H.* Synthesis and electrorheology of emulsion intercalated PANI-clay nanocomposite // *Synth. Met.* – 2001. – Vol. 121. – P. 1325–1326 ([https://doi.org/10.1016/S0379-6779\(00\)00619-6](https://doi.org/10.1016/S0379-6779(00)00619-6)).
91. *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 (<https://doi.org/10.1002/masy.200750841>).
92. *Sudha J. D., Sivakala S., Prasanth R. et al.* Development of electromagnetic shielding materials from the conductive blends of polyaniline and polyaniline-clay nanocomposite-EVA: Preparation and properties // *Compos. Sci. Technol.* – 2009. – Vol. 69. – P. 358–364 (<https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2008.10.026>).
93. *Hosseini M. G., Jafari M., Najjar R.* Effect of polyaniline-montmorillonite nanocomposite powders addition on corrosion performance of epoxy coatings on Al 5000 // *Surf. Coat. Technol.* – 2011. – Vol. 206. – P. 280–286 (<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2011.07.012>).
94. *Colomban Ph., Efremova A., Regis A. et al.* Polymerized aniline in porous amorphous frameworks: a vibrational and conductivity study // *Micropor. Mater.* – 1995. – Vol. 4. – P. 65–81.
95. *Murali R. S., Padaki M., Matsuura T. et al.* Polyaniline in situ modified halloysite nanotubes incorporated asymmetric mixed matrix membrane for gas separation // *Separat. Purificat. Technol.* – 2014. – Vol. 132. – P. 187–194 (<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2014.05.020>).
96. *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 ([https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(02\)00618-4](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(02)00618-4)).
97. *Makogon V., Yatsyshyn M., Demchenko P.* Glauconite/polyaniline composites doped hydrochloric acid // *Visn. Lviv Univ. Ser. Chem.* – 2016. – Is. 57. Pt 2. – P. 471–483 (in Ukrainian).
98. *Makogon V., Yatsyshyn M., Demchenko P. et al.* The properties of composites of polyaniline/glauconite synthesized in aqueous solution of sulfuric acid // *Visn. Lviv Univ. Ser. Chem.* – 2015. – Is. 56. Pt. 2. – P. 360–370 (in Ukrainian).
99. *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).

