

УДК 544.023.2:722.5: 547. 551

МЕХАНОХІМІЧНИЙ СИНТЕЗ ТА ВЛАСТИВОСТІ КОМПОЗИТІВ ПОЛІАНІЛІН/ЦЕЛЮЛОЗА

Ю. Стеців¹, О. Верещагін², М. Яцишин¹,
Н. Думанчук³, Н. Герман¹, 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 університет,
вул. В. Поліщука, 76, 79018 Львів, Україна
e-mail: nataliya.dumanchuk@ukr.net

Композити поліанілін/целюлоза синтезовано механохімічним (твердофазним) методом. Співвідношення реагентів (г : г) анілінсульфат : амоній пероксодисульфат становило 1,310 : 1,766, а співвідношення анілінсульфат : целюлоза (г : г) становило 1,310 : 1,000, або 1,310 : 0,500, або 1,310 : 0,250. Властивості зразка поліаніліну, целюлози та зразків композитів поліанілін/целюлоза, в яких поліанілін є допованим сульфатною кислотою, досліджували за допомогою рентгенівської, інфрачервоної з Фур'є перетворенням спектроскопій. За результатами аналізів визначено, що структура композитів аморфна, а синтезовані зразки відповідають характеристикам композиційних матеріалів. Наявність целюлози у композитах підтверджено рентгенівським та ІЧ-ФП, спектральними аналізами. Виявлено, що усі синтезовані композити є електропровідними. Аналіз результатів показує, що нано- та мікрочастинки поліаніліну є закріпленими на поверхні мікрофібрил целюлози.

Ключові слова: поліанілін, целюлоза, твердофазовий синтез, композити, структура, властивості.

DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.6002.402>

1. Вступ

Упродовж останніх декількох десятиліть електропровідні полімери (ЕПП) і поліанілін (ПАН), зокрема $[(-C_6H_4-NH-C_6H_4-NH-)_y(-C_6H_4-N=C_6H_4-N-)_{1-y}]_x$, активно досліджують та апробують у різних технологіях та процесах [1]. Структурну формулу ПАН, зображають загальною формулою, що наведена на рис. 1.

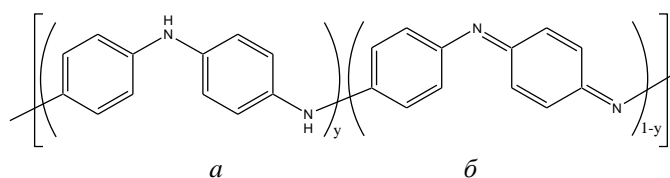


Рис. 1. Структурна формула повторюваної ланки поліаніліну: *a* – відновлена форма; *б* – окиснена форма

Fig. 1. General structural formula of repeating link for polyaniline: *a* – reduction form; *b* – is an oxidized form

Як бачимо з рис. 1, поліанілін складається з відновлених (*a*) та окиснених (*б*) повторюваних ланок і може існувати в трьох різних окиснених станах: повністю відновленого полімеру – лейкоемeraldину (ЛЕм); частково окисненого – емеральдину (Ем); повністю окисненого – перніграніліну (ПНАн) [2]. Багатоманітність форм ПАН, яких він може набувати завдяки певним фізичним та хімічним впливам, роблять його унікальним полімером з багатим різноманіттям можливих застосувань [3, 4]. Окисно-відновні перетворення ПАН – перехід із однієї форми в іншу, – відбуваються надзвичайно швидко, практично, миттєво, як і всі іонні реакції. Однак все-таки швидкість цих перетворень сильно залежить від морфології (будови, хімічної структури, форми і розміру частинок тощо). Наявність атомів Нітрогену робить ПАН сполукою, яка з легкістю вступає в асоціативні взаємодії з речовинами різної природи, важливою серед яких є утворення водневого зв'язку [5, 6]. Для синтезу композитних матеріалів на основі ПАН останніми роками використовують мікро- та наночастинки целюлози (Цел) [7, 8].

Целюлоза ($C_6H_{10}O_5$)_x є лінійним стереорегулярним полісахаридом і одним з найпоширеніших природних полімерів головної складової частини рослин. Найбільша кількість Цел міститься у деревині, волокнах коноплі, льону, бавовни та ін. Стереорегулярність будови макромолекули Цел і висока стійкість конформаційної форми її елементарної ланки (див. рис. 2) виділяє Цел з усього ряду полісахаридів. Для Цел властива висока стійкість до різних хімічних впливів, особливо кислот [7, 8].

