

УДК 544.023.2:722.5 547.551+676.026.723.2

**Вікторія МАКОГОН¹, Юлія СЕМЕНЮК¹, Михайло ЯЦИШИН¹,
Віктор ЗАКОРДОНСЬКИЙ¹, Наталія ДУМАНЧУК², Надія ФАРТУШОК²**

ТЕРМІЧНА СТАБІЛЬНІСТЬ ГІБРИДНИХ КОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ ГЛАУКОНІТУ І ПОЛІАНІЛІНУ ДОПОВАНОГО ОКСАЛАТНОЮ КИСЛОТОЮ

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

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

Зразки поліаніліну та композитів глауконіт/поліанілін одержували хімічним окисненням аніліну амоній пероксодисульфатом у водних 0,5 М розчинах оксалатної кислоти. Для синтезу композитів глауконіт/поліанілін використовували різні співвідношення анілін : глауконіт, а саме 4 : 1, 2 : 1, 1 : 1, 1 : 2, 1 : 4. За допомогою дериватографічного аналізу досліджено термічні властивості і кінетику термодеструкції синтезованих зразків. За термогравіметричними даними встановлена двостадійність процесу термічної деструкції поліаніліну як в чистому виді, так і у складі композитів. За результатами термічного аналізу встановлено, що термічна стійкість композитів залежить від вмісту глауконіту в зразках композитів. Встановлено, що зі збільшенням вмісту поліаніліну в композитах температурні межі його термоокиснювальної деструкції розширюються від ~225–380 °С до ~225–480 °С, тоді коли межі термічної деструкції “чистого” поліаніліну становлять ~230–670 °С. За результатами комплексної комп’ютерної обробки кривих термічного аналізу і диференціального термічного аналізу визначено енергію активації, перед експоненціальний множник та порядок реакції стадій термоокиснювальної деструкції поліаніліну і продуктів деструкції поліаніліну. Активаційні параметри термічної деструкції цих двох стадій залежать від вмісту мінерального наповнювача.

Ключові слова: поліанілін, глауконіт, оксалатна кислота, композити, термічна стабільність, кінетика термодеструкції

I. Вступ

Поліанілін (ПАН) – поліаміноарен є одним із найбільш досліджуваних та технологічно важливих електропровідних полімерів (ЕПП) [1–3]. В останні роки дослідженням властивостей ПАН і різних речовин мікро- та нанорозмірного масштабу створюють гібридні композитні матеріали. Окремою групою яких є композити на основі ПАН і природних мінералів (ПМ). Серед досліджених ПМ, найчастіше для синтезу гібридних матеріалів з поліаніліном використовують галоїзит [4–6], каолін [7, 8], кремнезем [9], монтморилоніти [10–12] і цеоліти [13, 14]. Останнім часом

для синтезу гібридних композитів із ПАН використано природний мінерал глауконіт (Гл) [15, 16]. За результатами досліджень встановлено, що гібридні композитні матеріали на основі поліаніліну і Гл володіють високою електричною провідністю і високою магнітною сприйнятливістю [15, 16]. Для багатьох інших композитів ПАН із ПМ характерний синергізм певних фізико-хімічних властивостей, які є недосяжними для кожного окремо взятого компонента.

Найпоширенішим і найпростішим способом синтезу гібридних композитів на основі ПАН і ПМ є хімічне окиснення аніліну (Ан) – окисниками різної природи за наявності в реакційному розчині дисперсного ПМ і кислоти допанта. Найчастіше окисником Ан слугує амоній пероксодисульфат (АПС). Кислотами допантами, окрім неорганічних, як от HCl [10], H_2SO_4 [7], H_3PO_4 [11] та ароматичних органічних як от сульфорова, [4], камфорсульфонова [17], сульфосаліцилова [18], використовують багатоосновні кислоти наприклад оксалатну, цитратну [19] та ін.

Майже в усіх дослідженнях властивостей як ПАН, так і композитів на його основі, велику увагу приділяють термічній стабільності зразків за результатами аналізу термогравіметричних чи диференціальних термогравіметричних кривих [4, 9, 11, 13, 16, 20]. Однак, дослідження кінетичних і активаційних параметрів термодеструкції ПАН і композитів на його основі практично не вивчається. Дослідження таких показників дає змогу більш повно описати деструкційні процеси ПАН в композитних матеріалах і вплив на них другого компонента, зокрема природного мінералу.

Поліанілін, як відомо є екологічним полімером, який володіє високою стійкістю до окиснення киснем повітря [1–3]. Глауконіт – природний мінерал, який широко розповсюджений в природі, зокрема і в Україні, наприклад в Адамівському чи Карачаєському родовищах Хмельницької області [15, 16]. Оксалатна кислота (ОК) завдяки наявності двох карбоксильних груп може бути цікавим об'єктом для використання в якості середовища для синтезу, а заодно і допуючої ПАН речовини [19], а особливо композитів природний мінерал/поліанілін (ПМ/ПАН). Вона може ефективно зв'язувати між собою макромолекулярні ланцюги ПАН, а також макромолекулярні ланцюги ПАН із гідрофільною поверхнею частинок глауконіту за допомогою водневого зв'язку. Слід зауважити, що ОК як і Гл, є природними, дешевими, доступними і абсолютно нетоксичними речовинами.

У цьому дослідженні ми вивчали термічні властивості ПАН, допованого оксалатною кислотою і композитних матеріалів глауконіт/поліанілін допований оксалатною кислотою, отриманих *in situ* окисненням аніліну АПС у водних розчинах. Поєднання властивостей ПАН і Гл з використанням допуючої речовини ОК може призвести до одержання композитів із цікавими як фізичними, хімічними, так і термічними властивостями.