100. 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 (<https://doi.org/10.1080/15421400601027957>).
101. 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 (<https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2007.10.055>).
102. Semakov A. V., Shabeko A. A., Kiseleva S. G. et al. Anisotropic Electroconducting Polymer–Silicate Composites Based on Polyaniline // *Polym. Sci. Ser. B.* – 2010. – Vol. 52. No. 1–2. – P. 91–100 (<https://doi.org/10.1134/S156009041001015X>).
103. Oyharcabal M., Olinga T., Foule 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 (<https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2012.02.011>).
104. 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 (<https://doi.org/10.1177/0021998311418264>).
105. Salahuddin N., Ayad M. M., Ali M. Synthesis and Characterization of Polyaniline–Organoclay Nanocomposites // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2008. – Vol. 107. – P. 1981–1989 (<https://doi.org/10.1002/app.27180>).
106. 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 (<https://doi.org/10.1016/j.clay.2015.01.018>).
107. Esmer K. Electrical conductivity and dielectric behaviour of modified sepiolite clay // *Appl. Clay Sci.* – 2004. – Vol. 25. – P. 17–22 ([https://doi.org/10.1016/S0169-1317\(03\)00159-5](https://doi.org/10.1016/S0169-1317(03)00159-5)).
108. Joussein E., Petit S., Churchman J. et al. Halloysite clay minerals – a review // *Clay Miner.* – 2008. – Vol. 40. – P. 383–426 (<https://doi.org/10.1180/0009855054040180>).
109. White R. D., Bavykin D. V., Walsh F. C. The stability of halloysite nanotubes in acidic and alkaline aqueous suspensions // *Nanotechnol.* – 2012. – Vol. 23. – P. 065705 (<https://doi.org/10.1088/0957-4484/23/6/065705>).
110. Serzhantov V. G., Skidanov E. V., Gorokhovskiy A. V. Complex granular nanosorbent // Patent for invention RU №2429906. request. 29.12.2009. Publ. 27.09.2011. (in Russian).
111. Yang C., Liu P. Core-shell attapulgite@polypyrrole composite with well-defined corn cob-like morphology via self-assembling and in situ oxidative polymerization // *Synth. Met.* – 2009. – Vol. 159. No. 19–20. – P. 2056–2062 (<https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2009.07.022>).
112. 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 ([https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(03\)00010-2](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(03)00010-2)).
113. Korkuna O., Leboda R., Skubiszewska-Zieba J. et al. Structural and physicochemical properties of natural zeolites: clinoptilolite and mordenite // *Micropor. Mesopor. Mater.* – 2006. – Vol. 87. – P. 243–254 (<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2005.08.002>).
114. Olad A., Naseri B. Preparation, characterization and anticorrosive properties of a novel polyaniline/clinoptilolite nanocomposite // *Progr. Org. Coat.* – 2010. – Vol. 67. – P. 233–238 (<https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2009.12.003>).
115. Ma X., Xu H., Li G. et al. Gas-Response Studies of Polyaniline Composite Film Containing Zeolite to Chemical Vapors // *Macromol. Mater. Eng.* – 2006. – Vol. 291. – P. 1539–1546 (<https://doi.org/10.1002/mame.200600234>).
116. 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 (<https://doi.org/10.1016/j.jscs.2012.01.001>).
117. Enzel P., Bein T. Inclusion of Polyaniline Filaments in Zeolite Molecular Sieves // *J. Phys. Chem.* – 1989. – Vol. 93. – P. 6270–6272 (<https://doi.org/10.1021/j100354a004>).
 118. Frisch H. L., Song H., Ma J. et al. Antiferromagnetic pairing in polyaniline salt–zeolite nanocomposites // *J. Phys. Chem. B.* – 2001. – Vol. 105. – P. 11901–11905 (<https://doi.org/10.1021/jp012278z>).
 119. 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. – Is. 59, Pt. 2 – P. 363–376. (<https://doi.org/10.30970/vch.5902.363>) (in Ukrainian).
 120. 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 (<https://doi.org/10.1016/j.mseb.2006.04.040>).
 121. Stejskal J., Sapurina I. Polyaniline: thin films and colloidal dispersions (IUPAC technical report) // *Pure Appl. Chem.* – 2005. – Vol. 77. – P. 815–826 (<https://doi.org/10.1351/pac200577050815>).
 122. Sapurina I., Stejskal J. The mechanism of the oxidative polymerization of aniline and the formation of supramolecular polyaniline structures // *Polym. Inter.* – 2008. – Vol. 57. – P. 1295–1325 (<https://doi.org/10.1002/pi.2476>).
 123. Yatsyshyn M., Koval'chuk Eu. Polyaniline: chemical synthesis, mechanism of reactions, structure and properties, doping. // *Proc. Sevchenko Sci. Soc. Chem. Biochem.* – 2008. – Vol. 21. – P. 87–102 (in Ukrainian).
 124. Yatsyshyn M., Grynda Yu., Pandyak N. Investigation of the kinetics of formation of polyaniline suspensions in aqueous and aqueous-alcohol solutions of sulfate acid // *Visn. Lviv Univ. Ser. Chem.* – 2009. – Is. 50. – P. 286–293. (in Ukrainian).
 125. Stejskal J., Kratochvil P., Spirkova M. Accelerating effect of some cation radicals on the polymerization of aniline // *Polymer.* – 1995. – Vol. 36. No. 21. – P. 4135–4140 ([https://doi.org/10.1016/0032-3861\(95\)90996-F](https://doi.org/10.1016/0032-3861(95)90996-F)).
 126. Mazeikiene R., Malinauskas A. Deposition of polyaniline on glass and platinum by autocatalytic oxidation of aniline with dichromate // *Synth. Met.* – 2000. – Vol. 108. – P. 9–14 ([https://doi.org/10.1016/S0379-6779\(99\)00172-1](https://doi.org/10.1016/S0379-6779(99)00172-1)).
 127. Liao C., Gu M. Electroless deposition of polyaniline film via autocatalytic polymerization of aniline // *Thin Solid Films* – 2002. – Vol. 408. – P. 37–42 ([https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(02\)00066-4](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(02)00066-4)).
 128. 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 (<https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2010.08.012>).
 129. 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 (<https://doi.org/10.1007/s10853-011-5815-y>).
 130. Feng X. M., Yang G., Liu Y. et al. Synthesis of polyaniline/MCM-41 composite through surface polymerization of aniline // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2006. – Vol. 101. – P. 2088–2094 (<https://doi.org/10.1002/app.23836>).
 131. Fedorova S., Stejskal J. Surface and Precipitation Polymerization of Aniline // *Langmuir* – 2002. – Vol. 18. – P. 5630–5632 (<https://doi.org/10.1021/la025665o>).
 132. Stejskal J., Trchova M., Fedorova S. et al. Surface Polymerization of Aniline on Silica Gel // *Langmuir* – 2003. – Vol. 19. – P. 3013–3018 (<https://doi.org/10.1021/la026672f>).
 133. Sapurina I., Fedorova S., Stejskal J. Surface Polymerization and Precipitation Polymerization of Aniline in the Presence of Sodium Tungstate // *Langmuir* – 2003. – Vol. 19. – P. 7413–7416 (<https://doi.org/10.1021/la0346671>).

