

УДК 543

## ПОЛІМЕРИЗАЦІЯ АНІЛІНУ ЗА НАЯВНОСТІ ГЛАУКОНІТУ

М. Яцишин, Ю. Гринда, А. Кунько, Ю. Кулик

Львівський національний університет імені Івана Франка,  
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна  
e-mail: m\_yatsyshyn@franko.lviv.ua

Досліджено синтез поліаніліну за наявності природного мінералу глауконіту шляхом окиснення аніліну натрій пероксодисульфатом у 0,5 М водних розчинах сульфатної кислоти. З'ясовано, що синтезований композит містить дисперсний глауконіт, який впливає на структурні та термічні властивості композита поліанілін/глауконіт.

*Ключові слова:* хімічний синтез, поліанілін, глауконіт, рентгенофазовий аналіз, термічний аналіз.

Науковий інтерес до мікро- та наноструктурованого поліаніліну (ПАН), зумовлений його унікальними властивостями, як-от: простота синтезу, низька вартість реагентів, можливість регулювання хімічних і електричних властивостей шляхом зміни окисненого чи відновленого стану полімеру і висока стабільність в різних умовах, привели до його широкого використання як основного матеріалу чи додатків в мікро- і наноматеріалах для пристроїв різного призначення [1, 2]. Поєднання поліфункціональності мікро- і наноструктур ПАН з оптичними або магнітними властивостями також є цікавим з огляду на сучасні технології, що й привертає широкий науковий інтерес дослідників з різних галузей природознавства. Синтез ПАН різної структури проводять багатьма методами, серед них і хімічним.

Одним із найпоширеніших методів синтезу ПАН є хімічний – так звана окиснювальна поліконденсація. Окиснення аніліну (Ан) проводять у водних, водно-органічних (вода-метанол, вода-ацетон, вода-ацетонітрил, гексан-вода, толуен-вода тощо) та органічних розчинах (ацетонітрил, пропіленкарбонат) мінеральних кислот (HCl, HClO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> та ін.), органічних кислот (мурашина, оцтова, гексанова, винна, яблучна, *пара*-толуенсульфонова та ін.) як при перемішуванні, так і без нього [1].

Синтез ПАН окисненням Ан різними окисниками у водних розчинах використовують не тільки для отримання дисперсного ПАН, а й для модифікації різних матеріалів цим полімером у процесі синтезу (*in situ*) [3–5, 1].

Проблема нанесення електроактивних полімерів і ПАН, зокрема у вигляді плівок чи дисперсій, на матеріали різної природи методом *in situ* в процесі хімічного синтезу [4, 6] має важливе практичне значення. Частина ПАН, що формується в об'ємі реакційного середовища, може самочинно осідати на поверхню різних матеріалів (субстратів), занурених в полімеризаційний розчин. Ефективність осадження шару ПАН на різні субстрати забезпечують вибором умов проведення реакції окиснення Ан, співвідношенням концентрацій окиснювач/мономер, температури реакції й відповідної попередньої підготовки поверхні субстрату [4].

Серед широко використовуваних для модифікації субстратів важливе місце займають природні матеріали – різні мінерали [4], а також глини [7], бентоніти [8] та ін.

Хімічне прививання ПАн застосовують також до різнорозмірних оксидних частинок, як-от нанорозмірного  $\text{MnO}_2$  в середовищі  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$ , і  $\text{H}_3\text{PO}_4$  [9]. Ініціатором полімеризації в кислому розчині є сам оксид  $\text{MnO}_2$  чи  $\beta\text{-MnO}_2$  [10], відіграючи роль темплейта для синтезу двох оболонкових 200–500 нм нанотрубок ПАн.

Сферичні нанорозмірні ( $d = 20\text{--}30$  нм) магнітні й електропровідні (ЕП) поперечно зшиті  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /ПАн композити отримували полімеризацією в емульсії, стабілізованій поліетиленгліколем [11], та наноструктурованого ПАн/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  з включеннями 12 нм частинок  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  [12]. Нано- та мікророзмірні ПАн/ $\text{TiO}_2$  композити отримані полімеризацією Ан *in situ* [1, 13] використовували для виготовлення тонкоплівкових хемосенсорів, чутливих до  $\text{NH}_3$  та  $\text{CO}$  [14]. Електропровідність ПАн/нано- $\text{TiO}_2$  композитів становить  $2,9 \cdot 10^{-2} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$  [13].

Композит  $\text{Co}_3\text{O}_4$ /ПАн, отриманий хімічною полімеризацією Ан за наявності амоній пероксодисульфату (АмПОДС) в 1 М розчині  $\text{HCl}$ , використано як чутливий до вологи сенсор [15].

Окисненням аніліну АмПОДС у суспензіях  $\text{CaCO}_3$  чи  $\text{MgCO}_3$ , стабілізованих в емульсії толуен/вода за наявності  $\text{HCl}$  при магнітному перемішуванні, отримано одновимірні структури (нанонитки та нанотрубки) ПАн [16], а також синтезовано ПАн/нано- $\text{ZnO}$  композити за наявності оцтової кислоти [17]. Продуктивним є синтез електропровідних полімерів (ЕПП), в тому числі і ПАн на нанострічках  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{VO}_2$  і  $\text{SnO}_2$  [18].

$\text{Mn}_3\text{O}_4$ /ПАн композит, отриманий хімічним окисненням Ан на 45 мкм частинках оксиду, виявив низькотемпературну сприйнятливість із від'ємним температурним коефіцієнтом [19].

