

УДК 544.023.2:722.5: 547. 551

ТЕРМІЧНИЙ АНАЛІЗ КОМПОЗИТІВ ЦЕЛЮЛОЗА/ПОЛІАНІЛІН, СИНТЕЗОВАНИХ У РОЗЧИНІ НАТРІЙ ГІДРОКСИДУ

Ю. Вороновська¹, О. Верещагін², М. Яцишин¹, Н. Фартушок³, О. Решетняк¹

¹Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна
e-mail: mykhaylo.yatsyshyn@lnu.edu.ua;

²Шін Етсу Тілозе ТНВ і Ко. АГ, Вісбаден, Німеччина
e-mail: oleh.vereshchagin@googlemail.com;

³Львівський медичний інститут,
вул. В. Поліщука, 76, 79018 Львів, Україна
e-mail: nataliya.fartushok1@ukr.net

Хімічною окиснювальною полімеризацією аніліну амонійпероксодисульфатом у водних 0,05 М розчинах натрій гідроксиду синтезовано зразки поліаніліну, допованого в процесі синтезу сульфатною кислотою, утвореною за відновлення амонійпероксодисульфату. За тією ж методикою тільки за наявності частинок мікрофібрилярної целюлози синтезовано зразки композитів целюлози з поліаніліном (Цел/ПАН). Дослідження електропровідності зразків показали, що вони перебувають у формі емеральдинових солей сульфатної кислоти, а за додаткового промивання хлоридною кислотою – у формі емеральдинових солей хлоридної кислоти. За допомогою дериватографічного аналізу в атмосфері аргону досліджено і порівняно термічні властивості цих зразків. За результатами аналізу визначено наявність п'яти основних стадій втрати маси зразками поліаніліну та тристадійну втрату маси зразками Цел/ПАН завдяки впливу целюлози на термодеструкцію композитів. За термічним аналізом визначено температурні межі стадій втрати маси зразками поліаніліну та композитів Цел/ПАН у процесі динамічного нагрівання. З'ясовано, що целюлоза в композиті термодеструктує за значно нижчих температур, ніж чиста целюлоза. Загалом термодеструкція зразків поліаніліну та композитів Цел/ПАН відбувається до 900 °С зі значним залишком ~30–40 %.

Ключові слова: целюлоза, поліанілін, композити, термічний аналіз.

DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.6102.341>

1. Вступ

Целюлоза є одним із надзвичайно цінних природних полімерів з особливими фізико-хімічними властивостями, завдяки яким її широко використовують для створення різних композитних матеріалів [1, 2]. Целюлоза завдяки своїй природі добре надається для хімічної модифікації її поверхні різними реагентами [3, 4], серед яких поліанілін [5], поліпірол [6, 7] та інші. Високі хімічна інертність та механічна міцність целюлози [1, 2] та її різновидів, як-от бактеріальна целюлоза [8], полісаха-

риди [9], бавовна [10], а також шовк [11], желатин [12], та синтетичних, як-от поліакриламід [13], поліакрилонітрил [14], поліакрилова кислота [15], поліметилметакрилат [16], полістирол [17], поліестер [18], *цис*-1,4-поліізопрен [19] та багато інших [20–21] із механічно неміцними електропровідними полімерами (ЕПП), наприклад, поліанілін (ПАН), поліпірол, політіофен тощо створюють композитні матеріали [22]. Наявність у складі композита неелектропровідного полімеру надає йому механічної міцності, а наявність ЕПП – електропровідності. Зазвичай неелектропровідні полімери слугують носіями-матрицями, чи зв'язуючими наночастинки ПАН компонентами. Сьогодні активно тривають дослідження зі створення композитів на основі целюлози та поліаніліну та дослідження їхніх властивостей, зокрема термічної стійкості.

Синтез композитів Цел/ПАН виконують у водних розчинах різних кислот [23] окисненням аніліну переважно АПС за наявності дисперсій різних целюлоз [23–29]. Мікро- та нанокомпозити на основі Цел та ПАН застосовують у різних технологіях [24], важливе значення серед яких мають елементи сенсорів [25, 26], суперконденсаторів [27, 28], адсорбенти важких металів [29] тощо. Серед багатьох властивостей композитів Цел/ПАН важливою властивістю є їхня термічна стабільність, що допомагає визначити умови можливої експлуатації, а також їхню поведінку за різних температур та середовищ.

Мета нашої праці – синтезувати композити Цел/ПАН у слаболужних розчинах гідроксиду натрію шляхом зміни різних параметрів синтезу, дослідити їхні властивості та порівняти їх із властивостями ПАН, синтезованого за подібних умов.

2. Матеріали та методика експерменту

2.1. Вихідні речовини та матеріали

Для хімічних синтезів ми використовували такі реактиви та матеріали: анілін (Ан) та амонійпероксодисульфат (АПС) – “Aldrich”, розчини натрій гідроксиду (NaOH) та хлоридної кислоти (HCl) готували з фіксаналів – “Merck”; целюлоза XV, помел 630 μm , в'язкість 31 200 мПа·с, ступінь полімеризації 1 600, виробник Tembec, Франція. Анілін переганяли у вакуумі, АПС використовували без перекристалізації. Як розчинник використовували дистильовану воду.

