

УДК 547.551.1+544.72.023.2

Анна ЛАВРИСЬ¹, Олег ВЕРЕЩАГІН², Михайло ЯЦИШИН¹

МЕХАНОХІМІЧНИЙ СИНТЕЗ КОМПОЗИТІВ МЕТИЛГІДРОКСИЕТИЛЦЕЛЮЛОЗА/ПОЛІАНІЛІН

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

*²SE Tylose GmbH & Co. AG, Wiesbaden, Federal республіка Німеччина
e-mail: oleh.vereshchagin@googlemail.com*

Механохімічним (твердофазовим) синтезом отримано композити целюлоза/поліанілін. Синтезовані зразки відповідають ознакам композитних матеріалів. Визначено, що структура композитів є аморфною. Усі синтезовані композити володіють електропровідністю. Фізико-хімічні властивості зразків композитів целюлоза/поліанілін досліджено за допомогою ультра фіолетово-видимого (CADAS 100), рентгенофазового (ДРОН-4), інфра червоного з Фур'є перетворенням (NICOLET IS 10), дериватографічного (DERIVATOGRAPH Q 1500 D) аналізів та вимірювання опору.

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

1. Вступ

Використання різних модифікованих природних полімерів для синтезу органічно-органічних композитних матеріалів із синтетичними електропровідними полімерами (ЕПП), як-от поліанілін (ПАН), поліпірол тощо, є надзвичайно актуальним питанням сучасної науки про ЕПП [1–4]. Одне з чільних місць серед природних полімерів належить целюлозі, яку широко використовують у різних технологіях [5]. Перед використанням целюлозу модифікують різними функціональними групами для покращання розчинності, адгезивності тощо. Похідні Цд можуть бути дуже ефективними складовими різноманітних мікро- і наноструктурованих композитів із ЕПП, надаючи їм інших властивостей, зокрема розчинності [1, 6], тоді як ЕПП надають таким композитам електропровідності [7, 8], вогнетривкості [1], термостійкості [7, 9]. Такі композити можуть бути перспективними матеріалами для електродів, датчиків сенсорів газу і мембран [10, 11], антистатичних покриттів [2], компонентів антикорозійних покриттів металів [12], біологічних приводів [13], суперконденсаторів [11] тощо.

Композитні матеріали на основі волокон целюлози і ПАН демонструють властивості, притаманні обом компонентам, а саме електричні та хімічні властивості ПАН, міцність та гнучкість целюлозного волокна [7, 14], що є надзвичайно важливим елементом для крихкого ПАН.

Синтез таких композитних матеріалів проводять, головню, хімічним окисненням аніліну (Ан) різними окисниками у водних розчинах різних кислот за наявності

дисперсних частинок целюлози [1–13]. Альтернативним методом синтезу може слугувати механохімічний синтез композитних матеріалів на основі ПАН та целюлози.

У цій роботі ми дослідили можливість використання механохімічного синтезу композитів ПАН з метилгідроксиетилцелюлозою (умовне позначення Цл/ПАН).

2. Матеріали та методика дослідження

Для синтезу використовували кристалічні: анілінсульфат – $(C_6H_5NH_2)_2H_2SO_4$ (АнСт), амоній пероксодисульфат – $(NH_4)_2S_2O_8$ (АПС) і порошкоподібну модифіковану Цл – метилгідроксиетилцелюлозу. Синтез проводили механічним перетиранням компонентів у фарфоровій ступці впродовж 1 год. Після чого зразки залишали на 24 год в деаерованому аргоні екзикаторі, промивали 500 мл дистильованої води і 50 мл ацетону, а зразок Цл/ПАН 3 після промивання водою додатково промивали 50 мл 0,5 М розчину H_2SO_4 і 50 мл ацетону і сушили у вакуумній шафі за 50 оС при зрідженні 0,9 кС/см² впродовж 24 год.

Масові співвідношення компонентів, які використовували для синтезу зразків, наведено в табл. 1.