2. Реактиви та матеріали

Для хімічних перетворень ми використовували наступні реактиви та речовини: анілін ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$) (99,5 %), фірми “Aldrich”. Перед використанням анілін додатково переганяли під вакуумом. Як окисник використовували амоній пероксодисульфат $((\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8)$ фірми “Aldrich”, як допант – оксалатну кислоту ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$) “хч” фірми Альфа Рус. Розчинником слугувала дистильована вода. Для досліджень використовували глауконіт, який виділяли з подрібненої у фарфоровій ступці природної суміші глауконіт-кремнезем (родовище Адамівське-2 Хмельницької області ТУ У 02497515.001-2001) шляхом магнітного сепарування [21]. Склад Гл в перерахунку

на оксиди наступний, % (ваг): SiO_2 – 56,6; Al_2O_3 – 11,4; FeO і Fe_2O_3 – 14,2; MgO – 3,8; TiO_2 – 0,8; K_2O – 5,0; CaO – 1,8; Na_2O – 0,4 і H_2O ~6 % (за результатами термічного аналізу). Перед дослідженням Гл додатково розтирали у фарфоровій ступці і просіювали через капронове сито з розміром отворів ~20 мкм. Для досліджень використовували Гл з розмірами частинок меншими за 20 мкм.

3. Методи дослідження

Термічний аналіз зразків проводили за допомогою дериватографа марки Q 1500-D фірми MOM (Угорщина) в межах температур 293–973 К. Маса зразка становила 100 ± 1 мг. Швидкість нагріву становила 10 К/хв. Тиглі корундові, еталон Al_2O_3 . Повітряна атмосфера.

Кінетичні і активізаційні параметри досліджуваних зразків розраховували за результатами комплексної обробки термогравіметричних і диференціальних термогравіметричних кривих термічного аналізу, за допомогою персонального комп'ютера по раніше розробленій програмі [22].

4. Методика синтезу поліаніліну та композитів

Зразки ПАН та композиту Гл/ПАН одержували хімічним окисненням аніліну АПС у водних 0,5 М розчинах ОК за температури 313 ± 1 К. Співвідношення $\text{An} : \text{АПС}$ становило 1 : 1,25. До 80 мл розчину An в 0,5 М ОК вносили наважку Гл і піддавали дії ультразвуку впродовж 10 хв, і перемішували суміш механічною мішалкою впродовж однієї години при 313 К. Після чого до перемішуваної дисперсії додавали шляхом прикапуванням 20 мл розчину АПС в 0,5 М ОК. Синтез ПАН проводили подібним чином за виключенням додавання Гл. Тривалість синтезу теж одна година. Після чого реакційну суміш витримували 24 год, фільтрували, промивали дистильованою водою до нейтрального значення рН промивних вод і сушили у вакуумі при 333 ± 1 К.

5. Результати експерименту та обговорення

5.1. Синтез поліаніліну та композитів глауконіт/поліанілін

Вихідні умови синтезів, маси вихідних речовин та співвідношення компонентів в процесі синтезу наведено в табл. 1. Співвідношення Гл : ПАН умовний запис назви композитів Гл/ПАН означає не співвідношення між масою Гл і ПАН, який утворився в результаті синтезу, а співвідношення між масами An і Гл, взятих для синтезу композитів. Маса АПС становила 2,7 г.

Після висушування зразків, визначали вихід продуктів зважуванням на аналітичних вагах (результати занесені в табл. 1). Як видно з даних табл. 1 найнижчим є вихід “чистого” ПАН, що очевидно зумовлено температурою синтезу. Отримані зразки розтирали в фарфоровій ступці і у виді порошків темно-зеленого забарвлення і досліджували.

5.2. Термічний аналіз поліаніліну та композитів на основі поліаніліну і глауконіту

На рис. 1 зображено, як приклад загальний вид дериватограм Гл, Гл/ПАН (8:1), Гл/ПАН (1:4) і ПАН. Як видно з рис. 1, на форму термогравіметричних (ТГ), диференціальних термогравіметричних (ДТГ) і кривих диференціального термічного аналізу (ДТА) дериватограм досліджених зразків, впливає склад зразка (табл. 1). ТГ криві ілюструють втрату маси, ДТА криві – наявність мінімумів і максимумів, як ознаки ендотермічних і екзотермічних перетворень, що протікають з поглинан-

ням чи виділенням тепла, ДТГ криві – є диференціальними кривими втрати маси і є важливою кількісною характеристикою процесу термодеструкції, який характеризує його швидкість. За зміщенням точок перегину ТГ і ДТГ кривих можна визначити вплив компонентів складних зразків на термічну стабільність [23]. Аналіз ДТА кривих використовують для встановлення природи теплового ефекту та його залежності від природи складу компонентів досліджуваних систем.

Таблиця 1

Співвідношення компонентів в процесі синтезу та вихід продуктів.

Зразок (умовне позначення)	Маса, г		Співвідношення (г : г) Гл : Ан	Вихід композиту,	
	Гл	Ан		г	%
Гл	1,00	–	–	–	–
Гл/ПАН (4:1)	4,00	1,00	4:1	4,92	98,4
Гл/ПАН (2:1)	2,00	1,00	2:1	2,78	91,2
Гл/ПАН (1:1)	1,00	1,00	1:1	1,86	93,0
Гл/ПАН (1:2)	0,50	1,00	1:2	1,23	82,0
Гл/ПАН (1:4)	0,25	1,00	1:4	0,91	72,8
ПАН*	–	1,00	–	0,71	71,0

*Примітка. Позначення зразка, наприклад Гл/ПАН (1:1) означає, що вміст компонентів Ан і Гл в реакційній суміші до початку реакції становив 1 : 1) 1 (г : г), відповідно.

