

УДК 547.551.1+544.72.023.2

## СИНТЕЗ ТА ВЛАСТИВОСТІ КОМПОЗИТІВ ЦЕЛЮЛОЗА/ПОЛІАНІЛІН, ДОПОВАНИЙ ЦИТРАТНОЮ КИСЛОТОЮ

А. Сухара<sup>1</sup>, О. Верещагін<sup>2</sup>, М. Яцишин<sup>1\*</sup>

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

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

Синтезовано та досліджено властивості композитів целюлоза/поліанілін, допований цитратною кислотою. Композити целюлоза/поліанілін отримували хімічним окисненням аніліну амоній пероксодисульфатом у водному 0,5 М розчині цитратної кислоти за наявності целюлози ТМ Лінгерс 1058. Співвідношення (г : г) анілін : амоній пероксодисульфат становило 1,0 : 2,5, а співвідношення анілін : целюлоза (г : г) в реакційних сумішах становило 1,0 : 0,1 або 1,0 : 0,25, або 1,0 : 0,5, або 1,0 : 0,75, 1,0 : 1,0, або 1,0 : 2,5. Властивості композитів целюлоза/поліанілін та поліаніліну, допованого цитратною кислотою, досліджували за допомогою рентгенівської, інфрачервоної з Фур'є перетворенням спектроскопії. З'ясовано, що целюлоза та утворений поліанілін у композитах мають аморфну структуру. Між поверхневими групами целюлози і поліаніліну існує міжфазова взаємодія завдяки утворенню водневого зв'язку. Питома електропровідність отриманих матеріалів суттєво перевищує електропровідність целюлози і становить  $0,13 \times 10^{-3}$ – $1,61 \times 10^{-3}$  См·см<sup>-1</sup>.

*Ключові слова:* поліанілін, целюлоза, цитратна кислота, композити, структура, властивості.

DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.5902.414>

Останніми роками електропровідні полімери (ЕПП) привертають велику увагу у зв'язку з різноманітністю можливих комерційних застосувань [1, 2]. Найбільш дослідженим з числа електропровідних полімерів є поліанілін (ПАН). Він відомий як один з найбільш технологічно важливих ЕПП через відносну дешевизну вихідної речовини – анілін, простоту й різноманітність методів синтезу, можливість одержання нанодисперсій з різною морфологією, високу електропровідність, високу стійкість до різних середовищ та реагентів, у тім числі кисневмісні, а також порівняно низьку собівартість [3, 4]. З метою розширення можливостей застосування ЕПП і ПАН зокрема, дослідники широко практикують створення різноманітних композитних матеріалів із речовинами природного та синтетичного походження, серед яких важливими компонентами є неелектропровідні полімери [5, 6].