134. *Do Nascimento G. M., Constantino V. R. L., Landers R., Temperini M. L. A.* Aniline Polymerization into Montmorillonite Clay: A Spectroscopic Investigation of the Intercalated Conducting Polymer // *Macromolecules* – 2004. – Vol. 37. – P. 9373–9385 (<https://doi.org/10.1021/ma049054+>).
135. *Tang Z. B., Liu P., Guo J. S., Su Z. X.* Preparation of polyaniline/vermiculite clay nanocomposites by in situ chemical oxidative grafting polymerization // *Polym. Int.* – 2009. – Vol. 58. – P. 552–556 (<https://doi.org/10.1002/pi.2566>).
136. *Reena V. L., Sudha J. D., Pavithran C.* Role of amphiphilic dopants on the shape and properties of electrically conducting polyaniline/clay nanocomposite // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2009. – Vol. 113. – P. 4066–4076 (<https://doi.org/10.1002/app.30525>).
137. *Kim B.-H., Jung J.-H., Hong S.-H. et al.* Nanocomposite of Polyaniline and Na⁺-Montmorillonite Clay // *Macromolecules* – 2002. – Vol. 35. – P. 1419–1423 (<https://doi.org/10.1021/ma010497c>).
138. *Yang S. M., Chen K. H.* Synthesis of polyaniline-modified montmorillonite nanocomposite // *Synth. Met.* – 2003. – Vol. 135–136. – P. 51–52 ([https://doi.org/10.1016/S0379-6779\(02\)00654-9](https://doi.org/10.1016/S0379-6779(02)00654-9)).
139. *Yoshimoto S., Ohashi F., Kameyama T.* Simple Preparation of Sulfate Anion-Doped Polyaniline-Clay Nanocomposites by an Environmentally Friendly Mechanochemical Synthesis Route // *Macromol. Rapid Commun.* – 2004. – Vol. 25. – P. 1687–1691 (<https://doi.org/10.1002/marc.200400299>).
140. *Cole K. C.* Use of Infrared Spectroscopy To Characterize Clay Intercalation and Exfoliation in Polymer Nanocomposites // *Macromol.* – 2008. – Vol. 41. – P. 834–843 (<https://doi.org/10.1021/ma0628329>).
141. *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 (<https://doi.org/10.1002/pc.20783>).
142. *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 (<https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2013.12.007>).
143. *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 (<https://doi.org/10.1016/j.msec.2013.10.021>).
144. *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 (<https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2013.10.008>).
145. *Mac Diarmid A. G., Epstein A. J.* Polyanilines: a novel class of conducting polymers // *Faraday Discuss. Chem. Soc.* – 1989. – Vol. 88. – P. 317–332 (<https://doi.org/10.1039/DC9898800317>).
146. *Kalaivasan N., Shafti S. S.* Enhancement of corrosion protection effect in mechanochemically synthesized Polyaniline/MMT clay nanocomposites // *Arabian J. Chem.* – 2012 (<https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2012.06.018>).
147. *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 (<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2008.11.002>).
148. *Čirić-Marjanović G.* Recent advances in polyaniline research: Polymerization mechanisms, structural aspects, properties and applications // *Synth. Met.* – 2013. – Vol. 177. – P. 1–47 (<https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2013.06.004>).
149. *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