Композити  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ /ПАн-ЕмС (ЕмС – емеральдинова сіль) отримували шляхом легування емеральдинової основи (ЕмО) у 1 М водних розчинах  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$  і  $\text{CH}_2=\text{CHCOOH}$  [20]. З'ясовано, що ступінь кристалічності для допованих кислотами композитів добре узгоджується з рН розчинів кислот.

Новий, електромагнітний функціональний і “ядро-оболонка” структурований ПАн композит синтезовано з використанням  $\text{Fe}(\text{OH})$ , як твердого темплейту, пов'язаного з процесом самоорганізації. Мікросфери  $\text{Fe}(\text{OH})$  діють, як “ядро”, а самоорганізовані нанофібрили ПАн-НСК ( $\beta$ -нафталенсульфонова кислота), сформовані на поверхні  $\text{Fe}(\text{OH})$ , слугують “оболонкою”. Визначено, що зміною співвідношення  $[\text{Fe}(\text{OH})]/[\text{Ан}]$  можна регулювати магнітоелектричні властивості мікро-, наноструктур композитів на основі  $\text{Fe}(\text{OH})$ /ПАн. Електропровідні ПАн нанонитки (діаметром 30–50 нм), сформовані на поверхні  $\text{Fe}(\text{OH})$  мікросфер у вигляді оболонки товщиною 60 нм, зумовлюють електричні властивості, тоді як магнітні властивості композита зумовлюють частинки  $\text{Fe}(\text{OH})$  з діаметром 0,5–5 мкм [21].

Міжфазове хімічне прививання ПАн з утворенням нанониток, наприклад, на  $\text{CeO}_2$ , виконують також в емульсіях [22].

Багато глинистих мінералів можуть слугувати іонообмінниками або мембранами з позитивно зарядженими катіонами металів, і деякі з цих катіонів, подібно до  $\text{Fe}^{3+}$  і  $\text{Cu}^{2+}$ , можуть підтримувати хімічну полімеризацію, що призводить до покриття цих мінералів плівкою ЕПП.

Електропровідний композит діатоміт/ПАн фібрильної структури з діаметром ниток 50–80 нм готували одностадійною полімеризацією Ан на диспергованих частинках діатоміту в 2 М  $\text{HCl}$  за наявності  $\text{NaClO}_2$  [23]. Електропровідність композита

при вмісті ПАН (28 %) є достатньо високою і становить  $0,29 \text{ См}\cdot\text{см}^{-1}$  при  $25^\circ\text{C}$ , а температура деструкції –  $493^\circ\text{C}$ . Потенційною галуззю застосування такого композита є ЕП покриття, наповнювачі для електромагнітних захисних екранів та ін.

Інтеркальовані нанофібрилярним атапультитом (АТП – шарувата силікатна глина) ПАН “ядро-оболонка” композити отримували окиснювальною полімеризацією Ан у водному розчині НСІ за наявності АмПОДС [24]. З’ясовано, що концентрація НСІ в полімеризаційних сумішах не впливає на морфологію частинок синтезованого композита. Спостережувані відмінності в морфологіях частинок АТП/ПАН композита зумовлені різницею співвідношень довжина/діаметр використовуваних кристалів фібрил АТП. Проте концентрації НСІ мали очевидний вплив на електричну провідність частинок.

Останніми роками неорганічні напівпровідні оксиди, такі як  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , активно досліджували, як добавки до ПАН. Такі композити запропоновані як сенсори для контролю отруйних газів і вологості [2]. Чутливість цих датчиків до газу і вологості залежить від їхньої мікроструктури. Це може бути досягнуто спеціальними методами підготовки або через допування ПАН домішками [15].

На  $150 \text{ нм}$  частинках  $\text{SiO}_2$  синтезували ПАН шляхом окиснювальної полімеризації Ан в розчині НСІ [25]. Одержаний композит виявив ЕП в межах  $3,76\cdot 10^{-3}$ – $1,31\cdot 10^{-4} \text{ См}\cdot\text{см}^{-1}$  залежно від концентрації НСІ в процесі синтезу композита  $\text{SiO}_2/\text{ПАН}$ .

Використання домішок різної природи дає можливість отримати різні за фізико-хімічними властивостями композитні матеріали із широким спектром можливого застосування.

Ми провели дослідження продуктів хімічного окиснення Ан натрій пероксодисульфатом ( $\text{NaPODS}$ ) у водних розчинах за наявності природного мінералу глауконіту (Гл) [26] з метою одержання композитного матеріалу та дослідження деяких його фізико-хімічних властивостей.

Глауконіт (зеленка) – глинистий мінерал класу силікатів групи гідролуод, загального складу  $(\text{K}^+, \text{Na}^+, \text{Ca}^{2+})\times(\text{Mg}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Al}^{3+})_2[(\text{Al}, \text{Si})\text{Si}_3\text{O}_{10}] (\text{OH})_2\times\text{H}_2\text{O}$  і може містити в перерахунку на оксиди, (%):  $\text{SiO}_2$  – 44–56;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 3–22;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – 0–27;  $\text{FeO}$  – 0–8;  $\text{MgO}$  – 0–10;  $\text{K}_2\text{O}$  до 10,  $\text{H}_2\text{O}$  – 4–10 [26, 27]. Глауконіт вирізняється цілим комплексом унікальних властивостей і використовується як сорбент нафтопродуктів, радіонуклідів і важких металів. Ми використали Гл такого хімічного складу, %:  $\text{SiO}_2$  45–58,6;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 0,56–20,3;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – 6,4–28,0;  $\text{FeO}$  – 0,5–9,5;  $\text{MgO}$  – 1,8–6,2;  $\text{K}_2\text{O}$  до 2,0–7,6,  $\text{Na}_2\text{O}$  0,01–3,4;  $\text{H}_2\text{O}$  – 4–10.

