
Olivera Živojinović i Dragana Sretenović

Optimizacija sinteze i karakterizacija polianilina dopiranog poli(4-stirensulfonskom kiselinom) i njegova primena u određivanju jona olova

Polianilin dopiran poli(4-stirensulfonskom kiselinom), PANI-PSSA, sintetisan je pri različitim uslovima hemijskim i elektrohemijskim putem. U svrhu dokazivanja prisustva poli(4-stirensulfonske kiseline) (PSSA) u matrici polianilina (PANI) izvršena je karakterizacija proizvoda hemijskih i elektrohemijskih polimerizacija. Cikličnom voltametrijom, merenjem provodljivosti, Raman-, infracrvenom, ultraljubičastom i vidljivom spektroskopijom, kao i skenirajućom elektronskom mikroskopijom ispitana su elektrohemijска svojstva, morfologija i hemijska struktura polimera. Elektrohemijskim putem sintetisan je tanak sloj polimera na elektrodi od staklastog ugljenika. Tako modifikovana elektroda upotrebljena je za detekciju jona olova pri čemu je izmerena donja granica detekcije od 5.0×10^{-6} mol/L Pb²⁺. Proizvod hemijske polimerizacije upotrebljen je za dobijanje više podataka o hemijskim i elektrohemijskim svojstvima PANI-PSSA. Izvršena je optimizacija uslova hemijske sinteze da bi se dobio polimer veće elektroprovodljivosti. Najviša izmerena provodljivost iznosi 0.064 S/cm.

Uvod

Polianilin (PANI) pokazuje osobine provodnika u obliku emeraldin soli koja predstavlja poluoksidovani, protonovani (dopirani) oblik formule (B-NH^{•+}-B-NH-)_n(A⁻)_n, gde A⁻ označava dopant anjon, a B – benzenov prsten.

Prednosti polianilina u odnosu na ostale provodne polimere su znatno niža cena, jednostavan način sinteze, stabilnost u atmosferskim uslovima, visoka električna provodljivost (koja dostiže vrednosti u rangu metala, 10^3 S/cm), redoks-aktivnost i elektrohromizam (Ćirić-Marjanović 2013). Pored toga, mogućnost pretvaranja polianilina iz jednog oblika u drugi i kombinovanje različitih osobina tih oblika još je jedna od prednosti ovog polimera (Rakić *et al.* 2011).

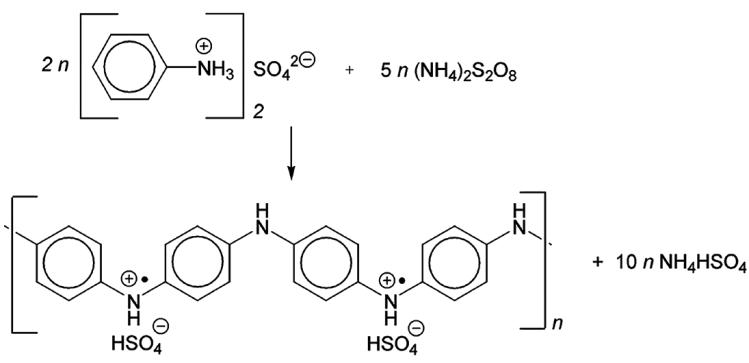
Najčešće korišćena metoda sinteze PANI je hemijska oksidaciona polimerizacija (slika 1). Anilin se korišćenjem amonijum-peroksidi-sulfata (APS) oksiduje u kiseloj sredini pri čemu se kao talog formira PANI. Plavo obojeni pernigranilinski oblik u krajnjoj fazi reakcije prelazi u zelenu emeraldin so. Reakcija je egzotermna i pored nastalog PANI nastaje i sumporna kiselina kao sporedni proizvod.

U našem istraživanju PANI je dopiran poli(4-stirensulfonskom kiselinom), PSSA (slika 2), tako što je polimerizacija anilina vršena u prisustvu ove polimerne kiseline. Osobine dopant anjona utiču na stabilnost i elektroprovodljivost PANI (Vivekanandan *et al.* 2011). U nedavnim istraživanjima primećeno je stvaranje nanočestica polianilina, npr. nanocevi, u prisustvu organskih sulfonskih kiselina (Yang *et al.* 2007). Disocijacijom PSSA nastaje polistirensulfonatni anjon (PSS⁻), koji tokom sinteze biva upleten među lance PANI i time imobilisan u njegovoj matrici. Pozitivno naelektrisanje PANI lanca u formi emeraldin soli kompenzovano je negativnim naelektrisanjem PSS-anjona (slika 3).

Olivera Živojinović (1995), Velika Ivanča, Majdanska 4, učenica 3. razreda Gimnazije u Mladenovcu

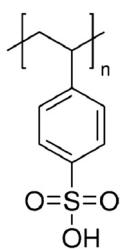
Dragana Sretenović (1995), Lučani, Ivo Andrića 5, učenica 3. razreda Gimnazije „Sveti Sava” u Požegi

MENTOR: dr Gordana Ćirić-Marjanović, vanredni profesor, Fakultet za fizičku hemiju, Univerzitet u Beogradu



Slika 1. Jednačina hemijske polimerizacije anilinium-sulfata sa APS kao oksidacionim sredstvom i dobijanje PANI u obliku emeraldin soli

Figure 1. Equation of chemical polymerization of anilinium sulfate with APS as an oxidant and PANI emeraldine salt formation



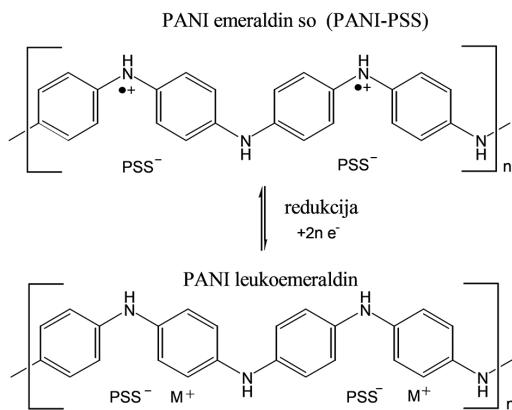
Slika 2. Struktura poli(4-stirensulfonske kiseline), PSSA

Figure 2. Structure of poly(4-styrenesulfonic acid), PSSA

Elektrohemski sintetisan oksidovani oblik PANI-PSSA tokom procesa redukcije na elektrodi (prelaz PANI u leukoemeraldinski oblik) privlačiće pozitivno nanelektrisane jone M^+ iz rastvora da bi se kompenzovalo negativno nanelektrisanje PSS^- anjona koji, zbog svojih dimenzija, međusobne upletenosti sa PANI i međumolekulske interakcije između njih, neće moći da se udaljavaju od PANI lanaca. U obrnutom procesu oksidacije nastaje PANI emeraldin so, polikatjonski oblik, odbijaće katjone M^+ , usled čega će oni odlaziti u rastvor. PSS^- anjoni ostaju imobilisani i u toku procesa oksidacije iz istih razloga kao i tokom redukcije.

