

УДК. 541.138

ВЛАСТИВОСТІ ПОЛІАНІЛІНУ, ОДЕРЖАНОГО В РОЗЧИНІ 4-АМІНОБЕНЗЕНСУЛЬФОНОВОЇ КИСЛОТИ

Б. Остапович, Ю. Покинсьборода

*Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна*

Методом хімічної окиснювальної полімеризації аніліну одержано тонкошарові поліанілінові покриття на поверхні прозорих кварцових пластинок, а також подано результати вивчення оптичних сенсорних властивостей одержаних тонких шарів ПАН. Поліанілін осаджували на поверхню кварцового вікна методом “in-situ” полімеризації, окиснювальну поліконденсацію аніліну проводили під дією пероксодисульфату амонію у кислому середовищі за наявності 4-амінобензенсульфонові кислоти (СФК). Осадження шарів ПАН на прозорі пластинки проводили під час занурення носія у полімеризаційну суміш на 24 год.

Оптичні властивості одержаних тонких шарів ПАН, нанесених на кварцові вікна, вивчали за допомогою спектрофотометра Spеcоrd-M40. В електронному спектрі ПАН простежуємо дві інтенсивні смуги поглинання: в області 300–450 нм ($\pi \rightarrow \pi^*$ електронні переходи бензольних кілець із N-замісником в окисненому і неокисненому станах) і широку смугу поглинання носіїв заряду в ПАН з максимумом при ≈ 800 нм (перехід $\pi \rightarrow \pi^*$ полярон, характерний для емеральдинової солі ПАН). За допомогою УФ-спектроскопії вивчали взаємодію тонких шарів ПАН, допованого СФК із водними розчинами NaNO_2 різних концентрацій (рН=2). Експериментально показано, що зі збільшенням концентрації розчину NaNO_2 , у який поміщали синтезовані плівки ПАН, простежується закономірне зменшення інтенсивності смуги поглинання в ділянці спектра 600–800 нм, що, очевидно, пов'язано з хімічним перетворенням допуючого агента (СФК), який реагує з нітрит-іонами.

Ключові слова: поліанілін, сульфанілова кислота, визначення іонів NO^{2-} .

Хімічна та електронна структура поліаніліну (ПАН), який належить до високомолекулярних напівпровідникових матеріалів, значно впливає на комплекс його фізико-хімічних властивостей. Під час окиснювальної поліконденсації вихідного мономера у складі матеріальних ланцюгів ПАН формується система π -спряження як наслідок чергування хіноїдних і бензоїдних груп за одержання різних структурних форм поліаніліну [1].

Електричні властивості ПАН можна контролювати шляхом зміни ступенів окиснення основного ланцюга макромолекули, а також протонізацією атома азоту в аміногрупах впродовж макромолекулярного ланцюга [1]. Залежно від стану окиснення і ступеня протонування кислотами ПАН може існувати в різних формах, пов'язаних між собою оборотними переходами [2].

Під час переходу від форми до форми ширина забороненої зони ПАН може змінюватися в діапазоні від 0,7 еВ до 4,0 еВ. Одночасно в широкому діапазоні змінюються електропровідність полімеру, його оптичні, магнітні і поверхневі властивості [2], що обумовлює перспективність застосування ПАН як

електропровідних матеріалів [3], в електрохімічних джерелах струму [4], в електрохромних і електролюмінесцентних пристроях відображення інформації [5], в системах модуляції електромагнітного випромінювання в спектральному діапазоні [6], як елементів сенсорів і детекторів різного роду [7] і т.п. У перелічених пристроях ПАн використовують у вигляді тонких шарів на різних видах носіїв [8].

Для формування шару часто використовують метод “in-situ полімеризації”, що допомагає “вирощувати” полімерну плівку на поверхні носія безпосередньо під час синтезу полімеру шляхом окисної полімеризації аніліну. “In-situ полімеризація” містить два взаємопов’язані процеси: хімічний – це ріст макромолекул ПАн і фізичний – самозібрання ростучих ланцюгів у складні надмолекулярні структури. Як наслідок, на носіїві формується організований шар електропровідного полімеру, сорбований на поверхню. Зростання тонких шарів ПАн відбувається під час занурення носія в полімеризаційне середовище.

ПАн, легований 4-амінобензенсульфоною кислотою (СФК), отримано методом окиснювальної поліконденсації аніліну амонію персульфатом у водному середовищі. Осадження шарів ПАн на прозорі пластинки проводили під час занурення носія у реакційну суміш.

