

УДК 547.551.1+544.72.023.2

**Марта КОЛОДІЙ¹, Олег ВЕРЕЩАГІН², Михайло ЯЦИШИН¹,
Олександр РЕШЕТНЯК¹**

ТЕРМІЧНИЙ АНАЛІЗ ПОЛІАНІЛІНУ ТА КОМПОЗИТІВ ЦЕЛЮЛОЗА/ПОЛІАНІЛІН, СИНТЕЗОВАНИХ У ВОДНИХ РОЗЧИНАХ ОРГАНІЧНИХ КИСЛОТ

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

²Шін Етсу Тілозе THV і Ко. АГ, Вісбаден, Німеччина,
e-mail: oleh.vereshchagin@googlegmail.com

Хімічною окиснювальною полімеризацією аніліну амонійпероксодисульфатом у водних 0,5 М розчинах форміатної, ацетатної та цитратної кислот синтезовано зразки поліаніліну допованого в процесі синтезу цими кислотами (ПАН-ФК, ПАН-АК та ПАН-ЦК). За тією ж методикою тільки за наявності суспензії мікрофібрилярної целюлози синтезовано зразки композитів целюлози з поліаніліном допованим у процесі синтезу цими ж кислотами (Цел/ПАН-ФК, Цел/ПАН-АК та Цел/ПАН-ЦК). За допомогою дериватографічного аналізу досліджено і порівняно термічні властивості цих зразків. За результатами аналізу визначили тристадійну втрату маси зразками поліанілін-органічна кислота та п'ятистадійну втрату маси зразками Цел/ПАН-органічна кислота завдяки додатковим стадіям термодеструкції целюлози. За термічним аналізом визначена стадійність термоокиснювальної деструкції зразків, температурні межі стадій та швидкості втрати мас у процесі перебігу цих стадій, зразками поліаніліну та композитів целюлоза/поліанілін. З'ясовано, що целюлоза в композиті термодеструктує за значно нижчих температур, ніж чиста целюлоза. Загалом термодеструкція всіх зразків відбувається практично на 98–99 % до температури 800 °С зразками ПАН-ФК, ПАН-АК та 850 °С зразком ПАН-ЦК. Розклад композитів Цел/ПАН-органічна кислота завершується до ~680 °С. За допомогою інфрачервоного спектрального аналізу виявили, що між компонентами композитів наявний водневий зв'язок. Дослідження електропровідності зразків показали, що вони перебувають у формі емеральдинових солей поліаніліну та відповідних органічних кислот.

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

Вступ

Електропровідні полімери (ЕПП) впродовж останніх декількох десятиліть активно досліджують різні групи науковців [1–4]. Таке зацікавлення ЕПП зумовлено їхніми фізико-хімічними властивостями та можливостями застосування в різних галузях наук та електроніки [1–8].

Поліанілін (ПАН) є важливим представником класу електропровідних полімерів [9]. Із великого переліку ЕПП саме ПАН може набувати за певних умов найбільшу кількість форм-станів [7], що є його надзвичайно важливою властивістю і виокремлює серед інших представників ЕПП. Швидкий перехід ПАН з однієї форми-стану в іншу використовують для створення різних пристроїв або важливих їхніх компонентів у сучасних нанотехнологіях [10, 11]. Однак, володіючи широким спектром фізичних і хімічних властивостей, ПАН є крихким – порошкоподібним полімером і в багатьох випадках для застосування, його наносять на різні матриці – носії неорганічної та органічної полімерної природи. Важливим природним полімером, який успішно використовують для матриць-носіїв ПАН, є целюлоза (Цел) [10–15]. Відомо, що Цел волокнистий полімер і має значний попит для створення композитних матеріалів завдяки високій спорідненості до різних речовин, хімічним і механічним властивостям [16].

Для Цел властиві високі хімічна стійкість до різних кислот і гідрофільність [16], які є важливими чинниками для синтезу композитів із різними ЕПП і ПАН, зокрема [12]. Пошук можливості поєднання електропровідних та окисно-відновних властивостей ПАН з хорошими фізичними та хімічними властивостями Цел, а саме високою механічною міцністю та хімічною стійкістю у вигляді гібридних композитних матеріалів активно триває [17–19].

Важливою характеристикою композитів целюлози з ЕПП є термічна стабільність, бо вона визначає температурні межі експлуатації таких композитів, а також зміну їхніх фізико-хімічних властивостей під впливом температури [12, 20, 21]. В основі всіх методів термічного аналізу є спостереження за матеріалом і визначення його характеристик в умовах програмованої зміни температури. Досліджуючи фізико-хімічні властивості ПАН і композитів на його основі в багатьох працях наводять результати дослідження їхньої термічної стабільності. Ще однією важливою властивістю ПАН, яку інколи описують, є його здатність впливати на характеристики спалаху та горіння композитів із іншими полімерними компонентами [22–24].

Найпоширеніший метод синтезу поліаніліну [1–4] і композитних матеріалів на основі поліаніліну та целюлози (Цел/ПАН) є хімічне окиснення аніліну (Ан) різними окисниками головню в водних розчинах різних кислот за наявності целюлози [10–18]. У процесі синтезу утворюються доповані поліанілінові шари на поверхні мікро- та нанофібрил Цел. Синтез композитів методом *in situ* має важливе практичне значення. Адже це значно спрощує способи поєднання властивостей Цел та ПАН, а в підсумку утворюються нові композитні матеріали з цікавими фізико-хімічними властивостями.

Ефективність осадження ПАН на поверхню Цел залежить від вибору умов проведення реакції окиснення Ан, природи кислоти–допанта, природи окисника, співвідношення концентрацій мономер/окисник і співвідношення мас мономер/целюлоза, температури синтезу, ступеня дисперсності та попередньої підготовки поверхні Цел. Використання як допантів органічних кислот з різною кількістю карбоксильних груп у їхніх молекулах посилює хімічну спорідненість компонентів в композитних матеріалах Цел/ПАН. Синтез композитів ПАН з мікрофібрилярною Цел у розчинах форміатної, ацетатної та цитратної кислот і дослідження їхніх властивостей, зокрема термічних є темою цього дослідження.

2. Реактиви, матеріали та методики дослідження

2.1. Реактиви та матеріали

Для синтезів поліаніліну та композитів целюлоза/поліанілін (Цел/ПАН) ми використовували такі реактиви: анілін, амоній пероксодисульфат $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (АПС), виробник Aldrich, форміатну, ацетатну, цитратну кислоти, та суміш мікрофібрилярних целюлоз, а саме: целюлоза торгівельної марки (ТМ) Linters, помел 1 290 μm , в'язкість 37 050 мПа·с, ступінь полімеризації 2 050, виробник ADM, США та два зразки целюлози ТМ Biofloc (HV+MV), помел 1 290 з в'язкістю 24 700 мПа·с і 10 530 мПа·с та ступенями полімеризації 1 400 і 1 150, відповідно, виробник Tembec, Canada, за масового співвідношення (в %) 50,0 : 37,5 : 12,5. Як розчинник використовували дистильовану воду.

2.2. Методика синтезу ПАН

Наважку Ан (1 г) розчиняли в 80 мл 0,5 М водному розчині форміатної або ацетатної, або цитратної кислот. 2,67 г АПС теж розчиняли в 20 мл 0,5 М розчинів перелічених кислот. Впродовж години до розчину Ан прикапували розчин АПС та перемішували ще годину. Отриману суспензію залишали на 24 год, відфільтровували та промивали на лійці Бюхнера 400 мл дистильованої води до нейтральної реакції фільтрату за допомогою водоструменевої помпи і колби Бунзена.

