

УДК 544.023.2:722.5:547.551+676.026.723.2

КОМПОЗИТИ ГЛАУКОНІТ/ПОЛІАНІЛІН, ДОПОВАНИЙ ХЛОРИДНОЮ КИСЛОТОЮ

В. Макогон, М. Яцишин, П. Демченко

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

Досліджено синтез гібридних композитів на основі поліаніліну та різних кількостей природного мінералу глауконіту окисненням аніліну амоній пероксодисульфатом у 0,5 М водних розчинах хлоридної кислоти. Вивчено структурні властивості, термічну стійкість, електропровідність. З'ясовано, що синтезовані продукти є композитними матеріалами, до складу яких входить глауконіт і поліанілін, між якими існує міжмолекулярна взаємодія. Частинки мікродисперсного глауконіту покриті оболонкою поліаніліну різної товщини, що залежить від співвідношень компонентів у вихідній реакційній суміші. Електропровідність ПАН і композита Гл/ПАН (1 : 1) становить 26,9 і 4,1 Ом/см², відповідно. У разі зміщення співвідношення Гл : ПАН у бік збільшення вмісту ПАН в композиті Гл/ПАН електропровідність досліджених зразків зростає.

Ключові слова: хімічний синтез, анілін, поліанілін, глауконіт, структура, термічна стійкість, електропровідність.

Поліанілін (ПАН) – технологічно важливий електропровідний полімер (ЕПП), представник нового класу полімерів. Його здатність змінювати властиві йому форми-стани під дією різних фізичних і хімічних чинників [1] дослідники використовують для створення чутливих шарів електрохромних дисплеїв [2, 3], окисно-відновних конденсаторів [4], електромагнітних екранів [5], хімічних джерел струму [6] тощо. Однак ПАН властива крихкість, що значно обмежує його застосування. З метою поліпшення технологічності ПАН застосовують різні технічні підходи, одним із яких є створення композитних матеріалів на основі ПАН і матеріалів чи речовин різного походження. Сьогодні широко практикують створення композитних матеріалів поліаніліну з органічними [7] і неорганічними [8] речовинами. Актуальним завданням є синтез композитів ПАН із природними матеріалами (ПМ) – мінеральними глинами. Такі композитні матеріали мають великий потенціал для комерційного застосування завдяки поєднанню властивостей ПАН і природного мінералу, що приводить до появи нових чи посилення наявних в окремо взятих компонентах властивостей. Серед ПМ, які використовують для синтезу композитів із ЕПП, – монтморилоніти [9, 10], цеоліт [11], каолін [12], кремнезем [13], глауконіт [14] тощо. Композити, які поєднують електронні, магнітні, оптичні й інші властивості, отримали назву гібридні композити і є найбільш перспективними для виготовлення різних електронних пристроїв [15, 16], чутливих шарів хемо- та біосенсорів [17] тощо.

Глауконіт – природний мінерал, який містить оксиди феруму і завдяки цьому має парамагнітні властивості, будучи діелектриком. Серед природних мінералів, які використовують для синтезу композитів електропровідний полімер/мінерал, глауконіт є практично не вивченим. Тому проблема синтезу і дослідження властивостей композитних гібридних матеріалів на основі поліаніліну та глауконіту є актуальною.

Найпоширенішими методами синтезу ПАн і композитів на його основі є хімічний метод окиснення аніліну за наявності мінералу у водних кислотних розчинах *in situ* [18]. За допомогою цього методу отримано велику кількість різноманітних композитів, серед яких виділяють композити з неорганічними матеріалами та речовинами природного походження, наприклад, перовськіту [19], монтморилоніту [9, 10] тощо.

Використання як додатків ПМ дає змогу отримати різні за фізико-хімічними властивостями композитні матеріали з широким спектром можливого застосування [20].

Сьогодні кількість ПМ, які застосовують для створення композитів на основі ПАн, практично обмежена переліченими вище. Хоча до таких належить багато інших сполук, наприклад, кремнезем-глауконіт (Кр-Гл), глауконіт-кремнезем (Гл-Кр) та глауконіт (Гл), які завдяки наявності оксидів феруму у складі виявляють парамагнітні властивості. Ми синтезували і дослідили фізико-хімічні властивості композитів глауконіт/поліанілін (Гл/ПАн), допований хлоридною кислотою.

Реактиви, матеріали, методики синтезу і методи досліджень

Для хімічних перетворень використовували такі реактиви: анілін ($C_6H_5NH_2$) і амоній пероксодисульфат $(NH_4)_2S_2O_8$ – виробник фірма “Aldrich”. Анілін перед застосуванням додатково переганяли під вакуумом. Амоній пероксодисульфат (АмПОДС) використовували без перекристалізації. Як середовище і допант застосовували хлоридну кислоту (HCl), 0,5 М водні розчини якої готували з фіксаналів Черкаського державного заводу хімічних реактивів. Розчинник – дистильована вода.

Як наповнювач полімерних композитів використовували природний мінерал глауконіт загальної формули: $(K,Na,Ca) \times (Fe^{3+},Mg,Fe^{2+},Al)_2[(Al,Si)Si_3O_{10}](OH)_2 \times H_2O$ і складу, %: SiO_2 – 56,6; Al_2O_3 – 11,4; FeO і Fe_2O_3 – 14,2; MgO – 3,8; TiO_2 – 0,8; K_2O – 5,0; CaO – 1,8; Na_2O – 0,4, H_2O ~10,4 % (за результатами термічного аналізу). Розмір частинок становив до 20 мкм.