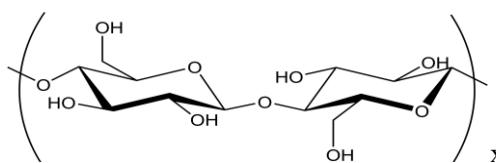


Рис. 2. Структурна формула повторюваної ланки Цел
Fig. 2. Structural formula of repeating link of cellulose

Як відомо, Цел складається з волокон, найменшими елементами будови яких є елементарні фібрили, які утворюють мікрофібрилу, а їхня сукупність утворює целюлозне волокно [7]. Мікрофібрили зазвичай складаються з областей аморфного та кристалічного характеру. Ступінь кристалічності залежить від джерела сировини [9]. Висока гідрофільність Цел сприяє високій адсорбції води, однак для кристалічної Цел вона є нижчою стосовно аморфної Цел, оскільки для води доступна лише поверхня кристалітів [7]. Гідрофільність Цел робить її придатною для поєднання з багатьма неелектропровідними полімерами [10–14] та ЕПП, як-от поліпіролом [15–17];

політіофеном [18, 19]; полі(п-феніленетиленом) [20]; поліаніліном [20–25] та ін. Наявність на поверхні фібрил Цел –О–Н груп (див. рис. 2) сприяє утворенню водневих зв'язків із ПАН [23], а її аморфність робить нано- та мікрофібрили більш доступними для різних реагентів, серед яких анілін (Ан). Поєднання Цел з різними ЕПП, як-от поліпіролом чи поліаніліном, виконують, головню, хімічним синтезом [7, 20–31].

Прикладами застосуванням мікро- та нанокомпозитів ПАН/Цел можуть бути високоселективні мембрани для розділення газів [7], сенсори [31], адсорбенти іонів важких металів [32], штучні приводи [33], суперконденсатори [34] тощо.

Широко використовуваний для синтезу композитів на основі ПАН та різних компонентів, головню, неорганічного походження, механохімічний синтез [35, 36] практично не використовують для синтезу композитів на основі ПАН та Цел. Як відомо, він може бути достатньо ефективним методом, за допомогою якого можна синтезувати різні композиційні матеріали практично без використання розчинників, що значно здешевлює композити та робить їх більш екологічними [36]. Унаслідок цього композити набувають таких унікальних для полімерів властивостей, як окисно-відновні та електропровідні властивості, що значно розширює їхні важливі функціональні можливості.

Ми спробували синтезувати композитні матеріали на основі поліаніліну та целюлози механохімічним методом. Оскільки подібних досліджень у літературі немає, то ця праця може бути цікавою та перспективною для майбутніх досліджень. Проведення такого синтезу є цікавим з огляду майбутніх фізико-хімічних властивостей композитів ПАН/Цел, оскільки механохімічний синтез є специфічним методом одержання композитів.

2. Експериментальна частина

2.1 Речовин та матеріали

Для синтезів ми використовували такі реактиви та матеріали: анілін сульфат ($(C_6H_5NH_2)_2H_2SO_4$) (АнСт), амоній пероксодисульфат $(NH_4)_2S_2O_8$ (АПС), виробник Aldrich, целюлозу МНВ 3000Р2, помел 1 290 μm , в'язкість 37 050 мПа·с, ступінь полімеризації 2 050, виробник ADM, США. Як розчинник, використовували дистильовану воду.

2.2 Механохімічний метод синтезу поліаніліну та композитів

Синтез зразків ПАН проводили у фарфоровій ступці. Наважку кристалічного АнСт розтирали впродовж 10 хв. Після чого додавали АПС і розтирали суміш ще впродовж 60 хв та залишали на 72 год в деаерованому аргоні ексікаторі. Отриманий продукт темно-зеленого забарвлення промивали 1 000 мл дистильованої води на паперовому фільтрі і сушили в ексікаторі, а пізніше у вакуумній шафі за 50 °С та зрідження 0,9 кГ/см².

Синтез зразків ПАН/Цел також проводили у фарфоровій ступці. Наважку кристалічного АнСт (1,310 г) і волокон Цел (1,0, 0,5 чи 0,25 г) розтирали впродовж 10 хв. Після чого додавали АПС (1,77 г) і розтирали суміш ще впродовж 60 хв та залишали на 72 год в деаерованому аргоні ексікаторі. Отримані темно-зелені продукти промивали 1 000 мл дистильованої води на паперовому фільтрі і сушили в ексікаторі, а пізніше у вакуумній шафі за 50 °С та зрідження 0,9 кГ/см². Після висушування отримані зразки ПАН та композитів ПАН/Цел подрібнювали розтиранням у фарфоровій ступці та використовували для подальших аналізів. Залежно від вмісту Цел 1,0, 0,5 чи 0,25 г, зразки позначено ПАН/Цел (1), ПАН/Цел (2) і ПАН/Цел (3), відповідно.