Велику увагу до полімер-поліанілінових композитів зумовлено можливостями їхнього застосування в електродах, біосенсорах, акумуляторах, антистатичних та антикорозивних покриттях, газорозділювальних мембранах, світловипромінювальних діодах тощо [1, 7]. Синтетичні полімери, які використовують для формування композитів з ПАН, є ізоляторами (поліолефіни, текстильні матеріали, епоксидні смоли тощо). Зазвичай, переважну більшість неелектропровідних полімерів синтезують з використанням нафтової сировини. Однак існує безліч біополімерів, отримуваних із сировини природного походження, наприклад, лігнін, геміцелюлоза та целюлоза, які є екологічними матеріалами і в багатьох випадках можуть слугувати ефективними заміниками синтетичних полімерів. Целюлоза (Цел) – головна складова рослин, досить легко піддається хімічній модифікації [8]. З неї, як відомо, виробляють папір і різні волокна. Целюлоза ( $C_6H_{10}O_5$ )<sub>x</sub> – природний полімер; є лінійним стереорегулярним природним полісахаридом, побудованим з ангідридів D-глюкопіранози. Стереорегулярна будова макромолекули й стійкість конфірмаційної форми її елементарної ланки виділяє целюлозу з усього ряду полісахаридів, у тім числі й найбільшою стійкістю до хімічних впливів. Важливою перевагою Цел є можливість отримання мікро- та нановолокон целюлози та їхнього використання для синтезу композитів із різними ЕПП [7, 9–11]. Волокна Цел серед інших відомих полімерних компонентів-наповнювачів ЕПП мають чимало переваг, таких як низька собівартість, низька густина, нетоксичність, поновлюваний характер, який практично не потребує великих матеріальних затрат, здатність до біологічного розкладання, здатність утворювати стабільні водні суспензії і чудові механічні властивості, що дає змогу покращити механічні характеристики ЕПП у використанні досить низьких вмістів волокон. Целюлозні волокна можуть також слугувати ефективними армуючими матеріалами та матрицями-носіями для крихких ЕПП. Однак серед багатьох переваг Цел для неї притаманні й деякі недоліки, як-от здатність до набрякання за наявності вологи [12] та горючість [13]. Подолання цих дефектів можна сягнути шляхом покриття поверхні Цел захисними плівками на основі ЕПП, зокрема ПАН. Для синтезу композитів ПАН із Цел чи її похідними використовують, головню, водні розчини неорганічних кислот, а саме HCl [7, 14–19], і рідше органічних кислот, зокрема форміатної кислоти в органічних розчинниках [20]. Іноколи целюлозу перед осадженням ПАН активують у різних кислотах [7]. З огляду хімічної структури цитратної кислоти (ЦК) як природної сполуки, то вона може бути цікавим компонентом середовища, допантом, і що головне, слугувати м'яким темплейтом для синтезу як ПАН, так і композитів Цел/ПАН завдяки наявності в її молекулі трьох карбоксильних груп і однієї гідроксильної групи [21, 22]. Електропровідні композити Цел/ПАН можуть бути використані у виробництві пластмас і пакувальних матеріалів [23], антистатичних матеріалів, електромагнітних екранів та високоселективних мембран для розділення газів [24].

Мета нашої праці полягала у синтезі композитів Цел/ПАН з різним вмістом Цел у водному середовищі цитратної кислоти за допомогою хімічної окиснювальної полімеризації аніліну та порівняння їхніх фізико-хімічних властивостей із ПАН, синтезованих в тих же умовах, проте за відсутності Цел. Використання ЦК як середовища і допанта ПАН може бути дуже цікавим як теоретичним, так і прикладним аспектом модифікації Цел, оскільки її три карбоксильні групи можуть ефективно зв'язувати макромолекули ПАН між собою, а її –ОН група може зв'язувати макромолекули ПАН з поверхнею Цел [25].

Для хімічних синтезів поліаніліну та композитів Цел/ПАН ми використовували такі реактиви та речовини. Анілін ( $C_6H_5NH_2$ ), виробник "Linegal chemicals", перед використанням додатково дистильовали під вакуумом. Цитратну кислоту ( $C_6H_8O_7$ ) та амоній пероксодисульфат (АПС)  $(NH_4)_2S_2O_8$  використовували без перекристалізації. Розчинник – дистильована вода. Целюлоза ТМ Лінтерс 1058 (Linters 1 058). Виробник АДМ, США, помел 1 290  $\mu m$ , в'язкість 37 050 мПа·с, ступінь полімеризації 2 050.

Зразки ПАН та композитів Цел/ПАН одержували хімічним окисненням АН АПС *in situ* у водному розчині 0,5 М цитратної кислоти за температури  $298 \pm 1$  К. До 80 мл розчину АН у ЦК вводили наважку Цел (див. табл. 1) і перемішували суміш упродовж години. Після цього 20 мл розчину АПС в 0,5 М розчині ЦК вводили шляхом прикапування до розчину АН чи суміші Цел-АН за постійного перемішування механічною мішалкою впродовж години. Після цього реакційну суміш витримували 24 години, фільтрували, промивали дистильованою водою до нейтрального значення рН фільтрату. Вихідні умови синтезів, маси вихідних речовин, узятих для синтезу, та умовні позначення зразків наведено в табл. 1.

Таблиця 1

Маси компонентів, узятих для синтезу зразків Цел/ПАН.

 $m(\text{АПС}) = 2,5$  г;  $C(\text{ЦК}) = 0,5$  М;  $T = 298 \pm 1$  К

Table 1

Initial weights of components during the synthesis of Cel/PAn samples.