Перед дослідженням Гл промивали дистильованою водою, сушили при  $250^\circ\text{C}$ , розтирали у фарфоровій ступці і просіювали через капронове сито з розміром отворів  $20 \text{ мкм}$ . Частинки із розмірами, меншими за  $20 \text{ мкм}$ , використовували для досліджень.

Зразки ПАН та композита ПАН/Гл одержували хімічним окисненням аніліну  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  у водних  $0,5 \text{ М}$  розчинах  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при температурі  $2\pm 0,5$  чи  $20\pm 0,5^\circ\text{C}$ . Співвідношення Ан: $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  становило 1:1,1. До  $50 \text{ мл}$  розчину Ан в  $0,5 \text{ М}$   $\text{H}_2\text{SO}_4$  вносили наважку Гл і перемішували суміш протягом однієї години при  $20\pm 0,5^\circ\text{C}$ .  $50 \text{ мл}$  розчину  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  в  $0,5 \text{ М}$   $\text{H}_2\text{SO}_4$  вводили шляхом швидкого його вливання до розчину мономера до суміші Ан–Гл. Об’єм реакційної суміші  $100 \text{ мл}$ . Тривалість синтезу – одна година. Перемішування виконували механічною мішалкою. Після чого реакційну суміш витримували  $24 \text{ год}$ , фільтрували, промивали дистильованою водою до

нейтрального значення рН та сушили у вакуумі при  $60 \pm 1$  °С і розрідженні  $0,9 \pm 0,05$  кг/см<sup>2</sup> протягом  $24 \pm 0,1$  год.

Дифрактограми зразків ПАН та ПАН/Гл реєстрували на дифрактометрі марки ДРОН-3 з  $\text{CuK}_\alpha$  випромінюванням ( $\lambda = 1,79 \text{ \AA}$ ) [28].

Термічний аналіз зразків ПАН та ПАН-Гл проводили на приладі дериватограф марки Q 1500-D фірми МОМ (Угорщина) в температурному інтервалі 20–460 °С при швидкості нагріву зразків 10 °С/хв в атмосфері повітря. Маса зразка становила 250 мг. Тиглі корундові.

Синтез ПАН та ПАН/Гл проводили при 2 і 20 °С як з перемішуванням, так і без. Вихідні умови синтезів наведено в табл. 1.

Таблиця 1

Співвідношення компонентів в процесі синтезу

Зразок	C (АН), М	C (НаПОДС), М	Маса глауконіту $\pm 0,1$ , г	Тривалість перемішування, год	$T \pm 0,5$ , ° С
ПАН-1	0,2	0,22	–	1	20
ПАН-2	0,2	0,22	–	1	2
ПАН/Гл-3	0,2	0,22	0,25	1	20
ПАН/Гл-4	0,2	0,22	0,25	–	20
ПАН/Гл-5	0,2	0,22	0,25	1	2
ПАН/Гл-6	0,4	0,44	0,25	1	2
ПАН/Гл-7	0,4	0,44	0,5	1	2
ПАН/Гл-8	0,4	0,44	1	1	2
ПАН/Гл-9	0,4	0,44	1	–	2
ПАН/Гл-10	0,8	0,88	1	1	20

Дифрактограми зразків Гл та композитів ПАН/Гл зображені на рис. 1 та рис. 2. Як видно, для зразка глауконіту характерна кристалічна структура. Найінтенсивнішими є піки при  $2\theta = 20,6^\circ$  і  $26,5^\circ$ .

