



HAL
open science

Novel view to the influence of water on the structure and properties of polyaniline

Iulia Mihai

► **To cite this version:**

Iulia Mihai. Novel view to the influence of water on the structure and properties of polyaniline. Other. Université de Haute Alsace - Mulhouse, 2009. Romanian. NNT : 2009MULH3204 . tel-00487988

HAL Id: tel-00487988

<https://theses.hal.science/tel-00487988>

Submitted on 31 May 2010

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

UNIVERSITATEA TEHNICĂ „GH. ASACHI” IAȘI
FACULTATEA DE INGINERIE CHIMICĂ ȘI PROTECȚIA MEDIULUI

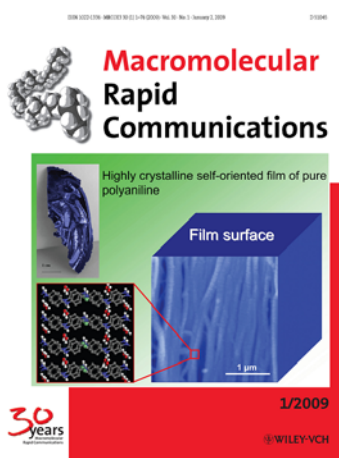
în cotutelă cu

UNIVERSITÉ DE HAUTE ALSACE
INSTITUT DE SCIENCE DES MATÉRIAUX DE MULHOUSE
FRANȚA

Inginer Iulia MIHAI

CERCETĂRI IN DOMENIUL POLIMERILOR CONJUGAȚI HETEROCATENARI

TEZĂ DE DOCTORAT



Conducători științifici:

Prof. Dr. Ing. VICTOR BULACOVSCI

Prof. NATALIA GOSPODIHOVA

Iași

2009

CUPRINS

CAPITOLUL I

<i>Introducere generală</i>	4
-----------------------------	---

CAPITOLUL II

<i>Metode și tehnici</i>	10
--------------------------	----

CAPITOLUL III

<i>Rezultate și discuții</i>	20
------------------------------	----

CAPITOLUL III.1

<i>Filme de polianilină înalt cristaline și auto-orientate: mecanism de formare și structură</i>	21
--	----

III.1.1 Stadiul actual al cunoștințelor asupra obținerii filmelor de polianilină	24
--	----

III.1.2 Efectul ionilor asupra structurii apei: promotori sau distugători ai structurii	28
---	----

III.1.3 Influența condițiilor de polimerizare asupra asocierii catenelor de polianilină	30
---	----

III.1.4 Influența etapelor de spălare și filtrare asupra formării filmelor de polianilină înalt cristaline și auto-orientate	42
--	----

III.1.5 Influența etapei de uscare asupra obținerii unei structuri bine organizate	43
--	----

III.1.6 Structura propusă pentru filmele de polianilină înalt cristaline și auto-orientate	
--	--

III.1.7 Mecanismul presupus de obținere a filmelor de polianilină	57
---	----

III.1.8 Concluzii	58
-------------------	----

III.1.9 Bibliografie	59
----------------------	----

CAPITOLUL III.2

<i>Studiul transportului sarcinilor electrice în filmele de polianilină înalt cristaline și auto-orientate</i>	61
--	----

III.2.1 Conductivitatea electrică	63
-----------------------------------	----

III.2.2 Morfologia filmelor studiate la nivel macroscopic	72
---	----

III.2.3	Măsurarea conductivității electrice la temperatură ambiantă prin metoda celor patru puncte	73
III.2.4	Măsurarea conductivității electrice în funcție de temperatură	74
III.2.5	Măsurători de conductivitate electrică prin rezonanță paramagnetică electronică (RPE)	78
III.2.6	Concluzii	81
III.2.7	Bibliografie	82

CAPITOLUL III.3

Culoarea polianilinei – o nouă imagine **84**

III.3.1	Introducere	86
III.3.2	Suspensii de polianilină obținute în prezența acizilor clorhidric și formic și stabilizate cu poli(alcool vinilic)	91
III.3.3	Filme monoparticulate de polianilină obținute prin tehnica Langmuir-Blodgett	
III.3.4	Filme de polianilină înalt organizate și auto-orientate	100
III.3.5	Concluzii	104
III.3.6	Bibliografie	104

CAPITOLUL III.4

Legătura dintre structura anionilor și transportul acestora în polianilină **106**

III.4.1	Introducere	108
III.4.2	Studiul potențiomtric al membranelor	109
III.4.3	Studiul transportului anionic prin membrane	111
III.4.4	Concluzii	112
III.4.5	Bibliografie	112

CAPITOLUL IV

Concluzii generale și perspective **114**

ANEXE **117**

Capitolul I

Introducere generală

Polianilina (PANI) este unul dintre cei mai studiați polimeri în ultimii ani. Acest interes este cu siguranță legat de conductivitatea sa electrică, dar și de capacitatea remarcabilă de a-și modifica într-o manieră reversibilă conductivitatea, culoarea și potențialul de oxidare în funcție de caracteristicile înconjurătoare (de exemplu pH-ul mediului și/sau prezența oxidanților sau a reducătorilor) (figura 1)¹⁻³.

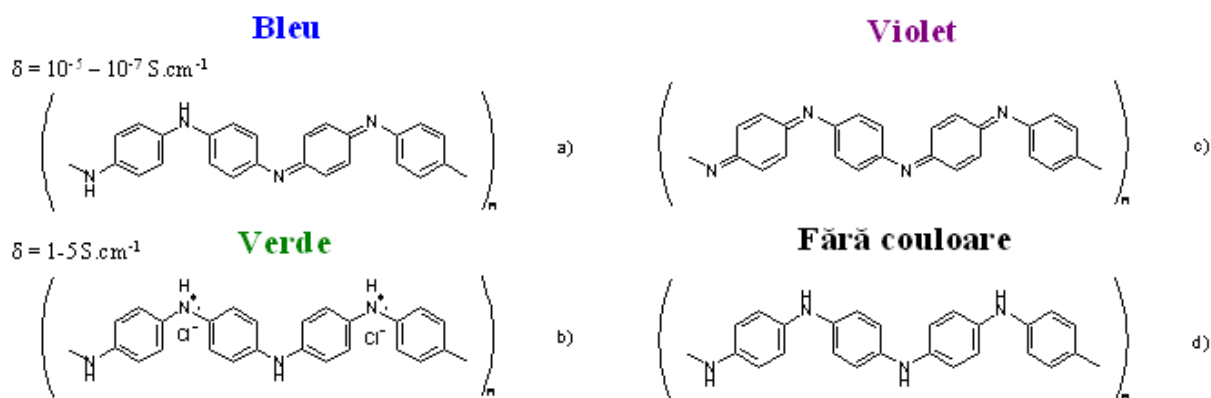


Figura 1. Diferitele forme de oxidare și de protonare ale polianilinei: a) emeraldină bază, b) emeraldină sare, c) pernigranilină (izolatoare), d) leucoemeraldină (izolatoare).

Pe lângă această "inteligentă" a PANI trebuie să adăugăm și modul simplu de sinteză (figura 2). Procedeeul "standard" de sinteză a PANI constă în oxidarea anilinei cu persulfatul de amoniu în apă, în prezența acidului clorhidric când se obține emeraldina sare ca unică formă ce rezultă direct prin oxidarea anilinei. Aceasta are culoarea verde (λ_{max} este în jur de 800 nm) și posedă o conductivitate electrică de ordinul 1-5 S/cm. Structura PANI în forma emeraldină sare (figura 1b) unde numărul atomilor de azot aminici și iminici este egal și atomii de azot iminici sunt protonați a fost propusă pe baza acestor două proprietăți¹⁻³.

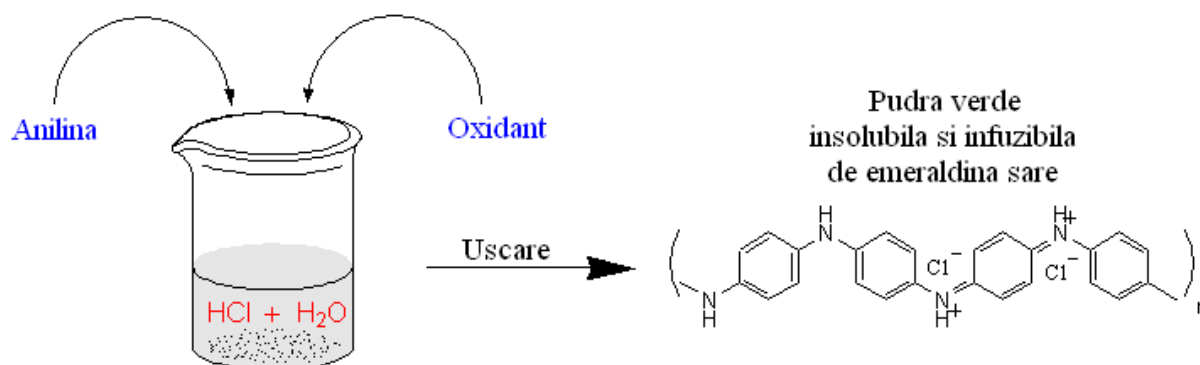


Figura 2. Calea standard de sinteză a polianilinei.

Forma izolatoare de culoare bleu, emeraldină bază, este obținută în urma unui simplu tratament în mediu neutru sau bazic a formei emeraldină sare (figura 1a). Tranziția reversibilă între forma emeraldină sare și forma emeraldină bază reprezintă, după MacDiarmid și Hegger, un exemplu unic de dopaj legat de protonare și nu de donare (sau acceptare) de electroni. Oxidarea sau reducerea emeraldinelor conduce la obținerea formelor numite pernigranilină (forma oxidată, figura 1c) și respectiv leucoemeraldină (forma redusă, figura 1d). Ambele forme sunt izolatoare din punct de vedere electric, cu mențiunea că forma oxidată are culoarea violetă.

Până în prezent studiile asupra relației dintre apă și PANI s-au axat pe fenomenul de creștere reversibilă a conductivității electrice a PANI cu aproximativ un ordin de mărime observat în timpul expunerii PANI la vapori de apă⁴⁻¹⁰. MacDiarmid și colab.⁴ au sugerat faptul că moleculele de apă solvate reduc interacțiunile electrostatice și conduc la o puternică delocalizare a sarcinilor electrice, mărind astfel conductivitatea electrică. Potrivit mai multor autori⁵⁻¹⁰, schema generală a interacțiunii apei cu catena polimerului include două etape: (1) formarea legăturilor de hidrogen între moleculele de apă și atomii de azot; (2) disocierea moleculelor adsorbite urmată de protonarea catenei polimerului.

Într-un studiu precedent^{11,12} a fost evidențiată influența puternică a naturii acidului utilizat în sinteză asupra **organizării PANI** sintetizate. Conform ipotezei noastre, hidratarea atomilor de azot de pe catenele de PANI reprezintă un factor decisiv în organizarea acestora în timpul sintezei respectiv formarea cristalitelor mici

o data cu creșterea lanțurilor. S-a presupus că o astfel de hidratare depinde într-o mare măsură de natura ionilor care se găsesc în mediul de reacție și modifică forțele de atracție dintre moleculele de apă. Este bine cunoscut faptul că introducerea diferiților anioni și cationi poate determina o variație considerabilă a solubilității speciilor neutre în apă¹³⁻¹⁵. Chiar dacă mecanismul exact al acestui proces rămâne încă neclar, capacitatea ionilor de a perturba structura inerentă a apei pare a fi responsabilă pentru modificarea hidratării speciilor neutre. Această capacitate este legată, fără îndoială, de specificitatea solvării ionilor¹⁶.

Anionii formiat (HCOO^-) folosiți în sinteză, sunt cunoscuți pentru implicarea în sfera lor de hidratare a mai multor molecule de apă decât anionii cu un singur atom. Din acest motiv, este de presupus că hidratare puternică a anionilor formiat, ar trebui să perturbe mai eficient structura apei decât anionii clorură (Cl^-), utilizați în general în sinteza PANI. Diminuarea interacțiunilor intermoleculare dintre moleculele de apă în prezența anionilor HCOO^- poate asigura și o hidratare eficientă a atomilor de azot aminici de pe catenele de PANI.

Legăturile de hidrogen stabilite între catenele de PANI și moleculele de apă ar trebui să fie de asemenea responsabile pentru formarea agregatelor de diferite mărimi și morfologii. Datorită capacității mari a formei protonate a PANI de a forma legături de hidrogen cu apa, intercalarea moleculelor de apă în PANI este de așteptat să fie mai pronunțată în mediu acid decât în mediu neutru sau bazic. De aceea putem presupune că **originea culorii PANI** este mult mai complexă decât rezultatul absorbției luminii asociat cu structura chimică a (macro)moleculelor individuale dar și al luminii difuzate. O dată cu creșterea dimensiunii particulelor lungimea de undă a luminii difuzate se deplasează progresiv spre roșu, iar o asemenea dependență este cunoscută sub numele de efectul lui Mie, frecvent observat în sistemele coloidale¹⁷.

Apa și **transportul anionilor prin filmele de PANI ar trebui, de asemenea, să fie influențate de** hidratarea acestora și prin urmare de structura anionilor prezenți în mediul apos înconjurător. Anionii puternic hidratați posedând o capacitate mare de a perturba structura apei pot asigura o hidratare mai eficientă a atomilor de azot aminici de pe catenele de PANI, respectiv pot îmbunătăți permeabilitatea apei prin polimer.

In această teză prezentăm o nouă imagine privind structura și proprietățile polianilinei. Pentru prima dată va fi evidențiată contribuția legăturilor de hidrogen asupra organizării catenelor, culorii și transportului electronilor în acest polimer.

Acest material a fost realizat în colaborare cu D-șoara Yulia Romanova (teză în cotutelă cu Laboratorul de Chimie Cuantică al Universității din Sofia (Bulgaria) în curs). Studiul asupra structurii cristaline a polianilinei a fost realizat în colaborare cu colegii noștri de la Institut de Science des Materiaux de Mulhouse (IS2M): Dr. Denis Anokhin și Dr. Dimitri Ivanov. Studiul asupra transportului sarcinilor electrice în filmele de PANI a fost realizat în colaborare cu D-ul Sulyvan Brun (stagiul de master 1 efectuat la Institut de Science des Materiaux de Mulhouse și Laboratorul de Electronică Moleculară Organică și Hibridă (LEMOH) (UMR5819 CEA-CNRS-UJF) la Grenoble. Prepararea filmelor de PANI prin tehnica LB a fost realizată de Dr. L. Tosheva la Universitatea din Manchester (UK). Studiul proprietăților de transport al anionilor prin PANI a fost efectuat de Dr. Tatiana Shishkanova la Școala Superioară de Chimie din Praga (Republica Cehă).

Bibliografie

¹ A. G. MacDiarmid., nobel Prize 2000 lecture, « Synthetics Metals », a novel role for organic polymer, Current Applied Physics, 2001, 1, 269-279.

² K. R. Cromack, M. E. Jozefowicz, J. M. Ginder, A. J. Epstein, R. P. McCall, G. Du, J. M. Leng, K. Kim, C. Li, Z.H. Wang, M.A. Druy, P.J. Glatkowski, E.M. Scherr and A.G. MacDiarmid., Macromolecules, 1991, 24, 4157-4161.

³ Jean Luc Bredas, and G. Bryan Street Acc. Chem. Res., 1985, 18 (10), 309-315.

⁴ Angelopoulos, M., Ray, A. and MacDiarmid, A. G., Synth. Met., 1987, 21, 21–23.

⁵ Travers, J. P. and Nechtschein, M., Synth. Met., 1987, 21, 135–141.

⁶ Travers, J. P., Menardo, C., Nechtschein, M., Manohar, S. K. and MacDiarmid, A. G., Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 1990, 173, 335–340.

⁷ Diaz Calleja, R. and Matveeva, E. S., J. Phys., 1993, 3, 1569–1572.

⁸ Matveeva, E. S., Diaz Calleja, R. and Sanchez-Martinez, E., Synth. Met., 1994, 67, 207–210.

- ⁹ Diaz Calleja, R., Matveeva, E. S. and Parkhutik, V. P., *J. Non-Cryst. Solids*, 1995, 180, 260–265.
- ¹⁰ Matveeva, E. S., Diaz Calleja, R. and Parkhutik, V. P., *Synth. Met.*, 1995, 72, 105–110.
- ¹¹ S. Dorey, D'une molécule isolée à l'association contrôlée : vers une nouvelle approche de la synthèse de la polyaniline, thèse de doctorat de l'Université de Haute Alsace, 2007.
- ¹² Fr N808/01390 (2008), invs.: N. Gospodinova, S. Dorey, D. Anokhin, D. A. Ivanov.
- ¹³ C. D. Cappa, J. D. Smith, K. R. Wilson, B. M. Messer, M. K. Gilles, R. C. Cohen, R. J. Saykally, *J. Phys. Chem. B* 2005, 109, 7046-7052 and references therein.
- ¹⁴ J. Chik, S. Mizrahi, S. Chi, V. A. Parsegian, D. C. Rau, *J. Phys. Chem. B* 2005, 109, 9111-9118.
- ¹⁵ M. J. Hey, D. P. Jackson, H. Yan, *Polymer* 2005, 46, 2567-2572 and references therein.
- ¹⁶ Yizhak Marcus, *Chem. Rev.* 2009, Vol. 109, 1346-1370.
- ¹⁷ L. Tosheva, N. Gospodinova, L. Vidal, I. Mihai, M. Defaux, D. A. Ivanov, A. M. Doyle, Monoparticulate film of polyaniline, *Thin Solid Films*, 2009, 517, 5459.

Capitolul II

Metode și tehnici

Anilina a fost achiziționată de la Acros Organics. Persulfatul de amoniu ($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$), clorura de potasiu (KCl) și acidul formic (HCOOH) au fost cumpărate de la Carlo Erba. Acidul clorhidric (HCl), clorura de sodiu (NaCl), clorura de calciu (CaCl_2) și hidroxidul de sodiu (NaOH) provin de la Prolabo. Clorura de litiu (LiCl), formiatul de sodiu (NaCOOH), bromura de sodiu (NaBr) și poli(alcoolul vinilic) (PVAL, MW 72000) au fost cumpărate de la Fluka. Toți reactivii au fost utilizați fără o purificare prealabilă, excepție făcând CaCl_2 care a fost dizolvată în apă și apoi filtrată.

Polimerizarea oxidativă a anilinei s-a realizat într-un volum de 25 ml soluție apoasă conținând anilină, acid, oxidant (persulfat de amoniu). Acidul utilizat a fost fie acidul formic (de la 5M la 10M) fie acidul clorhidric (5M). După caz, în mediul de reacție s-au adăugat săruri. Atât anilina cât și oxidantul au fost introduse la concentrații de 0,01M sau 0,04M. Sinteza s-a realizat la diferite temperaturi (temperatură ambiantă până la $-35\text{ }^\circ\text{C}$), când mediul de reacție a rămas în stare lichidă cu excepția PANI care a fost singura ce a precipitat.

Suspensia de polianilină a fost dializată sau filtrată, iar pudra obținută a fost spălată cu o soluție acidă. După dializă sau filtrare pudra a fost uscată pe diferite suporturi (sticlă, PTFE) la diferite temperaturi.

Prepararea PANI sub formă coloidală s-a realizat într-o soluție apoasă de anilină în prezența unui acid, a polimerului stabilizator (poli(alcoolul vinilic)) și a oxidantului. Concentrația anilinei a fost de 0,05M cu un raport molar anilină oxidant egal cu 1. Polimerizarea s-a realizat cu acid formic sau cu acid clorhidric la $4\text{ }^\circ\text{C}$ timp de 24 de ore. Suspensia a fost apoi dializată, cu ajutorul unei membrane moleculare poroase Spectra/Por, într-o soluție acidă.

Prepararea filmelor de PANI LB (Langmuir-Blodgett)

Suspensia de PANI obținută a fost diluată cu metanol într-un raport masic de 1:1 și apoi tratată într-o baie cu ultrasunete timp de 30 min. Un volum de 500 μL de soluție diluată a fost transferat cu ajutorul unei microsiringi deasupra subfazei (apei) aflate în dispozitivul de formare a filmelor LB (NIMA 1232D1D2, Nima Technology, UK) (figura 1). Subfaza utilizată a fost obținută cu ajutorul sistemului de purificare a apei Synergy (Millipore) cu o rezistivitate de 18,2 $\text{M}\Omega\text{ cm}$. Filmul plutitor a fost

comprimat cu o viteză a barierei de $50 \text{ cm}^2 \text{ min}^{-1}$ și cu o presiune cuprinsă în intervalul $15\text{-}20 \text{ mN m}^{-1}$ fiind apoi transferat pe plăci din siliciu sau pe suporturi din sticlă prin ridicarea verticală a suportului ce inițial a fost cufundat în subfază cu o viteză de 1 mm min^{-1} . Filmele au fost uscate atât la aer cât și la $80 \text{ }^\circ\text{C}$ timp de 1 oră. Suporturile au fost curățate printr-un tratament cu acetonă și 2-propanol într-o baie cu ultrasunete timp de 15 min urmat de clătiri repetate cu apă distilată.

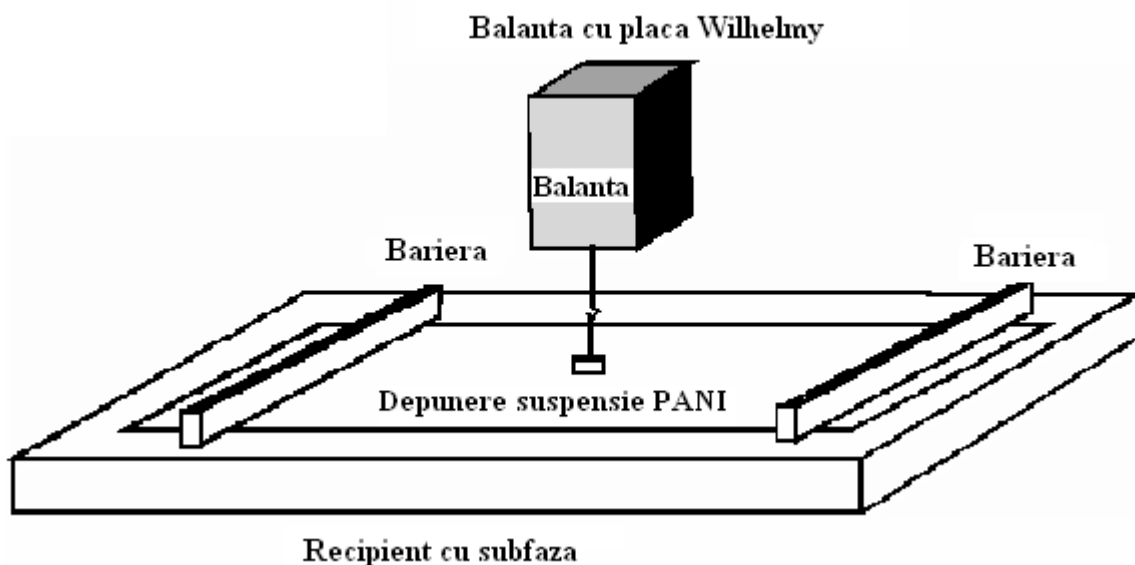


Figura 1. Ilustrarea schematică a dispozitivului de preparare a filmelor Langmuir-Blodgett.