Методики синтезів

Зразки ПАн та композита Гл/ПАн одержували хімічним окисненням аніліну АмПОДС у водних 0,5 М розчинах HCl за температури 293 ± 1 К. Співвідношення Ан:АмПОДС становило 1:1,1. До 80 мл розчину Ан в 0,5 М HCl вносили наважку Гл і перемішували суміш упродовж 1 год при 298 К. Далі 20 мл розчину $(NH_4)_2S_2O_8$ (2,7 г) в 0,5 М HCl вводили прикапуванням його до розчину мономеру чи суміші Ан–Гл, постійно перемішуючи.

Тривалість синтезу – 1 год. Перемішували механічною мішалкою. Після чого реакційну суміш витримували 24 год, фільтрували, промивали дистильованою водою до нейтрального значення рН промивних вод і сушили у вакуумі при $60^\circ C$ [21]. Масову частку ω Ан у вихідній реакційній суміші змінювали від 100 до 11,1 %. Кількості компонентів і їхнє співвідношення наведено в табл. 1.

Таблиця 1

Маси і співвідношення компонентів у реакційній суміші

Зразок	Маса компонентів у вихідній суміші $\pm 0,005$, г		Співвідношення Гл:Ан, г : г	$\omega(\text{Ан})$, ваг. %
	Гл	Ан		
ПАн	–	1,0	–	100,0
Гл/ПАн	0,125	1,0	1 : 8	88,9
Гл/ПАн	0,250	1,0	1 : 4	80,0
Гл/ПАн	0,500	1,0	1 : 2	66,7
Гл/ПАн	0,750	1,0	1 : 1,3	56,5
Гл/ПАн	1,000	1,0	1 : 1	50,0
Гл/ПАн	2,000	1,0	2 : 1	33,3
Гл/ПАн	4,000	1,0	4 : 1	20,0
Гл/ПАн	8,000	1,0	8 : 1	11,1

Методи досліджень властивостей ПАн і композитів Гл/ПАн

Дифрактограми зразків реєстрували на дифрактометрі STOE Powder Diffraction System P (Cu-K α випромінюванням $\lambda = 1,54060 \text{ \AA}$) у режимі пропускання. Інфрачервоні спектри з Фур'є перетворенням (ІЧ-ФП) досліджуваних зразків записували за допомогою спектрофотометра марки NICOLET IS 10 у режимі відбивання, який пізніше трансформували в режим пропускання. Термічну стійкість зразків досліджували за допомогою дериватографа марки Derivatograph Q-1500 D. Маса зразків становила 100 мг (атмосфера повітря). Температурний діапазон – 20–600 °С. Швидкість нагрівання – 10 град/хв, еталонна речовина – Al₂O₃, тиглі платинові. Електропровідність зразків визначали за результатами вимірювання опору у чарунках типу “сандвіч” за допомогою мультиметра марки Rigol DM 3068. Порошкоподібні зразки полімеру чи композитів пресували у таблетки товщиною ~2 мм і діаметром 10 мм у металевій пресформі за тиску 150 атм/см² упродовж 5 хв за температури 20 °С.

Результати та обговорення

Структура ПАн та композитів Гл/ПАн

Дифракційний аналіз зразків. Дифрактограми досліджених зразків зображені на рис. 1. Дифрактограмі ПАн (рис. 1, крива 1) властива наявність аморфного гало в межах $2\Theta = 12 - 35^\circ$, на якому простежуються дифракційні піки при $2\Theta = 14,6, 20,7$ і $25,5^\circ$, які відповідають ПАн [14]. Піки при $2\Theta = 20,7^\circ$ і $25,5^\circ$ відповідають наявності в агрегатах макромолекул ПАн періодичностей ділянок з паралельною і вертикальною укладкою фрагментів ланцюгів макромолекул ПАн [14].

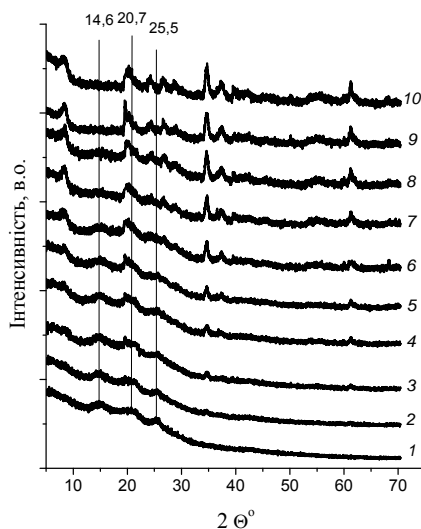


Рис. 1. Дифрактограми досліджених зразків: 1 – ПАН; 2 – Гл/ПАН (1:8); 3 – Гл/ПАН (1:4); 4 – Гл/ПАН (1:2); 5 – Гл/ПАН (1:1); 6 – Гл/ПАН (1:1,3); 7 – Гл/ПАН (2:1); 8 – Гл/ПАН (4:1); 9 – Гл/ПАН (8:1); 10 – Гл.