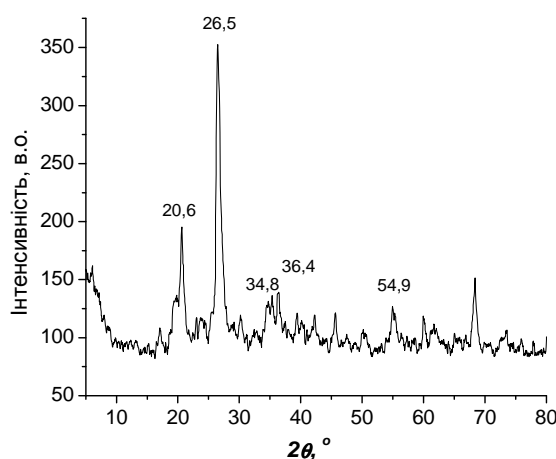
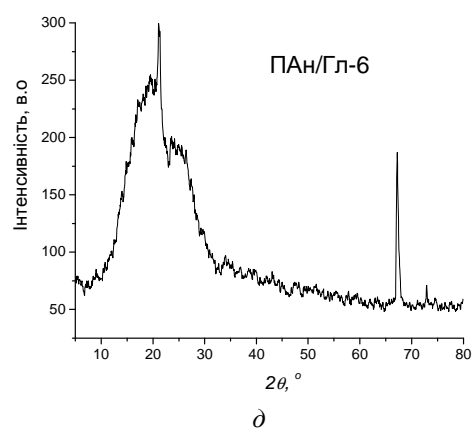
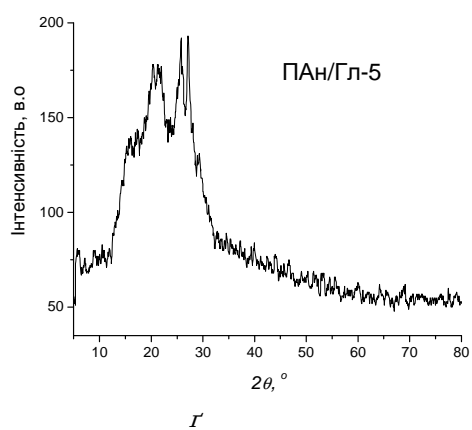
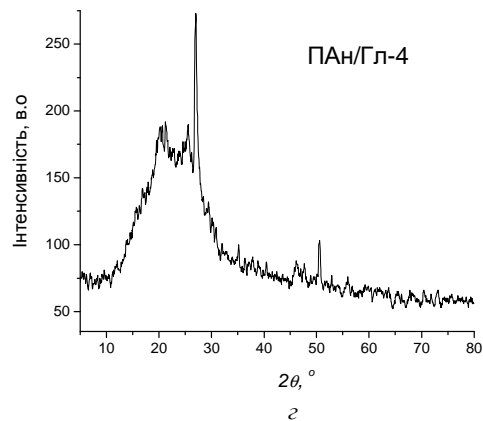
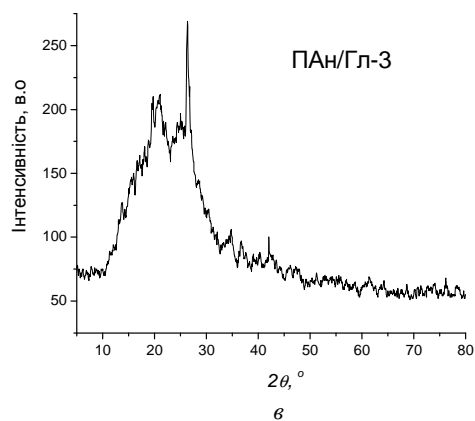
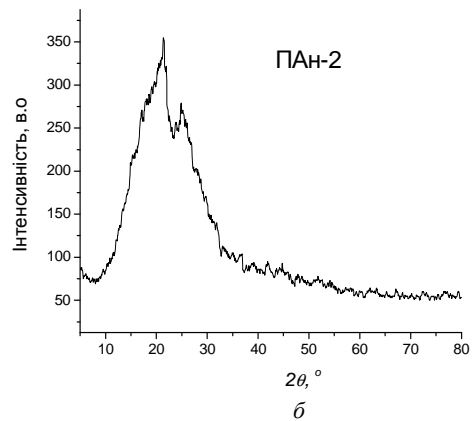
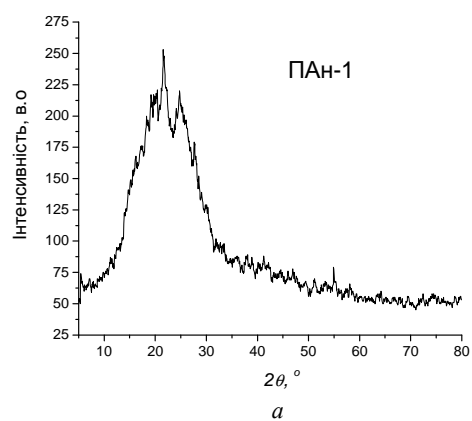


Рис. 1. Дифрактограма зразка глауконіту



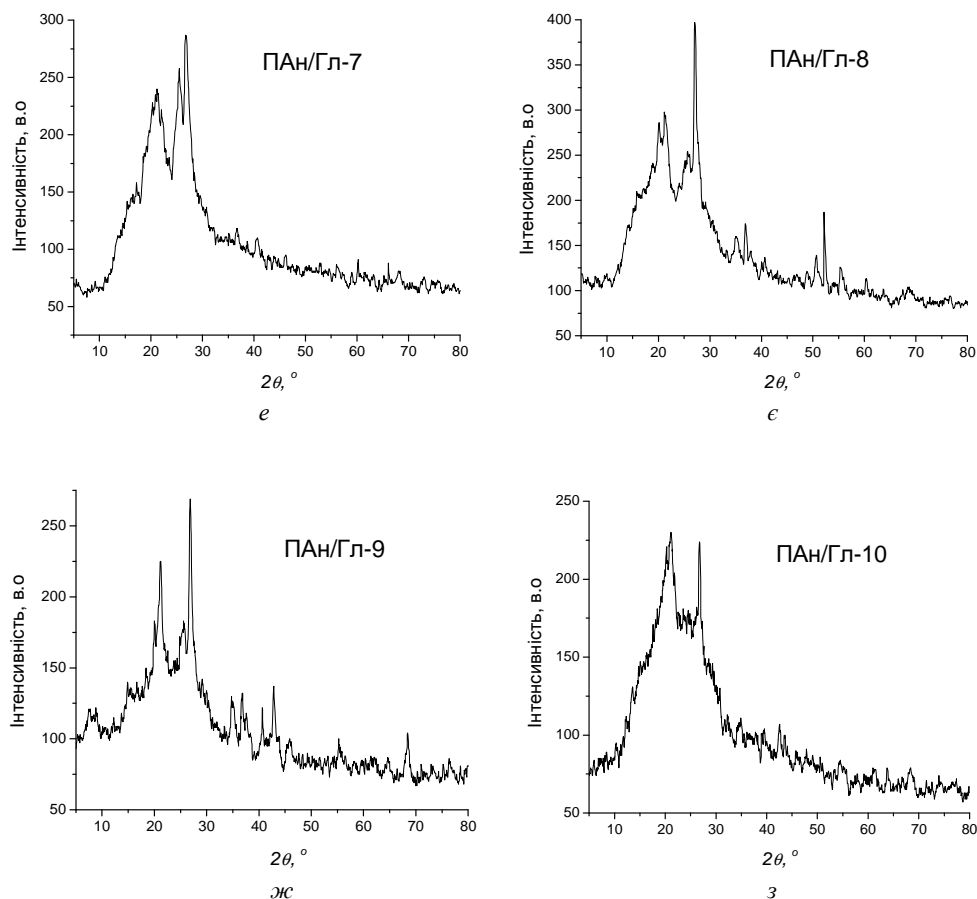


Рис. 2. Дифрактограми зразків композита ПАН/глауконіт. Співвідношення між компонентами та умови синтезу (див. табл. 1)