 $m(\text{APS}) = 2,5$  g;  $C(\text{CA}) = 0.5$  M;  $T = 298 \pm 1$  K

Зразок, умовне позначення	Маса АН, г	Маса Цл, г
ПАН(0)	1,0	–
Цел/ПАН(1)	1,0	0,1
Цел/ПАН(2)	1,0	0,25
Цел/ПАН(3)	1,0	0,5
Цел/ПАН(4)	1,0	0,75
Цел/ПАН(5)	1,0	1,0
Цел/ПАН(6)	1,0	2,5
Цел(0)	–	–

Маса аніліну, яку брали для синтезу, становила 1,0 г, а масу Цел в реакційній суміші збільшували від 0,1 до 2,5 г. За збільшення маси Цел вище 2,5 г реакційна суміш ставала непридатною для перемішування – утворювались густі стабільні водні суспензії унаслідок високого змочування Цел.

Отримані зразки досліджували за допомогою рентгенофазового (дифракції рентгенівських променів), інфрачервоного з Фур'є перетворенням (ІЧ-ФП) аналізів, вимірювання провідності.

Для дослідження структури отриманих зразків використовували дифрактометр марки Дрон-4 з  $Cu K\alpha$  випромінюванням ( $\lambda = 1,54060$  Å) у режимі відбивання.

ІЧ-ФП спектральний аналіз зразків у виді розтертих у фарфоровій ступці порошоків проводили за допомогою спектрофотометра марки NICOLET IS 10 в режимі відбивання (ATR), який пізніше трансформували у режим пропускання.

Для визначення електропровідності порошкоподібні зразки ПАН та Цел/ПАН формували у таблетки (товщина  $\sim 2$  мм і діаметр 9 мм) пресуванням у металевій пресформі при зусиллі  $150 \text{ атм/см}^2$  впродовж 5 хв за температури  $293 \pm 1 \text{ К}$  за допомогою лабораторного преса марки КЗФ. Електричний опір ( $R$ , Ом) вимірювали у чарунці типу “сандвіч” мультиметром Rigol DM 3068 ( $T = 293 \pm 1 \text{ К}$ ) з таким розрахунком питомої електропровідності ( $\sigma$ ), керуючись формулами 1 і 2:

$$R = \rho L / S; \quad (1)$$

$$\sigma = 1 / \rho, \quad (2)$$

де  $\rho$  – питомий опір;  $\text{См}\cdot\text{см}^{-1}$ ;  $L$  – товщина зразка, см;  $S$  – площа зразка,  $\text{см}^2$ .

Рентгенофазовий аналіз зразків ПАН та композитів дає можливість визначити наявність кристалічної чи аморфної фази. Дифрактограми вихідної Цел, ПАН та зразків композитів зображено на рис. 1.

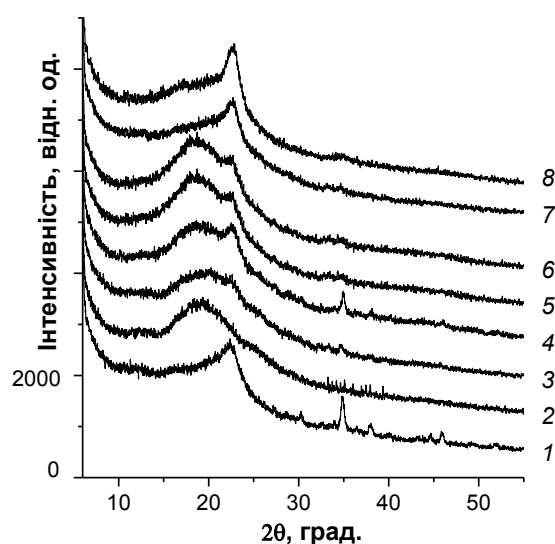


Рис. 1. X-променеві дифрактограми зразків: Цел – 1; ПАН – 2 і композитів Цел/ПАН – 3–8.

Вихідне масове співвідношення Цел : ПАН під час синтезу композиту:

1 : 0,1 – 3; 1 : 0,25 – 4; 1 : 0,5 – 5; 1 : 0,75 – 6; 1 : 1 – 7; 1 : 2,5 – 8

Fig. 1. X-ray diffraction patterns of following samples: Cel – 1; PAN – 2; composites Cel/PAN – 3–8.