Очевидно, що зі збільшенням вмісту Гл товщина шару ПАН зменшується тому, що суттєво – у рази – зростає вміст Гл у реакційній суміші (див. табл. 1). У підсумку дифрактограми Гл і композита Гл/ПАН (8 : 1) практично ідентичні (див. рис. 1, криві 10, 9), адже товщина шару ПАН за такого співвідношення компонентів є дуже малою і практично не впливає на характер дифрактограми композита [14]. Позірний ступінь кристалічності ПАН є низьким. Очевидно, що міра впорядкування макромолекул ПАН на поверхні частинок Гл зростатиме зі збільшенням кількості цих частинок у реакційному об'ємі. За таких умов можна очікувати деякого підвищення кристалічності ПАН, однак на дифрактограмах це не виявляється в зростанні інтенсивності дифракційних піків при $2\theta = 14,6, 20,7, 25,5^\circ$, властивих ПАН тому, що основні дифракційні піки ПАН збігаються із дифракційними піками Гл (див. рис. 1). За таких умов хімічне окиснення Ан відбувається, головню, на частинках Гл, на яких був попередньо адсорбований Ан у разі витримування мікрочастинок Гл у розчині Ан, а утворення агрегатів ПАН у реакційному середовищі зменшується в рази. Частишки Гл, наявні в реакційному середовищі за вищих вмістів мінералу, слугують вільними темплейтами для синтезу на їхній поверхні ПАН з певною нано- і мікроструктурою. Унаслідок зменшення вмісту Ан у реакційній суміші, а відповідно, і ПАН у композитах інтенсивність характеристичних піків на дифрактограмах практично не змінюватиметься.

ІЧ-ФП спектральний аналіз зразків. ІЧ-ФП спектри досліджених зразків зображені на рис. 2. Форма ІЧ-ФП спектра глауконіту відповідає ІЧ-ФП спектрам подібних матеріалів, основною ознакою яких є наявність високоінтенсивної характеристичної смуги при $\sim 959 \text{ см}^{-1}$, властивої $\text{Me}=\text{O}$ зв'язкам [22–28]. Дві широкі смуги при 3584 і 3397 см^{-1} відповідають наявності поверхневих гідроксильних груп та водневим зв'язкам, відповідно. Форма ІЧ-ФП спектра ПАН (див. рис. 2, крива 1) в діапазоні $4000\text{--}650 \text{ см}^{-1}$ і набір характеристичних смуг відповідає поліаніліну [22–28].

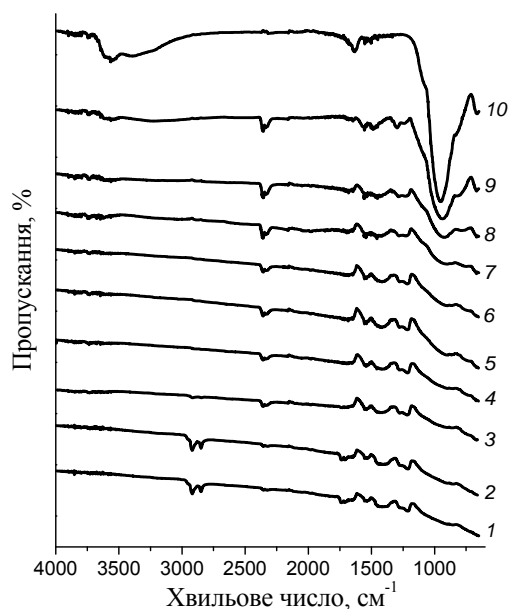


Рис. 2. ІЧ-ФП спектри зразків: 1 – ПАН; 2 – Гл/ПАН (1:8); 3 – Гл/ПАН (1:4); 4 – Гл/ПАН (1:2); 5 – Гл/ПАН (1:1); 6 – Гл/ПАН (1:1,3); 7 – Гл/ПАН (2:1); 8 – Гл/ПАН (4:1); 9 – Гл/ПАН (8:1); 10 – Гл.

Як бачимо з рис. 2, на ІЧ-ФП спектрах зразків композитів Гл/ПАН наявні характеристичні смуги за довжин хвиль $3\,724 \pm 11$, $2\,956 \pm 30$, $1\,614 \pm 40$, $1\,436 \pm 20$, $1\,205 \pm 10$, 759 ± 11 cm^{-1} .

Характеристичні смуги за відповідних хвильових чисел ІЧ-ФП спектрів наведені в табл. 2. Характеристичні смуги поглинання в межах $3\,400$ – $2\,800$ cm^{-1} , зазвичай під назвою “Н-піки”, приписують водневим зв’язкам, що утворюють аміно ($-\text{NH}-$) і протоновані іміно (NH^+) групи між регулярно розміщеними ПАН ланцюгами [22–28]. Пара характеристичних смуг при $1\,546$ і $1\,416$ cm^{-1} є невід’ємною ознакою ПАН, які відповідають коливанням хіноїдного і бензеноїдного кілець, та ознакою для ідентифікації ПАН як структури з чергуванням хіноїдних і бензеноїдних кілець у макромолекулярному ланцюзі [22–28]. Смуги при ~ 959 та 666 cm^{-1} відповідають смугам, властивим Гл. Широка інтенсивна смуга в межах $1\,220$ – 715 cm^{-1} є сукупністю смуг, які пов’язані з коливаннями $\text{Si}-\text{O}$ [29], валентними коливаннями $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ та деформаційними коливаннями $\text{Me}-\text{Me}-\text{OH}$, а саме: $\text{Al}-\text{Al}-\text{OH}$, $\text{Al}-\text{Fe}-\text{OH}$, $\text{Al}-\text{Mg}-\text{OH}$ та ін. [26, 30]. Смуги при $1\,089$ – 871 cm^{-1} віднесені до площинних деформаційних коливань $\text{C}-\text{H}$ зв’язку у макромолекулах ПАН. Смуга при 891 cm^{-1} відповідає позаплощинним $\text{C}-\text{H}$ деформаційним коливанням [26, 30]. Смуги при $1\,212$ cm^{-1} відповідають валентні коливання $\text{C}-\text{N}$ зв’язку вторинного ароматичного аміну [29–31].