Як видно із рис. 2, зразки ПАН характеризуються аморфно-кристалічною структурою – наявне гало із характерними для кристалічного стану піками середньої інтенсивності при  $2\theta = 21,7^\circ$  та  $24,8^\circ$ . Два широкі піки, зосереджені при  $2\theta = 21,7^\circ$  і  $24,8^\circ$ , засвідчують, що результуючі ПАН структури є аморфно-кристалічними. Піку, зосередженому при  $2\theta = 21,7^\circ$ , приписують періодичність паралелей в полімерному ланцюгу, тоді як останньому піку періодичність перпендикулярів в полімерному ланцюгу у кристалічній структурі макромолекули. [29]. Аморфні гало дифрактограм досліджуваних зразків майже однакові за шириною, перебувають у межах  $2\theta = 10^\circ - 35^\circ$  і накладаються одна на другу в частині, що відповідає аморфному стану (рис. 2).

Починаючи із зразка ПАН/Гл-3 (рис. 2, в-з), можна зробити висновок про те, що практично всі зразки містять деяку кількість кристалічної фази. Наявність на дифрактограмах смуг, характерних для Гл, простежується у синтезованих ПАН/Гл композитах, що засвідчує наявність неорганічних частинок у структурі синтезованого композита. Це, своєю чергою, виявляється на фізико-хімічних властивостях, а саме підтверджується на дериватограмах синтезованих зразків.

На дифрактограмах зразків ПАН-1–ПАН/Гл-10 (рис. 2) в межах  $2\theta = 10\text{--}40^\circ$  простежується відмінність у їхній структурі. Наявність характерних двох піків при  $2\theta = 20,8^\circ$  та  $25,4^\circ$  засвідчує, що зразки ПАН є допованими  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , тобто перебувають у вигляді емеральдинової солі. Загалом надмолекулярна структура зразків ПАН характеризується співіснуванням аморфних та кристалічних ділянок. Видно, що аморфна фаза перевищує кристалічну фазу в одержаних нами зразках ПАН за винятком зразка ПАН/Гл-9 (рис. 2, *ж*). Для цього зразка характерна вища кристалічність, що підтверджується появою піків при  $2\theta = 8,3^\circ$ ,  $15,5^\circ$  та  $30^\circ$  (рис. 2, *ж*) [30].

Температура проведення синтезу майже не вплинула на структуру зразків ПАН (рис. 2, *а, б*). Вплив температури простежується для зразків ПАН/Гл (рис. 2, *г, д*), що виявляється у вищій кристалічності зразків.

При проведенні синтезу ПАН за наявності у розчині суспензії Гл в продукті синтезу є ця речовина, про що засвідчують дифрактограми (рис. 2, *в-з*), а саме характерний гострий пік при  $2\theta = 26,3\text{--}27,1^\circ$ , що відповідає кристалічному стану Гл.

Проведення синтезу без перемішування сприяє утворенню полімерних структур шляхом поступового росту макромолекул контрольованого дифузією мономера до макромолекули, яка росте. Характер дифрактограм (рис. 2, *є і ж*) відмінний і може засвідчувати дещо вищий ступінь кристалічності зразка ПАН/Гл [30], синтезованого за наявності Гл при  $2^\circ\text{C}$ . Очевидно, хімічне окиснення Ан за наявності Гл в реакційному середовищі відбувається частково на поверхні частинок глауконіту, що забезпечується адсорбованими молекулами Ан в процесі витримання суспензії Гл в розчині аніліну. Із рис. 2 можна зробити висновки про наявність частинок Гл в полімеризаті, тобто утворення композита ПАН/Гл.

Зазначимо, що майже усі синтезовані зразки при  $2^\circ\text{C}$  мають більшу відносну інтенсивність смуг, ніж ті, що були синтезовані при  $20^\circ\text{C}$ . Зразки ПАН/Гл-8, а особливо зразок ПАН/Гл-9, відзначаються дещо вищою кристалічністю, що може бути зумовлено більшим вмістом глауконіту та умовами синтезу.

З метою встановлення впливу вмісту Гл на властивості синтезованих композитів ми провели термічний аналіз зразків в однакових умовах і атмосфері повітря. На рис. 3 зображено, як приклад, загальний вигляд дериваторами зразка ПАН-1.