Princip detekcije jona metala elektrohemiskom metodom anodne stripping voltametrije (ASV) pomoću PANI-PSSA je sledeći. Tokom redukcije, u PANI-PSSA film mogu ulaziti različiti katjoni iz rastvora u koji je polimer uronjen,

kao npr. Pb^{2+} katjoni. Paralelno sa redukcijom PANI komponente polimera, može se istovremeno odvijati i redukcija prisutnog katjona do elementarnog oblika, metala ($\text{Pb}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Pb}$), ukoliko se primeni odgovarajući, dovoljno negativni potencijal. Kada se potom elektroda postepeno dovodi na pozitivniji napon, dolazi do oksidacije PANI i njegovog prelaska u formu emeraldin soli, pri čemu se dešava oksidacija metala do katjona koji narušta elektrodu. Otpu-



Slika 3. Jednačina reakcije redukcije/oksidacije PANI u PANI-PSSA praćena ulaskom/izlaskom katjona (M^+) u/iz polimera. Anjoni PSS^- ostaju imobilisani u matrici PANI

Figure 3. Equation of reduction/oxidation of PANI in PANI-PSSA followed by entrance/release of cations (M^+) into/from the polymer. PSS^- anions remain immobilized in PANI matrix

šteni Pb^{2+} katjoni mogu se detektovati anodnom striping voltametrijom.

Cilj ovog rada je: potvrda ugradnje PSSA u polianilin, ispitivanje elektrohemijskih svojstava i detekcija jona olova elektrohemjni sintetisanim PANI-PSSA, i sinteza PANI-PSSA sa što većom elektroprovodljivošću.

Eksperiment

Skica eksperimenta

PANI-PSSA je sintetisan dvema metodama: hemijskom i elektrohemijskom. Elektrohemijskim putem sintetisan je tanak sloj polimera na elektrodi. Tako modifikovana elektroda je upotrebljena za detekciju jona olova. Pored toga, izvršena je karakterizacija tankih filmova ramanском spektroskopijom, cikličnom voltametrijom i elektronskom mikroskopijom s ciljem određivanja njihovih elektrohemijskih svojstava. Proizvod hemijske polimerizacije upotrebljen je za dobijanje više podataka o hemijskim i elektrohemijskim svojstvima PANI-PSSA, pre svega o elektroprovodljivosti. Karakterizacione metode kojima je ovaj proizvod podvrgnut su: FTIR i UV-Vis spektroskopije, skenirajuća elektronska mikroskopija, kao i ispitivanje električne provodljivosti.

Elektrohemijska sinteza PANI-PSSA

Za elektrohemiju sintezu 25.0 mL reakcione smeše pripremljeno je tako da je molski odnos anilina i monomernih jedinica PSSA iznosio 1:1. Koncentracije sastojaka smeše su iznosile: 0.08 mol/L anilina, 0.08 mol/L PSSA monomernih jedinica i 0.1 mol/L HCl.

U elektrohemiju celiju uređaja za cikličnu voltametriju Princeton Applied Research Potentiostat/Galvanostat Model 273 preneta je 10 mL reakcionog rastvora. Kao radne elektrode za sintezu PANI-PSSA filma korišćene su platinska pločica i elektroda od staklastog ugljenika (GC). Elektroda od platine ($15 \times 9 \text{ mm}^2$) pre upotrebe žarena je do crvenog usijanja i ohlađena na sobnu temperaturu. Elektrode od staklastog ugljenika ($15 \times 3 \text{ mm}^2$) pre upotrebe su polirane šmirgl papirom finoće P1000A. Ostatak površine elektrode koja nije potrebna za sintezu prekriven je slojem bezbojnog laka za nokte, da bi bilo sprečeno neželjeno stvaranje filma PANI na stranicama koje nisu okrenute direktno ka pomoćnoj i referentnoj elektrodi. Pomoćna elektroda bila je platinska pločica, a kao referentna korišćena je zasićena kalomelska elektroda (SCE).

Elektrohemijska sinteza izvedena je primenom ciklične voltametrije, sa promenom potencijala u opsegu od 0 do 1 volta. Nakon sinteze, PANI-PSSA filmovi su čuvani u rastvoru HCl koncentracije 0.1 mol/L. Sintetisano je pet tankih filmova, jedan na platinskoj i četiri na GC elektrodi, prema uslovima datim u tabeli 1.

Karakterizacija elektrohemijski sintetisanog PANI-PSSA

Tabela 1. Uslovi elektrohemijske sinteze PANI-PSSA filmova na GC i Pt elektrodama

Naziv elektrode modifikovane PANI-PSSA filmom:	Dimenzije (mm^2)	broj ciklusa	brzina promene potencijala (mV/s)	priprema elektrode
Pt1	15×9	15	50	Žarena
GC2	15×3	30	50	Polirana
GC3	15×3	15	50	Polirana
GC4	15×3	15	50	Nova, nepolirana
GC5	15×3	15	100	Polirana

Cikličnom voltametrijom ispitana su redoks svojstva sintetisanog filma PANI-PSSA u rastvoru HCl 0.1 mol/L, u opsegu potencijala 0-1 V, pri brzini promene potencijala 50 mV/s.

DXR Raman spektrometrom (Thermo Scientific, USA) snimljeni su ramanski spektri osušenih elektroda Pt1, GC2 i GC3 u opsegu talasnih brojeva 1800 do 400 cm⁻¹, na po tri različite tačke površine. Korišćen je monohromatski laser ($\lambda = 780$ nm, snage 0.3 mW).

Površina elektrode sa slojem PANI-PSSA snimljena je skenirajućim elektronskim mikroskopom (JEOL JSM-6610LV) pri uvećanju do 50 hiljada puta i naponu 30 kV.

Detekcija jona olova elektrodama modifikovanim PANI-PSSA slojem

Film PANI-PSSA deponovan na elektrodi od staklastog ugljenika (GC) korišćen je kao radna elektroda troelektrodnog voltametrijskog sistema (Metrohm 797 VA Computrace) za određivanje Pb²⁺ jona u rastvoru. Korišćena je tehnika anodne striping voltametrije, sa konstantnim vremenom depozicije od 300 s, depozicionim potencijalom od -0.95 V i merenjem jačine struje u elektrolitu pri vrednostima napona u opsegu od -0.7 do -0.2 V. Kao elektrolit korišćen je acetatni pufer, pH 4.5. Koncentracije olovo-acetata u probama iznosile su: 1×10^{-7} , 5×10^{-7} , 1×10^{-6} , 3×10^{-6} , 5×10^{-6} , 9×10^{-6} i 1×10^{-5} mol/L. Merenja su za svaku od sedam proba vršena po tri puta.