2.3 Методи дослідження фізико-хімічних властивостей

Дифрактограми зразків реєстрували дифрактометром марки Дрон-4-07 з $\text{Cu K}\alpha$ випромінюванням ($\lambda = 1,54060 \text{ \AA}$) у режимі відбивання.

Інфрачервоний спектральний аналіз із Фур'є перетворенням (ІЧ–ФП) в режимі повного відбивання порошкоподібних зразків проводили в діапазоні $4\,000\text{--}650 \text{ cm}^{-1}$ за допомогою спектрофотометра NICOLET IS 10 (FTIR ATR).

Для визначення електропровідності порошкоподібні зразки ПАН та ПАН/Цел формували у таблетки (товщина $\sim 2 \text{ mm}$ і діаметр 9 mm) пресуванням у металевій пресформі за зусилля 150 атм/cm^2 упродовж 5 хв ($T = 293 \pm 1 \text{ K}$). Питому електропровідність визначали за методикою, описаною в [36].

3. Результати досліджень та їх обговорення

Зміну забарвлення зразками на прикладі ПАН/Цел (1) впродовж механохімічного синтезу зображено на рис. 3. Зміна забарвлення реакційної суміші від білого до темно-зеленого триває впродовж тривалого часу і засвідчує про утворення емеральдинової солі (ЕМС) ПАН (див. рис. 3).

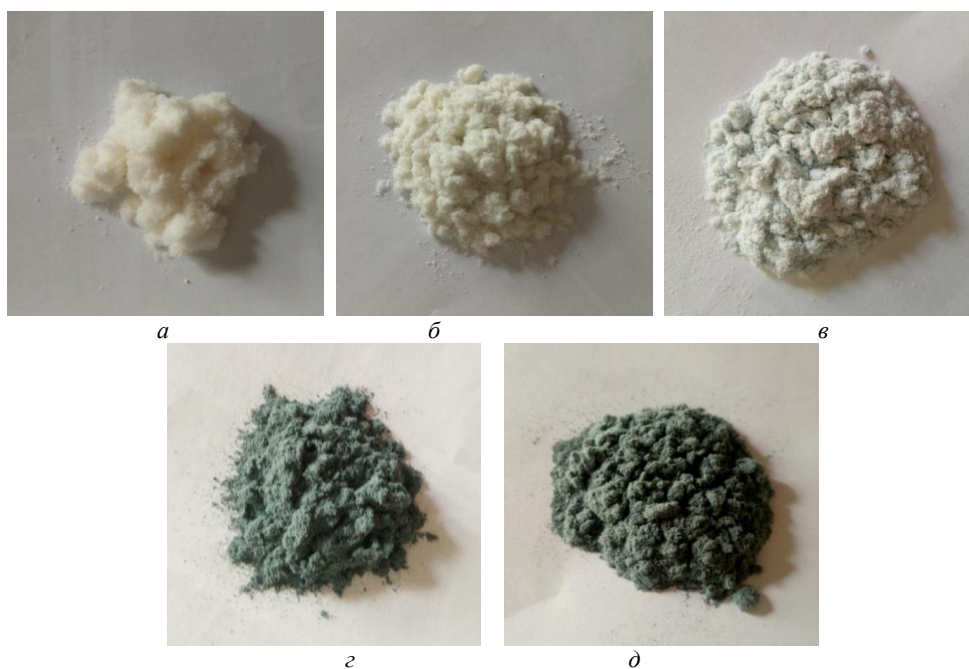


Рис. 3. Зміна забарвлення реакційної суміші під час механохімічного синтезу композитів ПАН/Цел: *a* – зразок Цел; *б–д* – Цел та АнСт, перетерті впродовж, хв: *б* – 10; *в* – 30; *г* – 60; *д* – через 72 год

Fig. 3. The colour changes of the reaction mixture during the mechanochemical synthesis of Cel/PAN composites, min after the beginning of synthesis: *a* – Cel sample; *б–д* Cel and AnSt overwhelmed, min: *б* – 10; *в* – 30; *г* – 60; *д* – in 72 hours

3.1 Рентгенофазовий аналіз

Дифрактограми вихідної Цел, ПАН та зразків композитів зображено на рис. 4 і вони відповідають таким, які описані в [14–18]. Зразок Цел є аморфним (див. рис. 4, крива 1), свідченням чого є широке гало в межах $2\theta = 15\text{--}30^\circ$.