2.3. Методика синтезу композитів Цел/ПАН

Для синтезу зразків композитів Цел/ПАН наважку Ан (1 г) розчиняли в 80 мл 0,5 М розчину форміатної, або ацетатної, або цитратної кислот, а наважку АПС (2,67 г) розчиняли в 20 мл 0,5 М розчинів зазначених кислот. До розчину аніліну додавали 1 г Цел і за допомогою механічної мішалки перемішували впродовж години, потім впродовж другої години прикапували розчин АПС і перемішували ще годину. Композити Цел/ПАН промивали та виділяли як і ПАН.

2.4. Методика підготовки зразків для досліджень

Синтезовані зразки сушили у вакуумній шафі за температури 50 °С і зрідженні 0,9 кГ см⁻², подрібнювали і досліджували. Отримані зразки ПАН і Цел/ПАН були допованими в процесі синтезу і мали темно-зелене забарвлення.

2.5. Методи досліджень властивостей зразків

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 повітря. Тиглі корундові, еталон Al_2O_3 . Маса зразка становила 100 мг. Термічний аналіз зразків проводили під кварцовою склянкою. На підставі досліджень отримували дериватограми, на яких зображено три криві, а саме криву терморгравіметричного аналізу (ТГ), криву диференціального терморгравіметричного аналізу (ДТГ) і криву диференціального термічного аналізу (ДТА).

Інфрачервоний спектральний аналіз із Фур'є перетворенням (ІЧ–ФП) проводили за допомогою спектрофотометра марки NICOLET IS 10 ATR у діапазоні 4 000–650 см⁻¹ з кроком сканування 4 см⁻¹, роздільча здатність 0,5, кількість сканувань 32.

Електропровідність таблетованих зразків визначали за методикою [25]. Визначення опору проводили 10-ти разовим вимірюванням опорів зразків за допомогою

приладу марки Rigol DM 3 068.

3. Результати та обговорення

Термічний аналіз ПАН і композитів на його основі є дуже складним завданням. Зазвичай його спрощують, розглядом тільки трьох основних стадій за ТГ-кривими зміни маси, інколи використовують криві ДТГ і рідше ДТА чи криві диференціальної скануючої калориметрії. Іноді проводять маспектрометричний аналіз продуктів термодеструкції зразків ПАН і композитів [21, 26], що дає змогу однозначно стверджувати про перебіг тієї чи іншої стадії. Для визначення температурних меж стадій використовують два підходи – за точками перетину дотичних [27] (див. рис. 1, *a*) або за мінімумами ДТГ-кривих, тобто ділянок кривих близьких до базової лінії [21]. Другий підхід більш ефективніший. Точки перетину дотичних знаходять за температури вищої за температуру мінімуму ДТГ-кривої. Однак для детального аналізу ТГ-кривих доцільніше поєднувати ці два підходи тому, що, як видно з рис. 1, визначити за загальним виглядом ДТГ-кривої межу між другою і третьою стадією легше і точніше за точкою перетину дотичних, наприклад, точка перетину ліній 4 і 5.

На рис. 1 бачимо ТГ-, ДТГ- і ДТА-криві зразків ПАН, отриманих у водних розчинах форміатної (ПАН-ФК), ацетатної (ПАН-АК) та цитратної кислот (ПАН-ЦК), відповідно. Експериментальні дані отримані під час аналізу представлені у вигляді кривих, побудованих у відповідних координатах (див. рис. 1). Для пояснення методики опрацювання даних на рис. 1, *a* проведені відповідні дотичні 1–6, за точками перетину яких визначали температури початку та завершення процесу, а також втрату маси (Δm , %) впродовж відповідної стадії, а дотичні 7 і 8 є базовими лініями ДТГ- та ДТА-кривих, відповідно.

Аналіз ТГ-кривих зразків ПАН-кислота-допант засвідчує, що під час нагрівання відбуваються складні процеси, які супроводжуються стадійним зменшення їхньої маси завдяки наступним процесам: на першій стадії випаровується фізично зв'язана (адсорбована вода); на другій – відбувається втрата допantu, процес зшивання макромолекул і початок термоокиснювальної структурної деструкції макромолекул ПАН і на третій – термоокиснювальна деструкція ПАН, яка супроводжується випаровуванням летких продуктів [26] карбонізацією та горінням твердих чи осмолених продуктів деструкції (див. рис. 1 і табл. 1). Найпростішою для аналізу є перша стадія. Друга і третя стадії складні для аналізу, що пов'язано з паралельним перебігом декількох різних процесів [21, 26, 28–30]. ТГ-криві термоокиснювальної деструкції ПАН в межах другої і третьої стадій подібні до наведених у [31–33].

Між першою і другою стадією простежується незначна втрата маси зразками ($\Delta m \sim 2,5$ %), вона є більш вираженою в зразку ПАН-ЦК ($\Delta m = 5,8$ %) (див. рис. 1, *б*) і відповідає видаленню залишків води разом із незначною кількістю кислот-допантів [34]. Результати опрацювання ділянки між першою і другою стадіями записано в табл. 1 в зв'язку з тим, що на ДТА-кривих наявний ендотермічний мінімум за ~ 220 °C, який пов'язаний з цією ділянкою ТГ-кривої. Як видно з ТГ-кривих, друга стадія переходить в третю без чіткого вираження стадійності на ДТГ-кривих, що зумовлено накладанням декількох паралельних процесів. На ТГ-кривих зразків ПАН-ФК, ПАН-АК і ПАН-ЦК простежується перегин (перетин дотичних 4 і 5, на рис. 1 *б* і *в* не зображений) за температур ~ 510 °C, ~ 508 °C і ~ 530 °C, відповідно (див. рис. 1).

