

Materiały kompozytowe o zwiększonej wytrzymałości i odporności termicznej z wykorzystaniem żywic polimerowych do zastosowań w lotnictwie

Politechnika Rzeszowska, Politechnika Warszawska, Politechnika Lubelska

Wyniki badań

Synteza polimerów przewodzących i próby ich wykorzystania do otrzymywania kompozytów na osnowie ich blend z żywicami epoksydowymi

Zakres zadania: Synteza polianiliny

Zespół badawczy: prof. dr hab. **Irena Kulszewicz-Bajer**
prof. dr hab. **Małgorzata Zagórska**
dr inż. **Ireneusz Wielgus**

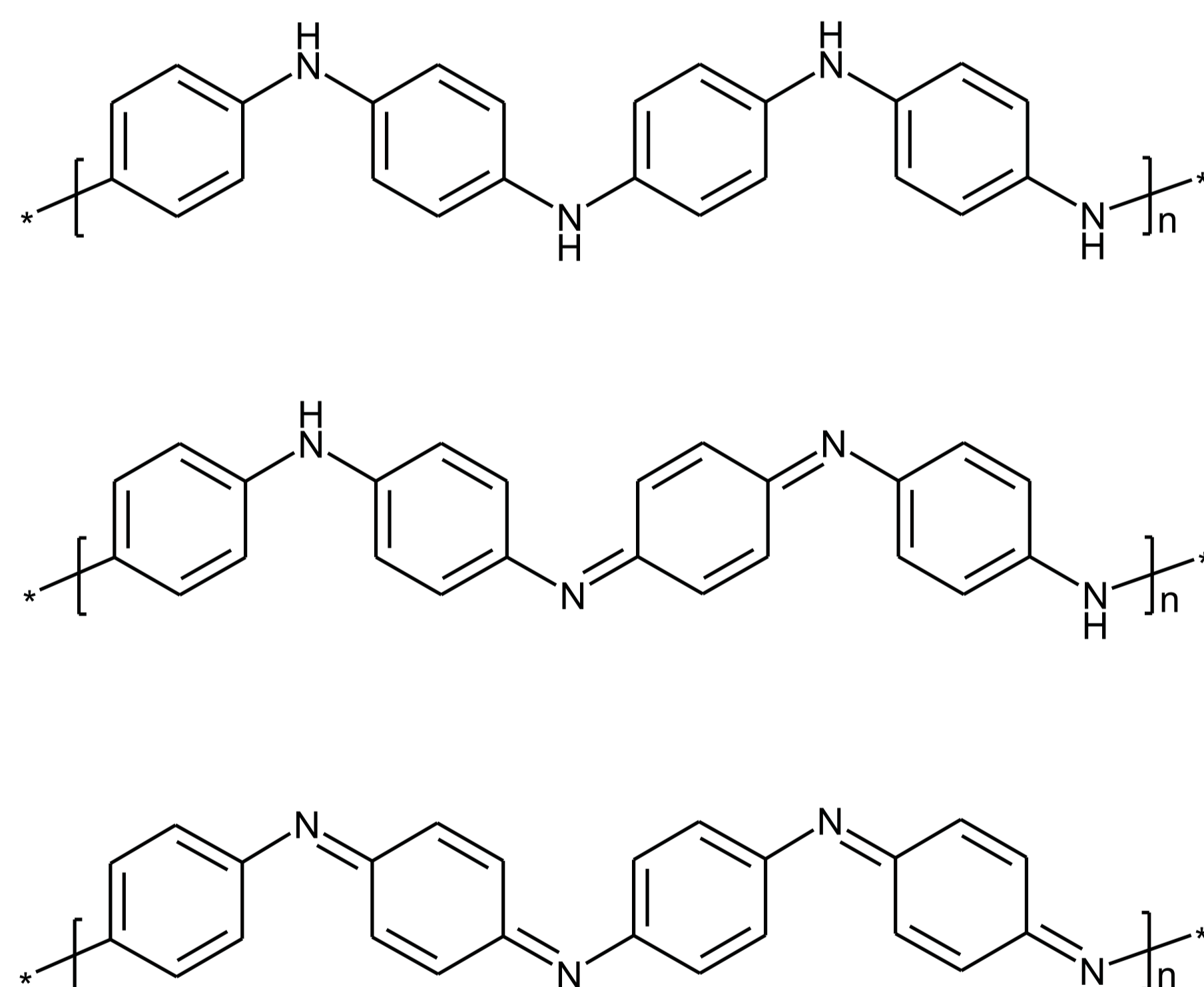
Polianilina

Polianilina (PANI) jest jednym z najbardziej intensywnie badanych polimerów przewodzących. To zainteresowanie spowodowane jest faktem, że emeraldyna – częściowo utleniona forma PANI – może przewodzić elektronowo prąd elektryczny i może być przetwarzana z roztworów. Polimer ten wykazuje także dużą stabilność chemiczną w formie przewodzącej. Synteza jest stosunkowo tania i powtarzalna, ponadto w wyniku polimerizacji chemicznej możliwe jest uzyskanie znacznych ilości polimeru.

Nazwą „polianilina” określa się polimer, który może występować w różnych formach (zob. Schemat 1). Forma najbardziej zredukowana to leukoemeraldyna, która zawiera jedynie grupy aminowe i pierścienie benzenowe. Forma najbardziej utleniona (pernigranilina) składa się z grup iminowych i pierścieni chinonowych i chinonowych. Formę pośrednią stanowi emeraldyna zawierająca ok. 50% grup aminowych i ok. 50% grup iminowych.

Tylko emeraldyna protonowana odpowiednio silnym kwasem staje się polimerem przewodzącym.