Таблиця 1

Склад вихідних сумішей для синтезу композитів Цл/ПАН

Table 1

Composition of the initial mixtures for the synthesis of Cel/PAN composites

| Зразок | <i>m</i> (АнСт), г | <i>m</i> (АПС), г | <i>m</i> (Цл), г |
|----------|--------------------|-------------------|------------------|
| Цл/ПАН 1 | 1,310 | 3,531 | 1,000 |
| Цл/ПАН 2 | 1,310 | 1,766 | 1,000 |
| Цл/ПАН 3 | 1,310 | 1,766 | 0,500 |
| Цл/ПАН 4 | 1,310 | 1,766 | 0,250 |
| Цл/ПАН 5 | 3,060 | 5,460 | 0,250 |

Структуру композитів Цл/ПАН досліджували за допомогою ультрафіолетово-видимого (УФ-В) (CADAS 100), рентгенофазового (РФ) (ДРОН-4), інфрачервоного з Фур'є перетворенням (ІЧ-ФП) (NICOLET IS 10) і дериватографічного (DERIVATOGRAF Q 1500 D) аналізів.

3. Результати досліджень та їх обговорення

У процесі перемішування компонентів простежується зміна забарвлення порошкоподібних зразків. На рис. 1 зображено світліни сумішей компонентів (АнСт, Цл і АПС) в процесі синтезу композитів Цл/ПАН. Аналогічно відбувається зміна забарвлення суміші компонентів (АнСт і АПС) в процесі синтезу поліаніліну. Тільки тривалість індукційного періоду під час синтезу ПАН є меншою (~20 хв), тоді як під час синтезу композита вона становить (~30 хв).

Суміш компонентів змінює забарвлення від світло-білого (див. рис. 1, а) до насиченого темно-зеленого кольору по завершенню твердофазової реакції (див. рис. 1, з). Зміна забарвлення реакційної суміші засвідчує про утворення емеральдинової солі поліаніліну як за наявності Цл, так і за її відсутності [11, 12, 15].

3.1. Структура композитів Цл/ПАН

Отримані продукти – порошки темно-зеленого кольору – досліджували за допомогою різних фізико-хімічних методів. Промивання зразків простежувалось стабільне зелене забарвлення фільтрату (промивної води), спричинене наявністю

водорозчинної фракції ПАн. Аналіз електронних спектрів поглинання фільтрату зразка Цл/ПАн 3 після синтезу і через чотири місяці показав, що спектри відповідають допованій формі ПАн (див. рис. 2) [14–16].



Рис. 1. Візуалізація зміни забарвлення реакційної суміші під час механохімічного синтезу композитів Цл/ПАн, хв після початку синтезу: 0 – *a*; 20 – *б*; 60 – *в*; 24 год – *г*.

Fig. 1. Visualization of colour changes of the reaction mixture during the mechanochemical synthesis of Cel/PAn composites, min after the beginning of synthesis: 0 – *a*; 20 – *b*; 60 – *c*; 24 hours – *d*.

Наявність смуги при $\lambda \approx 350$ нм, плеча при 420 нм і широкої смуги з максимумом при ~ 800 нм відповідають $\pi \rightarrow \pi^*$, полярон $\rightarrow \pi^*$ та $\pi \rightarrow$ полярон переходам, відповідно [9]. На кривій, зображеній на рис. 2, *б*, пік при $\lambda \approx 350$ нм відсутній, два інші – наявні, проте меншої інтенсивності, що може засвідчувати про “старіння” ПАн. Ці результати підтверджують наявність водорозчинної фракції поліаніліну у складі синтезованого композита. Осаду на дні пробірок не виявлено.