Filmele de polianilină LB au fost preparate de Dr. L. Tosheva, în cadrul Division of Chemistry and Materials, Manchester Metropolitan University, Chester Street, Manchester, United Kingdom.

Pregătirea membranelor acoperite cu PANI pentru electrozii selectivi de ioni (ESI)

Polimerizarea oxidativă a anilinei a fost realizată cu 10 ml soluție apoasă de anilină ($8 \times 10^{-2} \text{ M}$) și $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ($8 \times 10^{-2} \text{ M}$) în HCl 1,5M la $0 \text{ }^\circ\text{C}$ în prezența membranei de PVC. După polimerizare, membrana acoperită cu PANI a fost îndepărtată, spălată cu soluție apoasă de HCl 1,5M, tratată ultrasonic timp de 10 min în soluție apoasă de HCl 1,5M și apoi uscată la temperatură ambiantă.

Studiul potențometric al membranelor precum și transportul anionic prin membrane au fost efectuate de Dr. T.V. Shishkanova (Department of Analytical Chemistry, Institute of Chemical Technology, Prague, Czech Republic).

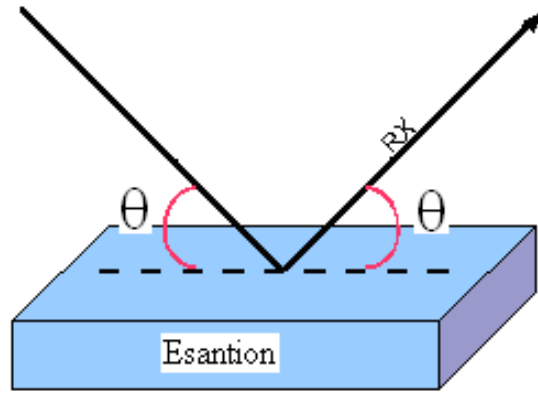
Morfologia suprafețelor eșantioanelor de PANI a fost caracterizată prin Microscopie de Forță Atomică prin contact intermitent (AFM-TM). Această tehnică permite obținerea imaginilor în topografie (cu informații despre rugozitate) și în fază (cu informații despre proprietățile vâscoelastice). Analizele au fost efectuate cu un aparat Digital Instruments Multimode. Imaginile au fost realizate la temperatură ambiantă în aer, cu o frecvență a rezonanței libere între 232 și 284 kHz.

Imaginile de Microscopie Electronică de Baleaj (MEB) au fost realizate cu un microscop FEI Quanta 400 cu o tensiune de 30 kV. Rezoluția microscopului fiind cuprinsă între 3,5 și 5 nm.

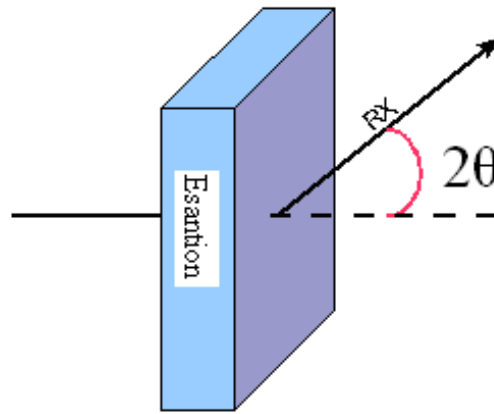
Imaginile obținute în Microscopie Optică au fost realizate în lumină albă cu o mărire a imaginii de 20 de ori.

Structura cristalină a eșantioanelor a fost analizată la temperatură ambiantă prin difracție de raze X la unghiuri mari (WAXS) cu ajutorul unui aparat Philips X'Pert în reflexie sau în transmisie (radiația $\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 1,542 \text{ \AA}$). Analizele bidimensionale de difracție de raze X s-au efectuat pe linia BM26 a ESF (European Synchrotron Facility) la Grenoble folosind o energie de 10 KeV ($\lambda = 1,24 \text{ \AA}$). Pentru analizele în geometrie transversală (fasciculul este paralel la suprafața filmului), mai multe filme de PANI puse unul peste altul, la o grosime totală de 0.5 mm, s-au introdus într-un port-eșantion transversal, între două filme de captare pentru a asigura o mai bună conductivitate termică. Analiza WAXS bidimensională sub un unghi razant a fost realizată pe un Beamline X6B în cadrul National Synchrotron Light Source aparținând Brookhaven National Laboratory (Etats-Unis).

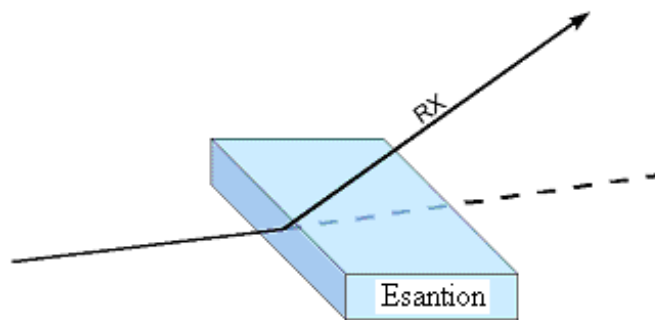
Schemele diferitelor moduri de difracție de raze X sunt prezentate mai jos (figura 2):



Reflexie



Transmisie

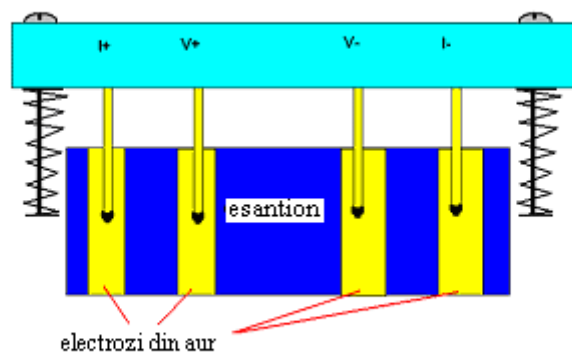


Transversal

Figura 2. Schemele diferitelor moduri de difracție de raze X.

Măsurătorile de conductivitate electrică în curent continuu și la temperatură ambiantă au fost realizate la Grenoble prin metoda standard a celor patru puncte¹ (figura 3). Dependența conductivității electrice în curent continuu în funcție de temperatură a fost măsurată cu ajutorul a patru electrozi paraleli din aur. Pentru a asigura un contact bun, patru puncte din aur sunt ținute apăsat pe electrozii din aur cu ajutorul unor sisteme de infiletare. Distanțele dintre electrozi sunt 1, 2.9 și respectiv 1 mm. Se aplică un curent între cei doi electrozi exteriori și se măsoară diferența de potențial dintre electrozii interiori. Filmele au fost tăiate astfel încât să măsoare 10 mm lungime și 4 mm lățime, iar măsurătorile de conductivitate electrică pe direcție transversală s-au făcut poziționând filmul între doi electrozi din aur. Secțiunea transversală unde s-a măsurat transportul de sarcină a fost de 1 mm^2 . Electrozii sunt conectați la un dispozitiv care produce o rezistență de $0,6 \Omega$. Valorile măsurate au fost corectate ținând cont de rezistența dispozitivului.

Dispozitiv de masurare a conductivității pe direcție longitudinala



Dispozitiv de masurare a conductivității pe direcție transversala

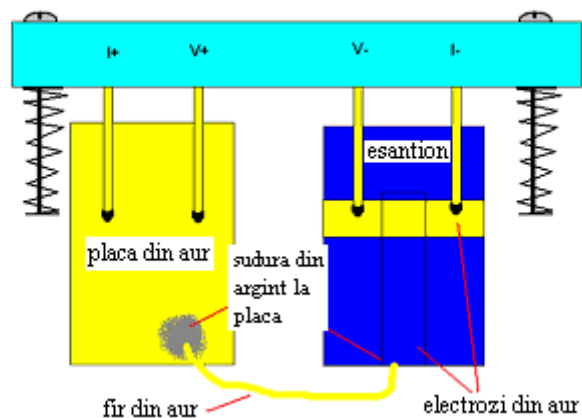


Figura 3. Schemele dispozitivelor de măsurare a conductivității electrice.

Temperatura eșantionului a fost măsurată cu ajutorul unei termorezistențe din rodiiu plasată exact lângă eșantion pentru evitarea gradientului termic. Conductivitatea electrică a fost măsurată cu trei curenți pozitivi și negativi pentru a verifica legea lui Ohm la fiecare temperatură. Curentul aplicat a provenit de la un generator de curent Keithley Model 220 și tensiunea a fost măsurată cu ajutorul a două multimetre Keithley model 6512 cu o impedanță de intrare de $2 \cdot 10^{14} \Omega$. Capul de măsurare este plasat într-un criostat cu flux de heliu putând astfel măsura conductivitatea electrică de la 4 la 350 K (figura 4).

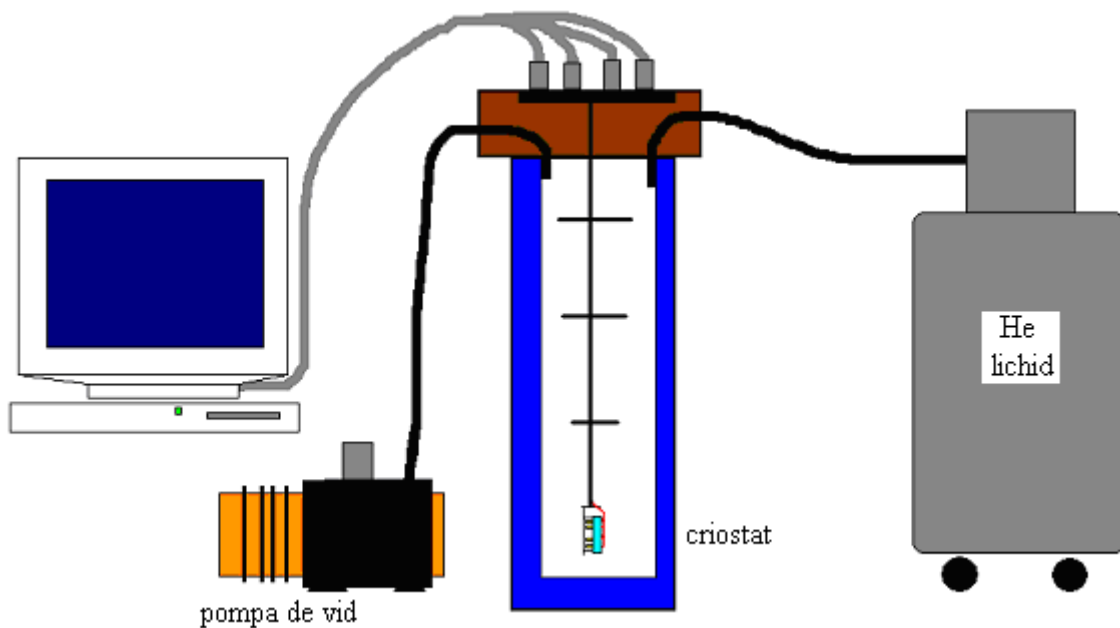


Figura 4. Schema dispozitivului criogenic.

Un studiu preliminar de mobilitate a sarcinilor electrice în filmele de PANI la nivel mai "local" decât măsurătorile de conductivitate macroscopică a fost făcut, de asemenea, la Grenoble utilizând spectroscopia de Rezonanță Paramagnetică Electronică (RPE).

Pentru fiecare eșantion s-au realizat mai multe spectre:

- plasând filmul orizontal în câmpul magnetic (figura 5-A);
- plasând filmul vertical cu câmpul paralel la suprafața filmului (figura 5-B);
- plasând filmul vertical cu câmpul perpendicular la suprafața filmului (figura 5-C).

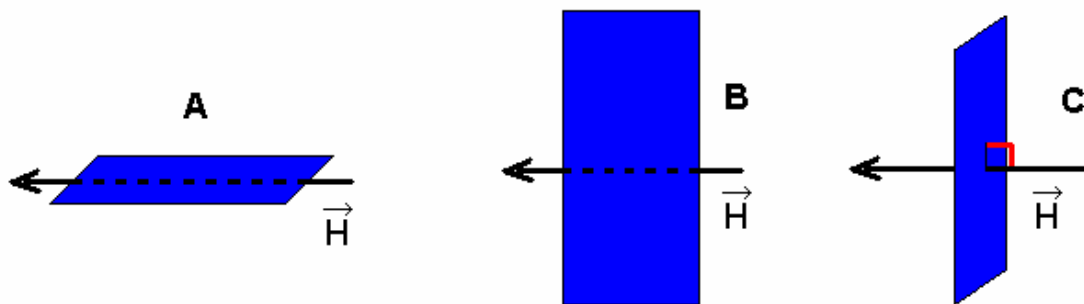


Figura 5. Modul de dispunere a filmelor in raport cu câmpul magnetic.

Spectrele de RPE pentru filmele de PANI au fost înregistrate cu ajutorul unui spectrometru Bruker ER 200 EPR în mediu ambiant la o frecvență de 9,5 GHz (banda X).

Micrograficele de Microscopie Electronică în Transmisie (MET) au fost obținute cu ajutorul unui microscop Philips CM200 la o rezoluția de 0,3 nm.

Tehnica difracției electronice a fost utilizată pentru a studia structura cristalină a unei suspensii de polianilină supusă dializei. Aceste experiențe sunt de obicei executate cu un microscop electronic cu transmisie. În acest instrument electronii sunt accelerați cu un anumit potențial electrostatic pentru a atinge energia dorită, respectiv lungimea de undă necesară înainte de a interacționa cu proba studiată.

Figura 6 prezintă o descriere simplă a traiectoriei unui fascicul de electroni într-un microscop pornind din imediata apropiere a eșantionului și apoi coborând până la ecranul fluorescent. În timpul traversării eșantionului electronii sunt difracți de potențialul electrostatic generat de elementele constituente. După ce electronii au traversat eșantionul, aceștia sunt focalizați de o lentilă electromagnetică. Această lentilă permite colectarea tuturor electronilor difracți de un punct al eșantionului într-un punct al ecranului fluorescent permițând astfel formarea imaginii eșantionului.

De menționat faptul că la nivelul liniei punctate din figură, electronii difracți de eșantion în aceeași direcție converg spre un singur punct. Este planul focal din spatele microscopului, locul unde se formează imaginea de difracție. Prin adaptarea lentilelor magnetice ale microscopului imaginea poate fi proiectată pe un ecran.

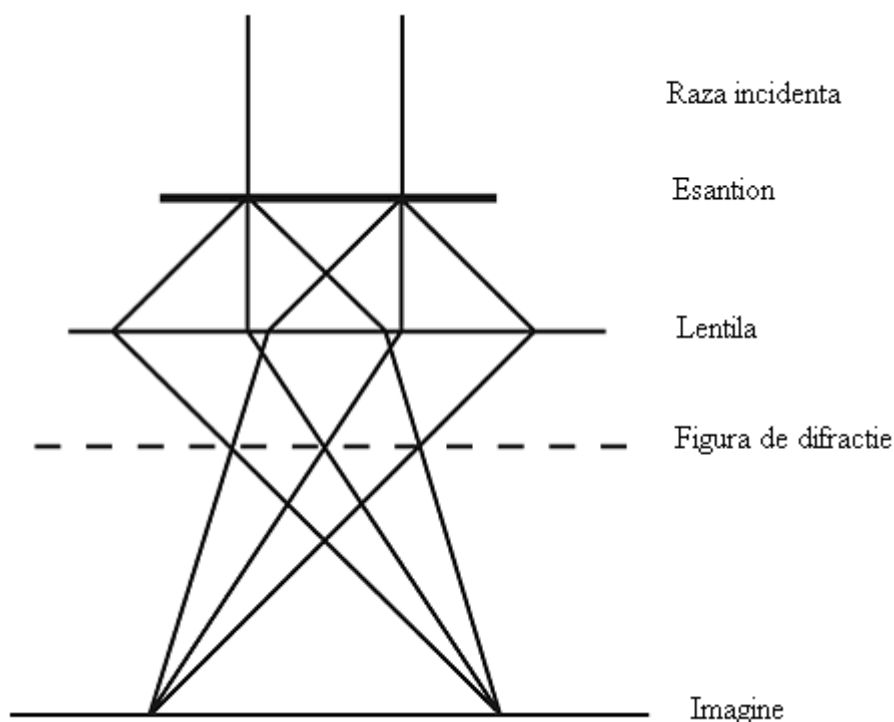


Figura 6. Traseul unui fascicul electronic într-un microscop.

Diffractogramele obținute prin difracție electronică au fost înregistrate cu ajutorul unui microscop Philips, model CM200.

Spectrele de absorbție electronică UV-vis-NIR în reflexie și în transmisie ale PANI au fost realizate cu ajutorul unui spectrofotometru Perkin Elmer Lambda 750.

Analiza termogravimetrică (ATG) a PANI a fost realizată cu un instrument GTA 851 Mettler Toledo sub un flux de azot uscat și cu o temperatură de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

Bibliografie

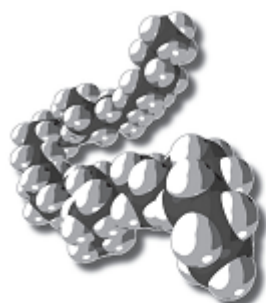
¹ P.Rannou, A.Gawlicka, D.Berner, A.Pron, M.Nechtschein, D.Djurado, « spectroscopic, structural and transport properties of conductive polyaniline processed from fluorinated alcohols » *Macromolecules*, American chemical society, vol 31, p 3007 – 3015, 1998.

Capitolul III

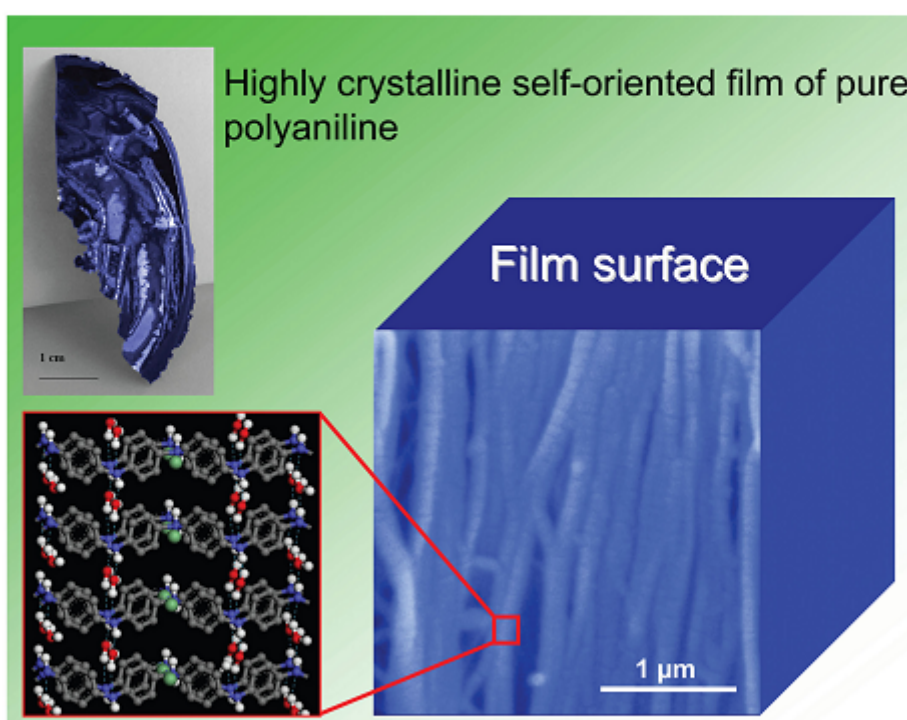
Rezultate și discuții

Capitolul III.1

*Filme de polianilină înalt cristaline
și auto-orientate: mecanism de
formare și structură*



Macromolecular Rapid Communications



30
years
Macromolecular
Rapid Communications

1/2009

 WILEY-VCH

Coperta jurnalului Macromolecular Rapid Communication :
N. Gospodinova, D. A. Ivanov, D. V. Anokhin, I. Mihai, L. Vidal, S. Brun, J.
Romanova, A. Tadjer, 2009, *Volume 30*, Pages 29-33.

CUPRINS

III.1.1 Stadiul actual al cunoștințelor asupra obținerii filmelor de polianilină	24
III.1.2 Efectul ionilor asupra structurii apei: promotori sau distrugători ai structurii	28
III.1.3 Influența condițiilor de polimerizare asupra asocierii catenelor de polianilină	30
III.1.4 Influența etapelor de spălare și filtrare asupra formării filmelor de polianilină inalt cristaline și auto-orientate	42
III.1.5 Influența etapei de uscare asupra obținerii unei structuri bine organizate	43
III.1.6 Structura propusă pentru filmele de polianilină cu cristalinitate înaltă și auto- orientate	55
III.1.7 Mecanismul presupus de obținere a filmelor de polianilină	57
III.1.8 Concluzii	58
III.1.9 Bibliografie	59

III.1.1 Stadiul actual al cunoștințelor asupra obținerii filmelor de polianilină

Obținerea filmelor înalt organizate în domeniul polimerilor conjugați poate deschide noi perspective pentru aplicațiile acestora sub formă de componente metalice sau semiconductoare în electronică. De exemplu, ordonarea cristalină pe distanță mare însoțită de o orientare strictă a împachetării catenelor, caracterizate de interacțiuni π - π , raportată la suprafața filmului (paralelă sau perpendiculară) este esențială pentru controlul transportului de sarcină electrică.

Dintre polimerii conjugați, polianilina (PANI) este probabil unul dintre cei mai promițători candidați pentru astfel de aplicații datorită abilității sale de a "suferi" transformări reversibile din forma conductoare în forma semiconductoare și datorită modului simplu de sinteză¹.

Polianilina este obținută prin polimerizarea oxidativă a anilinei în mediu apos acid. Forma conductoare (emeraldină sare) rezultată este o pudră insolubilă și infuzibilă care conține până la 40% fracție cristalină.

Deprotonarea formei emeraldină sare în soluție apoasă bazică conduce la forma semiconductoare, amorfă, emeraldină bază, a carei solubilitate în N-metilpirolidonă (NMP) a fost mult exploatată în vederea obținerii de filme^{1,2}. În cazul folosirii NMP solubilizarea se realizează pe baza legăturilor de hidrogen dintre gruparea C=O a NMP și hidrogenii grupărilor aminice de pe catena de PANI³. Angelopoulos și colab.⁴ au arătat că obținerea de filme este posibilă plecând de la soluții pe bază de NMP. Filmele de PANI conductoare în forma emeraldină sare pot fi obținute prin imersia filmelor emeraldină bază într-o soluție apoasă de HCl.