Initial Cel : PAN weight ratio during composites synthesis:

1 : 0,1 – 3; 1 : 0,25 – 4; 1 : 0,5 – 5; 1 : 0,75 – 6; 1 : 1 – 7; 1 : 2,5 – 8

Дифрактограма Цел є подібною до наведеної в [26]. Зразок Цел є, головню, аморфним, з вмістом незначної кількості кристалічної фази (див. рис. 1), про що свідчать дифракційні піки при  $2\theta = 22,3, 30,2$  та  $34,8^\circ$ . Дифрактограма ПАН, синтезованого в розчині ЦК, засвідчує, що утворений ПАН теж є практично аморфним (див. рис. 1, крива 2). Наявність широкого гало в межах  $2\theta = 15,0\text{--}30,0^\circ$  є цьому підтвердженням, а незначні широкі піки при  $2\theta = 19,6$  та  $24,6^\circ$  засвідчують наявність у макромолекулярних ланках ПАН фрагментів емеральдинової основи та емеральдинової солі (ЕМС) ПАН [27–30]. Збільшення вмісту Цел у композиті проявляється на дифрактограмах композитів у вигляді широкого дифракційного піка при  $2\theta = 22,3^\circ$ , інтенсивність якого зростає зі збільшенням вмісту Цел у композиті.

ІЧ-ФП-спектри отриманих зразків зображено на рис. 2. Як бачимо з рис. 2, крива 1, ІЧ-ФП спектр Цел є типовим для целюлози [31, 32]. Піки при 3 330, 2 895, 1 637, 1 428, 1 367, 1 026 і 896  $\text{cm}^{-1}$  належать до валентних коливань О–Н, С–Н та Н–О–Н груп деформаційних коливань адсорбованої води, валентних коливань –СН<sub>2</sub> та О–Н груп і скелетних коливань С–О–С піранозного циклу целюлози і валентних коливань С<sub>1</sub>–Н, відповідно, [31, 32] (див. табл. 2).

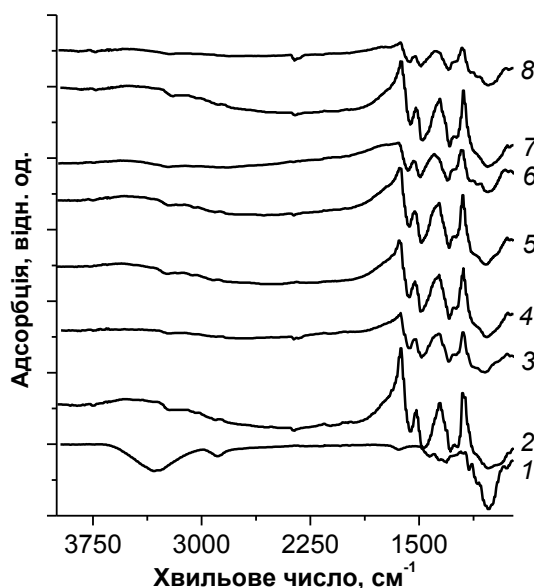


Рис. 2. ІЧ-ФП спектри зразків: Цел – 1; ПАН – 2 і композитів Цел/ПАН – 3–8. Вихідне масове співвідношення Цел : ПАН під час синтезу композита:

1 : 0,1 – 3; 1 : 0,25 – 4; 1 : 0,5 – 5; 1 : 0,75 – 6; 1 : 1 – 7; 1 : 2,5 – 8

Fig. 2. FTIR spectra of following samples: Cel – 1; PAn – 2; composites Cel/PAn – 3–8.

Initial Cel : PAn weight ratio during composites synthesis:

