

ALEKSANDRA M.
JANOŠEVIĆ¹
GORDANA N.
ĆIRIĆ-MARJANOVIĆ²

¹Farmaceutski fakultet,
Univerzitet u Beogradu,
Beograd, Srbija

²Fakultet za fizičku hemiju,
Univerzitet u Beogradu,
Beograd, Srbija

NAUČNI RAD

678.652+542.913+547.368*587.11

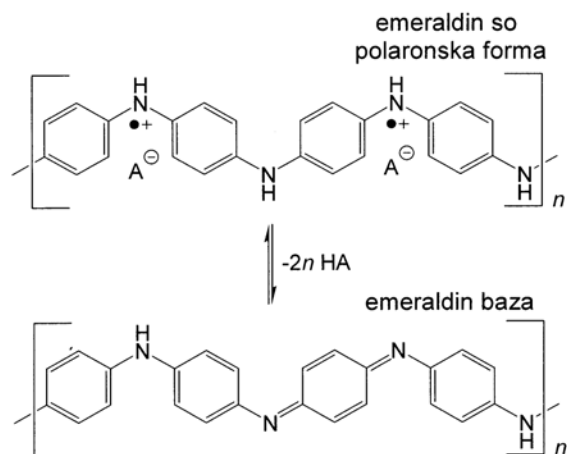
SINTEZA NANOŠTRUKTURIRANOG PROVODNOG POLIANILINA U PRISUSTVU 5-SULFOSALICILNE KISELINE*

Elektroprovodni nanostrukturirani polianilin sintetisan je oksidacijom anilina u vodenom rastvoru 5-sulfosalicilne kiseline, koristeći amonijum peroksidisulfat kao oksidaciono sredstvo. Utvrđeno je da početni moljski odnos 5-sulfosalicilne kiseline i anilina ima odlučujući uticaj na temperaturni profil i prinos reakcije polimerizacije, kao i na molekulsku strukturu, morfologiju i elektroprovodljivost dobijenog polianilina. Prisustvo nanoštapića prosečnog prečnika 95–250 nm i dužine 0,5–1,0 μm utvrđeno je skenirajućom elektronskom mikroskopijom. Gel-propusnom hromatografijom određene su vrednosti molarne mase usrednjene po masi i indeksa polidisperznosti. Elektroprovodljivost sintetisanih uzoraka polianilina je 0,01–0,17 S cm^{-1} . FTIR spektroskopijom ispitana je molekulska struktura sintetisanih polianilina.

Polianilin (PANI) je jedan od najviše proučavanih elektroprovodnih polimera zbog njegove jednostavne i ekonomične sinteze, stabilnosti na vazduhu i velikog broja primena (katalizatori, senzori, elektrohromni uređaji, punjive baterije, membrane, zaštita od korozije i elektromagnetne interferencije) [1–3]. PANI postoji u velikom broju oksidacionih stanja i kiselobaznih oblika, ali samo jedna forma pokazuje visoku elektroprovodljivost (uobičajeno reda veličine 10^0 S cm^{-1}) – to je poluoksidovani, protonovani i dopirani oblik zelene boje, poznat pod imenom emeraldin so (slika 1) [2,4].

Emeraldin so može se prevesti u neprovodni oblik plave boje, emeraldin bazu, tretiranjem vodenim rastvorima baza (NaOH, NH_4OH) [2] (slika 1). Provodni PANI najčešće se dobija hemijskom oksidativnom polimerizacijom anilina iz vodenih rastvora jakih kiselina.

Poslednjih godina veliku pažnju privlače PANI nanostrukture (nanovlakna, nanožice, nanotube, nanoštapići, nanodiskovi) zbog toga što su disperzivnost i preradljivost nanostrukturiranog PANI, kao i mnoge karakteristike u raznim primenama, značajno poboljšani u poređenju sa PANI granularne morfologije (pojačana interakcija polimera sa okruženjem, veća osetljivost i brži odgovor kod senzora, primene u ultra-brzim memorijskim uređajima, brža difuzija molekula u nanostrukture, veći kapacitet punjenja–pražnjenja u punjivim baterijama) [5,6]. Nedavno je pokazano da PANI nanoštapići i nanotube mogu



Slika 1. Kiselo–bazna ravnoteža PANI emeraldin so – PANI emeraldin baza; A^- predstavlja dopant anjon.

Figure 1. Acid–base equilibrium PANI emeraldine salt – PANI emeraldin base; A^- represents a dopant anion.

biti sintetisani u velikoj količini oksidativnom polimerizacijom anilina pomoću amonijum peroksidisulfata u vodenom rastvoru, u uslovima početne alkalne, neutralne i slabo kisele sredine, bez upotrebe spoljašnjeg templata [7,8]. Stejskal i saradnici su predložili mehanizam nastajanja PANI nanotuba po kojem nerastvorni oligomeri anilina, nastali u ranim stadijuma oksidacije pri maloj početnoj kiselosti reakcione sredine, imaju ulogu *in situ* stvorenih templata koji dalje određuju način rasta PANI supramolekulskih struktura [8–10]. Prisustvo razgranatih polimernih lanaca i fenazinskih strukturnih jedinica ima važnu ulogu u formiranju PANI nanotuba [8–10].

Osobine polianilina zavise ne samo od oksidacionog stanja i stepena protonacije, već i od prirode dopant anjona [11]. U literaturi postoje podaci da su rastvorljivost, termička stabilnost, kristaliničnost, elektrohemijska stabilnost na višim potencijalima i antikorozivna svojstva PANI poboljšana korišćenjem

*Rad saopšten na skupu "Šesti seminar mladih istraživača", Beograd, 24.–26. decembar 2007.