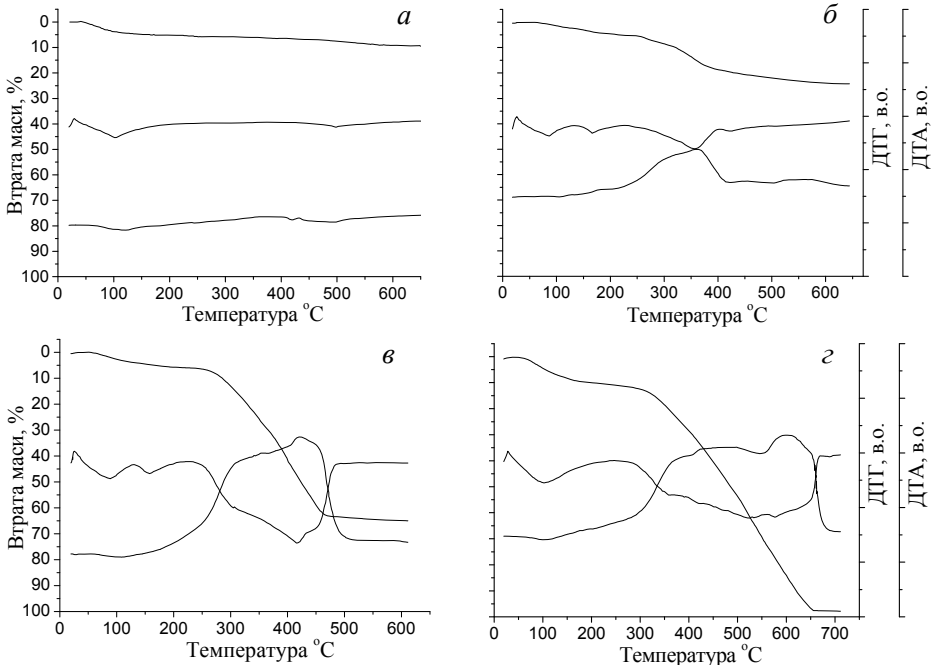


Рис. 1. Дериватограми зразків: а – Гл; б – Гл/ПАН (4:1); в – Гл/ПАН (1:4); г – “чистий” ПАН.

Аналіз ДТГ кривої також дає змогу однозначно виділити окремі стадії процесу, що не завжди вдається зробити за ТГ кривою та встановити температуру максимальної швидкості втрати маси. Пік на ДТГ кривих описує початок і завершення стадії втрати маси зразком і відповідає точці перегину на ТГ кривій, яка означає зміну швидкості процесу втрати маси зразком. Для порівняння процесів в зразках Гл і ПАН, а також композитах Гл/ПАН ТГ, ДТГ і ДТА криві згруповані і приведені на окремих рисунках (рис. 2–4), і проаналізовані за відповідними властивостями.

5.3. Термогравіметричний аналіз зразків

На рис. 2 зображені ТГ криві досліджених зразків, побудовані з врахуванням загальної втрати маси і відносної втрати маси зразками, розрахованої за відношенням $\Delta m_T/m_0 \times 100\%$, де Δm_T – втрата маси за певної температури, m_{200} – маса зразка при $T = 200^\circ\text{C}$. Втрата маси зразками під впливом температури зумовлена виділенням летких компонентів, які входять до складу зразків Гл і ПАН та зразків композитів Гл/ПАН, або утворюються в процесі їхнього термічного розпаду [15, 16]. Для зразка Гл втрата маси зумовлена виділенням (десорбцією) фізично зв'язаної, кристалогідратної та води яка утворюється із поверхневих –ОН груп (див. рис. 2 крива 1). На ТГ кривій зразка ПАН наявні три основні стадії втрати маси: перша – зумовлена втратою фізично зв'язаної води, друга – втратою допуючого компонента і деякої кількості води, яка входить до його гідратної оболонки і третя – термодеструкцію ПАН з виділенням летких продуктів деструкції [15, 16, 19].

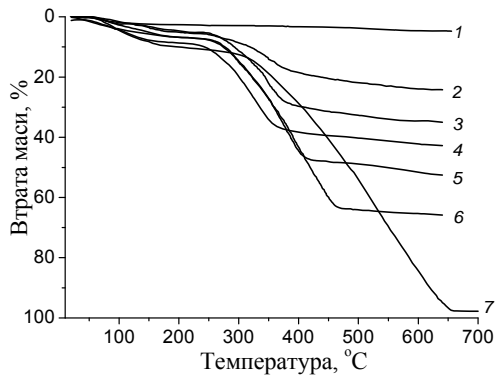


Рис. 2. Термогравіметричні криві зразків: 1 – Гл; 2 – Гл/ПАН (4:1); 3 – Гл/ПАН (2:1); 4 – Гл/ПАН (1:1); 5 – Гл/ПАН (1:2); 6 – Гл/ПАН (1:4); 7 – ПАН.

Менша втрата маси зумовленої термодеструкцією ПАН властива для зразків із високим вмістом Гл, а відповідно, низьким вмістом ПАН при розкладі якого і відбувається найбільша втрата маси. Зі збільшенням вмісту Гл у композиті, вміст ПАН знижується (див. табл. 1) і термічна стійкість композиту зростає. В табл. 2 наведено результати обробки ТГ кривих, досліджених зразків у межах 20 – 600 °C. Температури 200 і 600 °C (650 °C) відповідають температурам втрат маси зразками, які завершують стадію втрати води, допуючого компонента і води, деструкцію полімеру і втрату продуктів деструкції.

Таблиця 2.

