

# KOPOLIMERIZACIJA ANILINA IN M-AMINOBENZENSULFONSKE KISLINE RING-SULFONATED POLYANILINE

IDA MAV<sup>1</sup>, M. ŽIGON<sup>1</sup>, T. MALAVA<sup>1</sup>, † A. ŽEBENIK<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Laboratorij za polimerno kemijo in tehnologijo, Kemijski inštitut, Hajdrihova 19, 1000 Ljubljana  
<sup>2</sup>Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo, Univerza v Ljubljani, Aker-eva 12, 1000 Ljubljana

Prejem rokopisa - received: 1997-10-01; sprejem za objavo - accepted for publication: 1997-12-19

Z oksidantom  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  smo sintetizirali polianilin (PAN) in sulfonirani polianilin (SPAN), ki je kopolimer metanilne kisline (MA, m-aminobenzensulfonska kislina) in anilina (AN). Za sintezo SPAN smo uporabili molska razmerja monomerov MA/AN = 1:1, 2:1 in 4:1 ter oksidant/monomer = 1:1, 1,5:1 in 2:1. PAN je bil netopen v 1-metil-2-pirolidinonu (NMP), vzorci SPAN pa delno topni. Ker dodatek trietilamina (TEA) v NMP izboljša topnost vzorcev PAN in SPAN, smo njihovo porazdelitev molskih mas izmerili v topilu NMP/TEA; dobili smo večmodalne porazdelitve z visokimi molskimi masami. Dodatek 0,5% LiCl je preprečil intra- in intermolekularne interakcije med molekulami polimera, zato so bile molske mase mnogo nižje. Utežno povprečno molsko maso ( $M_w$ ) smo računali primerjalno na polistirenske standarde in je bilo za PAN 65.000 g/mol, pri SPAN pa je bilo odvisno od razmerja monomerov: od 20.000 g/mol (MA/AN = 4:1) do 35.000 g/mol (MA/AN = 1:1).

Ključne besede: polianilin, sulfonirani polianilin, samo-dopiranje, GPC, FTIR

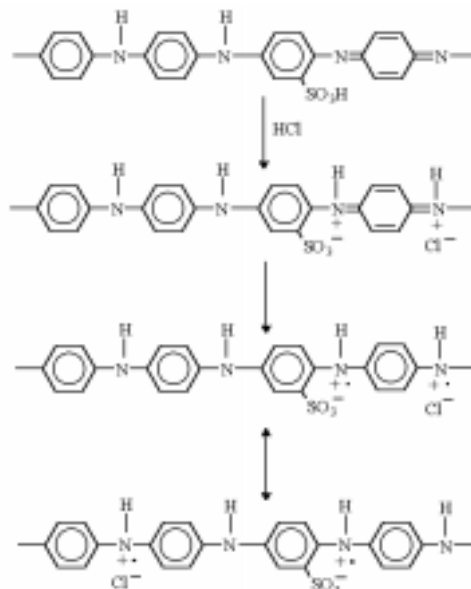
Polyaniline (PAN) and sulfonated polyaniline (SPAN), which is a copolymer of metanilic acid (MA, m-aminobenzensulfonic acid) and aniline (AN), were synthesized using  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  as an oxidant. For the syntheses of SPAN the molar ratios between monomers MA/AN = 1:1, 2:1 and 4:1 and oxidant/monomer = 1:1, 1.5:1 and 2:1 were used. PAN was not soluble in 1-methyl-2-pyrrolidinone (NMP), while SPAN samples were partially soluble. Since the addition of triethylamine (TEA) to NMP improved the solubility of PAN and SPAN samples their molar mass distributions were measured by using the solvent NMP/TEA; the multimodal distributions with high molar masses were obtained. The addition of 0.5% LiCl to NMP/TEA prevented intra- and inter-molecular interactions between macromolecules which resulted in much lower molar masses. The weight-average molar mass ( $M_w$ ) was calculated relative to polystyrene standards and was for PAN 65,000 g/mol, while for SPAN it depended on monomer ratios and was between 20,000 g/mol (MA/AN = 4:1) and 35,000 g/mol (MA/AN = 1:1).

