

УДК 544.72.023.2:547.551.1:544.225.22:535.323

<https://doi.org/10.37827/ntsh.chem.2025.78.080>

Юлія СТЕЦІВ¹, Олег ВЕРЕЩАГІН², Михайло ЯЦИШИН¹, Олександр РЕШЕТНЯК¹

ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОЛІМЕР–ПОЛІМЕРНИХ КОМПОЗИТНИХ ПЛІВОК НА ОСНОВІ ЦЕЛЮЛОЗИ ТА ПОЛІАНІЛІНУ

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

²Шін Етсу Тілозе ТНВ і Ко. АГ,
Rheingaustraße, 190–196, 65203 Вісбаден, Німеччина

Композитні плівки целюлоза-поліанілін (Цел/ПАН) отримано шляхом окиснювальної полімеризації аніліну амоній пероксодисульфатом у водному розчині целюлози у 0,5 М цитратній кислоті (ЦК) та сформовано методом лиття з розчину й випаровування розчинника. Плівки отримано за різних об'ємних співвідношень розчинів компонентів, а саме целюлоза:анілін (Цел:Ан) – 1:0,01, 1: 0,02 та 1: 0,04, відповідно. Структуру композитів аналізували за допомогою методів ІЧ-ФІ та оптичної спектроскопії. Досліджено вплив вмісту ПАН на оптичні властивості отриманих зразків. З'ясовано, що ширина забороненої зони прямого дозволеного переходу композитних плівок Цел/ПАН, синтезованих за збільшення масового вмісту аніліну в 4 рази, зменшується з 2,76 до 2,46 еВ, відповідно.

Ключові слова: поліанілін, целюлоза, плівки, ширина забороненої зони.

Вступ

З часу відкриття в 1970-х роках електропровідні полімери (ЕПП) стали важливою та широко досліджуваною галуззю в матеріалознавстві [1]. Сьогодні ЕПП все частіше використовують як матеріали для оптоелектронних пристроїв, зокрема світлодіодів, батарей, сонячних елементів, адсорбентів важких металів тощо [2–5].

Значний інтерес серед ЕПП має поліанілін (ПАН), що зумовлено широким переліком і простотою методів синтезу, низькою вартістю мономера, множиною форм-станів та їхнім різноманітним забарвленням, швидким допуванням/дедопуванням, чудовим поєднанням із різними матеріалами, доброю стабільністю та екологічністю [6–7]. ПАН є важливим компонентом для створення нового покоління матеріалів з хорошими електричними, електрохромними, оптичними, механічними, технологічними властивостями та простотою обробки [8–9]. Однак ПАН, як і інші ЕПП, має багато недоліків як от порошкоподібний стан, неплавкість і погана розчинність у всіх розчинниках [10] дещо обмежують можливість його використання [11]. Одним із способів поліпшення технологічності та механічних власти-

востей ПАН є його змішування з різними полімерами [8, 12], нанесення на полімери різної природи за допомогою хімічної полімеризації *in situ* [13–14], змішуванням розчинів водорозчинних полімерів із заздалегідь синтезованим ПАН і ПАН-вмісними композитами [15–17], співполімеризація з похідними ПАН або іншими полімерами [18] тощо.

В епоху сталого розвитку велике значення має створення багатофункціональних матеріалів із доступних відновлюваних ресурсів і використання інноваційних технологій переробки, які можуть зменшити залежність від викопної сировини. Серед різноманітних природних матеріалів целюлоза (Цел) завдяки своїй гідрофільності, поширеності у природі, відновлюваності, біорозкладанню та механічним властивостям [19] привернула значну увагу дослідників. Ба більше, наявність –ОН груп у складі молекули целюлози сприяє спорідненості з різними полімерами, враховуючи ЕПП [20]. Однак доступність і реакційна здатність ОН-групи целюлози, обмежена численними міжмолекулярними та внутрішньо молекулярними водневими зв'язками (Н–зв'язки) [21].

Сьогодні композити на основі Цел і ПАН апробовано як перспективні матеріали для сенсорів [22], пристроїв електромагнітного екранування [23], адсорбентів важких металів та барвників [24], суперконденсаторів [25], антибактеріальних агентів [26], біомедичних застосувань [27] тощо. Зазвичай всі застосування Цел зумовлені її нерозчинним станом [22–27]. Праць, в яких використовують водорозчинні аналоги Цел, надзвичайно мало, і основним їхнім застосуванням є стерична стабілізація нано- та мікродисперсій різних речовин [28–29], серед яких і дисперсії ПАН [30–31].