В роботі використовували анілін (ч.д.а.), який перед полімеризацією двічі переганяли в атмосфері аргону, 4-амінобензенсульфову кислоту марки (х.ч.) та амонію персульфат (Sigma Aldrich) використовували без додаткової очистки. Розчини готували на бідистильованій воді.

Основою для нанесення ПАн слугували плоскі пластинки кварцових вікон (0,99 см×2,50 см). Одну зі сторін віконця заклеювали скотчем. Пластини кварцу поміщали на дно реакційної посудини, у яку вводили розчини реагентів за кімнатної температури. Типову процедуру одержання поліанілінового покриття проведено так: 10 мл розчину персульфату амонію (0,06 М) додають до 10 мл попередньо приготовленого розчину: (0,87 г сульфанілової кислоти розчиняють в 50 мл води, додають 0,47 г аніліну і доводять до мітки у мірній колбі на 100 мл (співвідношення Ан:(NH₄)₂S₂O₈ становило 1:1,1). Реакційну суміш залишають без перемішування, доки колір поверхні кварцової підкладки не матиме зеленуватий відтінок (24 год). Кварцове віконце покривається тонким шаром ПАн, який утворився під час окиснювальної поліконденсації аніліну. Отримані плівки ПАн промивали 0,05 М розчином сульфанілової кислоти і сушили над силікагелем за кімнатної температури. Відомо, що в кислому середовищі ПАн приєднує протон, утворюється електропровідна (допована) форма поліаніліну [1].

Оптичні властивості тонких шарів ПАн, нанесених на кварцові вікна, вивчали за допомогою спектрофотометра Specord-M40. На рис. 1 зображено спектри в ультрафіолетовій та видимій ділянках поліаніліну, допованого СФК до і після взаємодії з водними розчинами NaNO₂ різних концентрацій у 0,1 М фосфатному буфері (рН=2, KH₂PO₄ та HCl).

УФ-В спектр синтезованої плівки ПАн-СФК характерний для емеральдинової форми ПАн у її протонізованому стані (рис. 1, крива *a*): простежуємо інтенсивну смугу поглинання в ділянці 300–450 нм ($\pi \rightarrow \pi^*$ електронні переходи у спряженій системі поліаміноарену (бензенові ароматичні кільця із N-замісником в окисненому і неокисненому станах), у спектрі синтезованого зразка ПАн-СФК наявне плече (рис. 1, крива *a*) при 400–440 нм (перехід полярон $\rightarrow \pi^*$), яке підтверджує допований стан

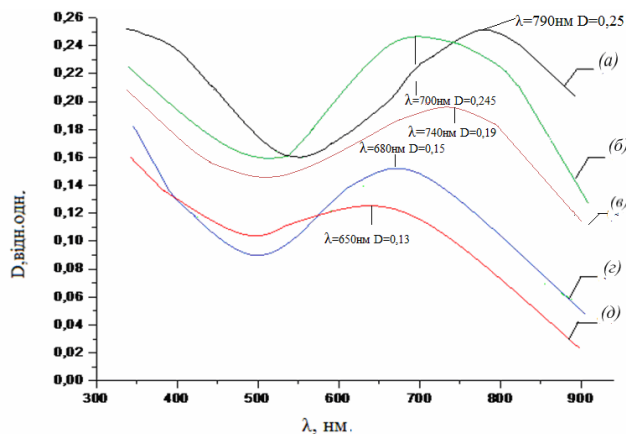
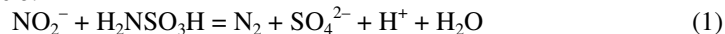


Рис. 1. УФ-видимий спектр поглинання плівок ПАН, синтезованих за наявності СФК залежно від ступеня взаємодії з розчином нітриту натрію (внесення плівок у розчин фосфатного буфера при рН=2 на 5 хв) різної концентрації: *a*) ПАН +СФК без NaNO_2 ; *б*) $C(\text{NaNO}_2) = 1 \times 10^{-6}$ М; *в*) $C(\text{NaNO}_2) = 1 \times 10^{-5}$ М; *г*) $C(\text{NaNO}_2) = 1 \times 10^{-3}$; *д*) $C(\text{NaNO}_2) = 1 \times 10^{-2}$ М

поліаніліну; і широку смугу поглинання в діапазоні 700–900 нм носіїв заряду в ПАН з максимумом ≈ 800 нм (перехід $\pi \rightarrow$ полярон, що є характерним для резонансно стабілізованих катіон-радикальних частинок (поляронів), властивих для емеральдинової солі ПАН)) [9, 10].