2.2. Методика синтезу ПАН та композитів Цел/ПАН

Зразки ПАН та композитів Цел/ПАН одержували хімічним окисненням аніліну АПС у водних розчинах 0,05 М NaOH за температури 293 ± 1 К. Молярне співвідношення Ан : АПС становило 1 : 1,1. 20 мл розчину АПС в 0,05 М NaOH вводили шляхом прикапування або одноразовим введенням (див. табл. 1) до 80 мл розчину Ан за постійного перемішування магнітною мішалкою впродовж години. Після завершення додавання АПС реакційну суміш перемішували ще впродовж години. Синтез композитів Цел/ПАН проводили подібно, як і синтез ПАН. До 80 мл розчину Ан в 0,05 М NaOH вводили наважку (1 г) Цел і перемішували суміш упродовж години або залишали на 24 год (див. табл. 1). 20 мл розчину АПС в 0,05 М NaOH вводили прикапуванням упродовж години, або одноразовим введенням (див. табл. 1) до розчину Ан за постійного перемішування магнітною мішалкою і продовжували перемішування ще впродовж години. Після синтезу усі зразки промивали 400 мл дистильованої води. В інших випадках послідовно промивали 400 мл дистильованої води та 100 мл 1 М HCl (див. табл. 1). Приготовлені зразки сушили у ва-

куумі за 60 °С і зрідженні 0,9 кгС/см² впродовж 24 год. Сухі зразки подрібнювали у фарфоровій ступці і проводили дослідження їхніх властивостей. Первинно отримані зразки як ПАН, так і Цел/ПАН містили поліанілін, допований H₂SO₄, утворюваною завдяки відновленню амоній пероксодисульфату в процесі синтезу. Умовні позначення зразків наведено в табл. 1.

2.3. Методи дослідження властивостей зразків

Електропровідність отриманих зразків визначали за методикою, наведеною в праці [30].

Термічний аналіз порошкоподібних зразків виконували за допомогою дериватографа марки Q 1500-D (МОМ, Угорщина) в температурному інтервалі 20–900 °С зі швидкістю нагрівання 10 град/хв в атмосфері Аргону, подаваного зі швидкістю 5 л/год. Тиглі корундові, еталон Al₂O₃, маса зразка становила 100 мг. Завдяки термічному аналізу отримували криві термогравіметричного аналізу (ТГ), диференціального термогравіметричного аналізу (ДТГ) і диференціального термічного аналізу (ДТА).

3. Результати досліджень та їх обговорення

3.1. Особливі відмінності методик синтезів

Відмінності від основної методики синтезу зразків ПАН і Цел/ПАН наведено в табл. 1.

Таблиця 1

Умовні позначення зразків та деталізовані умови їхнього синтезу

Table 1

Samples and detailed conditions for their synthesis

Основні компоненти зразків	Умовне позначення зразків	Відмінності в методиках синтезу
ПАН	S.1	20 мл розчину АПС вводили одноразово, суміш перемішували годину і залишали на 24 год, фільтрували і промивали H ₂ O.
ПАН	S.2	Методика синтезу така сама, як зразка S.1. Суспензію послідовно промивали H ₂ O і HCl.
Цел/ПАН	S.3	Суспензію NaOH-Цел витримували 24 год, додавали 1 г Ан і перемішували годину. Розчин АПС вводили одноразово, перемішували годину, витримували 24 год, промивали H ₂ O.
Цел/ПАН	S.4	Методика синтезу така сама, як зразка S.3. Отриману суспензію фільтрували і послідовно промивали H ₂ O і HCl.
Цел/ПАН	S.5	Суміш 1 г Цел і 1 г Ан в розчині NaOH витримували 24 год. Розчин АПС вводили одноразово, перемішували ще годину, фільтрували і промивали H ₂ O.
Цел/ПАН	S.6	Методика синтезу така сама, як зразка S.5. Реакційну суміш фільтрували і послідовно промивали H ₂ O і HCl.
Цел/ПАН	S.7	Суміш 1 г Цел і 1 г Ан в розчині NaOH витримували 24 год. Розчин АПС прикапували годину і ще годину перемішували, витримували 24 год, промивали H ₂ O.
Цел/ПАН	S.8	Методика синтезу така сама, як зразка S.7. Реакційну суміш фільтрували і додатково промивали HCl.

3.2. Електропровідність зразків

Результати визначення питомої електропровідності (σ) зразків ПАН та зразків композитів Цел/ПАН подано у табл. 2.

Таблиця 2

Питома електропровідність зразків ПАН та Цел/ПАН. $T = 20 \pm 1$ °C

Table 2

Specific electrical conductivity PAn and Cel/PAn of the samples. $T = 20 \pm 1$ °C

Умовне позначення зразків	$\sigma \times 10^3$, См/см	Умовне позначення зразків	$\sigma \times 10^3$, См/см
S.1	0,039	S.5	0,004
S.2	0,110	S.6	0,011
S.3	0,012	S.7	0,006
S.4	0,050	S.8	0,399

Як бачимо з табл. 2, усі зразки володіють електропровідністю, однак додатково доповані зразки завдяки промиванню розчином HCl мають вищі значення електропровідності. За наявності Цел електропровідність композитів є нижчою.

Утворення ПАН та композитів Цел/ПАН підтверджено рентгенофазовим і ІЧ-ФП спектральним аналізами, про що повідомлено раніше [31].

