

SINTEZA IN KARAKTERIZACIJA SULFONIRANEGA POLIANILINA

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF SULFONATED POLYANILINE

Ida Mav¹, Majda Žigon¹, Anton Šebenik² †

¹Laboratorij za polimerno kemijo in tehnologijo, Kemijski inštitut, Hajdrihova 19, 1000 Ljubljana

²Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo, Univerza v Ljubljani, Aškerčeva 5, 1000 Ljubljana

Prejem rokopisa – received: 1998-11-10; sprejem za objavo – accepted for publications: 1998-12-20

Sulfonirane polianiline (SPAN) smo pripravili s kopolimerizacijo anilina in 3-aminobenzensulfonske kisline (metanilna kislina) v različnih reakcijskih razmerah. Pri sintezah smo spreminjali razmerja monomerov, količino oksidanta amonijevega persulfata, reakcijsko temperaturo in čas. Sestavo kopolimerov smo določili z elementno analizo in atomsko emisijsko spektroskopijo z induktivno sklopljeno plazmo (ICP-AES). Določili smo vpliv reakcijskih pogojev na izkoristke sintez. Z izključitveno kromatografijo (SEC) smo pri produktih ugotovili povprečne molske mase in polidisperznost.

Ključne besede: polianilin, sulfonirani polianilin, samodopiranje, atomska emisijska spektroskopija, izključitvena kromatografija

Sulfonated polyanilines (SPAN) were prepared by the copolymerization of aniline and 3-aminobenzensulfonic acid (metanilic acid) under different reaction conditions: the molar ratio between monomers, amount of oxidant ammonium peroxodisulfate, reaction temperature and time were varied. The composition of copolymers was determined by elemental analysis and atomic emission spectroscopy based on inductively coupled plasma (ICP-AES). We established the effect of the reaction conditions on the yields of syntheses. The average molar masses and polydispersities of the products were determined by size exclusion chromatography (SEC).

Key words: polyaniline, sulfonated polyaniline, self-doping, atomic emission spectroscopy, size exclusion chromatography

1 UVOD

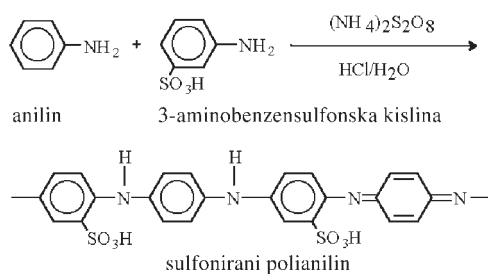
Visoka električna upornost je bila dolgo časa ena najbolj cenjenih lastnosti polimerov, saj so le-ti značilni predstavniki izolatorjev s specifično upornostjo do 10^{18} Ωcm (teflon, polistiren). V zadnjih 20-ih letih pa razvijajo prevodne polimere, katerih prevodnost že dosega prevodnost kovin. Prevodni polimeri združujejo električne lastnosti kovin in značilne lastnosti polimerov¹.

Uporabnost polimerov določajo njihove lastnosti in možnosti predelave. Prevodni polimeri so večinoma netopni in netaljivi, kar omejuje njihovo uporabo. Topnost lahko izboljšamo z vezanjem stranskih skupin na polimerno verigo. Pripravimo lahko tudi polimerne mešanice oz. disperzije, kjer netopne prevodne polimere dispergiramo v topilu ali v drugem polimeru oz. polimerni matriki².

Prevodne polimere je mogoče uporabljati za polimerne baterije, "plastične" diode, ki emitirajo svetlobo, polimerne polprevodne naprave (tranzistorji in diode), elektrokromatske prikazovalnike, "plastične" laserje, v različnih optičnih sistemih kot so digitalne kamere, za zatemnjevanje in različno obarvanje okenskih stekel, senzorje temperature, toksičnih snovi in sevanja, za elektromagnetne ščite, za umetne živce, filtre za prah, za ogrevani tekstil, za tapete z možnostjo električnega ogrevanja, za prenašanje informacije o kemijskih, biokemijskih (ioni, encimi, DNK) lastnostih in fizikalnih kvantitet (fotoni, električno in magnetno polje) itd...