Hemijska sinteza PANI-PSSA

Kod hemijske oksidativne polimerizacije anilina potreban je inicijator reakcije, koji omogućava stvaranje elektrofilnog nitrenijum-katjona u inicijalnoj fazi reakcije (Ćirić-Marjanović *et al.* 2008). Kao inicijator reakcije korišćen je amonijum-peroksidisulfat, APS. Optimalan molski odnos APS i monomera (anilina) za dobijanje emeraldin soli iznosi 1.25:1 (Rakić *et al.* 2011). Molski odnos anilina i monomernih jedinica PSSA iznosio je 1:1. Na osnovu toga, u prvi odmerni sud od 25.0 mL odmereno je 5.56 g 18% rastvora PSSA i 0.49 mL anilina. Sud je dopunjeno do odgovarajuće oznake rastvorom HCl koncentracije 0.1 mol/L. U drugom odmernom sudu (25.0 mL) rastvoreno je 1.54 g APS u 0.1

mol/L HCl. U čaši od 100 mL pomešani su sadržaji iz prvog i drugog normalnog suda. Rastvor je mešan na 1000 obrtaja po minuti. Nakon isticanja potrebnog vremenskog intervala odvijanja reakcije smeša je procedena, kako bi se reakcija zaustavila stvaranjem taloga. Talog je ispiran vodom i 96% etanolom. Uzorci su sušeni na vazduhu, a zatim u sušnici 3 h na 40°C. Sintetisani polimeri sprašeni su u avanu i čuvani u eksikatoru. Pre merenja električne provodljivosti i pripreme kalijum-bromidnih tableta za snimanje IR spektara, uzorci su sušeni 3 h na 60°C u sušnici pod sniženim pritiskom.

Uslovi odvijanja hemijske reakcije su varirani. Menjani su trajanje polimerizacije, temperatura i pH vrednost reakcione smeše. U tabeli 2 navedeni su podaci o eksperimentalnim uslovima sinteza.

Tabela 2. Eksperimentalni uslovi hemijske sinteze uzoraka PANI-PSSA

Sinteza	Trajanje (min)	Temperatura (°C)	Koncen- tracija dodate HCl (mol/L)
1	30	25	0.1
2	30	25	0.1
3	30	4	0.1
4	30	4	0.1
5	30	4	0.1
6	120	3	0.0
7	180	5	1.0
8	180	26	1.0
10	180	-10	1.0
11	180	-10	0.1
12	180	25	1.0

Karakterizacija PANI-PSSA dobijenog hemijskom polimerizacijom

Na spektrofotometru Thermo Scientific Evolution 60 S UV-Vis snimljeni su spektri PANI-PSSA u različitim rastvaračima. Spektar protonovane forme polianilina snimljen je u disperziji PANI-PSSA u destilovanoj vodi. Deprotonovana forma polianilina, emeraldin

baza, dobijena je rastvaranjem sprašenog uzorka u zasićenom vodenom rastvoru natrijum-hidroksida, pri čemu je koncentracija podešena tako da se apsorbancija rastvora na talasnoj dužini 530 nm kretala između 0.5 i 1. Bazni rastvor PANI-PSSA pripremljen je 24 h pre snimanja UV-Vis spektara. Zbog male rastvorljivosti u vodi, kao rastvarač upotrebljen je i N-metil-2-pirolidon, u kome se rastvara deprotonovana forma PANI, pri čemu se provodna, emeraldin so, samo delimično rastvara. S obzirom da polianilin u PANI-PSSA ima dopant-surfaktant sa $-\text{SO}_3\text{H}$ grupama, rastvorljivost polimera u N-metil-2-pirolidonu biva poboljšana.

Električna provodljivost PANI-PSSA uzoraka merena je mostom naizmenične struje (Wayne Kerr B224), pri konstantnoj frekvenciji struje 1 kHz, na sobnoj temperaturi. Uzorci su pripremani u vidu tablete, koja se koristi kao grana mosta nepoznate otpornosti. Za sve vreme merenja elektroprovodljivosti održavan je pritisak na tabletu uzorka od ~ 125 MPa, postignut korišćenjem hidraulične prese. Uzorci (svaki mase 120 mg) presovani između klipova od nerđajućeg čelika, u cilindričnom kalupu izolovanom sa unutrašnje strane tvrdom plastikom. Specifična provodljivost k izračunata je pomoću izraza:

$$k = \frac{l}{RS} \quad [\text{S/cm}]$$

gde je l – debljina tablete, S – površina poprečnog preseka tablete, a R – otpor koji je izmeren.

Površina uzorka snimljena je skenirajućim elektronskim mikroskopom (JEOL JSM-6610LV) pri uvećanju do 50 000 puta i naponu 30 kV. Praškasti uzorci naneseni su na aluminijski nosač prečnika 1 cm preko koga je zlepљena dvostruko lepljiva traka od ugljenika kao provodni materijal. Uzorcima je pre snimanja prekrivena površina tankim slojem zlata debljine 15 do 25 nm.

IR spektri polimernih uzorka PANI-PSSA snimani su pomoću FTIR spektrometra Nicolet 6700 (Termo Scientific, USA), sa 64 skeniranja po spektru i rezolucijom 2 cm^{-1} . Svi spektri su snimljeni tehnikom kalijum-bromidne tablete u oblasti $4000\text{--}400 \text{ cm}^{-1}$. Tableta je pripremljena mešanjem 149.8 mg KBr i 0.2 mg uzorka u avnu. Dobijena smeša je stavljena u poseban kalup

od nerđajućeg čelika, između optički poliranih površina i presovana pomoću hidraulične prese pod pritiskom od nekoliko tona po cm^2 . Da bi se izbegla inkluzija vazduha, tableta je presovana u vakuumu. KBr se pod ovim uslovima sinteruje, a uzorak ostaje fino dispergovan u pastili.