O abordare alternativă constă în depunerea soluțiilor de emeraldină bază dopate cu dopanți bifuncționali într-un solvent adecvat cum ar fi: *m*-crezol, cloroform, acid 2,2'-dicloracetic sau acid trifluoracetic. Dopanții bifuncționali menționați sunt în general derivați ai acizilor sulfonic⁵⁻⁸ sau fosfonic⁹. Această abordare, dezvoltată de Cao și colab. folosind acizi sulfonici, constă în sinteza polianilinei în forma emeraldină

sare prin polimerizare oxidativă, urmată de tratarea ei cu o soluție de NaOH sau NH_4OH în vederea trecerii la forma emeraldină bază¹⁰. Aceasta se dizolvă în NMP, după care este etalată pe suporturi din sticlă și uscată într-un cuptor la 70 °C timp de 16 ore. Eșantioanele sunt apoi orientate unidirecțional prin etirare (în direcția de tragere) la aproximativ 110 °C sub argon. Frația cristalină estimată este de aproximativ 50%.

Intr-o manieră similară emeraldina bază poate fi tratată cu acidul n-dodecilbenzensulfonic (DBSA) (figura 1, a) sau cu acidul camforsulfonic (CSA) (figura 1, b) în vederea dopajului acido-bazic (protonării) pentru a obține structurile PANI (DBSA)_{0,5} și respectiv PANI (CSA)_{0,5}¹⁰. Utilizarea acestor dopanți amfifili permite solubilizarea polianilinei în solvenți apolari sau slab polari.

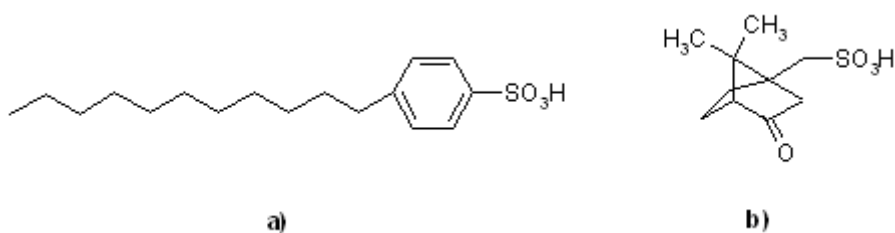


Figura 1. Structura acidului n-dodecilbenzensulfonic (a) și a acidului camforsulfonic (b).

PANI dopată în acest mod este considerată a fi un polimer în formă de pieptene în care grupele laterale sunt legate de catena principală prin legături ionice (figura 2). Astfel de macromolecule, după cum se știe, pot forma prin auto-asamblare o gamă largă de structuri supramoleculare ordonate^{5,6,10-14}. Dintre acestea, numai la filmele de polianilină dopate cu acid camforsulfonic, s-a identificat o fracție cristalină importantă, dar care nu depășește ≈40%¹⁵⁻¹⁹.

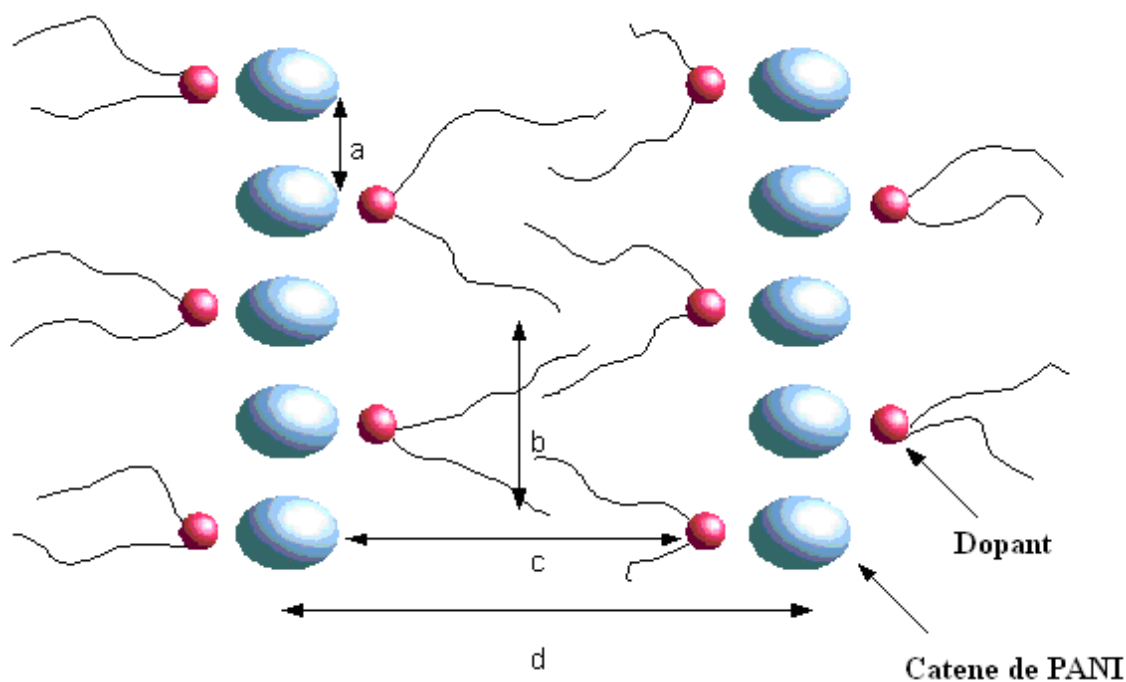


Figura 2. Vedere schematică a unui strat dublu. Distanțele corespund: a) distanțelor scure intercatenare; b) distanței haloului difuz; c) distanței cap-cap;) distanței de repetiție^{20,21}.

Toate căile de sinteză utilizate până în prezent la fabricarea filmelor de PANI se bazează pe tratamente post-polimerizare de solubilizare a polimerului.

Trebuie menționat că după cunoștințele noastre, până în prezent nu s-au obținut astfel de filme de PANI înalt ordonate.

În urma unor cercetări recente²², s-au obținut filme de PANI cu o cristalinitate ridicată și auto-orientate, imediat după sinteză (figura 3). Aceste filme sunt caracterizate de orientarea interacțiunilor $\pi-\pi$ paralel la suprafața filmului.

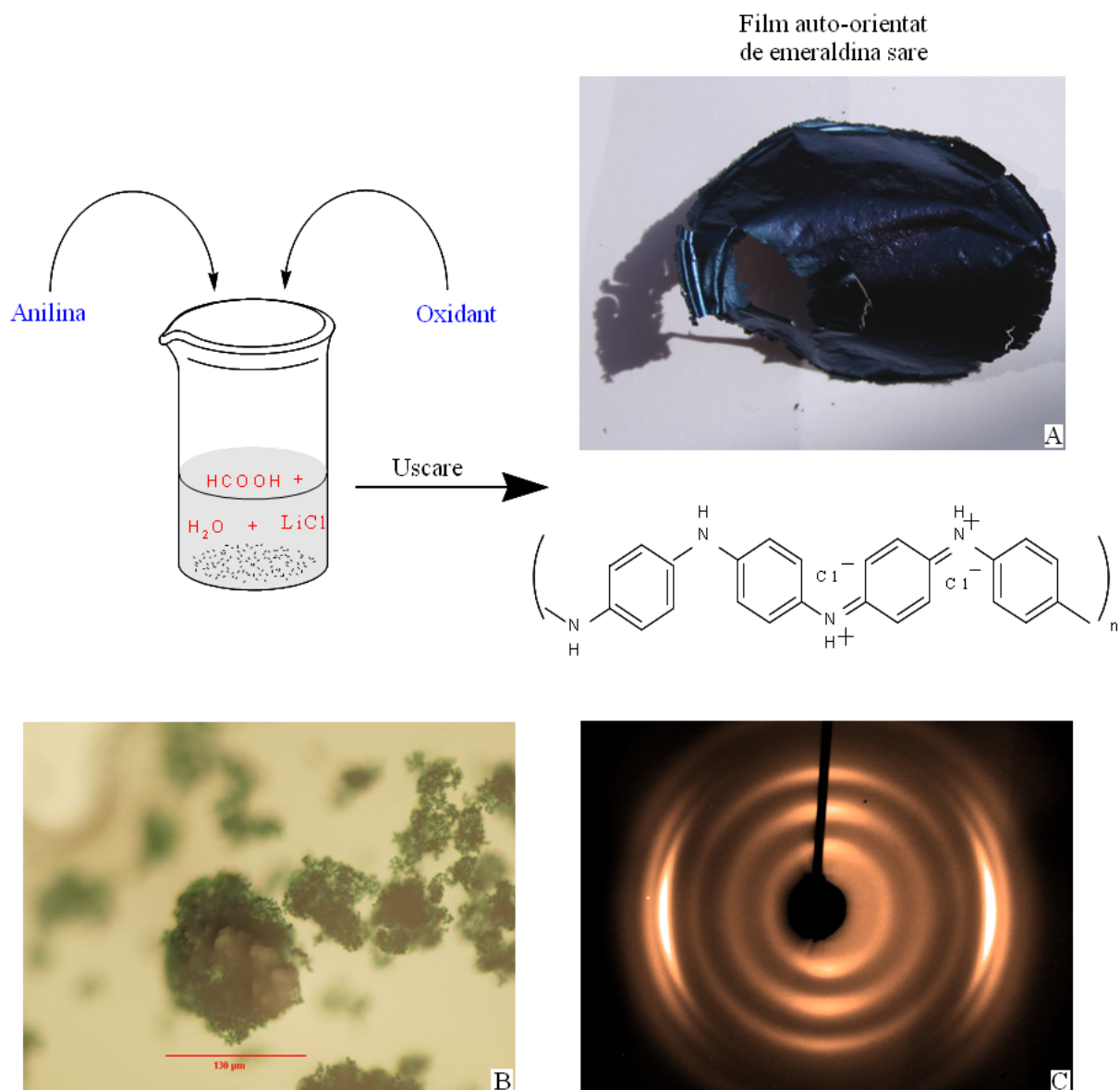


Figura 3. Noua cale de sinteză a polianilinei.

Fotografia unui film (A), imagine obținută prin microscopie optică a suspensiei de PANI rezultată din sinteză (B) și difractograma bidimensională a unui film de PANI înregistrată în mod transversal (C).

În această lucrare se prezintă noul protocol de sinteză care conduce direct la filme de PANI ordonate. Pentru a confirma cristalinitatea (până la 80%) și pentru a arăta alinierea împachetării interacțiunilor π - π paralel la suprafața filmului au fost utilizate diferite metode²³.

III.1.2 Efectul ionilor asupra structurii apei: promotori sau distrugători ai structurii

Apa este o substanță lichidă omniprezentă în lumea noastră și prezintă, conform tuturor studiilor, proprietăți uimitoare care o diferențiază de celelalte lichide. O colecție impresionantă de volume, editate de Franks²⁴ cu aproape 30 de ani în urmă, a fost dedicată apei și soluțiilor apoase.

Există un consens în rândul cercetătorilor conform căruia apa este un lichid bine structurat datorită rețelei extinse a legăturilor de hidrogen dar, nu există încă un acord în ceea ce privește modul în care ar putea fi definită structura, de asemenea, asupra modului în care ar putea fi măsurată sau calculată mărimea legăturilor de hidrogen.

O creștere a temperaturii lichidului determină expansiunea și scăderea densității acestuia, în timp ce la presiuni peste cea atmosferică, se produce creșterea densității lui. Structura apei, oricum ar fi ea definită, depinde de temperatură și de presiunea externă. Dar, din nou, nici o descriere cantitativă asupra efectelor structurale cauzate prin creșterea presiunii sau temperaturii nu este în general acceptată.

Electrolizii dizolvați în apă disociază în ioni care sunt hidratați. Câmpul electric din jurul ionilor determină re-aranjarea moleculele dipolare ale apei în sfera lor de hidratare, în structuri diferite de cele întâlnite în masa de apă. Prin presiunea exercitată de câmpul ionic, apa în sfera de hidratare prezintă o densitate medie mai mare decât lichidul obișnuit.

Această constatare denotă clar efectul ionilor asupra structurii apei, dar trebuie reținut că și dincolo de sfera lor de hidratare influența câmpului ionic este destul de însemnată.

Denumirile atribuite precum "promotori" ai structurii apei sau "distrugători" ai acesteia de Gurney²⁵, au fost asociate diferiților ioni. Astfel de termeni (chiar dacă

folosiți sub alte denumiri) au fost deja menționați și în alte studii ce privesc efectele ionilor asupra structurii apei cum ar fi cele ale lui Kujumzelis²⁶, Stewart²⁷, Frank și colab.^{28,29} și Corey³⁰.

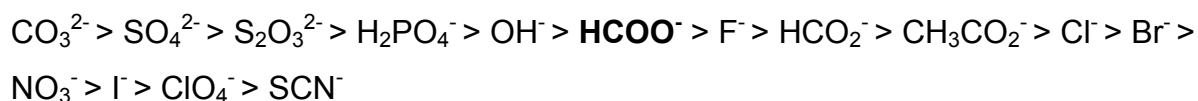
Recent, în context biofizic, Collins și Washbough³¹ folosesc ca termeni mai mult sau mai puțin echivalenți pentru noțiunile de "promotori" sau "distrugători" ai structurii apei, denumirile de "kosmotrope" și "chaotrope".

De la publicarea cărții lui Gurney²⁵, conceptele asupra ionilor de "promotori" sau "distrugători" ai structurii apei, cât și a efectului lor asupra structurii acesteia, au fost general acceptate și aplicate pentru explicarea diferitelor fenomene întâlnite în cazul soluțiilor de electroliți.

Cu toate acestea, în ultimii ani, termenii amintiți au fost contestați printre alții, de către Lyubartsev și colab.³² precum și Bakker și colab.^{33,34}, dar mai ales în ceea ce privește folosirea lor la soluțiile concentrate. În schimb, validitatea lor pentru soluțiile diluate a fost reconfirmată de alți autori printre care Schwenk și colab.³⁵ dar și Mancinelli și colab.³⁶.

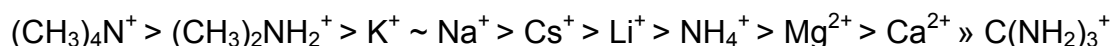
Seriile empirice Hofmeister^{37,38} se referă la concentrațiile minime ale diferitelor săruri necesare pentru a precipita o anumită proteină dintr-o soluție apoasă. Eficacitatea sărurilor este dominată de proprietățile anionilor și se manifestă de obicei la concentrație de aproximativ 1M dar, în unele cazuri se poate observa și la concentrații mai scăzute cum ar fi de 0.01M.

Pentru un cation dat, în general, seria se poate scrie în forma:



În seria prezentată anionii carbonat (CO_3^{2-}) prezintă caracterul "kosmotrope" cel mai pronunțat, în timp ce anionii tiocianat sunt caracterizați prin caracterul "chaotrope" cel mai puternic.

O serie mai puțin dezvoltată pentru cationi este următoarea ^{38,39}:



În această serie caracterul "chaotrope" cel mai pronunțat îl prezintă cationii $((\text{CH}_3)_4\text{N}^+)$, în timp ce cationii $(\text{C}(\text{NH}_2)_3^+)$ dețin caracterul "kosmotrope" cel mai dezvoltat.

În concluzie, ionii caracterizați printr-un caracter "kosmotrope" sau "chaotrope" provoacă modificări considerabile asupra structurii apei. Diferența efectului fiecărei sări depinde de forța relativă a interacțiunilor apă-ion și apă-apă. Ionii cu caracter "chaotrope" prezintă interacțiuni slabe cu apa, comparativ cu interacțiunile apă-apă, în timp ce ionii cu caracter "kosmotrope" se caracterizează prin interacțiuni cu apa mult mai puternice decât a moleculelor de apă între ele.

Abordarea din prezenta lucrare privește utilizarea diferiților anioni și cationi în vederea realizării unei hidratări cât mai eficiente a catenelor de polianilină în timpul polimerizării.

III.1.3 Influența condițiilor de polimerizare asupra asocierii catenelor de polianilină

Sintezele s-au realizat la concentrații scăzute în anilină cu scopul de a studia influența diferiților ioni asupra asocierii catenelor de polianilină. În domeniul concentrațiilor mici de anilină se poate observa influența diferiților ioni "neglijând" prezența catenelor, aceasta însemnând o concentrație scăzută a catenelor de PANI în raport cu concentrația ionilor. În afară de aceasta, o concentrație scăzută în anilină implică o viteză redusă de creștere a catenelor, acest parametru fiind favorabil în controlul organizării catenelor. Această organizare a catenelor are loc în timpul creșterii lor.

Studiul asupra aranjării lanțurilor de polianilină, s-a efectuat pe parcursul polimerizărilor în prezența acidului clorhidric și a acidului formic, cu sau fără adaos de săruri și într-un interval larg de temperatură (25 °C -35 °C).

Sărurile au fost utilizate cu scopul de a urmări modul în care anionii și cationii pot influența organizarea catenelor de PANI.

Analizele de difracție de raze X la unghiuri mari (WAXS) au fost realizate cu scopul de a caracteriza structura cristalină a eșantioanelor de PANI, stabilindu-se parametrii unității structurale, gradul de cristalinitate și structura cristalografică. Distanțele inter-reticulare obținute prin WAXS au fost deja indexate (anexa 1). Eșantioanele utilizate pentru un astfel de studiu au fost filme mai subțiri sau mai groase și pudra de polimer.

Pentru început s-a studiat modul în care ionii clorură (Cl^-), introduși sub formă de clorură de sodiu (NaCl), influențează aranjamentul catenelor de PANI (figura 4). Adăugarea NaCl , pornind de la o concentrație de 0,5M, în prezența acidului clorhidric (HCl), conduce la o creștere importantă a cristalinității de până la 25-30%. PANI obținută în aceleași condiții, dar în absența NaCl prezintă o cristalinitate de numai 7%. Creșterea concentrației NaCl până la 4M nu conduce la formarea unei PANI mai cristaline.

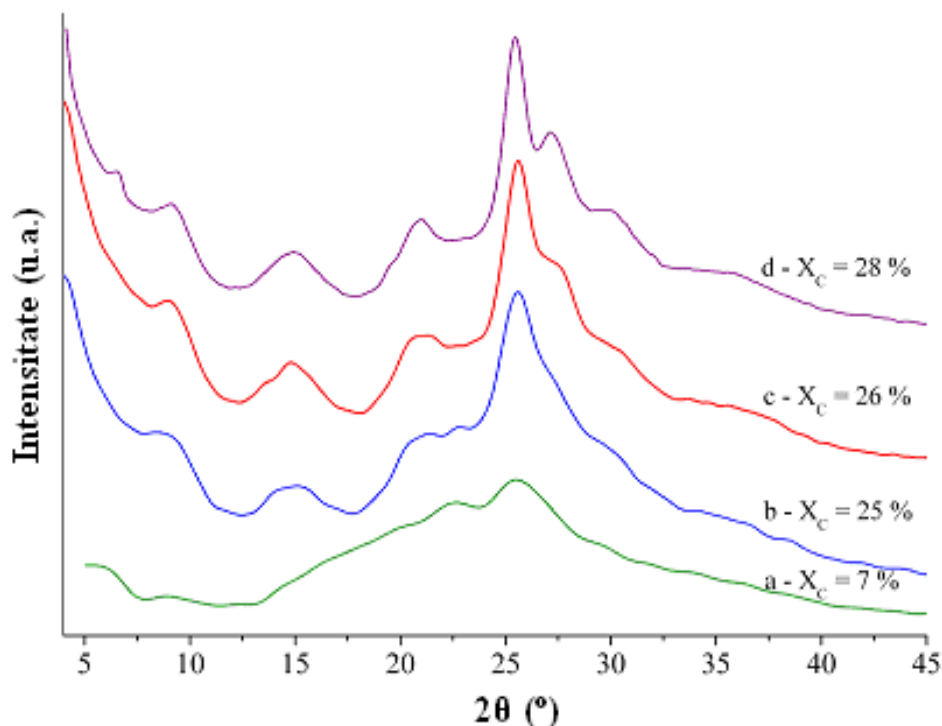


Figura 4. Difractograme ale PANI sintetizată în prezența acidului clorhidric și a NaCl: a) 0M, b) 0,5M, c) 2M și d) 4M. Concentrația anilinei a fost de 0,01M. Sinteza a fost efectuată la 0 °C.

Difractogramele PANI prezintă patru reflexii majore la $2\theta = 9.2; 15.2; 21.4$ și 25.7° ce corespund următoarelor distanțe inter-reticulare $d = 9.5; 5.8; 4.2$ și 3.4 \AA . Reflexia de la $2\theta = 25.7^\circ$ crește în intensitate și se îngustează pe măsură ce concentrația în sare este mai mare.

De reținut că mărirea concentrației anilinei de la 0,01M la 0,04M, în prezența NaCl, nu determină o creștere importantă a cristalinității.

În schimb, la o concentrație a anilinei de 0,01M, adăugarea NaCl în cantitățile menționate mai sus, dar în prezența acidului formic, induce o creștere importantă a cristalinității de la 0 până la 54% (figura 5). Polianilina sintetizată numai în prezența acidului formic este un material amorf.

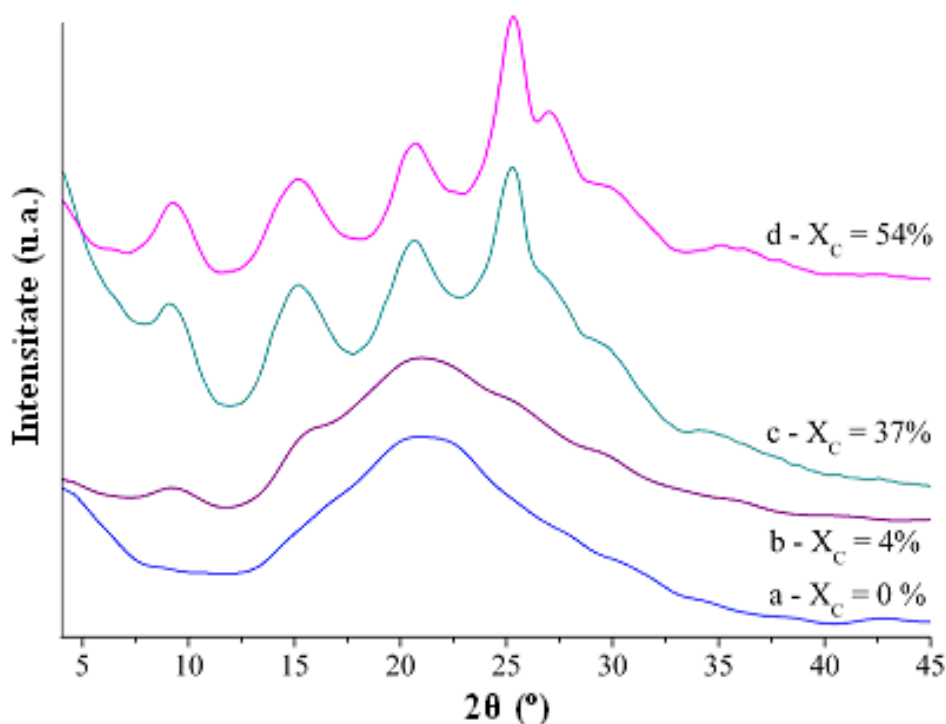


Figura 5. Difractograme ale PANI sintetizată în prezența acidului formic și a NaCl : a) 0M, b) 0,5M, c) 2M și d) 4M. Concentrația anilinei a fost de 0,01M. Sinteza a fost efectuată la 0 °C.