Дериватограми досліджуваних зразків є подібними, як зображено на рис. 3, але різняться втратою маси ( $\Delta m$ ). Для кривої втрати маси (ТГ) характерна наявність чотирьох ділянок: перша ділянка в межах  $T = 20\text{--}40^\circ\text{C}$  зумовлена приростом маси від 0,3 до 2,0 %; друга ділянка в межах  $T \approx 80\text{--}110^\circ\text{C}$  зумовлена втратою маси  $\Delta m \approx 1,15\text{--}5,0$  %; третя в межах  $T \approx 110\text{--}202^\circ\text{C}$  зумовлена  $\Delta m \approx 0,05\text{--}5,0$  % і четверта в межах  $T \approx 200\text{--}460^\circ\text{C}$  зумовлена  $\Delta m \approx 28,20\text{--}35,0$  %. Наявність першої ділянки зумовлена в основному гігроскопічністю ПАН; другої і третьої – втратою фізично адсорбованої води в межах  $80\text{--}100^\circ\text{C}$ , а також води, яка в макромолекулі зв'язана водневими зв'язками,  $100\text{--}170^\circ\text{C}$  та допуючої речовини; четвертої – втратою маси, зумовленої термічною деструкцією полімеру  $170\text{--}460^\circ\text{C}$ .

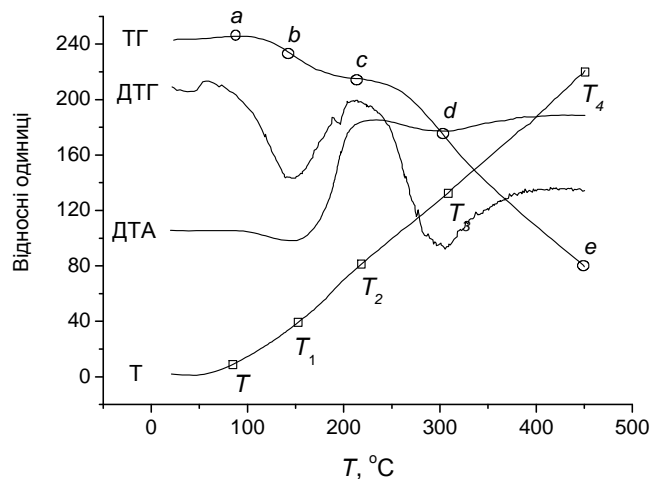


Рис. 3. Дериwатограма зразка ПАн-1

На рис. 4 зображено криві втрати маси зразками Гл, ПАн та зразками композитів ПАн/Гл. Усі зразки, окрім Гл та ПАн/Гл-10, виявляють певний ступінь гігроскопічності – збільшення маси  $\sim(0,7\text{--}2,0\%)$  в температурному інтервалі  $20\text{--}80^\circ\text{C}$  (рис. 4, табл. 2). Найвищий відсоток втрати маси характерний для зразків ПАн/Гл-5, ПАн/Гл-6, ПАн/Гл-7, ПАн/Гл-10, найнижчий для зразка ПАн-1. Очевидно, що на термічні властивості композитів ПАн/Гл впливає вміст мінералу.

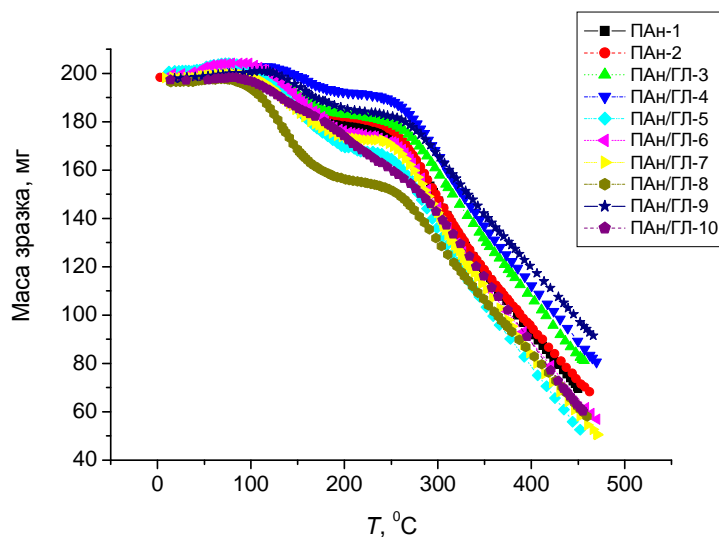


Рис. 4. Термогравіметричні криві зразків ПАн та зразків ПАн/Гл



В табл. 2 наведено результати обробки дериватограм зразків ПАн та ПАн/Гл. Буквені позначення точок ( $T$ ,  $T_2$ , і  $T_4$ ) на кривих рис. 3 відповідають температурам закінчення процесу або перегинів (зміни швидкості процесу) ( $T_1$  і  $T_3$ ) на ДТА кривих, а ( $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $d$ ,  $e$ ) зміні маси:  $a$  – приросту маси при  $T$ ;  $b$  – втраті маси при  $T_1$ ;  $c$  – втраті маси при  $T_2$ ;  $d$  – втраті маси при  $T_3$ ;  $e$  – втраті маси при  $T_4$ . Величини, позначені  $T$ ,  $T_1$ ,  $T_2$ ,  $T_3$ , приймають різні значення (див. табл. 2), а  $T_4 = 460$  °С. Очевидно, що відмінності у значеннях температур  $T$ ,  $T_1$ ,  $T_2$ ,  $T_3$  зумовлені відмінністю у фізико-хімічних властивостях одержаних композитів.

Як видно із даних табл. 2, найменша втрата маси при  $T = 460$  °С властива для зразків ПАн-1 – ПАн-Гл-4, ПАн/Гл-9, найвища – для зразків ПАн-Гл-5 – ПАн/Гл-8. Зразок ПАн/Гл-9 характеризується найнижчою втратою маси при 460 °С, що, очевидно, зумовлено високим вмістом Гл в композиті, синтезованому при 2 °С. Структура цього композита є найбільш кристалічною (рис. 2, ж). Високій кристалічності, очевидно, сприяє наявність у реакційному середовищі глауконіту, що може слугувати темплейтом для синтезу на його поверхні ПАн з певною мікро- чи наноструктурою.