3.3. Термогравіметричний аналіз

На рис. 1–4 зображено ТГ-криві досліджених зразків. Втрата маси зразками з підвищенням температури зумовлена виділенням летких компонентів, які входять до складу зразків Цел і ПАН та зразків композитів Цел/ПАН, або утворюються в процесі їхнього термічного розпаду. На ТГ-кривих зразків ПАН (див. рис. 1, а) простежуються більше як три стадії втрати маси, з яких основними є: перша – зумовлена втратою фізично зв'язаної води; друга – втратою допуючого компонента і деякої кількості води, яка входить до його гідратної оболонки; третя – термодеструкцією ПАН з виділенням летких продуктів деструкції [6, 27, 32]. Цікавими температурними межами втрати маси зразками є температури, які відповідають першій і другій стадіям втрати маси зразками ПАН у межах 30–500 °C, а композитами – у межах 30–350 °C. Як бачимо з рис. 1–4, наявність Цел у композитах суттєво впливає на їхні термічні властивості.

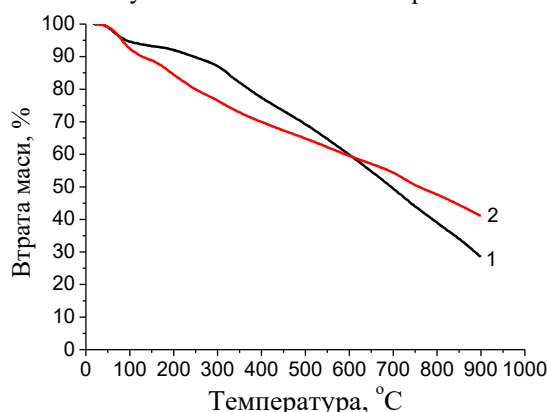


Рис. 1. ТГ-криві зразків ПАН: 1 – S.1; 2 – S.2

Fig. 1. TG-curves of PAn samples: 1 – S.1; 2 – S.2

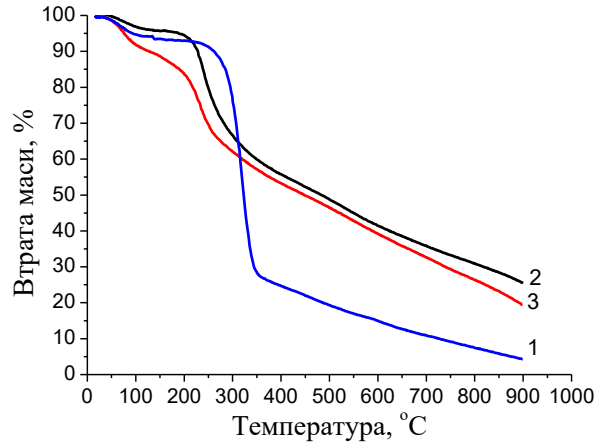


Рис. 2. ДТГ-криві зразків: 1 – чиста Цел та композити; 2 – S.3; 3 – S.4
Fig. 2. DTG-curves of samples: 1 – pure Cel; 2 – S.3; 3 – S.4 composites

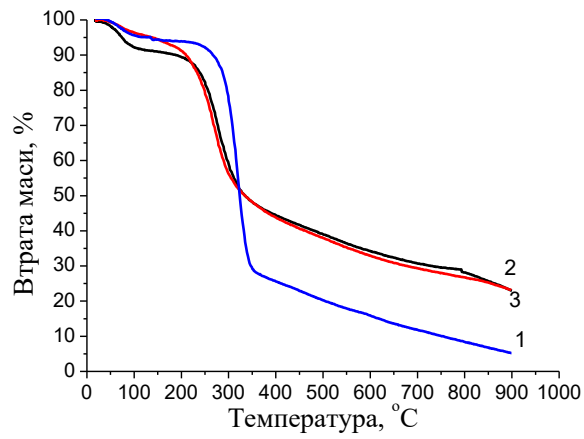


Рис. 3. ДТГ-криві зразків: 1 – чиста Цел та композити; 2 – S.5; 3 – S.6
Fig. 3. DTG-curves of samples: 1 – pure Cel; 2 – S.5; 3 – S.6 composites

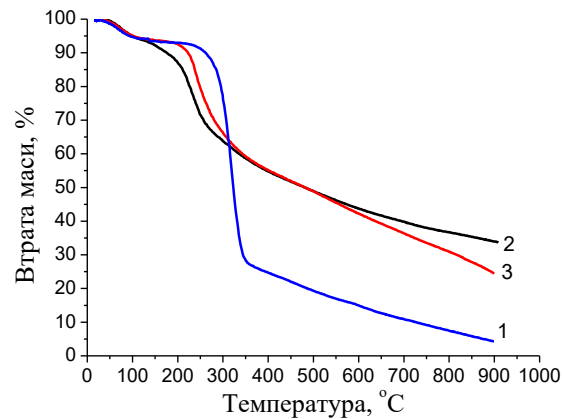


Рис. 4. ДТГ-криві зразків: 1 – чиста Цел та композити; 2 – S.7; 3 – S.8
Fig. 4. DTG-curves of samples: 1 – pure Cel; 2 – S.7; 3 – S.8 composites

Як бачимо з рис. 2–4, втрату маси зразком Цел описують трьома стадіями: перша – втрата фізично зв’язаної (адсорбованої) води в межах 60–140 °С; друга – розклад Цел у межах 220–350 °С; третя – карбонізація Цел за 350 °С і вищих температур. Неповна термодеструкція Цел в атмосфері N₂ відбувається подібно, як показано в [33–35], термодеструкція композита Цел/ПАН проходить швидше за термодеструкцію Цел, подібно, як в [33–35]. Втрата маси зразками композитів після ~400 °С відбувається практично з однаковою швидкістю (нахил ТГ-кривих однаковий), а на ДТГ-кривих вище 400 °С (див. рис. 5–8) не простежується ніяких відхилень від базової лінії.