Поєднання властивостей обох цих полімерів дасть змогу отримувати матеріали для використання в оптичній сенсоріці як електродних матеріалів для високопродуктивних гнучких суперконденсаторів тощо. Іншим важливим перспективним аспектом поєднання целюлози, поліаніліну та цитратної кислоти (ЦК) є екологічність подібних матеріалів для розробки зелених функціональних полімерних композитів.

Мета нашої праці – дослідити оптичні властивості гнучких композитних плівок Цел/ПАН, отриманих хімічним окисненням аніліну у водних розчинах водорозчинної целюлози та цитратної кислоти за різного співвідношення компонентів.

Матеріали та методики дослідження

Анілін (Ан) 99,5 %, амоній пероксидисульфат (АПС) ≥ 98 % і цитратна кислота (ЦК) 99,5 % придбано в Sigma-Aldrich, водорозчинна целюлоза –PHARMACONAT 645 (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.).

Композитні плівки Цел/ПАН готували шляхом змішування розчинів целюлози (10 % р-н у 0,5 М ЦК), аніліну (0,1 М р-н у 0,5 М ЦК) та АПС (0,1 М р-н у 0,5 М ЦК) за допомогою магнітної мішалки впродовж 5 хв. Після чого розчини виливали у чашки Петрі та випаровували розчинник впродовж 7 діб за температури $20 \pm 1,0$ °С без перемішування. Товщина отриманих плівок, виміряна мікрометром, становила $((13\text{--}15) \pm 1)$ мкм. Отримано серію зразків за різного об'ємного співвідношення розчинів компонентів (табл. 1).

Спектри поглинання плівок Цел/ПАН реєстрували за допомогою спектрофотометра Cadas 100 (діапазон довжин хвиль 350–900 нм, роздільна здатність сканування 10 нм) стосовно плівки Цел. Інфрачервоні з перетворенням Фур'є (ІЧ-

ФП) спектри зразків отримано за допомогою спектрометра NICOLET IS 10 з детектором DTGS у режимі ослабленого повного відбиття (ATR) у діапазоні від 650 до 4 000 см^{-1} . Роздільна здатність сканування становила 4 см^{-1} .

Таблиця 1

Співвідношення розчинів компонентів для синтезу плівок Цел/ПАН

Table 1

Ratio of component solutions for the synthesis of Cel/PAN films

Зразок	Об'ємне співвідношення розчинів (Цел:АН)	Об'єм розчинів реагентів, мл		
		Цел	АН	АПС
З.І	1:0,01	10	0,1	0,1
З.ІІ	1:0,02	10	0,2	0,2
З.ІІІ	1:0,04	10	0,4	0,4

Результати досліджень та обговорення

У результаті синтезу отримано однорідні, гнучкі композитні плівки Цел/ПАН зеленого кольору, як зображено на рис. 1. Водночас прозорість композитних плівок Цел/ПАН зменшується зі збільшенням вмісту ПАН, а інтенсивність забарвлення – зростає (рис. 1, б, в).

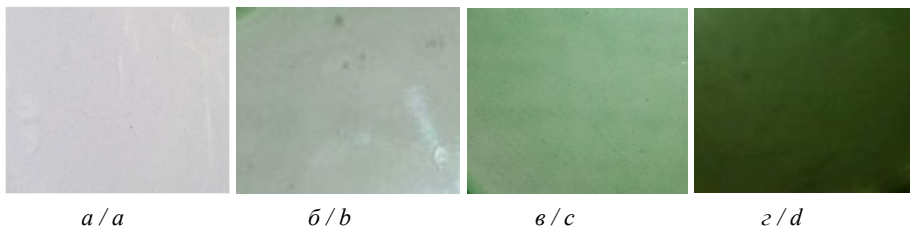


Рис. 1. Світлини зразків:
а – Цел; б – Цел/ПАН (З.І); в – Цел/ПАН (З.ІІ); г – Цел/ПАН (З.ІІІ).