Наявність широкого гала за $2\theta = 15\text{--}35^\circ$ на дифрактограмах композитів (див. рис. 4, криві 2–4) свідчить про аморфну структуру отриманих зразків. Однак наявність двох слабких характеристичних піків за $2\theta \approx 20,2^\circ$ та $2\theta \approx 25,2^\circ$, які відповідають двом основним формам, характерним для ПАН (див. рис. 1), а саме ЕМО й ЕМС, свідчить про незначний вміст кристалічної фази у зразку ПАН [14]. Вища інтенсивність піка за $2\theta = 20,2^\circ$ на дифрактограмі ПАН засвідчує про дещо вищий вміст ЕМО у зразках, ніж ЕМС (пік за $2\theta = 25,2^\circ$).

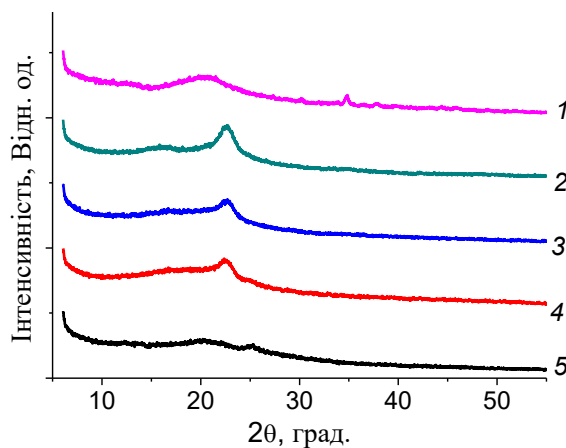


Рис. 4. Дифрактограми зразків: 1 – Цел, 2 – ПАН/Цел (1), 3 – ПАН/Цел (2), 4 – ПАН/Цел (3), 5 – чистого ПАН

Fig. 4. X-ray diffractograms of samples: 1 – Cel, 2 – PAn/Cel (1), 3 – PAn/Cel (2), 4 – PAn/Cel (3), 5 – clean PAn

Одержані дані (див. рис. 4) підтверджують те, що дифрактограми композитів є сукупністю дифрактограм Цел і ПАН, відповідно. Відмінність у дифрактограмах зразків композитів та Цел, а саме наявність широкого піка за $2\theta \approx 22,5^\circ$ (див. рис. 4, криві 2–3), може бути зумовлена механохімічним впливом на мікрофібрили Цел [37, 38], а також утворенням ПАН.

3.2 ІЧ–ФП спектроскопія

Форма ІЧ–ФП спектрів зразків (див. рис. 5) в межах $4\,000\text{--}650\text{ см}^{-1}$ і набір характеристичних смуг відповідає Цел, ПАН та композитам ПАН/Цел [18, 16, 28, 37].

На рис. 5, крива 1 є ІЧ–ФП спектром Цел і є типовим для целюлози [15]. Піки за $3\,440$, $2\,886$, $1\,645$, $1\,459$, $1\,373$, $1\,053$ і 945 см^{-1} (див. рис. 5, крива 1) та $3\,441$, $2\,893$, $1\,651$, $1\,445$, $1\,379$, $1\,026$ і 896 см^{-1} (див. рис. 5, крива 1) належать до валентних коливань О–Н, С–Н та Н–О–Н груп деформаційних коливань адсорбованої води, валентних коливань $-\text{CH}_2$ та О–Н груп і скелетних коливань С–О–С піранозного циклу Цел і валентних коливань С₁–Н груп [18], відповідно, (див. табл. 2).

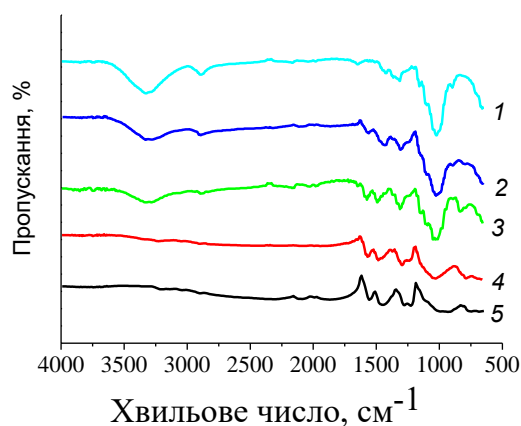


Рис. 5. ІЧ-ФП спектри зразків: 1 – Цел; 2 – ПАН/Цел (1); 3 – ПАН/Цел (2); 4 – ПАН/Цел (3); 5 – ПАН