Основні характеристичні смуги ПАН, а саме: при $1\,540$ і $1\,444$ і $1\,205$ cm^{-1} , у спектрах композитів зміщені в бік як більших, так і менших значень хвильових чисел (див. табл. 2), що є ознакою зміцнення чи ослаблення зв’язків $\text{C}=\text{N}$, $\text{C}=\text{C}$ і $\text{C}-\text{N}$ у композитах Гл/ПАН [31]. Це, ймовірно, відбувається внаслідок утворення водневого зв’язку між поверхневими електронегативними частинками Гл та іонізованими групами $^+\text{N}-\text{H}$ в макромолекулі ПАН [31].

Таблиця 2

Значення хвильових чисел характеристичних смуг досліджених зразків

Зразок	Характеристична смуга, хвильове число, cm^{-1}								
	O-H	N-H	C=N	C=C	C-N	C-H*	Me=O	C-H**	Me=O
ПАН	3743	2918	1540	1444	1205	864	-	781	-
Гл/ПАН (1:8)	3735	2917	1555	1454	1212	858	958	721	676
Гл/ПАН (1:4)	3735	2917	1556	1434	1205	850	948	742	686
Гл/ПАН (1:2)	3735	2896	1542	1423	1198	898	958	748	656
Гл/ПАН (1:1,3)	3735	2910	1534	1418	1212	871	968	748	666
Гл/ПАН (1:1)	3743	2903	1543	1456	1212	871	948	748	676
Гл/ПАН (2:1)	3749	2890	1555	1454	1205	891	920	748	666
Гл/ПАН (4:1)	3735	2890	1556	1470	1212	926	950	782	676
Гл/ПАН (8:1)	3743	2917	1538	1416	1205	939	954	780	666
Гл	3584	-	-	-	-	-	959	-	666

* Площинні деформаційні коливання C-H зв'язків.

** Позаплощинні деформаційні коливання C-H зв'язків.

Термічний аналіз зразків. На рис. 3 зображено криві втрати маси зразками ПАН, композитів Гл/ПАН і Гл. Втрата маси зразками під дією температури зумовлена виділенням різних компонентів, що входять до їхнього складу чи складу композитів на їхній основі, і відбувається в досліджуваному зразку в разі досягнення певних температур.

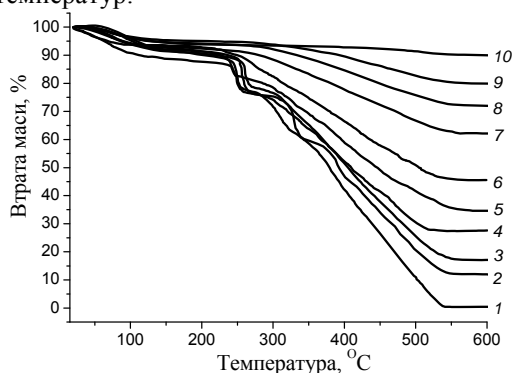


Рис. 3. Термогравіметричні криві зразків ПАН та зразків Гл/ПАН: 1 – ПАН; 2 – Гл/ПАН (1:8); 3 – Гл/ПАН (1:4); 4 – Гл/ПАН (1:2); 5 – Гл/ПАН (1:1); 6 – Гл/ПАН (1:1,3); 7 – Гл/ПАН (2:1); 8 – Гл/ПАН (4:1); 9 – Гл/ПАН (8:1); 10 – Гл.

Менша втрата маси властива зразкам з високим вмістом Гл, а відповідно, низьким вмістом ПАН, під час розкладу, якого й відбувається найвища втрата маси. Вплив складових на термічну стабільність прийнято визначати за зміщенням точок перегину ТГ-кривих за температур деструкції поліаніліну, а також за зміщенням ДТГ піків, що відповідають стадії деструкції ПАН. Очевидно, що на термічні властивості композитів Гл/ПАН впливає вміст мінералу. Зі збільшенням вмісту мінералу в композиті вміст полімеру знижується і термічна стійкість композита зростає. Тобто значення втрати маси для композитів буде між значеннями втрати маси для ПАН та для Гл [32, 33].

Значення кінцевих мас зразків після термогравіметричного аналізу за температури 600 °С (див. рис. 3) дають змогу оцінити склад синтезованих зразків. За цими результатами ми розраховували склади отриманих композитів, припускаючи, що x – масова частка ПАН, тоді $(1 - x)$ – масова частка Гл.