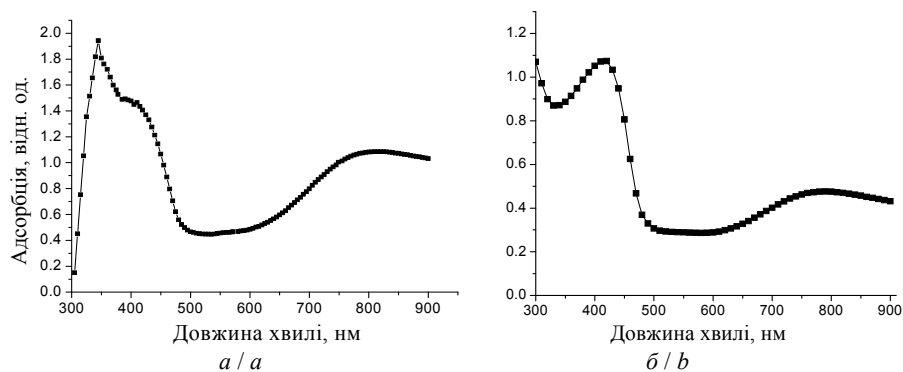


Рис. 2. УФ-В спектри фільтрату зразка Цл/ПАН 3: після синтезу – *a*; через чотири місяці після синтезу – *б*.

Fig. 2. UV-Vis spectra of the filtrate of Cel/PAn 3 sample: after the synthesis – *a*; four months after the synthesis – *b*.

3.1.1. Рентгенофазовий аналіз

Дифрактограми синтезованих зразків, а також Цл зображено на рис. 3. Вигляд дифрактограм композитів відповідає таким, які описані в [11, 13]. На дифрактограмах (див. рис. 3) наявність широкого гало при $2\theta = 12\text{--}33^\circ$ засвідчує про аморфну структуру отриманих зразків. Однак наявність двох характеристичних піків при $2\theta = \sim 20,4^\circ$ та $2\theta = \sim 25,3^\circ$ засвідчує про незначний вміст кристалічної фази ПАН у структурі композитів. Поліанілін у синтезованих зразках має вигляд двох основних форм, характерних для ПАН, а саме – ЕМО та ЕМС [15, 17]. Очевидно, що дифрактограми композитів є сукупністю дифрактограм Цл і ПАН.

Дифрактограма зразка Цл (рис. 3, *e*) засвідчує про те, що целюлоза теж має аморфну структуру з незначною кількістю кристалітів [11, 13].

3.1.2. ІЧ-ФІ спектроскопія зразків

Форма ІЧ-ФІ спектрів зразків у діапазоні $4000\text{--}600\text{ см}^{-1}$ і набір характеристичних смуг відповідають композитам Цл/ПАН [1, 12] (див. рис. 4). Дві характеристичні смуги при ~ 1554 і $\sim 1481\text{ см}^{-1}$ відповідають коливанням хіноїдного і бензенічного кілець, які чергуються в структурі макромолекулярних ланцюгів ПАН і є ідентифікаційними смугами для поліаніліну [6, 7, 12–18].

Смуги при ~ 1283 і $\sim 1235\text{ см}^{-1}$ відповідають ЕМС та ЕМО поліаніліну та свідчать про його високий ступінь допування [6, 7, 12]. Основні характеристичні смуги та їхні хвильові числа наведено у табл. 2. Інтенсивна характеристична смуга в спектрі Цл при 1053 см^{-1} проявляється і в спектрах композитів, що підтверджує наявність Цл у цих зразках.

З рис. 4, *a–в* бачимо, що інтенсивна смуга валентного коливання О–Н групи целюлози при 3453 см^{-1} (див. рис. 4, *з*) відсутня у спектрах зразків композитів. Це може бути ознакою сильної міжфазової взаємодії між макромолекулами Цл та ПАН. Смуга при 2917 см^{-1} проявляється внаслідок асиметричного С–Н коливання у кільці Цл [12, 18].