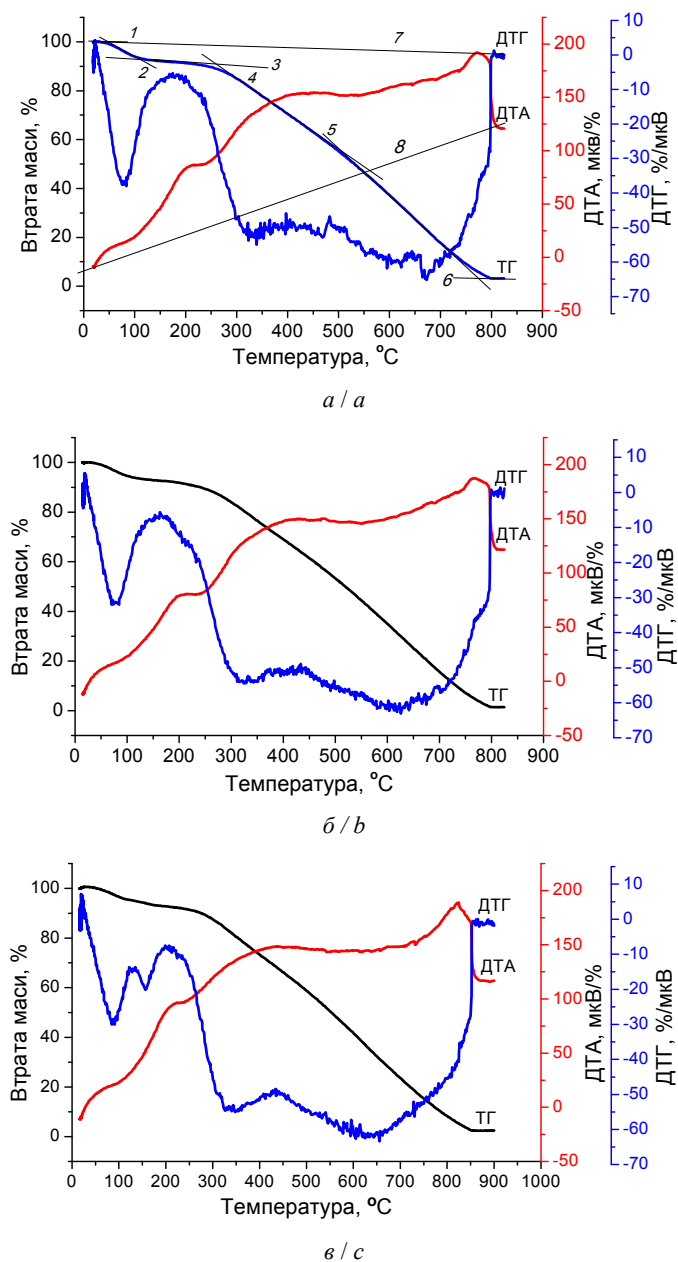


Рис. 1. ТГ-, ДТА- і ДТГ-криві зразків: *a* – ПАн-ФК; *б* – ПАн-АК і *в* – ПАн-ЦК.

Fig. 1. TG-, DTA- and DTG-curves of samples: *a* – PAn-FA; *b* – PAn-AA and *c* – PAn-CA.

Відомо, що температура деструкції недопованого ПАН – емеральдинової основи в атмосфері повітря розпочинається за $T = \sim 400^\circ\text{C}$ (пік на ДТГ-кривій за 440°C) [35, 36], тоді як розклад допованого ПАН розпочинається за $T = \sim 290^\circ\text{C}$. Очевидно, що допант впливає на процес деструкції ПАН.

Швидкості видалення води зразками ПАН на першій стадії є приблизно однаковими (див. табл. 2), а швидкості деструкції на другій і третій стадії є різні (див. табл. 2). Як видно з рис. 1, всі ДТГ-криві після першого мінімуму за $T = \sim 80^\circ\text{C}$ не виходять на рівень базової лінії (див. рис. 1, *а*, дотична 7), що засвідчує про початок і часткове накладання іншого процесу втрати маси на попередній (див. рис. 1) [37]. Ще більша недосконалість базової лінії простежується між другою і третьою стадіями термодеструкції ПАН подібно, як і в деяких працях [21, 37, 38], однак автори їх не аналізують. ДТА-криві всіх трьох зразків подібні екзотермічними кривими в межах $20\text{--}800^\circ\text{C}$ (див. рис. 1) з чітко вираженими ендотермічними мінімумами за $\sim 80^\circ\text{C}$, які зумовлені випаровуванням води, за $\sim 235^\circ\text{C}$ – випаровуванням кислот-допантів і летких продуктів зі складу ПАН, широким екзотермічним максимумом у межах $\sim 240\text{--}525^\circ\text{C}$, зумовленим процесами зшивання в макромолекулах ПАН завдяки з'єднання двох сусідніх хіноїдних і бензеніодних кілець [34] та термоокиснювальними процесами пов'язаними з ПАН [39], а також ендотермічним мінімумом за $\sim 525^\circ\text{C}$ зумовленим випаровуванням продуктів деструкції ПАН. Форма ДТА піка в межах $\sim 240\text{--}525^\circ\text{C}$ може бути зумовлена малим вмістом повітря, а відповідно і кисню в зоні реакції. Подібність ТГ-, ДТГ- і ДТА-кривих термічного аналізу ПАН-ФК, ПАН АК та ПАН-ЦК засвідчує ідентичність процесів, які відбуваються у разі нагрівання зразків.

Втрата маси зразком ПАН-ЦК відбувається дещо по-іншому особливо в межах $\sim 40\text{--}202^\circ\text{C}$. З рис. 1, *в* бачимо, що початкова втрата маси ($\Delta m = 4,3\%$) відбувається від ~ 40 до $\sim 118^\circ\text{C}$ і описується мінімумом на ДТГ-кривій за $88,6^\circ\text{C}$, і відбувається завдяки видаленню вологи з ПАН. Невелика додаткова втрата маси, а саме $3,2\%$ від 118 до 202°C та мінімум на ДТГ-кривій за $156,2^\circ\text{C}$ засвідчує, що зразок ПАН втрачає масу головню завдяки розкладу допанту – ЦК та випаровуванню H_2O , як гідратної оболонки іонів кислоти. Від $\sim 202^\circ\text{C}$ відбувається незначна втрата маси завдяки летким продуктам у складі ПАН до 270°C і від цієї температури зразок ПАН-ЦК починає активно втрачати масу ($\Delta m = 90,1\%$) аж до 850°C (див. рис. 1, *в* і табл. 1). Ці дві останні стадії відповідають процесам, які пов'язані з деструкцією ПАН і відбуваються з різними швидкостями подібно як і для зразків ПАН-ФК і ПАН-АК (див. табл. 2). Визначені за нахилами ТГ-кривих швидкості втрати маси впродовж двох останніх стадій наведено в табл. 2.

З рис. 2 бачимо, що ТГ-, ДТА-, ДТГ-криві композитів Цел/ПАН, отриманих у водних розчинах форміатної (Цел/ПАН-ФК), ацетатної (Цел/ПАН-АК) та цитратної кислот (Цел/ПАН-ЦК), відповідно, практично ідентичні. Точки перетину дотичних ліній 1–8 відповідають початку або завершенню певної стадії втрати маси зразками композитів. Дотичні лінії 2, 4, 5, 6, 7 і 8 до ділянок ТГ-кривої практично відповідають стадіям втрати маси зразками, зумовленими впливом температури нагріву. Як видно з рис. 2, втрата маси зразками композитів є багатостадійним процесом. Перша стадія відбувається в межах $\sim 40\text{--}120^\circ\text{C}$ ($\Delta m = \sim 6,0\%$), пояснюється видаленням вологи (H_2O), адсорбованої в композиті; друга – в межах $\sim 180\text{--}265^\circ\text{C}$ ($\Delta m = 18,3\%$) зумовлена термодеструкцією Цел у композиті [13, 21]; третя – в межах $\sim 265\text{--}347^\circ\text{C}$ ($\Delta m = 9,3\%$) зумовлена продовженням окиснювальної термо-

деструкції Цел, процесами зшивання [34] і початком розкладу ПАН [26], нанесеного на поверхню мікрофібрил Цел, четверта в межах $\sim 347\text{--}445^\circ\text{C}$ ($\Delta m = 19,8\%$) зумовлена термодеструкцією саме ПАН і продуктів його розкладу [13, 21, 26] і п'ята в межах $445\text{--}690^\circ\text{C}$ ($\Delta m = 19,8\%$) є продовженням четвертої стадії і відповідає завершенню розкладу ПАН і твердих (осмолених) продуктів його розкладу.

Екзотермічні піки термоокиснювальної деструкції зразків Цел/ПАН-органічна кислота на ДТА-кривих подібні між собою, однак вони відрізняються від піків деструкції зразків ПАН наявністю мінімуму за $346,9^\circ\text{C}$ (див. рис. 1) і їхні межі зміщені в бік нижчих температур до $\sim 220\text{--}500^\circ\text{C}$ (див. рис. 2). Очевидно, що відмінність між ТГ-, ДТГ- та ДТА-кривими зумовлена наявністю в складі зразків Цел. У межах $\sim 260\text{--}370^\circ\text{C}$ ділянки ДТА-кривих різні, що підтверджує про деяку відмінність у термодеструкції Цел і ПАН в цих межах температур.