Таблиця 3

Результати термічного дослідження зразків

Table 3

Results of thermal study of samples

Зразок	Втрата маси зразками ($\pm 0,5\%$) у межах температур, $\pm 1,0$ °С			Загальна втрата маси, %	Залишок, %
	30–150	150–360	360–900		
Цел	6,5	66,5	20,0	93,0	7,0
S.1	7,0	12,0	52,5	71,5	28,5
S.2	12,0	16,0	31,0	59,0	41,0
S.3	4,4	36,6	33,5	74,5	25,5
S.4	11,5	32,5	37,0	81,0	19,0
S.5	10,0	43,0	24,0	77,0	23,0
S.6	5,5	47,5	24,0	77,0	23,0
S.7	9,0	32,0	25,5	64,5	33,5
S.8	6,3	35,7	33,5	75,5	24,5

Менший відсоток втрати маси зразком S.2 зумовлений додатковим допуванням HCl, яка завдяки цьому ввійшла до складу зразка, збільшивши, відповідно, його втрату маси на першій і другій стадіях термічного розкладу (див. табл. 3).

Як бачимо з результатів дослідження ТГ-кривих, у межах температур 20–900 °С найбільша втрата маси властива для зразка ПАН S.1. За наявності Цел втрата маси зразками є меншою, що зумовлено наявністю продуктів карбонізації Цел (див. табл. 3).

Наявні на ДТГ-кривих (див. рис. 5–8) мінімуми підтверджують стадійність втрати маси зразками під час нагрівання (див. рис. 1–4). Як бачимо з рис. 5, для ДТГ-кривих зразків ПАН властиві п’ять стадій втрати маси в межах температур 30–150; 150–270; 270–455; 455–640 і 640–780 °С.

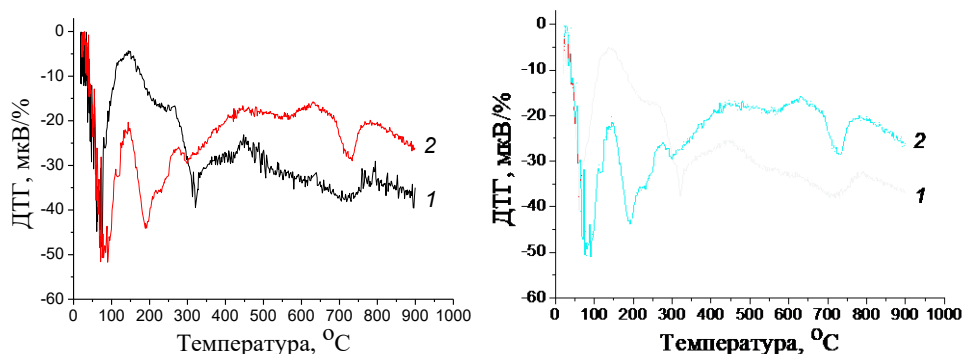


Рис. 5. ДТГ-криві зразків ПАН: 1 – S.1; 2 – S.2

Fig. 5. DTG-curves of PAN samples: 1 – S.1; 2 – S.2

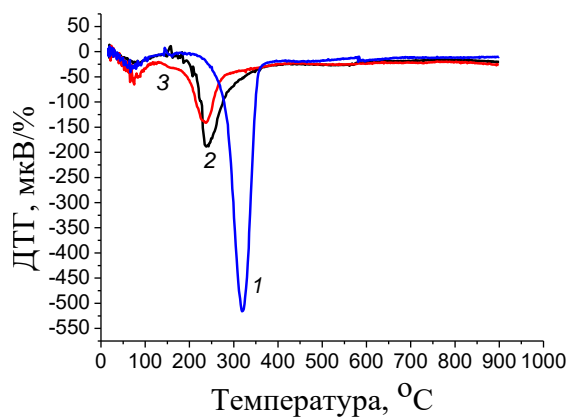


Рис. 6. ДТГ-криві зразків: 1 – чиста Цел та композити; 2 – S.3; 3 – S.4
Fig. 6. DTG-curves of samples: 1 – pure Cel; 2 – S.3; 3 – S.4 composites

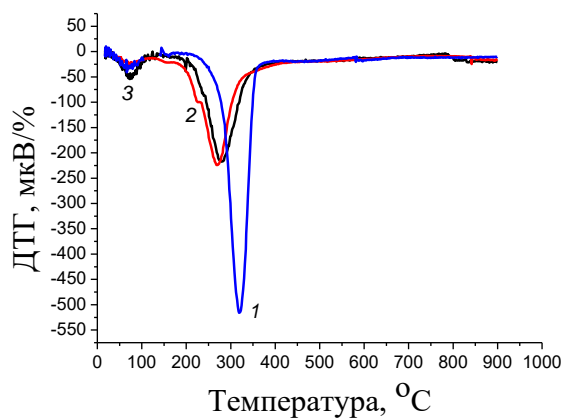


Рис. 7. ДТГ-криві зразків: 1 – чиста Цел та композити; 2 – S.5 і 3 – S.6
Fig. 7. DTG-curves of samples: 1 – pure Cel; 2 – S.5; 3 – S.6 composites