Fig. 5. FTIR spectra of samples: 1 – Cel, 2 – PAn/Cel (1), 3 – PAn/Cel (2), 4 – PAn/Cel (3), 5 – PAn

Дві характеристичні смуги за 1554 і 1485 cm^{-1} відповідають коливанням хіноїдного і бензоїдного кілець, які чергуються в структурі макромолекулярних ланцюгів ПАН [16, 28]. На спектрі ПАН (1) (рис. 5, крива 5) простежуються п'ять основних, властивих для ПАН, характеристичних смуг за ~ 1547 , 1450 , 1283 , 1227 і 922 cm^{-1} та ~ 1557 , 1455 , 1282 , 1228 і 901 cm^{-1} , відповідно. Вони належать до валентних коливань хіноїдного (Q) і бензоїдного (B) циклів $N=Q=N$ і $N=B=N$, відповідно, у ланцюгу ПАН, $C=N$ валентних коливань вторинних ароматичних амінів, $C-N$ і $N-N$ деформаційних коливань, відповідно [16]. Порівняно висока інтенсивність смуг за 1283 та 1227 cm^{-1} є свідченням відносно високої електропровідності зразків композитів. Основні характеристичні смуги та їх хвильові числа наведено у табл. 1. Широка смуга поглинання в межах 3500 – 1750 cm^{-1} та зміщення характеристичної смуги коливань бензоїдного циклу від 1506 до 1492 cm^{-1} свідчить про наявність водневого зв'язку між макромолекулами ПАН і Цел через взаємодію між $-NH$ чи $-N=$ групами ПАН та поверхневими функціональними групами волокон целюлози [14, 15]. Інтенсивні характеристичні смуги в спектрах Цел за 1053 cm^{-1} проявляються і в спектрах композитів, що підтверджує наявність Цел у цих зразках. З рис. 5, крива 2–4 бачимо, що інтенсивна смуга валентного коливання $O-H$ групи целюлози за 3440 cm^{-1} (див. рис. 5, крива 1) слабо проявляється або ж зовсім відсутня у спектрах зразків композитів, особливо за наявності малої кількості Цел у них. Це може бути ознакою сильної міжфазової взаємодії між мікрофібрилами Цел та макромолекулами ПАН завдяки утворенню водневих зв'язків [14, 15].

Таблиця 1

Основні характеристичні смуги зразків

Table 1

The main characteristic bands of samples

Зразки ПАН/Цел							
Зразки	Хвильові числа коливань груп атомів, см ⁻¹						
	NH ₂ _c , N-H _e	N=Q=N _e	N-B-N _e	C-N _e	C-N _e ⁺		
ПАН/Цел (1)	3 396	1 557	1 489	1 293	1 254		
ПАН/Цел (2)	3 394	1 567	1 489	1 293	1 244		
ПАН/Цел (3)	3 384	1 557	1 479	1 290	1 235		
ПАН (0)	3 389	1 547	1 450	1 283	1 227		
Зразок Цел							
Цел	O-H	(C-H)	(H ₂ O)	(-CH ₂ -)	(-OH)	C-O-C*	(C ₁ -H)
	3 440	2 886	1 645	1 459	1 373	1 053	945

Позначення: *c* – симетричні; *e* – валентні, *Q* – хіноїдний цикл; *B* – бензеноїдний цикл; * – скелетні коливання піранозного кільця.

3.3 Електропровідність

Синтезовані композити ПАН/Цел за різних вмістів Цел є електропровідними, і значення їхніх питомих електропровідностей занесено в табл. 2.

Таблиця 2

Значення електропровідності досліджених зразків

Table 2

Value of electrical conductivity of investigated samples

Зразок	$\sigma \times 10^{-2}$ (См·см ⁻¹)
Цел	–
ПАН/Цел (1)	0,91
ПАН/Цел (2)	1,86
ПАН/Цел (3)	2,15
ПАН (1)	2,77

Як і варто було очікувати (див. рис. 5), найвищою електропровідністю володіє зразок чистого ПАН. Збільшення у композитах вмісту мікрофібрил Цел призводить до невеликого зниження електропровідності стосовно чистого зразка ПАН, яке й очікували, через її неелектропровідність (див. табл. 3). Як бачимо з даних табл. 3, електропровідність отриманих матеріалів є суттєвою і становить $0,91 \times 10^{-2}$ – $2,15 \times 10^{-2}$ См·см⁻¹, а також близькою за значеннями, отриманими авторами інших праць [33, 39, 40], і вища за значення, наведені у [23].