Fig. 1. Photos of samples:
a – Cel; b – Cel/PAN (Z.I); c – Cel/PAN (Z.II); d – Cel/PAN (Z.III).

Спектри поглинання синтезованих зразків Цел/ПАН зображено на рис. 2, а. Зокрема, на електронних спектрах плівок Цел/ПАН (рис. 2) наявні три характеристичні смуги поглинання ПАН у стані емеральдинової солі (ЕмС) [32]. Водночас плівка целюлози не має смуг поглинання в діапазоні 300–900 нм (рис. 2, а, крива 1). Як бачимо з рис. 2, а, зі збільшенням вмісту ПАН у композитній плівці Цел/ПАН простежується збільшення інтенсивності смуг поглинання ПАН (рис. 2, а, криві 2–4). Наявність широкої смуги в ближній інфрачервоній області за ~780–900 нм та плеча у видимій області за ~420 нм (рис. 2, а, криві 2–4) підтверджує утворення ПАН у його електропровідній формі ЕмС [33]. Крім того, зі збільшенням об'ємної концентрації мономера простежується червоний зсув максимуму поглинання від ~780 до 840 нм синтезованих плівок Цел/ПАН, а також зростає співвідношення поглинання за ~780–840 нм (π -полярон перехід) і 310 нм (π - π^* перехід) із ~0,2 до 0,5, що свідчить про збільшення кількості спряжених зв'язків [34].

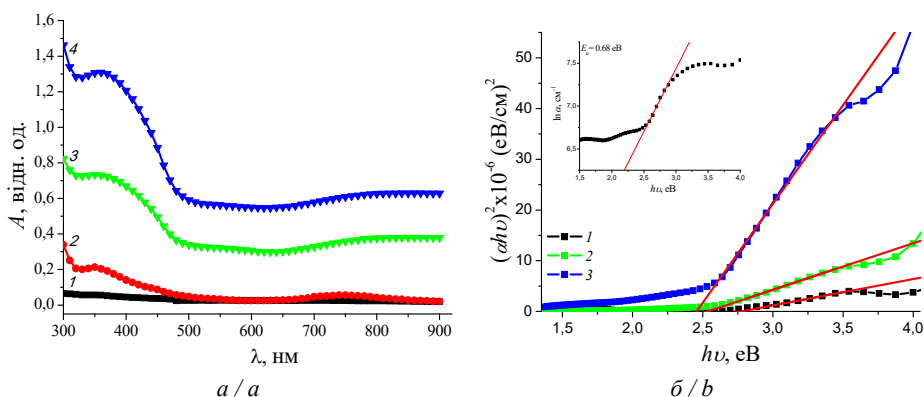


Рис. 2. Абсорбційні спектри (а) та залежність Тауца (б) зразків Цел/ПАН.
Вставка: залежність $\ln \alpha$ від $h\nu$. 1 – Цел; 2 – 3.І; 2 – 3.ІІ; 3 – 3.ІІІ.

Fig. 2. Absorbance spectra (a) and Tauc plot (b) of Cel/PAn samples.
Inset: dependence of $\ln \alpha$ on $h\nu$. 1 – Cel; 2 – 3.І; 2 – 3.ІІ; 3 – 3.ІІІ.

Використовуючи електронні спектри (рис. 2, а), визначено оптичні параметри плівок Цел/ПАН. Зокрема, за допомогою метода Тауца розраховано оптичну ширину забороненої зони (E_g , eV) [35]

$$(\alpha h\nu) = c(h\nu - E_g)^\gamma, \quad (1)$$

де α – коефіцієнт поглинання, cm^{-1} ; c – константа, яка залежить від природи оптичних переходів; γ – константа, яка залежить від типу оптичного електронного переходу; ν – частота випромінювання; h – постійна Планка.