Як бачимо з наведених спектроскопічних даних, зі збільшенням концентрації NaNO_2 в розчині фосфатного буфера за рН=2, у який на 5 хв поміщали кварцові вікна із синтезованими плівками ПАН–СФК, відбувається взаємодія шарів ПАН–СФК із нітрит-іонами, внаслідок чого простежуємо поступове зменшення інтенсивності смуги поглинання (рис. 1, криві *б*, *в*, *г*, *д*) в діапазоні спектра 600–900 нм відповідно до збільшення концентрації нітриту натрію (у нашому випадку від 10^{-6} до 10^{-2} моль/л), а також простежується гіпсохромний зсув піка характеристичної смуги поглинання від 790 нм до 650 нм у цьому спектральному діапазоні.

Зміни у спектрах, очевидно, викликані хімічними перетвореннями сульфанілової кислоти (допант), коли вона взаємодіє з NaNO_2 . СФК можна розглядати як аналог аміноссульфонової кислоти, яка в кислому середовищі реагує з азотистоокислими солями з утворенням діазосполуки, що розкладається з виділенням азоту [11, 12] за реакцією:



Зменшення оптичної густини смуги поглинання у червоній частині спектра свідчить про те, що аніони СФК, іммобілізовані в ході синтезу у полімерній матриці ПАН внаслідок допування, видаляються із плівки ПАН–СФК унаслідок взаємодії з нітрит-іонами під час занурення кварцових вікон у кислий буферний розчин NaNO_2 . З цієї ж причини, очевидно, простежується зменшення інтенсивності поглинання груп, які відповідають легованій формі ПАН. Зазначимо, що в реакції (1) нітрит-іони діють як окиснювальний агент, аміногрупи перетворюються у молекули азоту N_2 .

Гіпотетично простежувані зміни можна пояснити двома типами реакцій, які перебігають одночасно (або послідовно): а) розклад легуючого агента за взаємодії з нітрит-іонами, які є окисником; б) частковий перехід ПАН зі свого окисненого емеральдинового стану до відновленої форми – лейкоемеральдину за надлишку NaNO_2 [11]. У другому випадку іони NO^-2 слугують як відновник. Можна припустити, що в кислому середовищі нітрит-іони відіграють подвійну роль: вони є окисниками стосовно легуючих агентів і як відновники стосовно основного ланцюга ПАН.

Для фіксованих значень довжини хвилі (ділянка спектра 800–900 нм) показано (див. рис. 2), що оптична густина одержаних поліанілінових покриттів, поміщених на певний час у розчин NaNO_2 , зменшується обернено пропорційно до концентрації іонів NO^-2 у розчині, що відкриває можливість створення хімічного оптичного сенсора для визначення нітрит-іонів у водних розчинах на основі чутливих шарів поліаніліну, легованого сульфаніловою кислотою, втім, для діапазону вивчених концентрацій NaNO_2 у випадку легування ПАН за допомогою HCl наявність нітриту натрію практично не впливає на зміну оптичної густини у цій ділянці УФ–В спектра [11].

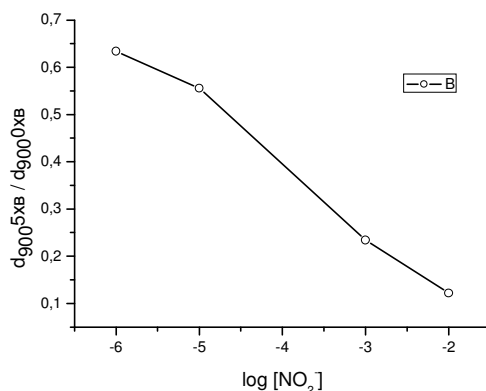


Рис. 2. Відносна абсорбція ($d_{900,5\text{хв}}/d_{900,0\text{хв}}$) світла (при $\lambda=900$ нм) залежно від концентрації розчинів нітриту натрію (фосфатний буфер, $\text{pH}=2$), зареєстрована для тонкого шару ПАН–СФК на кварцовій пластинці (час експозиції 5 хв)

1. Chiang J. C., MacDiarmid A. G. Polyaniline: a new concept in conducting polymers // *Synth. Met.* 1986. Vol. 13. P. 193–196.
2. Gospodinova N., Terlemezyan L. Conducting polymers prepared by oxidative polymerization: polyaniline // *Prog. Polym. Sci.* 1998. Vol. 23. P.1443–1484.
3. Cho M. S., Park S. Y., Hwang J. Y., Choi H. J. Synthesis and electrical properties of polymer composites with polyaniline nanoparticles // *Mater. Sci. Eng. C.* 2004. Vol. 24. P.15–18.
4. Simotwo S. K., Kalra V. Polyaniline-based electrodes: recent application in supercapacitors and next generation rechargeable batteries // *Curr. Opin. Chem. Eng.* 2016. Vol. 13. P. 150–160.
5. Mortimer R. J., Dyer A. L., Reynolds J. R. Electrochromic organic and polymeric materials for display applications // *Displays.* 2006. Vol. 27. P. 18–20.