Adresa autora: A. Janošević, Farmaceutski fakultet, Univerzitet u Beogradu, Vojvode Stepe 450, 11000 Beograd, Srbija

E-mail: ajanosevic@yahoo.com

Rad primljen: Decembar 24, 2007.

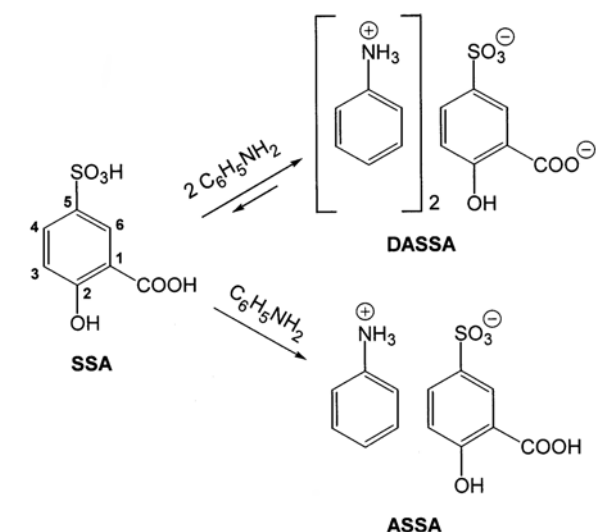
Rad prihvaćen: Januar 28, 2008.

5-sulfosalicilne kiseline (SSA) kao dopanta [12–15]. Cilj ovog rada je sinteza novog nanostrukturiranog elektroprovodnog PANI hemijskom oksidativnom polimerizacijom anilina koristeći amonijum peroksidisulfat kao oksidaciono sredstvo, u prisustvu SSA i karakterizacija sintetisanih PANI 5-sulfosalicilata (PANI-SSA) FTIR spektroskopijom, skenirajućom elektronskom mikroskopijom (SEM), gel-propusnom hromatografijom (GPC) i merenjem električne provodljivosti. Posebna pažnja posvećena je ispitivanju zavisnosti provodljivosti, molekulske strukture i morfologije sintetisanih PANI-SSA od polaznog molskog odnosa SSA i anilina (odnosno od pH polaznog reakcionog rastvora).

EKSPERIMENTALNI DEO

Sinteza PANI-SSA

Anilin (p.a. min 99,5% Centrohema) i 5-sulfosalicilna kiselina dihidrat (p.a. >98%, Centrohema) korišćeni su kao reaktanti za *in situ* sintezu



Slika 2. *In situ* dobijanje anilinium 5-sulfosalicilata (ASSA) i dianilinium 5-sulfosalicilata (DASSA) reakcijom anilina sa 5-sulfosalicilnom kiselinom (SSA) u vodenom rastvoru.

Figure 2. *In situ* preparation of anilinium 5-sulfosalicylate (ASSA) and dianilinium 5-sulfosalicylate (DASSA) by the reaction of aniline with 5-sulfosalicylic acid (SSA) in aqueous solution.

Tabela 1. Pregled oznaka sintetisanih dopiranih PANI-SSA uzoraka koje će se koristiti u daljem tekstu, i odgovarajući uslovi sinteze (molski odnosi [SSA]/[anilin] i [APS]/[anilin], broj molova anilina, n_{Ani} vreme polimerizacije, t_{pol} i početno pH reakcione smeše, $\text{pH}_{\text{poč}}$)
Table 1. Conditions of the synthesis of PANI-SSA samples (molar ratios [SSA]/[aniline] and [APS]/[aniline], the amount of aniline, n_{Ani} polymerization period, t_{pol} and the initial pH of reaction mixture, pH_{ini})

Monomer	[SSA]/[anilin]	šAPS]/[anilin]	n_{Ani} [mmol]	t_{pol} [h]	$\text{pH}_{\text{poč}}$	Oznaka dopiranog PANI-SSA
ASSA	1	1,25	22	1,5	1,7	PANI-SSA-1
DASSA	0,5	1,25	22	3	3,5	PANI-SSA-2
DASSA/anilin	0,25	1,25	22	3	4,5	PANI-SSA-3

monomernih soli, anilinium 5-sulfosalicilata, ASSA, i dianilinium 5-sulfosalicilata, DASSA (slika 2). Amonijum peroksidisulfat, APS, (p.a. >98%, Centrohema) korišćen je kao oksidaciono sredstvo u reakcijama polimerizacije.

U eksperimentu sinteze nanostrukturiranog PANI-SSA, rastvoreno je 5,5 mmol (1,4 g) SSA u 190 ml destilovane vode i u ovaj rastvor dodato je 22 mmol (2,0 ml) anilina (molski odnos [SSA]/[anilin] = 0,25). Ovaj rastvor zagrevan je do ključanja da bi se *in situ* nagradila so DASSA uz višak anilina (pH 4,5; $[\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2]/[\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+] = 1$), a zatim je ohlađen do sobne temperature. Zatim je izvršeno brzo dodavanje 100 ml vodenog rastvora APS u prethodno pripremljeni rastvor monomera, pri čemu je korišćen molski odnos [APS]/[anilin] = 1,25. Reakciona smeša je ostavljena 180 min uz mešanje na magnetnoj mešalici na sobnoj temperaturi, a zatim je nastali istaloženi polimer filtriran. Dobijeni PANI-SSA je ispran pet puta sa po 20 ml vodenog rastvora $5 \cdot 10^{-3}$ M SSA, a zatim sušen u vakuumu na 60 °C.