W wyniku polimerizacji chemicznej aniliny w środowisku kwaśnym można otrzymać sól emeraldyny i kwasu (obecnego w środowisku). Najbardziej korzystne ze względu na strukturę chemiczną polimeru jest prowadzenie procesu w środowisku kwasu solnego. W ramach prowadzonych badań opracowano metodę polimerizacji chemicznej polianiliny w środowisku kwaśnym. Ponieważ chlorowodorek emeraldyny jest nietopliwy i nierozpuszczalny w rozpuszczalnikach organicznych, przeprowadzono deprotonowanie soli i uzyskano emeraldynę w formie zasadowej. Polianilina w formie zasadowej (deprotonowana) jest półproduktem do otrzymania przewodzących i przetwarzalnych form PANI.



Schemat 1. Formy polianiliny (od góry): leukoemeraldyna, emeraldyna i pernigranilina.

Polimeryzacja aniliny

Polimeryzację prowadzono w środowisku kwasu solnego w 0°C. 10 ml aniliny (~0,11 mol) rozpuszczono w 125 ml roztworu 1,5 M HCl, po czym mieszaninę schłodzono do 0°C. Utleniacz – nadsiarczan amonu, (NH₄)₂S₂O₈ – (12,5 g, ~0,055 mol) rozpuszczono w 125 ml 1,5 M HCl. Roztwór utleniacza wkraplano powoli do mieszanego intensywnie roztworu aniliny. Ponieważ reakcja jest egzotermiczna, szybkość dodawania utleniacza należy regulować w taki sposób, aby temperatura mieszaniny reakcyjnej nie przekroczyła +5°C. Po dodaniu całej ilości roztworu utleniacza polimeryzacja była prowadzona jeszcze przez 4 godz., po czym mieszaninę pozostawiono, aby temperatura wzrosła do temperatury pokojowej. Uzyskana zawiesina była sączona, a otrzymany osad przemywany 1,5 M HCl, a następnie wodą destylowaną do uzyskania bezbarwnego przesączu. Przemycanie miało na celu usunięcie oligomerów aniliny. Tak otrzymany osad polimeru był suszony na powietrzu w temperaturze pokojowej. Osad chlorowodoru PANI deprotonowano w 0,3 M roztworze NH₃ przez 24 godziny. Zawiesinę ponownie przesączono, zaś osad przemywano wodą destylowaną do uzyskania bezbarwnego przesączu. Osad emeraldyny suszono w temperaturze pokojowej początkowo używając pompki wodnej, następnie pompy rotacyjnej do uzyskania stałej masy.