Результати обробки ТГ кривих дериваграм досліджених зразків		
Зразок	Втрата маси (%) при температурах	
	$T = 200\text{ }^{\circ}\text{C}$	$T = 600\text{ }^{\circ}\text{C}$
Гл	4,4	5,0
Гл/ПАН (4:1)	4,9	23,9
Гл/ПАН (2:1)	5,1	34,5
Гл/ПАН (1:1)	5,7	42,2
Гл/ПАН (1:2)	6,8	51,6
Гл/ПАН (4:1)	7,8	65,4
ПАН*	9,9	97,8

* Примітка $T = 700\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Очевидно, що відмінність в значеннях температур, які відповідають цим точкам, зумовлені відмінністю у фізико-хімічних властивостях одержаних композитів. У зв'язку з очевидністю процесів, які відбуваються до $225\text{ }^{\circ}\text{C}$ ми зупинимось на більш детальному аналізі стадій термодеструкції ПАН, які відбуваються після $225\text{ }^{\circ}\text{C}$. Встановлено, що продуктами термічного розпаду ПАН є велике число різних сполук, як наприклад бензен, анілін, феніліден-ді-амін та ін., які виділяються в тих чи інших межах температур [15, 16, 19, 24–28].

5.4. Аналіз ДТГ кривих синтезованих зразків

На ДТГ кривих перебіг деструкційного процесу ПАН в композитах Гл/ПАН проявляється характерними мінімумами в межах температур $\sim 225 - 480\text{ }^{\circ}\text{C}$ (рис. 3). Інтенсивність мінімуму ДТГ кривої зумовлена вмістом ПАН, який піддається деструкції під впливом температури (рис. 3).

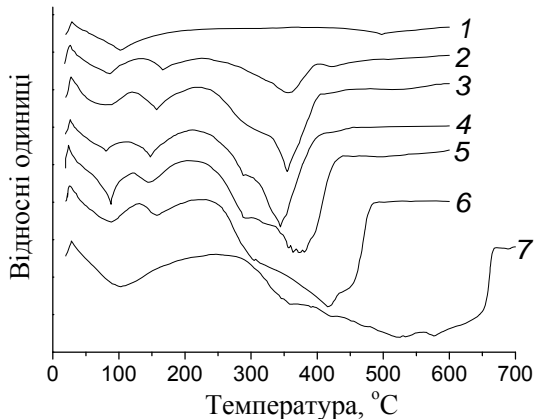


Рис. 3. а – ДТГ криві зразків: 1 – Гл; 2 – Гл/ПАН (4:1); 3 – Гл/ПАН (2:1); 4 – Гл/ПАН (1:1); 5 – Гл/ПАН (1:2); 6 – Гл/ПАН (1:4); 7 – ПАН.

Із рис. 3 видно, що при збільшенні вмісту ПАН в композиті розширюються температурні межі втрати маси зразками. Термоокиснювальна деструкція зразка “чистого” ПАН відбувається в межах $\sim 225\text{--}670\text{ }^\circ\text{C}$ і більш складним процесом ніж термодеструкція зразків композитів.

5.5. Аналіз ДТА кривих зразків композитів

На ДТА кривій зразка Гл (рис. 4, крива 1) наявні ендотермічні піки зумовлені виділенням води. Для ДТА кривих зразків Гл/ПАН (рис. 4, криві 2–6) властива наявність ендотермічних мінімумів в межах температур $60\text{--}130\text{ }^\circ\text{C}$, які відповідають виділенню (випаровуванню) води як зі зразків композитів, так зі зразка “чистого” ПАН (рис. 4, криві 7). Наявність широких екзотермічних піків на ДТА кривих композитів і ПАН при температурі вищій за $200\text{ }^\circ\text{C}$ зумовлена термоокиснювальною деструкцією ПАН. Наявність повітряної атмосфери зумовлює окиснення полімерної матриці та продуктів деструкції киснем повітря – процесів, які за визначенням є екзотермічними. Для ДТА кривих всіх зразків композитів в інтервалі температур $\sim 200\text{--}500\text{ }^\circ\text{C}$ властива наявність широкого екзотермічного піка, утвореного декількома вузкими піками. Перший з яких очевидно відповідає термоокиснювальній деструкції ПАН, а наступні – деструкції продуктів деструкції ПАН. Їхня поява зумовлена протіканням вторинних процесів з участю активних частинок (вільних радикалів) генерованих деструкцією полімерного ланцюга.

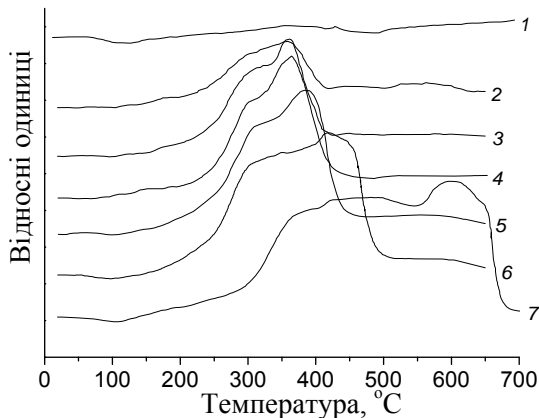


Рис. 4. ДТА-криві зразків: 1 – Гл; 2 – Гл/ПАН (4:1); 3 – Гл/ПАН (2:1); 4 – Гл/ПАН (1:1); 5 – Гл/ПАН (1:2); 6 – Гл/ПАН (1:4); 7 – “чистий” ПАН.