Для розрахунку оптичної ширини забороненої зони прямих дозволених переходів отриманих плівок Цел/ПАН використовували значення константи $\gamma = 1/2$, відповідно [35]. Значення E_g досліджуваних плівок Цел/ПАН отримано екстраполяцією прямолінійної ділянки залежності $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$ до перетину з віссю абсцис (рис. 2). Як видно з отриманих результатів (табл. 2), зростання об'ємного вмісту АН у реакційній суміші зумовлює зменшення E_g синтезованих плівок Цел/ПАН. Це зменшення індуковане збільшенням кластера ПАН (табл. 2), а саме його параметрів: кількості атомів Карбону в кластері (N) [36] та кількості карбонових гексагональних кілець у кластері (M) [37], відповідно, які розраховано за рівняннями

$$E_g = \frac{34,3}{\sqrt{N}}, \quad (2)$$

$$E_g = 2[-2,9|M]^{-0,5}. \quad (3)$$

За оберненою величиною нахилу лінійної ділянки залежності $\ln \alpha$ від $h\nu$ (рис. 2, б, вставка) визначено енергію Урбаха (E_U , eV) синтезованих зразків [38].

Аналіз отриманих результатів (табл. 2) продемонстрував, що синтезовані плівки Цел/ПАН характеризуються невеликою енергією Урбаха, що свідчить про їхню низьку дефектність. Однак зі збільшенням вмісту ПАН (табл. 2) простежується зростання E_U , що свідчить про підвищення розупорядкованості Цел/ПАН плівок. Параметр крутизни (σ_s) для плівок Цел/ПАН, який характеризує розширення краю поглинання, визначено за 293 К рівнянням [38]

$$\sigma_s = \frac{k_B T}{E_u}, \quad (4)$$

де T – температура, К; k_B – постійної Больцмана, еВ·К.

Таблиця 2

Оптичні параметри плівок Цел/ПАН

Table 2

The optical parameters of the Cel/PAn film

Зразок	$E_g \pm 0,03, \text{ eV}$	$E_u \pm 0,03, \text{ eV}$	σ_s	N	M	$n (M)$	$n (R)$
3.I	2.76	0.24	0.10	155	4.42	2.42	2.50
3.II	2.53	0.68	0.04	185	5.26	2.48	2.56
3.III	2.46	0.71	0.04	196	5.56	2.49	2.57

Показник заломлення (n) плівок Цел/ПАН розраховано за такими рівняннями Мосса (Moss) та Равіндри (Ravindra), відповідно [39–40]:

$$E_g n^4 = 95, \quad (5)$$

$$n^4 = \frac{108}{E_g}. \quad (6)$$

Як видно з табл. 2, значення n плівок Цел/ПАН є високим та незначно зростає зі збільшенням вмісту ПАН у композитній плівці.

ІЧ-ФП спектри Цел та ПАН-ЦК, а також композитних плівок Цел/ПАН зображено на рис. 3. На ІЧ-ФП спектрі Цел (з рис. 3) наявні смуги за 3 346, 2 902, 1 646, 1 457, 1 374, 1 054 cm^{-1} , які зачисляють до валентних коливань –ОН груп, зв'язків С–Н, Н–О–Н абсорбованої води, –CH₂, –СН, С–О–С піранозного кільця [9, 41], відповідно.

На ІЧ-ФП спектрі чистого ПАН (рис. 3) простежується характеристичні смуги за \sim 1 581, 1 493, 1 300, 1 139 і 822 cm^{-1} , які належать до валентних коливань хіноїдного (Q) і бензенідного (B) циклів у ланцюгу ПАН, С=N валентних коливань вторинних ароматичних амінів, С–Н і N–Н деформаційних коливань вторинного аміну, відповідно [42–43]. Спектри композитних плівок Цел/ПАН (рис. 3) помітно відрізняються від спектрів чистих компонентів. Окрім характерних піків целюлози та ПАН, інтенсивність яких зменшується порівняно з чистими ПАН та Цел (рис. 3), з'являється смуга за 1 716 cm^{-1} , яка відповідає коливанням карбонільної групи (C=O) [44] цитратної кислоти як допанта ПАН. Як бачимо з рис. 3, простежується сине зміщення піків, особливо за \sim 3 446 cm^{-1} , що свідчить про міжмолекулярну взаємодію між Цел та ПАН [9].