U cilju ispitivanja uticaja molskog odnosa [SSA]/[anilin] (1, 0,5 i 0,25), tj. prirode monomera (ASSA, DASSA i smeša DASSA i anilina u molskom odnosu 1:2, respektivno) na prinos, elektroprovodljivost, morfologiju i raspodelu molekulskih masa PANI-SSA, gore opisana procedura sinteze PANI-SSA ponovljena je uz odgovarajuće izmene količina reaktanata, pri čemu je odnos [APS]/[anilin] = 1,25 korišćen u svim sintezama. U tabeli 1 prikazan je pregled oznaka monomera i dopiranih PANI-SSA uzoraka koje će se koristiti u daljem tekstu, i odgovarajućih uslova polimerizacije.

Dedopiranje uzoraka vršeno je tako što je 1 g sintetisanog (dopiranog) uzorka PANI-SSA tretirano sa 100 ml 5% rastvora NH_4OH uz mešanje. Nakon 2 h dedopiranja talog je proceden, ispran tri puta sa po 20 ml 5% NH_4OH , a zatim sušen u vakuumu na 60 °C. Dedopirani uzorci u daljem tekstu nose oznaku odgovarajućeg dopiranog uzorka kojoj je dodat nastavak – "dedop".

Eksperimentalne metode

Infracrveni spektri polimernih uzorka snimljeni su pomoću instrumenta MIDAC M2000 SRL FTIR

spektrometra (rezolucija 4 cm^{-1}) u oblasti $4000\text{--}400 \text{ cm}^{-1}$. Svi spektri su snimljeni tehnikom KBr pastile.

Morfologija sintetisanih uzorka PANI–SSA ispitivana je skenirajućim elektronskim mikroskopom JEOL JSM–6460 LV. Fino spraseni uzorci nanoseni su na adhezivnu traku i fiksirani na nosače uzoraka, a potom su prevučeni zlatom koristeći BAL–TEC SCD 005 Sputter Coater.

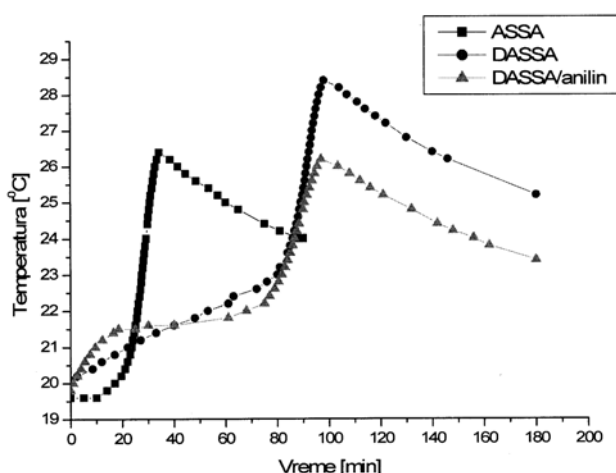
Provodljivost uzoraka PANI merena je instrumentom Wayne Kerr B224 pri konstantnoj frekvenciji struje 1 kHz na sobnoj temperaturi. Za merenje provodljivosti uzorak se priprema u vidu tablete, koja se koristi kao nepoznati otpornik u grani mosta naizmenične struje. Za sve vreme merenja tableta uzorka je na konstantnom pritisku od približno 124 MPa .

Za dobijanje raspodele molarnih masa korišćena je metoda gel–propusne hromatografije (GPC). Korišćena je $500 \times 8 \text{ mm}$ Labio GM 1000 kolona sa N–metil–2–pirolidonom kao rastvaračem. Kalibracija je izvršena pomoću standarda polistirena i toluena kao internog standarda. Uzorak polianilina je za GPC analizu pripremljen rastvaranjem 10 mg uzorka polimera u 5 ml N–metil–2–pirolidona koji sadrži 100 mg trietanolamina za deprotonovanje polianilina radi povećanja rastvorljivosti polimera. Mobilna faza N–metil–2–pirolidona sadrži $0,5\%$ LiBr zbog sprečavanja agregacije.

REZULTATI I DISKUSIJA

Temperaturni profil oksidativne polimerizacije anilina

Temperaturni profil reakcije polimerizacije anilina zavisi od početnog pH reakcione smeše [7]. Dobijene krive zavisnosti temperature od vremena, za različite polazne molske odnose $[\text{SSA}]/[\text{anilin}]$ prikazane su na slici 3.



Slika 3. Promena temperature sa vremenom u toku oksidativne polimerizacije anilina sa APS u vodi u prisustvu SSA, kada je $[\text{SSA}]/[\text{anilin}] = 1$ (■), $0,5$ (●) ili $0,25$ (▲).

Figure 3. Temperature profile of the oxidative polymerization of aniline with APS in aqueous medium in the presence of SSA, at $[\text{SSA}]/[\text{aniline}] = 1$ (■), $0,5$ (●) or $0,25$ (▲).

Pri polimerizaciji ASSA, na početku reakcije temperatura se neznatno menja (indukcioni period), a zatim naglo raste, javlja se jedan egzotermni skok nakon indukcionog perioda. U slučaju polimerizacije DASSA, temperatura lagano raste na početku reakcije polimerizacije, a zatim se zapaža nagli egzotermni skok. Tokom reakcije polimerizacije smeše DASSA/anilin dve egzotermne faze su jasno razdvojene atermalnim periodom. Različiti temperaturni profili oksidacije ASSA, DASSA i smeše DASSA/anilin ukazuju na različite mehanizme reakcije oksidacije anilina u zavisnosti od početnog pH reakcione sredine.