Key words: polyaniline, sulfonated polyaniline, self-doping, GPC, FTIR

## 1 UVOD

Polimerni prevodniki so spojine s (delno) vezanimi (delokaliziranimi)  $\pi$  elektroni, kamor spadajo polimeri s konjugiranimi C=C dvojnimi vezmi. Značilni predstavniki so poliacetilen, polimeri aromatskih in heterocikličnih spojin. Prevodnost lahko močno povečamo z dopiranjem, to je z odstranjevanjem ali dodajanjem elektronov iz polimene verige, ali v njo, pri tem pa dobimo polione. Dopanti (oksidanti, reducenti) prinesejo v polprevodni material nosilce naboja, bodisi odvzemajo elektrone iz valentnega pasu - vnašajo vrzeli (dopiranje p-tipa) ali prinašajo elektrone v prevodni pas (dopiranje n-tipa)<sup>1</sup>.

Polianilin sintetiziramo v prevodni (dopirani) obliki, kjer je dopant kar kislina, ki jo uporabljamo kot reakcijski medij (zunanje dopiranje). Kovalentno vezane kislinske skupine, npr.  $-\text{SO}_3\text{H}$ , ki so vgrajene v polimerne verige (na benzenov obroč ali na dušikov atom), tudi delujejo kot dopanti. Tak proces je označen kot notranje dopiranje ali samodopiranje (shema 1). V samodopiranem konjugiranem polimeru protoni torej niso nujno iz medija, v katerem je polimer potopljen, ampak izvirajo tudi iz skupin, ki so kovalentno vezane na polimer.



Shema 1: Zunanje in notranje dopiranje sulfoniranega polianilina  
Scheme 1: External and internal doping of sulfonated polyaniline

Kovalentno lahko  $-\text{SO}_3\text{H}$  skupino vemo na polimerno verigo s sulfonacijo bazne oblike polianilina z vevplovo kislino ali pa polymeriziramo sulfonirane anilina (o-/m-aminobenzensulfonske kisline). Poskusi homopolimerizacije sulfoniranih monomerov so bili neus-

pe{ni zaradi mo-nega elektronskega privlaka  $-SO_3H$  skupine, ki zni'a gostoto elektronov na amino skupini, in zaradi steri-nih interakcij  $-SO_3H$  skupine na fenilnem obro-u. Poteka pa kopolimerizacija anilina in o-/m-aminobenzensulfonske kisline. Vendar pa se veri' na reakcija lahko hitro sklene z o-/m-aminobenzensulfonsko kislino, kar vodi do ni' jih molskih mas kot pri PAN.

Z vezavo sulfonske skupine na PAN se spremenijo nekatere lastnosti, ki jih lahko spreminjamo s sestavo kopolimera. Topnost SPAN v organskih topilih in celo v vodnih sistemih se zaradi prisotnosti anionskih  $-SO_3^-$  skupin pove-a. Za razliko od PAN je prevodnost SPAN neodvisna od zunanje protonacije pri  $pH \leq 7,5$ . Notranje dopiranje je tudi termi-no bolj stabilno kot zunanje. Vendar pa je prevodnost SPAN v primerjavi s PAN ni' ja, na kar vpliva ve-ja elektronska lokalizacija, do katere pride zaradi inter- in intra-veri' nih elektrostati-nih interakcij ter steri-nega efekta  $-SO_3H$  skupine<sup>2</sup>.

Na{ namen je bil sintetizirati SPAN s kopolimerizacijo anilina (AN) in m-aminobenzensulfonske kisline (MA) v razli-nih razmerjih, z dodatkom razli-nih koli-in oksidanta. Lastnosti vzorcev SPAN smo primerjali s homopolimerom PAN lastne sinteze. Produkte smo opredelili z gelsko prepustnostno kromatografijo (GPC) in infrarde-o spektroskopijo s Fourierovo transformacijo (FT-IR).