1 : 0,1 – 3; 1 : 0,25 – 4; 1 : 0,5 – 5; 1 : 0,75 – 6; 1 : 1 – 7; 1 : 2,5 – 8

ІЧ-ФП спектр ПАН зображено на рис. 2, крива 2. Широка смуга поглинання при 3 500–1 750  $\text{cm}^{-1}$ , як і вузька смуга при  $\sim 1\,290\ \text{cm}^{-1}$ , відповідають поглинанню полярона [31], що підтверджує утворення допованої форми у вигляді ЕмС – цитрату поліаніліну [27, 33, 34]. На ІЧ-ФП спектрі чистого ПАН (рис. 2, крива 2) простежується п'ять властивих для ПАН характеристичних смуг при  $\sim 1\,581$ , 1 493, 1 300, 1 139 і 822  $\text{cm}^{-1}$ , які належать до валентних коливань хіноїдного (Q) і бензеноїдного (B) циклів N=Q=N і N=B=N у ланцюгу ПАН, C=N валентних коливань вторинних ароматичних амінів, C–H і N–H деформаційних коливань вторинного аміну, відповідно [18, 32, 33]. Широка смуга поглинання в межах 3 500–1 750  $\text{cm}^{-1}$  та зміщення характеристичної смуги коливань бензеноїдного циклу від 1 506 до 1 492  $\text{cm}^{-1}$  (див. рис. 2) свідчить про наявність водневого зв'язку між макромолекулами ПАН, ЦК і Цел через взаємодію між –NH чи –N= групами ПАН і –C(O)OH групами ЦК та поверхневими функціональними групами волокон целюлози [18, 32, 33]. Дві карбоксильні групи ЦК, приєднані до двох –СН<sub>2</sub>–груп, проявляють високу спорідненість стосовно позитивно заряджених груп поляронів макромолекул

ПАН у двох сусідніх макромолекулах [25]. Комбінації серії таких повторюваних ланок можуть призводити до лінійності в структурі макромолекул, а також до утворення деякого розгалуження макромолекулярних ланцюгів ПАН, яке може з'являтися через участь третьої карбоксильної групи або водневих зв'язків –ОН груп ЦК з аміногрупою іншої суміжної макромолекули ПАН. Широкий характер піка при  $1\ 150\ \text{cm}^{-1}$  пов'язаний з високим ступенем делокалізації електрона завдяки більш високому ступеню окиснення ПАН [33].

Таблиця 2

Характеристичні смуги ПАН і Цел та їх хвильові числа

Table 2

Characteristic bands PAn and Cel and their wave numbers

Характеристичні смуги	Хвильове число, $\text{cm}^{-1}$
ПАН [18, 32, 33]	
$\nu(\text{N}=\text{Q}=\text{N})$	1 581
$\nu(\text{N}-\text{B}-\text{N})$	1 493
$\nu(\text{C}-\text{N}_{\text{втор.}})$	1 300
$\delta(\text{C}-\text{H})$	1 139
$\delta(\text{N}-\text{H})$	822
Цел [18, 33]	
$\nu\text{O}-\text{H}$	3 330
$\nu_{\text{c}}(\text{C}-\text{H})$	2 895
$\delta(\text{H}_2\text{O})$	1 637
$\delta(-\text{CH}_2-)$	1 428
$\delta(-\text{OH})$	1 367
C–O–C скелетні коливання піранозного кільця	1 026
$\delta(\text{C}_1-\text{H})$	896

Примітка:  $\nu$  – валентні коливання;  $\delta$  – деформаційні коливання;  $\text{ас}$  – асиметричні;  $\text{с}$  – симетричні;  $\text{B}$  – бензоїдний цикл;  $\text{Q}$  – хіноїдний цикл;  $\text{C}_1$  –  $\alpha$ -атом Карбону в піранозному кільці.

Співвідношення інтенсивностей ( $R$ ) двох основних характеристичних смуг при  $\sim 1\ 581$  і  $\sim 1\ 493\ \text{cm}^{-1}$ , які відповідають валентним коливанням хіноїдного і бензоїдного циклів, відповідно, свідчить про ступінь окиснення ПАН, який розрахований за формулою (3) [34]:

$$R = \frac{I_{1585\pm 1577}}{I_{1507\pm 1492}} \quad (3)$$

Значення результатів розрахунків занесено до табл. 3.

Таблиця 3

Інтенсивність абсорбції ( $I$ ) та співвідношення інтенсивностей ( $R$ ) смуг коливання хіноїдних і бензоїдних циклів у ПАН

Table 3

Intensity of absorption ( $I$ ) and intensity ratio ( $R$ ) of the vibration bands of quinidine and benzenoide rings in PAn

Зразок	$I_{1\ 585\pm 1\ 577}$	$I_{1\ 507\pm 1\ 492}$	$R$
ПАН(0)	0,92	1,05	0,88
Цел/ПАН(1)	0,31	0,35	0,89
Цел/ПАН(2)	0,55	0,62	0,89
Цел/ПАН(3)	0,54	0,63	0,86
Цел/ПАН(4)	0,24	0,26	0,92
Цел/ПАН(5)	0,68	0,78	0,87
Цел/ПАН(6)	0,17	0,19	0,89

Як бачимо зі значень  $R$ , вміст хіноїдних дімінних стосовно бензеноїдних циклів у структурі плівок ПАН є практично однаковим і не залежить від співвідношення аніліну і Цел в реакційному розчині (див. табл. 3) [34].