Polianilina (emeraldyna w formie zasadowej) była badana przy użyciu spektroskopii FTIR, UV-Vis oraz analizy elementarnej.

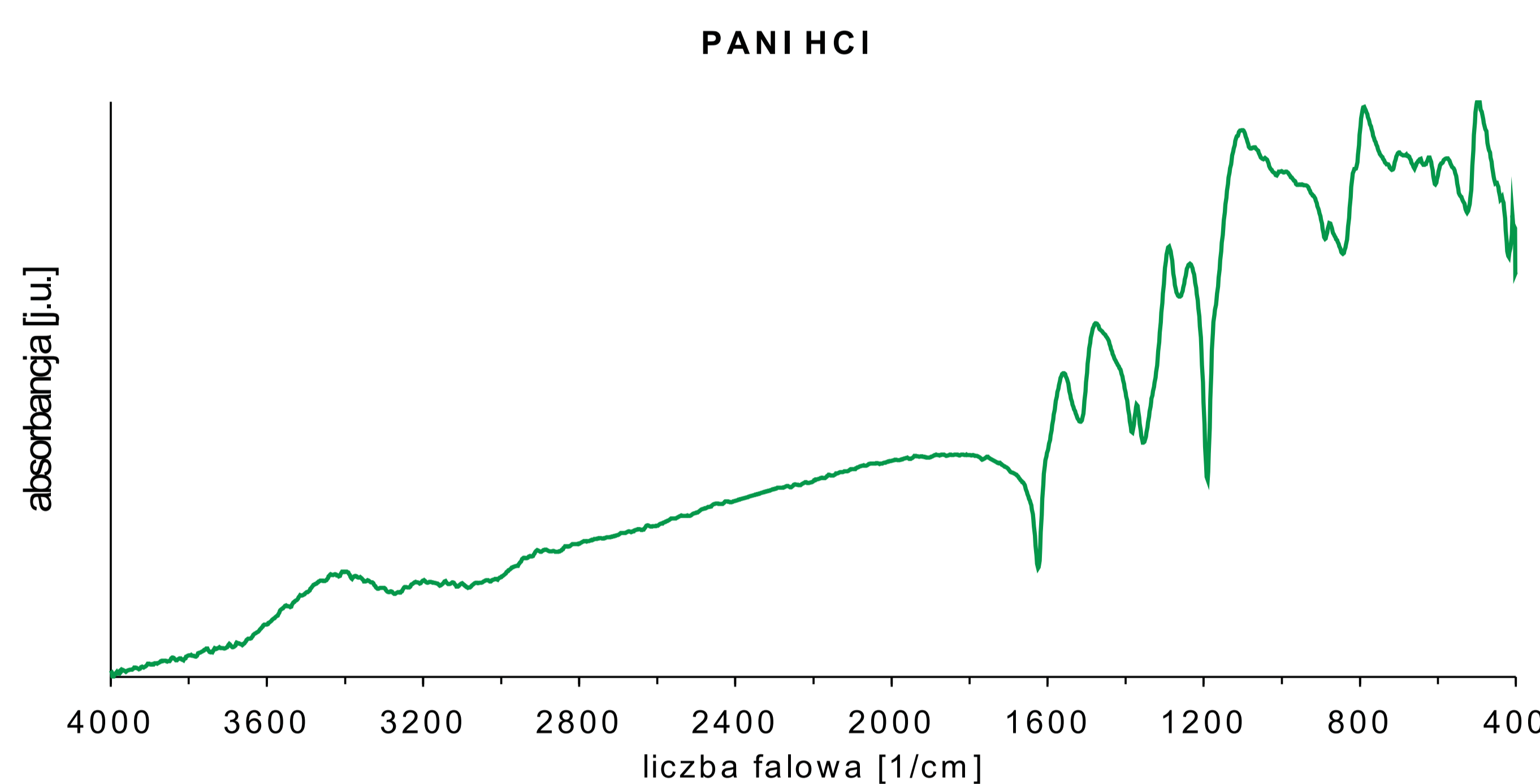


Badania przy użyciu spektroskopii IR

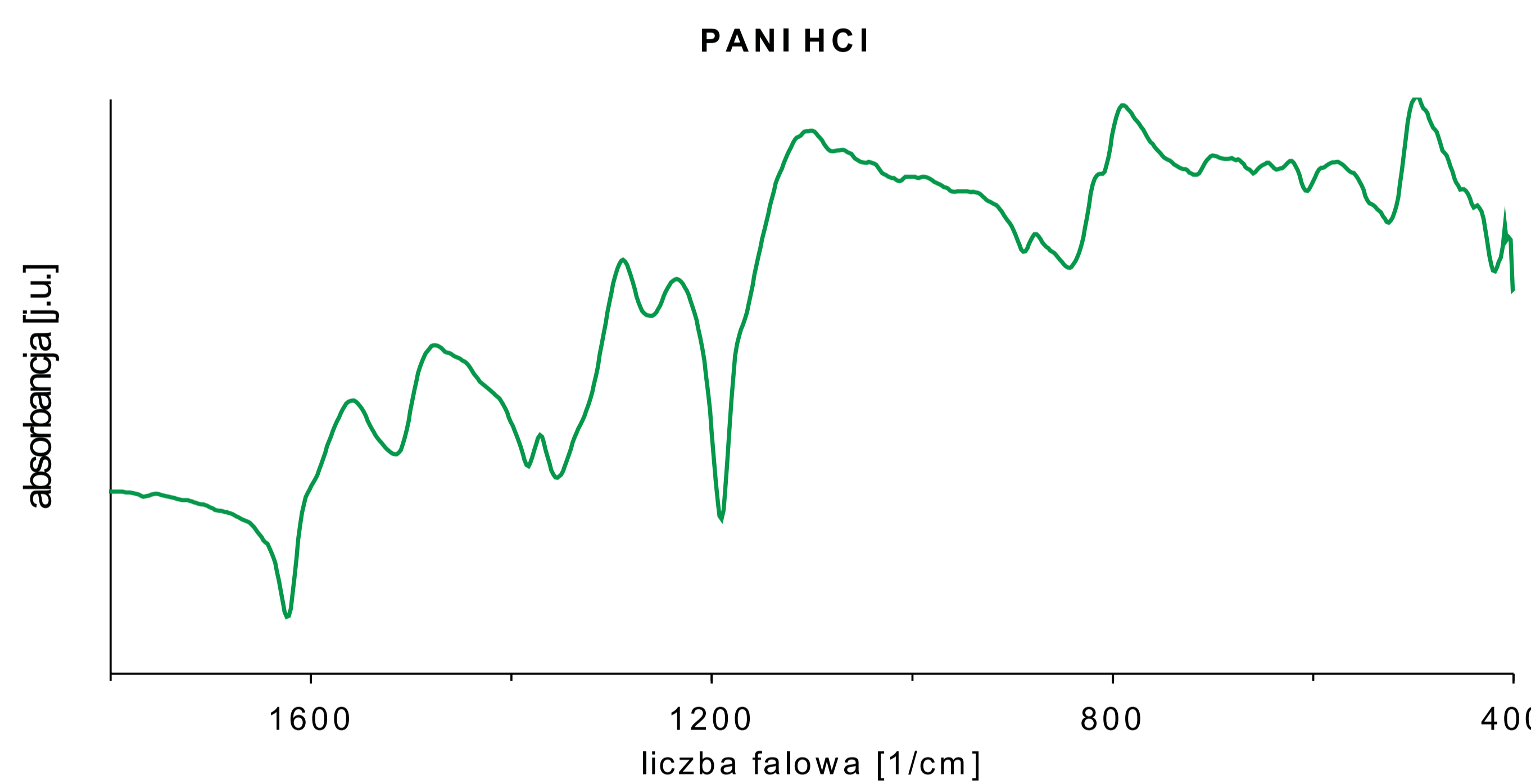
Na Rys. 1a i 1b przedstawiono widmo IR chlorowodoru emeraldyny otrzymanej w procesie polimerizacji chemicznej. Na Rys. 2a i 2b zamieszczone są widma IR emeraldyny w formie zasadowej po deprotonowaniu w roztworze amoniaku. Opis drgań charakterystycznych został przedstawiony w Tabeli 2.