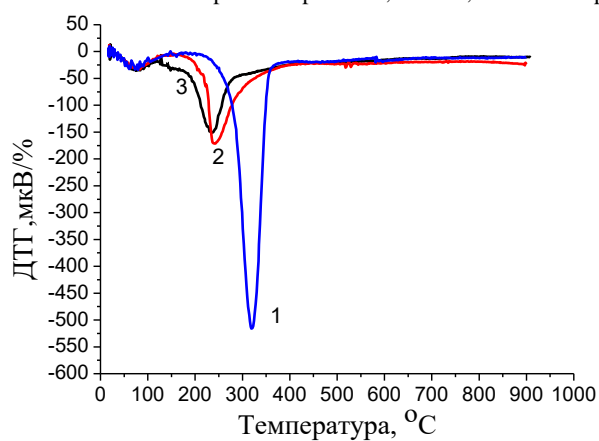


Рис. 8. ДТГ-криві зразків: 1 – чиста Цел та композити; 2 – S.7; 3 – S.8
Fig. 8. DTG-curves of samples: 1 – pure Cel; 2 – S.7; 3 – S.8 composites

Як бачимо з рис. 5–8, мінімуми ДТГ-кривих термодеструкції чистого ПАН та композита Цел/ПАН є зміщеними в бік нижчих температур стосовно мінімуму ДТГ-кривої зразка чистої Цел. ДТГ-криві зразків ПАН (див. рис. 5) містять п'ять мінімумів, які відповідають п'яти стадіям втрати маси цими зразками (див. рис. 1), що підтверджує складність термодеструкції зразків ПАН. Композити Цел/ПАН деструктують у три стадії, що підтверджують мінімуми ДТГ-кривих (див. рис. 6, 9 та табл. 4).

Таблиця 4

Значення температур мінімумів ДТГ-кривих дослідження зразків

Table 4

Temperature values of the DTG minima of sample study curves

Зразок	Значення температур ДТГ мінімумів, °C				
	Мін. 1	Мін. 2	Мін. 3	Мін. 4	Мін. 5
Цел	72,9	–	319,0	–	–
S.1	60,9	214,1	320,8	563,3	714,4
S.2	83,1	229,4	299,8	556,3	725,7
S.3	78,0	240,1	348,1	–	–
S.4	75,2	237,4	354,5	–	–
S.5	76,0	270,6	372,0	–	–
S.6	68,5	243,5	–	–	–
S.7	73,0	280,9	353,8	–	–
S.8	73,4	238,3	351,7	–	–

За результатами аналізу ДТА-кривих досліджених зразків (див. рис. 9–12) як складових дериватографічного аналізу визначено природу теплових ефектів, що проявлялися за нагрівання зразків. Як бачимо, загалом процес термодеструкції зразків є екзотермічним, що проявляється у вигляді випуклої до абсциси дуги (максимуму). Однак на фоні широкого максимуму в межах 20–900 °C наявні ендотермічні мінімуми, які відповідають виділенню адсорбованої води як зі зразка ПАН, так і Цел, а також води, допанта і води та розкладом ПАН і целюлози з поліаніліном з випаровування продуктів карбонізації целюлози та поліаніліну.

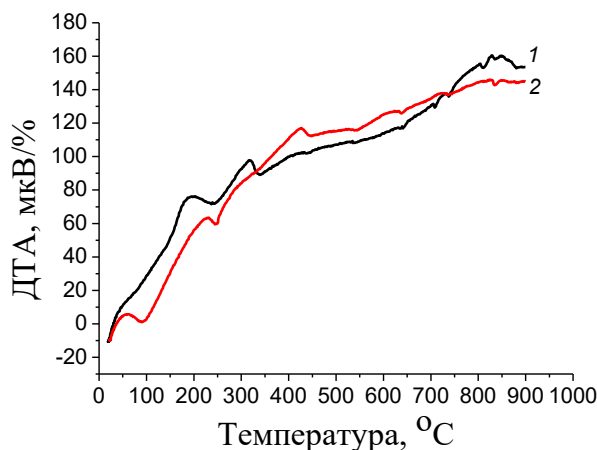


Рис. 9. ДТА-криві зразків ПАН: 1 – S.1; 2 – S.2

Fig. 9. DTA-curves of PAN samples: 1 – S.1; 2 – S.2

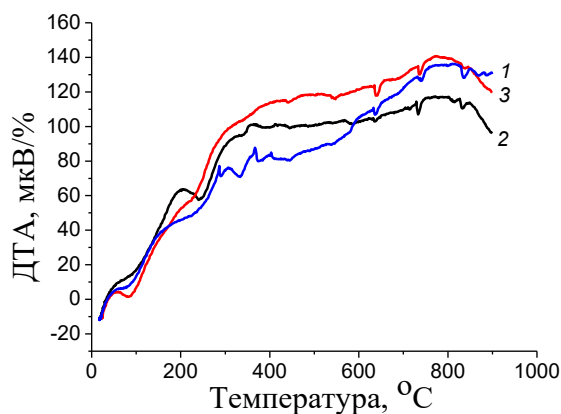


Рис. 10. ДТА-криві зразків: 1 – чиста Цел та композити; 2 – S.3; 3 – S.4
Fig. 10. DTA-curves of samples: 1 – pure Cel; 2 – S.3; 3 – S.4 composites