- (<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2009.05.101>).
150. Zhang Z., Wan M., Wei Y. Highly Crystalline Polyaniline Nanostructures Doped with Dicarboxylic Acids // *Adv. Funct. Mater.* – 2006. – Vol. 16. – P. 1100–1104 (<https://doi.org/10.1002/adfm.200500636>).
 151. Zhang Z., Wei Z., Wan M. Nanostructures of Polyaniline Doped with Inorganic Acids // *Macromol.* – 2002. – Vol. 35. – P. 5937–5942 (<https://doi.org/10.1021/ma020199v>).
 152. Raut B. T., Chougule M. A., Ghanwat A. A. et al. Polyaniline-CdS nanocomposites: effect of camphor sulfonic acid doping on structural, microstructural, optical and electrical properties // *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* – 2012. – Vol. 23. – P. 2104–2109 (<https://doi.org/10.1007/s10854-012-0708-7>).
 153. Basavaraja C., Kim J. K., Thinh P. X., Huh D. S. Characterization and DC electrical conductivity of the composite films containing polyaniline-carboxymethyl cellulose // *Polym. Comp.* – 2012. – Vol. 33. – P. 1541–1548 (<https://doi.org/10.1002/pc.22289>).
 154. Olad A., Rashidzadeh A. Preparation and anticorrosive properties of PANI/Na-MMT and PANI/O-MMT nanocomposites // *Progr. Org. Coat.* – 2008. – Vol. 62. – P. 293–298 (<https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2008.01.007>).
 155. De León-Almazan C. M., Estrada-Moreno I. A., Páramo-García U., Rivera-Armenta J. L. Polyaniline/clay nanocomposites. A comparative approach on the doping acid and the clay spacing technique // *Synth. Met.* – 2018. – Vol. 236. – P. 61–67 (<https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2018.01.006>).
 156. Suckeveriene R. Y., Zelikman E., Mechrez G. et al. Synthesis of Hybrid Polyaniline/Carbon Nanotube Nanocomposites by Dynamic Interfacial Inverse Emulsion Polymerization Under Sonication // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2011. – Vol. 120 – P. 676–682 (<https://doi.org/10.1002/app.33212>).
 157. Zhang Z., Han Y., Li T. et al. Polyaniline/montmorillonite nanocomposites as an effective flame retardant and smoke suppressant for polystyrene // *Synth. Met.* – 2016. – Vol. 221. – P. 28–38 (<https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2016.10.009>).
 158. Zhang Z., Wan M. Nanostructures of polyaniline composites containing nano-magnet // *Synth. Met.* – 2003. – Vol. 132. – P. 205–212 ([https://doi.org/10.1016/S0379-6779\(02\)00447-2](https://doi.org/10.1016/S0379-6779(02)00447-2)).
 159. Yatsyshyn M. M., Grynda Yu. M., Kun'ko A. C. et al. Conductive magnetic composite material based on polyaniline // Patent of Ukraine, publ. 23.12.2010. Bul. №18. 2011 (in Ukrainian).
 160. Yatsyshyn M. M., Kovalchuk Ye. P., Turba Z. B. et al. Magnetic, conductive composite material based on polyaniline and glauconite-silica // Patent of Ukraine, publ. 11.07.2012. Bul. № 6. 2013 (in Ukrainian).
 161. Liu B.-T., Syu J.-R., Wang D.-H. Conductive polyurethane composites containing polyaniline-coated nano-silica // *J. Colloid Interface Sci.* – 2013. – Vol. 393. – P. 138–142 (<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2012.11.028>).
 162. Ivan A., Tanczos S., Dorca O. et al. Composite zeolite-polyaniline membrane material for water treatment // *U.P.B. Sci. Bull. Series B.* – 2013. – Vol. 75. Is. 3. – P. 53–64.
 163. Tallman D. E., Spinks G., Dominis A., Wallace G. G. Electroactive conducting polymers for corrosion control. P.1. General introduction and a review of non-ferrous metals // *J. Solid State Electrochem.* – 2002. – Vol. 6. – P. 73–84 (<https://doi.org/10.1007/s100080100212>).
 164. Spinks G. M., Dominis A. G., Wallace G. G., Tallman D. E. Electroactive conducting polymers for corrosion control. P. 2. Ferrous metals // *J. Solid State Electrochem.* – 2002. – Vol. 6. – P. 85–100 (<https://doi.org/10.1007/s100080100211>).
 165. 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. – P. 804–811 (<https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2013.01.008>).