Як відомо, ПАН у формі емеральдинової солі володіє електронною провідністю [1–4]. Електричні характеристики ПАН і зразків композитів на його основі та результати занесено в табл. 4.

Таблиця 4

Результати вимірювання опору та розрахунку електропровідності досліджених зразків

Table 4

Resistance measurements and electrical conductivity calculations of the investigated samples

Зразок	$R$ , Ом	$\rho$ , Ом·см	$\sigma \cdot 10^3$ , См·см
Цел(0)	–	–	–
ПАН(0)	90,3	239,239	4,21
Цел/ПАН(1)	236,8	627,452	1,61
Цел/ПАН(2)	310,6	822,790	1,22
Цел/ПАН(3)	308,7	817,783	1,21
Цел/ПАН(4)	1 331,7	3 528,090	0,33
Цел/ПАН(5)	2 223,3	5 890,440	0,24
Цел/ПАН(6)	2 733,3	7 241,62	0,13

Найвищою електропровідністю володіє зразок чистого ПАН. Збільшення у композитах вмісту Цел призводить до невеликого зниження електропровідності стосовно чистого зразка ПАН, яке й очікували, через її неелектропровідність. Електропровідність отриманих матеріалів суттєво зросла стосовно целюлози і становить  $0,13 \times 10^{-3} - 1,61 \cdot 10^{-3}$  См·см<sup>-1</sup>.

Отже, шляхом хімічного окиснення аніліну пероксодисульфатом амонію у водних розчинах цитратної кислоти за наявності мікророзмірної целюлози синтезовано зразки композитів Цел/ПАН. Проведений рентгенофазовий аналіз зразків підтверджує про переважно аморфну структуру як целюлози, поліаніліну, так і композитів целюлоза/поліанілін. За результатами інфрачервоного спектрального аналізу зразків показано, що між компонентами композитів існує міжфазова взаємодія через утворення водневих зв'язків. Питома електропровідність синтезованих зразків є дещо нижча за електропровідність поліаніліну, хоча вміст целюлози в композитах є високим. Отримані результати можуть свідчити про успішний хімічний синтез композитів целюлоза/поліанілін.

Подані у цій статті результати досліджень отримано за фінансової підтримки Міністерства освіти і науки України (держбюджетна тема ХФ56-Ф “Нанокompозитні та наноструктуровані системи з каталітичними властивостями”).

1. Guimard N. K., Gomez N., Schmidt C. E. Conducting polymers in biomedical engineering // Prog. Polym. Sci. 2007. Vol. 32. P. 876–921. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2007.05.012>
2. 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>