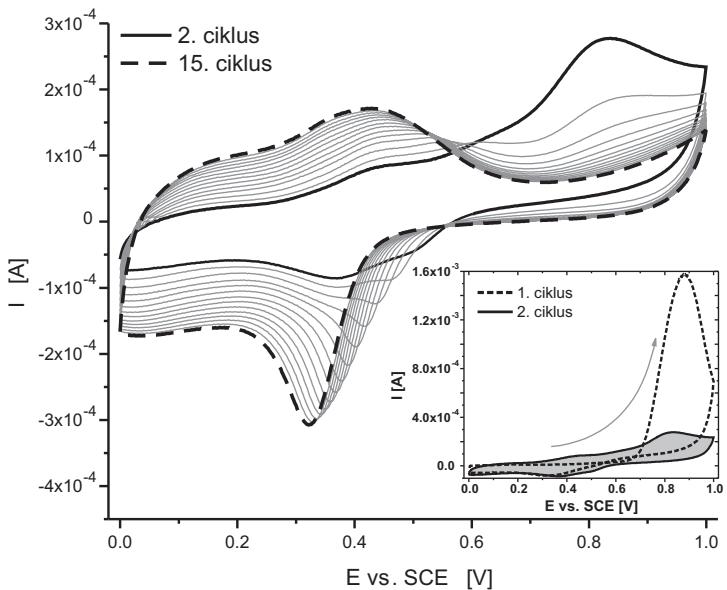
Rezultati i diskusija

Tok elektrohemijske sinteze

Ciklovoltamogram radne GC elektrode urednjene u rastvor anilina i PSSA menja se svakim narednim ciklusom sinteze (slika 4). Najveća je razlika između prvog i drugog, kao i drugog i trećeg potenciodinamičkog odgovora, što je posledica brzog nastanka dimera, trimera i oligomera anilina. Sa povećanjem broja ciklusa, razlika između susednih ciklusa postaje sve manja, što govori o praktičnom zaustavljanju sinteze filma PANI-PSSA. U toku prvog ciklusa zapaža se oksidacioni pik velikog intenziteta na potencijalu ~ 0.85 V koji odgovara oksidaciji monomera anilina (slika 4a). Ovaj pik je znatno slabiji u drugom ciklusu i postepeno se smanjuje u svakom sledećem usled potrošnje monomera i nastanka produkata (oligomera i kasnije PANI) u vidu filma na elektrodi. Nastanak redoks-aktivnih oligomera/polimera na elektrodi trebalo bi da bude prograćen pojavom dva nova redoks para: prvi par ($0.35 \text{ V}/0.45 \text{ V}$) odgovara transformaciji leukoemeraldina u emeraldin so, a drugi ($0.50 \text{ V}/0.60 \text{ V}$) transformaciji emeraldin soli u potpuno oksidovanu pernigranilin formu (da Silva *et al.* 2000). Ova dva redoks para u našem eksperimentu slabo su uočljiva, a kod kasnijih ciklusa postepeno se spajaju u jedan sa oksidacionim pikom na potencijalu 0.44 V i redupcionim pikom na 0.32 V u 15. ciklusu (isprediana kriva, slika 4). Spajanje dva redoks para u jedan posledica je inkorporiranja PSSA lanaca u PANI film koji nastaje na elektrodi.

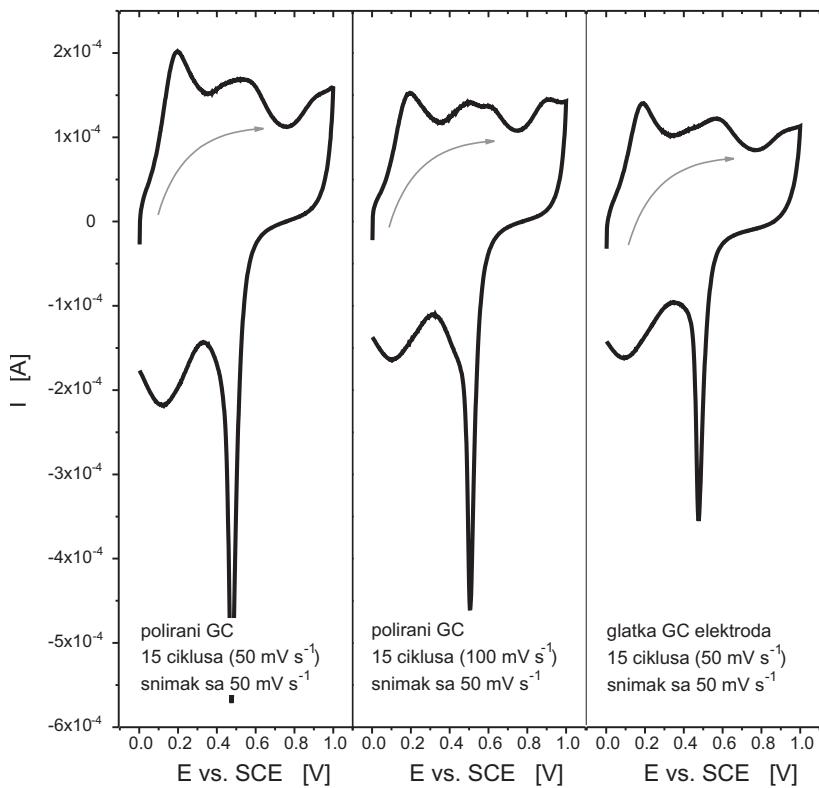
Ciklična voltametrija – GC/PANI-PSSA

Na slici 5 prikazan je potenciodinamički odgovor PANI-PSSA filma u 0.1 M HCl elektrolitu, bez anilina i PSSA u rastvoru. Na ispitanim intervalu potencijala primećena je promena boje filma na elektrodi od svetlo zelene



Slika 4. Tok elektrohemijske sinteze PANI-PSSA na GC elektrodi, I-E krive: GC3

Figure 4. Course of electrochemical synthesis of PANI-PSSA on GC electrodes, I-E curves: GC3



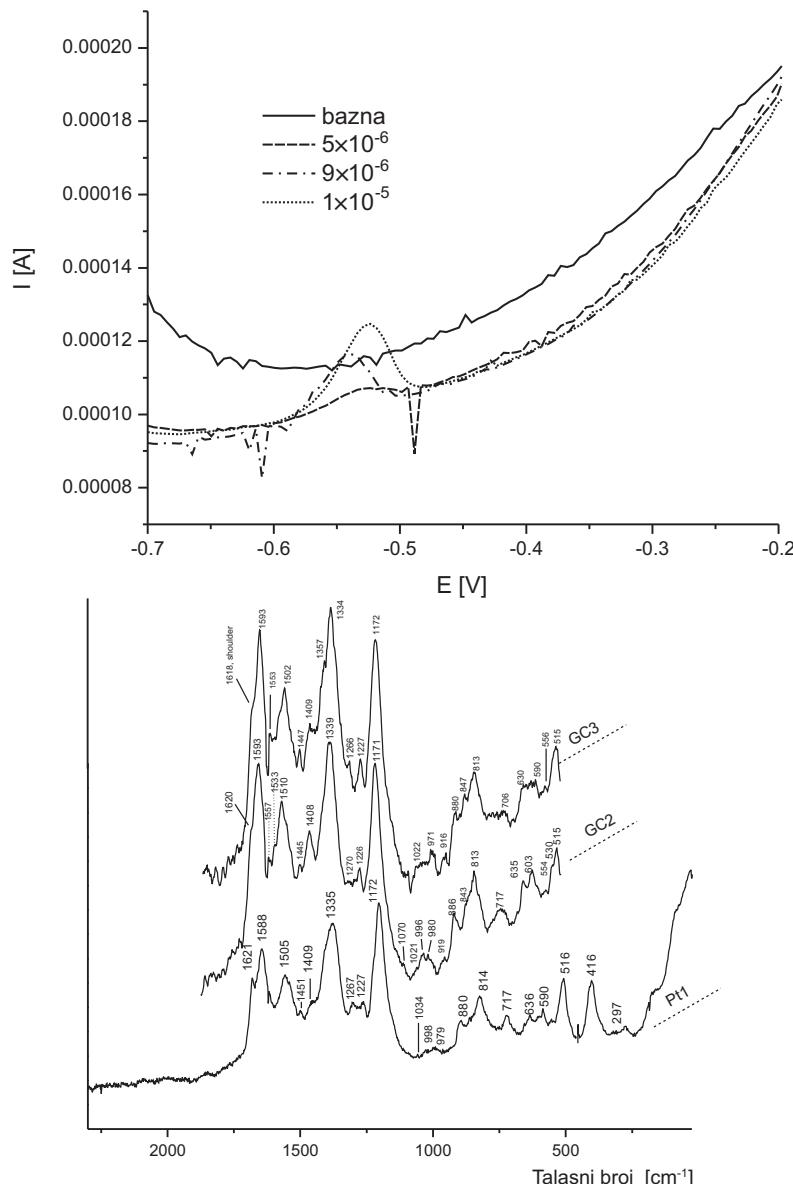
Slika 5. Potenciodinamički odgovor PANI-PSSA filma u 0.1 mol/L HCl: a) GC3, b) GC4, c) GC5