166. *Reshetnyak O. V., Yatsyshyn M. M.* Chapter 8. Corrosion Protection of Aluminum and Al-Based Alloys by Polyaniline and Its Composites // Computational and Experimental Analysis of Functional Materials / Oleksandr V. Reshetnyak, Gennady E. Zaikov (Eds.) [Series: AAP Research Notes on Polymer Engineering Science and Technology]. – Toronto, New Jersey: Apple Academic Press, CRC Press (Taylor & Francis Group). 2017. P. 287–329 (ISBN 978-1-77188-342-9).
167. *Yeh J.-M., Liou S.-J., Lai C.-Y., Wu P.-C.* Enhancement of Corrosion Protection Effect in Polyaniline via the Formation of Polyaniline–Clay Nanocomposite Materials // Chem. Mater. – 2001. – Vol. 13. – P. 1131–1136 (<https://doi.org/10.1021/cm000938r>).
168. *Lim Y. T., Park J. H., Park O. O.* Improved electrorheological effect in polyaniline nanocomposite suspensions // J. Colloid Interface Sci. – 2002. – Vol. 245. – P. 198–203 (<https://doi.org/10.1006/jcis.2001.7983>).
169. *Ryabchenko K. V., Janovskaya E. S., Thortych V. A., Kichryuk O. Yu.* Adsorption properties of silica gel from in situ immobilized polyaniline in relation to anionic forms Cr (VI), Mo (VI), W (VI) та V (V) // Vopr. him. and him. Technol. – 2011. – № 6. – P. 167–172 (in Ukrainian).
170. *Malkaj P., Dalas E., Vitoratos E., Sakkopoulos S.* pH Electrodes Constructed From Polyaniline/zeolite and Polypyrrole/zeolite Conductive Blends // J. Appl. Polym. Sci. – 2006. – Vol. 101. – P. 1853–1856 (<https://doi.org/10.1002/app.23590>).
171. *Yatsyshyn M., Makogon V., Tsiko U., Reshetnyak O.* Composite materials based on polyaniline and natural minerals: Short review. 2. Structure and morphology // Visn. Lviv Univ. Ser. Chem. – 2018. – Is. 59, Pt. 2. – P. 512–523. (<https://doi.org/10.30970/vch.5902.512>). (in Ukrainian).

SUMMARY

Mykhaylo YATSYSHYN, Viktoriya MAKOGON, Ulyana TSIKO, Oleksandr RESHETNYAK

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

1. FEATURES OF SYNTHESIS, PROPERTIES AND APPLICATIONS

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

Synthesis and research of physical and chemical properties of materials based on different polymers and inorganic substances, which have been called hybrid materials for a long time, are an actual scientific problem.

A review of the literature on the synthesis problem, the study of physical and chemical properties and the use of composite materials based on polyaniline and natural minerals, such as montmorillonite, bentonite, halosite, glauconite, kaolinite, zeolite, pumice and others was conducted. It is shown that for the synthesis of composite materials – hybrid materials with polyaniline it should first be distinguished from two groups of natural minerals: the first one is a group of silicate minerals, mainly layered silicates, which are part of the bulk of clays and are so-called phyllosilicates, and the second is a group of fossil natural minerals, such as zeolite, pumice, and the like. Such hybrid materials can be either organically inorganic or inorganically organic. Different natural minerals are considered as components of composite materials. The analysis of the literature on methods of preparation of natural minerals for the synthesis of composite materials has been carried out. The methods, conditions and mechanisms of synthesis of composites based on polyaniline and natural minerals have been analyzed. The analysis of electrical conductivity, thermal and mechanical properties of composites based on natural minerals and polyaniline is carried out. Possibilities of application of composite materials on the basis of polyaniline and natural minerals are considered.

Analysis of the results on the synthesis and study of the physical and chemical properties of hybrid composites based on natural minerals and polyaniline shows that the nature, size, form and content of a natural

mineral on the properties of the hybrid composites obtained are determinant. Elemental composition of natural minerals does not fundamentally affect the properties of composite materials.

Keywords: natural minerals, polyaniline, hybrid composites, synthesis, structure, properties, application.

Стаття надійшла: 15.08.2018.
Після доопрацювання: 16.09.2018.
Прийнята до друку: 28.09.2018.