Tokom oksidativne polimerizacije anilina dolazi do porasta kiselosti reakcione smeše jer dolazi do oslobađanja protona pri N–C4 povezivanju molekula anilina u PANI lanac: $[n \text{ C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 \rightarrow (-\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}-)_n + 2n \text{ H}^+]$ [2]. Kontinualni porast kiselosti reakcione sredine kao posledicu ima kontinualnu promenu molskog odnosa anilina i anilinjum katjona. Reaktivnost (oksidabilnost, nukleofilnost/elektrofilnost) protonovanog i neprotovanog oblika anilina je veoma različita i njihovom oksidativnom polimerizacijom nastaju potpuno različiti PANI produkti (linearni ili razgranati, neciklizovani ili ciklizovani) [9,10].

Glavni razlog za relativno sporu početnu oksidaciju ASSA sa APS, izraženu kao spori porast temperature reakcione smeše u toku početnog indukcionog perioda, je velika koncentracija anilinjum katjona na početku reakcije polimerizacije (pH 1,7; $[\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+]/[\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2] \sim 10^3$, pK_a anilinjum katjon 4,6), koji ima znatno veći jonizacioni potencijal od neprotovanog molekula anilina [3,9]. U toku indukcionog perioda u slučaju polimerizacije DASSA, temperatura raste brže nego u slučaju oksidacije ASSA zbog prisustva veće koncentracije neprotovanog anilina na početku polimerizacije (pH 3,5; $[\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+]/[\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2] \sim 10$). Porast temperature je naročito izražen na početku oksidativne polimerizacije smeše DASSA/anilin (pH 4,5), gde je prisutan približno jednak broj molova anilina i anilinjum katjona. Koncentracija APS, koji je jako oksidaciono sredstvo, tokom polimerizacije smeše DASSA/anilin brzo opada i mehanizam polimerizacije postaje sve više baziran na relativno sporim redoks reakcijama neprotovanih oligoanilina nigranilinskog i pernigranilinskog tipa, koji su slaba oksidaciona sredstva, sa anilinom i njegovim oligomerima nižeg oksidacionog stanja, leukoemeraldinskog i protoemeraldinskog tipa (atermalni period) [10]. Nagli porast temperature u drugoj egzotermnoj fazi dešava se nakon protonacije pernigranilinskih oligomernih lanaca, pH < 2, koji tada povećavaju svoju oksidacionu moć i stupaju mnogo brže u redoks reakciju sa anilinom i oligoanilinskim lancima nižeg oksidacionog stanja [3,10]. Nakon dostizanja maksimalne vrednosti, temperatura opada što ukazuje na završetak reakcije polimerizacije.

Prinos polimerizacije

Na osnovu masa dedopiranih uzoraka izračunati su prinosi polimerizacije anilina. Prinos polimerizacije opada sa opadanjem polaznog molskog odnosa $[SSA]/[anilin]$, tj. iznosi 85,7, 80,1 i 79,7% za polimerizaciju ASSA, DASSA i smeše DASSA/anilin, respektivno, pri konstantnom molskom odnosu $[APS]/[anilin] = 1,25$.

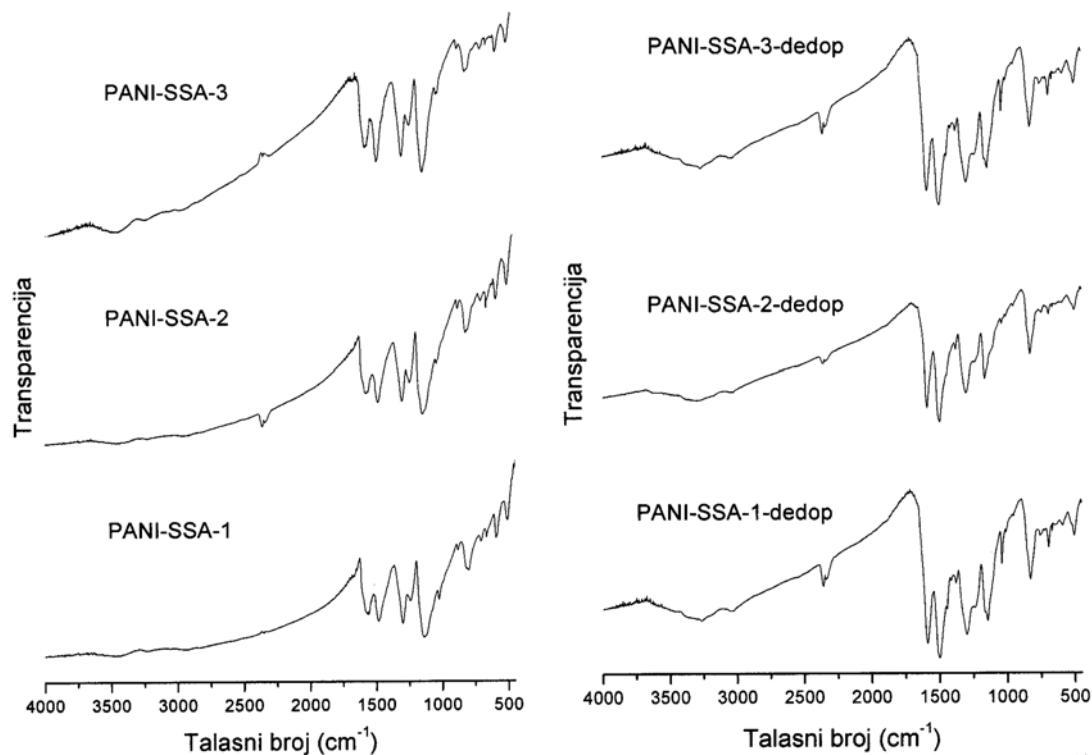
FTIR spektroskopija

Metodom FTIR spektroskopije ispitivana je molekulska struktura dopiranih i dedopiranih uzoraka PANI-SSA dobijenih nakon polimerizacije ASSA, DASSA i smeše DASSA/anilin (slika 4).