Polianilin je eden izmed prevodnih polimerov, ki se že uporablja v komercialne namene: v antistatičnih premazih, pri pripravi plošč tiskanega vezja, izjemne lastnosti pa kaže tudi kot antikorozijsko zaščitno sredstvo².

Polianilin (PAN) je netopen v navadnih organskih topilih, kar otežuje njegovo karakterizacijo in omejuje predelavo. Njegovo topnost smo izboljšali s pripravo sulfoniranega polianilina (SPAN), kopolimera anilina (AN) in 3-aminobenzensulfonske kisline (metanilna kislina, MA) (**shema 1**); ugotovili smo najugodnejše reakcijske razmere kopolimerizacije in njihov vpliv na sestavo in molsko maso kopolimerov ter izkoristke sintez.



Shema 1: Kopolimerizacija anilina in 3-aminobenzensulfonske kisline do sulfoniranega polianilina

Scheme 1: Copolymerization of aniline and 3-aminobenzensulfonic acid to sulfonated polyaniline

2 EKSPERIMENTALNO DELO

2.1 Sinteza sulfoniranih polianilinov

Sinteze smo vodili v 1M vodni raztopini HCl z uporabo oksidanta amonijevega persulfata $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ po že opisanem postopku³. Pri sintezah smo spreminjali razmere pri kopolimerizaciji, in sicer:

- molsko razmerje monomerov MA/AN od 0 do 2
- količino oksidanta: molsko razmerje oksidant/(MA+AN) od 1 do 2
- reakcijsko temperaturo od 5°C do 25°C ter
- čas polimerizacije od 2 h do 20 h.

2.2 Karakterizacija kopolimerov

2.2.1 Atomska emisijska spektroskopija z induktivno sklopljeno plazmo (ICP-AES) in elementna analiza

Vsebnost elementov ogljika, vodika in dušika v vzorcih smo določili z elementnim analizatorjem Perkin Elmer, modul 2400 CHN, z analizatorjem ICP-AES pa smo določili količino žvepla. Iz rezultatov elementne in ICP-AES analize smo izračunali razmerja monomernih enot MA/AN v kopolimerih.

2.2.2 Meritve povprečnih molskih mas in njihove porazdelitve z gelsko prepustnostno kromatografijo (GPC)

Za meritve smo uporabljali črpalko Waters 510, UV detektor "Diode Array" Perkin Elmer LC235 in kolono PLgel 5 μm Mixed-D (Polymer Laboratories, Ltd.) z delovno zmogljivostjo 200-400.000 g/mol. Kolone smo umerili s polistirenskimi standardi (PS). Valovna dolžina UV detektorja je bila naravnana na maksimalno absorpcijo, ki je bila pri vzorcih 330 nm, pri PS-standardih pa 265 nm. Mobilna faza je bil 1-metil-2-pirolidinon (NMP) z dodatkom 0,5% trietilamina in 0,5% LiCl s pretokom 0,5 ml/min. Trietilamin smo dodali za izboljšanje topnosti produktov, LiCl pa za preprečevanje agregacije makromolekul.³

Priprava vzorca: 0,5 mg vzorca smo raztopili v 2 ml topila (mobilne faze) in po 20 h prefiltrirali skozi teflonski filter 0,2 μm . PS-standarde (2 mg) smo raztopili v 2 ml topila.