Термоокиснювальна деструкція зразка ПАН киснем повітря відбувається в межах $290\text{--}700\text{ }^\circ\text{C}$. Із рис. 4 видно, що зі збільшенням вмісту глауконіту в композиті форма ДТА піків змінюється, а їхня інтенсивність зменшується. Результати обробки ДТА кривих дериватограм (рис. 4) наведено в табл. 3. Із даних видно, що температури піків практично співпадають із температурами піків ДТГ кривих. Форма ДТА кривих і ДТГ кривих, а також температури піків характерних для цих кривих практично співпадають, що може слугувати ознакою відсутності очевидних фазових переходів компонентів зразків Гл/ПАН.

Таблиця 3

Результати обробки ДТА кривих дериватограм		
Зразок	Температура піків $\pm 1,0$, °C	
	Пік 1	Пік 2
Гл	388	388
Гл/ПАН (4:1)	300	300
Гл/ПАН (2:1)	312	312
Гл/ПАН (1:1)	318	318
Гл/ПАН (1:2)	348	348
Гл/ПАН (1:4)	370	370
ПАН*	380	380

*Примітка: третій пік при 602 °C не приведений

При зменшенні вмісту полімеру в композиті екзотермічний пік, який відповідає термоокиснювальній деструкції ПАН звужується (див. рис. 4). При збільшенні вмісту Гл в композитах температури піків зміщуються в бік нижчих температур, що очевидно зумовлено впливом Гл. При проведенні синтезу композитів *in situ* частина ПАН утворюється в розчині а частина осідає на поверхні. При збільшенні вмісту Гл в композитах зростає частка ПАН, яка осаджена на частинках Гл стосовно його частки утвореної в реакційному розчині. За малих вмістів Гл в реакційному середовищі більшість ПАН утворюється в реакційному об'ємі поза межами частинок Гл. Зі збільшенням вмісту Гл в реакційній суміші зменшується товщина шару ПАН на поверхні дисперсії мінералу і зростає його деструкційний вплив на макромолекули ПАН, який в основному поширюється на прилеглі до поверхні Гл макромолекули ПАН. Враховуючи наявність в складі Гл Fe^{2+} і температурні межі деструкції ПАН можна вважати, що Fe^{2+} братиме участь в реакції термоокиснювальної деструкції ПАН.

5.6. Кінетичні та активаційні параметри термічної деструкції синтезованих зразків

Загальновідомо, що процес термічної деструкції полімерів відноситься до складних гетерофазних процесів і включає цілий ряд послідовних і паралельних реакцій, які супроводжуються низкою дифузійних, сорбційних та десорбційних процесів, вторинних процесів в газовій фазі тощо [29]. В зв'язку з цим, оцінка активаційних та кінетичних параметрів термічної деструкції полімеру загалом є складною математичною проблемою. Існує низка математичних методів розрахунку кінетики термічної деструкції полімерів за даними термогравіметрії, які базуються на використанні диференціальної або інтегральної форми кінетичного рівняння [30]. Однак, враховуючи комплексний характер механізму і неможливість описання кінетики процесу термічної деструкції полімеру в усьому температурному інтервалі за допомогою одного рівняння кінетики використання того чи іншого методу розрахунку часто приводить до суттєво відмінних результатів [31]. Для оцінки кінетично-активаційних параметрів термічної деструкції композитів запропоновано метод [31, 32], який базується на розділенні комплексного ДТГ-максимуму на елементарні піки (див. рис. 5).