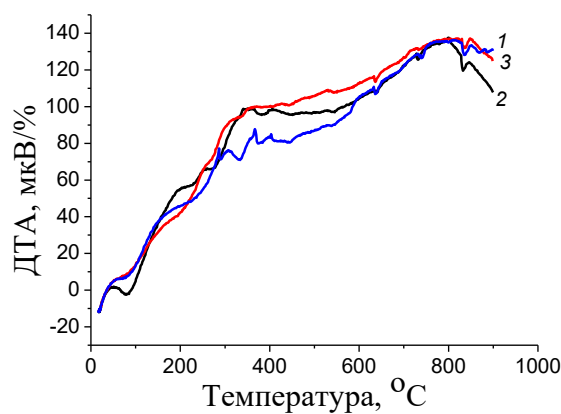


Рис. 11. ДТА-криві зразків: 1 – чиста Цел та композити; 2 – S.3; 3 – S.4
Fig. 11. DTA-curves of samples: 1 – pure Cel; 2 – S.5; 3 – S.6 composites

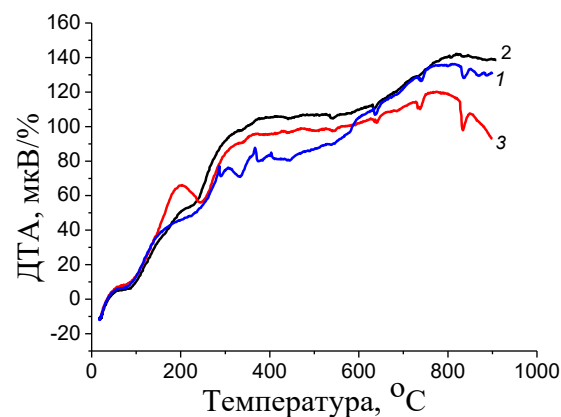


Рис. 12. ДТА-криві зразків: 1 – чиста Цел та композити; 2 – S.7 і 3 – S.8
Fig. 12. DTA-curves of samples: 1 – pure Cel; 2 – S.7; 3 – S.8 composites

Зміна часу витримування дисперсної целюлози в слаболужному розчині аніліну, способу введення окисника та промивання продуктів на заключній стадії синтезу приводить до значних змін у термічних властивостях готових зразків ПАН та композитів Цел/ПАН.

4. Висновки

Окиснювальною полімеризацією аніліну амонійпероксодисульфатом у водних 0,05 М розчинах натрій гідроксиду синтезовано зразки поліаніліну та композитів целюлоза/поліанілін. Поліанілін у синтезованих зразках був допований сульфатною кислотою, а в інших – хлоридною кислотою внаслідок додаткового промивання. За результатами термічного аналізу виявлено п'ятистадійну втрату маси зразками ПАН та тристадійну втрату маси зразками Цел/ПАН завдяки термодеструкції целюлози. Додаткове допування поліаніліну хлоридною кислотою приводить до зміни характеру термічного розкладання зразків стосовно допованих у процесі синтезу. За термогравіметричним аналізом, проведеним у середовищі аргону, визначено поведінку синтезованих зразків. Підтверджено, що втрати мас зразками поліаніліну та композитами целюлоза/поліанілін залежать від способу синтезу та додаткового промивання розчином хлоридної кислоти. З'ясовано, що целюлоза в композитах термодеструктує за значно нижчих температур, ніж чиста целюлоза. За допомогою інфрачервоного спектрального аналізу виявили, що між компонентами композитів наявний водневий зв'язок. Дослідження електропровідності зразків довели, що поліанілін у них перебуває у формі емеральдинових солей поліаніліну та залежить від вмісту целюлози в композитах.

1. *Siró I., Plackett D.* Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials: a review // *Cellulose*. 2010. Vol. 17. P. 459–494.
DOI: <https://doi.org/10.1007/s10570-010-9405-y>
2. *Mokhothu T. H., John M. J.* Review on hygroscopic aging of cellulose fibres and their biocomposites // *Carbohydr. Polym.* 2015. Vol. 131. P. 337–354.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.06.027>
3. *Missoum K., Belgacem M., Bras J.* Nanofibrillated Cellulose Surface Modification: A Review // *Materials*. 2013. Vol. 6, Is. 5. P. 1745–1766.
DOI: <https://doi.org/10.3390/ma6051745>
4. *Littunen K., Hippí U., Johansson L.-S.* et al. Free radical graft copolymerization of nanofibrillated cellulose with acrylic monomers // *Carbohydr. Polym.* 2011. Vol. 84. P. 1039–1047. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.12.064>
5. *Niu Q., Gao K., Wu W.* Cellulose nanofibril based graft conjugated polymer films act as a chemosensor for nitroaromatic // *Carbohydr. Polym.* 2014. Vol. 110. P. 47–52.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.03.042>
6. *da Oliveira R. S., Bizeto M. A., Camilo F. F.* Production of Self-Supported Conductive Films based on Cellulose, Polyaniline and Silver Nanoparticles // *Carbohydr. Polym.* 2018. Vol. 199. P. 84–91. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.06.049>
7. *Lay M., Méndez J. A., Delgado-Aguilar M.* et al. Strong and electrically conductive nanopaper from cellulose nanofibers and polypyrrole // *Carbohydr. Polym.* 2016. Vol. 152. P. 361–369. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.06.102>