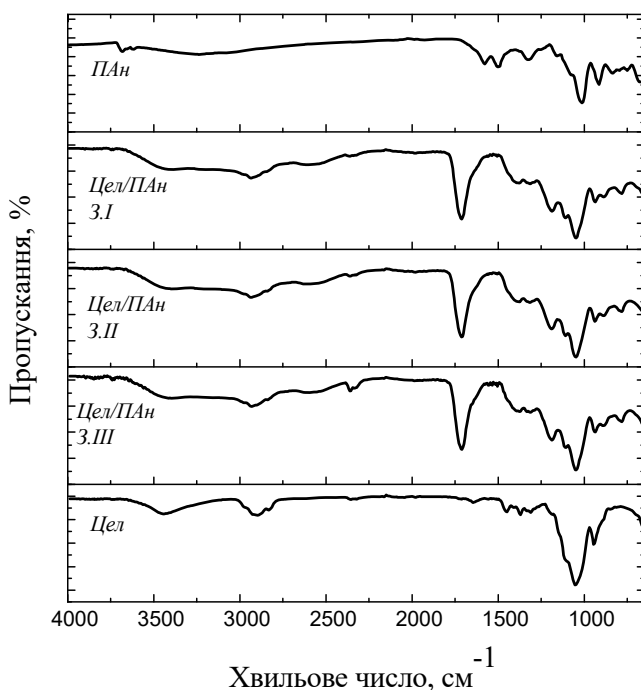


Рис. 3. ІЧ-ФП зразків Цел, Цел/ПАН та ПАН.

Fig. 3. FTIR of the samples Cel, Cel/PAn and Pan.

Висновки

Гнучкі та екологічні полімер–полімерні композити на основі поліаніліну та целюлози отримано шляхом окиснювальної полімеризації цитрату аніліну *in situ* у водному розчині целюлози з використанням амоній пероксодисульфату як окисника. Досліджено вплив співвідношення компонентів на оптичні властивості синтезованих композитних плівок Цел/ПАН. З’ясовано, що оптична ширина забороненої зони плівок Цел/ПАН, розрахована за допомогою метода Тауца, перебуває в діапазоні 2,76–2,46 еВ для плівок Цел/ПАН, синтезованих за масового вмісту Ан 0,1–0,4 г, відповідно. Такі композитні плівки ПАН на основі целюлози можуть бути перспективними матеріалами для сенсорів, провідних клеїв тощо.

Подяка

Подані у цій статті результати досліджень отримано за фінансової підтримки Міністерства освіти і науки України номер державної реєстрації держбюджетної теми: 0123U101857 “Фізико–хімія функціональних наноматеріалів для електро–хімічних систем”).

This work was partly supported by the Simons Foundation (PD-Ukraine-00014574).

