

# ZÁKLADNÍ CHARAKTERISTIKA POLYANILINOVÝCH SOLÍ JAKO PIGMENTŮ PRO ORGANICKÉ POVLAKY

Miroslav KOHL, Andréa KALEDOVÁ

*Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek, Fakulta chemicko technologická, Univerzita Pardubice, Studentská 573, 532 10 Pardubice, ČR, e-mail: Mirtoslav.Kohl@upce.cz*

## ABSTRAKT

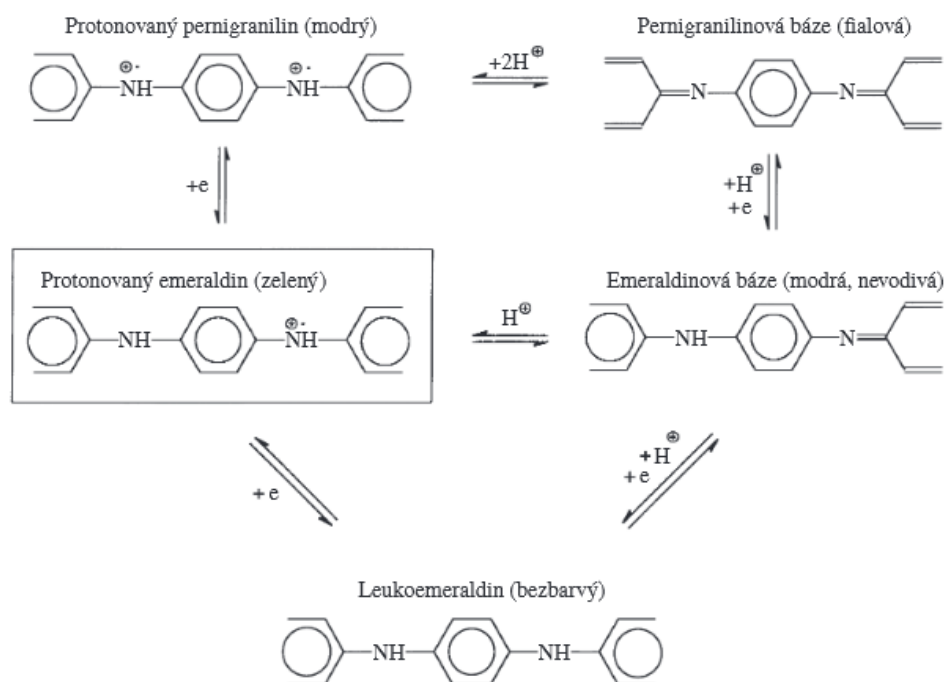
Tato práce se zabývá studiem polyanilinových solí, jako potenciálních antikoročních pigmentů. Základní charakterizaci bylo podrobena pět syntetizovaných polyanilinových solí. Polyanilinové sole byly připraveny oxidační polymerací anilínu v prostředí anorganických i organických kyselin. Z anorganických kyselin byla použita kyselina sírová, kyselina fosforečná a kyselina chlorovodíková. Z organických kyselin byla použita kyselina 5-sulfosalicylová a p-toluensulfonová. Jako oxidovadlo byl použit peroxodisíran amonný. Polyanilinové sole byly podrobeny měření hustoty a stanovení olejového čísla. Na základě těchto výsledků byla vypočítána kritická objemová koncentrace polyanilinových solí, což je velmi důležitý parametr pro formulaci organických povlaků. Polyanilinové sole byly podrobeny rentgenové difrakční analýze a dále byla změřena velikost a elektrická vodivost. Tvar částic byl zkoumán z mikrofotografií, které byly pořízeny elektronovým mikroskopem. Dále byly mikroskopii atomárních sil zkoumány filmy polyanilinových solí, které byly v průběhu oxidační polymerace vyloučeny na vložených skleněných panelech. Konkrétně byla zkoumána střední kvadratická hrubost filmů a jejich topografie.