2.3 Kopolimerna enačba

Iz razmerja MA/AN v reakcijski mešanici in v kopolimerih smo z kopolimerno enačbo⁴ (1) izračunali reaktivnostno razmerje monomerov MA in AN (r_1 , r_2).

$$\frac{d[\text{MA}]}{d[\text{AN}]} = \frac{[\text{MA}](r_1[\text{MA}] + [\text{AN}])}{[\text{AN}](r_2[\text{AN}] + [\text{MA}])} \quad (1)$$

$\frac{d[\text{MA}]}{d[\text{AN}]}$... razmerje monomernih enot MA in AN v kopolimeru

$[\text{MA}], [\text{AN}]$, ... koncentracija monomerov v reakcijski mešanici (mol)

r_1 ... reaktivnostno razmerje za MA

r_2 ... reaktivnostno razmerje za AN

Kopolimerna enačba predpostavlja, da je koncentracija posameznih aktivnih centrov, tj. v našem primeru kation radikalov MA ali AN, ves čas polimerizacije konstantna.⁴

3 REZULTATI IN DISKUSIJA

3.1 Reaktivnost monomerov in njuno reaktivnostno razmerje

Iz primerjave razmerja monomerov v reakcijski mešanici in v kopolimerih smo ugotovili, da je MA manj reaktiven od AN, kar razlagamo z elektronskim privlakom skupine $-\text{SO}_3\text{H}$ in s steričnim vplivom $le\text{-}te^5$ (tabela 1). Izračunali smo, da rastoče verige, ki se zaključujejo z MA, 6,4-krat lažje pripajajo AN monomer kot MA (r_1), medtem ko veriga, ki se zaključuje z AN, 3,4-krat lažje pripaja AN kot MA (r_2).

Tabela 1: Razmerje monomernih enot v kopolimeru, izkoristek sintez, utežna (\bar{M}_w) in številčna (\bar{M}_n) povprečna molskih mas ter polidisperznost vzorcev v odvisnosti od razmerja monomerov MA/AN v reakcijski mešanici (razmerje oksidant/monomer=1, $t=25^\circ\text{C}$, čas reakcije=20 h)

Table 1: Ratio of monomer units in copolymer, yield of synthesis, weight (\bar{M}_w) and number (\bar{M}_n) average molar masses and polydispersities as a function of monomer ratio MA/AN in reaction mixture (ratio oxidant/monomer=1, $T=25^\circ\text{C}$, reaction time=20 h)

Molsko razmerje MA/AN		Izkoristek sinteze (%)	Rezultati GPC-meritev		
v reakcijski mešanici	v kopolimeru		\bar{M}_w (g/mol)	\bar{M}_n (g/mol)	\bar{M}_w/\bar{M}_n
-*		92,7	31800	10000	3,2
0,15	0,047	79,5	19000	6700	2,8
0,2		77,3	18100	7900	2,3
0,5	0,14	71,8	17100	3700	4,7
1		47,7	8600	1400	6,0
2	0,49	16,4	5700	2000	2,9

* homopolimer AN

Tabela 2: Vpliv časa reakcije (razmerje oksidant/monomer=1, T=25°C) na razmerje monomernih enot v kopolimeru, na izkoristek sintez, na utežno (\bar{M}_w) in številčno (\bar{M}_n) povprečje molskih mas ter na polidisperznost

Table 2: Effect of reaction time (ratio oxidant/monomer=1, T=25°C) on the ratio of monomer units in copolymers, yield of synthesis, weight (\bar{M}_w) and number (\bar{M}_n) average molar masses and polydispersities

Čas reakcije (h)	Molsko razmerje MA/AN		Izkoristek sinteze (%)	Rezultati GPC-meritev		
	v reakcijski mešanici	v kopolimeru		\bar{M}_w (g/mol)	\bar{M}_n (g/mol)	\bar{M}_w/\bar{M}_n
2	0,15	0,027	77,6	7800	660	11,9
5	0,15		77,8	12700	2450	5,2
8	0,15		78,6	17700	4400	4,0
20	0,15	0,047	79,5	19000	6700	2,8

Tabela 3: Vpliv reakcijske temperature (razmerje oksidant/monomer=1, čas reakcije=20 h) na razmerje monomernih enot v kopolimeru, na izkoristek sintez, na utežno (\bar{M}_w) in številčno (\bar{M}_n) povprečje molskih mas ter na polidisperznost