Очевидно, що структурні та термічні властивості синтезованого композита зумовлені міжфазовою поліанілін-глауконіт взаємодією. У процесі витримання дисперсії Гл в розчині Ан відбувається його адсорбція на частинках мінералу, що призводить до утворення мікро- чи наноструктурованого ПАн в процесі синтезу на поверхні глауконіту.

Хімічне окиснення Ан за наявності природного мінералу глауконіту засвідчило можливість модифікації поверхні мінералу поліаніліном. Одержаний композит ПАн/Гл виявив деякі (структурні та термічні) властивості, відмінні від властивостей зразків ПАн, синтезованого в аналогічних умовах. Отже, проведенням хімічного синтезу поліаніліну за наявності дрібнодисперсного мінералу глауконіту при оптимальних температурах (2 °С) та співвідношенням реагентів і дисперсної фази можна одержувати композити з певними фізико-хімічними властивостями.

- 
1. Яцишин М., Ковальчук Є. Поліанілін: Хімічний синтез, механізм синтезу, структура і властивості, легування // Праці НТШ. 2008. Т. 21. С. 87–102.
  2. Яцишин М., Ковальчук Є., Думанчук Н. Хімічний синтез наноструктурованого поліаніліну та його застосування // Праці НТШ. 2008. Т. 21. С. 108–122.
  3. Anand J., Palaniappan S., Sathyanarayana D.N. Conducting polyaniline blends and composites // Prog. Polym. Sci. 1998. Vol. 23. P. 993–1018.
  4. Malinauskas A. Chemical deposition of conducting polymers // Polymer. 2001. Vol. 42. Is. 9. P. 3957–3972.
  5. Riede A., Stejskal J., Helmstedt M. In-situ prepared composite polyaniline films // Synth. Met. 2001. Vol. 121. P. 1365–1366.
  6. Яцишин М., Лиходід А. Поліанілін. Модифікація поверхонь матеріалів та застосування // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім. 2009. Вип. 50. С. 324–329.
  7. Sudha J.D., Reena V.L. Structure – Directing Effect of Renewable Resource Based Amphiphilic Dopants on the Formation of Conducting Polyaniline-Clay Nanocomposite // Macromol. Symp. 2007. Vol. 254. P. 274–283.
  8. Carrado K.A. Synthetic organo- and polymer-clays: preparation, characterization, and materials applications // Appl. Clay Sci. 2000. Vol. 17. P. 1–23.

9. Gemeay A.H, Mansour I.A., El-Sharkawy R.G., Zaki A.B. Preparation and characterization of polyaniline/manganese dioxide composites via oxidative polymerization: Effect of acids // *Eur. Polym. J.* 2005. Vol. 41 P. 2575–2583.
10. Pan L., Pu L., Shi Y. et al. Synthesis of polyaniline nanotubes with a reactive template of manganese oxide // *Adv. Mater.* 2007. Vol. 19. P. 461–464.
11. Deng J., He Ch., Peng Y. et al. Magnetic and conductive Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>–polyaniline nanoparticles with core–shell structure // *Synth. Met.* 2003. Vol. 139. P. 295–301.
12. Long Y., Chen Z., Duvail J.L. et al. Electrical and magnetic properties of polyaniline/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanostructures // *Physica B.* 2005. Vol. 370. P. 121–130.
13. Li X., Chen W., Bian C. et al. Surface modification of TiO<sub>2</sub> nanoparticles by polyaniline // *Appl. Surf. Sci.* 2003. Vol. 217. P. 16–22.
14. Tai P., Jiang Y., Xie G. et al. Fabrication and gas sensitivity of polyaniline–titanium dioxide nanocomposite thin film // *Sens. Actuators. B.* 2007. Vol. 125. P. 644–650.
15. Parvatikar N., Jain S., Kanamadi C.M. et al. Humidity Sensing and Electrical Properties of Polyaniline/Cobalt Oxide Composites // *J. Appl. Polymer Sci.* 2007. Vol. 103. P. 653–658.
16. He Y. One-dimensional polyaniline nanostructures synthesized by interfacial polymerization in a solids-stabilized emulsion // *Appl. Surf. Sci.* 2006. Vol. 252. P. 2115–2118.
17. He Y. A novel emulsion route to sub-micrometer polyaniline/nano-ZnO composite fibers // *Appl. Surf. Sci.* 2005. Vol. 249. P. 1–6.
18. Xu J., Li X., Liu J. et al. Solution route to snorganic nanobelt-conducting organic polymer core-shell nanocomposites // *J. Polym. Sci.* 2005. Vol. 43. P. 2892–2900.
19. Majid K., Awasthi S., Singla M.L. Low temperature sensing capability of polyaniline and Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> composite as NTC material // *Sens. Actuators A.* 2007. Vol. 135. P. 113–118.
20. Singla M.L., Awasthi S., Srivastava A., Jain D.V.S. Effect of doping of organic and inorganic acids on polyaniline/Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> composite for NTC and conductivity behaviour // *Sens. Actuators A.* 2007. Vol. 136. P. 604–612.
21. Li X., Shen J., Wan M. et al. Core–shell structured and electro-magnetic functionalized polyaniline composites // *Synth. Met.* 2007. Vol. 157. P. 575–579.
22. He Y. Interfacial synthesis and characterization of polyaniline nanofibers // *Mater. Sci. Engineering B.* 2005. Vol. 122. P. 76–79.
23. Li X., Li X., Wang G. Fibrillar polyaniline/diatomite composite synthesized by one-step in situ polymerization method // *Appl. Surf. Sci.* 2005. Vol. 249. P. 266–270.
24. Liu Y., Liu P., Su Z. Core-shell attapulgate&polyaniline composite particles via in situ oxidative polymerization // *Synth. Met.* 2007. Vol. 157. P. 585–591.
25. Feng X., Yang G., Liu Y. et al. Synthesis of Polyaniline/MCM-41 Composite Surfa-ce Polymerization of Aniline // *J. Appl. Polym. Sci.* 2006. Vol. 101. P. 2088–2094.
26. Бетехтин А.Г. Курс минералогии. М.: Гос. изд. геолог. лит. 1951.
27. Матковский О., Павлишин В., Сливко Є. Основи мінералогії України // Вид. центр Львів. ун-ту. Львів. 2008.
28. Яцишин М.М., Гринда Ю.М., Проців О.М., Ковальчук Є.П. Дослідження спектральних характеристик хімічно синтезованого поліаніліну // “Наукові записки” Терноп. нац. пед. у-ту ім. В. Гнатюка. Сер. хім. 2007. Вип. 12. С. 38–42.
29. Zhang Z., Wei Z., Wan M. Nanostructures of Polyaniline Doped with Inorganic Acids // *Macromol.* 2002. Vol. 35. Is 15. P. 5937–5942.
30. Stejskal J., Riede A., Hlavata D. et al. The effect of polymerization temperature on molecular weight, crystallinity, and electrical conductivity of polyaniline // *Synth. Met.* 1998. Vol. 96. P. 55–61.