**KLÍČOVÁ SLOVA:** Vodivý polymer, polyanilin, polymerace

## ÚVOD

Vodivým polymerům je poslední dobou věnována pozornost. Mezi významné zástupce vodivých polymerů patří polyanilin, polypyrrol a polythiofen [1]. Díky svým vlastnostem a nízkým nákladům na přípravu se tyto látky staly velmi vyhledávanými v řadě vědních oborů s cílem nahrazení běžných kovů či jiných anorganických materiálů. V současné době je řada prací zaměřena právě na charakterizaci těchto látek s cílem nalezení možností jejich dalšího využití [2, 3].

Polyanilin je možné připravit v pěti různých formách, které se od sebe liší stupněm oxidace, chemickou strukturou, zbarvením, stabilitou i elektrickými vlastnostmi (viz **obrázek 1**). Jedna z forem polyanilinu je proponovaný emeraldin (polyanilinová sůl), který je zeleně zbarvený a elektricky vodivý. Svou elektrickou vodivostí výrazně převyšuje vodivost běžných polymerů a blíží se elektrické vodivosti polovodičů [4, 5]. Ve struktuře vodivé formy polyanilinu je přítomný anion, který vyvažuje pozitivní náboj řetězce. Anion je odvozen od kyseliny použité k protonaci. Typ kyseliny a její koncentrace ovlivňuje vodivost polyanilinové sole. K protonaci je možné použít jak minerální, tak i organickou kyselinu [6, 7]. Pro jednotlivé formy polyanilinu jsou v současné době zkoumány možnosti jejich chemické syntézy [8], chemické stability [9-11] i elektrické vodivosti [12-15].

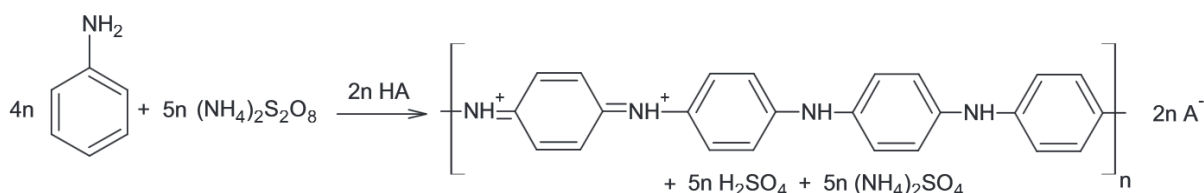


Obrázek 1. Polyanilinové formy [16].

## EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

### Syntéza polyanilinových solí.

Syntéza polyanilinových solí byla provedena podle rovnice, která je uvedena na **obrázku 2**. Pro přípravu polyanilinových solí bylo připraveno 250 ml roztoku 0,2 M anilinu v 0,8 M kyselině. Jako kyseliny byly postupně použity kyselina fosforečná (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>), kyselina sírová (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), kyselina chlorovodíková (HCl), kyselina p-toluensulfonová (PTSA) a kyselina 5-sulfosalicylová (CAS). Dále bylo připraveno 250 ml roztoku 0,25 M peroxidisíranu amonného. Připravené roztoky byly smíchány a vzniklý roztok byl po dobu 60 minut míchán skleněným míchadlem. Průběh polymerace byl doprovázen barevnými změnami. Po 24 h byl vzniklý produkt oddělen volnou filtrací na Büchnerově nálevce. Produkt byl promyt zředěnou kyselinou, která byla použita k syntéze a následně i acetonem. Promytý produkt byl sušen 24 h na vzduchu a poté byl dosušen v sušárně při teplotě 60 °C. Celkem tedy bylo připraveno pět typů polyanilinových solí: PANI-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, PANI-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, PANI-HCl, PANI-PTSA a PANI-CAS.



Obrázek 2. Oxidační polymerace anilinu.