Таблиця 3

Склад отриманих зразків, розрахований за результатами термогравіметричних досліджень

Зразок	Маса після синтезу $\pm 0,005$, г	Вихід $\pm 0,05$ %	Загальна втрата маси після нагрівання до 600°С $\pm 0,05$, %	Гл/ПАН масове співвідношення	$\omega(\text{ПАН}) \pm 0,05$, ваг. %
ПАН	0,839	83,90	99,58	–	100,0
Гл/ПАН (1:8)	1,096	97,42	88,07	1 : 7,82	88,67
Гл/ПАН (1:4)	1,230	98,40	82,89	1 : 3,98	79,92
Гл/ПАН (1:2)	1,352	90,13	72,38	1 : 2,14	68,15
Гл/ПАН (1:1,3)	1,651	94,34	65,48	1 : 1,63	61,98
Гл/ПАН (1:1)	1,900	95,00	54,45	1 : 1,02	50,39
Гл/ПАН (2:1)	2,655	88,50	37,90	2,29 : 1	30,39
Гл/ПАН (4:1)	4,689	93,78	28,05	4,38 : 1	18,59
Гл/ПАН (8:1)	8,434	93,71	20,17	6,78 : 1	12,85
Гл	1,0	–	10,04	–	0

Приклад розрахунку для композита Гл/ПАН 9 : 1 – залишок ПАН після термічного аналізу зразка чистого ПАН становив 0,418 %, або $0,00418 \cdot x$ (див. рис. 3, крива 1), Гл – 89,96 %, або $0,8996 \cdot (1 - x)$ (див. рис. 3, крива 10), а композита 79,83 %, або 0,7983 (див. рис. 3, крива 9). На підставі цього склали таке рівняння:

$$0,7983 = 0,00418 \cdot x + 0,8996 \cdot (1 - x),$$

за яким розраховували вміст ПАН і Гл, що дорівнює 11,31 і 88,69 %, відповідно. За знайденим вмістом компонентів знаходили їхнє співвідношення. Співвідношення компонентів для решти композитів розраховували аналогічно (табл. 3).

Як засвідчують результати, наведені в табл. 3, співвідношення компонентів у зразках композитів є близьким до співвідношення Гл : Ан у вихідних полімеризаційних сумішах (див. табл. 1). За цими результатами можна зробити висновок, що практично весь Ан унаслідок окиснення АмПОДС перетворюється в ПАН. Найменша втрата маси при $T = 600$ °С властива зразкам Гл/ПАН (8:1), Гл/ПАН (4:1), Гл/ПАН (2:1), найвища – зразкам Гл/ПАН (1:8), Гл/ПАН (1:4), Гл/ПАН (1:2). Для зразка Гл/ПАН (8:1) характерна найнижча втрата маси при 600 °С, що зумовлено високим вмістом Гл у композиті.

ДТГ-криві (рис. 4, а) є диференціальними кривими, побудованими за ТГ-кривими (див. рис. 3) і характеристикою зміни швидкості втрати маси дослідженими зразками (зміщення піків стосовно зразка ПАН).

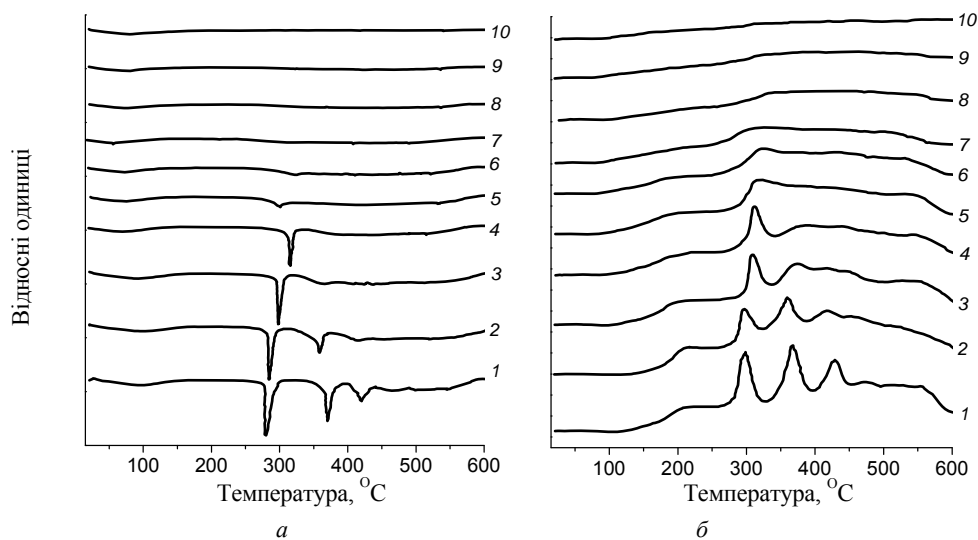


Рис. 4. ДТГ-(*a*) і ДТА-криві (*б*) досліджених зразків: 1 – ПАН; 2 – Гл/ПАН (1:8); 3 – Гл/ПАН (1:4); 4 – Гл/ПАН (1:2); 5 – Гл/ПАН (1:1); 6 – Гл/ПАН (1:1,3); 7 – Гл/ПАН (2:1); 8 – Гл/ПАН (4:1); 9 – Гл/ПАН (8:1); 10 – Гл

Мінімуми на ДТГ-кривих свідчать про температури переходу до менших швидкостей втрати маси. Порівняння температур ДТГ мінімумів використовують як характеристику термічної стабільності композитів. Наявність ДТГ-кривих дає змогу точніше визначити стадійність процесу термодеструкції. ДТГ-криві підтверджують стадійність процесів деструкції ПАН та композитів на його основі. Як бачимо з рис. 4, *a*, крива 1, термодеструкції ПАН властива багатостадійна втрата маси – п'ять стадій. Для Гл характерні три стадії за температур 150, 250 та 310 °С. Збільшення вмісту Гл у композиті Гл/ПАН приводить до зменшення кількості стадій термодеструкції ПАН. Результати опрацювання ДТГ-кривих дериватограм досліджених зразків наведено в табл. 4. Із даних табл. 4 бачимо, що процес термодеструкції композитів є досить складним – описуваним різною кількістю піків на ДТГ-кривих.