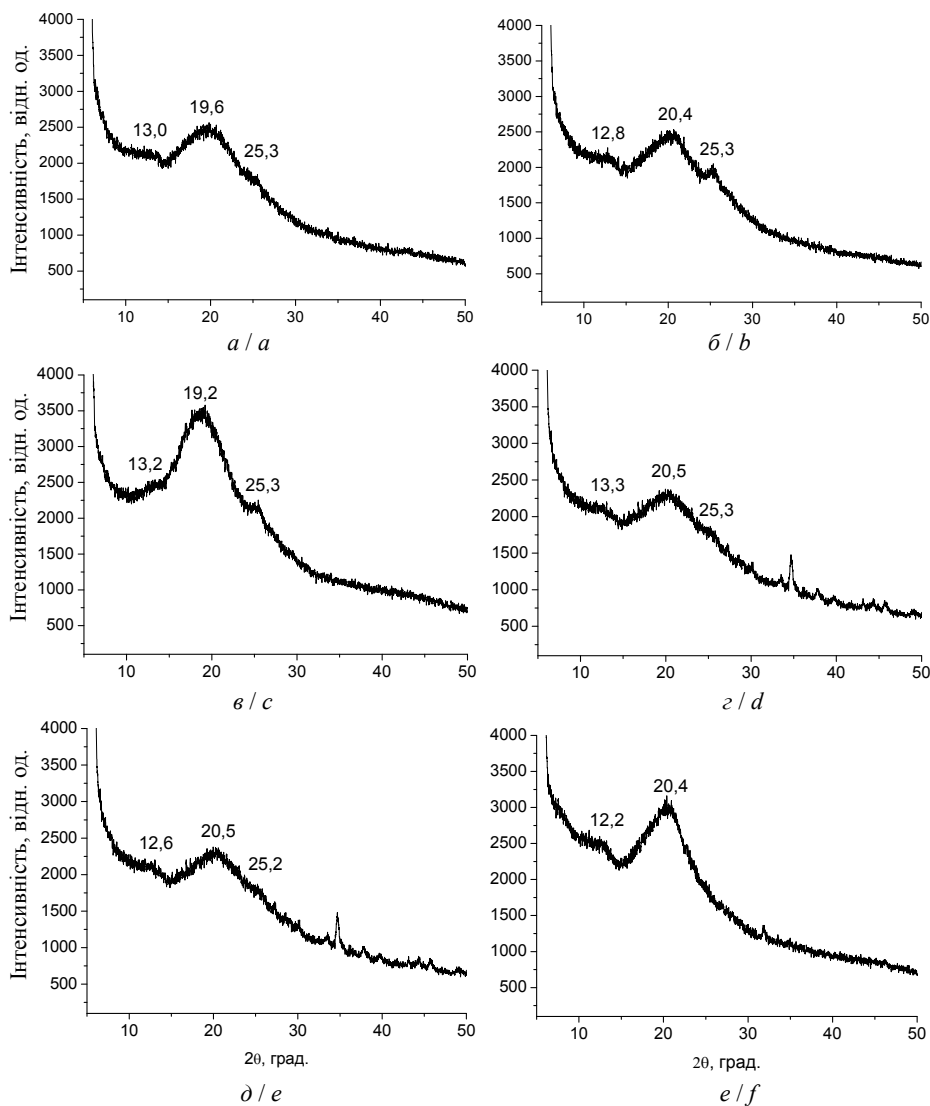


Рис. 3. Дифрактограми зразків: Цл/ПАН 1 – а; Цл/ПАН 2 – б; Цл/ПАН 3 – в; Цл/ПАН 4 – г; Цл/ПАН 5 – д; Цл – е.

Fig. 3. X-ray diffractograms of samples: Cel/PAN 1 – a; Cel/PAN 2 – b; Cel/PAN 3 – c; Cel/PAN 4 – d; Cel/PAN 4 – e, and Cel – f.

3.2. Термогравіметричний аналіз

Зважаючи на подібність результатів, наведених на рис. 2–4, термічний аналіз проводили тільки для перших трьох зразків (див. табл. 1).