### Specifikace polyanilinových solí

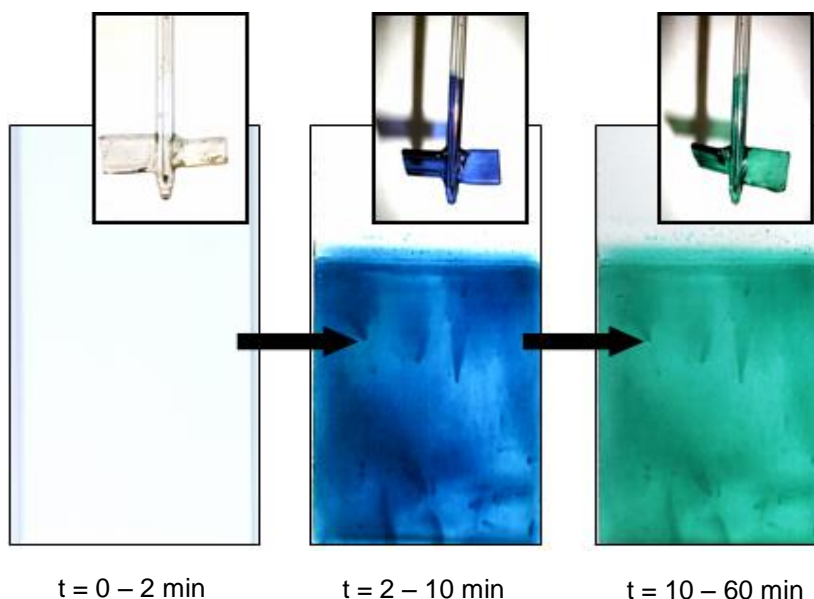
Polyanilinové sole byly podrobeny stanovení morfologie částic pomocí elektronového mikroskopu (JEOL – JSM 5600 LV, Japonsko). Získané snímky sloužily pro sledování tvaru a povrchové struktury. Kritická objemová koncentrace pigmentů (KOKP) byla vypočítána na základě hustoty stanovené pomocí plynového přístroje AutopycnometrMicromeritics1320 a na základě olejového čísla

stanoveného podle ČSN 67 0531 metodou tlouček – miska. Velikost částic polyanilinových solí byla stanovena pomocí Mastersizer 2000 (Velká Británie), který je schopen měřit částice o velikosti od 0,01 do 2000  $\mu\text{m}$ . Polyanilinové sole byly podrobeny rentgenové difrakční analýze. Pro měření střední kvadratické hrubosti ( $S_q$ ) a topografie vzorku byl použit přístroj SOLVER NEXT (Rusko) za pomoci AFM tapping módu. Povrch vzorku byl skenován pozlaceným hrotem oxidu křemičitého - NSG10 (silová konstanta,  $k = 3,1 - 37,6 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$ ; oblast rezonanční frekvence 140 - 390 kHz). Skenovací oblast na povrchu vzorku činila  $30 \times 30 \mu\text{m}$ , použitá skenovací rychlost,  $s = 0,1 \text{ Hz}$ , s počtem skenovaných bodů  $512 \times 512$ .