Difractogramele PANI sintetizată folosind o concentrație în anilină de 0,01M prezintă, de asemenea, cele patru reflexii principale la $2\theta = 9.2; 15.2; 21.4$ și 25.7° ($d = 9.5; 5.8; 4.2$ și 3.4 \AA).

Trebuie notat faptul că la PANI sintetizată în prezența acidului clorhidric intensitatea relativă a picurilor de la $2\theta = 9.2; 15.2; 21.4$ și 25.7° este diferită de cea a PANI sintetizată în prezența acidului formic. În plus, acest din urmă polimer obținut folosind concentrații mari de sare, relevă în difractograme o reflexie suplimentară situată la $2\theta = 5,8^\circ$ ($d = 15,1 \text{ \AA}$).

De asemenea, polimerizările realizate folosind anilina în concentrație de 0,04M, în prezența NaCl, conduc la PANI cu structură din ce în ce mai organizată (figura 6).

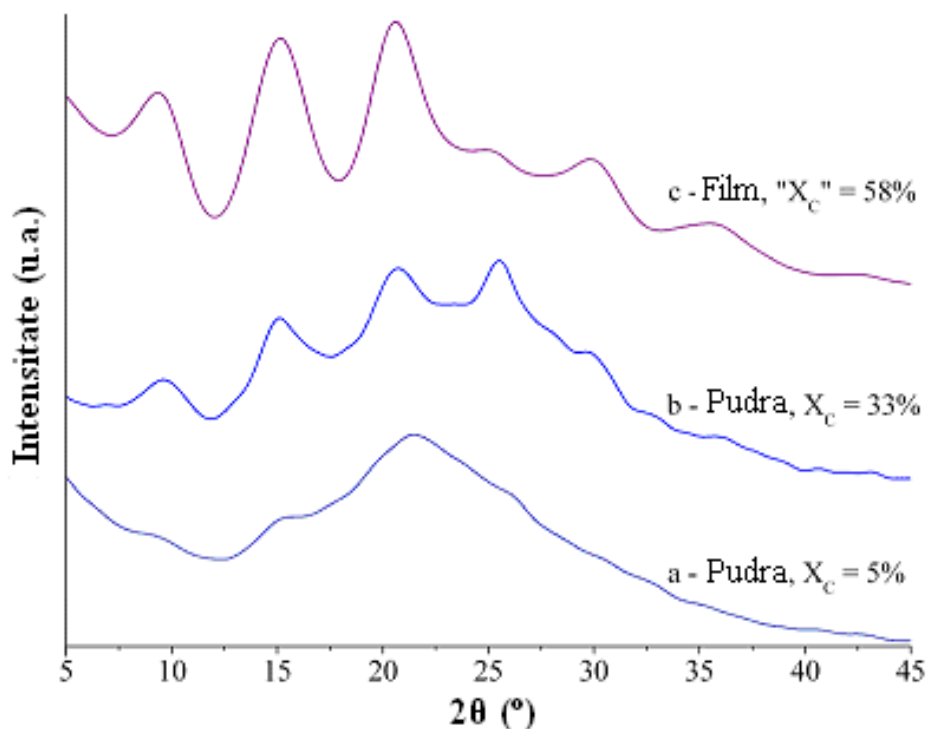


Figura 6. Difractograme ale PANI sintetizată în prezența acidului formic și a NaCl: : a) 0M, b) 2M și c) 4M. Concentrația anilinei a fost de 0,04M. Sinteza a fost efectuată la 0 °C.

Această creștere a organizării se caracterizează prin diminuarea reflexiei de la $2\theta = 25.7^\circ$. Pentru un conținut al NaCl de 2M în mediul de reacție această reflexie este mult redusă, pentru ca la un conținut al NaCl de 4M reflexia să dispară aproape complet.

Scăderea temperaturii până la -27°C (temperatură până la care s-a putut cobori în prezența NaCl și a acidului formic astfel încât mediul de reacție să rămână lichid) permite obținerea de filmele cu o cristalinitate mai mare decât a celor obținute la 0°C (figura 7).

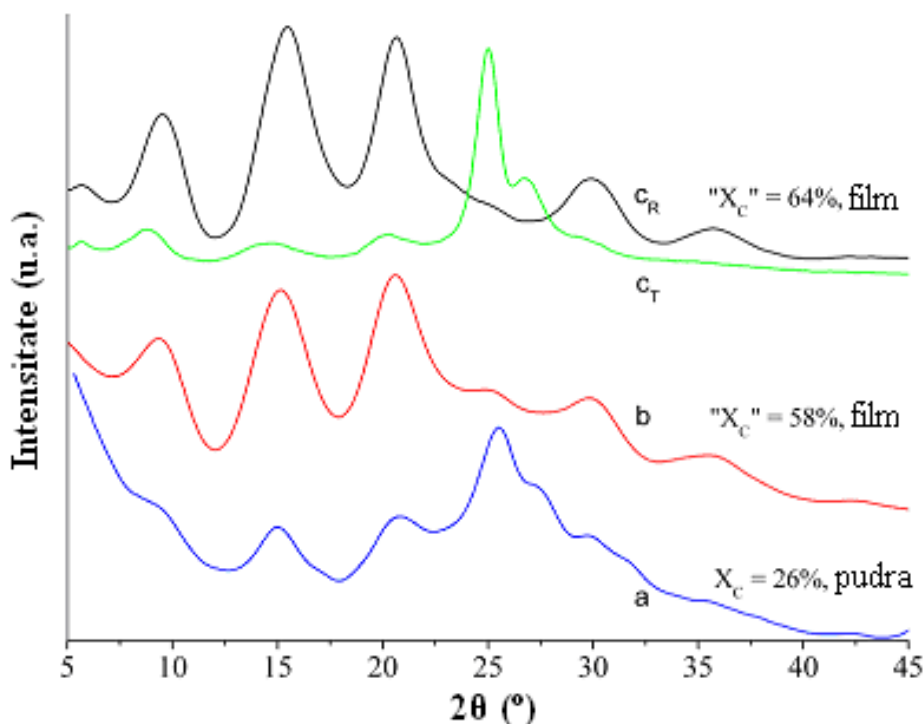


Figura 7. Difractograme ale PANI sintetizată în prezența acidului formic și a NaCl 4M. Polimerizările au fost efectuate la temperaturi diferite: a) 25 °C, b) 0 °C și c) -27 °C.

Aceste filmele sunt caracterizate prin absența picului de la $2\theta = 25.7^\circ$, motiv pentru care s-a procedat la analiza acestora cu raze X în transmisie (DRX) (figura 7- c_T). În acest mod difractogramele prezintă o reflexie extrem de intensă la $2\theta = 25.7^\circ$ ($d = 3.5 \text{ \AA}$) cu păstrarea intensităților celorlalte trei reflexii (9.2 ; 15.2 și 20.6°). Acest fapt conduce la concluzia că în filmele de PANI împachetarea interacțiunilor $\pi-\pi$ este paralelă la suprafața filmului.

Pentru a "descifra" structura cristalină a filmelor de PANI s-a utilizat difracția de raze X bidimensională. Orientarea direcției interacțiunilor $\pi-\pi$ în raport cu suprafața filmului a fost clar aratăată prin dispariția picului de la $2\theta = 25.6^\circ$ în difractogramele obținute în reflexie și prezența acestui pic în difractogramele obținute în transmisie. Pentru a confirma orientarea catenelor în planul filmului s-a folosit difracția bidimensională cu fasciculul paralel la suprafața filmului (figura 8).

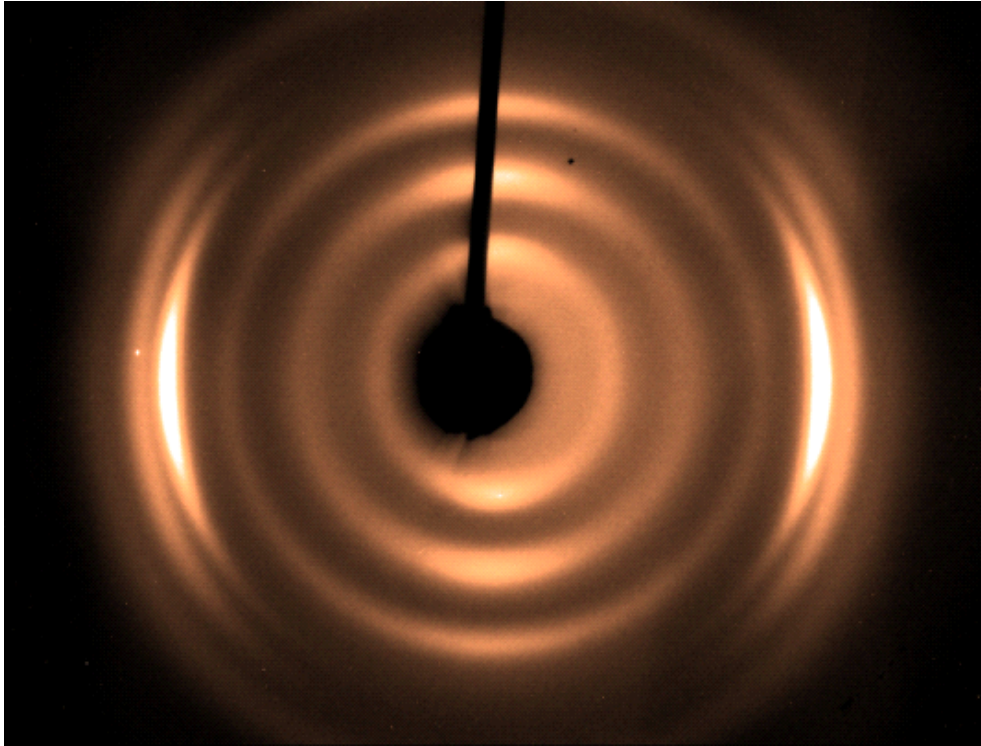


Figura 8. Difractograma bidimensională a unui film de PANI înregistrată în mod transversal. Fasciculul este paralel la suprafața filmului. Grosimea filmului este de 80 μm .

Utilizând difracția de raze X în mod transversal (fasciculul este paralel la suprafața filmului), conform figurii de mai sus, se observă o puternică anizotropie în plan perpendicular la suprafața filmului. Picul care corespunde distanței de 3.5 Å (direcția interacțiunilor π - π) se situează în plan paralel la suprafața filmului. Un studiu mai aprofundat al structurii moleculare și supramoleculare va fi prezentat ulterior.

Pentru a merge mai departe în înțelegerea rolului pe care-l ocupă anionii în organizarea PANI, s-a urmărit, în continuare influența naturii ionilor aparținând unor săruri de sodiu.

Rolul jucat de diferiți anioni (HSO_4^- , Cl^- , Br^- și HCOO^-) a fost estimat în prezența acidului formic (figura 9). Nu a fost posibilă folosirea ionilor de I^- , care sunt mai voluminoși, deoarece aceștia se oxidează ușor în prezența persulfatului de amoniu. Ionii Br^- se oxidează și ei, dar într-o măsură mai mică, astfel că permit oxidarea anilinei (tabelul 1).

Tabelul 1. Potențialul standard de oxido-reducere la 25 °C.

Forma oxidată	Forma redusă	E ₀ (V)
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$	2HSO_4^-	2,08
$\text{Br}_{2(l)} + 2\text{e}^-$	2Br^-	1,06
$\text{Br}_3^- + 2\text{e}^-$	3Br^-	1,05
$\text{I}_{2(aq)} + 2 \text{e}^-$	2I^-	0,62
$\text{I}_{2(s)} + 2 \text{e}^-$	2I^-	0,54
$\text{I}_3^- + 2 \text{e}^-$	3I^-	0,54

Sintezele în prezența ionilor Cl^- , Br^- și HSO_4^- conduc la o PANI semicristalină. În difractogramele PANI sintetizată în prezența Cl^- , Br^- și HSO_4^- cele patru reflexii principale se observă la $2\theta = 9.1; 14.6; 20.6$ și 25.7° ($d = 9.6; 6.0; 4.3$ și 3.5 \AA), precum și reflexia slabă de la $2\theta = 5.8^\circ$ ($d = 15.1 \text{ \AA}$). Diferența de cristalinitate între PANI sintetizată în prezența ionilor Cl^- sau Br^- arată clar că ionii Cl^- favorizează o mai bună organizare a catenelor de PANI. O cristalinitate relativ ridicată se observă și în cazul PANI sintetizată în prezența ionilor HSO_4^- . O mărire a concentrației Na_2SO_4 nu este posibilă datorită dificultăților în uscarea produsului.

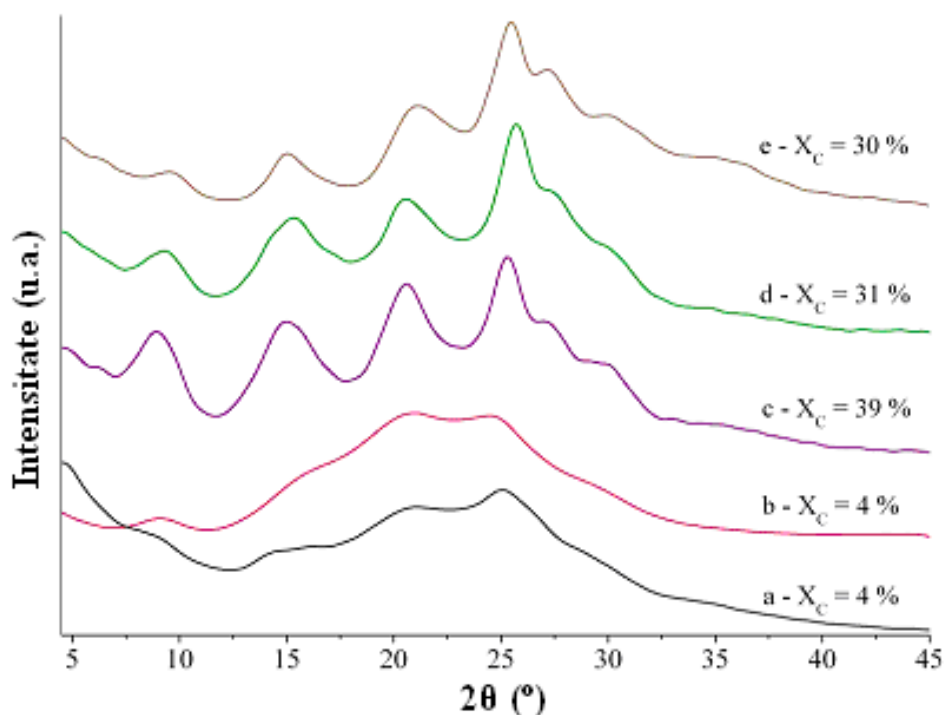


Figura 9. Difractograme DRX obținute pornind de la PANI sintetizată cu acid formic în prezența a diferite săruri : a) în absența sării; b) NaCOOH 0,04M; c) NaCl 4M; d) Na₂SO₄ 0,3M; e) NaBr 4M. Concentrația anilinei a fost de 0,04M. Sinteza a fost efectuată la 0 °C.

Se poate astfel rezuma că predilecția anionilor de a induce structura cristalină în polimer se situează în ordinea: HCOO⁻ < HSO₄⁻ ≈ Br⁻ < Cl⁻. În acest șir, ionii clorură (Cl⁻) sunt cel mai puțin hidratați, în timp ce ionii formiat (HCOO⁻) sunt cei mai hidratați.

Pentru a înțelege impactul cationilor asupra organizării catenelor, au fost testate diferite săruri ce conțin anionul clorură. Cationii reținuți sunt aranjați, în funcție de capacitate lor de hidratare, după cum urmează:



La analiza rezultatelor apare ca evident faptul că și cationii prezintă un impact asupra cristalinității polianilinei (figura 10). Difractogramele prezintă aceleași patru reflexii principale la $2\theta = 9.2; 15.2; 21.4$ și 25.7° ($d = 9.5; 5.8; 4.2$ și 3.5 \AA), cu precizarea că, în cazul PANI sintetizată în prezența Li⁺ și a Ca²⁺, reflexia de la $2\theta =$

25.7° este foarte intensă comparativ cu celelalte reflexii. Polianilina sintetizată cu cea mai mare concentrație a KCl prezintă un pic la $2\theta = 5.8^\circ$ ($d = 15.1 \text{ \AA}$). Nici o altă sare nu permite obținerea acestei distanțe folosind o concentrație atât de redusă de sare. Din păcate nu este posibilă creșterea conținutului de KCl datorită solubilității acesteia.

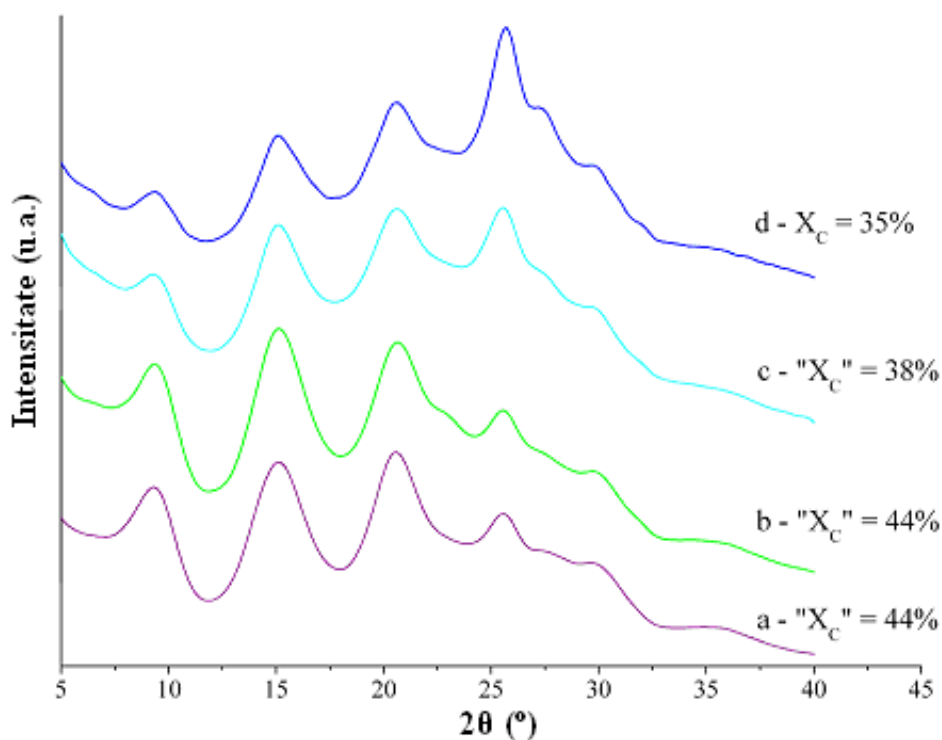
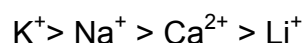


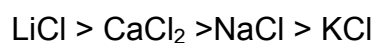
Figura 10. Difractograme ale PANI sintetizată în prezența acidului formic și a sărurilor : a) KCl 2M, b) NaCl 2M, c) CaCl₂ 2M și d) LiCl 2M. Concentrația anilinei a fost de 0,01M. Sinteza a fost efectuată la 0 °C.

În concluzie, capacitatea cationilor de a induce structura cristalină se situează în următoarea ordine:



În acest șir, ionii K⁺ sunt cel mai slab hidratați și ionii Ca²⁺ cel mai puternic hidratați. În consecință, anionii și cationii cel mai slab hidratați induc cea mai bună ordonare cristalină.

Din punct de vedere al creșterii solubilității, sărurile folosite se așează în ordinea:



Dat fiind faptul că sărurile de Li^+ și de Ca^{2+} sunt cele mai solubile, polimerizările pot fi efectuate cu concentrații ale acestora mai ridicate, ceea ce permite o scădere mai mare a temperaturii ($-35\text{ }^\circ\text{C}$).

Intr-adevar, scăderea temperaturii de polimerizare de la $25\text{ }^\circ\text{C}$ la $-35\text{ }^\circ\text{C}$ și în prezența LiCl 6M, favorizează obținerea ordinii cristaline ajungându-se până la formarea filmelor. Difractogramele PANI sintetizată în prezența LiCl la diferite temperaturi sunt prezentate în figura 11.

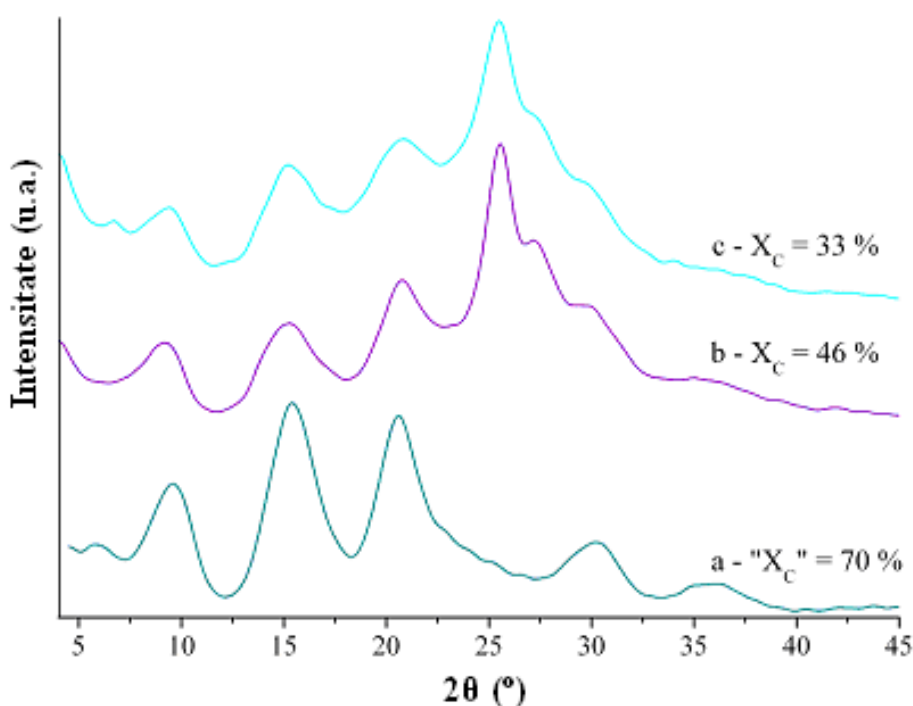


Figura 11. Difractograme DRX obținute plecând de la PANI sintetizată cu acid formic în prezența LiCl 6M la : a) $-35\text{ }^\circ\text{C}$; b) $0\text{ }^\circ\text{C}$ și c) $25\text{ }^\circ\text{C}$. Concentrația anilinei a fost de 0,04M.