4. Висновки

Механохімічним методом синтезовано зразки поліаніліну та композитів поліаніліну з мікрофібрилами целюлози та досліджено деякі їхні фізико-хімічні властивості, а саме фазовий стан, структура, міжфазова взаємодія та електропровідність.

Проведений рентгенофазовий аналіз зразків підтверджує аморфну структуру зразків. Результати інфрачервоного спектрального аналізу підтверджують композиційний характер зразків ПАН/Цел та високу електропровідність. Показано,

що між компонентами композитів існує міжфазова взаємодія через утворення водневих зв'язків між –NH чи –N= групами ПАН та поверхневими функціональними групами волокон целюлози.

Усі синтезовані зразки володіють електропровідністю. Найвище значення питомої електропровідності має чистий ПАН, а зі збільшенням вмісту Цел у композитах простежується невелике зниження електропровідності, завдяки неелектропровідності целюлози. Однак електропровідність композитів значно зросла стосовно чистої Цел і становить $0,91 \times 10^{-2}$, $1,86 \times 10^{-2}$ і $2,15 \times 10^{-2}$ См·см⁻¹, а електропровідність чистого поліаніліну – $2,77 \times 10^{-2}$ См·см⁻¹. Високі значення питомих електропровідностей можуть засвідчувати про додаткове подрібнення мікрофібрил целюлози до нанорозмірних величин.

Із результатів бачимо, що синтезовані зразки є композитами з певними структурними та електропровідними властивостями.

Представлені в даній статті результати досліджень отримані за фінансової підтримки Міністерства освіти і науки України в рамках виконання науково-дослідної роботи “Нанокompозитні та наноструктуровані системи з каталітичними властивостями” (ДР № 0117U001235).

Представлені в даній статті результати досліджень отримані за фінансової підтримки Міністерства освіти і науки України в рамках виконання науково-дослідної роботи “Нанокompозитні та наноструктуровані системи з каталітичними властивостями” (ДР № 0117U001235).

1. *Ćirić-Marjanović G.* Recent advances in polyaniline research: Polymerization mechanisms, structural aspects, properties and applications // *Synth. Met.* 2013. Vol. 177. P. 1–47. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2013.06.004>
2. *Cecchetto L., Ambat R., Davenport A. J.* et al. Emeraldine base as corrosion protective layer on aluminium alloy AA5182, effect of the surface microstructure // *Corr. Sci.* 2007. Vol. 49. P. 818–829. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2006.06.012>
3. *Lange U., Roznyatovskaya N. V., Mirsky V. M.* Conducting polymers in chemical sensors and arrays. // *Anal. Chim. Acta.* 2008. Vol. 614. P. 1–26. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.aca.2008.02.068>
4. Aspects on fundamentals and applications of conducting polymers / A. de Jesus Motheo (Ed.) // Published by In Tech Janeza Trdine 9, 51000 Rijeka, Croatia. 2012. 220 p.
5. *Gök A., Göde F., Türkaslan B. E.* Synthesis and characterization of polyaniline/pumice (PAN/Pmc) composite // *Mater. Sci. Engineer.* 2006. Vol. B 133. P. 20–25. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2006.04.040>
6. *Šeděnková I., Trchová M., Blinova N. V., Stejskal J.* In-situ polymerized polyaniline films. Preparation in solutions of hydrochloric, sulfuric, or phosphoric acid // *Thin Solid Films.* 2006. Vol. 515. P. 1640–1646. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2006.05.038>