## 2 EKSPERIMENTALNO DELO

### 2.1 Sinteza polianilina in sulfoniranih polianilinov

Sinteze PAN in SPAN smo vodili 20 ur v 1 M vodni raztopini HCl pri sobni temperaturi (20°C) ob me{anju z magnetnim me{alom. Pri sintezi SPAN smo v raztopino oksidanta  $(NH_4)_2S_2O_8$  in MA postopno dodajali AN (2 h), pri sintezi PAN pa smo postopoma dodajali oksidant k raztopini AN. Razmerja monomerov in oksidanta so v tabeli 1. Produkte smo odfiltrirali z nu-o in poga-o spi-

rali z 1 M HCl do brezbarvnega filtrata, nato pa {e z metanolom, da smo odstranili oligomere. SPAN in PAN smo su{ili v vakumskem su{ilniku pri 50°C in dobili temno zeleno obarvane produkte. Del PAN (vzorec 1a) smo {e 16 h dedopirali ob stalnem me{anju v vodni raztopini 0,5 M  $NH_4OH$ . Produkt smo filtrirali, spirali z destilirano vodo in metanolom do brezbarvnega filtrata ter posu{ili v vakumskem su{ilniku pri 50°C. Dobili smo dedopirani PAN (vzorec 1b).

### 2.2 Opredelitev produktov sinteze

#### 2.2.1 Topnost

Topni del vzorcev smo ugotovili gravimetri-no. Pripravili smo 1% raztopine produktov v NMP in NMP z dodatkom 0,5% TEA. Produkte smo v topilu me{ali 6 h z magnetnim me{alom (400 obratov/min), filtrirali (modri trak) in netopni del posu{ili v vakuumskem su{ilniku pri 50°C.

#### 2.2.2 IR-spektroskopija

Produkte sinteze smo zdrobili v tarilnici in jih tabletirane s KBr analizirali z IR (Perkin Elmer FTIR 1725 X).

#### 2.2.3 Meritve GPC

Uporabili smo -rpalko Waters 510 in kolono 104 Ultrastayragel z lo-itveno zmogljivostjo  $M = 5.000-600.000$  g/mol, ki smo jo umerili s polistirenskimi standardi (PS). UV detektor "Diode Array" je bil naravnan na maksimalno absorpcijo SPAN in PAN pri valovni dol'ini 320 nm ter standardov PS pri 260 nm. Uporabili smo dve razli-ni mobilni fazi: NMP z 0,5% TEA ter NMP z 0,5% TEA in z dodatkom 0,5% LiCl. Pretok mobilne faze je bil 0,5 ml/min. Vzorce (0,5 mg) smo raztopili v 2 ml topila, ki je rabil kot mobilna faza, in jih filtrirali preko 0,2  $\mu m$  teflonskega filtra.

Tabela 1: Parametri sintez polianilina (PAN) in sulfoniranih polianilinov (SPAN), izkoristki sintez in rezultati GPC-meritev

Table 1: Parameters for the syntheses of polyaniline (PAN) and sulfonated polyanilines (SPAN), yields of syntheses and results of GPC measurements

Vzorec	Parametri pri sintezi		Izko-ristek (%)	Rezultati GPC-meritev									
	Razmerje			NMP/TEA									
	MA:AN	oksid./mon.		$10^{-3} \cdot L_w$ (g/mol)	dele' (%)	$10^{-3} \cdot L_w$ (g/mol)	dele' (%)	$10^{-3} \cdot L_w$ (g/mol)	dele' (%)	$10^{-3} \cdot L_w$ (g/mol)	dele' (%)	$10^{-3} \cdot L_w$ (g/mol)	dele' (%)
PAN													
1a	/	1,5:1	98	1187	25	464	35,5	78	15	19	24,5	65,6	
1b				1685	18,5	468	30			14	35,5	69,9	
SPAN													
2	1:1	1,5:1	63	1436	79,5	509	10,5	213	8,5	3	1,5	26,5	
3	1:1	1:1	52	1662	87	400	10	122	1	4	2	35,7	
4	2:1	1:1	17	1513	93	329	5	112	0,5	<2	1,5	24,5	
5	2:1	2:1	15									23,8	
6	4:1	1:1	7	1685	94,5	380	2,9	122	1	<1	1,6	23,1	

### 3 REZULTATI IN DISKUSIJA

#### 3.1 Sinteza

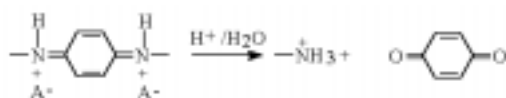
Pri sintezah SPAN smo 'eleli dose-i bolj{o vgradnjo manj reaktivnega monomera, zato smo reakcijski me{anici le-tega (MA) in oksidanta postopoma dodajali AN, ki je bolj reaktiven. Izkoristek sintez SPAN se zmanj{uje z ve-anjem razmerja MA/AN monomerov v reakcijski me{anici (**tabela 1**); zaradi pove-ane topnosti polimera z vgrajenimi sulfonskimi skupinami in ni'jih molskih mas se namre- del produkta raztopi.