Table 3: Effect of reaction temperature (ratio oxidant/monomer=1, reaction time=20 h) on the ratio of monomer units in copolymers, yield of synthesis, weight (\bar{M}_w) and number (\bar{M}_n) average molar masses and polydispersities

Reakcijska temperatura (°C)	Molsko razmerje MA/AN		Izkoristek sinteze (%)	Rezultati GPC-meritev		
	v reakcijski mešanici	v kopolimeru		\bar{M}_w (g/mol)	\bar{M}_n (g/mol)	\bar{M}_w/\bar{M}_n
5	0,15	0,027	84,9	32800	8800	3,7
15	0,15		83,8	24600	7700	3,2
25	0,15	0,047	79,5	19000	6700	2,8

Tabela 4: Vpliv količine oksidanta v reakcijski mešanici (T=25°C, čas reakcije=20 h) na razmerje monomernih enot v kopolimeru, na izkoristek sintez, na utežno (\bar{M}_w) in številčno (\bar{M}_n) povprečje molskih mas ter na polidisperznost

Table 4: Effect of amount of oxidant (T=25°C, reaction time=20 h) on the ratio of monomer units in copolymers, yield of synthesis, weight (\bar{M}_w) and number (\bar{M}_n) average molar masses and polydispersities

Molsko razmerje oksidant monomer	Molsko razmerje MA/AN		Izkoristek sinteze (%)	Rezultati GPC-meritev		
	v reakcijski mešanici	v kopolimeru		\bar{M}_w (g/mol)	\bar{M}_n (g/mol)	\bar{M}_w/\bar{M}_n
1	0,15	0,047	79,5	19000	6700	2,8
1,25	0,15		91,9	21600	7100	3,1
1,5	0,15		98,0	19100	8800	2,2
1,75	0,15		91,6	12700	4300	2,9
2	0,15	0,13	77,8	10100	3800	2,6

3.2 Vpliv reakcijskih razmer na izkoristek sinteze, sestavo in molsko maso kopolimerov

3.2.1 Vpliv razmerja monomerov v reakcijski mešanici

Z večanjem deleža MA v reakcijski mešanici se večja tudi delež MA-enot v kopolimeru (**tabela 1**), znižujejo pa se izkoristki sintez in molske mase polimerov (\bar{M}_w). Rastoče verige se namreč zaključujejo z manj reaktivnim, sterično oviranim MA, kar vodi do krajših polimernih verig, torej nižjih molskih mas, in do oligomerov, ki so topni v 1M HCl vodni raztopini in smojih zato izprali pri nučiranju produkta.

3.2.2 Vpliv časa kopolimerizacije

S podaljšanjem časa kopolimerizacije od 2 na 20 ur se vgradi v polimerno verigo 1,7-krat več sulfoniranega monomera MA (**tabela 2**). Ker je AN bolj reaktiven od MA, večinoma najprej polimerizira AN, zato njegova

koncentracija s časom postopoma pada in začne v večji meri polimerizirati MA. S časom polimerizacije molska masa postopoma raste, kar je značilnost stopenjskih reakcij.⁴ Hitrost rasti verige je največja prvih 8 ur.

V literaturi⁶ navajajo, da je minimalen reakcijski čas pri temperaturi -26°C, ko večina AN spolimerizira, 1,5 h, pri 0°C pa 4 h. Pri kopolimerizaciji AN in MA je daljši reakcijski čas potreben zaradi višjih temperatur polimerizacije (25°C) in manj reaktivnega komonomera MA, ki se počasneje vgrajuje v polimer.