7. *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. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2012.10.006>
8. *Bober P., Kovářová J., Pflieger J.* et al. Twin carbons: The carbonization of cellulose or carbonized cellulose coated with a conducting polymer, polyaniline // *Carbon* 2016. Vol. 109. P. 836–842. DOI: <http://doi.org/10.1016/j.carbon.2016.08.061>
9. *O'sullivan A. C.* Cellulose: the structure slowly unravels // *Cellulose*. 1997. Vol. 4. P. 173–207. DOI: <https://doi.org/10.1023/A:1018431705579>
10. *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>
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. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.04.043>
12. *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>
13. *Cichorek M., Piorkowska E., Krasnikova N.* Biodegradable Polylactide Composites with Ultrafine Cellulose Filler // *J. Polym. Environ.* 2016. Vol. 16. P. 38–46. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10924-016-0788-1>
14. *Borah J. S., Kim D. S.* Synthesis and characterization of tough foldable and transparent poly(styrene-co-butyl acrylate)/nanoporous cellulose gel (NCG) nanocomposites // *eXPRESS Polym. Lett.* 2017. Vol. 11, No. 9. P. 753–763. DOI: <https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2017.72>
15. *Mičušik M., Omastová M., Prokeš J., Krupa I.* Mechanical and Electrical Properties of Composites Based on Thermoplastic Matrices and Conductive Cellulose Fibers // *J. Appl. Polym. Sci.* 2006. Vol. 101. P. 133–142. DOI: <https://doi.org/10.1002/app.23041>
16. *Nyström G., Mhraryan A., Razaq A.* et al. Nanocellulose polypyrrole composite based on microfibrillated cellulose from Wood // *J. Phys. Chem. B.* 2010. Vol. 114. P. 4178–4182. DOI: <https://doi.org/10.1021/jp911272m>
17. *Lyu S., Chang H., Fu F.* et al. Cellulose-coupled graphene/polypyrrole composite electrodes containing conducting networks built by carbon fibers as wearable supercapacitors with excellent foldability and tailorability // *J. Power Sources.* 2016. Vol. 327. P. 438–446. DOI: <http://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.07.091>
18. *Sakakibara K., Rosenau T.* Polythiophene-cellulose composites: synthesis, optical properties and homogeneous oxidative co-polymerization // *Holzforschung.* 2012. Vol. 66. P. 9–19. DOI: <https://doi.org/10.1515/HF.2011.137>
19. *Durgadevi N., Swarnalatha V.* Polythiophene functionalized hydrophobic cellulose kitchen wipe sponge and cellulose fabric for effective oil–water separation // *RSC Adv.* 2017. Vol. 7. P. 34866–34874. DOI: <https://doi.org/10.1039/c7ra05578a>
20. *Banerjee P.* Electrically conductive interpenetrating network composites of polyaniline and Carboxymethylcellulose // *Eur. Polym. J.* 1998. Vol. 34, No. 10. P. 1557–1560. DOI: [https://doi.org/S0014-3057\(98\)00002-0](https://doi.org/S0014-3057(98)00002-0)
21. *Van den Berg O., Schroeter M., Capadona J. R., Weder C.* Nanocomposites based on cellulose whiskers and (semi)conducting conjugated polymers // *J. Mater. Chem.* 2007. Vol. 17. P. 2746–2753. DOI: <https://doi.org/10.1039/b700878c>

22. Kelly F. M., Johnston J. H., Borrmann T., Richardson M. J. Functionalised Hybrid Materials of Conducting Polymers with Individual Fibres of Cellulose // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2007. P. 5571–5577. DOI: <https://doi.org/10.1002/ejic.20070060>
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. Mattoso L. H. C., Medeiros E. S., Baker D. A. et al. Electrically conductive nanocomposites made from cellulose nanofibrils and Polyaniline // *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2009. Vol. 9. P. 2917–2922. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ultronch.2014.03.012>
25. Ma H., Yoon K., Rong L. et al. High-flux thin-film nanofibrous composite ultrafiltration membranes containing cellulose barrier layer // *J. Mater. Chem.* 2010. Vol. 20. P. 4692–4704. DOI: <https://doi.org/10.1039/B922536F>
26. Lee B.-H., Kim H.-J., Yang H.-S. Polymerization of aniline on bacterial cellulose and characterization of bacterial cellulose/polyaniline nanocomposite films // *Curr. Appl. Phys.* 2012. Vol. 12. P. 75–80. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cap.2011.04.045>
27. Yang C., Chen C., Pan Y. et al. Flexible highly specific capacitance aerogel electrodes based on cellulose nanofibers, carbon nanotubes and polyaniline // *Electrochim. Acta.* 2015. Vol. 182. P. 264–271. DOI: <http://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.09.096>
28. 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, Iss. 5. P. 1641–1648. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ultronch.2014.03.012>
29. 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. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.nano.5b02846>
30. Pan Y.-F., Wang X., Zhang S.-B. et al. Preparation, formation mechanism and performance of magnetic hollow coatings based on micro/nano cellulose fibers // *Surf. Coat. Tech.* 2016. Vol. 302. P. 131–141. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.05.074>
31. Mojtabavi M., Jodhani G., Rao R. et al. PANI–Cellulose acetate composite as a selective and sensitive chemomechanical actuator for acetone detection // *Adv. Device Mater.* 2016. Vol. 1. P. 1–7. DOI: <https://doi.org/10.1080/20550308.2016.1198559>
32. Liu X., Zhou W., Qian X. et al. Polyaniline/cellulose fiber composite prepared using persulfate as oxidant for Cr(VI)-detoxification // *Carb. Pol.* 2013. Vol. 92. P. 659–661. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2012.09.083>
33. Hong C.-H., Ki S.-J., Jeon J.-H. Electroactive bio-composite actuators based on cellulose acetate nanofibers with specially chopped polyaniline nanoparticles through electrospinning // *Composit. Sci. Technol.* 2013. Vol. 87. P. 135–141. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2013.08.006>
34. Long C. L., Qi D. P., 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>
35. Huang J., Moore J. A., Acquaye H., Kaner R. B. Mechanochemical Route to the Conducting Polymer Polyaniline // *Macromol.* 2005. Vol. 38. P. 317–321. DOI: <https://doi.org/10.1021/ma049711y>