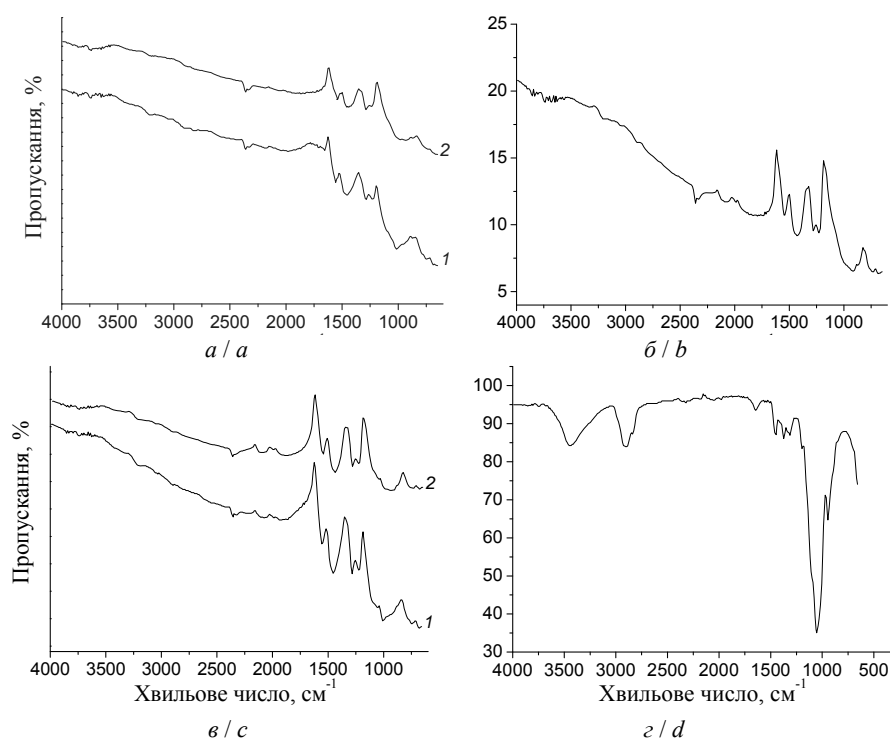


Рис. 4. ІЧ-ФП спектри зразків: *a* – Цл/ПАН 1 (1), Цл/ПАН 2 (2); *б* – Цл/ПАН 3; *в* – Цл/ПАН 4 (1) та Цл/ПАН 5 (2); *г* – зразка Цл.

Fig. 4. FTIR spectra of samples: *a* – Cel/PAn 1 (1) and Cel/PAn 2 (2); *b* – Cel/PAn 3; *c* – Cel/PAn 4 (1) and Cel/PAn 5 (2); *d* – Cel.

Таблиця 2

Основні характеристичні смуги зразків Цл/ПАН

Table 2

The main characteristic bands of Cel/PAn samples

| Зразки | Хвильові числа коливань груп атомів, cm^{-1} | | | | |
|----------|---|---------------------------------------|---------------------------------------|------------------------------|---------------------------------|
| | $\text{NH}_{2\text{св}}, \text{N}-\text{H}_\epsilon$ | $\text{N}=\text{Q}=\text{N}_\epsilon$ | $\text{N}-\text{B}-\text{N}_\epsilon$ | $\text{C}-\text{N}_\epsilon$ | $\text{C}-\text{N}^{+\epsilon}$ |
| Цл/ПАН 1 | 3396 | 1554 | 1481 | 1283 | 1235 |
| Цл/ПАН 2 | 3396 | 1548 | 1474 | 1286 | 1244 |
| Цл/ПАН 3 | 3394 | 1547 | 1459 | 1281 | 1235 |
| Цл/ПАН 4 | 3384 | 1557 | 1455 | 1283 | 1235 |
| Цл/ПАН 5 | 3389 | 1547 | 1449 | 1280 | 1225 |

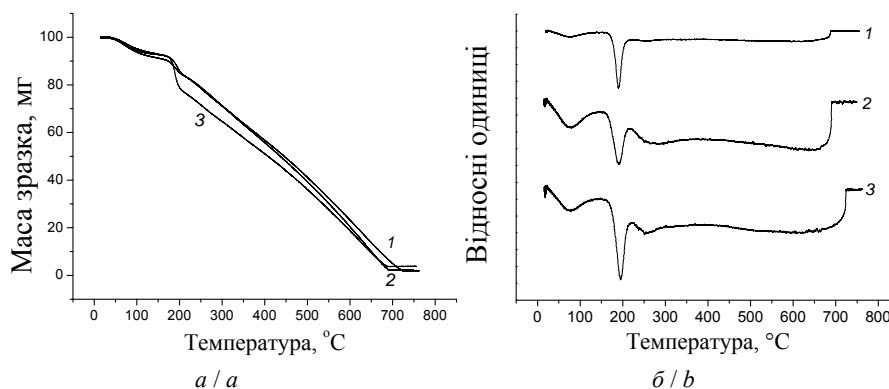


Рис. 5. ТГ (а) і ДТГ (б) криві зразків: Цл/ПАН 1 – 1; Цл/ПАН 2 – 2; Цл/ПАН 3 – 3.