Se poate observa că reflexia de la $2\theta = 25.5^\circ$ ($d = 3.5\text{ \AA}$) este foarte intensă pentru PANI sintetizată la $0\text{ }^\circ\text{C}$, se micșorează când PANI este sintetizată la

temperatura mai înaltă și în cele din urmă dispare chiar complet când PANI, obținută sub formă de film, este sintetizată la $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Cele trei reflexii de la $2\theta = 9.6; 15.3$ și 20.9° ($d = 9.2, 5.8$ și 4.3 \AA) devin din ce în ce mai intense o dată cu scăderea temperaturii de sinteză. Același lucru este valabil și pentru reflexiile de la $2\theta = 30.4$ și 36.0° ($d = 2.9$ și 2.5 \AA). Picul de la 5.8° ($d = 15.1\text{ \AA}$) este prezent în cele trei difractograme. Filmele se caracterizează printr-o intensitate mare a picurilor de la $2\theta = 9.6; 15.3$ și 20.9° ($d = 9.2; 5.8$ și 4.3 \AA).

Rezultatele prezentate mai sus arată cât de importante sunt condițiile de sinteză în organizarea catenelor de polianilină. Condiția principală care favorizează formarea acestor structuri bine organizate este determinată de prezența simultană, într-o concentrație mare, a anionilor cu capacitate mare de hidratare (cum ar fi anionii formiat) și a anionilor cu capacitate scăzută de hidratare (cum ar fi anionii clorură). Prezența anionilor formiat datorită caracterului lor "distructiv" asupra structurii apei, consolidează, probabil, hidratarea atomilor de azot de pe catenele de PANI.

Anionii clorură, care au o capacitate de hidratare redusă, trebuie luați în concentrație mare pentru a asigura o intercalare regulată între catene prin interacțiuni electrostatice cu atomii de azot încărcăți electric pozitiv.

Temperatura scăzută la care se realizează sintezele contribuie într-un mod pozitiv la crearea ordinii cristaline. Legat de aceasta, prezența acidului formic este foarte importantă deoarece asigură nu numai hidratarea atomilor de azot ai PANI, dar și solubilitatea clorurilor la temperatură scăzută, păstrând, totodată, mediul de reacție lichid pe tot parcursul polimerizării. În consecință, sărurile cele mai solubile ce conțin anioni clorură sunt cele mai eficiente.

Rezultatul cel mai inovator, și fără precedent, este formarea filmelor cu o cristalinitate înaltă și cu o orientare puternică în direcția interacțiunilor $\pi-\pi$ ⁴⁰. Filmele s-au obținut printr-o simplă uscare a pudrei de PANI realizată prin sinteză la dimensiuni ale agregatelor de ordinul micrometrilor.

Înainte de a aborda subiectele legate de structură și de mecanismul de formare a acestor filme, cu grosime cuprinsă între 30 și 330 μm , se poate preciza de pe acum că este vorba de un fenomen de auto-organizare și de auto-orientare a catenelor de PANI care conduce la formarea acestor sistemelor macroscopice. Trebuie notat, de asemenea, și faptul că etapa finală a formării filmelor se caracterizează prin desprinderea acestora de suportul folosit pentru uscare.

III.1.4 Influența etapelor de spălare și filtrare asupra formării filmelor de polianilină înalt cristaline și auto-orientate

Etapa de spălare este foarte importantă în obținerea filmelor de PANI. Spălarea suspensiei de PANI ce rezultă în urma reacției de polimerizare oxidativă a anilinei s-a realizat prin filtrare sau prin dializă. Spălarea prin filtrare s-a efectuat fie la presiune atmosferică fie sub vid.

În cadrul filtrării la vid sau dializei spălarea s-a realizat cu soluția apoasă a aceluiași acid utilizat și la sinteză pe când la filtrarea la presiune atmosferică s-au folosit și alți acizi decât cei utilizați la sinteză.

S-a încercat astfel să se arate importanța acestei etape asupra formării filmelor de PANI înalt cristaline și auto-orientate după cum este ilustrat în figura 12.

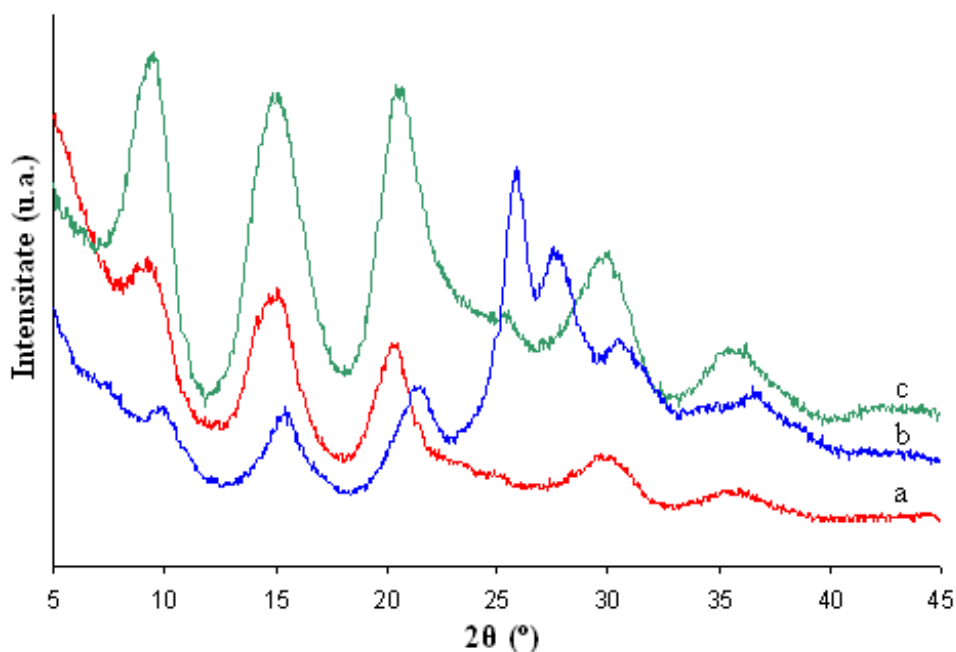


Figura 12. Difractograme PANI sintetizată în prezența HCl 5M (c) și HCOOH 5M (a, b) în care etapa de spălare s-a efectuat cu HCl 5M (b) și HCOOH 10M (a, c). Concentrația anilinei a fost de 0,04M.

Dupa cum se poate observa și din figură PANI sintetizată în prezența acidului formic în care etapa de spălare s-a realizat cu acid clorhidric nu formează film ci pudră, pe când PANI sintetizată atât în prezența acidului clorhidric cât și a acidului formic, dar în care în etapa de spălare s-a folosit acidul formic conduce la obținerea de filme.

Dintre cele două tipuri de filtrare utilizate s-a constatat că filtrarea la vid nu conduce la obținerea de filme. Se presupune că formarea filmului este împiedicată de dispariția foarte rapidă a apei și mai ales datorită constrângerilor mecanice impuse de vidul creat.

III.1.5 Influența etapei de uscare asupra obținerii unei structuri bine organizate

Pentru a înțelege mai bine procesele care intervin în timpul formării filmelor de PANI, s-a studiat mai în detaliu etapa de uscare a pudrelor de PANI. Aceste pudre

sunt constituite din agregate macroscopice ale cristalelor mici. Trebuie amintit faptul că formarea filmelor are loc în timpul uscării pudrei pe suporturi diferite. Studiul asupra etapei de uscare constă în estimarea influenței temperaturii și a naturii suportului asupra organizării catenelor de PANI.

Formarea filmelor înalt cristaline și auto-orientate se poate observa că are loc, în intervalul de temperatură cuprins între 5 și 80 °C, indiferent de temperatura de uscare (figura 13).

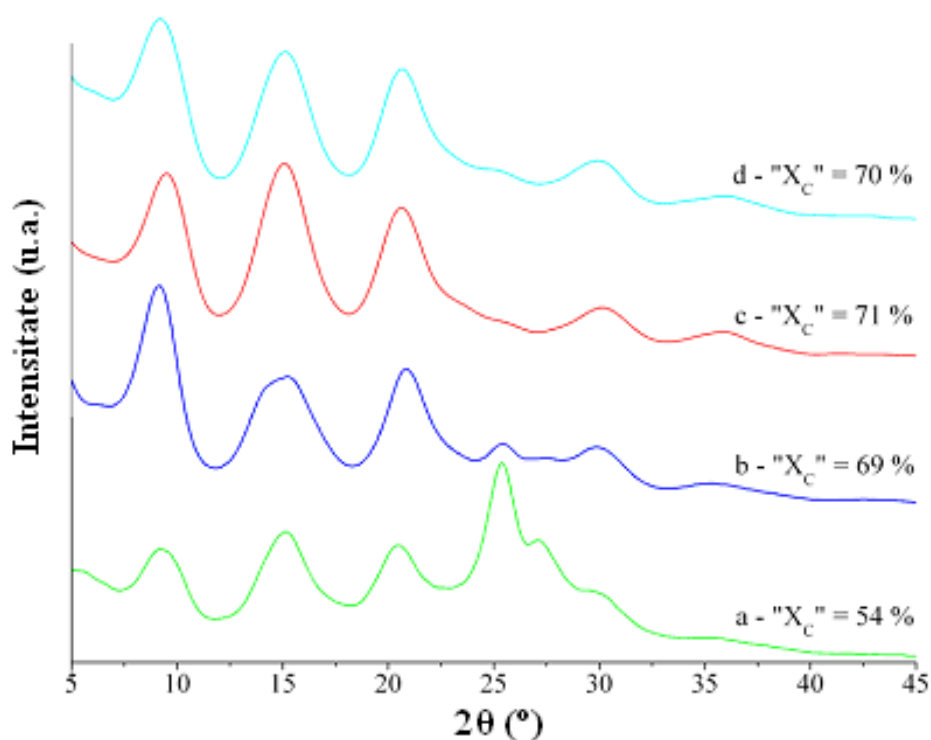


Figura 13. Difractograme ale PANI uscată la diferite temperaturi: a) -55 °C (pudra de PANI a fost liofilizată); b) 5 °C; c) T_{amb} și d) 80 °C.

Filmul uscat la 5 °C prezintă o orientare a interacțiunilor π - π mai slabă în raport cu cea a filmelor obținute la temperaturi mai înalte. Liofilizarea pudrei de polianilină nu permite formarea filmului. Se presupune că în timpul liofilizării, formarea filmului este împiedicată de dispariția prea rapidă a apei și mai ales datorită constrângerilor mecanice impuse de vidul creat.

Transformarea pudrei de polianilină în film, în timpul uscării, depinde de capacitatea de udare a suportului. S-au testat mai multe suporturi cum ar fi: sticla (acest suport a fost utilizat în toate experiențele prezentate până aici), mica, siliciul și PTFE (politetrafluoretilena).

Primele trei suporturi etalează perfect apa, unghiul de contact fiind 0° . Unghiul de contact format cu apa al PTFE se regăsește în tabelul 2.

Tabelul 2. Unghiul de contact format de apă cu diferite suporturi.

Suport	Unghi de contact format cu apa
PTFE	$128,6^\circ \pm 4,4$
sticla	$\sim 0^{o*}$

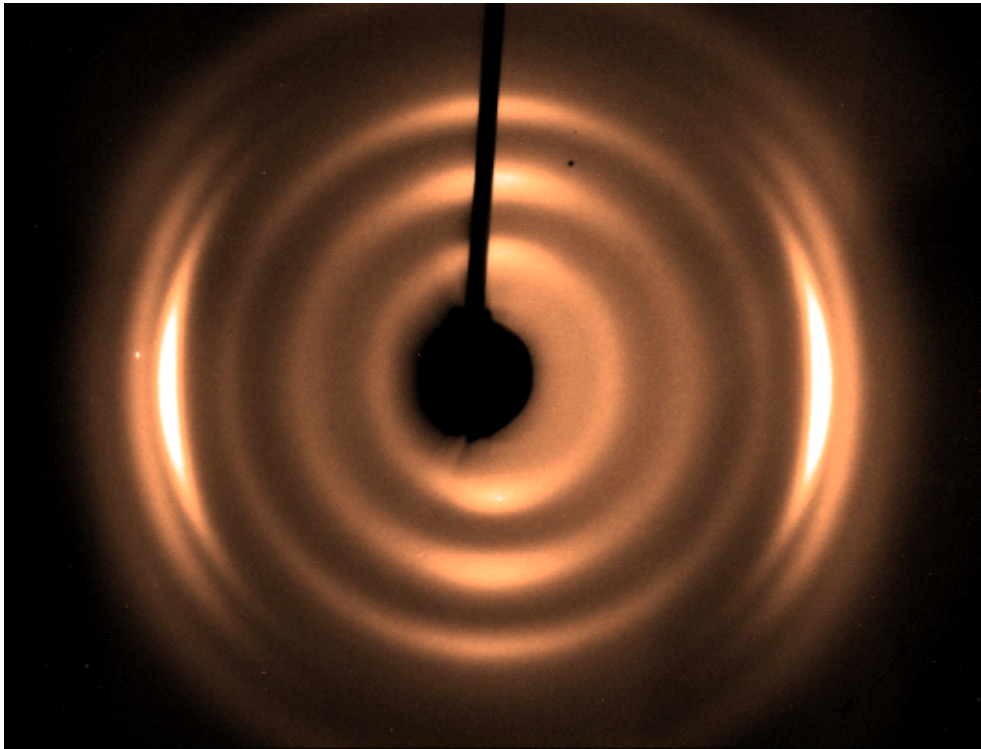
*în condițiile unui tratament special

În timpul evaporării apei, cristalele mici de PANI se auto-organizează în structuri fibrilare. Interacțiunile puternice $\pi-\pi$ și tendința foarte mare de diminuare a energiei de suprafață a cristalelor, constituie forța motrice în formarea acestor structuri. Prezența apei determină auto-organizarea deoarece ea asigură mobilitatea micilor cristale.

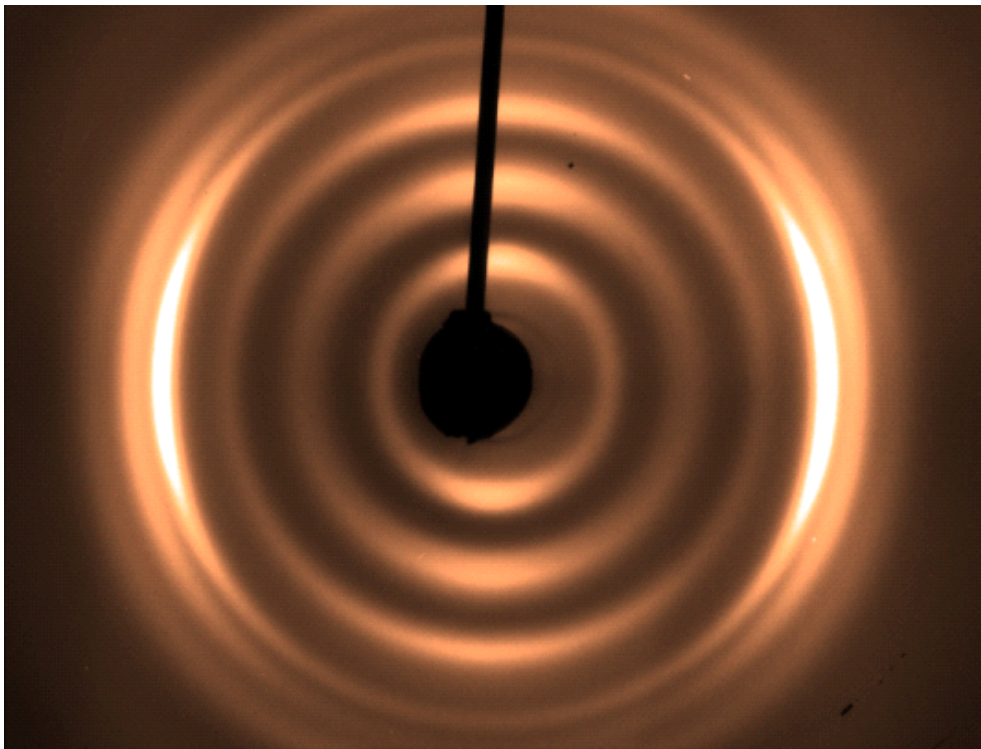
Orientarea cristalitelor față de suport joacă un rol important în formarea filmelor. Aparent, juxtapunerea cea mai ordonată a fibrelor este posibilă numai în cazul în care orientarea nucleelor este perpendiculară la suprafața suportului. Acest din urmă factor este indispensabil pentru formarea unui astfel de sistem continuu prezent în film.

Orientarea perpendiculară a nucleelor în raport cu suportul este favorizată de caracterul hidrofil al acestuia. Transmiterea acestei orientări se realizează pornind de la suprafața suportului. În consecință, filmele de PANI cele mai subțiri au o posibilitate mai mare de a prezerva orientarea catenelor pe toată grosimea filmului, motiv pentru care filmele cele mai orientate se obțin când grosimea acestora este redusă.

In figura 14 sunt prezentate difractogramele bidimensionale, inregistrate in mod transversal (fasciculul este paralel la suprafata filmului), a doua filme de polianilină cu grosimi diferite uscate pe suporturi din sticlă cu scopul de a confirma orientarea catenelor in planul filmului.



(A)



(B)

Figura 14. Diffractograme bidimensionale ale unor filme de PANI inregistrate in mod transversal. Fasciculul este paralel la suprafața filmului. Grosimea filmului este de 80 μm (A) și 330 μm (B).

In difractogramele bidimensionale, obținute in geometrie transversală, ce caracterizează filmele de PANI cu grosimi diferite o orientare puternică a picurilor de difracție este clar evidențiată. Se poate observa, de asemenea, că dimensiunea urmelor este mai mare cu cât grosimea filmului este mai mare.

Figura 15 prezintă difractograma bidimensională obținută in geometrie transversală a filmului de polianilină format pe PTFE.

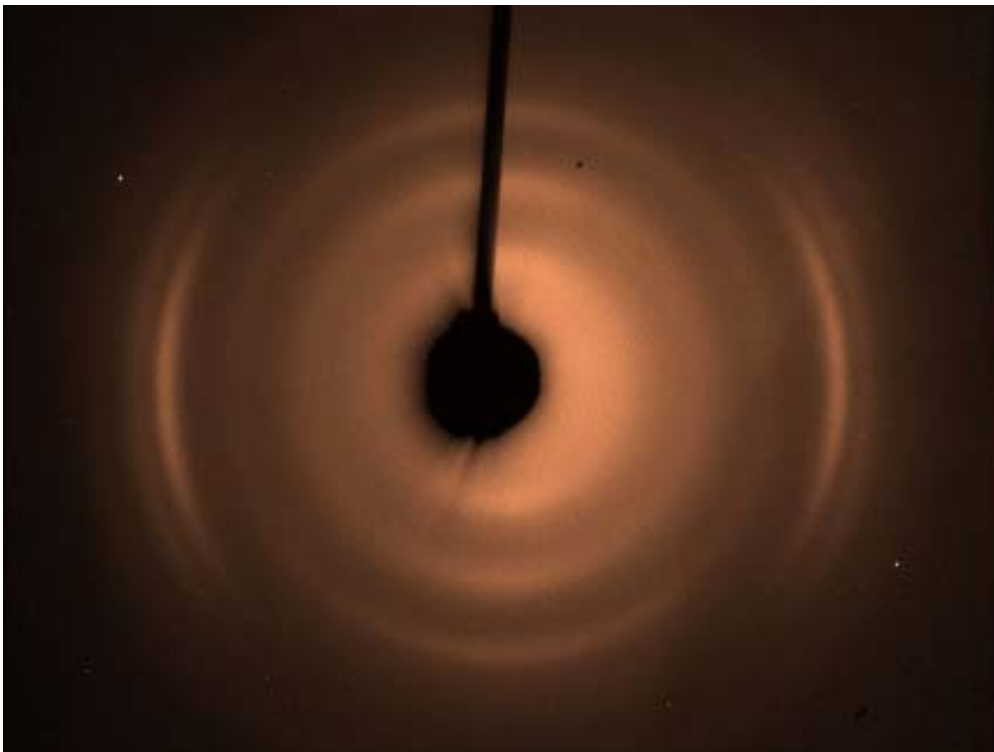


Figura 15. Difractogramă DRX obținută plecând de la PANI uscată pe PTFE.

Dupa cum se poate observa din această figura, uscarea PANI pe PTFE conduce la obținerea unui film in care intensitatea urmelor este diminuată ceea ce inseamnă o mai slabă orientare a interacțiunilor $\pi-\pi$.

Tot pentru a confirma orientarea puternică a catenelor de PANI, indiferent de grosimea filmului, s-au efectuat analize prin WAXS bidimensional sub unghi razant (figura 16).



Figura 16. Difractograme bidimensionale WAXS, realizate in mod unghi razant, asupra suprafețelor formate in contact cu aerul și in contact cu suportul din sticlă a două filme de PANI de grosimi diferite. Aceste difractograme au fost realizate cu o înclinare de 0.2° in raport cu orizontala. Imaginile 1 și 3 sunt reprezentative pentru un eșantion cu grosimea de $60 \mu\text{m}$, iar imaginile 2 și 4 sunt reprezentative pentru un eșantion cu grosimea de $130 \mu\text{m}$.

Cele trei urme de intensitate înaltă prezente pe meridian sunt aceleași distanțe ca cele observate in WAXS unidimensional ($d = 9.5; 5.8$ și 4.3 \AA). In timp ce urma care se observă la ecuator ($d = 3.5 \text{ \AA}$) este vizibilă numai in acest mod de analiză.

Ordinea și orientarea in filme nu depinde de grosime. Pentru o grosime a filmului variind între 40 și $330 \mu\text{m}$, cristalinitatea este mai mare de 80% .

Rolul important al participării moleculelor de apă (datorită hidratării atomilor de azot, și in special a atomilor de azot aminici) se poate ilustra prin impactul tratamentului la diferite temperaturi a filmelor de PANI asupra organizării catenelor. Pierderea de masă este determinată cu ajutorul ATG in intervalul de temperatură cuprins între $25 - 200 \text{ }^\circ\text{C}$. Tratamentul filmelor la diferite temperaturi va permite stabilirea unei relații între modificările structurii cristaline și evaporarea substanțelor volatile.

Analiza ATG realizată pe un film de PANI tratat la $25 \text{ }^\circ\text{C}$ sub vid prezintă un pic la $150 \text{ }^\circ\text{C}$ cu o pierdere de masă de 11.2% . Dacă filmul este tratat la $80 \text{ }^\circ\text{C}$ sub vid, analiza ATG prezintă rezultate similare cu o pierdere de masă de 8.6% la $150 \text{ }^\circ\text{C}$. In situația in care filmul este tratat la $140 \text{ }^\circ\text{C}$ sub vid analiza ATG nu relevă nici

unui pic in intervalul de temperatură considerat (25 - 200 °C). Tratamentul la această ultimă valoare a temperaturii denotă absența eliberării apei.

Difractogramele inregistrate sunt prezentate in figura 17. Se poate constata o mică modificare a cristalinității după tratamentul la 80 °C. In schimb, după tratamentul filmului la 140 °C se observă modificări semnificative ale difractogramei. Aceste modificări se pot atribui evaporării moleculelor de apă prezente in motivul geometric al PANI ceea ce duce la schimbarea conformației lanțurilor de polimer. Cu toate acestea, picul corespunzător impachetării interacțiunilor π - π este încă prezent, chiar și după tratamentul de la 140 °C.