З рис. 3 бачимо, що ТГ-, ДТА-, ДТГ-криві зразка Цел, за наявності якої синтезували композити Цел/ПАН. Невелика втрата маси $4,4\%$ зразком чистої Цел на першій стадії до 130°C головню пов'язана з видаленням води [21]. В межах від 130 до $\sim 250^\circ\text{C}$ відбувається незначна втрата маси ($\Delta m = 1,2\%$) зразком Цел, що може бути зумовлено також виділенням води, яка є поміж нано-фібрилами, які упаковані в мікрофібрили Цел.

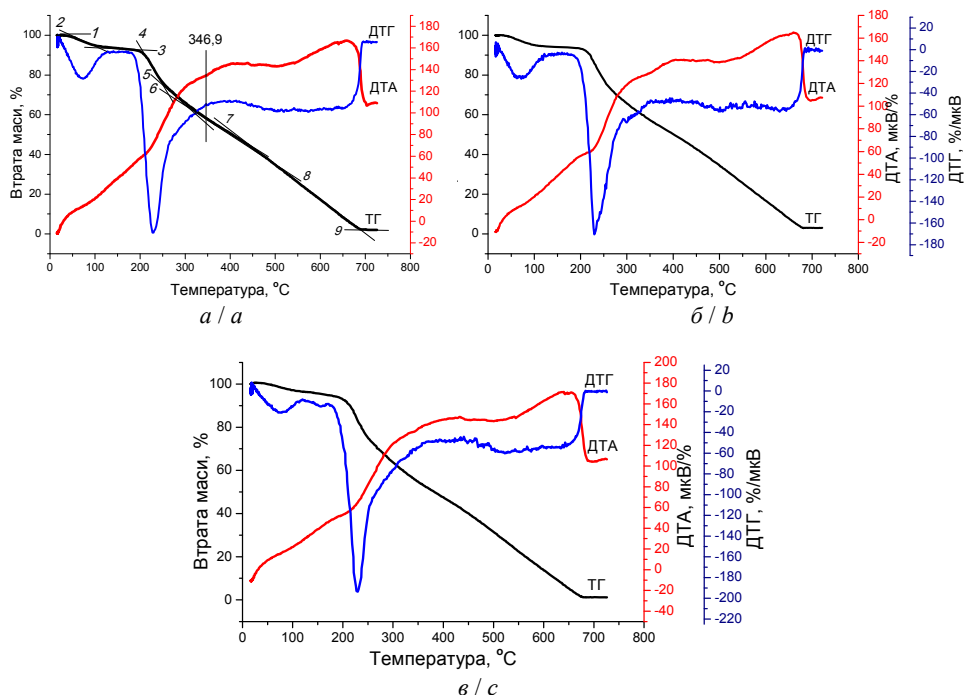


Рис. 2. ТГ-, ДТА- і ДТГ-криві зразків:
а – Цел/ПАН-ФК; б – Цел/ПАН-АК; в – Цел/ПАН-ЦК.

Fig. 2. TG-, DTA- and DTG-curves of samples:
a – Cel/PAN-FA; b – Cel/PAN-AA and c – Cel/PAN-.

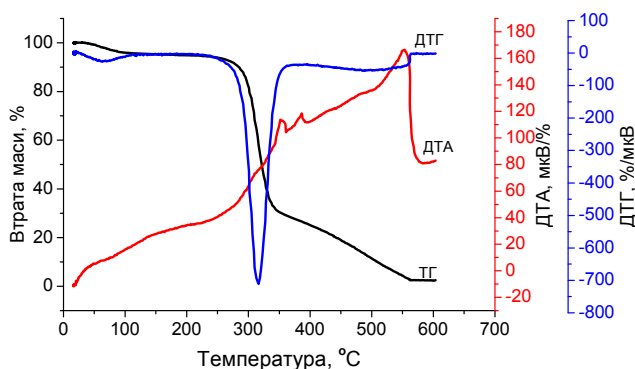


Рис. 3. ТГ-, ДТА- і ДТГ-криві зразка чистої Цел.

Fig. 3. TG-, DTA- and DTG-curves of pure Cel sample.

Термоокиснювальна деструкція Цел, визначена за точкою перетину дотичних проведених до ТГ-кривої, розпочинається за $\sim 277^\circ\text{C}$ відбувається у три стадії і супроводжується втратою маси: в межах $T = 200\text{--}345^\circ\text{C}$ ($\Delta m = 62,6\%$); в межах $T = 345\text{--}440^\circ\text{C}$ ($\Delta m = 8,0\%$) і в межах $440\text{--}564^\circ\text{C}$ ($\Delta m = 22,5\%$). Залишок становить $2,5\%$. Як з'ясували автори [21], в процесі деструкції Цел на другій стадії виділяється H_2O та CO_2 і на третій стадії тільки CO_2 . Однак H_2O і CO_2 виділяється також у межах $\sim 250\text{--}490^\circ\text{C}$ [21]. Основна стадія процесу термодеструкції Цел описується гострим піком на ДТГ-кривій за $316,6^\circ\text{C}$. Наявність третьої стадії термодеструкції Цел підтверджують два екзотермічні піки ДТА-кривої в межах $\sim 340\text{--}420^\circ\text{C}$ подібно як у праці [40].

Початок термоокиснювальної деструкції композитів розпочинається з деструкції Цел [21] (друга стадія див. рис. 2) за $\sim 210^\circ\text{C}$, що на $\sim 100^\circ\text{C}$, нижче, ніж деструкція чистої Цел (див. рис. 3). Загалом термодеструкція композитів зміщується в бік менших температур подібно як і деструкція Цел. Третя стадія деструкції композитів складна й охоплює продовження деструкції Цел і процеси зумовлені з початком термоокиснювальної деструкції ПАН, наприклад, структурна деструкція [40]. Останній етап втрати маси простежується приблизно від 480 до 690°C і відбувається в результаті термоокиснювальної деструкції ПАН і нелетких продуктів його розкладу. Як видно, термічна стабільність Цел помітно зменшується завдяки нанесеного на мікрофібрили шару ПАН. Результати, які ми отримали, узгоджуються з результатами [21].

Максимуми на ДТА- та мінімуми на ДТГ-кривих (див. рис. 2) це два різні процеси, зумовлені синергічним ефектом поєднання Цел і ПАН в композитах Цел/ПАН-органічна кислота на їхню термічну стійкість. Вплив органічних кислот на термічну стійкість зразків ПАН і Цел/ПАН незначний.

Як видно з рис. 1 і 2, всі ДТГ-криві після мінімуму не виходять на рівень базової лінії (див. рис. 1, а), що свідчить про накладання наступного процесу втрати маси на попередній (див. рис. 1 і 2). Незначний нахил ТГ-кривих зразків ПАН, а також Цел/ПАН-ФК і Цел/ПАН-АК в межах $\sim 110\text{--}200^\circ\text{C}$ може відповідати випаровуванню крім води з гідратних оболонок іонів кислот-допантив та з міжфібрильних просторів, також частковому випаровуванню кислот-допантив, які

є леткими сполуками на відміну від ЦК, яка за звичайних умов є кристалічною речовиною стабільною до $\sim 153^\circ\text{C}$. Для композиту Цел/ПАН-ЦК властива втрата маси 3,8 % в межах $-40\text{--}120^\circ\text{C}$. Подібні результати можна спостерігати і для ПАН, допованого ФК та АК. Для зручності аналізу результати подані в табл. 1 попарно ПАН-кислота та Цел/ПАН-відповідна кислота. Сумарна втрата маси $\Delta m_{\text{сум}}$ зразками становить $\sim 98\text{--}99\%$ (див. табл. 1), залишок – 1,5–2,2 %.