ЛІТЕРАТУРА

1. *Guerraf A.E., Ziani I., Jadi S.B. et al.* Smart conducting polymer innovations for sustainable and safe food packaging technologie. *Compr. Rev. Food. Sci. Food Saf.* 2024. Vol. 23(6). P. e70045. <https://doi.org/10.1111/1541-4337.70045>.
2. *Wu X., Fu W., Chen H.* Conductive Polymers for Flexible and Stretchable Organic Optoelectronic Applications. *ACS Appl. Polym. Mater.* 2022. Vol. 4(7). P. 4609–4623. <https://doi.org/10.1021/acsapm.2c00519>.
3. *Lim J.W.* Polymer Materials for Optoelectronics and Energy Applications. *Materials.* 2024. Vol. 17(15). P. 3698. <https://doi.org/10.3390/ma17153698>.
4. *Hasan M.B., Parvez M.M., Abir A.Y., Ahmad M.F.* A review on conducting organic polymers: Concepts, applications, and potential environmental benefits. *Heliyon.* 2025. Vol. 11(3). P. e42375. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2025.e42375>.
5. *Dutta K., De S.* Aromatic conjugated polymers for removal of heavy metal ions from wastewater: a short review. *Environ. Sci.: Water Res. Technol.* 2017. Vol. 3. P. 793–805. <https://doi.org/10.1039/C7EW00154A>.
6. *De Souza Jr.F.G., Barradas T.N., Caetano V.F., Becerra A.* Nanoparticles improving polyaniline electrical conductivity: A meta-analysis study. *Braz. J. Experim. Design Data Anal. Inferen. Stat.* 2022. Vol. 2(1). P. 26–59. <https://doi.org/10.55747/bjedis.v2i1.52468>.
7. *Sharma N., Singh A., Kumar N. et al.* A review on polyaniline and its composites: from synthesis to properties and progressive applications. *J. Mater. Sci.* 2024. Vol. 59. P. 6206–6244. <https://doi.org/10.1007/s10853-024-09562-z>.
8. *Yan Y., Jiang Y., Ng E.L.L., et al.* Progress and opportunities in additive manufacturing of electrically conductive polymer composites. *Mater. Today Adv.* 2023. Vol. 17. P. 100333. <https://doi.org/10.1016/j.mtadv.2022.100333>.
9. *Al-Harbi N., Atta A., Henaish A.M.A. et al.* Structural, characterization, and linear/nonlinear optical behavior of polyaniline/cellulose acetate composite films. *J. Mater. Sci: Mater Electron.* 2023. Vol. 34. P. 1215. <https://doi.org/10.1007/s10854-023-10598-1>.
10. *Cao Y., Qiu J., Smith P.* Effect of solvents and co-solvents on the processibility of polyaniline: I. solubility and conductivity studies *Synth. Met.* 1995. Vol. 69(1–3). P. 187–190. [https://doi.org/10.1016/0379-6779\(94\)02412-R](https://doi.org/10.1016/0379-6779(94)02412-R).
11. *Rana A.K., Scarpa F., Thakur V.K.* Cellulose/polyaniline hybrid nanocomposites: Design, fabrication, and emerging multidimensional applications. *Ind. Crops Prod.* 2022. Vol. 187. P. 115356. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2022.115356>.
12. *Bhadra J., Al-Thani N.* Advances in blends preparation based on electrically conducting polymer. *Emergent Mater.* 2019. Vol. 2. P. 67–77. <https://doi.org/10.1007/s42247-019-00027-7>.
13. *Hnizdiukh Yu.A., Yatsyshyn M.M., Reshetnyak O.V.* Surface Modification of Polymeric Materials by Polyaniline and Application of Polyaniline/Polymeric Composites. In: Reshetnyak O. V., Zaikov G. E. (eds.) *Computational and Experimental Analysis of Functional Materials*. Apple Academic Press, CRC Press (Taylor & Francis Group). Toronto; New Jersey 2017. P. 423–473. <https://doi.org/10.1201/9781315366357-12>.
14. *Stetsiv Y.A., Yatsyshyn M. M., Nykypanchuk D. et al.* Characterization of polyaniline thin films prepared on polyethylene terephthalate substrate. *Polym. Bull.* 2021. Vol. 78. P. 6251–6265. <https://doi.org/10.1007/s00289-020-03426-7>.
15. *Abdelhamied M.M., Atta A., Abdelreheem A.M. et al.* Synthesis and optical properties of PVA/PANI/Ag nanocomposite films. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* 2020. Vol. 31(24). P. 22629–22641. <https://doi.org/10.1007/s10854-020-04774-w>.