8. Long C. L., Qi D., Wei T. et al. Nitrogen-doped carbon networks for high energy density supercapacitors derived from polyaniline coated bacterial cellulose // *Adv. Funct. Mater.* 2014. Vol. 24. P. 3953–3961.
DOI: <https://doi.org/10.1002/adfm.201304269>
9. Kašparkovaa V., Jasenska D., Capakova Z. et al. Polyaniline colloids stabilized with bioactive polysaccharides: Non-cytotoxic antibacterial materials // *Carbohydr. Polym.* 2019. Vol. 219. P. 423–430. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.05.038>
10. Su J., Shim E., Noro J. et al. Conductive Cotton by In Situ Laccase-Polymerization of Aniline // *Polymers.* 2018. Vol. 10, Is. 9. P. 1023–1035.
DOI: <https://doi.org/10.3390/polym10091023>
11. Goto H., Kikuchi R., Wang A. Spider Silk/Polyaniline Composite Wire // *Fibers.* 2016. Vol. 4, Is. 4. P. 12–17. DOI: <https://doi.org/10.3390/fib4020012>
12. Bober P., Humpolíče P., Syrový T. et al. Biological properties of printable polyaniline and polyaniline–silver colloidal dispersions stabilized by gelatin // *Synth. Met.* 2017. Vol. 232. P. 52–59. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2017.07.013>
13. Lira L. M., de Torresi C. S. I. Polymeric electro-mechanic devices applied to antibiotic-controlled release // *Sens. Actuat. B.* 2008. Vol. 130. P. 638–644.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.snb.2007.10>
14. Karbownik I., Rac-Rumijowska O., Fiedot-Toboła M. The Preparation and Characterization of Polyacrylonitrile-Polyaniline (PAN/PANI) Fibers // *Materials.* 2019. Vol. 12, Is. 4. P. 664–683. DOI: <https://doi.org/10.3390/ma12040664>
15. Hu Z., Xu J., Tian Y. et al. Layer-by-layer assembly of polyaniline nanofibers/poly(acrylic acid) multilayer film and electrochemical sensing // *Electrochim. Acta.* 2009. Vol. 54. P. 4056–4061. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2009.02.0>
16. Amrithesh M., Aravind S., Jayalekshmi S., Jayasree R. S. Enhanced luminescence observed in polyaniline–polymethylmethacrylate composites // *J. Alloy. Compounds.* 2008. Vol. 449. P. 176–179. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.02>
17. Ghasemi H., Sundararaj U. Electrical properties of in situ polymerized polystyrene/polyaniline composites: The effect of feeding ratio // *Synth. Met.* 2012. Vol. 162, Is. 13–14. P. 1177–1183. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2012.04.037>
18. Yu J., Zhou T., Pang Z., We Q. Flame retardancy and conductive properties of polyester fabrics coated with polyaniline // *Text. Res. J.* 2016. Vol. 86. P. 1171–1179.
DOI: <https://doi.org/10.1177/0040517515606360>
19. Kalasad M. N., Gadyal M. A., Hiremath R. K. et al. Synthesis and characterization of polyaniline rubber composites // *Composites Sci. Technol.* 2008. Vol. 68. P. 1787–1793. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2008.02.001>
20. 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.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2003.08.001>
21. Hnizdiukh Yu. A., Yatsyshyn M. M., Reshetnyak O. V. Chapter 12. Surface Modification of Polymeric Materials by Polyaniline and Application of Polyaniline/Polymeric Composites // *Computational and Experimental Analysis of Functional Materials* / O. V. Reshetnyak, G. E. Zaikov (Eds.). Toronto, New Jersey: Apple Academic Press, CRC Press (Taylor & Francis Group), 2017. P. 423–472.
DOI: <https://doi.org/10.1201/9781315366357>