Figure 5. Potentiodynamic response of PANI-PSSA film in 0.1 mol/L HCl, a) GC3, b) GC4, c) GC5

na oko 0 V do tamno plave na oko 1 V. Proces oksidacije i redukcije filma je reverzibilan, sa relativno brzom promenom boje. Mogu se uočiti tri oksidaciona strujna maksimuma na 0.19, 0.57 i 0.90 V. Jedan jasno izražen redukcioni pik na 0.46 V, koji nije karakterističan za ciklovoltamogram polianilina, pokazuje međudejstvo lanaca dvaju različitih polimera, PANI i PSSA.

Detekcija olova pomoću elektroda modifikovanih sa PANI-PSSA

Najniža koncentracija olova detektovana GC3 elektrodom metodom anodne striping voltametrije iznosi 5.0×10^{-6} mol/L. Oksidacija olova dešava se na -0.54 V pri skeniranju od negativnijeg ka pozitivnjem potencijalu (slika 6). Kriva bazne linije ima na čitavom intervalu potencijala veće vrednosti struje, što, pod pretpo-



Slika 6. Detekcija olova pomoću GC3 elektrode: voltamogrami za detekciju olova koncentracije: 5×10^{-6} mol/L, 9×10^{-6} mol/L, 1×10^{-5} mol/L

Figure 6. Detection of lead ions via GC3 electrode: voltammograms for detection of lead ions in concentrations: 5×10^{-6} mol/L, 9×10^{-6} mol/L, 1×10^{-5} mol/L

Slika 7. Raman spektri PANI-PSSA filmova (modifikovane elektrode Pt1, GC2 i GC3)

Figure 7. Raman spectra of PANI-PSSA films (modified electrodes Pt1, GC2 and GC3)

stavkom da nije u pitanju greška prilikom merenja, može da bude posledica jednog od sledeća dva procesa: ili prisustvo jona olova ima značajan uticaj na promenu elektrohemijских svojstava polimera, ili je kvalitet filma opao pod uticajem električne struje nakon prvog snimanja (snimanja bazne linije), pa se ne može višekratno upotrebljavati. Zavisnost jačine struje od koncentracije olova nije linearна, ali ostaje mogućnost za poboljšanje kvaliteta elektrode u svrhu preciznijeg merenja.

Raman spektroskopija

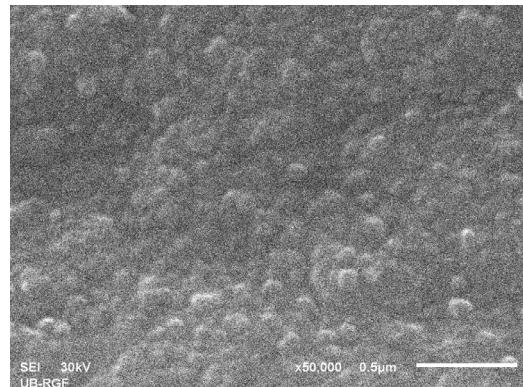
Ramanski spektri elektrohemijski sintetisanih PANI-PSSA filmova na GC elektrodi sadrže karakteristične jake trake polianilina u oblasti $1600\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$ koje prekrivaju trake PSSA (slika 7). Međutim, neke trake karakteristične za PSSA mogu se uočiti na talasnim brojevima $\sim 635\text{ cm}^{-1}$, kao i 1070 , 1034 i $\sim 1020\text{ cm}^{-1}$ i uglavnom predstavljaju istezanje $-\text{SO}_3^-$ i $-\text{SO}_3\text{H}$ sulfonatnih grupa PSSA (Edwards *et al.* 2001). Jaka traka na 1172 cm^{-1} , koja potiče od C–H deformacije semihinoidnog prstena PANI, tj. polaronske strukturne jedinice, ukazuje na visoku električnu provodljivost filmova.

Skenirajuća elektronska mikroskopija GC/PANI-PSSA

PANI-PSSA film sintetisan elektrohemijski na GC elektrodi je kompaktan i granularne morfologije (slika 8). Ova činjenica se može smatrati indirektnim dokazom inkorporiranja PSSA, s obzirom da PSSA izaziva stvaranje nanostruktura polianilina (Yang *et al.* 2007).

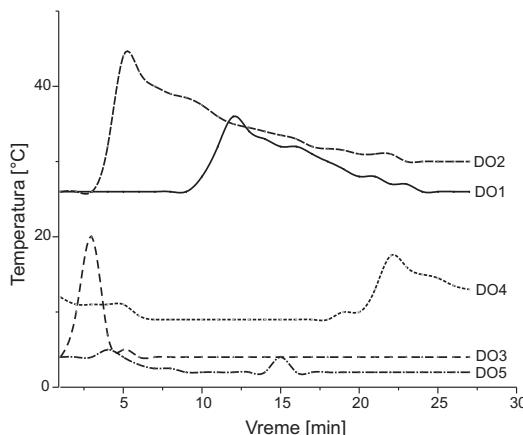
Tok hemijske sinteze PANI-PSSA

Vremenski intervali od početka reakcije do naglog temperaturnog skoka (indukcioni periodi) su različitog trajanja, čak i kod sinteza izvedenih pri jednakim uslovima, pa tako za sinteze 3, 4 i 5 oni redom iznose 3, 22 i 15 minuta (slika 9). Energije aktivacije ove tri reakcije se prema tome očigledno razlikuju. Pretpostavlja se da je zbog različite brzine dodavanja iste količine inicijatora reakcije svaka rekacija pokretana na drugačiji način, stvaranjem različite količine nitrenijum katjona anilina.



Slika 8. SEM fotografija: GC3 elektroda (uvećanje: 50 000)

Figure 8. SEM micrograph of GC3 electrode (magnification: 50 000)



Slika 9. Temperature reakcionalih smeša tokom sinteze užoraka 3, 4 i 5

Figure 9. Temperatures of reaction mixture of samples 3, 4 i 5

Proizvodi sinteze nakon sušenja su u obliku ljušpi veličine oko 1 cm, glatkog i sjajne površine, intenzivne tamnozelene boje. Teško se sprašuju jer su izuzetno tvrdi, što bi bilo povoljno za neke od primena provodnih polimera za koje su bitna mehanička svojstva.