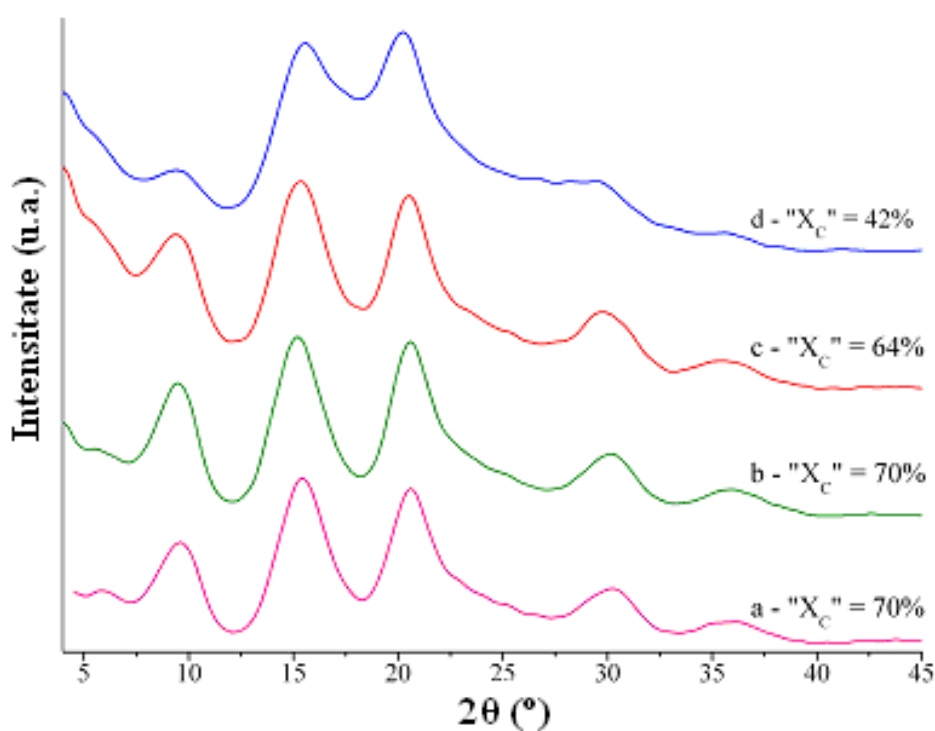


Figura 17. Difractograme DRX obținute plecând de la PANI uscată la temperatura ambiantă (a) și apoi tratată sub vid la 25 °C (b), 80 °C (c) și 140 °C.

S-a făcut o comparație a pierderii de masă între filmele înalt cristaline și auto-orientate, PANI obținută în urma unei polimerizări "clasice" (sinteză realizată în prezența HCl la 0 °C) și PANI amorfă (figura 18).

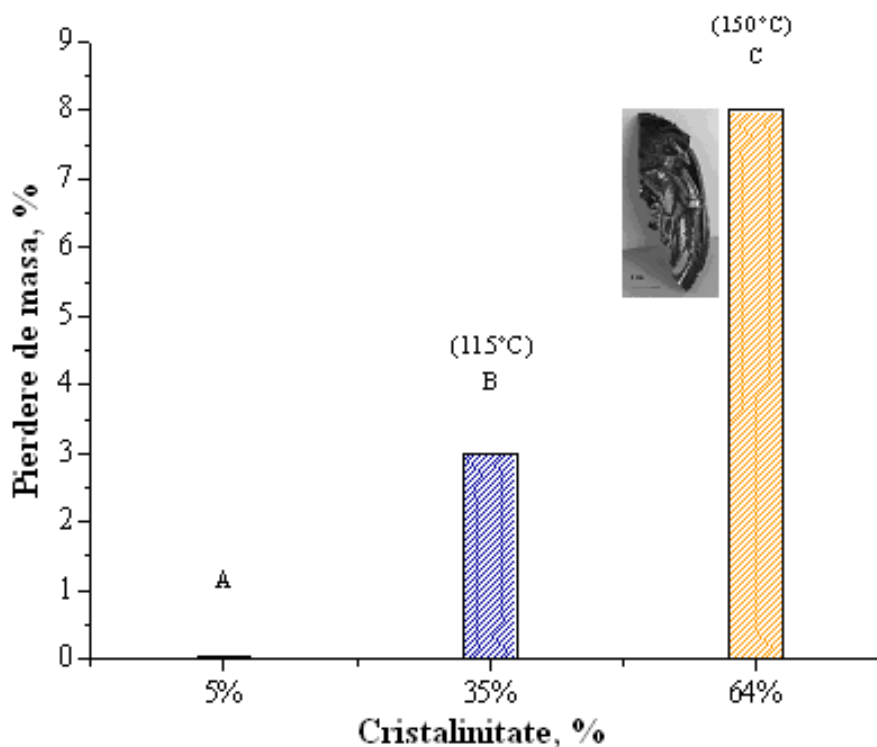


Figura 18. Cristalinitatea diferitelor eșantioane și pierderea de masă a acestora detectată prin ATG în domeniul de temperatură cuprins între 25 – 200 °C. Temperatura corespunzătoare pierderii de masă este notată între paranteze. A este PANI amorfă, B este PANI "clasică" și C este film de PANI.

S-a constatat că pierderea de masă de la 150 °C corespunde probabil evaporării apei din motivul geometric al PANI. De fapt, această pierdere de masă este detectată numai în cazul analizei filmului de PANI (figura 18). Moleculele de apă în PANI "clasică" nu sunt intercalate foarte bine între catene. Acest lucru provine din condițiile de polimerizare folosite și, în cele din urmă, apa intra-cristalină este absentă în PANI amorfă.

În continuare s-a studiat evoluția morfologiei PANI plecând de la suspensia, obținută prin noua cale de sinteză, până la formarea filmului înalt cristalin și auto-orientat. Acest studiu a fost realizat utilizând metode microscopice, difracția de raze X și difracția de electroni.

Morfologia filmului de PANI a fost sondată prin microscopia de forță atomică (AFM) (figura 19).

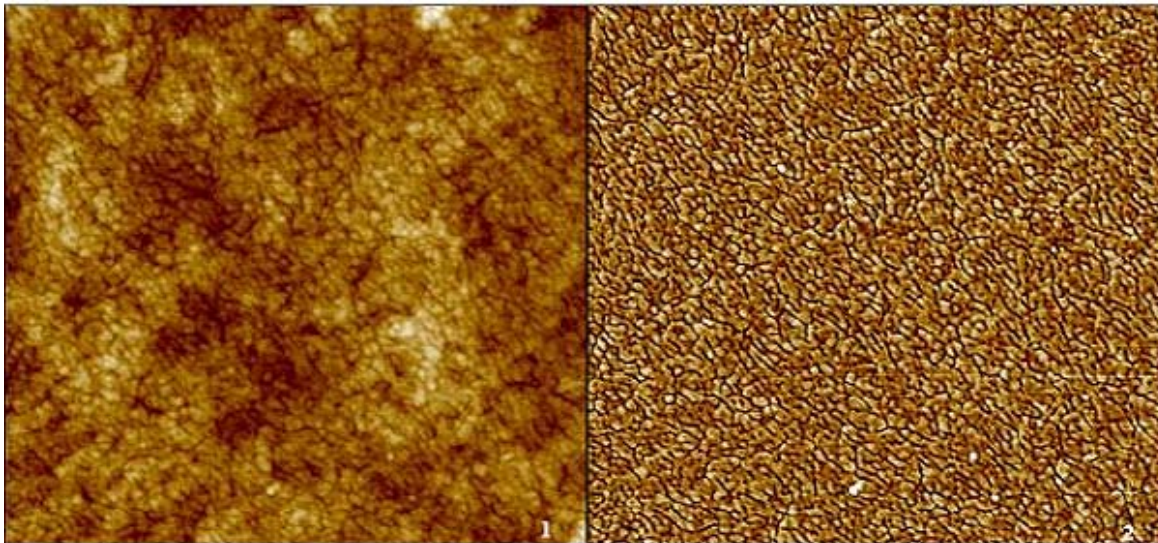


Figura 19. Imagine AFM $2 \times 2 \mu\text{m}$ a suprafeței filmului formată în contact cu suportul din sticlă. Imaginea 1 reprezintă topografia și imaginea 2 reprezintă faza. Grosimea filmului este de aproximativ $45\text{-}50 \mu\text{m}$. Rugozitatea medie a filmului este de 4 \AA .

Imaginea 1, în topografie, arată prezența unor particule cu dimensiunea cuprinsă între $20\text{-}30 \text{ nm}$. Se poate de asemenea observa un slab contrast în înălțime ceea ce înseamnă o foarte bună omogenitate și compactitate a filmului. Evaluarea rugozității suprafeței filmului la contactul cu suportul din sticlă a indicat o rugozitate medie de 4 \AA .

Pentru a vedea mai în detaliu morfologia filmului acesta s-a studiat prin microscopie electronică de baleaj (MEB). Figura 20 prezintă imaginea de MEB, a unei astfel de analize, respectiv secțiunea transversală a filmului de polianilină.

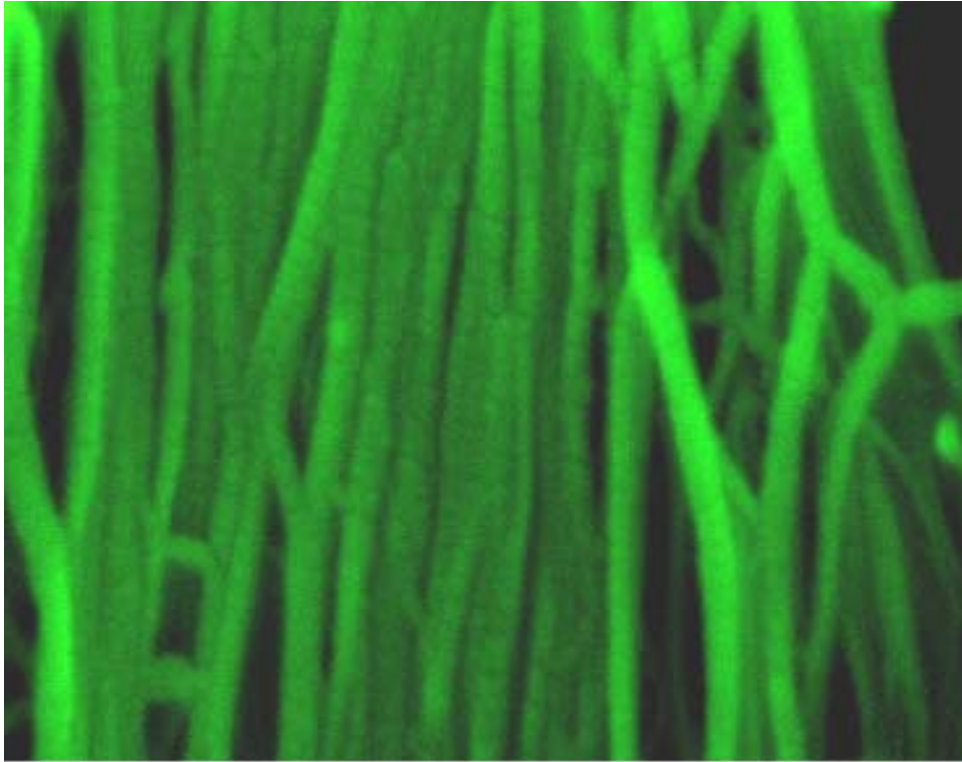


Figura 20. Imagine de MEB a secțiunii transversale a unui film de PANI.

Se poate observa că filmul posedă o morfologie fibrilară, foarte specială comparativ cu morfologia fibrelor de polimeri. Această specificitate constă în faptul că lanțurile de polianilină sunt perpendiculare în raport cu direcția fibrei. Fibrilele au o lungime de câțiva micrometri și un diametru de aproximativ 30 nm.

Această anizotropie poate fi explicată prin creștere preferențială a cristalitelor primare în direcția de formare a legăturilor de hidrogen (asigurate de intercalarea moleculelor de apă între atomii de azot aminici) perpendicular la suprafața filmului.

Figura 21 prezintă difractograma obținută prin difracție de electroni și imaginea realizată prin microscopie electronică în transmisie a unei suspensii de PANI ce a fost supusă dializei.



Figura 21. Diffractogramă (obținută prin difracție de electroni) și imagine de MET a unei suspensii de polianilină dializată.

Se poate observa, in figura de mai sus, prezența unei structuri fibrilare orientate in care fibrilele au o orientare paralelă la suprafață. Această orientare este determinată de concentrația scăzută a PANI din eșantionul analizat.

III.1.6 Structura propusă pentru filmele de polianilină inalt cristaline și auto-orientate

Fenomenul de orientare a catenelor de PANI, paralel la direcția de întindere a filmelor, este bine cunoscut^{41,42}. Aceste filme sunt obținute plecând de la soluții de emeraldină bază in NMP.

Se găsesc de asemenea câteva lucrări ce tratează subiectul filmelor de PANI-CSA^{43,44}, in care prin analize de difracție cu raze X in mod transversal sau sub incidență razantă s-a evidențiat auto-orientarea interacțiunilor $\pi-\pi$ perpendicular la suprafața filmului. Cu toate acestea, trebuie subliniat faptul că structura filmelor și mecanismul acestei orientări n-au fost încă elucidate.

In această teză se discută, printre altele, despre fabricarea filmelor de PANI auto-orientate imediat din sinteză. Aceste filme conțin aproximativ 80% fază cristalină. Ele prezintă o aliniere importantă a impachetărilor interacțiunilor $\pi-\pi$ paralelă la suprafața filmului. Structura propusă pentru filmele de PANI este prezentată in figura 22.

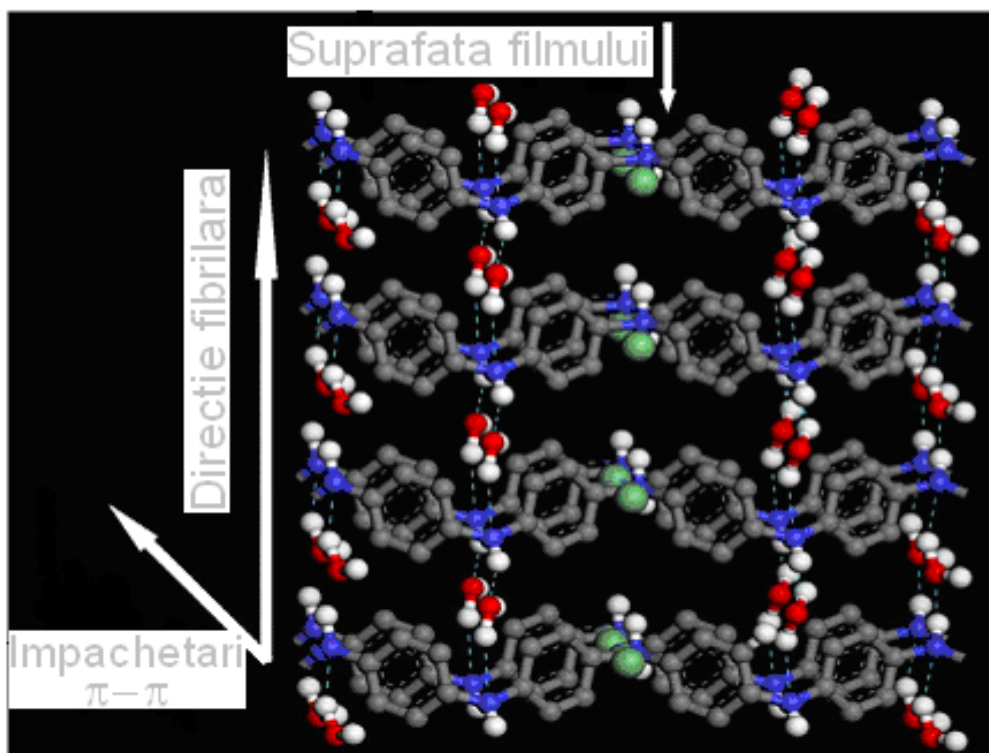


Figura 22. Model molecular in 3D al structurii filmului de PANI.

În modelul geometric, catenele de PANI adoptă o conformație plană în zig-zag. Se poate considera că atomii de azot aminici neprotonați și atomii de azot iminici protonați, având o lungime a legăturii diferită, alternează pe catenele de PANI. Tot în modelul geometric există, de asemenea, o alternanță a ionilor clorură și a moleculelor de apă. Prezența regulată a acestora este indispensabilă pentru stabilirea conformației plane în zig-zag solicitată pentru o bună împachetare a interacțiilor $\pi-\pi$.

Această structură se atribuie procesului de auto-asamblare a nanocristalelor de polianilină în timpul evaporării apei pe un suport solid. Deoarece formarea nanocristalelor are loc în timpul polimerizării, condițiile de polimerizare sunt cruciale pentru aranjarea catenelor de PANI.

III.1.7 Mecanismul presupus de obținere a filmelor de polianilină

Diferitele informații obținute asupra morfologiei suspensiei și a filmelor de PANI permit enunțarea unui mecanism de formare a filmelor în timpul uscării. Acest mecanism este prezentat în figura 23. Imaginile de microscopie arată că agregatele sunt compuse din cristalite mici de dimensiune nanometrică.

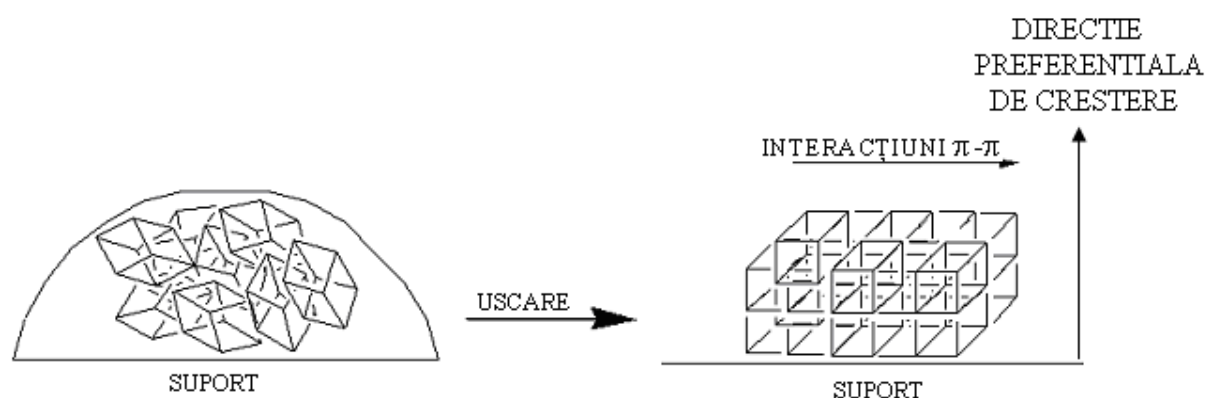


Figure 23. Presupunerea mecanismului de formare a filmelor.

Nano-cristalitele se grupează în aceste agregate datorită formării legăturilor de hidrogen între moleculele de apă și atomii de azot ai PANI. În timpul evaporării apei la 80 °C aceste agregate se vor distruge, iar nano-cristalitele se vor organiza într-o structură omogenă și compactă.

Rugozitatea foarte scăzută a suprafețelor filmelor (4 Å), determinată cu ajutorul AFM, arată formarea unei structuri regulate și compacte. Realizarea unui film de o asemenea omogenitate plecând de la agregate de dimensiuni neomogene (printre care unele pot atinge mai mult de 150 μm), confirmă ipoteza distrugerii agregatelor și a reorganizării nano-cristalitelor.

Difractogramele filmelor indică o ordine cristalină importantă, de asemenea, o orientare semnificativă a nano-cristalitelor în raport cu suprafața suportului. Distanța dintre două nuclee aromatice a două catene suprapuse adică distanța determinată

de interacțiunile $\pi-\pi$ nu este vizibilă în reflexie, dar ea apare în transmisie. Acest lucru ne permite să afirmăm că interacțiunile $\pi-\pi$ sunt paralele la suprafața filmului. Se presupune că această orientare importantă este asigurată de legăturile de hidrogen dintre grupările aminice și iminice de pe catene și atomii de oxigen ai suportului din sticlă.

III.1.8 Concluzii

Plecând de la cunoștințele despre influența diferiților ioni asupra structurii apei și asupra hidratării speciilor purtătoare de sarcină electrică sau nu, s-au stabilit condiții de sinteză care permit intercalarea agenților structuranți (molecule de apă și anioni) între catenele de PANI. Acest lucru este posibil printr-o hidratare puternică a atomilor de azot aminici și prin intercalarea anionilor adecvați alături de atomii de azot iminici purtători de sarcină electrică. Prezența acidului formic promovează hidratarea atomilor de azot aminici.

S-a prezentat protocolul fabricării filmelor de PANI auto-orientate imediat din sinteză, fără un tratament de post-polimerizare, cu o grosime ce variază între 30 și 330 μm . Aceste filme conțin aproximativ 80% fază cristalină. Ele prezintă o orientare importantă a interacțiunilor $\pi-\pi$ paralelă la suprafața filmului.

Structura obținută este atribuită procesului de auto-asamblare a cristalelor de dimensiuni reduse ale polianilinei în timpul evaporării apei pe un suport solid. Deoarece formarea acestor cristale are loc în timpul polimerizării, condițiile de polimerizare sunt cruciale pentru aranjamentul PANI.

Trebuie subliniat faptul că obținerea acestor filme auto-orientate și înalt cristaline este un fenomen fără precedent în domeniul cristalizării polimerilor. Mai mult, aceste filme sunt caracterizate printr-o morfologie fibrilară extrem de particulară comparativ cu fibrele de polimeri. Această particularitate provine din faptul că lanțurile sunt perpendiculare în raport cu direcția fibrei.