## VÝSLEDKY A DISKUZE

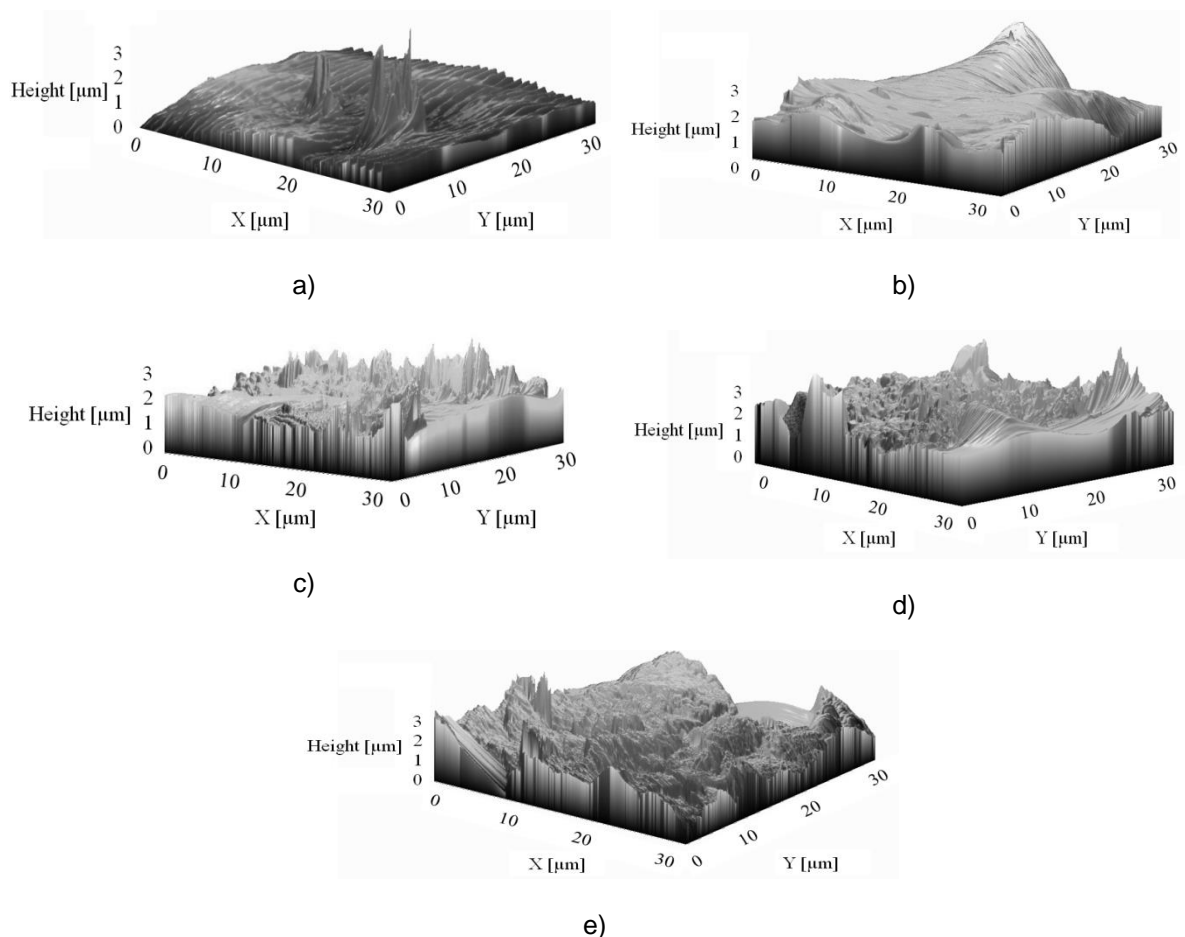
### Oxidační polymerace anilínu.

Jak již bylo zmíněno v experimentální části, průběh polymerace byl doprovázen barevnými změnami z původně čiré reakční směsi přes modrou na konečnou sytě zelenou barvu produktu. Barevné změny v průběhu oxidační polymerace anilínu jsou zachyceny na skleněném panelu a jsou zobrazeny na **obrázku 3**. Zelená barva polyanilinových solí je charakteristická pro vodivou formu polyanilinu (tzv. emeraldinovu sůl). Při syntéze všech typů polyanilinových solí byly pozorovány tyto barevné změny.



Obrázek 3. Zachycení barevných změn v průběhu oxidační polymerace anilínu na skleněném panelu.