Fig. 5. TG (a) and DTG (b) curves of samples: Cel/PAn 1 – 1; Cel/PAn 2 – 2; Cel/PAn 3 – 3.

За результатами термогравіметричного аналізу (ТГА) бачимо, що зразки композитів Цл/ПАН 1, Цл/ПАН 2 і Цл/ПАН 3 втрачають масу практично однаково. В межах температур 50–140°C відбувається втрата фізично зв'язаної води [12], втрата допанта (H_2SO_4) і води з його гідратної оболонки зразками при $\sim 176^\circ C$. По досягненню 200°C розпочинається термоокиснювальна деструкція ПАН і Цл у композиті, яка супроводжується виділенням летких продуктів деструкції [1, 12].

Завершення деструкції компонентів зразків відбувається при $\sim 700^\circ C$. Втрата маси зразками при цьому становить 100 % (див. рис. 5, а). На кривих диференціального термогравіметричного (ДТГ) аналізу відповідно до втрати маси зразками простежуються два вузькі мінімуми і один широкий у межах 230–700°C (див. рис. 5, б).

3.3. Електропровідність зразків

Поліанілін у формі ЕмС будь-яких кислот володіє електронною провідністю [5–8]. Результати вимірювань та обчислення значень питомої електропровідності для отриманих зразків наведено в табл. 3.

Таблиця 3

Електропровідність зразків Цл/ПАН

Table 3

Electric conductivity of Cel/PAn samples

| Зразок | $\sigma \times 10^{-3}$ (См·см ⁻¹) |
|----------|--|
| Цл/ПАН 1 | 2,3 |
| Цл/ПАН 2 | 18,6 |
| Цл/ПАН 3 | 97,7 |
| Цл/ПАН 4 | 9,1 |
| Цл/ПАН 5 | 19,5 |

Отримані зразки володіють електропровідністю, яка практично відповідає літературним даним [1, 8, 14], що підтверджує гібридність цих композитів з урахуванням того факту, що целюлоза не є електропровідною речовиною [1, 8, 16].

Електропровідність зразка Цл/ПАН 3 становить $97,7 \text{ См}\cdot\text{см}^{-1}$, що майже у п'ять разів перевищує електропровідність зразків Цл/ПАН 2 і Цл/ПАН 5 (див. табл. 3). Такий ефект зумовлений додатковим допуванням зразка Цл/ПАН 3 шляхом промивання його розчином H_2SO_4 .

4. Висновки

За допомогою механохімічного синтезу отримано композити Цл/ПАН з аморфною структурою. Використання метигідроксиетилцелюлози як компонента композитів із поліаніліном приводить до утворення аморфних, електропровідних композитів в складі яких є поліанілін, метигідроксиетилцелюлоза і сульфатна кислота як допант поліаніліну. Завдяки наявності метигідроксиетилцелюлози частина композита є водорозчинною фракцією, а інша частина дисперсним порошком. Термічна стабільність зразків композитів є такою ж, як і стабільність чистого поліаніліну. Усі синтезовані композити володіють електропровідністю.