#### 3.2 IR-spektroskopija

Na **sliki 1** so IR-spektri PAN (vzorec 1a), dedopirana PAN (vzorec 1b) in SPAN (vzorci 2-6) z oznakami od a do g. Osnovne trakove IR-spektrov PAN in SPAN, ozna-ili smo jih s {tevilkami od 1 do 14, smo primerjali z literaturnimi podatki<sup>3-6</sup> in spektri monomerov. IR-spektri SPAN so podobni polianilinom, novi so le trakovi, zna-ilni za sulfonsko skupino.

[irok absorpcijski trak (**1**) v spektralnem obmo-ju 4000-2000  $\text{cm}^{-1}$  se pogosto uporablja za indikacijo prostoelektronske prevodnosti v prevodnih polimerih<sup>3</sup>. ^eprav je ta trak delno deformiran oz. prekrit s trakom N-H vibracij med 3500 in 3100  $\text{cm}^{-1}$  z maksimumom pri 3450  $\text{cm}^{-1}$  in trakom vibracij aromatskega C-H okoli 3000  $\text{cm}^{-1}$ , njegova oblika nakazuje ve-jo prevodnost vzorcev 1a in 2-6 (IR-spektri a do f) v primerjavi z dedopiranim PAN (IR-spekter g)<sup>3</sup>.

Kadar uporabljamo pri polimerizaciji visoko razmerje oksidant/monomer, kot npr. pri vzorcu 5, kjer je to razmerje 2, se pojavi {ibak absorpcijski trak (**2**) pri 1700  $\text{cm}^{-1}$  (**slika 1**, IR-spekter b)<sup>3</sup>, zna-ilen za karbonilno skupino p-benzokinona, ki nastaja pri hidrolizi nestabilnih diprotoniranih diiminskih skupin (**shema 2**)<sup>4</sup>.



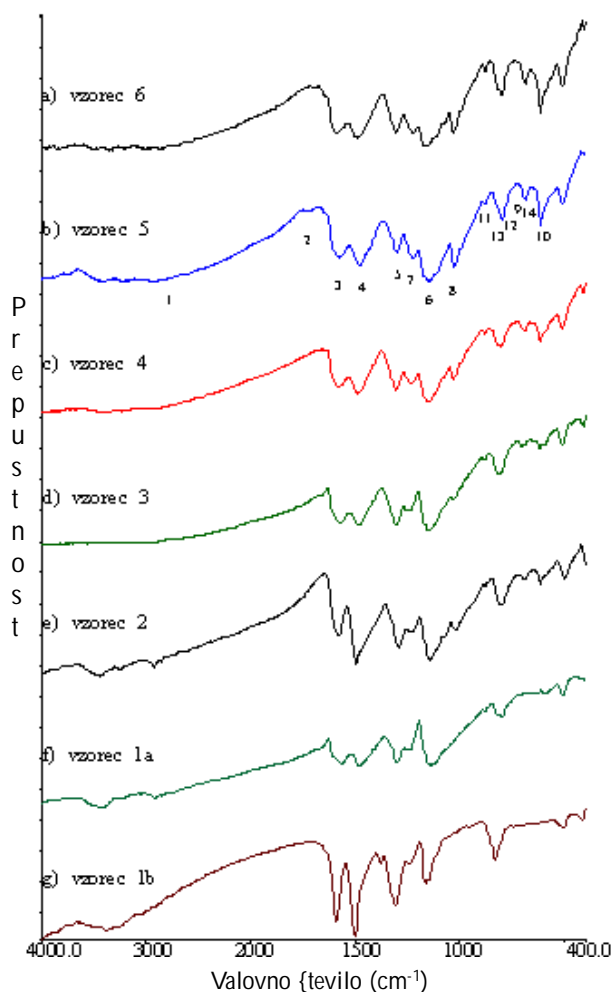
**Shema 2:** Hidroliza diprotonirane diiminske skupine do p-benzokinona  
**Scheme 2:** Hydrolysis of diprotonated diimine group to p-benzoquinone