Зі зменшенням вмісту полімеру в композиті зменшується і кількість стадій термодеструкції ПАН [34]. Пік 1 відповідає стадії виділення фізично зв'язаної (адсорбованої) води, пік 2 (див. табл. 4) – виділенню допувального йона з гідратною оболонкою, а пік 3 – окиснювальній деструкції ПАН, а саме: деструкції олігомерів у його складі та виділенню води, яка перебувала у макромолекулах завдяки водневим зв'язкам [35]. Піки 4 і 5 у випадках ПАН та композитів теж зумовлені термодеструкцією полімеру.

На рис. 4, *б* зображено ДТА-криві досліджених зразків. Ці криві, як складові дериватографічного аналізу, слугують характеристиками теплових ефектів, що виявляються під час нагрівання зразків. Для ДТА-кривих типова наявність слабо вираженого мінімуму за температур 60–100 °С, який відповідає виділенню (випаровуванню) води як зі зразка ПАН, так зі зразків композитів Гл/ПАН. Для всіх зразків в інтервалі температур 180–560 °С характерна наявність екзотермічних піків, інтенсивність яких зменшується зі збільшенням вмісту глауконіту в композиті (табл. 5).

Таблиця 4

Результати опрацювання ДТГ-кривих досліджених зразків

Зразок	Температури піків ± 1 , °C					
	пік 1	пік 2	пік 3	пік 4	пік 5	пік 6
ПАН	100	284	357	402	420	-
Гл/ПАН (1:8)	86	280	370	419	452	498
Гл/ПАН (1:4)	90	301	361	420	-	495
Гл/ПАН (1:2)	70	302	-	-	-	530
Гл/ПАН (1:1,3)	68	315	341	-	-	512
Гл/ПАН (1:1)	70	320	382	-	-	518
Гл/ПАН (2:1)	52	-	-	408	489	-
Гл/ПАН (4:1)	79	-	384	430	-	538
Гл/ПАН (8:1)	82	-	334	440	-	539
Гл	94	-	-	-	423	543

Результати опрацювання ДТА-кривих дериватограм наведено в табл. 5. Із даних бачимо, що температури піків практично збігаються з температурами піків ДТГ-кривих (див. табл. 4).

Таблиця 5

Результати опрацювання ДТА-кривих досліджених зразків

Зразок	Температури піків ± 1 , °C					
	пік 1	пік 2	пік 3	пік 4	пік 5	пік 6
ПАН	210	296	357	408	419	-
Гл/ПАН (1:8)	85	298	375	422	457	530
Гл/ПАН (1:4)	90	308	365	402	434	511
Гл/ПАН (1:2)	74	315	-	424	-	530
Гл/ПАН (1:1,3)	72	314	375	432	480	527
Гл/ПАН (1:1)	72	323	360	427	-	530
Гл/ПАН (2:1)	72	327	-	-	499	-
Гл/ПАН (4:1)	78	341	-	-	500	-
Гл/ПАН (8:1)	82	~330	-	-	-	-
Гл	94	-	-	-	-	-

Характер ДТА-кривих в ідеальному випадку для процесів термодеструкції різних речовин практично збігаються. На ДТА-кривих усіх зразків наявний слабкий ендотермічний мінімум, що відповідає виділенню води. У разі високого вмісту ПАН процес термодеструкції є складним – описуваний шістьма піками на ДТА-кривих. Зі зменшенням вмісту полімеру в композиті зменшується і кількість стадій термодеструкції поліаніліну. Ендотермічний пік 1 відповідає стадії виділення фізично зв'язаної (адсорбованої) води, пік 2 (див. табл. 4) – виділенню допувальної кислоти (HCl) із H₂O, яка входила в гідратну оболонку (СГ), а пік 3 – деструкції полімеру, можливо, олігомерів у його складі та води, яка перебувала в макромолекулах завдяки водневим зв'язкам [35]. Піки 4 і 5 у випадках ПАН та композитів теж зумовлені термодеструкцією полімеру чи осмолених продуктів його розкладу [36]. Усі подальші піки ДТА-кривих є екзотермічними – деструкція відбувається з виділенням тепла.

Електропровідність зразків. Поліанілін у допованій формі, як відомо [1], є електропровідним полімером і має електронну провідність. Ми, відповідно до методики, дослідили електропровідність зразків ПАН та Гл/ПАН композитів на його основі, а результати звели в табл. 6. Найвищу електропровідність має зразок чистого ПАН та Гл/ПАН (1 : 8), а найнижчу – зразок Гл.

Таблиця 6
Результати вимірювання опору та розрахунку електропровідності досліджених зразків композитів

Зразок	$\sigma \times 10^2, \text{См} \cdot \text{см}^{-1}$
Гл	$417 \cdot 10^{-2}$
Гл/ПАН (8:1)	2,32
Гл/ПАН (4:1)	3,13
Гл/ПАН (2:1)	1,30
Гл/ПАН (1:1,3)	2,86
Гл/ПАН (1:1)	4,09
Гл/ПАН (1:2)	9,96
Гл/ПАН (1:4)	14,54
Гл/ПАН (1:8)	18,20
ПАН	26,30

Відмінність в електропровідностях зразків передусім зумовлена вмістом неелектропровідного мінералу глауконіту в композиті Гл/ПАН. Електропровідним компонентом є поліанілін. Зі збільшенням співвідношення Гл : ПАН у бік збільшення вмісту ПАН у композиті Гл/ПАН електропровідність досліджених зразків зростає.