Karakteristične trake PANI javljaju se na ~ 1580 i ~ 1490 cm^{-1} i pripisuju se istežućim vibracijama hinonoidnog (Q) i benzenoidnog (B) prstena, respektivno. Ove trake su približno jednakog intenziteta kod dopiranih uzorka, što ukazuje na formiranje polimera u formi emeraldinske soli [1]. U spektrima dedopiranih uzoraka zapaža se pomeranje pomenutih traka ka većim talasnim brojevima. Tipična traka emeraldin baze na 1379 cm^{-1} uočava se u spektrima svih dedopiranih uzoraka i može se pripisati C–N vibraciji iz segmenta $QB_{trans}Q$. Ova traka nije prisutna u spektrima dopiranih uzoraka [1]. Jaka traka istežuće vibracije sekundarnih aromatičnih amina javlja se u uskom intervalu talasnih brojeva 1300 – 1305 cm^{-1} , u

svim uzorcima PANI-SSA, dopiranim i dedopiranim, tj. javlja se vibracija C–N iz $QB_{cis}Q$, QBB , BBQ kao mogućih strukturnih segmenata polimernih lanaca. Traka na ~ 1146 cm^{-1} pripisuje se vibracionom modu $Q=NH^+-B$ ili $B-NH-B$. Ona je široka i najjača u spektrima dopiranih uzoraka, a znatno slabija i uža ili odsutna kod dedopiranih. Proširivanje i povećavanje intenziteta ove trake u spektrima dopiranih uzoraka pripisuje se visokom stepenu delokalizacije elektrona u dopiranom PANI-SSA, koji uslovljava visoku električnu provodljivost [7,8]. Ova traka je izraženija u spektrima uzoraka koji su dobijeni polimerizacijom ASSA i DASSA nego u spektru uzorka sintetisanog iz smeše DASSA/anilin, što je u skladu sa eksperimentalno izmerenim vrednostima elektroprovodljivosti. Traka na 820 cm^{-1} pripisuje se C–H deformacionoj vibraciji van ravni 1,4-disupstituisanog benzenovog prstena [16].

Prisustvo SSA anjona u dopiranim uzorcima PANI-SSA potvrđeno je trakama koje se u odgovarajućim spektrima javljaju na 1668 cm^{-1} (C=O istežuća vibracija iz COOH), 1608 cm^{-1} (istežuća vibracija benzenovog prstena iz SSA), 1561 cm^{-1} (simetrično istežanje benzenovog prstena iz SSA), ~ 1028 cm^{-1} (simetrično istežanje SO_3 grupe), ~ 882 i 805 cm^{-1} (C–H deformaciona vibracija van ravni u SSA prstenu), 710 cm^{-1} (deformaciona vibracija u ravni SSA prstena), 667 cm^{-1} (deformaciona vibracija SSA prstena) i 596 cm^{-1}



Slika 4. FTIR apsorpcioni spektri uzoraka dopiranih (levo) i dedopiranih (desno) PANI-SSA koji su dobijeni oksidacijom anilina pri različitim polaznim molskim odnosima $[SSA]/[anilin] = 1, 0,5$ i $0,25$.

Figure 4. FTIR spectra of PANI-SSA samples in doped (left) and dedoped (right) forms prepared by the oxidative polymerization of aniline at $[SSA]/[aniline] = 1, 0,5$ and $0,25$.