16. Homma T., Kondo M., Kuwahara T., Shimomura M. Polyaniline/poly(acrylic acid) composite film: a promising material for enzyme-aided electrochemical sensors. *Eur. Polym. J.* 2015. Vol. 62. P. 139–144. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2014.11.017>.
17. Wissa D.A., Ward A.A., Gad S.A. et al. Preparation Novel Polyvinyl Alcohol/Polyaniline Hybrid Nanocomposites Based on Barium Titanate and Magnetite. *J. Cluster Sci.* 2025. Vol. 36(4). P. 132. <https://doi.org/10.1007/s10876-025-02855-6>.
18. Shaari H.A.H., Ramli M.M., Mohtar M.N. et al. Synthesis and Conductivity Studies of Poly(Methyl Methacrylate) (PMMA) by Co-Polymerization and Blending with Polyaniline (PANi). *Polymers.* 2021. Vol. 13(12). P. 1939. <https://doi.org/10.3390/polym13121939>.
19. Etale A., Onyianta A.J., Turner S.R., Eichhorn S.J. Cellulose: A Review of Water Interactions, Applications in Composites, and Water Treatment. *Chem. Rev.* 2023. Vol. 123(5). P. 2016–2048. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.2c00477>.
20. Moon R.J., Martini A., Nairn J. Cellulose: Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites. *Chem. Soc. Rev.* 2011. Vol. 40. P. 3941–3994. <https://doi.org/10.1039/C0CS00108B>.
21. Thambidurai S., Pandiselvi K. Polyaniline/Natural Polymer Composites and Nanocomposites. Chapter 9. *Polyaniline Blends, Composites, and Nanocomposites.* 2018. P. 235–256. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-809551-5.00009-6>.
22. Yang L., Yang L., Wu S. et al. Three-dimensional conductive organic sulfonic acid co-doped bacterial cellulose/polyaniline nanocomposite films for detection of ammonia at room temperature. *Sens. Actuators, B.* 2020. Vol. 323. P. 128689. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2020.128689>.
23. Xiong C., Zheng C., Zhang Z. et al. Polyaniline@cellulose nanofibers multifunctional composite material for supercapacitors, electromagnetic interference shielding and sensing. *J. Materiomics.* 2025. Vol. 11(1). P. 100841. <https://doi.org/10.1016/j.jmat.2024.01.015>.
24. Sharma R., Nath P.C., Mohanta Y.K. et al. Recent advances in cellulose-based sustainable materials for wastewater treatment: An overview. *Inter. J. Biol. Macromol.* 2024. Vol. 256(2). P. 128517. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.128517>.
25. Gong Q., Li Y., Liu X. et al. A facile preparation of polyaniline/cellulose hydrogels for all-in-one flexible supercapacitor with remarkable enhanced performance. *Carbohydr. Polym.* 2020. Vol. 245. P. 116611. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.116611>.
26. Shalini A., Nishanthi R., Palani P., Jaisankar V. One pot synthesis, characterization of polyaniline and cellulose/polyaniline nanocomposites: application towards in vitro measurements of antibacterial activity. *Mater. Today Proc.* 2016. Vol. 3(6). P. 1633–1642. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2016.04.053>.
27. Zhang R., Li Y., Ci Y. et al. Synthesis and characterization of polyaniline-based composites using cellulose nanocrystals as biological templates. *Int. J. Biol. Macromol.* 2024. Vol. 269(1). P. 132098. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2024.132098>.
28. Smiitukh O.V., Yanchuk O.M., Marchuk O.V. et al. Electrochemical Synthesis of Nanoparticles of Zinc Oxide Using Film Former MHB 3000 P2. *Phys. Chem. Solid State.* 2025. Vol. 26(1). P. 118–123. <https://doi.org/10.15330pcss.26.1.118-123>.
29. Smiitukh O.V., Yanchuk O.M., Marchuk O.V. et al. Electrochemical Synthesis of Zinc Oxide in the Presence of Surfactant FARMACOAT. *J. Nano Electron. Phys.* 2025. Vol. 17(1). P. 01015(5pp). [https://doi.org/10.21272/jnep.17\(1\).01015](https://doi.org/10.21272/jnep.17(1).01015).
30. Chattopadhyay D., Bain M.K. Electrically conductive nanocomposites of polyaniline with poly(vinyl alcohol) and methylcellulose. *J. Appl. Polym. Sci.* 2008. Vol. 110(5). P. 2849–2853. <https://doi.org/10.1002/app.28836>.
31. Hussin H., Gan S.N., Mohamad S., Phang S.W. Synthesis of Water-soluble Polyaniline by Using Different Types of Cellulose Derivatives. *Polym. Polym. Composites.* 2017. Vol. 25(7). P. 515–519. <https://doi.org/10.1177/096739111702500702>.