Отже, синтезовано серію композитів на основі поліаніліну і глауконіту у водних розчинах за наявності хлоридної кислоти–допанта. Досліджено структурні, термічні й електропровідні властивості синтезованих композитів і виконано порівняння цих властивостей з чистим поліаніліном. З'ясовано, що властивості композитів зумовлені міжфазовою поліанілін–глауконіт взаємодією і залежать від співвідношення компонентів анілін : глауконіт, узятих для синтезу. Хімічне окиснення АН за наявності природного мінералу глауконіту приводить до утворення на поверхні глауконіту шарів поліаніліну різної товщини. Збільшення вмісту глауконіту зміщує реакцію окиснення аніліну амоній пероксодисульфатом з розчину на поверхню мінералу. Полімеризат є композитом, який складається з частинок глауконіту із нанесеним шаром поліаніліну. Товщина шару ПАН на поверхні мінералу залежить від співвідношення Гл : АН у вихідній суміші і, як наслідок, в отриманому зразку композита. Структура поліаніліну відповідає аморфно-кристалічному стану з 1-4-з'єднанням молекул аніліну в макромолекулярному ланцюзі. Термічна стійкість поліаніліну зростає стосовно чистого поліаніліну зі збільшенням вмісту глауконіту. Електропровідність композитів зменшується зі збільшенням вмісту глауконіту стосовно чистого ПАН.

1. Kang E. T., Neoh K. G., Tan K. L. Polyaniline: A polymer with many interesting intrinsic redox states // Prog. Polym. Sci. 1998. Vol. 23. P. 277–324.
2. Yang C. H., Chih Y. K., Wu W. C. Molecular assembly engineering of self-doped polyaniline film for application in electrochromic devices // Electrochem. Sol. St. L. 2006. Vol. 9. P. 5–8.
3. Tahir Z. M., Alocilja E. C., Grooms D. L. Polyaniline synthesis and its biosensor application // Biosens. Bioelectron. 2005. Vol. 20. P. 1690–1695.
4. Kim B. C., Too C. O., Kwon J. S. et al. A flexible capacitor based on conducting polymer electrodes // Prog. Synth. Met. 2011. Vol. 161. P. 1130–1132.

5. Kumar K. K. S., Geetha S., Trivedi D. C. Freestanding conducting polyaniline film for the control of electromagnetic radiations // *Curr. Appl. Phys.* 2005. Vol. 5. P. 603–608.
6. Novak P., Müller K., Santhanam K. S. V., Haas O. Electrochemically active polymers for rechargeable batteries // *Chem. Rev.* 1997. Vol. 97. P. 207–281.
7. Pud A., Ogurtsov N., Korzhenko A., Shapoval G. Some aspects of preparation methods and properties of polyaniline blends and composites with organic polymers // *Prog. Polym. Sci.* 2003. Vol. 28. P. 1701–1753.
8. Anand J., Palaniappan S., Sathyanarayana D.N. Conducting polyaniline blends and composites // *Prog. Polym. Sci.* 1998. Vol. 23. P. 993–1018.
9. 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.
10. Piromrueen P., Kongparakul S., Prasassarakich P. Synthesis of polyaniline/montmorillonite nanocomposites with an enhanced anticorrosive performance // *Prog. Org. Coat.* 2014. Vol. 77. P. 691–700.
11. Alexandrina I., Szidonia-Katalin T., Octavian D. et al. Composite zeolite-polyaniline membrane material for water treatment // *Sci. Bull., Series B.* 2013. Vol. 75. P. 53–64.
12. Duran N., Karakışla M., Aksu L., Saçak M. Conducting polyaniline/kaolinite composite: Synthesis, characterization and temperature sensing properties // *Mater. Chem. Phys.* 2009. Vol. 118. P. 93–98.
13. Liu Y. D., Fang F. F., Choi H. J. Silica nanoparticle decorated conducting polyaniline fibers and their electrorheology // *Mater. Lett.* 2010. Vol. 64. P. 154–156.
14. Яцишин М., Макогон В., Демченко П. та ін. Властивості композитів поліанілін/глауконіт, синтезованих у водних розчинах сульфатної кислоти // *Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім.* 2015. Вип. 56. Ч. 2. С. 360–370.
15. Li Q., Zhang C., Li J. Photocatalysis and wave-absorbing properties of polyaniline/TiO₂ microbelts composite by in situ polymerization method // *Appl. Surf. Sci.* 2010. Vol. 257. P. 944–948.
16. Baldissera A. F., Souza J. F., Ferreira C. A. Synthesis of polyaniline/clay conducting nanocomposites // *Synth. Met.* 2013. Vol. 183. P. 69–72.
17. Ashraf P. M., Lalitha K. V., Edwin L. Synthesis of polyaniline hybrid composite: A new and efficient sensor for the detection of total volatile basic nitrogen molecules // *Sens. Act. B. Chem.* 2015. Vol. 208. P. 369–378.
18. Malinauskas A. Chemical deposition of conducting polymers // *Polymer.* 2001. Vol. 42. Is. 9. P. 3957–3972.
19. Uma S., Gopalakrishnan J. Polymerization of aniline in layered perovskites // *Mater. Sci. Engineer.* 1995. Vol. B34. P. 175–179.
20. Яцишин М., Ковальчук Є. Поліанілін: Хемічний синтез, механізм синтезу, структура і властивості, легування // *Праці НТШ. Сер. хімія і біохімія.* 2008. Т. 21. С. 87–102.
21. Яцишин М., Литвин Ю., Макогон В. та ін. Синтез і властивості композитів глауконіт/поліанілін, допований цитратною кислотою // *Праці НТШ, Хім. науки.* 2015. Т. 42. С. 72–85.
22. Feng B., Su Y., Song J., Kong K. Electropolymerization of polyaniline/ montmorillonite nanocomposite // *J. Mater. Sci. Let.* 2001. Vol. 20. P. 293–294.