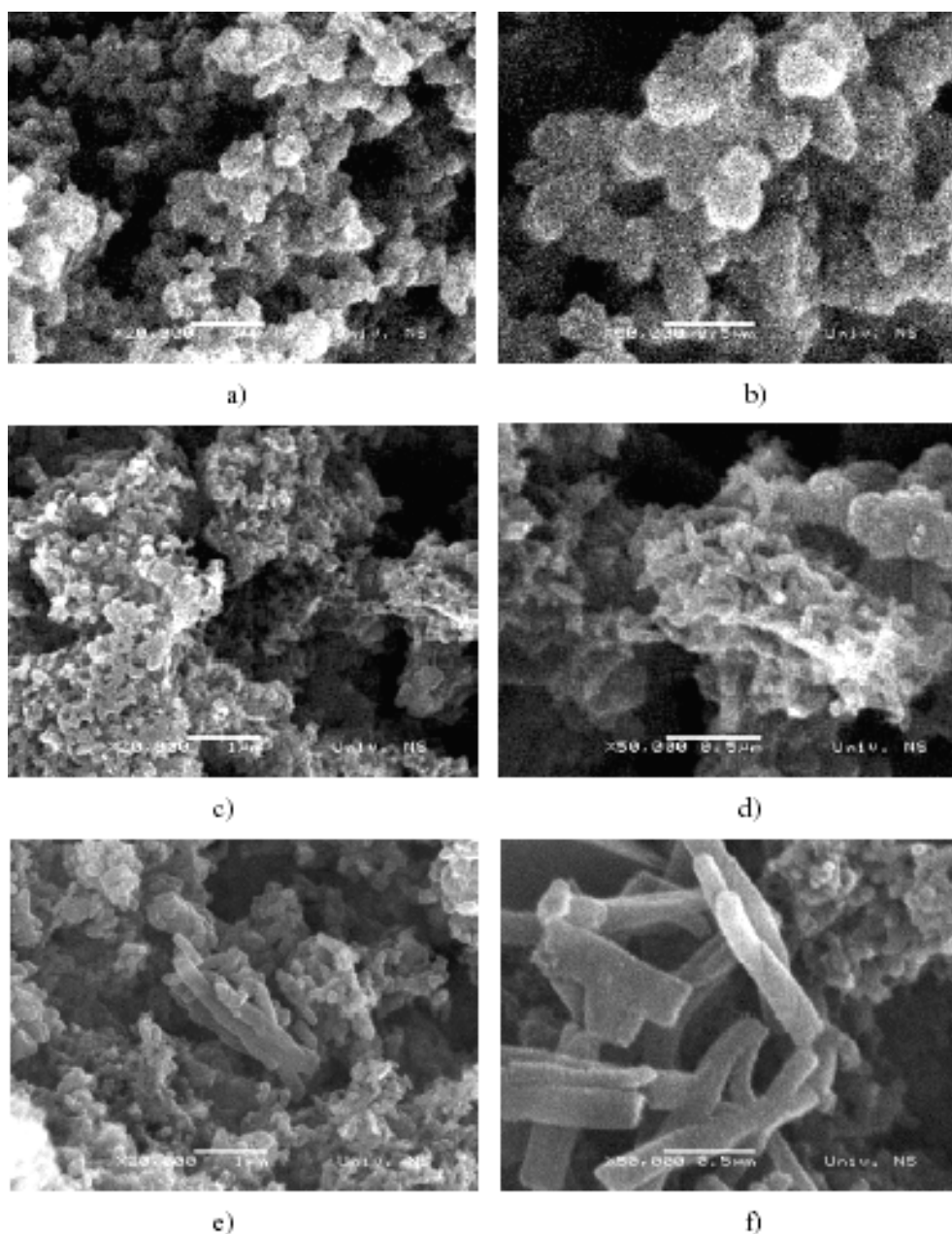
(deformaciona vibracija van ravni SSA prstena) [17]. Karakteristične trake SSA anjona su najizraženije u spektrima dopiranih uzoraka PANI-SSA dobijenih oksidativnom polimerizacijom ASSA. U spektrima dedopiranih uzoraka PANI-SSA ove trake su slabe i ukazuju na prisustvo male količine kovalentno vezanog SSA anjona za PANI lanac. Traka u obliku rame na $\sim 1080\text{ cm}^{-1}$ koja se javlja u spektrima dopiranih uzoraka PANI-SSA može se pripisati HSO_4^- anjonu koji nastaje redukcijom peroksidisulfata.

Pored traka karakterističnih za standardni PANI, u spektrima dopiranog i dedopiranog nanostrukturir-

ranog uzorka PANI-SSA koji je sintetisan polimerizacijom smeše DASSA/anilin, prisutna je i traka na $\sim 1415\text{ cm}^{-1}$ koja se pripisuje supstituisanim fenazini-ma [8]. U svojim radovima Stejskal i saradnici ukazuju na značaj fenazinskih struktura u nastajanju PANI nanotuba [8-10].

Morfologija

Na osnovu SEM fotografija (slika 5), utvrđeno je da početni molski odnos [SSA]/[anilin] ima odlučujući uticaj na morfologiju sintetisanih PANI-SSA.



Slika 5. SEM fotografije uzoraka PANI-SSA koji su sintetisani pri: (a,b) $[\text{SSA}]/[\text{anilin}] = 1$; (c,d) $[\text{SSA}]/[\text{anilin}] = 0,5$; (e,f) $[\text{SSA}]/[\text{anilin}] = 0,25$. Uvećanja: (a,c,e) 20000 \times ; (b,d,f) 50000 \times .

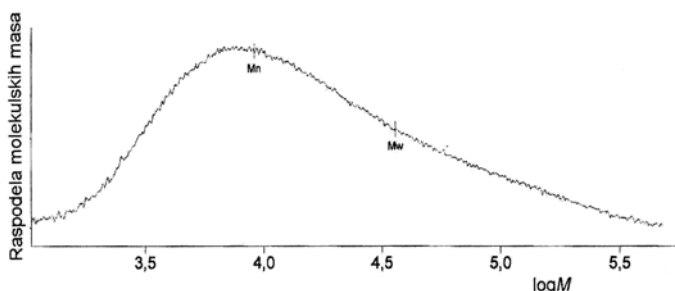
Figure 5. SEM microphotographs of PANI-SSA samples synthesized at: (a,b) $[\text{SSA}]/[\text{aniline}] = 1$; (c,d) $[\text{SSA}]/[\text{aniline}] = 0,5$; (e,f) $[\text{SSA}]/[\text{aniline}] = 0,25$. Magnification: (a,c,e) 20000 \times ; (b,d,f) 50000 \times .

Polimerizacijom ASSA ($[SSA]/[anilin] = 1$) do-
bijen je uzorak granularne morfologije (slika 5a, b),
dok uzorak sintetisan polimerizacijom DASSA
($[SSA]/[anilin] = 0,5$) ima granularnu morfologiju
kao dominantnu, uz manji udeo nanoštapića (slika 5
c,d). Sa SEM fotografija uzorka PANI-SSA sintetisa-
nog polimerizacijom smeše DASSA i anilina
($[SSA]/[anilin] = 0,25$) vidi se da ovaj uzorak ima bo-
lje definisane nanoštapiće u odnosu na uzorak sinte-
tisan pri $[SSA]/[anilin] = 0,5$, uz granularni deo
(slika e, f). Prosečan prečnik nanoštapića u ovom slu-
čaju je 95–250 nm, a njihova dužina je 0,5–1,0 μm .