Trak med 1560 in 1590  $\text{cm}^{-1}$  (**3**) ustreza vibracijam C=C in C=N kinoidnih diiminskih enot (-N=Q=N-), trak (**4**) med 1480 in 1500  $\text{cm}^{-1}$  pa vibracijam C=C benzenoidnih diiminskih enot (-N-B-N-). Lega trakov (**3**) in (**4**) nam da informacijo o stopnji dopiranja oz. o protonaciji kinonske strukture. IR-spekter dedopiranega PAN ima oba trakova pri vi{jem valovnem {tevilu (**slika 1**, IR-spekter g) (trak (**3**) pri 1591  $\text{cm}^{-1}$ , trak (**4**) pri 1500  $\text{cm}^{-1}$ ) kot PAN (**slika 1**, IR-spekter f) (trak (**3**) pri 1563  $\text{cm}^{-1}$  in trak (**4**) pri 1481  $\text{cm}^{-1}$ ). Glede na lego teh dveh trakov (**3**) 1577-1588  $\text{cm}^{-1}$  in (**4**) 1487-1497  $\text{cm}^{-1}$  so SPAN manj dopirani od samega PAN (**slika 1**, IR-spektri a-e)<sup>5</sup>.

Trakovi z maksimumom pri 1305  $\text{cm}^{-1}$  (**5**) ozna-ujejo razporeditev kinoidnih (Q) in benzenoidnih (B) struktur (QBQ, QBB) v PAN verigi, kar je posledica orientacije hibridnih orbital na du{ikovem atomu v  $\text{C}_{\text{arom}}\text{-N}$  vezi<sup>6</sup>.

[irok trak pri 1150  $\text{cm}^{-1}$  (**6**)  $\text{C}_{\text{arom}}\text{-H}$  vezi, kjer molekule deformacijsko vibrirajo v ravnini (linearne verige, nastale z glava-rep sklopitvijo), je zna-ilen za kinoidno enoto in je povezan s stopnjo elektronske delokalizacije<sup>3</sup>. V IR-spektrih dopiranih vzorcev a-f je ta trak, v primerjavi z IR-spektrrom g dedopiranega PAN, raz{irjen, kar ka'e na dobro elektri-no prevodnost in je v skladu z mo-no absorpcijo prostih elektronov v spektralnem obmo-ju 4000-2000  $\text{cm}^{-1}$  (**1**); naj{ir{i je pri PAN (**slika 1**, IR-spekter f)<sup>3</sup>.

Trakovi asimetri-nih in simetri-nih vibracij S=O sulfonskih skupin so se pojavili pri 1220 (**7**) in 1030 (**8**)  $\text{cm}^{-1}$ , vibracij S=O pa pri 705  $\text{cm}^{-1}$  (**9**)<sup>5</sup>. ^eprav je primerjava intenzitet trakov (**5**) in (**7**) te'avna, zaradi delnega prekrivanja, je relativna intenziteta traku (**7**) glede na trak (**5**) ve-ja za vzorce 4, 5, 6, ki imajo ve-ji dele' MA (**tabela 1**) glede na vzorce 2 in 3<sup>3</sup>. Tudi trak (**8**) pri 1030  $\text{cm}^{-1}$  je delno zakrit s trakom (**6**) pri 1150  $\text{cm}^{-1}$ . V



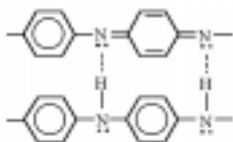
**Slika 1:** IR-spektri SPAN (a-e), PAN (f) in dedopiranega PAN (g)  
**Figure 1:** IR spectra of SPAN (a-e), PAN (f) and dedoped PAN (g)

IR-spektrih vzorcev SPAN (**slika 1**, IR-spektri a-e) se pojavi tudi trak (**10**) pri  $1620\text{ cm}^{-1}$ , ki je posledica vibracij sulfonske skupine<sup>5</sup>.