Таблиця 1

Результати аналізу дериватограм досліджуваних зразків

Table 1

Results of the analysis of studied samples derivatograms

Зразок	ДТА-криві		ДТГ-криві		Δm в основних стадіях $\pm 0,5, \%$
	$T_{\text{піка}} \pm 0,5^\circ\text{C}$	природа піка	Температурні межі піків $\pm 1,0^\circ\text{C}$	$T_{\text{піка}} \pm 0,5^\circ\text{C}$	
ПАН-ФК	77,5	ендо	39–178	76,5	5,9
	227,4	ендо*	–	–	2,4
	451,1	екзо	178–536	340,1	39,5
	535,6	ендо	536–795	610,3	50,0
$\Delta m_{\text{сум}}$					97,8
Залишок					2,2
Цел/ПАН-ФК	72,8	ендо	34–110	73,0	6,0
	–*	–	110–180	–	2,6
	216,4	ендо	181–265	227,6	18,3
	309,3	екзо	265–347	–	9,3
	347,0	ендо	347–445	–	19,8
	422,0	екзо	445–540	503,0	–
	508,2	ендо	540–670	573,3	42,0
$\Delta m_{\text{сум}}$					98,0
Залишок					2,0
ПАН-АК	79,0	ендо	33–165	80,1	7,3
	232,3	ендо	166–237	205,0	2,7
	433,0	екзо	239–515	334,1	37,3
	550,0	ендо	526–790	623,3	51,2
$\Delta m_{\text{сум}}$					98,5
Залишок					1,5
Цел/ПАН-АК	68,8	ендо	40–120	69,0	5,4
	–*	–	120–196	–	1,1
	227,2	ендо	196–260	229,4	17,3
	313,7	екзо	260–350	314,2	12,8
	349,3	ендо*	–	–	–
	404,8	екзо*	–	–	18,9
	499,3	ендо	340–500	500,0	42,4
$\Delta m_{\text{сум}}$					97,9
Залишок					2,1

Закінчення табл. 1

Зразок	ДТА-криві		ДТГ-криві		Δt в основних стадіях $\pm 0,5, ^\circ\text{C}$
	$T_{\text{піка}} \pm 0,5 ^\circ\text{C}$	природа піка	Температурні межі піків $\pm 1,0 ^\circ, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{піка}} \pm 0,5 ^\circ, ^\circ\text{C}$	
ПАН-ЦК	88,6	ендо	36–118	89,0	4,3
	156,2	ендо	118–203	156,2	3,2
	228,0	ендо	204–275	230,1	2,6
	434,9	екзо	275–541	435,0	35,0
	591,0	ендо	541–800	612,3	52,2
$\Delta m_{\text{сум}}$	97,3				
Залишок	2,7				
Цел/ПАН-ЦК	76,7	ендо	42–122	77,4	3,8
	155,0	ендо	122–172	156,0	2,4
	212,0	ендо	205–247	228,3	18,8
	298,3	екзо	247–343	–	20,2
	432,2	екзо	343–465	–	17,4
	496,3	ендо	432–675	523,1	36,3
$\Delta m_{\text{сум}}$	98,9				
Залишок	1,1				
Цел**	66,1	ендо	30–130	66,0	4,4
	316,2	екзо	250–345	316,6	62,6
	353,8	екзо	345–420	–	8,0
	500,3	екзо	345–560	500,1	22,5
$\Delta m_{\text{сум}}$	97,5				
Залишок	2,5				

Примітка:

*Піки на ДТГ-кривій не простежуються; ** екзо пік за $386,6 ^\circ\text{C}$ в табл. 1 не зазначений.

Таблиця 2

Швидкості відносної втрата маси (ω_m) зразками ПАН-органічна кислота
на різних стадіях термодеструкції

Table 2

The rate of relative mass loss (ω_m) by PAN-organic acid samples
at different stages of thermal decomposition

Зразок	$\omega_m \pm 0,05, \%/xv$		
	1 стадія	2 стадія	3 стадія
ПАН-ФК	0,91	1,43	1,73
ПАН-АК	0,77	1,20	2,13
ПАН-ЦК	0,58	1,23	1,62

Надзвичайно малі втрати маси до $\sim 3,0 \%$ зразками ПАН і Цел/ПАН в межах $\sim 120\text{--}209 ^\circ\text{C}$ свідчать, що зразки випаровують залишкову воду, частково ФК, АК, як допанти та H_2SO_4 , як залишку продукту відновлення АПС.

За результатами опрацювання ТГ-кривих ми визначили швидкості втрати маси досліджуваними зразками в основних стадіях деструкції зразків (див. табл. 2 і 3).

Як видно з табл. 2, швидкість випаровування води на першій стадії є найнижчою для зразка ПАН-ЦК, що очевидно зумовлено вищим ступенем зв'язування молекул H_2O карбоксильними групами ЦК. Нижчою також є швидкість втрати маси на третій стадії деструкції зразка ПАН-ЦК, що може бути зумовлено більшою кількістю водневих зв'язків між макромолекулами ПАН, сформованих у процесі синтезу.

Як видно з даних табл. 2 і 3, тенденція зменшення швидкості втрати води (1 стадія) простежується і для зразків композитів. Найменша швидкість втрати води властива для зразка Цел/ПАН-ЦК (див. табл. 3).

Швидкість втрати маси зразками композитів під час четвертої стадії термодеструкції найвища для Цел/ПАН-ЦК, однак швидкість втрати маси цим зразком під час п'ятої стадії є найменшою серед композитів подібно до зразка ПАН-ЦК (див. табл. 2).

Швидкість втрати маси композитами, зумовлена термодеструкцією Цел, приблизно в чотири рази менша за втрату маси зразком Цел (див. табл. 3), що може свідчити про наявність міжфазової взаємодії між Цел та ПАН. Для виявлення наявності міжфазової взаємодії та її природи ми провели структурні дослідження зразків.

ІЧ-ФП-спектри зразків ПАН і Цел/ПАН, синтезованих в різних органічних кислотах, а також Цел зображено на рис. 4, є ідентичними та відповідають спектрам наведеним в [25, 41–43]. В спектрах наявні всі характеристичні смуги поглинання властиві для поліаніліну (див. табл. 4), а саме: смуга за $\sim 3\,245\text{--}3\,250\text{ см}^{-1}$, яку зачисляють до різних типів внутрішньомолекулярних валентних коливань N–H груп, які пов'язані з водневим зв'язком (Н-зв'язком) [21, 25, 40–43]; дуплет смуг за $\sim 1\,577$ та $\sim 1\,475\text{ см}^{-1}$, які відповідають валентним коливанням $\text{C}=\text{C}$ хіноноїдних (Q) і бензеноїдних (B) кілець у макромолекулярному ланцюзі, відповідно [21, 25, 40, 41]; смуга і плече за $\sim 1\,300$ і $\sim 1\,240\text{ см}^{-1}$, які відповідають валентним коливанням $\text{C}-\text{N}$ і $\text{C}-\text{N}^{++}$ зв'язків, які є ознакою протонованого стану ПАН – наявності його емеральдинової солі (див. табл. 4).

На спектрах композитів простежуються ці ж самі смуги, тільки дещо зміщені в різні боки. Найбільше зміщення властиве для смуг ІЧ-ФП-спектрів Цел/ПАН-ЦК, що може бути зумовлено впливом кислоти-допанта на структуру макромолекулярних ланцюгів ПАН та посиленням Н-зв'язку між функціональними групами Цел і ПАН. Підтвердженням композитного характеру зразків Цел/ПАН-органічна кислота є наявність в їхніх спектрах гострої смуги за $\sim 1\,025\text{ см}^{-1}$, яка відповідає валентним коливанням $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ груп Цел [42].