3. *Yatsyshyn M., Koval'chuk E.* Polyaniline: Chemical synthesis, mechanism of reactions, structure and properties, doping // Proc. Sevchenko Sci. Soc. Chem. Biochem. 2008. Vol. 21. P. 87–102 (in Ukrainian).
4. *Koval'chuk E., Yatsyshyn M., Dumantchuk N.* Chemical synthesis of the nanostructured polyaniline and its applications // Proc. Sevchenko Sci. Soc. Chem. Biochem. 2008. Vol. 21. P. 108–122 (in Ukrainian).
5. *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>
6. *Hnizdiukh Yu. A., Yatsyshyn M. M., Reshetnyak O. V.* Surface Modification of Polymeric Materials by Polyaniline and Application of Polyaniline/Polymeric Composites // Computational and Experimental Analysis of Functional Materials. – Toronto, New Jersey: Apple Academic Press, CRC Press (Taylor & Francis Group). 2017. Ch. 12. P. 423–472.
7. *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 // Carbohydr. Polym. 2009. Vol. 75. P. 660–664.  
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2008.09.010>
8. *Mokhothua T. H., John M. J.* Review on hygroscopic aging of cellulose fibres and their biocomposites // Carbohydrate Polym. 2015. Vol. 131. P. 337–354.  
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.06.027>
9. *Planès J., Wolter A., Cheguettine Y. et al.* Transport properties of polyaniline–cellulose–acetate blends // Phys. Rev. B. 1998. Vol. 58, No. 12. P. 7774–7785.  
DOI: <https://doi.org/S0163-1829-98101235-1>
10. *Finkenstadt V. L.* Natural polysaccharides as electroactive polymers // Appl. Microbiol. Biotechnol. 2005. Vol. 67. P. 735–745.  
DOI: <https://doi.org/10.1007/s00253-005-1931-4>
11. *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: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.07.091>
12. *Joffre T., Wernersson E.L.G., Miettinen A. et al.* Swelling of cellulose fibres in composite materials: Constraint effects of the surrounding matrix // Composit. Sci. Technol. 2013. Vol. 74. P. 52–59. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2012.10.006>
13. *Stejskal J., Trchova M., Sapurina I.* Flame-Retardant Effect of Polyaniline Coating Deposited on Cellulose Fibers // J. Appl. Polym. Sci. 2005. Vol. 98. P. 2347–2354.  
DOI: <https://doi.org/10.1002/app.22144>
14. *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/10.1016/S0014-3057\(98\)00002-0](https://doi.org/10.1016/S0014-3057(98)00002-0)
15. *Ebrahim Sh. M., Kashyout A. B., Soliman M. M.* Electrical and structural properties of polyaniline/cellulose triacetate blend films // J. Polym. Res. 2007. Vol. 14. P. 423–429. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10965-007-9125-7>
16. *Stejskal J., Trchová M., Kovářová 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>



17. *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. DOI: <http://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.12.140>
18. *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: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.09.096>
19. *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: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2016.08.06>
20. *Valente A. J. M., Burrows H. D., Lobo V. M. M.* Sorption of sodium dodecyl sulfate by polyaniline–cellulose acetate polymeric blends as seen by UV–vis spectroscopy // *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects.* 2006. Vol. 275. P. 221–227. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2005.10.020>
21. *Meijerink M. G. H., Strike D. J., de Rooij N. F., Koudelka-Hep M.* Reproducible fabrication of an array of gas sensitive chemoresistors with commercially available // *Sens. Actuators.* 2000. Vol. 68(1–3). P. 331–334. DOI: <https://doi.org/S0925-4005-00.00453-6>
22. *Subramania A., Devi S. L.* Polyaniline nanofibers by surfactant-assisted dilute polymerization for supercapacitor applications // *Polym. Adv. Technol.* 2008. Vol. 19. P. 725–727. DOI: <https://doi.org/10.1002/pat.1016>
23. *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.200700608>
24. *Casado U. M., Quintanilla R. M., Aranguren M. I., Marcovich N. E.* Composite films based on shape memory polyurethanes and nanostructured polyaniline or cellulose–polyaniline particles // *Synt. Met.* 2012. Vol. 162. P. 1654–1664. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2012.07.020>
25. *Ye J. R., Zhai S., Gu Z. J.* et al. Electro-synthesis and characterization of polyaniline nanofibers // *Mater. Lett.* 2014. Vol. 132. P. 377–379. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2014.06.149>
26. *Hong C.-H., Ki S.-J., Jeon J.-H.* et al. 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>
27. *Yatsyshyn M., Makogon V., Demchenko P.* et al. The properties of composites of polyaniline/glaucanite synthesized in aqueous solution of sulfuric acid // *Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem.* 2015. Vol. 55. Pt. 2. P. 360–370. (in Ukrainian)
28. *Yatsyshyn M., Lytvyn Yu., Makogon V.* et al. Synthesis and properties of composites of glaucanite/doped citrate acid polyaniline // *Proc. Sevchenko Sci. Soc. Chem. Biochem.* 2015. Vol. 42. P. 72–85 (in Ukrainian).
29. *Yatsyshyn M., Saldan I., Milanese C.* et al. Properties of Glaucanite/Polyaniline Composite Prepared in Aqueous Solution of Citric Acid // *J. Polym. Environm.* 2016. Vol. 24. P. 196–205. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10924-016-0763-x>
30. *Yatsyshyn M., Makogon V., Reshetnyak O.* et al. Properties of the hybrid glaucanite/polyaniline composites synthesized in the aqueous citrate acid solutions // *Chem. Chem. Technol.* 2016. No. 4. P. 429–435. DOI: <https://doi.org/10.23939/chcht10.04.429>