6. *Gaponik N. P., Talapina D. V., Rogach A. L.* A light-emitting device based on a CdTe nanocrystal/polyaniline composite // *Chem. Phys.* 1999. Vol. 1. P. 1787–1789.
7. *Ma X., Li G., Wang M.* et al. Preparation of nanowire- structured polyaniline composite and gas sensitivity studies // *Chem. Eur. J.* 2006. Vol. 12. P. 3254–3260.
8. *Bhadra S., Khastgir D., Singha N. K., Lee J. H.* Progress in preparation, processing and applications of polyaniline // *Prog. Polym. Sci.* 2009. Vol. 34. P. 783–810.
9. *Gemeay A. H., Mansour I. A., El-Sharkawy R. G., Zaki A. B.* Preparation and characterization of polyaniline/manganese dioxide composites via oxidative polymerization: Effect of acids // *Eur. Polym. J.* 2005. Vol. 41. P. 2575–2583.
10. *Xia Y., Wiesinger J. M., MacDiarmid A. G., Epstein A. J.* Camphorsulfonic Acid Fully Doped Polyaniline Emeraldine Salt: Conformations in Different Solvents Studied by an Ultraviolet/Visible/Near-Infrared Spectroscopic Method // *Chem. Mater.* 1995. Vol. 7. P. 443–445.
11. *Dhaouia W., Zarrouka H., Pron A.* Spectroscopic properties of thin layers of sulfamic acid-doped polyaniline and their application to reagentless determination of nitrite // *Synth. Met.* 2007. Vol. 157. P. 564–569.
12. *Lee S., Maken S., Jang J. H., Park K., Park J. W.* Development of physicochemical nitrogen removal process for high strength industrial wastewater // *Water Res.* 2006. Vol. 40. P. 975–980.

PROPERTIES POLYANILINE OBTAINED IN THE REACTION MEDIUM 4-AMINOBENZENESULFONIC ACID

B. Ostapovych, Y. Pokyn'boroda

*Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla & Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine*

By chemical or electrochemical oxidative polymerization of aniline can be obtained Thin polymer coating (PAN) on any surface – is solid, including on the surface of metal oxides or transparent conductive elements or layers sensitive sensors. This paper shows the results of a study on the synthesis of PAN solid surface transparent substrates, and the study of optical properties of thin layers of PAN, which can be used for analytical determination of nitrite ions using a chemical sensor. Polyaniline (PAN) deposited on the surface of the quartz window by “in-situ” polymerization of aniline oxidative polycondensation conducted under ammonium persulfate in an acidic environment in the presence of 4-aminobenzenesulfonic acid (SFA). PAN deposition layer on the transparent plate carried by immersing the quartz windows in the polymerization mixture for 24 hours. Optical properties of thin layers obtained PAN studied by UV spectroscopy using a spectrophotometer Specord-M40. In the spectrum of PAN trace two intense absorption bands: in the 300–450 nm ($\pi \rightarrow \pi^*$ electronic transitions benzene rings of the N-substituent in the oxidized and not oxidized states) and broad absorption band carriers in the PAN with a maximum of ≈ 800 nm (transition $\pi \rightarrow$ polaron, characteristic emerald salt PAN). By UV spectroscopy studied the interaction between thin layers

of PAN-SFA with NaNO_2 aqueous solutions of different concentrations ($\text{pH}=2$). Shown experimentally that with increasing concentration of NaNO_2 solution, which placed the film synthesized PAN, there is a natural decrease in the intensity of the absorption band in the area of the spectrum 800–600 nm, which is obviously related to the chemical transformation of bound sulfanilic acid, which reacts with sodium nitrite salts to form diazocompounds that decompose with the release of nitrogen.

Key words: polyaniline, sulfanilic acid, analytical determination of ion NO_2^- .

Стаття надійшла до редколегії 25.10.2016
Прийнята до друку 04.01.2017