Tabela 3. Provodljivosti uzoraka sintetisanih hemijskom oksidativnom polimerizacijom pri različitim uslovima

Uzorak	Trajanje sinteze (min)	Temperatura (°C)	Koncentracija dodate HCl (mol/L)	Provodljivost (S/cm)
2	30	25	0.1	0.045
5	30	4	0.1	0.028
7	180	5	1.0	0.056
10	180	-10	1.0	0.058
11	180	-10	0.1	0.049
12	180	25	1.0	0.064

Električna provodljivost

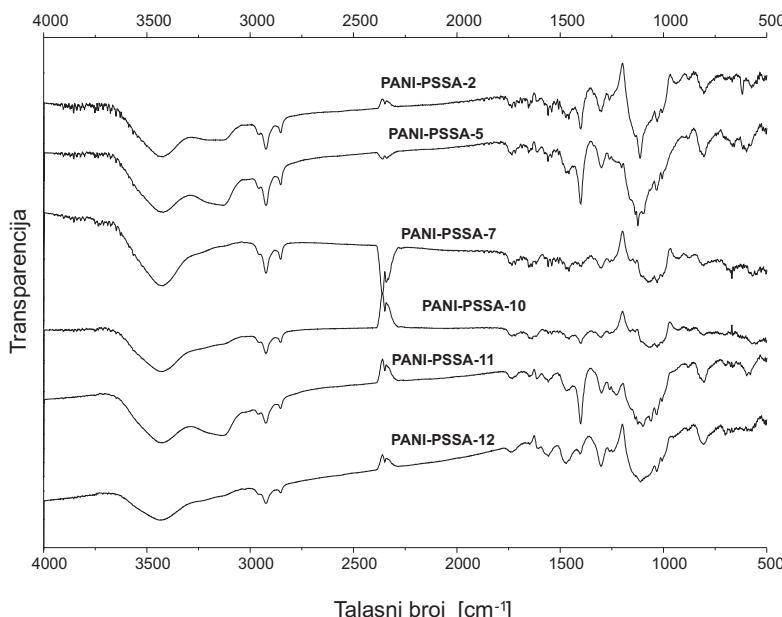
Prema podacima datim u tabeli 3, provodljivost svih ispitivanih uzoraka je istog reda veličine, ali je maksimalna vrednost provodljivosti, uzorka 12 preko 2 puta veća od provodljivosti uzorka 5, i iznosi 0.064 S/cm. S obzirom na uslove sinteze svakog uzorka, može se zaključiti da značajan uticaj na provodljivost imaju trajanje sinteze i pH vrednost reakcione smeše.

Uticaj pH vrednosti reakcione smeše je bitan, s obzirom da su tri uzorka najveće provodljivosti sintetisana u 1 mol/L rastvoru HCl. Niža pH vrednost tokom polimerizacije uslovljava veći

stepen protonovanja polianilina, što je preduslov za visoku elektroprovodljivost.

Uzorci 2 i 5, sintetisani tokom 30 min, imaju najmanju provodljivost. Pretpostavlja se da su, zbog kraćeg vremena sinteze PANI lanci kraći, usled čega je i njihova električna provodljivost manja. U toku sinteze uzorka 5 nije uočen veći temperaturni skok, pa je moguće da je reakcija zaustavljena pre nego što su formirani duži lanci PANI. Upravo je provodljivost ovog uzorka najmanja među ispitanimima.

Pored toga, razlika u provodljivosti polimera sintetisanih na različitim temperaturama je mala. Na primer, temperaturna razlika između sinteza



Slika 10. IR spektri navedenih uzoraka sintetisanih hemijskom oksidacionom polimerizacijom.

Figure 10. IR spectra of samples synthesized by chemical oxidative polymerization

broj 2 i 11 je 35°C , a razlika u provodljivosti je minimalna, iako je sinteza 11 trajala šest puta duže. Sinteza polianilinu na nižoj temperaturi dovodi do povećane stope linearnosti molekula polimera i geometrijske uređenosti kristala polianilina, dok viša temperatura najverovatnije dovodi do višeg stepena dopovanja, bilo da je u pitanju bolje „usađivanje“ PSSA lanaca u PANI matricu ili dopovanje malim, pokretnim jonima poput Cl^- i SO_4^{2-} .

Infracrvena spektroskopija

U opsegu talasnih brojeva 3400-3300 cm^{-1} pojavljuje se apsorpciona traka koja je posledica istezanja N-H veza. Trake na 1580 i 1480 cm^{-1} su karakteristične trake PANI koje redom potiču od C-C istežućih vibracija hinonoidnih i benzenovih prstenova. Isto tako, izražena oštra traka na 1402 cm^{-1} koja se pripisuje fenazinskim strukturama, uočena je kod manje provodljivih uzoraka 2, 5 i 11 (slika 10).

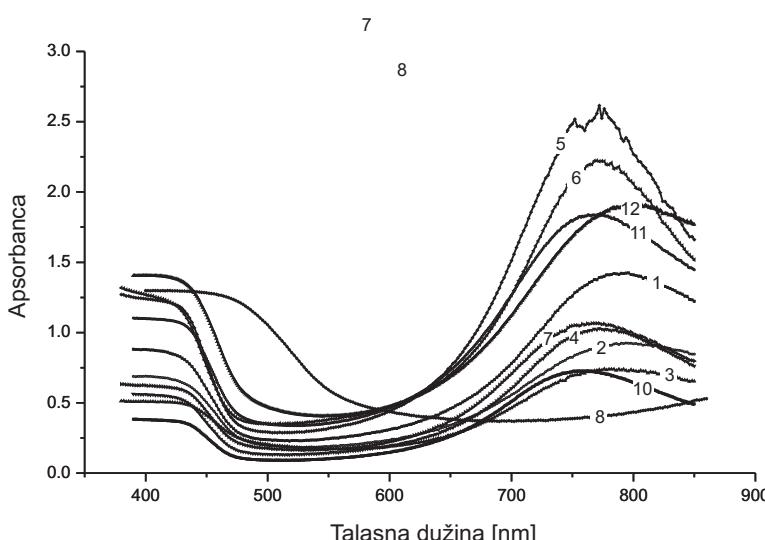
Trake na 2920 cm^{-1} i 2830 cm^{-1} potiču redom od asimetrične i simetrične C-H vibracije CH_2 grupe iz PSS^- anjona. Traka na oko 1640-1630 cm^{-1} najverovatnije predstavlja C=C istezanje prstena fenazinskog tipa. Traka na 1130-1140 cm^{-1} pokazuje prisustvo sulfonske grupe iz PSS^- anjona (asimetrično istezanje S=O veze u SO_3^- grupi) (Socrates 2001). Apsorbanca na tom talasnem broju direktno je proporcionalna koncentraciji PSSA dopanta u polianilinu (Neetika et al 2012).

Traka na oko 1300 cm^{-1} potiče od C-N⁺ istezanja u polaronskim segmentima i C-N istezanja sekundarnog aromatičnog amina u PANI lancima.