3.2.3 Vpliv reakcijske temperature

Kopolimeri, sintetizirani pri višjih temperaturah, imajo nižje molske mase, nekoliko nižji pa so tudi izkoristki (**tabela 3**). Tak vpliv temperature na molsko maso je značilen za kationske verižne polimerizacije, pri katerih pri nizkih temperaturah poteka predvsem rast verige, stranske reakcije pa so zanemarljive.^{4,7} Z

znižanjem reakcijske temperature se poveča tudi dielektrična konstanta vode (reakcijskega medija), ki prav tako ugodno vpliva na rast verige in s tem na visoke molske mase.⁷ Pri SPAN so nižje molske mase pri višjih reakcijskih temperaturah lahko tudi posledica večjega deleža vgrajenih MA enot v polimeru, torej zaključevanja verig s MA. V polimerno verigo se namreč pri zvišanju temperature polimerizacije od 5°C na 25°C vgradi 1,7-krat več sulfoniranega monomera. Iz tega sklepamo, da je MA bolj reaktiven pri višji temperaturi.

3.2.4 Vpliv količine oksidanta

S povečanjem količine oksidanta izkoristek kopolimerizacije kot tudi molska masa rasteta do razmerja oksidant/monomer=1,5 oz. 1,25 (**tabela 4**); teoretično optimalno razmerje za najbolj stabilno t.i. emeraldino oksidacijsko stanje je 1,25. Izkoristek in molska masa sta pri večjih količinah oksidanta nižja zaradi cepitve prekomerno oksidiranih verig s hidrolizo⁶ in večjega deleža MA enot v polimernih verigah, saj se pri dvakratnem povečanju oksidanta poveča vgradnja MA v polimerno verigo kar za 2,8-krat. Sklepamo, da pri majhnih količinah dodanega oksidanta oksidira in polimerizira predvsem AN, in da je za oksidacijo in polimerizacijo MA potrebna večja količina oksidanta.

4 SKLEPI

Kopolimere anilina in 3-aminobenzensulfonske kisline smo sintetizirali v različnih reakcijskih razmerah, spreminjali smo temperaturo in čas kopolimerizacije, razmerje monomerov in količino oksidanta v reakcijski mešanici.

Reakcijske razmere kopolimerizacije vplivajo na njen izkoristek, na sestavo in molsko maso kopolimerov SPAN:

a) MA je manj reaktiven od AN: rastoče verige, ki se zaključujejo z MA, 6,4-krat lažje reagirajo z AN monomerom kot z MA; rastoče verige, ki se zaključujejo z AN pa 3,4-krat lažje reagirajo z AN monomerom kot z MA.

b) Z večanjem deleža MA v reakcijski mešanici se povečuje delež MA-enot v kopolimeru, znižujejo pa se molske mase kopolimerov in izkoristek kopolimerizacije.

c) S podaljševanjem časa kopolimerizacije se povečuje izkoristek, delež MA enot v kopolimeru in molska masa produktov.

d) Z nižanjem reakcijske temperature se zmanjšuje vgradnja MA v polimerno verigo, molska masa kopolimerov raste, prav tako izkoristek kopolimerizacije.

e) Največji izkoristek dosežemo pri razmerju oksidant/ monomer=1,5, največjo molsko maso pa pri razmerju 1,25. Pri večjih količinah oksidanta se povečuje delež MA-enot v kopolimeru, izkoristki sintez pa so nizki.

5 LITERATURA

- ¹ S. Gaberšček, *Življenje in tehnika*, dec. (1988) 28
- ² B. Wessling, *Synth. Met.*, 93 (1998) 143
- ³ I. Mav, M. Žigon, T. Malavašič, A. Šebenik, *Kovine, zlitine, tehnologije*, 32 (1998) 225
- ⁴ G. Odian, *Principles of Polymerization*, McGraw-Hill Book Company, John Wiley and Sons, New York, (1970) 367
- ⁵ K. G. Neoh, E. T. Kang, K. L. Tan, *Synth. Met.*, 60 (1993) 13
- ⁶ P. N. Adams, P. J. Laughlin, A. P. Monkman, *Synth. Met.*, 76 (1996) 157
- ⁷ P. N. Adams, P. J. Laughlin, A. P. Monkman, A. M. Kenwright, *Polymer*, 37 (1996) 3411