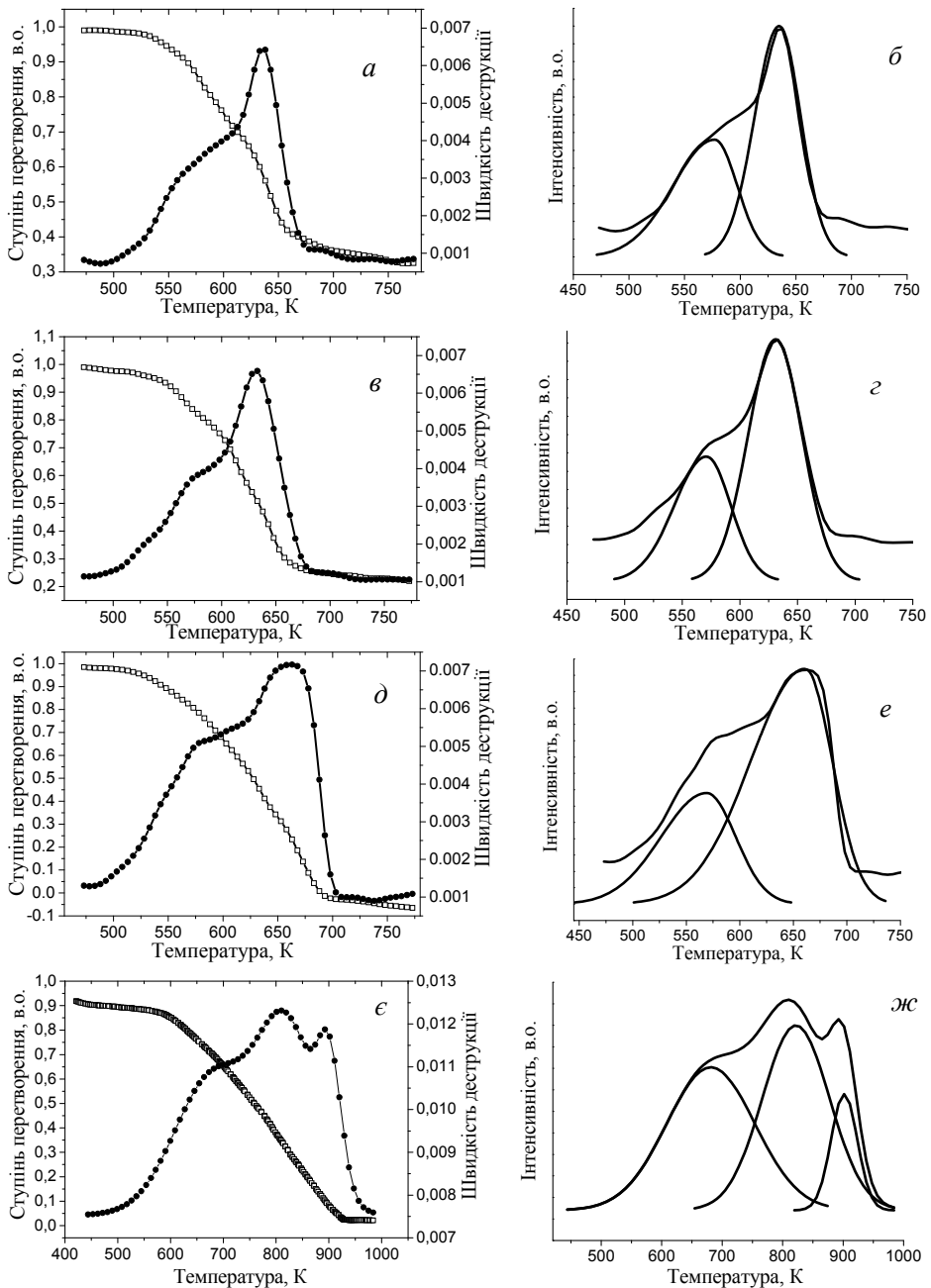


Рис. 5. Ступінь перетворення ПАН в композитах: *а* – Гл/ПАН (2:1). *б* – Гл/ПАН (1:1). *д* – Гл/ПАН (1:2) та *е* – ПАН. Оптимізовані ДТГ криві зразків композитів: *б* – Гл/ПАН (2:1). *з* – Гл/ПАН (1:1). *е* – Гл/ПАН (1:2) та *ж* – ПАН.

Кожен з цих піків описує квазіелементарний процес, який характеризується кінетико-активаційними параметрами n , E_a і A , і який протікає (відбувається) в заданому температурному інтервалі (рис. 5). Відповідно, реальний процес розглядається як серія “елементарних” процесів. Математично такий сумарний процес описується системою диференціальних рівнянь:

$$\left(\frac{d\alpha}{dT}\right)_{sum} = \sum_{i=1}^m \left(\frac{d\alpha}{dT}\right) = \sum_{i=1}^m \frac{A_i}{q} \exp\left(-\frac{E_{a_i}}{RT}\right) \cdot (1-\alpha)^{n_i}$$

де E_{a_i} , A_i і n_i , – енергія активації, передекспоненціальний множник i -го процесу і порядок реакції, відповідно, і m – число “елементарних” процесів.

Незалежний розрахунок E_a , A та n елементарних процесів проводився за допомогою комп’ютерної програми розробленої Гнатишиним С.Я. [32].

Розділення складних піків ДТГ кривих на складові підтверджує двостадійність процесу термоокиснювальної деструкції ПАН в зразках Гл/ПАН, а для зразка ПАН – три стадії. Результати обчислення кінетичних параметрів процесу термодеструкції досліджених зразків приведені в табл. 4.

Таблиця 4

Результати обчислення кінетичних параметрів процесу термодеструкції зразків композитів Гл/ПАН і ПАН

		Зразок			
		Гл/ПАН (2:1)	Гл/ПАН (1:1)	Гл/ПАН (1:2)	ПАН
Пік 1	T, K	635	631	661	682
	A	$3,257 \cdot 10^{10}$	$3,976 \cdot 10^9$	$3,489 \cdot 10^5$	$1,014 \cdot 10^{10}$
	$E_A, \text{кДж}$	150,48	138,34	91,30	122,27
	n	1,081	1,137	0,984	0,941
Пік 2	T, K	577	571	569	819
	A	$2,75 \cdot 10^6$	$3,15 \cdot 10^6$	$1,23 \cdot 10^5$	$2,54 \cdot 10^6$
	$E_A, \text{кДж}$	93,50	94,40	77,48	115,62
	n	1,012	0,978	1,082	1,315

Розраховані нами за ДТГ кривими, кінетичні параметри деструкції композитів Гл/ПАН є близькими за значеннями до літературних даних [33, 34], розрахованими за ТГ кривими. Як видно з табл. 3 енергія активації першої стадії деструкції (пік 1) зменшується при переході від співвідношення компонентів в композитах Гл : ПАН від 2 : 1 до 1 : 2. Енергія активації другої стадії (пік 2) зі збільшенням вмісту ПАН в композиті виходить на сталі значення ($E_A \approx 90,00 \pm 5,0$ кДж). При збільшенні вмісту ПАН в композиті (табл. 3) зменшується і значення стеричного множника (A) рівняння Арреніуса (табл. 1), що є ознакою впливу Гл на деструкцію ПАН [33] при високих вмістах ПМ. Значення величин стеричного множника для реакції, яку описує пік 2 є значно меншими, що може засвідчувати про відмінність механізмів термодеструкції ПАН, в різних температурних межах. Для термічної деструкції ПАН, яку описують два піки ДТГ кривої, в композитах Гл/ПАН за різного вмісту ПАН (табл. 4) порядок реакції (n) є практично рівним $1,0 \pm 0,15$ (табл. 4), тобто

термоокиснювальна деструкція ПАН протікає як реакція першого порядку. Із аналізу результатів рис. 5 і табл. 3 можна стверджувати, що перша стадія (пік 1) відповідає термоокиснювальній деструкції ПАН. Друга ж стадія (пік 2) відповідає термоокиснювальній деструкції важколетких чи нелетких продуктів деструкції ПАН, як наприклад сажа. Кінетичні параметри термоокиснювальної деструкції ПАН (табл. 4) є практично співмірними з літературними даними [33].