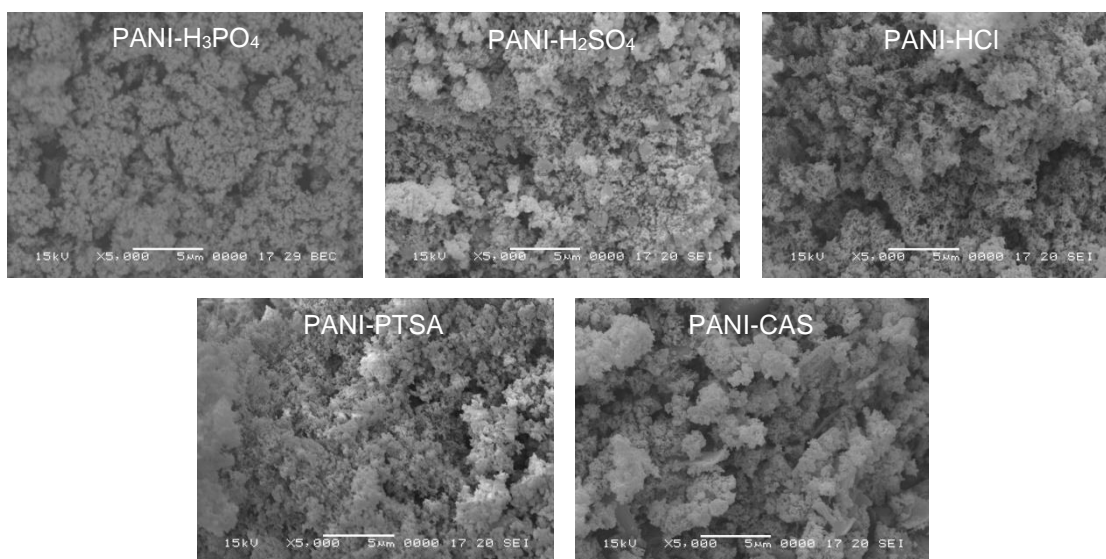
Metodou AFM, za pomoci tapping módu, byla změřena střední kvadratická hrubost povrchů polyanilinových filmů. Topografické snímky jednotlivých polyanilinových filmů jsou zobrazeny na **obrázku 4**. Polyanilinové filmy vzniklé v prostředí anorganických kyselin poskytují střední kvadratickou hrubost povrchů filmů do  $0,7 \mu\text{m}$ , zatímco polyanilinové filmy vyloučené v prostředí organických kyselin poskytují vyšší střední kvadratickou hrubost (až  $1,3 \mu\text{m}$ ). V případě využití těchto vyloučených polyanilinových filmů hraje tloušťka i střední kvadratická hrubost důležitou roli a je nezbytná pro pochopení rozložení syntetizovaných polymerních filmů.



Obrázek 4. AFM topografické snímky polyanilinových solí a. PANI- $H_3PO_4$ , b. PANI- $H_2SO_4$ , c. PANI-HCl, d. PANI-PTSA, e. PANI-SSA)

### Specifikace polyanilinových solí

Výsledné mikrofotografie polyanilinových solí (zvětšení 5000 x) jsou uvedeny na **obrázku 5**. Tyto mikrofotografie sloužily především pro zkoumání tvaru a povrchové struktury těchto polyanilinových solí. Z mikrofotografií je zřejmé, že syntetizované polyanilinové sole jsou izometrického tvaru a tvoří shluky částic.



Obrázek 5. Výsledné mikrofotografie syntetizovaných polyanilinových solí.

Výsledky základní charakteristiky syntetizovaných polyanilinových solí jsou uvedeny v **tabulce 1**. Hodnoty hustot syntetizovaných polyanilinových solí se pohybují v rozmezí 1,37 - 1,57 g.cm<sup>-3</sup>. Vzhledem k relativně nízkým hodnotám hustot se dá předpokládat, že rychlost sedimentace v organických nátěrových hmotách nebude vysoká. Hodnota KOKP syntetizovaných polyanilinových solí se pohybovala v rozmezí 27,9 - 30,5 %. Hodnota KOKP závisí na hustotě a na spotřebě oleje, kde spotřeba oleje je indikátor poskytující nepřímé informace o specifickém povrchu pigmentu, rozdělení velikosti částic a pórovitosti. Znalost hodnoty KOKP je nezbytným předpokladem pro správnou formulaci pigmentované organické nátěrové hmoty. Střední velikost syntetizovaných polyanilinových solí se pohybovala od 3,9 μm do 4,1 μm, kdy velikost je vyjádřena jako průměr ekvivalentní koule, to je koule rozptylující laserové záření stejně jako měřená částice. Difraktogramy syntetizovaných polyanilinových solí neobsahují ostré difrakční píky, což potvrzuje jejich amorfní stav.