UV-Vis spektroskopija

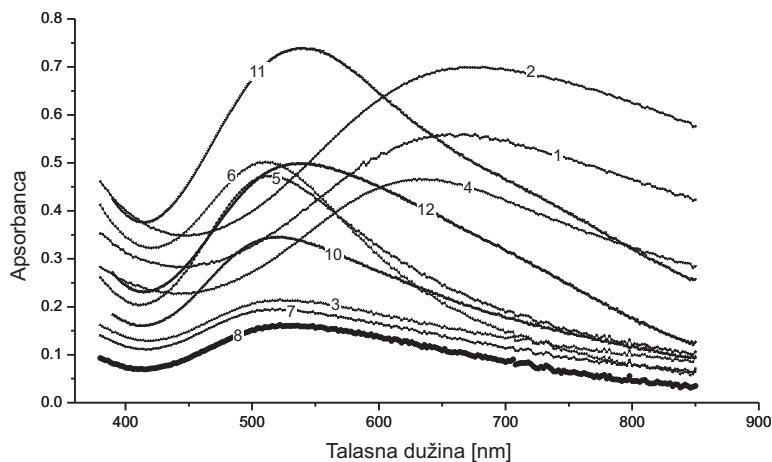
Spektri protonovanog oblika uzorka PANI-PSSA (emeraldin soli) na slici 11 pokazuju apsorpcioni pik na 780 nm, isto kao i spektar polianilina koji nije dopiran PSSA (Pruneanu et al. 1999). To ukazuje da dopant-jon ovog kompleksa ne utiče na elektronsku strukturu emeraldin soli.

Kod vodenih rastvora većine PANI-PSSA uzorka apsorpcioni maksimumi su u istom delu spektra, 750-800 nm (slika 11), dok kod deprotonovanih formi (slika 12) to nije uvek slučaj. Kod većina deprotonovanih uzoraka maksimum apsorpcije nalazi se na ~ 530 nm, što ukazuje na njihovu deprotonaciju i kraću dužinu i/ili konjugaciju PANI lanaca. Međutim, kod uzoraka 1, 2 i 4 maksimum se nalazi na 660 nm, najverovatnije zbog preklapanja polianilinskog pika provodljive (standardna emeraldin so ima apsorpcioni maksimum na oko 750 nm) i neprovodljive (bazne) forme (standardna emeraldin baza ima traku na oko 630 nm), odnosno zbog delimične deprotonacije/otpora prema deprotonaciji PANI u ovim uzorcima usled prisustva lanaca PSSA.



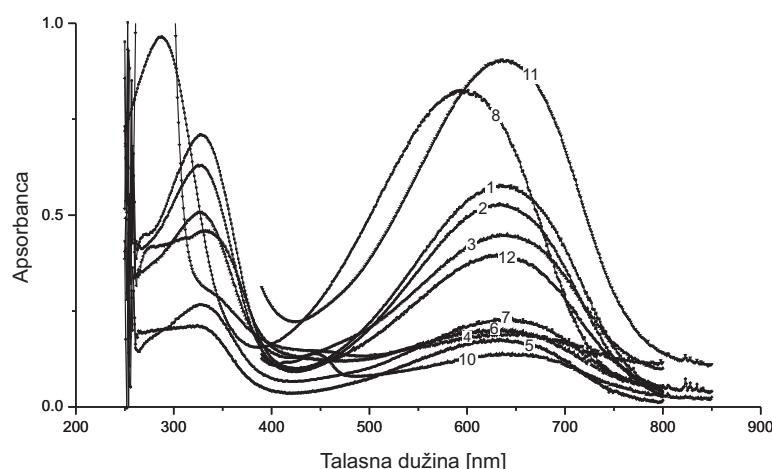
Slika 11. Vis Spektri PANI-PSSA uzoraka-vodena disperzija

Figure 11. Vis spectra of PANI-PSSA samples – aqueous dispersion



Slika 12. Vis spektri deprotoonovanih formi PANI-PSSA u zasićenom vodenom rastvoru NaOH

Figure 12. Vis spectra of PANI-PSSA deprotonated forms in aqueous saturated solution of NaOH



Slika 13. UV-Vis spektri PANI-PSSA u N-metil-2-pirolidonu

Figure 13. UV-Vis spectra of PANI-PSSA in N-methyl-2-pyrrolidone

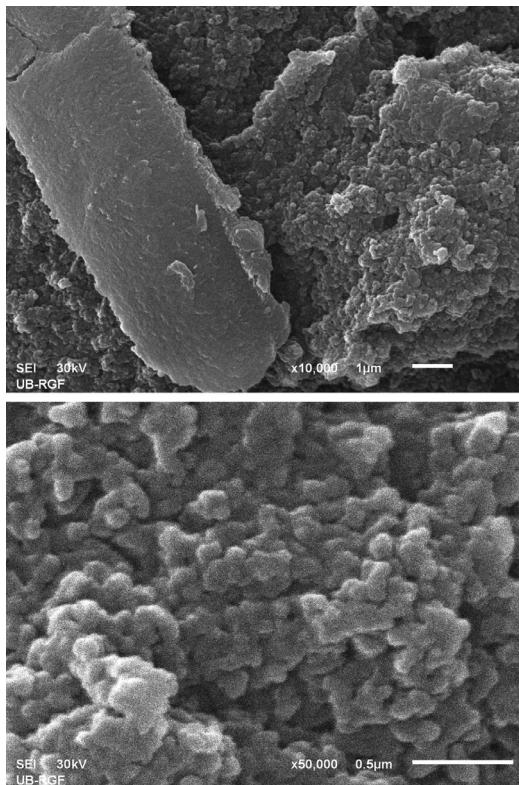
Deprotonacija PANI podrazumeva i istovremeni odlazak anjona (kontra-jona), ali pošto su polianjoni PSS^- upleteni u matriks PANI, deprotonacija PANI može biti otežana.

U N-metil-2-pirolidonu, apsorpcioni maksimumi PANI-PSSA nalaze se na 340 i 630 nm (slika 13). Maksimumi se nalaze na manjim talasnim dužinama nego u spektru vodene disperzije PANI-PSSA i na sličnim su pozicijama kao maksimumi deprotoonovanih proizvoda 1, 2 i 4 u zasićenom vodenom rastvoru NaOH. Pretpostavlja se da je u N-metil-2-pirolidonu došlo do deprotoonovanja PANI-PSSA, na šta je ukazivala i plava boja rastvora PANI-PSSA. Traka na ~ 340 nm nastaje usled $\pi \rightarrow \pi^*$ elektronskog pre-

laza u okviru benzenovog prstena. Traka na ~ 630 nm se pripisuje intramolekulskom transferu nanelektrisanja sa najviše popunjene orbitale (HOMO) na benzenovom prstenu na najnižu nepotpunjenu orbitalu (LUMO) na hinonoidnom prstenu ($\text{B} \rightarrow \text{Q}$ exciton traka) i karakteristična je za emeraldin bazu PANI.