Trakovi med  $650$  in  $900\text{ cm}^{-1}$  so značilni za substituirane aromatske obrobe: pri  $880\text{ cm}^{-1}$  (**11**) in  $800\text{ cm}^{-1}$  (**12**) so trakovi 1,2,4-trisubstituiranih obrob v verigi, značilni za  $\text{SO}_3^-$  skupino, kovalentno vezano na aromatski obrob<sup>5</sup>. Pri  $830\text{ cm}^{-1}$  (**13**) so trakovi deformacijskih vibracij  $\text{C}_{\text{arom}}\text{-H}$  vezi v 1,4-disubstituiranih aromatskih obrobih, ki prevladujejo v vseh PAN<sup>6</sup>. Trak pri  $690\text{ cm}^{-1}$  (**14**) ustreza  $\text{C}_{\text{arom}}\text{-H}$  deformacijskim vibracijam monosubstituiranih benzenovih obrob končnih skupin v polimerih ali nezreagiranega AN<sup>6</sup>. V tem območju dajejo trakove tudi 1,2-disubstituirani benzenovi obrobi pri orto-spojivih sosednjih verig<sup>3,6</sup>.

### 3.3 Topnost in dolo-itev molskih mas z GPC

Ugotovili smo, da so SPAN bolje topni v NMP (do 50%) kot PAN, ki v NMP sploh ni topen, medtem ko je topnost dedopiranega PAN 90%. Vzrok slabe topnosti je nastanek skupkov makromolekul<sup>7</sup>, ki nastanejo zaradi močnih inter- in intra-H-vezi med iminskimi in aminskimi skupinami polimernih verig (**shema 3**)<sup>7,8</sup>.



**Shema 3:** H-vezi med iminskimi in aminskimi skupinami  
**Scheme 3:** H-bonding between imine and amine groups

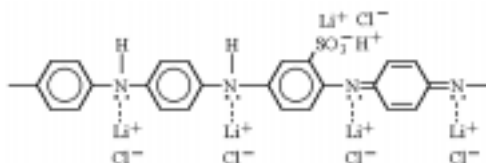
K slabši topnosti prispeva tudi togost verig<sup>8</sup> in njihovo prepletanje<sup>7</sup>. SPAN, ki so notranje in zunanje dopirani, in PAN, ki je zunanje dopiran, so mnogo slabše topni od dedopiranega PAN predvsem zaradi večje količine ionskih skupin ( $\text{H}^+$ ) na verigi, ki povečajo interakcije med verigami in s tem nastanek skupkov.

Ugotovili smo, da dodatek 0,5% trietilamina (TEA) v NMP izboljša topnost, tako da se SPAN, PAN in dedopirani PAN v topilu NMP/TEA popolnoma raztopijo. Zeleno-rjave raztopine SPAN in PAN v NMP ob dodatku TEA preidejo v intenzivno tintno modro obarvane, ki so značilne za dedopirane oblike. Sklepamo lahko, da se v prisotnosti TEA protonirana polimerna veriga SPAN in PAN spremeni v bazno (dedopirano) obliko. TEA ima torej vlogo dedopanta: ker je dušik TEA s svojim prostim elektronskim parom proton-akceptor, so protoni na polimerni verigi delno blokirani in se ne morejo vodikovo povezovati. Čeprav so se vzorci raztopili, pa kromatogrami GPC z ve-modalnimi porazdelitvami molskih mas in z velikim deležem visokomolekularnih frakcij (**tabela 1**, **sliki 2a**, **3a**) kažejo na prisotnost skupkov polimernih verig, pa tudi na ekspanzijo polimernih verig zaradi polielektrolitskega efekta<sup>7,8</sup>.

V **tabeli 1** so podani rezultati meritev GPC, utev na povprečno molskih mas ( $L_w$ ) posameznih signalov v kro-