36. *Lavrys A., Vereshchagin O., Yatsyshyn M.* Mechanochemical synthesis of the methylhydroxyethylcellulose/polyaniline composites // Proc. Sevchenko Sci. Soc. Chem. Biochem. 2017. T. XLVI. P. 98–106 (in Ukrainian).
37. *Bhatnagar A., Sain M.* Processing of Cellulose Nanofiber-reinforced Composites // J. Reinfor. Plast. Composit. 2005. Vol. 24, No. 12. P. 1259–1268.
DOI: <https://doi.org/10.1177/0731684405049864>
38. *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>
39. *Sukhara A., Vereshchagin O., Yatsyshyn M.* Synthesis and properties of the composites cellulose/polyaniline, citric acid doped // Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem. 2018. Iss. 59, Pt. 2. P. 414–424. DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.5902.414>
40. *Stejskal J., Trchova M., Kovařova J.* et al. Polyaniline-coated cellulose fibers decorated with silver nanoparticles // Chem. Papers 2008. Vol. 62 (2). P. 181–186.
DOI: <https://doi.org/10.2478/s11696-008-0009-z>

MECHANOCHEMICAL SYNTHESIS AND COMPOSITE PROPERTIES POLYANILINE/CELLULOSE

**Yu. Stetsiv¹, O. Veretchagin², M. Yatsyshyn¹, N. Dumanchuk³, N. German¹,
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. AG, Wiesbaden, Germany
e-mail: oleh.vereshchagin@googlemail.com*

³*Lviv Medical Institute,
Polishchuka Str. 76, 79015 Lviv, Ukraine
e-mail: nataliya.dumanchuk@ukr.net*

The mechanochemical (solid phase) method synthesized polyaniline/cellulose composites and investigated some of their physicochemical properties, namely, phase state, structure, interphase interaction and electrical conductivity. The ratio of reagents (g: g) to aniline sulphate: ammonium peroxodisulfate was 1.310 : 1.766, and the ratio of aniline sulfate: cellulose (g: g) was 1.310 : 1.000, or 1.310 : 0.500, or 1.310 : 0.250. According to the results of X-ray and FT-IR spectral analyzes, it was found that the synthesized samples correspond to the characteristics of composite materials. It is established that the structure of composites is amorphous. The presence of cellulose in composites has been confirmed by X-ray and FT-IR spectral analyzes.

The analysis of the results of the infrared spectral analysis confirms the high electrical conductivity of samples of composites. It is shown that between components of composites there is a phase interaction through the formation of hydrogen bonds due to the interaction between $-NH$ or $-N =$ groups and surface functional groups of cellulose fibers.

All synthesized samples have electrical conductivity. The highest value of the specific conductivity has a pure PAN, and with increasing content of the Goal in composites, a slight decrease in electrical conductivity is observed due to the non-conductivity of cellulose. The conductivity of the composites has increased significantly in relation to pure cellulose and is 0.91×10^{-2} , 1.86×10^{-2} and 2.15×10^{-2} S cm^{-1} , and the electrical conductivity of the polyaniline is 2.77×10^{-2} cm^{-1} . Relatively high values of specific conductivity of samples of composites can be attributed to the additional crushing of cellulose microfiber with mechanochemical synthesis to nanosized values.

From the results it is seen that the synthesized specimens are composites with certain structural and electrical conductive properties.

Keywords: polyaniline, cellulose, solid phase synthesis, composites, structures, properties.

Стаття надійшла до редколегії 01.11.2018

Прийнята до друку 23.01.2019