Висновки

Хімічним окиснення аніліну в 0,5 М водних розчинах оксалатної кислоти за наявності природного мінералу глауконіту вперше синтезовано ряд композитів із різним співвідношенням Гл:ПАН. Досліджено термічну стійкість отриманих композитів і порівняно її з термічною стійкістю поліаніліну. За результатами термічного аналізу встановлено, що процес термодеструкції поліаніліну і композитів Гл/ПАН є багатостадійним. В середовищі повітря розклад зразків протікає як термоокиснювальна деструкція, яка відбувається з виділенням тепла, тобто є екзотермічною. Порівняння результатів дериватографічних досліджень зразків показало, що термічні властивості і кінетичні параметри деструкції поліаніліну в композитах залежать від вмісту глауконіту. Зі зменшенням вмісту мінералу дещо підвищується термічна стійкість поліаніліну в зразках.

ЛІТЕРАТУРА

1. *MacDiarmid A.G.* Nobel Lecture: "Synthetic metals": A novel role for organic polymers // *Rev. Modern Phys.* – 2001. – Vol. 73, Iss. 3. – P. 701–712.
2. *Bhadra S., Khastgir D., Singha N.K., Lee J.H.* Progress in preparation, processing and applications of polyaniline // *Progr. Polym.* – 2009. – Vol. 34, Is 8 – P. 783–810.
3. *Eftekhari A.* Nanostructured conductive polymers: John Wiley & Sons Ltd., 2010. – 776 p.
4. *Sun X., Long Y., Wang P., Sun J., Ma J.* Preparation of conducting halloysite/polyaniline coaxial tubular nanocomposites in the presence of decorating halloysite as in situ dopant // *React. Funct. Polym.* – 2012. – Vol. 72, Is. 5 – P. 323–328.
5. *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. Hydrogen Energy* – 2013. – Vol. 38, Is. 22 – P. 9251–9262.
6. *Murali R.S., Padaki M., Matsuura T., Abdullah M.S., Ismail A.F.* Polyaniline in situ modified halloysite nanotubes incorporated asymmetric mixed matrix membrane for gas separation // *Separat. Purificat. Technol.* – 2014. – Vol. 132. – P. 187–194.
7. *Tokarský J., Neuwirthová L., Peikertová P., Kulhánková L., K. Mamulová Kutlákova, Matějka V., Capková P.* Polyaniline/TiO₂/kaolinite: The composite material with high electrical anisotropy // *Mater. Chem. Phys.* – 2014. – Vol. 146, Is. 1-2. – P. 146–152.
8. *Wang B., Liu C., Yin Y., Tian X., Yu S., Chen K., P Liu., Liang B.* The electrorheological properties of polyaniline nanofiber/kaolinite hybrid nanocomposite // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2013. – Vol. 130, Is. 2. – P. 1104–1113.
9. *Baldissera A.F., Souza J.F., Ferreira C.A.* Synthesis of polyaniline/clay conducting nanocomposites // *Synth. Met.* – 2013. – Vol. 183. – P. 69–72.
10. *Belaib F., Meniai A.H., Lehocine M.B.* Elimination of Phenol by Adsorption onto Mineral/ Polyaniline Composite solid Support // *Energy Procedia* – 2012. – Vol. 18. – P. 1254–1260.

11. *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.
12. *Barrosa De A., Ferreira M., Constantinoc C.J.L., Ferreira M.* Nanocomposites based on LbL films of polyaniline and sodium montmorillonite clay // *Synth. Met.* – 2014. – Vol. 197. – P. 119–125.
13. *Milojević-Rakić M., Janošević A., Krstić J., Nedić Vasiljević B., Dondur V., Ćirić-Marjanović G.* 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.
14. *Kaur B., Srivastava R.* Simultaneous determination of epinephrine, paracetamol, and folic acid using transition metal ion-exchanged polyaniline–zeolite organic–inorganic hybrid materials // *Sensor. Actuat. B-Chem.* – 2015. – Vol. 211. – P. 476–488.
15. *Yatsyshyn M.M., Reshetnyak O.V., Dumanchuk N.Ya., Kulyk Yu.O., Fartushok N.V., Stadnyk Yu.V.* Hybrid mineral–polymeric composite materials on the basis of the polyaniline and glauconite-silica // *Chem. Chem. Technol.* – 2013. – № 4. – P. 441–444.
16. *Yatsyshyn M., Saldan I., Milanese C., Makogon V., Zeffiro A., Bellani V., Lorenzo Di R., Cofrancesco P., Dondi D., Reshetnyak O., Korniy S.* Properties of glauconite/polyaniline composite prepared in aqueous solution of citric acid // *J. Polym. Environment.* – 2016 (in press).
17. *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, Is. 2–3. – P. 280–286.
18. *Pan J., Yao H., Guan W., Ou H., Huo P., Wang X., Zou X., Li C.* Selective adsorption of 2,6-dichlorophenol by surface imprinted polymers using polyaniline/ silica gel composites as functional support: Equilibrium, kinetics, thermodynamics modelling // *Chem. Engineer. J.* – 2011. – Vol. 172, Is. 2-3. – P. 847–855.
19. *Kong M., Huang L., Li L., Zhang Z., Zheng S., Wang M.K.* Effects of oxalic and citric acids on three clay minerals after incubation // *Appl. Clay Sci.* – 2014. – Vol. 99. – P. 207–214.
20. *Prokeš J., Stejskal J.* Polyaniline prepared in the presence of various acids 2. Thermal stability of conductivity // *Polym. Degrad. Stability* – 2004. – Vol. 86, Is. 1. – P. 187–195.
21. *Яцишин М.М., Ільків З.В., Галамай П.І. та ін.* Спосіб очистки глауконіту від кремнезему та інших домішок // Патент України на корисну модель № 86632 за заявкою № u 201307148 від 06.06.2013. Бюл. №1, рішення від 10.01.2014
22. *Зако́рдонський В.П., Оленюк О.М., Гнатишин С.Я.* Застосування диференціальної термогравіметрії для вивчення кінетики термічної деструкції епоксидних полімерів // Фізико-хімія полімерів і реакційна здатність органічних сполук. Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім. – 1992. – Вип. 32. – С. 68–73.
23. *Dhawale D.S., Salunkhe R.R., Jamadade V.S., Dubal D.P., Pawar S.M., Lokhande C.D.* Hydrophilic polyaniline nanofibrous architecture using electrosynthesis method for supercapacitor application // *Curr. Appl. Phys.* – 2010. – Vol. 10. – P. 904–909.
24. *Qi Y., Zhang J., Qiu S., Sun L., Xu F., Zhu M.* Thermal stability, decomposition and glass transition behaviour of PANI/NiO composites // *J. Therm. Anal. Calorim.* – 2009. – Vol. 98 – P. 533–537.
25. *Borros S., Munoz E., Folch I.* Study of some pyrolysis–gas chromatography indexes for the differentiation among oxidation states of polyaniline // *J. Chromatography A.* – 1997. – Vol. 837 – P. 273–279.
26. *Sreedhar B., Sairam M., Chattopadhyay D.K., Mitra P.P., Mohan Rao D V.* Thermal and XPS Studies on Polyaniline Salts Prepared by Inverted Emulsion Polymerization // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2006. – Vol. 101, Is. 1. – P. 499–508.