Характеристичні для Цел смуги за (див. рис. 4, *г* і табл. 4) в спектрах зразків композитів (див. рис. 3, *а–в*) практично не проявляються за винятком високоінтенсивної смуги за $\sim 1\,025\text{ см}^{-1}$, що зумовлено електромагнітним екрануванням мікроволокон Цел шаром ПАН [12]. Інтенсивність сигналів від поглинання ПАН перевищує інтенсивність сигналів функціональних груп Цел, особливо $-\text{O}-\text{H}$ груп за $\sim 3\,440\text{ см}^{-1}$ незважаючи на високий вміст Цел $\sim 50\%$ у зразках композитів. Відсутність смуги за $\sim 3\,440\text{ см}^{-1}$ підтверджує сильну міжфазову взаємодію між макромолекулами ПАН і поверхнею Цел завдяки Н-зв'язку [42]. Характеристичний пік Цел за $1\,021,8\text{ см}^{-1}$ зі збільшенням кількості функціональних груп зміщується в бік більших значень хвильових чисел до $1\,024,6\text{ см}^{-1}$ для ФК і АК та $1\,032,9\text{ см}^{-1}$ ЦК.

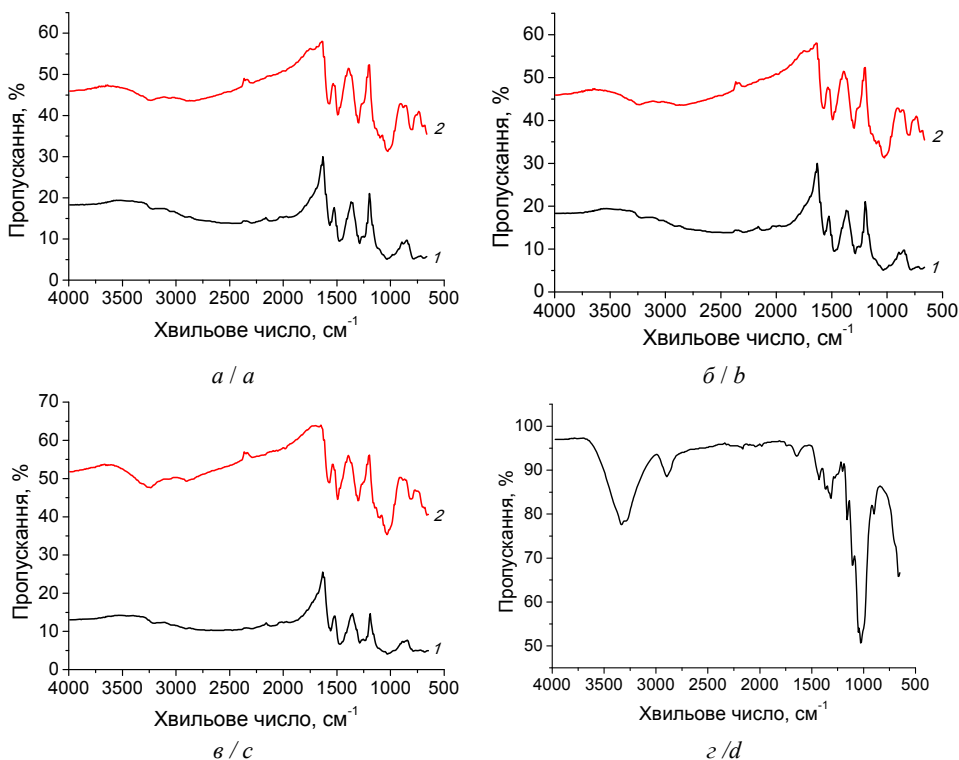


Рис. 4. ІЧ-ФП-спектри зразків ПАН (криві 1) та композитів Цел/ПАН (криві 2) допованих ФК (а), АК (б) та ЦК (в). Для порівняння на рисунку (г) наведено спектр вихідної Цел.

Fig. 4. FTIR-spectra of the PAN (curves 1) and Cel/PAN composites (curves 2) samples doped by FA (a), AA (b) and CA (c). Spectrum of the initial Cel is presented on the figure (d) for comparison.

Таблиця 3

Швидкості відносної втрати маси (ω_m) зразками Цел/ПАН-органічна кислота на різних стадіях термодеструкції

Table 3

Speed of relative mass loss (ω_m) by Cel/PAN-organic acids samples at different stages of thermal decomposition

Зразки	$\omega_m \pm 0,05, \%/\text{хв}$				
	1 стадія	2 стадія	3 стадія	4 стадія	5 стадія
Цел/ПАН-ФК	0,84	3,28	1,96	1,32	2,24
Цел/ПАН-АК	0,79	3,73	2,05	1,60	1,73
Цел/ПАН-ЦК	0,40	3,68	2,11	1,76	1,70
Цел	0,59	15,3	1,16	1,46	—

Таблиця 4

Хвильові числа ($\tilde{\nu}$) характеристичних смуг коливань груп атомів, ідентифіковані у ІЧ-ФІР-спектрах зразків ПАН і композитів Цел/ПАН-органічні кислоти

Table 4

Wave numbers ($\tilde{\nu}$) of the characteristic bands for the vibrations of groups of atoms identified in the FT-IR spectra of the samples of PAn and Cel/PAn-organic acids composites

Зразки	Коливання груп атомів*					
	$N=Q=N_g$	$N-B-N_g$	$C-N_g$	$C-N^+ \cdot_g$	$C-N^+_g$	$C-H_{nn}$
	$\tilde{\nu} \pm 0,5, \text{ см}^{-1}$					
ПАН-ФК	1 557,3	1 475,3	1 285,2	1 235,2	1 117,5	789,3
Цел/ПАН-ФК	1 570,5	1 491,2	1 301,9	1 239,0	1 131,5	802,4
ПАН-АК	1 557,6	1 484,6	1 287,0	1 232,6	1 117,5	792,5
Цел/ПАН-АК	1 567,6	1 494,4	1 291,0	1 232,6	1 131,0	800,5
ПАН-ЦК	1 562,8	1 477,4	1 287,8	1 239,7	1 111,5	784,5
Цел/ПАН-ЦК	1 574,5	1 488,2	1 301,1	1 237,4	1 135,5	799,9

*Примітка:

g – валентні, n – площинні, nn – позаплощинні, Q – хіноїдний цикл, B – бензеноїдний цикл.

Зовнішній вигляд широкої смуги поглинання в межах $3\,500\text{--}1\,750\text{ см}^{-1}$ та зміщення характеристичної смуги коливань B -циклу засвідчує про наявність Н-зв'язку між макромолекулами ПАН, кислотою-допантом і мікрофібрилами Цел через взаємодію між $N=Q=N$ групами ПАН, $-C(O)OH$ групами кислоти та функціональними групами Цел [41, 42]. Широкий характер смуги в межах $\sim 1\,200\text{--}900\text{ см}^{-1}$ пов'язаний з високим ступенем делокалізації електрона, який досягається через вищий ступінь окиснення ПАН [40]. Дослідження електропровідних властивостей зразків підтвердило їхній допований органічними кислотами стан як емеральдинову форму ПАН відповідної кислоти (див. табл. 5).

Для підтвердження стану-форми ПАН у синтезованих зразках ми дослідили їхню питому електропровідність і результати записали до табл. 5.