III.1.9 Bibliografie

- ¹ K. R. Cromack, M. E. Jozefowicz, J. M. Ginder, A. J. Epstein, R. P. McCall, G. Du, J. M. Leng, K. Kim, C. Li, Z. H. Wang, M. A. Druy, P. J. Glatkowski, E. M. Scherr, A. G. MacDiarmid, *Macromolecules* 1991, 24, 4157.
- ² J. P. Pouget, M. E. Jozefowicz, A. J. Epstein, X. Tang, A. G. MacDiarmid, *Macromolecules* 1991, 24, 779.
- ³ P. C. Rodrigues, G. P. de Souza, J. D. Da Motta Neto, L. Akcelrud, *Polymer*, 2002, 43, 5493-5499.
- ⁴ M. Angelopoulos, G.E. Asturias, S.P. Ermer, A. Ray, E.M. Scherre, A.G. MacDiarmid, M. Akhtar, Z. Kiss, A. J. Epstein, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1988, 160, 151-163.
- ⁵ B. Dufour, P. Rannou, D. Djurado, H. Janeczek, M. Zagorska, A. de Geyer, J. P. Travers, A. Pron, *Chem. Mater.* 2003, 15, 1587.
- ⁶ M. Sniechowski, D. Djurado, B. Dufour, P. Rannou, A. Pron, W. Luzny, *Synth. Met.* 2004, 143, 163.
- ⁷ P. N. Adams, P. Devasagayam, S. J. Pomfret, L. Abell, A. P. Monkman, *J. Phys. Condens. Matter* 1998, 10, 8293.
- ⁸ R. K. Paul, C. K. S. Pillai, *Synth. Met.* 2000, 114, 27.
- ⁹ H. S. O. Chan, S. C. Ng, P. K. H. Ho, *Macromolecules* 1994, 27, 2159.
- ¹⁰ Y. Cao, P. Smith, A. J. Heeger, *Synth. Met.* 1992, 48, 91.
- ¹¹ M. Reghu, Y. Cao, D. Moses, A. J. Heeger, *Phys. Rev. B* 1993, 47, 1758.
- ¹² A. G. MacDiarmid, A. J. Epstein, *Synth. Met.* 1994, 65, 103.
- ¹³ O. Ikkala, G. ten Brinke, *Science* 2002, 295, 2407.
- ¹⁴ C. F. J. Faul, M. Antonietti, *Adv. Mater.* 2003, 15, 673.
- ¹⁵ [15a] J. P. Pouget, Z. Oblakowski, Y. Nogami, P. A. Albouy, M. Laridjani, E. J. Oh, Y. Min, A. G. MacDiarmid, J. Tsukamoto, T. Ishiguro, A. J. Epstein, *Synth. Met.* 1994, 65, 131; [15b] J. P. Pouget, C. H. Hsu, A. G. MacDiarmid, A. J. Epstein, *Synth. Met.* 1994, 65, 119.
- ¹⁶ Y. Cao, P. Smith, *Synth. Met.* 1995, 69, 191.
- ¹⁷ [17a] C. D. G. Minto, A. S. Vaughan, *Polymer* 1997, 38, 2683. [17b] C. D. G. Minto, A. S. Vaughan, *Synth. Met.* 1998, 93, 73.
- ¹⁸ W. Luzny, E. J. Samuelsen, *Fibres & Textiles in Eastern Europe* 2003, 11, 97.
- ¹⁹ K. Lee, S. Cho, S. H. Park, A. J. Heeger, C.-W. Lee, S.-H. Lee, *Nature* 2006, 441, 65.
- ²⁰ B. Dufour, P. Rannou, D. Djurado, H. Janeczek, M. Zagorska, A. de Geyer, J.-P. Travers, A. Pron, *Chem. Mater.*, 2003, 15, 1587-1592.
- ²¹ M. Sniechowski, D. Djurado, B. Dufour, P. Rannou, A. Pron, W. Luzny, *Synthetic Metals*, 2004, 143, 163-169.

- ²² S. Dorey, Thèse de doctorat, soutenue le 28 juin 2007, UHA, Mulhouse.
- ²³ Fr N808/01390 (2008), invs.: N. Gospodinova, S. Dorey, D. Anokhin, D. A. Ivanov.
- ²⁴ Franks, F., Ed. *Water. A Comprehensive Treatise*; Plenum Press: New York, Vol. 1, 1972; Vol. 3, 1973; Vol. 6, 1979.
- ²⁵ Gurney, R. W. *Ionic Processes in Solution*; McGraw-Hill: New York, 1953.
- ²⁶ Kujumzelis, Th. G. *Z. Phys.* 1938, 110, 742.
- ²⁷ Stewart, G. W. *J. Chem. Phys.* 1939, 7, 869.
- ²⁸ Frank, H. S.; Robinson, A. L. *J. Chem. Phys.* 1940, 8, 933.
- ²⁹ Frank, H. S.; Evans, M. W. *J. Chem. Phys.* 1945, 13, 507.
- ³⁰ Corey, V. B. *Phys. Rev.* 1943, 64, 350.
- ³¹ Collins, K. D.; Washabaugh, M. W. *Q. Rev. Biophys.* 1985, 18, 323.
- ³² Lyubartsev, A. P.; Laasonen, K.; Laasonen, A. *J. Chem. Phys.* 2001, 114, 3120.
- ³³ Omta, A. W.; Kropman, M. F.; Woutersen, S.; Bakker, H. J. *Science* 2003, 301, 347.
- ³⁴ Omta, A. W.; Kropman, M. F.; Woutersen, S.; Bakker, H. J. *J. Chem. Phys.* 2003, 119, 12457.
- ³⁵ Schwenk, C. F.; Hofer, T. S.; Rode, B. M. *J. Phys. Chem. A* 2004, 108, 10340.
- ³⁶ Mancinelli, R.; Botti, A.; Bruni, M. A.; Soper, A. K. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2007, 9, 2959.
- ³⁷ Hofmeister, F. *Arch. Exp. Pathol. Pharmacol.* 1888, 24, 247.
- ³⁸ Cacace, M. G.; Landau, E. M.; Ramsden, J. J. *Q. Rev. Biophys.* 1997, 30, 241.
- ³⁹ Pegram, L. M.; Record, M. T., Jr *J. Phys. Chem. B* 2007, 111, 5411.
- ⁴⁰ Natalia Gospodinova, Dimitri A. Ivanov, Denis V. Anokhin, Iulia Mihai, Loïc Vidal, Sulyvan Brun, Julia Romanova, Alia Tadjer, Unprecedented Route to Ordered Polyaniline: Direct Synthesis of Highly Crystalline Fibrillar Films with Strong π - π Stacking Alignment, *Macromol. Rapid Commun.* 2009, 30, 29.
- ⁴¹ J. P. Pouget, C. -H. Hsu, A. G. MacDiarmid, A.J. Epstein, *Synth. Met.*, 1994, 65, 119-120.
- ⁴² Y. Z. Wang, J. Joo, C.-H. Hsu, J. P. Pouget, A. J. Epstein, *Macromolecules*, 1994, 27, 5871-5876.
- ⁴³ a) C. D. G. Minto, A. S. Vaughan, *Polymer*, 1997, 38, 2683-2688. b) C. D. G. Minto, A. S. Vaughan, *Synth. Met.*, 1998, 93, 73-76.
- ⁴⁴ W. Luzny, E. J. Samuelsen, D. W. Breiby, *Fibres & Textile in Eastern Europe*, 2003, 11, 97-100.

Capitolul III.2

*Studiul transportului sarcinilor
electrice in filmele de polianilină
inalt cristaline și auto-orientate*

CUPRINS

III.2.1	Conductivitatea electrică	63
III.2.2	Morfologia filmelor studiate la nivel macroscopic	72
III.2.3	Măsurarea conductivității electrice la temperatură ambiantă prin metoda celor patru puncte	73
III.2.4	Măsurarea conductivității electrice în funcție de temperatură	74
III.2.5	Măsurători de conductivitate electrică prin rezonanță paramagnetică electronică (RPE)	78
III.2.6	Concluzii	81
III.2.7	Bibliografie	82

III.2.1 Conductivitatea electrică

Conductivitatea electrică (numită și conductibilitatea electrică specifică) este mărimea fizică prin care se caracterizează capacitatea unui material de a permite transportul sarcinilor electrice atunci când este plasat într-un câmp electric. Simbolul folosit pentru această mărime este de obicei σ , iar unitatea de măsură este siemens pe metru ($\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$). Mărimea inversă conductivității este rezistivitatea electrică, cu simbolul ρ și unitatea de măsură ohm metru ($\Omega\cdot\text{m}$).

Corpul sau materialul care conduce curentul electric se numește conductor electric; metalele sunt buni conductori electrice, iar dintre acestea conductivitatea cea mai mare o are argintul ($63,0\cdot 10^6 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$), urmat la mică distanță de cupru ($59,6\cdot 10^6 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$). De asemenea plasma (gaz ionizat) este în general un bun sau foarte bun conductor electric; în multe cazuri conductivitatea plasmei se poate considera infinită. Tot în clasa conductorilor intră și unele lichide care conțin mulți ioni, de exemplu apa sărată conduce curentul electric cu atât mai bine cu cât concentrația de sare este mai mare.

Un corp sau material care nu permite în mod semnificativ trecerea sarcinilor electrice se numește izolator (de exemplu sticla, vidul, apa deionizată etc.).

Semiconductorii au valoarea conductivității electrice situată între cea a conductorilor și a izolatoarelor. Adesea conductivitatea semiconductorilor poate fi ajustată în limite largi, atât permanent prin procesul de fabricație, de obicei prin dopare, cât și dinamic prin aplicarea unor câmpuri electrice exterioare, prin variația temperaturii, prin iluminare, prin expunere la radiație ionizantă etc.

Materialele conductoare au o rezistivitate care nu depășește $10^{-5}\div 10^{-3}[\Omega \text{ cm}]$. După natura conductibilității electrice materialele conductoare se pot clasifica în materiale conductoare de ordinul I și materiale conductoare de ordinul II.

Materiale conductoare de ordinul I. Aceste materiale prezintă o conductibilitate de natură electronică, rezistivitatea lor crește odată cu creșterea temperaturii, iar sub acțiunea curentului electric ele nu suferă modificări de structură. Materialele

conductoare de ordinul I sunt metale în stare solidă și lichidă. Dacă luăm în considerare valoarea conductivității lor, materialele conductoare de ordinul I se pot împărți în:

- materiale de mare conductivitate, cum sunt: Ag, Cu, Al, Fe, Zn, Pb, Sn etc.
- materiale de mare rezistivitate, care sunt formate de obicei din aliaje și se utilizează pentru rezistențe electrice, elemente de încălzire electrică, instrumente de măsură etc.

Materiale conductoare de ordinul II. Aceste materiale prezintă o conductibilitatea de natură ionică, rezistivitatea lor scade odată cu creșterea temperaturii, iar sub acțiunea curentului electric ele suferă transformări chimice. Din categoria materialelor conductoare de ordinul II fac parte sărurile în stare solidă sau lichidă, soluțiile bazice sau acide, soluțiile de săruri (deci toți electroliții).

Materialele semiconductoare au o rezistivitate electrică ρ cuprinsă în intervalul $(10^{-3} \div 10^{10})[\Omega \text{ cm}]$. Caracteristicile de bază ale materialelor semiconductoare sunt următoarele:

- rezistivitatea materialelor semiconductoare variază neliniar cu temperatura și scade odată cu creșterea temperaturii;
- prin suprafața de contact între 2 semiconductori sau un semiconductor cu un metal, conducția electrică este unilaterală;
- natura purtătorilor de sarcină dintr-un semiconductor depinde de natura impurităților existente în semiconductor.

Materialele semiconductoare se pot clasifica, la rândul lor, după mai multe criterii. Astfel după gradul de puritate distingem:

- *Semiconductori intrinseci* sunt materiale de puritate foarte ridicată și au o rețea cristalină perfect simetrică;
- *Semiconductori extrinseci* sunt materiale impure iar natura conductibilității lor depinde de natura impurităților. După felul impurităților pe care le conțin, semiconductorii extrinseci pot fi: donori, dacă impuritatea are valența mai mare decât cea a semiconductorului; acceptori, dacă impuritatea are valența mai mică decât cea a semiconductorului.

La majoritatea materialelor conductivitatea electrică depinde mult de temperatură. Astfel, în cazul celor mai multe metale, conductivitatea scade cu temperatura, în timp ce în cazul semiconductorilor conductivitatea crește cu temperatura. Pe intervale de temperatură mici în general această dependență se poate aproxima printr-o relație liniară.

Dependența conductivității electrice de temperatură $\sigma(T)$ a materialelor semiconductoare dezordonate este în general descrisă de modelul Variabile Range Hopping (VRH) al lui Mott, care este un posibil mecanism al transportului sarcinilor electrice pentru polimerii conductori¹.

Mecanismul VRH al lui Mott este un fenomen de transport în mecanica cuantică, în care deplasarea sarcinilor electrice în apropiere unei stări localizate și caracterizată de o energie diferită este explicată prin procedee termodinamice, în timp ce transportul purtătorilor de sarcini electrice într-o stare localizată mai deparatată caracterizată de aceeași energie este dată de mecanica cuantică².

Informațiile obținute în urma analizei acestui proces conduc la o dependență caracteristică a conductivității electrice de temperatură de forma $\ln \sigma(T) \propto T^{-1/(1+d)}$, unde σ este conductivitatea probei și T este temperatura.

Modelul lui Mott pentru salturi este dat de expresia:

$$\sigma(T) = \sigma_0 \text{Exp} [-T_0/T]^\gamma$$

unde σ_0 este temperatura limită cea mai înaltă a conductivității, T_0 este temperatura caracteristică Mott asociată cu gradul de localizare al funcției de undă electronică. Exponentul $\gamma = 1/(1+d)$ determină dimensiunea mediului conductor³.

Conductivitatea polianilinei precum și proprietățile sale magnetice au fost investigate de un număr mare de colective de cercetători⁴⁻⁸. De asemenea, s-au propus și unele modele cu scopul de a explica mecanismul de conducție pentru polimerii conductori. Sheng și colab.⁹ au propus modelul CELT (Charge-Energy-

Limited-Tunneling) care descrie transportul sarcinilor electrice într-un sistem de particule metalice încorporate într-o matrice dielectrică.

Kivelson¹⁰ sugerează că variația conductivității electrice în funcție de temperatură, în cazul eșantioanelor în forma emeraldină înalt protonată, se desfășoară după legea puterii. Modelul VRH a fost utilizat pentru a explica proprietatea de conducție a polianilinei conductoare în intervalul 10-260 K¹¹⁻¹⁴. Recent, un model combinat VRH-CELT a fost propus pentru explicarea proprietăților conductoare ale polianilinei¹⁵.

S-au studiat macromorfologia și proprietățile electrice ale polianilinei dopată cu HCl și DBSA folosind microscopia electronică de baleaj (MEB), dar și prin măsurători de conductivitate la temperatura camerei și de asemenea prin variația conductivității cu temperatura în intervalul cuprins între 80 și 280 K. Mecanismul de conducție al polianilinelor este discutat pe scurt.

Imaginile MEB ale polianilinei dopată cu HCl și DBSA sunt prezentate în figura 1.

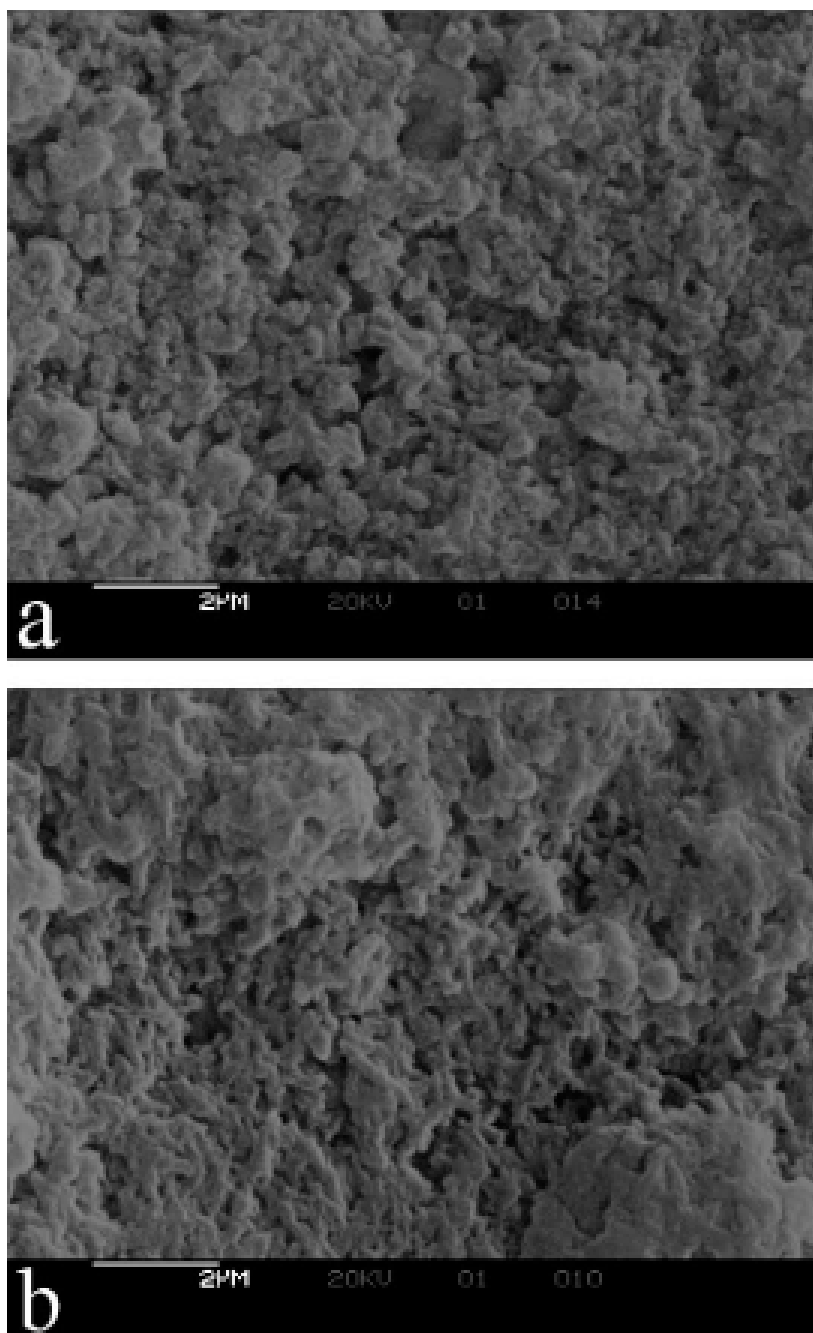


Figura 1. Imagini MEB ale (a) polianilinei dopată cu HCl și (b) polianilinei dopată cu DBSA.¹⁶

Polianilina dopată cu HCl prezentată în imaginea (a) este sub formă de particule granulare cu dimensiuni de 200-500 nm, în timp ce polianilina dopată cu DBSA prezentată în imaginea (b) este sub formă de fibrile lungi cu lungimea de 1500-2000 nm și cu diametrul de 100-200 nm. Ambele polianiline prezintă macromorfologii diferite.

Variația conductivității electrice a polianilinei dopată cu HCl și a polianilinei dopată cu DBSA este prezentată în figura 2.

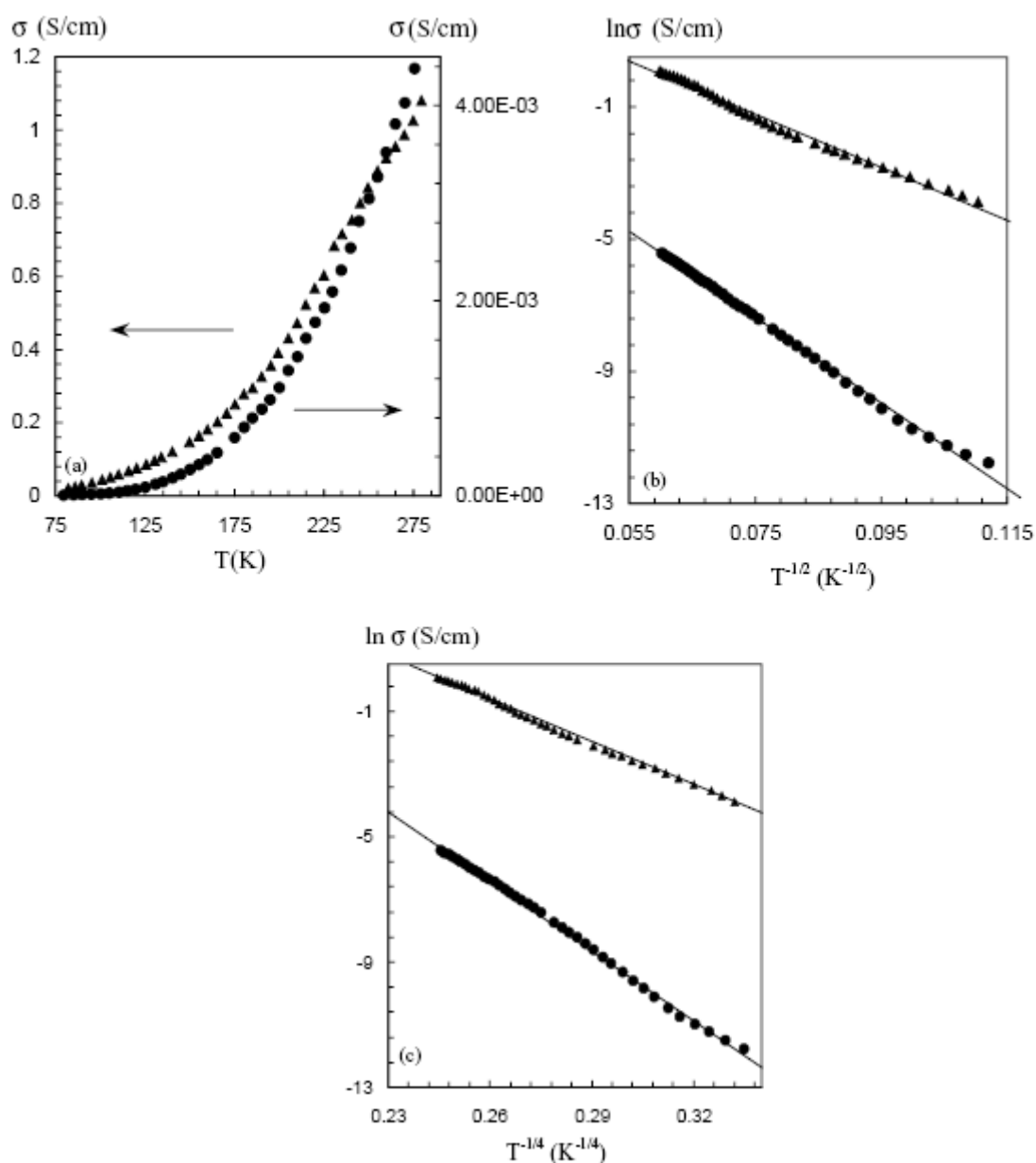


Figura 2. Variația conductivității electrice în funcție de temperatură a polianilinei dopată cu HCl (\blacktriangle) și a polianilinei dopată cu DBSA (\bullet). (a) Variația conductivității electrice cu temperatura; (b) variația logaritmică a conductivității electrice cu $T^{-1/2}$; (c) variația logaritmică a conductivității electrice cu $T^{-1/4}$.¹⁶

Figura 2a prezintă variația conductivității electrice cu temperatura în cazul polianilinei dopată cu HCl, respectiv cu DBSA. După cum se poate observa, la ambele probe conductivitatea electrică crește cu temperatura. Aceasta înseamnă că

atât polianilina dopată cu HCl cât și cea dopată cu DBSA prezintă o dependență a conductivității electrice de temperatură similară cu cea întâlnită la semiconductori.

În modelul VRH¹¹⁻¹⁴, dependența conductivității electrice σ de temperatură T se supune relației:

$$\sigma = \sigma_0 \exp [-(T/T_0)^{1/r}]$$

unde T_0 este temperatura caracteristică a lui Mott și σ_0 conductivitatea electrică la $T = \infty$. T_0 și σ_0 sunt determinate prin lungimea localizării, densitatea materialului precum și distanța dintre salturi în material. Valoarea lui r se determină prin dimensiunea sistemului cercetat. Pentru sistemele unidimensionale, bidimensionale sau tridimensionale, r este egal cu 2, 3 și respectiv 4.