Widma IR zarówno emeraldyny jak i chlorowodoru emeraldyny są zdominowane przez drgania charakterystyczne dla łańcucha polianiliny. Szczególnie intensywne są pasma pochodzące od drgań pierścieni aromatycznych. Ponadto można zaobserwować znaczne przesunięcie pasma 1160 cm⁻¹ występującego w widmie emeraldyny zasadowej do wartości 1115 cm⁻¹ w widmie soli emeraldyny oraz znaczny wzrost jego intensywności. Pasma to jest charakterystyczne i może być traktowane jako diagnostyczne dla soli emeraldyny. Jednocześnie w widmie soli zauważalny jest spadek intensywności pasma pochodzącego od drgań deformacyjnych C–H poza płaszczyznę i przesunięcie do około 800 cm⁻¹, co jest związane ze spadkiem aromatyczności układu po jego protonowaniu.

Ponieważ w polianilinie (emeraldynie) występują zarówno izomery topologiczne (związane z położeniem grup iminowych i pierścieni chinonowych) jak i izomery geometryczne (związane z izomerią *syn*–, *anti*– grup iminowych) niemożliwe jest zinterpretowanie widm NMR polimeru, a jego zgodność strukturalną określa się na podstawie widm IR.



Rys. 1a. Widmo IR chlorowodoru emeraldyny w zakresie 4000 – 400 cm⁻¹.