matogramih in ustrezni deleži povprečij teh signalov; na **slikah 2 in 3** pa primer GPC-kromatogramov SPAN (vzorec 4) in PAN (vzorec 1a) z uporabo dveh mobilnih faz: NMP/TEA (kromatograma z oznako a) in NMP/TEA/LiCl (kromatograma z oznako b). Kromatogrami GPC-meritev SPAN v mobilni fazi NMP/TEA imajo intenzivne signale v območju  $L_w = 1400.000\text{--}1700.000$ , manjše v območju  $L_w = 100.000\text{--}500.000$ , le nezaten del (do 2%) pa pri  $L_w < 20.000$ . Primerjava rezultatov meritev GPC (**tabela 1**) kaže, da je delež frakcij z visoko  $L_w$  v SPAN lahko tudi do 3,8-krat večji (npr. pri vzorcu 6) od deleža pri PAN (vzorec 1a). Delež povprečij in intenziteta signalov frakcij z visoko  $L_w$  je odvisna od topila, koncentracije in predhodne zgodovine materiala, kot je segrevanje in pogoji sinteze<sup>7</sup>. Pri velikih količinah oksidanta pri sintezi je delež visokomolekularnih frakcij velik zaradi hitrejšega obarjanja polimera pri polimerizaciji<sup>7</sup>.

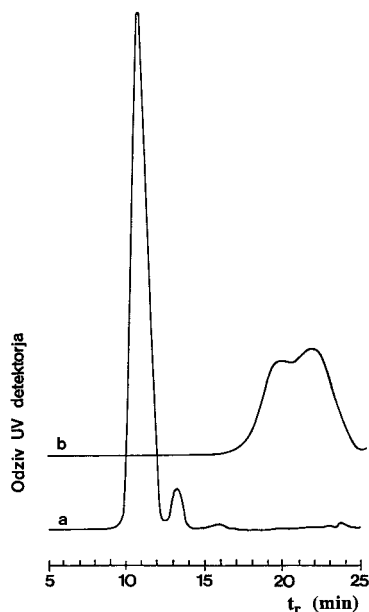
V literaturi navajajo, da lahko na porazdelitev molskih mas vplivamo z dodatkom ustreznega elektrolita, kot je npr. LiCl<sup>8</sup>. Meritve GPC raztopin PAN in SPAN z mobilno fazo NMP/TEA z dodatkom 0,5% LiCl kažejo ni večje molske mase kot meritve z mobilno fazo brez dodatka LiCl (**sliki 2, 3**, kromatograma b, **tabela 1**). LiCl namreč v raztopinah PAN in SPAN zaseni samske elektronske pare na iminskih in aminskih dušikih, v raztopinah SPAN pa tudi dipole ionskih parov  $\text{-SO}_3\text{-H}^+$  in tako prepreči intra- in intermolekularne elektrostatske interakcije (H-vezi, odboj) med polimernimi verigami (**shema 4**)<sup>7,8</sup>.



**Shema 4:** Dipolarne interakcije med SPAN in LiCl  
**Scheme 4:** Dipolar interactions between SPAN and LiCl

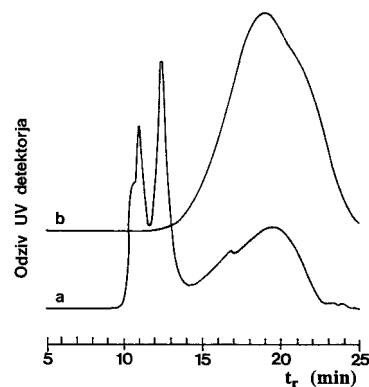
Primerjava  $L_w$  vzorcev SPAN v topilu NMP/TEA/LiCl (**tabela 1**) kaže, da se  $L_w$  kopolimera ni večje od zunanje MA v reakcijski mešanici, najverjetneje zaradi močnega hitrega zaključevanja rastočih polimernih verig z MA med sintezo. PAN ima bistveno večje molske mase kot SPAN, pri čemer so  $L_w$  dedopiranega PAN (**1b**) večje za  $5.000\text{ g/mol}$  od dopiranega PAN (**1a**). Sklepamo, da med procesom dedopiranja PAN prihaja do stranskih reakcij, ki povečajo  $L_w$ .