23. *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.
24. *Lee D., Char K.* Thermal degradation behavior of polyaniline in polyaniline/Na⁺-montmorillonite nanocomposites // *Polym. Degr. Stab.* 2002. Vol. 75. P. 555–560.
25. *Wu Q., Xue Z., Qi Z., Wang F.* Synthesis and characterization of PAn/clay nanocomposite with extended chain conformation of polyaniline // *Polymer.* 2000. Vol. 41. P. 2029–2032.
26. *Binitha N. N., Sugunan S.* Polyaniline/Pillared Montmorillonite Clay Composite Nanofibers // *J. Appl. Polym. Sci.* 2008. Vol. 107. P. 3367–3372.
27. *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.
28. *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.
29. *Liu P.* Preparation and characterization of conducting polyaniline/silica nanosheet composites // *Curr. Op. Sol. Stat. Mater. Sci.* 2008. Vol. 12. P. 9–13.
30. *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.
31. *Макогон В. М., Литвин Ю. А., Яцишин М. М.* Структура композитів глауконіт/поліанілін допований цитратною кислотою // *Хімія та сучасні технології: Тези доп. VII Міжнар. наук.-техн. конф. студентів, аспірантів та молодих вчених. Дніпропетровськ, 2015. Т. 4. С. 167–168.*
32. *Макогон В. М., Литвин Ю. А., Яцишин М. М.* Термічна стабільність композитів глауконіт/поліанілін допований цитратною кислотою // *Хімічні Каразінські читання – 2015. VII Всеукр. наук. конф. студентів та аспірантів. Харків, 2015. С. 159–160.*
33. *Trchova M., Sedenkova I., Tobolkova E., Stejskal J.* FTIR spectroscopic and conductivity study of the thermal degradation of polyaniline films // *Polym. Degrad. Stabil.* 2004. Vol. 86. P. 179–185.
34. *Макогон В., Литвин Ю., Яцишин М.* Термічний аналіз композитів глауконіт/поліанілін допований оксалатною кислотою // *Фундаментальні та прикладні проблеми сучасних технологій: Міжнар. наук.-техн. конф. Тернопіль, 2015. С. 53–54.*
35. *Яцишин М., Гринда Ю., Турба З.* та ін. Мас-спектрометричний аналіз продуктів термічного розкладу композиту поліанілін/кремнезем-глауконіт // *Львівські хімічні читання – 2011: Львів, 2011. С. Ф61.*
36. *Льків З. В., Турба З. Б., Яцишин М. М.* Синтез та структура гібридних композитів на основі поліаніліну та глауконіту // *Фізика і хімія твердого тіла: Стан, досягнення і перспективи: Матеріали II Всеукр. наук.-практ. конф. молодих вчених та студентів. Луцьк, 2012. С. 74–76.*

GLAUCONITE/POLYANILINE COMPOSITES DOPED HYDROCHLORIC ACID

V. Makogon, M. Yatsyshyn, P. Demchenko

*Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla & Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine*

e-mail: viktorymakogon@gmail.com

Polyaniline (PAn) and composites of glauconite/polyaniline (GI/PAn) were synthesized in 0.5 M HCl aqueous solutions by using ammonium peroxydisulfate as an oxidant for various ratio of glauconite : polyaniline 8 : 1, 4 : 1, 2 : 1, 1 : 1, 1 : 1.3, 1 : 2, 4 : 1, 8 : 1.

The PAn and composites of GI/PAn properties were investigated by using X-ray diffraction, Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), thermogravimetric (TG), differential thermogravimetric (DTG) analyses and measuring their conductivity.

It was shown that product yield is rather high and equal to about 95 %. It was found that composite material which contain glauconite and emeraldine salt of polyaniline hydrochloride was formed by interaction of components. Results of X-ray diffraction and FTIR spectral analysis shown that polyaniline macromolecules were adsorbed on the particles of glauconite. Produced composites have amorphous-crystalline structure with an insignificant predominance crystalline phase of polyaniline in all samples. Results of FTIR spectral analysis shown that the weak interfacial interaction existing between particles of glauconite and polyaniline macrochains as a result of formation hydrogen bonds.

The results of thermogravimetric analysis in air atmosphere showed that thermal stability of composites increases with increasing glauconite content in samples. It was determined that thermodestruction of composites is multistage process. It was investigated the electrical conductivity of produced samples of PAn and GI/PAn composites. The electrical conductivity of PAn and composite GI/PAn (1 : 1) is 26,9 and 4,1 Om/cm^2 , respectively. The electrical conductivity of investigated samples increases with the increasing of polyaniline content in the composite.

Key words: chemical synthesis, aniline, polyaniline, glauconite, structure, thermal stability, electrical conductivity.

Стаття надійшла до редколегії 02.11.2015

Прийнята до друку 12.01.2016