*Tabulka 1. Hodnoty hustot, olejových čísel, KOKP a střední velikosti částic syntetizovaných polyanilinových solí.*

Polyanilinová sůl	Hustota [g.cm <sup>-3</sup> ]	Olejové číslo [g.100 g <sup>-1</sup> ]	KOKP [%]	Střední velikost částic [μm]
PANI-H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	1,47 ± 0,02	152	28,9	4,1 ± 0,1
PANI-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1,48 ± 0,02	159	27,9	4,0 ± 0,1
PANI-HCl	1,37 ± 0,02	153	30,3	4,0 ± 0,1
PANI-PTSA	1,37 ± 0,02	152	30,5	3,9 ± 0,1
PANI-SSA	1,57 ± 0,02	156	27,1	3,9 ± 0,1

## ZÁVĚR

Práce se zabývá charakterizací syntetizovaných polyanilinových solí jako pigmentů pro organické povlaky. Polyanilinové sole byly připraveny oxidační polymerací anilinu v prostředí pěti různých kyselin. U všech polyanilinových solí došlo v průběhu polymerace k vyloučení tenkého filmu na vloženém skleněném panelu, který byl následně zkoumán metodou AFM. Dále byly syntetizované polyanilinové sole podrobeny charakterizaci metodou XRD, kterou bylo zjištěno, že všechny charakterizované polyanilinové sole jsou amorfní. Syntetizované polyanilinové sole byly podrobeny měření velikosti částic, kdy je velikost vyjádřena jako průměr ekvivalentní koule. Střední velikost částic se pro jednotlivé polyanilinové sole téměř nelišila. Morfologie polyanilinových solí byla zkoumána ze snímků, které byly pořízeny elektronovým mikroskopem. Z těchto snímků je zřejmé, že částice izometrického tvaru tvoří shluky částic. Následně byly stanoveny parametry potřebné pro správnou formulaci pigmentovaných organických povlaků. Hodnoty kritické objemové koncentrace pigmentu se pro jednotlivé polyanilinové sole téměř nelišily.

## LITERATURA

- [1] Abaci U., Guney H. Y., Kadiroglu U.: *Electrochimica Acta* 95 (2013) 214.
- [2] Somboonsub B., Srisuwan S., Invernale M. A., Thongyai S., Praserttham P., Scola D. A., Sotzing G. A.: *Polymer* 51 (2010) 4472.
- [3] Trlica J., Saha P., Quadrat O., Stejskal J., *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications* 283 (2000) 337.

- [4] Sanches E. A., Silva J. M. S., Ferreira J. M., Soares J. C., Santos A. L., Trovati G., Fernandes E. G. R., Mascarenhas Y. P.: *Journal of Molecular Structure* 1074 (2014) 732.
- [5] Jamadade, V. S. Dhawale D. S., Lokhande C. D.: *Synthetic Metals* 160 (2010) 955.
- [6] Blinova N. V., Stejskal J., Trchová M., Prokeš J.: *Polymer* 47 (2006) 42.
- [7] Stejskal J., Kratochvíl P., Heemstedt M.: *Langmuir*, (1996) 3389.
- [8] Campos T. L. A., Kersting D. F., Ferreira C. A.: *Surface and Coatings Technology* 122 (1999) 3.
- [9] Ding L., Wang X., Gregory R. V.: *Synthetic Metals* 104 (1999) 73.
- [10] Bhadra S., Khastgir D.: *Polymer Degradation and Stability* 92 (2007) 1824.
- [11] Gök A., Omastová M., Prokeš J.: *European Polymer Journal* 43 (2007) 2471.
- [12] Fedorko P., Trznadel M., Pron A., Djurado D., Planès J., Travers J. P.: *Synthetic Metals* 160 (2010) 1668.
- [13] Singh R., Arora V., Tandon R. P., Mansingh A., Chandra S.: *Synthetic Metals* 104 (1999) 137.
- [14] Trchová M., Šeděnková I., Tobolková E., Stejskal J.: *Polymer Degradation and Stability* 86 (2004) 179.
- [15] Yılmaz K., Akgoz A., Cabuk M., Karaagac H., Karabulut O., Yavuz M.: *Materials Chemistry and Physics* 130 (2011) 956.
- [16] Kalendová A., Sapurina I., Stejskal J., Veselý D.: *Corrosion Science* 50 (2008) 3549.