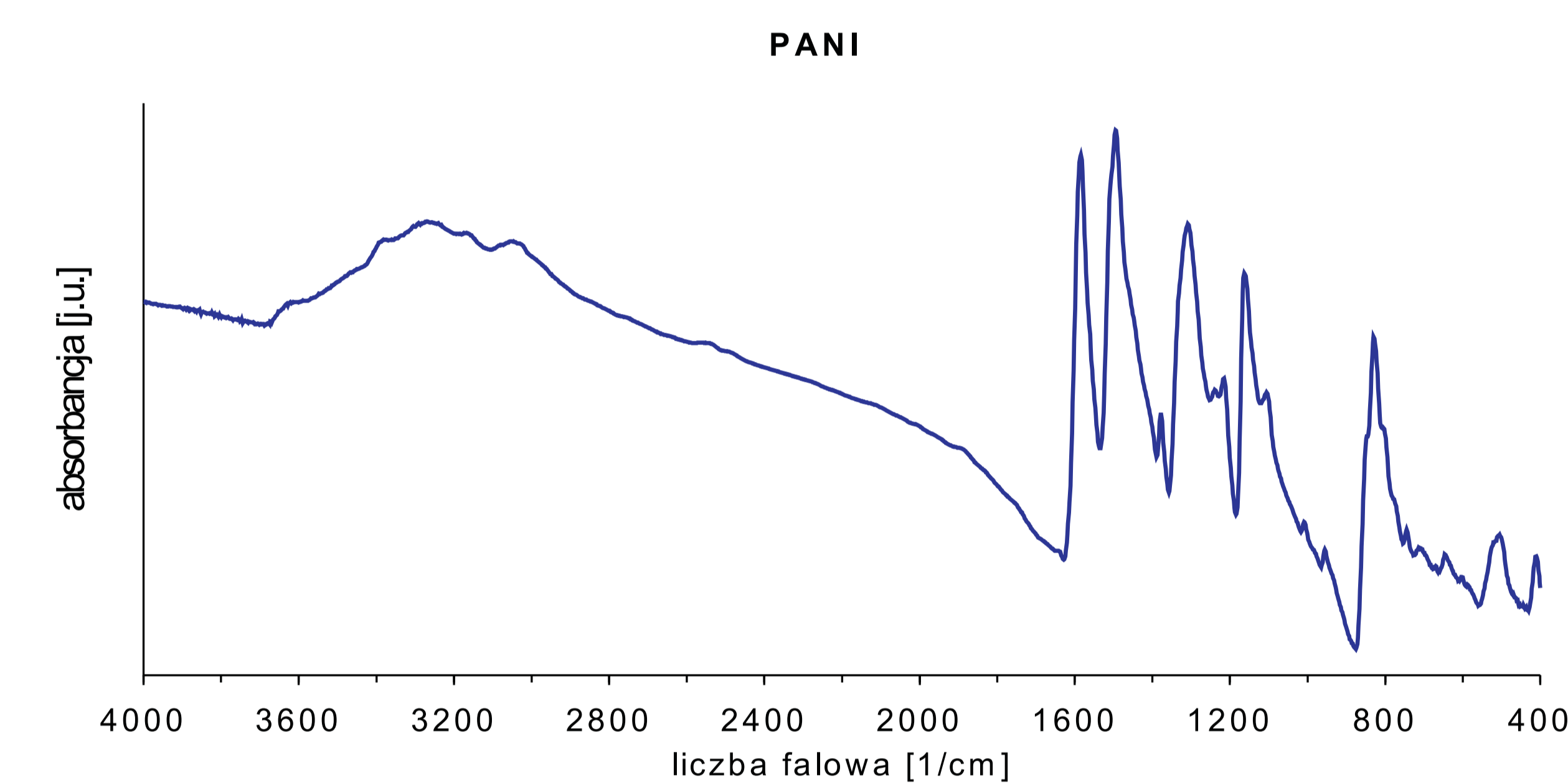


Rys. 1b. Widmo IR chlorowodoru emeraldyny w zakresie 1800 – 400 cm⁻¹.

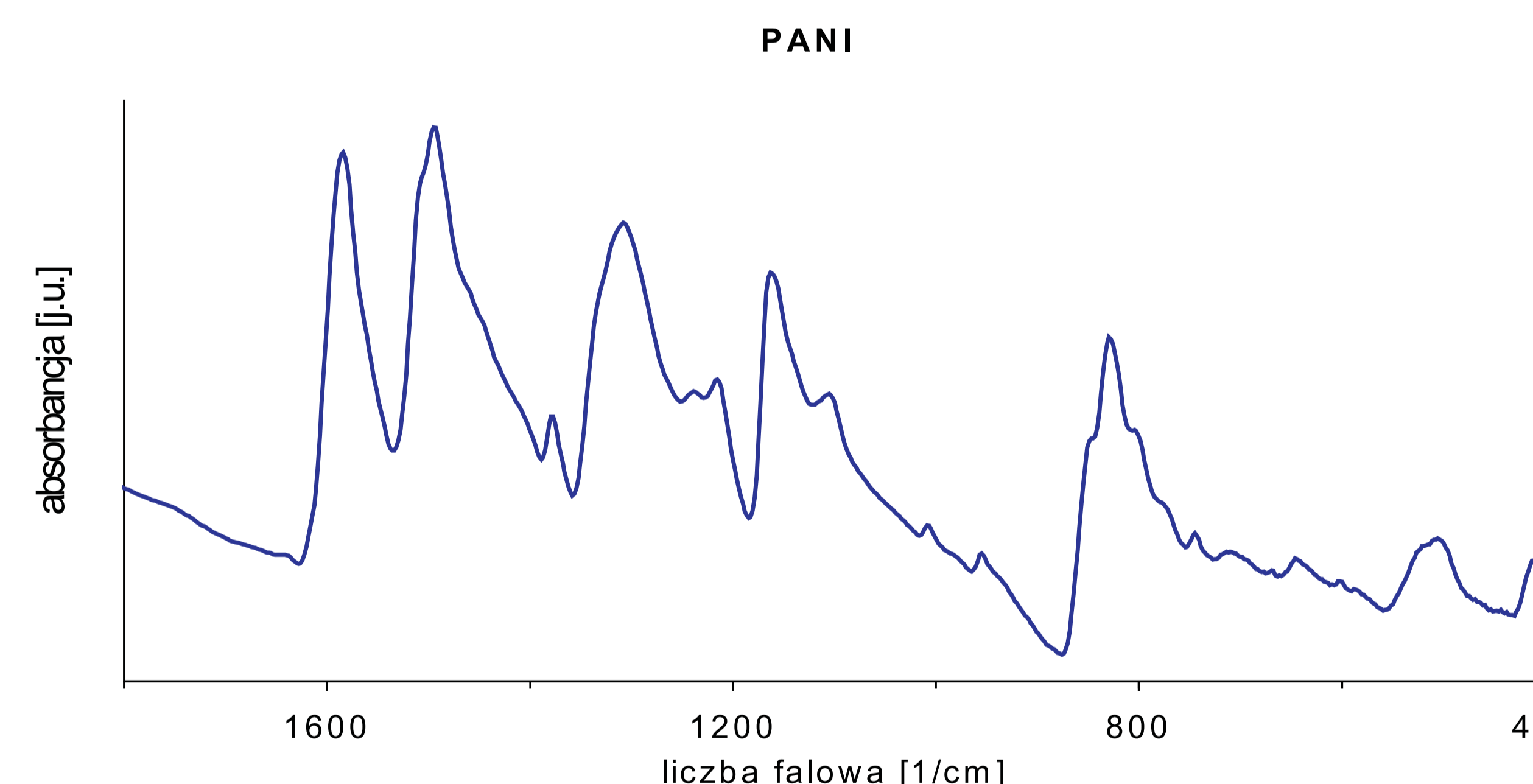
Tabela 2: Opis drgań charakterystycznych obserwowanych w widmach IR emeraldyny i chlorowodoru emeraldyny.