Morfologija PANI-PSSA uzorka

SEM fotografije uzorka pokazuju njihovu iregularnu i globularnu površinsku strukturu (slika 14), što se takođe može smatrati indirektnim dokazom inkorporiranja PSSA, pošto PSSA izaziva stvaranje nanostruktura polianilina (Yang *et al.* 2007).



Slika 14. SEM fotografije PANI-PSSA uzorka br. 12 sa odgovarajućim uveličanjem: gore 10 000, dole 50 000

Figure 14. SEM micrographhs of the PANI-PSSA-12 (with appropriate magnification): above 10 000, below 50 000

Zaključak

Sintetisan je i okarakterisan proizvod oksidativne elektrohemiske i hemijske polimerizacije anilina u prisustvu poli(4-stirensulfonske kiseline), PSSA. Rezultati karakterizacije ukazuju na postojanje PSSA lanaca ugrađenih u matricu polianilina. IR, Raman i UV/Vis spektri potvrđuju visoku elektroprovodljivost, koja iznosi 0.028 do 0.064 S/cm. Pored provodljivosti, ovi spektri, kao i ciklovoltamogrami, potvrđuju prisustvo PSSA u matrici PANI, sa primetnim

uticajem na elektrohemiska svojstva polianilina. SEM fotografije PANI-PSSA u obliku praha i filma na elektrodi pokazuju iregularno-globularnu strukturu. PANI-PSSA kompleks sintetisan elektrohemiskim putem, deponovan na GC elektrodi, upotrebljen je za detekciju jona olova u vodenom rastvoru, pri čemu je izmerena donja granica detekcije od 5.0×10^{-6} mol/L.

Zahvalnost

Ovo istraživanje delom je realizovano zahvaljujući pomoći Fakulteta za fizičku hemiju Univerziteta u Beogradu, kao i katedre za analitičku hemiju Hemijskog fakulteta Univerziteta u Beogradu. Zahvaljujemo dr Gordani Ćirić-Marijanović, vanrednom profesoru Fakulteta za fizičku hemiju Univerziteta u Beogradu, na pomoći u teorijskom delu rada i na laboratorijskim uslovima koje nam je obezbedila za ovo istraživanje.

Zahvaljujemo se i:

dr Daliboru Stankoviću, asistentu Hemijskog fakulteta Univerziteta u Beogradu, na pomoći pri detekciji jona olova elektrodama modifikovanim PANI-PSSA slojem i obezbeđenim laboratorijskim uslovima;

dr Aleksandri Janošević, asistentu Farmaceutskog fakulteta Univerziteta u Beogradu, na izmerenoj električnoj provodljivosti i FTIR spektrima uzorka PANI-PSSA;

dr Danici Bajuk-Bogdanović, istraživaču-saраднику Fakulteta za fizičku hemiju Univerziteta u Beogradu, na snimanju FTIR spektara uzorka;

dr Igoru Paštiju, docentu Fakulteta za fizičku hemiju Univerziteta u Beogradu, na snimanju ciklovoltamograma elektroda modifikovanih PANI-PSSA slojem;

Nikoli Vukoviću, istraživaču-pripravniku Hemijskog fakulteta Univerziteta u Beogradu, na snimanju uzorka skenirajućim elektronskim mikroskopom;

dr Draganu Manojloviću, vanrednom profesoru Hemijskog fakulteta Univerziteta u Beogradu, na korisnim savetima.

Takođe, zahvalnost dugujemo firmi Centrohem, Stara Pazova, na doniranim hemikalijama potrebnim za ovo istraživanje.

Literatura

- Ćirić-Marjanović G., Konyushenko E. N., Trchová M., and Stejskal J. 2008. Chemical Oxidative Polymerization of Anilinium Sulfate versus Aniline: Theory and Experiment. *Synthetic Metals*, **158**: 200.
- Ćirić-Marjanović G., Trchová M., Stejskal J. 2008. The chemical oxidative polymerization of aniline in water: Raman Spectroscopy. *Journal of Raman Spectroscopy*, **39**: 1375.
- Ćirić-Marjanović G. 2013. Recent advances in polyaniline research: Polymerisation mechanisms, structural aspects, properties and applications. *Synthetic Metals*, **177**: 1.
- Da Silva J. E. P., de Torresi S. I. C., Temperini M. L. A. 2000. Redox behaviour of crosslinked polyaniline films. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, **11**: 91.
- Edwards H. G. M., Brown D. R., Dale J. R. 2001. Raman spectroscopic studies of acid dissociation in sulfonated polystyrene resins. *Journal of molecular structure*, **595**: 111.
- Pruneanu S., Veress E., Marian I., Oniciu L. 1999. Characterization of polyaniline by cyclic voltammetry and UV-Vis spectroscopy. *Journal of materials science*, **34**: 2733.
- Rakić A., Bajuk-Bogdanović D., Mojović M., Ćirić-Marjanović G., Milojević M., Mentus S., Marjanović B., Trchová M., Stejskal J. 2011. Oxidation of aniline in dopant-free template-free dilute reaction media. *Materials Chemistry and Physics*, **127**: 501.
- Socrates G. 2001. *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies*. Wiley
- Trchová M., Šedenekova I., Konyushenko E. N., Stejskal J., Holler P., Ćirić-Marjanović G. 2006. Evolution of Polyaniline Nanotubes: The Oxidation of Aniline in Water. *Journal of Physical Chemistry B*, **110**: 9461.
- Vivekanandan J., V., Mahudeswaran A., Vijayanand P. S. 2011. Synthesis,

characterization and conductivity study of polyaniline prepared by chemical oxidative and electrochemical methods. *Archives of Applied Science Research*, **3** (6): 147.

Yang J., Ding Y., Chen G., Li C. 2007. Synthesis of conducting polyaniline using novel anionic Gemini surfactant as micellar stabilizer. *European polymer journal*, **43** (8): 3337.

Olivera Živojinović and Dragana Sretenović

Optimization of Synthesis of Poly(4-styrenesulfonic acid) Doped Polyaniline and its use for Lead Ions Determination

In order to synthesize polymers with various properties, PANI-PSSA was synthesized in different conditions. The two main synthetic directions were electrochemical polymerization and chemical oxidative polymerization.

The presence of PSSA in synthesized polymers was proven by FTIR and Raman spectroscopy. Cyclovoltamograms of GC/PANI-PSSA show modified redox activity of polyaniline. SEM micrographs of PANI-PSSA powders and films on electrodes show their irregularly-globular morphology.

Electrochemically synthesized PANI-PSSA on glassy carbon electrodes was tested for the determination of concentration of lead ions, Pb^{2+} , and the lowest concentration detected by anodic stripping voltammetry on GC/PANI-PSSA electrode was 5.0×10^{-6} mol/L.

Different conditions of chemical oxidative aniline polymerization in the presence of poly(4-styrenesulfonic) acid were examined in order to obtain the product with the maximum electrical conductivity. The highest values of conductivity for PANI-PSSA amounted to 0.064 S/cm.