22. *Luong N. D., Korhonen J. T., Soininen A. J.* et al. Processable polyaniline suspensions through in situ polymerization onto nanocellulose // *Eur. Polym. J.* 2013. Vol. 49. P. 335–344. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2012.10.026>
23. *Mo Z.-L., Zhao Z.-L., Chen H.* et al. Heterogeneous preparation of cellulose–polyaniline conductive composites with cellulose activated by acids and its electrical properties // *Carbohyd. Polym.* 2009. Vol. 75. P. 660–664. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2008.09.010>
24. *Du X., Zhang Z., Liu W. Deng Y.* Nanocellulosebased conductive materials and their emerging applications in energy devices – A review // *Nano Energy.* 2017. P. 1–59. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2017.04.001>
25. *Barik A., Solanki P. R., Kaushik A.* et al. Polyaniline–Carboxymethyl Cellulose Nanocomposite for Cholesterol Detection // *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2010. Vol. 10, No. 10. P. 6479–6488. DOI: <https://doi.org/10.1166/jnn.2010.2511>
26. *Gautam V., Singh K. P., Yadav V. L.* Preparation and characterization of green-nano-composite material based on polyaniline, multiwalled carbon nano tubes and carboxymethyl cellulose: For electrochemical sensor applications // *Carbohyd. Polym.* 2018. Vol. 189. P. 218–228. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.02.029>
27. *Wang H., Zhu E., Yang J.* Bacterial Cellulose Nanofiber-Supported Polyaniline Nanocomposites with Flake-Shaped Morphology as Supercapacitor Electrodes // *J. Phys. Chem. C.* 2012. Vol. 116, Is. 24. P. 13013–13019. DOI: <https://doi.org/doi:10.1021/jp301099r>
28. *Jose J., Thomas V., Vinod V.* et al. Nanocellulose based functional materials for supercapacitor applications // *J. Sci.: Adv. Mater. Devices.* 2019. Vol. 4. P. 333–340. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jsamd.2019.06.003>
29. *Qiu B., Xu C., Sun D.* et al. Polyaniline coating with various substrates for hexavalentchromium removal // *Appl. Surf. Sci.* 2015. Vol. 334. P. 7–14. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.07.039> 0169-4332
30. *Sukhara A., Vereshchagin O., Yatsyshyn M.* Synthesis and properties of cellulose/polyaniline composites, doped with citric acid // *Visn. Lviv Univ. Ser. Chem.* 2018. Is. 59, Pt. 2. P. 414–424. DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.5902.414>
31. *Voronov'ska Yu., Virsta L., Vereshchagin O.* et al. Synthesis of cellulose/polyaniline composites in aqueous sodium hydroxide solutions // *Collection of scientific works: XVII scientific in the XVII Scientific Conference “Lviv Chemical Readings. Lviv, 2–5 June 2019. Lviv: Publishing Center of Ivan Franko National University of Lviv, 2019. P. Ф7 (in Ukrainian).*
32. *Kolodii M., Vereshchagin O., Yatsyshyn M., Reshetnyak O.* Thermal analysis of polyaniline and cellulose/polyaniline composites, synthesized in the water solutions of organic acids // *Proc. Shevchenko Sci. Soc. Chem. Sci.* 2019. Vol. 56. P. 92–102 (in Ukrainian).
33. *Shim E., Su J., Noro J.* et al. Conductive bacterial cellulose by in situ laccase polymerization of aniline // *PLOS ONE.* 2019. Vol. 14, Is. 4. P. 1–14. DOI: <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0214546>
34. *Sharifi H., Zabihzadeh S. M., Ghorbani M.* The application of response surface methodology on the synthesis of conductive polyaniline/cellulosic fiber nanocomposites // *Carbohyd. Polym.* 2018. Vol. 194. P. 384–394. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.04.083>
35. *Borsoi C., Zattera A. J., Ferreira C. A.* Effect of cellulose nanowhiskers functionalization with polyaniline for epoxy coatings // *Appl. Surf. Sci.* 2016. Vol. 364. P. 124–132. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.12.140>

THERMAL ANALYSIS OF POLYANILINE AND CELLULOSE/POLYANILINE COMPOSITES, SYNTHESIZED IN THE WATER SOLUTIONS OF SODIUM HYDROXIDE

Yu. Voronovska¹, O. Vereshchagin², M. Yatsyshyn¹, N. Fartushok³, O. Reshetnyak¹

¹*Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla i Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine
e-mail: mykhaylo.yatsyshyn@lnu.edu.ua;*

²*SE Tylose GmbH & Co. KG, Wiesbaden, Germany
e-mail: oleh.vereshchagin@gmail.com;*

³*Lviv Medical Institute,
Valer'yana Polishchuka Str., 76, 79018 Lviv, Ukraine
e-mail: nataliya.fartushok1@ukr.net*

The samples of polyaniline (PAN), doped during the synthesis with sulfuric acid, which obtains by reduction of ammonium peroxodisulphate were synthesized by chemical oxidative polymerization of aniline using ammonium peroxodisulphate in aqueous 0,05 M solutions of sodium hydroxide. Using the same technique were synthesized composites of cellulose with polyaniline Cel/PAN in the presence of particles of microfibril cellulose. The samples PAN and (Cel/PAN) were synthesized by modified method-combining different order of adding the oxidant; retention time of mixture sodium hydroxide-cellulose; the duration of synthesis and various washing of obtained suspensions.

According to electrical conductivity of the samples has been established, that they are present in the form of emeraldine salts of sulfuric acid but by additional washing with hydrochloric acid in the form of emeraldine salts of hydrochloric acid.

Thermal properties of the abovementioned samples were investigated and compared in the atmosphere of argon with the assistance of derivatographic analysis. According to the results has been established five stage weight loss of polyaniline and three stage weight loss of composites Cel/PAN due to influence of cellulose on the thermal degradation of composites. Whereby was determined the temperature limits of the stages and the rate of mass loss of these composites during the dynamic heating.

It has been shown that thermo-destruction of cellulose in composites occurs at much lower temperatures than pure cellulose. Generally, the thermal degradation of the samples of polyaniline and Cel/PAN composites occurs up to 900 °C, with a significant residue of ~ 30–40 %.

Thermal analysis of the powder samples was investigated by using Q 1500-D Derivatograph in the temperature range of 20 to 900 °C with a heating rate of 10 degrees/min in argon atmosphere. For establishment of resistance of the tablet samples 10-fold measurement was performed with the assistance of Rigol DM 3 068.

Keywords: cellulose, polyaniline, composites, thermal analysis.

Стаття надійшла до редколегії 28.10.2019
Прийнята до друку 19.02.2020