**THE POLYMERIZATION OF ANYLINE IN PRESENCE OF GLAUCONITE****M. Yatsyshyn, Yu. Grynda, A. Kun'ko, Yu. Kulyk**

*Ivan Franko National University of Lviv,  
Kyryla & Mephodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine  
e-mail: m\_yatsyshyn@franko.lviv.ua*

The chemical synthesis of polyaniline in the 0.5 M sulfuric acid aqueous solutions in presence of mineral glauconite during the oxidation of initial monomer by sodium peroxydisulfate has been studied. It was determined that final product is a composite of polyaniline and glauconite, where the latter essentially has an effect up structural and thermal properties of synthesized material.

*Key words:* chemical synthesis, polyaniline, glauconite, X-ray diffraction, thermal analyses.

**ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АНИЛИНА В ПРИСУТСТВИИ ГЛАУКОНИТА****М. Яцишин, Ю. Грында, А. Кунько, Ю. Кулык**

*Львовский национальный университет имени Ивана Франко,  
ул. Кирилла и Мефодия, 6, 79005 Львов, Украина  
e-mail: m\_yatsyshyn@franko.lviv.ua*

Исследован синтез полианилина в присутствии природного минерала глауконита путем окисления анилина натрий пероксодисульфатом в 0,5 М водных растворах сульфатной кислоты. Установлено, что синтезированный композит содержит дисперсный глауконит, влияющий на структурные и термические свойства композита полианилин/глауконит.

*Ключевые слова:* химический синтез, полианилин, глауконит, рентгенофазовый анализ, термический анализ.

Стаття надійшла до редколегії 02.11.2009

Прийнята до друку 23.12.2009

Таблиця 2

Термогравіметричний аналіз зразків ПАн та ПАн/Гл

Зразок	$T, ^\circ\text{C}$	$+\Delta m (a)$		$T_1, ^\circ\text{C}$	$\Delta m_1 (b)$		$T_2, ^\circ\text{C}$	$\Delta m_2 (c)$		$T_3, ^\circ\text{C}$	$\Delta m_3 (d)$		$T_4, ^\circ\text{C}$	$\Delta m_4 (e)$	
		мг	%		мг	%		мг	%		мг	%		мг	%
ПАн-1	22	0,2	0,1	100	7,5	3,8	184	12,4	6,20	278	27,0	13,5	460	66,8	33,40
ПАн-2	32	1,0	0,50	108	5,7	5,7	180	11,5	5,75	286	26,7	13,35	460	64,8	32,40
ПАн/Гл-3	40	0,8	0,40	98	4,2	2,10	187	9,5	4,75	292	23,2	11,60	460	56,4	28,20
ПАн/Гл-4	38	1,0	0,50	107	2,3	1,15	185	7,2	3,60	287	21,5	10,75	460	57,7	28,85
ПАн/Гл-5	24	1,2	0,60	96	8,3	4,15	186	16,4	8,20	284	30,4	15,20	460	71,2	35,60
ПАн/Гл-6	26	2,0	1,00	102	7,7	3,85	188	13,0	6,50	283	29,7	14,85	460	69,2	34,60
ПАн/Гл-7	30	0,3	0,15	104	7,7	3,85	202	15,2	7,50	276	26,1	13,05	460	70,2	35,10
ПАн/Гл-8	25	0,4	0,20	93	10,0	5,00	195	20,0	10,00	290	34,0	17,00	460	67,0	35,00
ПАн/Гл-9	36	0,8	0,40	102	2,4	1,20	196	6,0	3,00	298	19,6	9,80	460	48,4	24,20
ПАн/Гл-10	–	–	–	77	4,0	2,00	172	11,4	5,70	318	33,2	16,60	460	63,2	31,6
Гл-11	28	0,3	0,15	81	3,8	1,9	158	8,2	–	–	–	–	460	14,0	7,00