27. Hsieh T.-H., Ho K.-S., Bi X., Han Y.-K., Chen Z.-L., Hsu C.-H., Chang Y.-C. Synthesis and electromagnetic properties of polyaniline-coated silica/maghemite nanoparticles // *Eur. Polym. J.* – 2009. – Vol. 45, Is. 3. – P. 613–620.
28. Hacaloglu J., Argin E., Kucukyavuz Z.J. Characterization of Polyaniline via Pyrolysis Mass Spectrometry // *Appl. Pol. Sci.* – 2008. – Vol. 108. – P. 400–405.
29. Эмануэль Н.М., Кнорре Д.Г. Курс химической кинетики, М.: Высшая школа. – 1984. – 463 с.
30. Sickfeld J., Mielke W. Application of thermal analysis for the investigation of epoxy resins // *Progr. Org. Coat.* – 1984. – Vol. 12, Is. 1. – P. 27–116.
31. Zakordonskiy V.P., Hnatyshin S.Y., Soltys M.M. Thermal Degradation of Epoxy Polymers. Method of the Evaluation of Kinetic Parameters on the Base of Thermogravimetric Data // *Polish J. Chem.* – 1998. – Vol. 72, No. 12. – P. 2610–2620.
32. Гнатишин С.Я. Кінетичні закономірності термічної деструкції епоксидних полімерів: дис. ... канд. хім. наук : 02.00.04 – фізична хімія – Львів. – 1995. – 168 с.
33. Wang S.-X., Tan Z.-C., Li Y.-S., Sun L.-X., Li Y. A kinetic Analysis of Thermal Decomposition of Polyaniline/ZrO₂ Composite // *J. Therm. Anal. Cal.* – 2008. – Vol. 92. – P. 483–487.
34. Li X., Chen W., Bian C., He J., Xu N., Xue G. Surface modification of TiO₂ nanoparticles by polyaniline // *Appl. Surf. Sci.* – 2003. – Vol. 217. – P. 16–22.

SUMMARY

Viktoriia MAKOGON¹, Yuliia SEMENYUK¹, Mykhaylo YATSYSHYN¹, Viktor ZAKORDONSKIY¹, Nataliya DUMANCHUK², Nadiya FARTUSHOK²

THERMAL STABILITY OF THE HYBRID COMPOSITES BASED ON GLAUCONITE DOPED WITH POLYANILINE IN OXALIC ACID

¹Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla and Mefodia Str. 6, 79005 Lviv, Ukraine,
e-mail: m_yatsyshyn@franko.lviv.ua

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

Samples of polyaniline and glauconite/polyaniline composites were obtained in 0.5 M aqueous solutions of oxalic acid using ammonium peroxydisulfate as chemical oxidant. Different ratios of aniline:glauconite such as 4 : 1, 2 : 1, 1 : 1, 1 : 2, 1 : 4 were used for the synthesis of the composites. The thermal properties and kinetics of thermal degradation of the synthesized samples were studied. Multistage thermal degradation of pure polyaniline and the composites was observed by thermogravimetry. According to the results of thermogravimetric analysis it was determined that the thermal stability of the composites decreases with increase of glauconite content. At the increase of polyaniline concentration in the composites temperature limits of thermo-oxidative degradation expand from ~225 – 380 °C to ~225 – 480 °C while for pure polyaniline they are ~230 – 670 °C. Activation energy, exponential factor and order of the reaction for the thermal degradation of polyaniline and its decomposition products were calculated using complex computer processing of the thermogravimetric curves and differential thermal analysis. Activation parameters of the thermal degradation of the composites depend on the content of mineral filler.

Keywords: chemical synthesis, polyaniline, glauconite, composite, thermal stability, kinetics.

Стаття надійшла 11.07.2016.
Після доопрацювання 05.08.2016.
Прийнята до друку 08.08.2016.