31. *Chen W., Yu H., Liu Y.* Preparation of millimeter-long cellulose I nanofibers with diameters of 30–80 nm from bamboo fibers // *Carbohydrate Polym.* 2011. Vol. 86. P. 453–461. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.04.061>
32. *Yin J., Xia X., Xiang L.* et al. The electrorheological effect of polyaniline nanofiber, nanoparticle and microparticle suspensions // *Smart Mater. Struct.* 2009. Vol. 18 095007 (11pp). DOI: <https://doi.org/10.1088/0964-1726/18/9/095007>
33. *Stetsiv Yu., Halushchak I., Yatsyshyn M., Serkiz R.* Properties of polyaniline films deposited *in situ* of cellulose acetate substrate // *Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem.* 2016. Vol. 57. Pt. 2. P. 418–431 (in Ukrainian).
34. *Abdiryim T., Xiao-Gang Z., Jamal R.* Comparative studies of solid-state synthesized polyaniline doped with inorganic acids // *Mater. Chem. Phys.* 2005. Vol. 90. P. 367–372. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2004.10.036>

#### SYNTHESIS AND PROPERTIES OF CELLULOSE/POLYANILINE COMPOSITES, DOPED WITH CITRIC ACID

**A. Sukhara<sup>1</sup>, O. Vereshchagin<sup>2</sup>, M. Yatsyshyn<sup>1\*</sup>**

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

<sup>2</sup>*SE Tylose GmbH & Co. AG, Wiesbaden, Germany  
e-mail: oleh.vereshchagin@googlemail.com*

In the present research, the properties of cellulose/polyaniline (Cel/PAn) composites, doped with citric acid were synthesized and investigated. The Cel/PAn composites were synthesized as follows: by chemical oxidation of aniline using ammonium peroxodisulphate as an oxidizing agent in 0.5 M water solution of citric acid in the presence of cellulose microfibrils. The ratio (g : g) aniline : ammonium peroxodisulphate was 1,0 : 2,5, and the ratio of aniline : cellulose (g : g) in the reaction mixtures was 1.0 : 0.1 or 1.0 : 0.25 or 1.0 : 0.5 or 1.0 : 0.75 or 1.0 : 1.0 and 1.0 : 2.5 accordingly. Cellulose fibers were kept in solution of aniline and in 0,5 M solution of citric acid for 1 hour. The oxidant was added by kneading with constant mechanical stirring of the reaction at 20±1 °C for 1 hour. Afterwards the reaction mixture was stirred for an hour additionally and left for 24 hours. The samples were dried in vacuum cabinet at 60 °C and powdered for further investigation.

FTIR and XRD studies of composites help us to draw the conclusion that cellulose and polyaniline have amorphous structure. According to FTIR spectra Cel/PAn composites, we come to the conclusion that between the surface groups of cellulose and polyaniline exists phase interaction due to H-bonding.

It has been established that the content of quinidic diamines relative to benzeneoid cycles in the structure of PAn films is practically the same and does not depend on the ratio of aniline/cellulose. Specific electrical conductivity of the obtained composites is  $0.13 \times 10^{-3}$ – $1.61 \times 10^{-3}$  S sm<sup>-1</sup> and substantially exceeds the electrical conductivity of cellulose. Specific electrical conductivity of PAn is  $4.21 \times 10^{-3}$  S sm<sup>-1</sup>.

The properties of the samples were measured using a diffractometer of the brand Dron-4 with Cu K $\alpha$  radiation ( $\lambda = 1.54060 \text{ \AA}$ ) in the reflection mode. Infrared spectral analysis of Fourier transform (FTIR) of sample powders was performed using a NICOLET IS 10 ATR spectrophotometer in the mode of reflection, which was later transformed into transmission mode. The electrical conductivity of the pelleted specimens was determined by measuring their resistance in the “sandwich” cells and a set of equipment for measuring the resistance of Rigol DM 3 068 at a temperature of  $293 \pm 1 \text{ K}$ , followed by the calculation of the specific electrical conductivity.

*Keywords:* polyaniline, cellulose, citric acid, composites, structures, properties.

Стаття надійшла до редколегії 6.09.2017

Прийнята до друку 11.04.2018