Таблиця 5

Питома електрична провідність зразків ПАН і композитів Цел/ПАН

Table 5

Specific electrical conductivity of the samples of PAn and Cel/PAn composites

Зразок	$\sigma \times 10^{-5}, \text{ См} \times \text{см}^{-1}$
ПАН-ФК	0,58
Цел/ПАН-ФК	0,30
ПАН-АК	0,26
Цел/ПАН-АК	0,06
ПАН-ЦК	0,17
Цел/ПАН-ЦК	0,11
Цел	—

Найвищою питомою електропровідністю володіє зразок чистого ПАН-ФК, меншою – ПАН-АК, і найменшою – ПАН-ЦК, а зразок Цел – діелектрик. Зменшення електропровідності композитів порівняно з чистим ПАН зумовлене вмістом Цел,

яка є деяким бар'єром на шляху протікання електронів. Однак результати свідчать, що ПАН у зразках перебуває у формі-стані емеральдинової солі відповідної кислоти, яка і зумовлює електропровідність ПАН.

Висновки

Окиснювальною полімеризацією аніліну амонійпероксодисульфатом у водних 0,5 М розчинах форміатної, ацетатної та цитратної кислот синтезовано зразки поліаніліну та композитів целюлоза/поліанілін, в яких поліанілін був допованим у процесі синтезу. За результатами термічного аналізу виявлено тристадійну втрату маси зразками ПАН-органічна кислота та п'ятистадійна втрата маси зразками Цел/ПАН-органічна кислота завдяки двом додатковим стадіям термодеструкції целюлози. За термогравіметричним аналізом визначено швидкості втрати мас зразками поліаніліну та композитів целюлоза/поліанілін у процесі перебігу цих стадій та температурні межі стійкості зразків. 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 відповідних органічних кислот.

ЛІТЕРАТУРА

1. Bhadra S., Khastgir D., Singha N. K., Lee J. H. Progress in preparation, processing and applications of polyaniline // Prog. Polym. Sci. 2009. Vol. 34(8). P. 783–810. (<https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2009.04.003>)
2. Nanostructured Conductive Polymers / Ed. Eftekhari A. // Wiley. 2010. 810 p.
3. Ćirić-Marjanović G. Recent advances in polyaniline research: Polymerization mechanisms, structural aspects, properties and applications // Synth. Met. 2013. Vol. 177. P. 1–47. (<https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2013.06.004>)
4. 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. (<https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2017.04.001>).
5. Guimard N. K., Gomez N., Schmidt C. E. Conducting polymers in biomedical engineering // Prog. Polym. Sci. 2007. Vol. 32. P. 876–921. (<https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2007.05.012>)
6. Long Y.-Z., Li M.-M., Changzhi Gu C. et al. Recent advances in synthesis, physical properties and applications of conducting polymer nanotubes and nanofibers // Prog. Polym. Sci. 2011. Vol. 36. P. 1415–1442. (<https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2011.04.001>)
7. Song E., Choi J.-W. Conducting Polyaniline Nanowire and Its Applications in Chemiresistive Sensing // Nanomater. 2013. Vol. 3. P. 498–523. (<https://doi.org/10.3390/nano3030498>)
8. Sen T., Mishra S., Shimpi N. G. Synthesis and sensing applications of polyaniline nanocomposites: a review // RSC Adv. 2016. Vol. 6. P. 42196–42222. (<https://doi.org/10.1039/c6ra03049a>)
9. Stejskal J., Trchová M., Bober P. et al. Conducting Polymers: Polyaniline. Encyclopedia of Polymer Science and Technology // John Wiley & Sons, Inc. 2015. P. 1–44. (<https://doi.org/10.1002/0471440264.pst640>)
10. Siro I., Plackett D. Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials: a review // Cellulose. 2010. Vol. 17. P. 459–494. (<https://doi.org/10.1007/s10570-010-9405-y>)
11. Jawaid M., Khalil A. H. P. S. Cellulosic/synthetic fibre reinforced polymer hybrid composites: A review // Carbohydr. Polym. 2011. Vol. 86. P. 1–18. (<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.04.043>)

12. *Casado U. M., Aranguren M. I., Marcovich N. E.* Preparation and characterization of conductive nanostructured particles based on polyaniline and cellulose nanofibers // *Ultrason. Sonochem.* 2014. Vol. 21, Is. 5. P. 1641–1648. (<https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2014.03.012>)
13. *Borsoi C., Zattera A. J., Ferreira C. A.* Effect of cellulose Nanowhiskers Functionalization with Polyaniline for Epoxy Coatings // *Appl. Surf. Sci.* 2015. Vol. 364. P. 124–132. (<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.12.140>)
14. *Wang Z., Carlsson D. O., Tammela P. et al.* Surface Modified Nanocellulose Fibers Yield Conducting Polymer-Based Flexible Supercapacitors with Enhanced Capacitances // *ACS Nano.* 2015. Vol. 9(7). P. 7563–7571. (<https://doi.org/10.1021/acsnano.5b02846>)
15. *Dubey N., Kushwaha C. S., Shukla S. K.* A review on electrically conducting polymer bionano-composites for biomedical and other Applications. // *Inter. J. Polym. Mater. Polym. Biomat.* 2019. P. 1–19. (<https://doi.org/10.1080/00914037.2019.1605513>)
16. *Joffre T., Wernersson E. L. G., Miettinen A. et al.* Swelling of cellulose fibres in composite materials: Constraint effects of the surrounding matrix // *Compos. Sci. Technol.* 2013. Vol. 74. P. 52–59. (<https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2012.10.006>)
17. *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. (<https://doi.org/10.1166/jnn.2010.2511>)
18. *Liu M. K., He S. X., Fan W. et al.* Filter paper-derived carbon fiber/polyaniline composite paper for high energy storage applications // *Compos. Sci. Technol.* 2014. Vol. 101. P. 152–158. (<https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2014.07.008>)
19. *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. (<https://doi.org/10.1002/adfm.201304269>)
20. *Cerqueira D. A., Valente A. J. M., Filho G. R., Burrows H. D.* Synthesis and properties of polyaniline–cellulose acetate blends: The use of sugarcane bagasse waste and the effect of the substitution degree // *Carbohydr. Polym.* 2009. Vol. 78. P. 402–408. (<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2009.04.016>)
21. *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. (<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.06.049>)
22. *Stejskal J., Trchová M., Sapurina I.* Flame-retardant effect of polyaniline coating deposited on cellulose fibers // *J. Appl. Polym. Sci.* 2005. Vol. 98. P. 2347–2354. (<https://doi.org/10.1002/app.22144>)
23. *Wu X. N., Qian X. R., An X. H.* Flame retardancy of polyaniline-deposited paper composites prepared via in situ polymerization // *Carbohydr. Polym.* 2013. Vol. 92. P. 435–440. (<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2012.09.032>)
24. *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. (<https://doi.org/10.1177/0040517515606360>)
25. *Sukhara A., Vereshchagin O., Yatsyshyn M.* Synthesis and properties of the composites cellulose/polyaniline, citric acid doped // *Visnyk Lviv Univ., Ser. Chem.* 2018. Vol. 59. Pt. 2. P. 414–424. (<https://doi.org/10.30970/vch.5902.414>)
26. *Yatsyshyn M. M., Makogon V. M., Reshetnyak O. V., Błażejowski J.* Chapter 14. Structure and Thermal Stability of Silica–Glauconite/Polyaniline Composite // *Computational and Experimental Analysis of Functional Materials / Oleksandr V. Reshetnyak, Gennady E. Zaikov (Eds.) [Series: AAP Research Notes on Polymer Engineering Science and Technology]*. – Toronto, New Jersey: Apple Academic Press, CRC Press (Taylor & Francis Group). 2017. P. 497–520. (<https://doi.org/10.1201/9781315366357>)
27. *Paterno L. G., Manolache S., Denes F.* Synthesis of polyaniline-type thin layer structures