32. *Assem H.D., Donkor M.E.K., Tamakloe R.Y., Nkum R.K.* A Review of UV-Vis on Polymers; Polyaniline (PANI) and Its Nanocomposites. *Eur. J. Appl. Sci.* 2024. Vol. 12(2). P. 322–346. <https://doi.org/10.14738/aivp.122.16797>.
33. *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. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2004.10.036>.
34. *Saravanan S., Anantharaman M.R., Venkatachalam S. et al.* Studies on the optical band gap and cluster size of the polyaniline thin films irradiated with swift heavy Si ions. *Vacuum.* 2007. Vol. 82. P. 56–60. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2007.03.008>.
35. *Atta A., Abdelhamied M.M., Abdelreheem A.M., Berber M.R.* Flexible Methyl Cellulose/Polyaniline/Silver Composite Films with Enhanced Linear and Nonlinear Optical Properties. *Polymers.* 2021. Vol. 13(8). P. 1228. <https://doi.org/10.21203/rs.3.rs-270302/v1>.
36. *Gupta S., Choudhary D., Sarma A.* Study of Carbonaceous Clusters in Irradiated Polycarbonate with UV–vis Spectroscopy. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* 2000. Vol. 38(12). P. 1589–1594. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-0488\(20000615\)38:12<1589::AID-POLB30>3.0.CO;2-K](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-0488(20000615)38:12<1589::AID-POLB30>3.0.CO;2-K).
37. *Kumar R., Ali S.A., Mahur A.K. et al.* Study of optical band gap and carbonaceous clusters in swift heavy ion irradiated polymers with UV–Vis spectroscopy. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B.* 2008. Vol. 266. P. 1788–1792. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2008.01.010>.
38. *Al-Hada N.M., Al-Ghaili A.M., Baqer A.A. et al.* Radiation-induced synthesis, electrical and optical characterization of conducting polyaniline of PANI/PVA composites. *Mater. Sci. Eng. B.* 2020. Vol. 261. P. 114758. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2020.114758>.
39. *Sharma E., Sharma P.* Applicability of different models of energy bandgap and refractive index for chalcogenide thin films. *Mater. Today: Proc.* 2020. Vol. 28. P. 92–95. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.01.342>.
40. *Gomaa H.M., Yahia I.S., Zahran H.Y.* Correlation between the static refractive index and the optical bandgap: Review and new empirical approach. *Phys. B.* 2021. Vol. 620. P. 413246. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2021.413246>.
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. *Casado U.M., Quintanilla R.M., Aranguren M.I. et al.* Composite films based on shape memory polyurethanes and nanostructured polyaniline or cellulose–polyaniline particles. *Synth. Met.* 2012. Vol. 162. P. 1654–1664. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2012.07.020>.
43. *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. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.09.096>.
44. *Rajini R., Venkateswarlu U., Rose C. et al.* Studies on the composites of cellulose triacetate (prepared from sugar cane pulp) and gelatin. *J. Appl. Polym. Sci.* 2021. Vol. 82(4). P. 847–853. <https://doi.org/10.1002/app.1916>.

SUMMARY

Yuliia STETSIV¹, Oleg VERESHCHAGIN², Mykhaylo YATSYSHYN¹, Oleksandr RESHETNYAK¹

**OPTICAL PROPERTIES OF POLYMER-POLYMER COMPOSITE FILMS
BASED ON CELLULOSE AND POLYANILINE**

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

²*SE Tylose GmbH & Co. KG,
Rheingaustraße, 190–196, 65203 Wiesbaden, Germany*

In the present work, the flexible cellulose-polyaniline (Cel/PAn) composite films have been successfully synthesized by in situ oxidation polymerization method and formed by solution casting and solvent evaporation. The aniline was polymerized with ammonium peroxodisulfate as oxidant in an aqueous solution of cellulose in 0.5 M citric acid (CA) at room temperature. The cellulose-polyaniline films were obtained by using different volume ratios of component solutions, namely cellulose:aniline (Cel:An) – 1:0.01, 1:0.02 та 1:0.04, respectively. The photos of obtained samples showed that homogenous distribution of polyaniline in the composites. The structural properties of the cellulose, polyaniline and cellulose-polyaniline composites were also analyzed using Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and ultraviolet-visible spectroscopy (UV-vis) methods, respectively. The FTIR recorded a decrease in the intensities of cellulose-polyaniline, indicating the successful incorporation of polyaniline in the composite. The effect of polyaniline content on the optical properties of the obtained samples was studied. The absorption edge, optical band gap and number of carbon cluster were estimated. The optical band gaps were obtained by Tauc's relation from UV-vis absorption spectra. It was found that the optical band gap of the direct transition of cellulose-polyaniline composite films decreases from 2.76 to 2.46 eV, where synthesized with a 4-fold increase in the mass content of aniline, respectively. The Urbach energy values were increased with the increase of polyaniline content. In addition, carbon clusters of cellulose-polyaniline films number is enhanced from 155 to 196. Moreover, the optical coefficients such refractive indexes of the cellulose-polyaniline films were determined. This work provides a straightforward method to prepare flexible cellulose-polyaniline films, which could be applied in sensors, flexible electrodes and flexible displays.

Keywords: polyaniline, cellulose, films, band gap.

Стаття надійшла: 18.07.2025.
Після доопрацювання: 16.08.2025.
Прийнята до друку: 26.09.2025.