ЛІТЕРАТУРА

1. 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.
2. 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 // *Synth. Met.* – 2012. – Vol. 162. – P. 1654–1664.
3. Gu Y., Huang J. Nanographite sheets derived from polyaniline nanocoating of cellulose nanofibers // *Mater. Res. Bull.* – 2013. – Vol. 48. – P. 429–434.
4. 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 / O. V. Reshetnyak, G. E. Zaikov (Eds) // Toronto; New Jersey: Apple Academic Press, CRC Press (Taylor@ Francis Group). – 2017. – P. 423–473.
5. Mokhothu T. H., John M. J. Review on hygroscopic aging of cellulose fibres and their biocomposites // *Carbohydr. Polym.* – 2015. – Vol. 131. – P. 337–354.
6. Wu X., Qian X., An X. Flame retardancy of polyaniline-deposited paper composites prepared via in situ polymerization // *Carbohydr. Polym.* – 2013. – Vol. 92. – P. 435–440.
7. Liu D. Y., Sui G. X. Bhattacharyya D. Synthesis and characterization of nanocellulose-based polyaniline conducting films // *Compos. Sci. Technol.* – 2014. – Vol. 30. – P. 31–36.
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. 16. – DOI 10.1016/j.carbon.2016.08.061
9. 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.
10. Dutta D., Sarma T. K., Chowdhury D., Chattopadhyay A. A polyaniline-containing filter paper that acts as a sensor, acid, base, and endpoint indicator and also filters acids and bases // *J. Coll. Interf. Sci.* – 2005. – Vol. 283. – P. 153–159.
11. 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.

12. *Borsoi C., Zattera A. J., Ferreira C. A.* Effect of cellulose nanowhiskers functionalization with polyaniline for epoxy coatings // *Appl. Surf. Sci.* – 2015. – <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.12.140>.
13. *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 // *Compos. Sci. Technol.* – 2013. – Vol. 87. – P. 135–141.
14. *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.
15. *Яцишин М., Завіховська Н., Макогон В. та ін.* Механохімічний синтез композитів поліанілін/глауконіт вмісний мінерал // *Вісник Львів. ун-ту. Серія хім.* – 2015. – Вип. 56, Ч. 2. – С. 388–398.
16. *Vanerjee P.* Polyaniline/carboxymethylcellulose network composites of polyaniline and Carboxymethylcellulose // *Eur. Polym. J.* – 1998. – Vol. 34, No. 10. – P. 1557–1560.
17. *Zou Y., Sun L.-X., Xu F.* Biosensor based on polyaniline–Prussian Blue/multi-walled carbon nanotubes hybrid composites // *Biosens. Bioelectron.* – 2007. – Vol. 22. – P. 2669–2674.
18. *Стеців Ю., Галуцак І., Яцишин М., Серкіз Р.* Властивості плівок поліаніліну, осаджених *in situ* на ацетат целюлозний субстрат // *Вісник Львів. ун-ту. Серія хім.* – 2016. – Вип. 57, Ч. 2. – С. 418–431.

SUMMARY

Anna LAVRYS¹, Oleg VERESHCHAGIN², Mykhaylo YATSYSHYN¹

MECHANOCHEMICAL SYNTHESIS OF THE METHYLHYDROXYETHYLCELLULOSE/POLYANILINE COMPOSITES

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

²*SE Tylose GmbH & Co. AG, Wiesbaden, Federal Republic of Germany
e-mail: oleg.vereshchagin@googlemail.com*

The cellulose/polyaniline composites has been produced by mechanochemical (solid-phase) synthesis. The synthesized samples correspond to characteristics of composite materials. It is determined that the structure of composites is amorphous. Due to the presence of methylhydroxyethylcellulose, which is soluble partially in water, the part of the composites is a water-soluble fraction, while the other part is a disperse powder.

The thermal decomposition of composites in the air atmosphere occurs in three stages, which correspond to the evaluations of water and dopant, thermooxidative destruction of polyaniline and methylhydroxyethylcellulose and products of their destruction, respectively. Thermal stability of composites is the same: it does not depend on the content of cellulose and corresponds to the thermal stability of pure polyaniline. All synthesized composites have electrical conductivity.

An analysis of the results indicate that the nano- and microparticles of polyaniline are encapsulated in a methylhydroxyethylcellulose shell which forms during washing of the samples with water.

Keywords: polyaniline, cellulose, composites, structures, properties.

Стаття надійшла: 17.07.2017.
Після доопрацювання: 10.08.2017.
Прийнята до друку: 20.08.2017.