EB [cm ⁻¹]	ES [cm ⁻¹]	Rodzaj drgania
~3200	~3300	rozciągające N–H
3050	3050	rozciągające C–H w pierścieniu aromatycznym
1583	1565	rozciągające C=C w pierścieniu chinonowym (Q)
1495	1484	rozciągające C–C w pierścieniu benzenowym (B)
1378	–	rozciągające C–C (Q) + C–H zginające
1302	1308	zginające C–H
1215	1241	rozciągające C–N + C–H zginające
1160	1115	C–H zginające + drganie kationorodnika
825	800	deformacyjne C–H w pierścieniu 1,4–dipodstawionym

EB – emeraldyna w formie zasadowej
ES – sól emeraldyny (tu: chlorowodorek emeraldyny)
Q – pierścień chinonowy
B – pierścień benzenowy



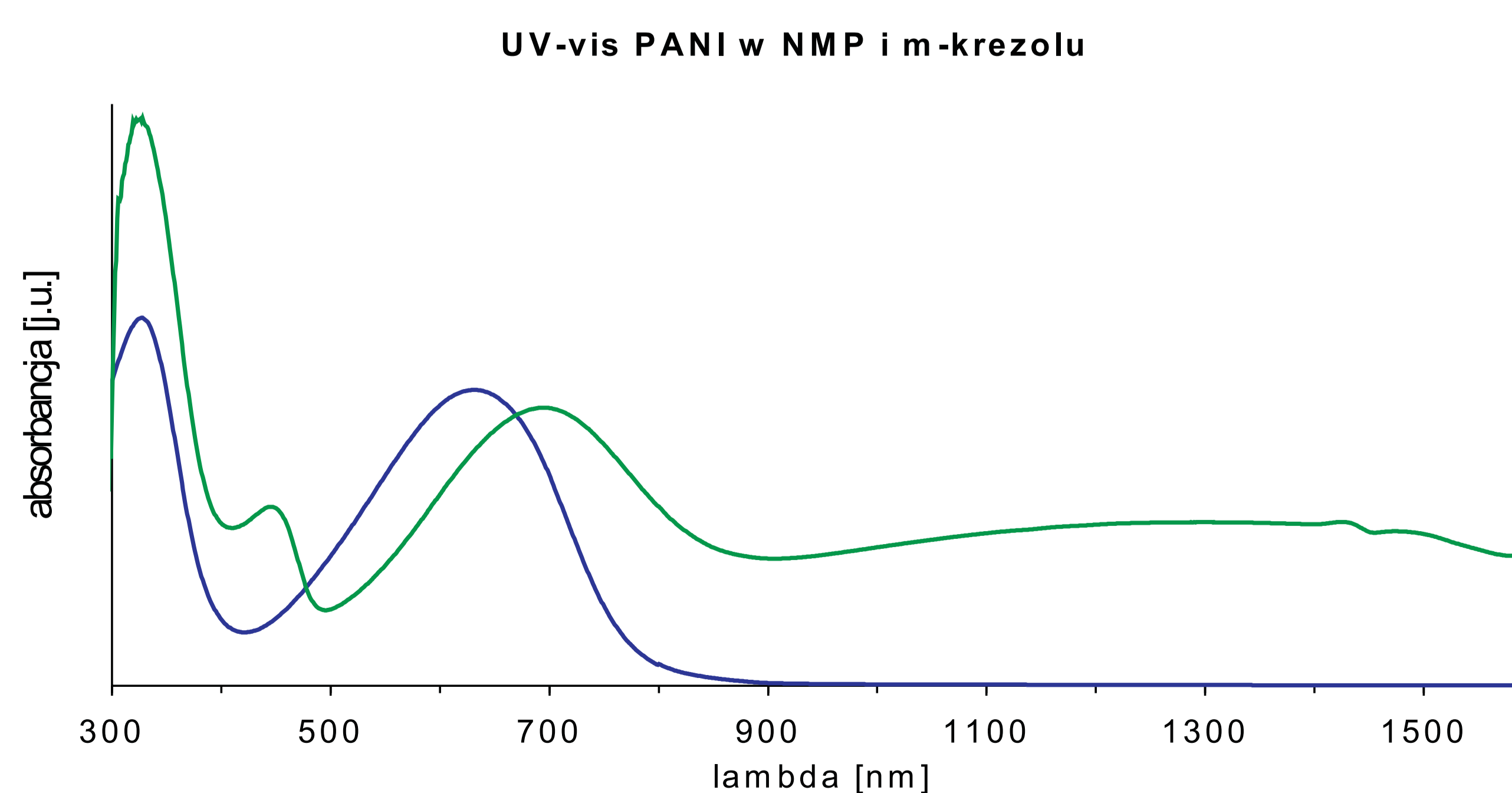
Rys. 2a. Widmo IR emeraldyny zasadowej w zakresie 4000 – 400 cm⁻¹.