Pri oceni rezultatov GPC moramo upoštevati, da so realne vrednosti  $L_w$  lahko drugačne od izračunanih, zaradi razlik v kemijski strukturi vzorcev in v PS standardov in zaradi inter- in intramolekularnih elektrostatskih interakcij vzorcev. Po navedbah v literaturi mnogo večji hidrodinamski volumen in togost PAN in SPAN makromolekul v primerjavi s PS standardi povzročijo hitrejšo izpiranje teh vzorcev iz kolon in s tem navidezno večje



Slika 2: GPC-kromatograma SPAN (vzorec 4): a) mobilna faza NMP + 0,5% TEA, b) mobilna faza NMP + 0,5% TEA + 0,5% LiCl

Figure 2: GPC chromatograms of SPAN (sample 4): a) mobile phase NMP + 0,5% TEA, b) mobile phase NMP + 0,5% TEA + 0,5% LiCl



Slika 3: GPC-kromatograma PAN (vzorec 1a): a) mobilna faza NMP + 0,5% TEA, b) mobilna faza NMP + 0,5% TEA + 0,5% LiCl

Figure 3: GPC chromatograms of PAN (sample 1a): a) mobile phase NMP + 0,5% TEA, b) mobile phase NMP + 0,5% TEA + 0,5% LiCl

vrednosti  $L_w^9$ . Upoštevatni moramo tudi, da izključitev po velikosti ni edini mehanizem ločevanja polarnih molekul na kolonah. Zaradi interakcij med polimernimi molekulami, med polimerom in topilom ter med polimerom in polnilom kolone potekajo lahko tudi adsorpcija makromolekul na polnilo, asociacija ali ekspanzija makromolekul<sup>10</sup>.

#### 4 SKLEPI

Karakterizacija sulfoniranih polianilinov (SPAN) s FT-IR-spektroskopijo potrjuje vgradnjo sulfoniranih monomerov v polimerno verigo. Medtem ko dopirani polianilin (PAN) v NMP ni topen, so sulfonirani polianilini, zaradi prisotnosti sulfonskih skupin, v njem delno topni. Dodatek trietilamina (TEA) v NMP izboljša topnost PAN in SPAN. GPC-kromatogrami v topilu NMP/TEA z večmodalnimi porazdelitvami molskih mas in z velikim deležem visokomolekularnih frakcij kažejo na prisotnost dveh pojavov: asociacije makromolekul, ki vodi do nastanka skupkov polimernih verig in na ekspanzijo le-teh. Omenjena pojava lahko preprečimo z dodatkom LiCl. Iz primerjave SPAN in PAN je razvidno, da so molske mase SPAN precej nižje od PAN.

#### 5 LITERATURA

- S. Gaberšek, *Plastika, ki prevaja električni tok*, @*ivljenje in tehnika*, (1988) dec., 28
- J. Yue, Z. H. Wang, K. R. Cromack, A. J. Epstein, A. G. MacDiarmid, Effect of Sulfonic Acid Group on Polyaniline Backbone, *J. Am. Chem. Soc.*, 113 (1991) 2665
- J. Y. Lee, C. O. Cui, X. H. Su, M. S. Zhou, Modified polyaniline through simultaneous electrochemical polymerization of aniline and metanilic acid, *J. Electroanal. Chem.*, 360 (1993) 177
- N. Gospodinova, P. Mokreva, L. Terlemezyan, Influence of hydrolysis on the chemical polymerization of aniline, *Polymer*, 35 (1994) 3102
- S. A. Chen, G.-W. Hwang, Structure Characterization of Self-Acid-Doped Sulfonic Acid Ring-Substituted Polyaniline in its Aqueous Solutions and as Solid Film, *Macromolecules*, 29 (1996) 3950
- K. G. Neoh, E. T. Kang, K. L. Tan, Structural Study of Polyaniline Films in Reprotonation/Deprotonation Cycles, *J. Phys. Chem.*, 95 (1991) 10151
- M. Anaelopoulos, Y. H. Liao, B. Furman, T. Graham, Solvent, LiCl, and Temperature Effects on the Morphological Structure and Electronic Properties of Polyaniline, *Electrical Optical and Magnetic Properties of Organic Solid State Materials*, 413 (1996) 637
- Y. H. Liao, T. K. Kwei, K. Levon, Investigation of the aggregation phenomena of polyaniline in dilute solutions, *Macromol. Chem. Phys.*, 196 (1995) 3107
- S. Davied, Y. F. Nicolau, F. Melis, A. Revillon, Molecular weight of polyaniline synthesized by oxidation of aniline, *Synthetic Metals*, 69 (1995) 125
- E. @agar, M. @igon, T. Malavačič, Dilute Solution Properties of Polyurethane Ionomers, *Kovine, zlitine, tehnologije*, 30 (1996) 91