Može se zaključiti da je za dobijanje uzorka
granularne morfologije neophodna velika kiselost pol-
laznog reakcionog rastvora (rastvor ASSA), dok je za
dobijanje nanoštapića potrebno da pH polaznog ras-
tvora bude 3,5 ili veće (rastvor DASSA odnosno sme-
ša DASSA/anilin).

Raspodela molarnih masa i elektroprovodljivost

Metodom gel-propusne hromatografije usta-
novljeno je da je kriva raspodele molarnih masa za
uzorak PANI-SSA-1-dedop jednododalna (slika 6).
Molarna masa usrednjena po masi M_w i indeks poli-
dispersnosti PD za ovaj uzorak iznose $M_w = 36000$,
PD = 4,0.



Slika 6. Raspodela molarnih masa za uzorak PANI-SSA-1-
dedop, dobijena GPC metodom.

Figure 6. Molecular-weight distribution as obtained by GPC
for the sample PANI-SSA-1-dedop.

Elektroprovodljivost polianilina opada sa opa-
danjem polaznog molskog odnosa $[SSA]/[anilin]$,
odnosno sa porastom pH polaznog reakcionog ras-
tvora, pri konstantnom odnosu $[APS]/[anilin] = 1,25$,
na sledeći način: 0,17 S cm^{-1} (monomer ASSA, pH
1,7), 0,10 S cm^{-1} (monomer DASSA, pH=3,5) i 0,01
 S cm^{-1} (monomer DASSA/anilin, pH 4,5). Treba ista-
ći da postoji veza između morfologije i vrednosti
elektroprovodljivosti sintetisanih PANI-SSA: uzorak
granularne morfologije ima najveću provodljivost,
dok je provodljivost za red veličine niža kod uzorka
sa nanoštapićima.

ZAKLJUČAK

Oksidacijom anilinijum 5-sulfosalicilata, dianili-
nijum 5-sulfosalicilata i smeše dianilinijum 5-sulfosa-
licilat/anilin sa amonijum peroksidisulfatom u
vodenom rastvoru nastaje elektroprovodni polianilin
5-sulfosalicilat.

Temperaturni profil reakcije oksidacije anilina
zavisi od početnog pH reakcione smeše. Pri polimeri-
zaciji ASSA javlja se jedan egzotermni skok nakon in-
dukcionog perioda. U slučaju polimerizacije DASSA,
temperatura lagano raste na početku reakcije poli-
merizacije, a zatim se zapaža nagli egzotermni skok.
Tokom reakcije polimerizacije smeše DASSA/anilin
dve egzotermne faze su jasno razdvojene atermalnim
periodom.

U FTIR spektrima dopiranog i dedopiranog na-
nostrukturiranog polianilina sintetisanog polimeriza-
cijom smeše DASSA/anilin, pored traka standardnog
PANI, prisutna je traka na $\sim 1415 \text{ cm}^{-1}$ koja se pripisuje
supstituisanim fenazinima. Na osnovu FTIR
spektara ustanovljeno je da 5-sulfosalicilatni anjon
služi kao dopant anjon polianilina, pored hidrogen-
sulfatnog anjona.

Provodljivost polianilina opada sa opadanjem
polaznog molskog odnosa $[SSA]/[anilin]$, odnosno sa
porastom pH polaznog reakcionog rastvora, pri stal-
nom odnosu $[APS]/[anilin] = 1,25$, na sledeći način:
0,17 S cm^{-1} (monomer ASSA, pH 1,7), 0,10 S cm^{-1}
(monomer DASSA, pH=3,5) i 0,01 S cm^{-1} (monomer
DASSA/anilin, pH 4,5).

Može se zaključiti da je za dobijanje PANI-SSA
nanoštapića potrebno da pH polaznog rastvora bude
3,5 ili veće (rastvor DASSA odnosno smeša DAS-
SA/anilin). Prosečan prečnik nanoštapića PANI-SSA
dobijenog polimerizacijom smeše DASSA/anilin je
95–250 nm, a njihova dužina iznosi 0,5–1,0 μm . Za
dobijanje uzorka granularne morfologije i visoke
provodljivosti neophodna je velika kiselost polaznog
reakcionog rastvora (rastvor ASSA).

LITERATURA

- [1] E.T. Kang, K.G. Neoh, K.L. Tan, Polyaniline: a
polymer with many interesting intrinsic redox states,
Prog. Polym. Sci. **23** (1998) 277–324.
- [2] J. Stejskal, R.G. Gilbert, Polyaniline. Preparation of a con-
ducting polymer, Pure Appl. Chem. **74** (2002) 857–867.
- [3] N. Gospodinova, L. Terlemezyan, Conducting
polymers prepared by oxidative polymerization:
polyaniline, Prog. Polym. Sci. **23** (1998) 1443–1484.
- [4] A.G. MacDiarmid, A.J. Epstein, Conducting
polymers: past, present and future, Mat. Res. Soc.
Symp. Proc. **328** (1994) 133–144.
- [5] S. Virji, J. Huang, R.B. Kaner, B.H. Weiller, Polyanili-
ne nanofiber gas sensors: examination of response
mechanisms, Nano Lett. **4** (2004) 491–496.
- [6] F. Cheng, W. Tang, W.C. Li, J. Chen, H. Liu, P. Shen,
S. Dou, Conducting poly(aniline) nanotubes and na-
nofibers: controlled synthesis and application in lithi-
um/poly(aniline) rechargeable batteries, Chem. Eur.
J. **12** (2006) 3082–3088.