Rys. 2b. Widmo IR emeraldyny zasadowej w zakresie 1800 – 400 cm⁻¹.

Badania przy użyciu spektroskopii UV-Vis

W widmie UV-Vis zasadowej formy emeraldyny w N-metylopirolidynie (NMP) obserwuje się dwa pasma. Pasma przy 325 nm odpowiada wzbudzeniu π–π*, natomiast pasmo przy 620 nm odpowiada wzbudzeniu ekscytonowemu pierścieni chinonowych. W przypadku widma absorpcyjnego emeraldyny w m-krezolu można zauważyć przesunięcie pasma chinonowego w kierunku niższych energii do 720 nm. Ponadto można zaobserwować pojawienie się dwóch nowych pasm o niskiej intensywności, tj. pasma przy 450 nm i pasma ok. 1300 nm. Oba ostatnie pasma związane są z tworzeniem kationorodników aminowych, powstających w wyniku słabego protonowania polimeru rozpuszczalnikiem o charakterze kwaśnym. Charakter widm absorpcyjnych potwierdza otrzymanie polimeru o założonej budowie chemicznej.



Rys. 3. Widma UV-Vis polianiliny w formie zasadowej w N-metylopirolidynie (niebieskie) i w m-krezolu (zielone).

Analiza chemiczna

Tabela 1. Wyniki analizy chemicznej polianiliny (emeraldyny zasadowej) otrzymanej w polimerizacji chemicznej.

	%C	%H	%N	%O
skład teoretyczny	74,52	5,36	14,49	5,63
skład eksperymentalny	74,12	5,28	14,27	6,32*

*zawartość tlenu wyznaczona z różnicy 100% – Σx

wzór teoretyczny: [(C₆H_{4,5}N₁)(H₂O)_{0,34}]_n
wzór empiryczny: [(C_{6,08}H_{4,5}N₁)(H₂O)_{0,34}]_n

Ciężar cząsteczkowy

Względna masę cząsteczkową otrzymanej polianiliny oszacowano przez pomiar liczby lepkościowej, który wyniósł η_{red} = 0,9 dl/g w 25°C (przygotowano 0,1% roztwór emeraldyny w 95% H₂SO₄).