- under low-pressure RF-plasma conditions // *Synth. Met.* 2002. Vol. 130. P. 85–97. (PII:S0379-6779(02)00102-9)
28. *Ding X., Han D., Zhijuan Wang Z. et al.* Micelle-assisted synthesis of polyaniline/magnetite nanorods by in situ self-assembly process // *J. Colloid Interf. Sci.* 2008. Vol. 320. P. 341–345. (<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2008.01.004>)
29. *Bhadra S., Singha N. K., Khastgir D.* Effect of aromatic substitution in aniline on the properties of polyaniline // *Eur. Polym. J.* 2008. Vol. 44. P. 1763–1770. (<https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2008.03.010>)
30. *Dou Y.-Q., Zhai Y., Zeng F. et al.* Encapsulation of polyaniline in 3-D interconnected mesopores of silica KIT-6 // *J. Colloid Interf. Sci.* 2010. Vol. 341. P. 353–358. (<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2009.09.015>)
31. *Wang S.-X., Tan Z.-C., Li Y.-S.* A Kinetic Analysis of Thermal Decomposition of Polyaniline/ZrO₂ Composite // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2008. Vol. 92, Is. 2. P. 483–487.
32. *Qi Y.-N., Xu F., Sun L.-X.* Thermal Stability and Glass Transition Behavior of PANI/ α -Al₂O₃ Composites // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2008. Vol. 94, Is. 2. P. 553–557.
33. *Karim M. R., Yeum J. H., Lee M. S., Lim K. T.* Preparation of conducting polyaniline/TiO₂ composite submicron-rods by the c-radiolysis oxidative polymerization method // *React. Funct. Polym.* 2008. Vol. 68. P. 1371–1376. (<https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2008.06.016>)
34. *Vohra S., Kumar M., Mittal S. K., Singla M. L.* Thermal and electrical behavior of silver chlo ri de/polyaniline nanocomposite synthesized in aqueous medium using hydrogen peroxide // *J Mater Sci: Mater Electron* (2013) 24:1354–1360. (<https://doi.org/10.1007/s10854-012-0933-0>)
35. *Ding L., Wang X., Gregory R. V.* Thermal properties of chemically synthesized polyaniline–EB/powder // *Synth. Met.* 1999. Vol. 104. P. 73–78. (PII: S0379- 6779_99.00035-1)
36. *Lu X., Tan C. Y., Xu J., He C.* Thermal degradation of electrical conductivity of polyacrylic acid doped polyaniline: effect of molecular weight of the dopants // *Synth. Met.* 2003. Vol. 138. P. 429–440. (PII: S0 379-6779(02)0047 1–X)
37. *Kulhánková L., Tokarský J., Matějka V. et al.* Electrically conductive and optically transparent polyaniline/montmorillonite nanocomposite thin films // *Thin Solid Films.* 2014. (<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2014.05.006>)
38. *Doca N., Vlase G., Vlase T. et al.* TG, EGA and kinetic study by non-isothermal decomposition of a polyaniline with different dispersion degree // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2009. Vol. 97. P. 479–484. (<https://doi.org/10.1007/s10973-009-0217-y>)
39. *Dhawale D.S., Salunkhe R.R., Jamadade V.S. et al.* Hydrophilic polyaniline nanofibrous architecture using electrosynthesis method for supercapacitor application // *Curr. Appl. Phys.* 2010. Vol. 10. P. 904–909. (<https://doi.org/10.1016/j.cap.2009.10.020>)
40. *Al-Ahmed A., Mohammad F., Ab. Rahman M. Z.* Composites of polyaniline and cellulose acetate: preparation, characterization, thermo-oxidative degradation and stability in terms of DC electrical conductivity retention // *Synth. Met.* 2004. Vol. 144. P. 29–49. (<https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2004.01.007>)
41. *Chen W., Yu H., Liu Y.* Preparation of millimeter-long cellulose I nanofibers with diameters of 30–80 nm from bamboo fibers // *Carbohydr. Polym.* 2011. Vol. 86. P. 453–461. (<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.04.061>)
42. *Stetsiv Yu., Vereshchagin O., Yatsyshyn M., et al.* Mechanochemical Synthesis and Composite Properties Polyaniline/Cellulose // *Visnyk Lviv Univ., Ser. Chem.* 2019. Is. 60, Pt. 2. P. 402–413. (<https://doi.org/10.30970/vch.6002.402>)
43. *Qiu B., Xu C., Sun D. et al.* Polyaniline coating with various substrates for hexavalent-chromium removal // *Appl. Surf. Sci.* 2015. Vol. 334. P. 7–14. (<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.07.039>)

SUMMARY

Marta KOLODII¹, Oleg VERESHCHAGIN², Mykhaylo YATSYSHYN¹, Oleksandr RESHETNYAK¹

**THERMAL ANALYSIS OF POLYANILINE AND CELLULOSE/POLYANILINE COMPOSITES,
SYNTHESIZED IN THE WATER SOLUTIONS OF ORGANIC ACIDS**

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

²*SE Tylose GmbH & Co. KG, Wiesbaden, Germany
e-mail: oleg.vereshchagin@googlegmail.com*

The samples of polyaniline doped by formic, acetate and citric acids (PAN-FA, PAN-AA and PAN-CA) were synthesized by chemical oxidative polymerization of aniline using ammonium peroxodisulphate in aqueous 0,5 M solutions of these acids. The composites of the microfibril cellulose with polyaniline doped with abovementioned acids (Cel/PAN-FA, Cel/PAN-AA and Cel/PAN-CA) were synthesized using the same technique.

Thermal analysis of the powder samples was investigated by using Q 1500-D derivatograph in the temperature range of 20°C to 900°C with a heating rate of 10 degrees/min in air atmosphere. Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR) was carried out using spectrophotometer NICOLET IS 10 ATR, in the wavenumber range of 4 000 to 650 cm⁻¹ with scan-step of 4 cm⁻¹. For establishment of resistance of the tablet samples 10-fold measurement was performed with the assistance of Rigol DM 3 068.

Thermal properties of these samples were investigated and compared with the assistance of thermogravimetric analysis. According to results has been established three stage of the weight loss of polyaniline-organic acid samples and five stage of the weight loss of cellulose/polyaniline-organic acid samples due to additional two stage thermal destruction of cellulose. The stages of thermo-oxidative destruction, the temperature limits of the stages and the rate of mass loss during destruction of the samples of polyaniline and cellulose/polyaniline composites were determined by thermal analysis method. It has been shown that thermo-destruction of cellulose in abovementioned composites occurs at much lower temperatures than for pure cellulose. Generally, the thermal destruction of most polyaniline samples (PAN-FA, PAN-AA) to 98–99% occurs under the temperatures to 800°C, while for the PAN-CA sample - to 850°C. The decomposition of cellulose/polyaniline-organic acid composites completes to 650°C. According to FTIR spectra, we come to conclusion that between the components of the composites exist H-bonding. Electrical conductivity of the composites has shown, that they are in the state form emeraldine salts of polyaniline and abovementioned organic acids.

Keywords: polyaniline, cellulose, organic acid, composites, thermal analysis, structure.

Стаття надійшла: 27.06.2019.
Після доопрацювання: 20.07.2019.
Прийнята до друку: 28.08.2019.