- [7] E.N. Konyushenko, J. Stejskal, I. Šedenkova, M. Trchová, I. Sapurina, M. Čieslar, J. Prokeš, Polyaniline nanotubes: conditions of formation, *Polym. Int.* **55** (2006) 31–39.
- [8] M. Trchová, I. Šedenkova, E.N. Konyushenko, J. Stejskal, P. Holler, G. Ćirić-Marjanović, Evolution of polyaniline nanotubes: the oxidation of aniline in water, *J. Phys. Chem. B.* **110** (2006) 9461–9468.
- [9] G. Ćirić-Marjanović, M. Trchová, J. Stejskal, MNDO-PM3 study of the early stages of the chemical oxidative polymerization of aniline, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **71** (2006) 1407–1426.
- [10] G. Ćirić-Marjanović, M. Trchová, J. Stejskal, Theoretical study of the oxidative polymerization of aniline with peroxydisulfate: tetramer formation, *Int. J. Quantum Chem.* **108** (2008) 318–333.
- [11] J. Stejskal, D. Hlavata, P. Holler, M. Trchová, J. Prokeš, I. Sapurina, Polyaniline prepared in the presence of various acids: a conductivity study, *Polym. Int.* **53** (2004) 294–300.
- [12] D.C. Trivedi, S.K. Dhawan, Investigations on the effect of 5-sulfosalicylic acid on the properties of polyaniline, *Synth. Met.* **58** (1993) 309–324.
- [13] S. Tawde, D. Mukesh, J.V. Yakhmi, Redox behaviour of polyaniline as influenced by aromatic sulphonate anions: cyclic voltammetry and molecular modeling, *Synth. Met.* **125** (2002) 401–413.
- [14] G. Ćirić-Marjanović, B. Marjanović, M.M. Popović, V.V. Panić, V.B. Mišković-Stanković, Anilinium 5-sulfosalicylate electropolymerization on mild steel from an aqueous solution of sodium 5-sulfosalicylate / disodium 5-sulfosalicylate, *Russ. J. Electrochem.* **42** (2006) 1358–1364.
- [15] G. Ćirić-Marjanović, A. Janošević, B. Marjanović, M. Trchová, J. Stejskal, P. Holler, Chemical oxidative polymerization of dianilinium 5-sulfosalicylate, *Russ. J. Phys. Chem. A.* **81** (2007) 1418–1424.
- [16] G. Socrates, *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts*, John Wiley & Sons, New York, 2001, p. 50–51, 107–108.
- [17] H.T. Varghese, C.Y. Panicker, C.D. Philip, IR, Raman and SERS spectra of 5-sulfosalicylic acid dihydrate, *J. Raman Spectrosc.* **38** (2006) 309–315.

SUMMARY

SYNTHESIS OF NANOSTRUCTURED CONDUCTING POLYANILINE IN THE PRESENCE OF 5-SULFOSALICYLIC ACID

(Scientific paper)

Aleksandra M. Janošević¹, Gordana N. Ćirić-Marjanović²

¹Faculty of Pharmacy, University of Belgrade, Belgrade, Serbia

²Faculty of Physical Chemistry, University of Belgrade, Belgrade, Serbia

Oxidative polymerizations of aniline with ammonium peroxydisulfate in aqueous solution of 5-sulfosalicylic acid (SSA), were performed at the constant molar ratio [oxidant]/[monomer] = 1.25, by using various initial molar ratios of SSA to aniline. It was shown that the ratio [SSA]/[aniline] has a crucial influence on the molecular structure, morphology, and conductivity of synthesized polyaniline-5-sulfosalicylate (PANI-SSA), as well as on the yield and temperature profile i.e. the mechanism of polymerization process. The yield of PANI-SSA was 80 – 86% for [SSA]/[aniline] ratios in the range 0.25–1.0. Granular PANI-SSA was obtained by the oxidative polymerization of *in situ* formed anilinium 5-sulfosalicylate ([SSA]/[aniline] = 1.0). The initial induction period was followed by the rapid exothermic polymerization of aniline during the oxidation of anilinium 5-sulfosalicylate with peroxydisulfate. Nanostructured PANI-SSA was synthesized by the oxidation of the mixture of dianilinium 5-sulfosalicylate and aniline ([SSA]/[aniline] = 0.25), which proceeds in two exothermic phases well separated with an athermal period. The presence of nanocylinders (nanorods, possibly nanotubes), with the average diameter of 95–250 nm and the length of 0.5–1.0 μm has been revealed by scanning electron microscopy. It was concluded that PANI nanocylinders are formed when reaction solution has the initial pH ≥ 3.5. Electroconductivity of synthesized polyanilines was in the range 0.01–0.17 S cm⁻¹, and it increases with increasing molar ratio of SSA to aniline. Molecular structure of synthesized polyanilines was investigated by FTIR spectroscopy. Besides the characteristic bands of standard PANI in emeraldine form (benzenoid, quinonoid, and semiquinonoid units), the band attributable to substituted phenazine structural units was observed at ~1415 cm⁻¹ in the FTIR spectrum of nanostructured PANI-SSA sample.

Key words: Nanostructured conducting polymer • Polyaniline 5-sulfosalicylate • Nanorods •

Ključne reči: Nanostrukturirani elektroprovodni polimer • Polianilin 5-sulfosalicilat • Nanoštapci •