Dată fiind structura catenară a polianilinei, purtătorii de sarcină electrică pot efectua salturi de-a lungul lanțului, respectiv intracatenar. În acest caz, mecanismul de conducție poate fi explicat prin modelul VRH unidimensional (1D-VRH), a cărui ecuație se scrie sub forma:

$$\sigma = \sigma_0 \exp [-(T/T_0)^{1/2}]$$

După cum se poate observa din figurile 2a și 2c, pentru polianilina dopată cu HCl, dependența liniară în cazul reprezentării $\ln \sigma = f(T^{-1/4})$, cu factorul de liniaritate de 0.9970, este mai bună decât în cazul reprezentării $\ln \sigma = f(T^{-1/2})$ al cărei factor de liniaritate este de 0.9919.

Se poate spune că, pentru mecanismul de conducție al polianilinei dopată cu HCl, modelul 3D-VRH, pare a fi cel mai potrivit, aceasta fiind în concordanță cu rezultatele lui Ghosh^{11,12}. Pentru polianilina dopată cu HCl, valorile pentru T_0 și σ_0 evaluate din figura 2c sunt egale cu 4 440 196 K și respectiv 81 064 S/cm.

În materialul studiat ionii de Cl^- au dimensiuni reduse, ceea ce face ca separarea intercatenară să fie mică, și în consecință coeziunea/cuplarea intercatenară mai puternică¹³. Drept rezultat, purtătorii de sarcină electrică pot sări de

la o catenă la alta conform modelului 3D-VRH. In plus, purtătorii de sarcină electrică sărind între particulele de polianilină, pot fi considerați ca supunându-se modelului 3D-VRH.

Pentru polianilina dopată cu DBSA, conform reprezentărilor grafice din figura 2b și 2c, dependența de temperatură este bună in ambele cazuri deoarece factorii de liniaritate sunt foarte apropiați de unitate: 0.9976 pentru reprezentarea $\ln\sigma$ in funcție de $T^{-1/2}$, respectiv 0.9982 pentru $\ln\sigma$ in funcție de $T^{-1/4}$. Se pare că ambele modele, 1D-VRH și 3D-VRH, sunt potrivite pentru mecanismul de conducție.

Pentru a determina exponentul VRH s-a calculat reducerea energiei de activare W ca o derivată logaritmică a σ ^{17,18}.

$$W = T \times d(\ln \sigma)/dt = d(\ln \sigma)/d(\ln T)$$

$$W = T_0^r r(1/T)^r$$

$$\ln W = r \ln T_0 + \ln r - r \ln T$$

Figura 3 prezintă dependența dintre $\ln W$ și $\ln T$. Panta r a liniei drepte trasate este egală cu 0.497.

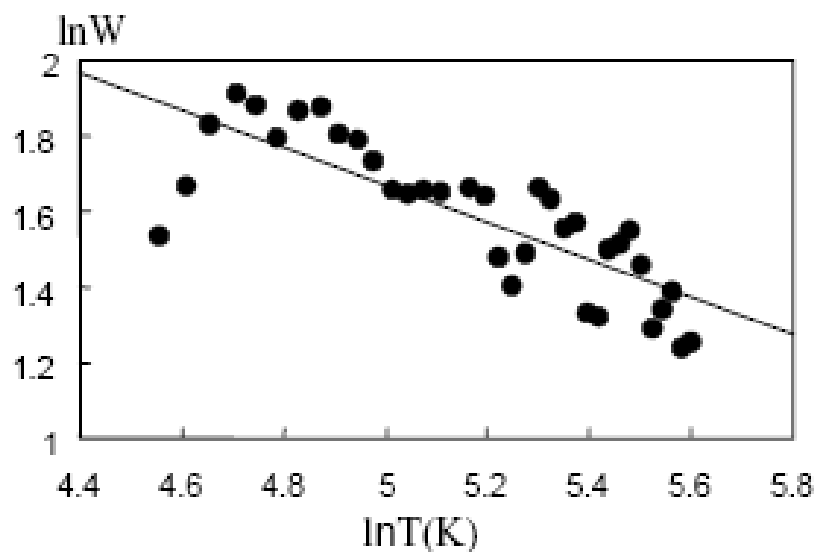


Figura 3. Variația $\ln W$ cu $\ln T$ pentru polianilina dopată cu DBSA.¹⁶

Se poate concluziona că, modelul 1D-VRH, pare a fi cel mai potrivit pentru polianilina dopată cu DBSA. În acest caz ionii de dopare au dimensiuni mari și se interpun între catene rezultând o slabă coeziune/cuplare între acestea¹³.

Drept urmare, purtătorii de sarcină electrică pot sări în principal în lungul catenei, ceea ce este caracteristic pentru modelul 1D-VRH, apreciat a fi dominant pentru polianilina dopată cu DBSA. Nu trebuie eliminat complet nici modelul 3D-VRH care poate fi aplicat mobilității purtătorilor de sarcină electrică între fibrilele de polianilină. Valorile T_0 și σ_0 , evaluate din figura 2b, au fost găsite a fi 17 715 K, respectiv 28 S/cm.

Conductivitatea electrică furnizează imaginea globală a naturii neomogenităților dintr-un material, dar informații utile asupra dezordinii mezoscopice sunt oferite de RPE printr-un studiu al interacțiunilor magnetice locale din polimer¹⁹.

Ordinea structurală locală în familia polianilinei este o funcție a diferiților parametri de sinteză ai unei proceduri chimice particulare²⁰⁻²³, dar formarea unei structuri neomogene – compusă din regiuni semicristaline relativ ordonate separate prin regiuni dezordonate – apare ca o comportare frecventă în sistemul polianilinei^{24,25}.

Catenele în regiunile amorfe se prezintă sub formă de ghem, dar prin îmbunătățirea tehnicilor de sinteză această situație se poate schimba astfel încât lanțurile să adopte o conformație liniară sub formă de baston. Localizarea lungimii depinde de morfologia regiunilor dezordonate fiind mai mare în cele care adoptă forma de baston decât în cele cu conformație incolăcită.

Deși, cea mai mare parte a sarcinilor electrice este stocată în regiunile dezordonate, conducția între două regiuni ordonate se produce prin difuzia de-a lungul catenelor din regiunile dezordonate aflate între ele. Dezordinea atribuită conformațiilor incolăcite din regiunile amorfe domină, practic, comportamentul localizării electronice a polimerilor.

III.2.2 Morfologia filmelor studiate la nivel macroscopic

Filmele au fost analizate prin microscopie electronică de baleaj (MEB), iar imaginile obținute sunt prezentate în figura 4.

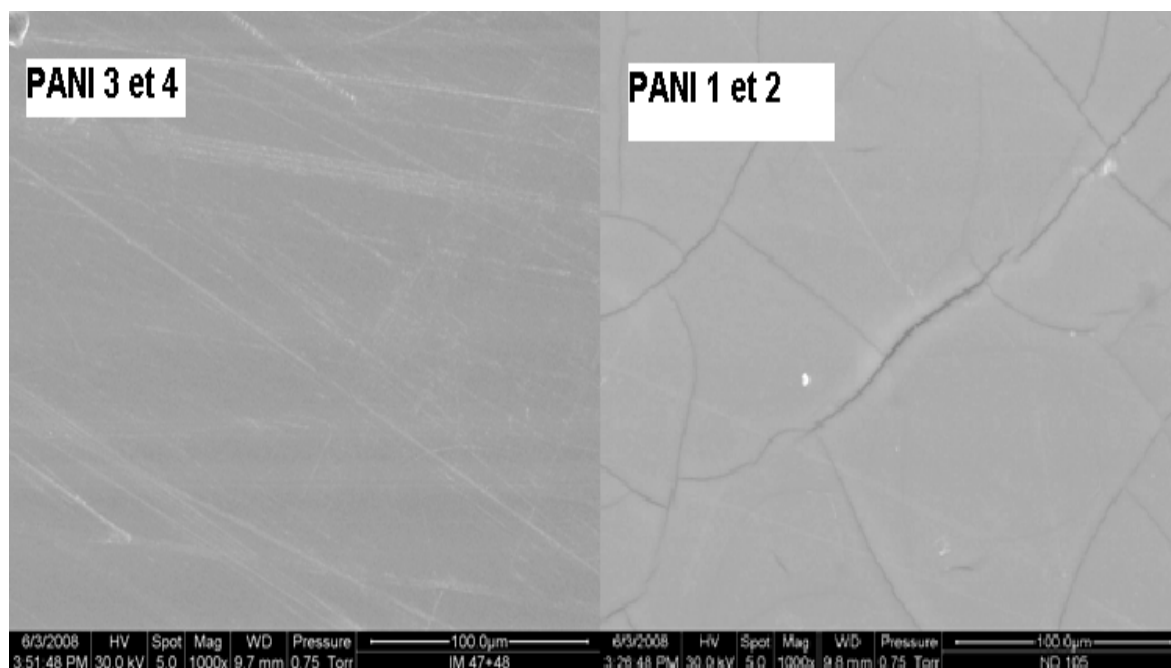


Figura 4. Imagine de MEB a suprafeței filmelor de PANI.

După cum se poate observa, filmele de PANI 1 și PANI 2, prezintă fisuri ale suprafețelor, în timp ce filmele de PANI 3 și PANI 4 par a fi netede.

Mai mult, filmele sunt caracterizate prin grosimi diferite după cum rezultă din tabelul 1.

Tabelul 1. Numele și grosimea eșantioanelor utilizate.

Nume	PANI 1	PANI 2	PANI 3	PANI 4
Grosime	330 μm	30 μm	400 μm	70 μm

III.2.3 Măsurarea conductivității electrice la temperatură ambiantă prin metoda celor patru puncte

Rezultatele măsurătorilor de conductivitate electrică realizate la temperatură ambiantă și presiune atmosferică prin metoda celor patru puncte sunt prezentate în tabelul 2.

Tabelul 2. Rezultatele măsurătorilor de conductivitate electrică la temperatura ambiantă.

Nume	PANI 1	PANI 2	PANI 3	PANI 4
σ in S/cm	$8.9 \cdot 10^{-4}$	$7.4 \cdot 10^{-4}$	0.33	0.35

Se poate observa din acest tabel că sunt două tipuri de filme, cele care au, la temperatura ambiantă, o conductivitate electrică de ordinul 0.1 S/cm și cele care au o conductivitate electrică de ordinul 10^{-3} S/cm. Aceste discrepanțe pot fi corelate cu faptul că filmele de PANI 1 și PANI 2 prezintă fisuri superficiale.

În aceleași condiții s-au realizat o serie de măsurători ale conductivității electrice ale suprafețelor filmelor explorând diferite direcții în planul acestora. S-a variat direcția cu pași de 30° , în diferite puncte ale filmului, obținând în medie șase valori pentru o direcție și pentru un film. Incertitudinea pasului datorată mișcării filmelor în timpul măsurătorii precum și numărul de măsurători efectuate pentru fiecare direcție conduc la ideea că s-au explorat toate direcțiile. Mai mult, s-au realizat și unele măsurători cu pas intermediar (10° și 15°) care n-au dat rezultate diferite (figura 5).

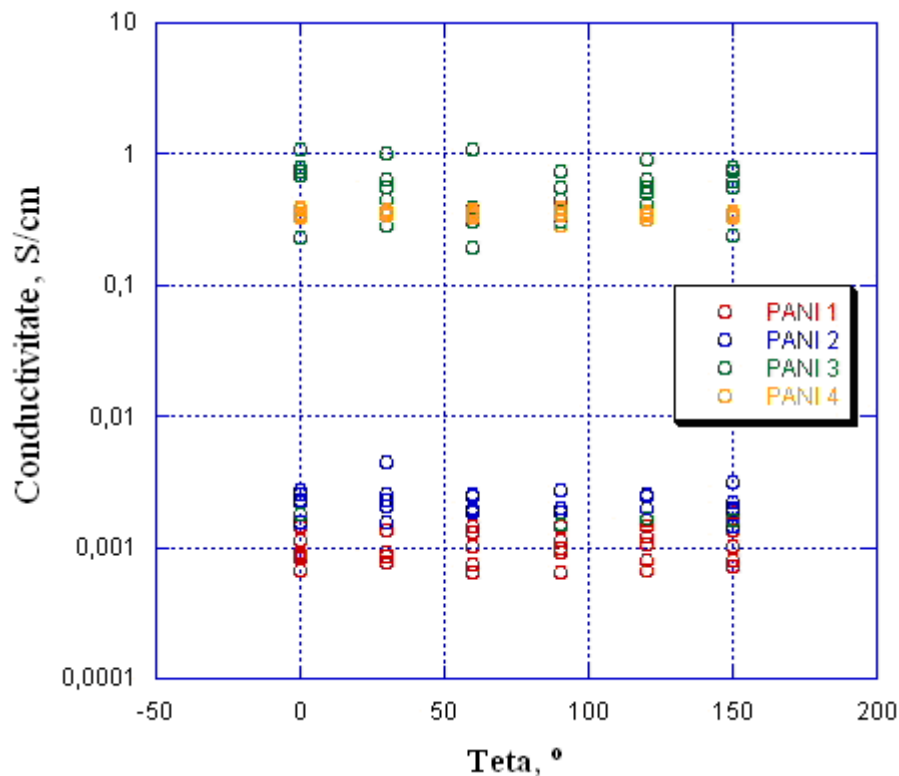


Figura 5. Conductivitatea electrică determinată prin metoda celor patru puncte măsurată pentru patru filme de PANI in diferite direcții ale suprafeței filmelor.

Având in vedere aceste rezultate, se poate considera că valoarea conductivității electrice este constantă indiferent de direcția sondată in planul filmului, incertitudinile fiind legate exclusiv de geometria rectangulară a filmelor. S-a ajuns la concluzia că nu există anizotropie electrică macroscopică in planul filmului (la scara distanțelor sondate din punct de vedere electric).

III.2.4 Măsurarea conductivității electrice in funcție de temperatură

Ceea ce interesează in continuare este dependența conductivității electrice a filmelor de temperatură. Aceste măsurători au fost utilizate in mod tradițional pentru a identifica mecanismul de transport al sarcinilor electrice in filmele de PANI la scara macroscopică. S-au realizat măsurători ale conductivității electrice in planul filmului (măsurători longitudinale) și in plan perpendicular la suprafața filmului (măsurători transversale). Acestea sunt realizate in ipoteza că liniile de curent sunt paralele in

film, la geometrie controlată și sub atmosferă de heliu. Eșantioanele au fost lăsate o noapte întreagă sub vid primar și în flux de heliu pentru a elimina apa și oxigenul care sunt surse de erori ale măsurătorilor.

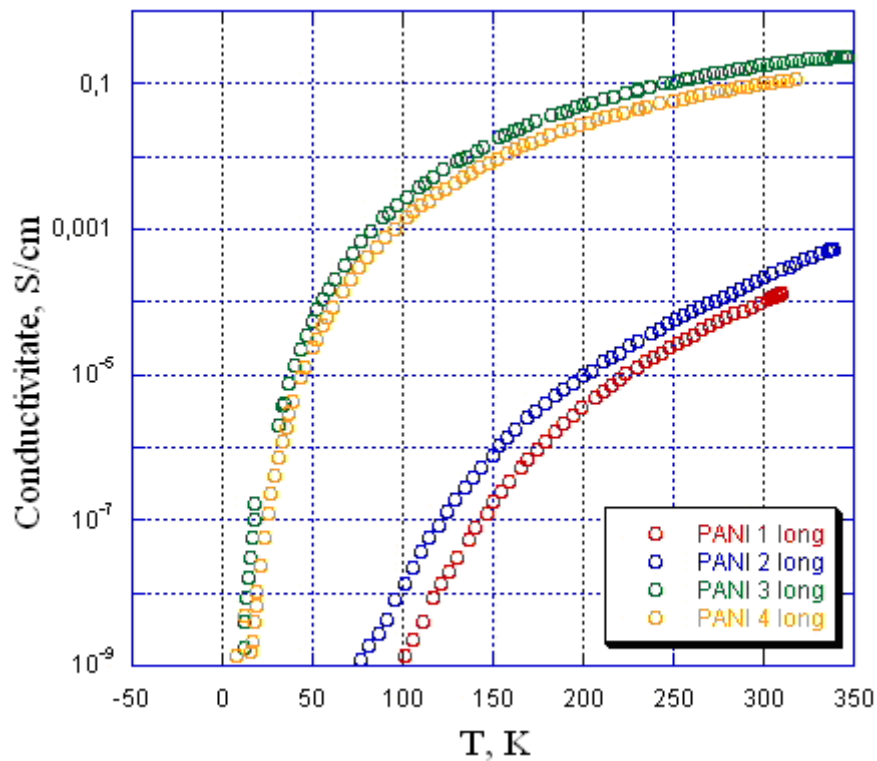


Figura 6. Conductivitatea electrică a filmelor de PANI în funcție de temperatură.

Conductivitatea electrică crește foarte repede, la 300K ea fiind cu aproape 9 ordine de mărime mai mare atingând 0.1 S/cm. Se observă, de asemenea, că filmele care prezintă fisuri ale suprafețelor au o valoare mai scăzută a conductivității electrice, dar au un comportament similar, la schimbarea temperaturii, cu al celorlalte două filme. Atunci când se compară aceste rezultate cu cele obținute în urma măsurătorilor de conductivitate electrică transversală în funcție de temperatură, se poate remarca faptul că valorile conductivității electrice transversale se încadrează în același ordin de mărime ca și valorile conductivității electrice longitudinale.

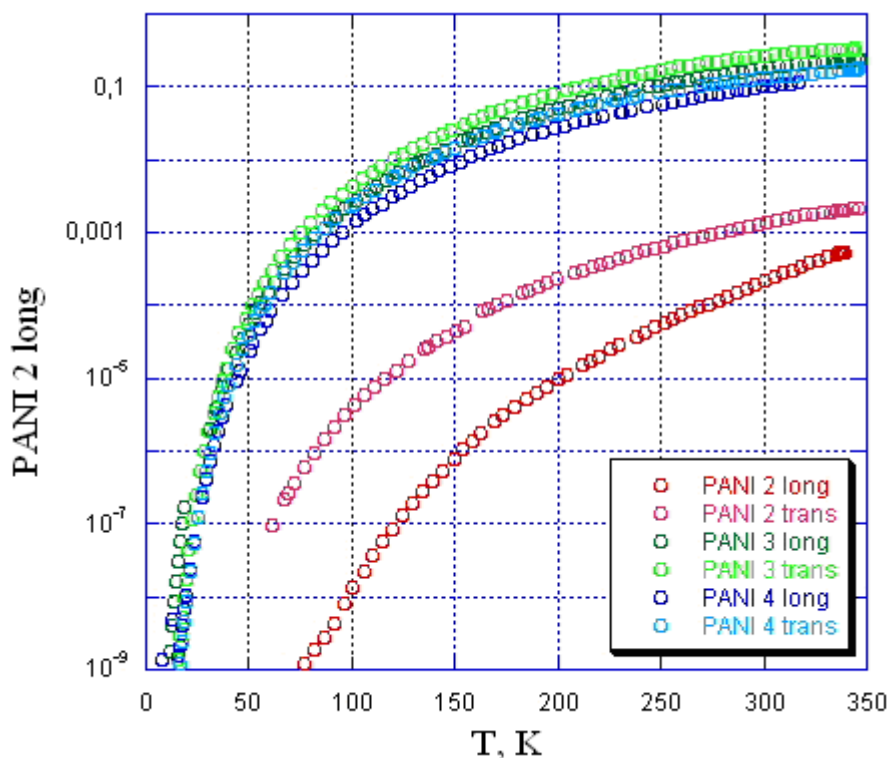


Figura 7. Comparație a valorilor de conductivitate electrică a filmelor de PANI în funcție de temperatură, măsurate longitudinal și transversal.

S-a încercat să se facă o regresie liniară cu valorile măsurate pentru a explica dependența de temperatură. În literatură se găsesc mai multe modele²⁶, și curba care corespunde cel mai bine punctelor măsurate pare a avea următoarea dependență:

$$\sigma(T) = \sigma_0 \exp[-(T_0/T)^\alpha]$$

cu $\alpha = 1/(1+d)$, unde d este mărimea transportului de sarcină electrică²⁷.

Coeficientul α se calculează cu ajutorul relației :

$$W = \Delta \ln \sigma / \Delta \ln T$$

și este legat de coeficientul pantei dreptei $\ln W$ ($\ln T$). Această reprezentare prin pantă negativă, permite, de asemenea, verificarea comportamentului izolator al eșantionului. Figura 8 ilustrează un exemplu de calcul pentru filmul de PANI 4.

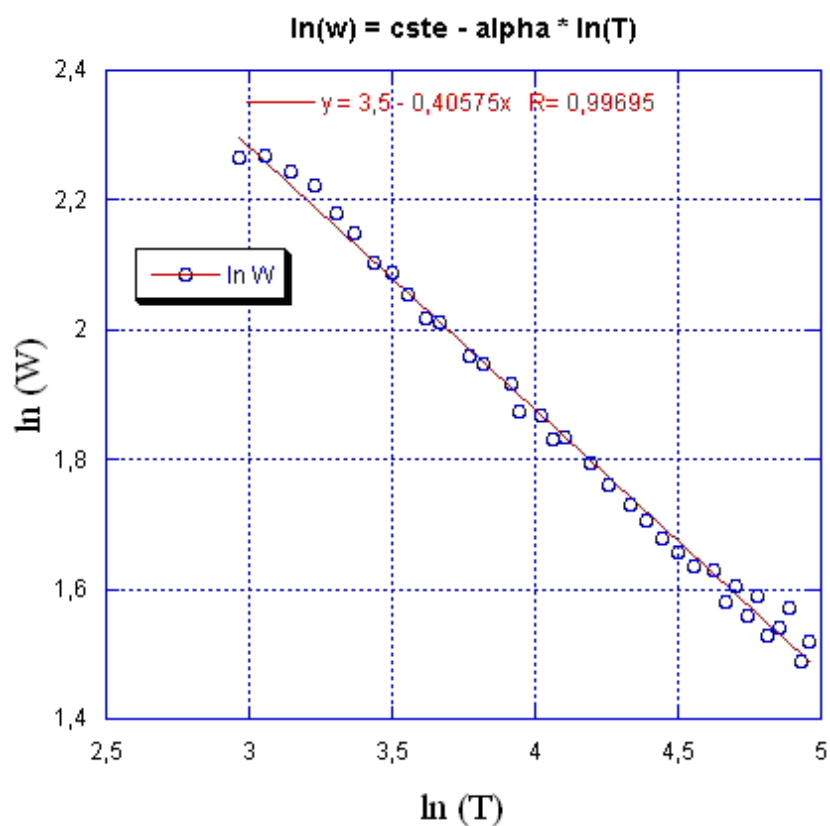


Figura 8. Determinarea coeficientului α .

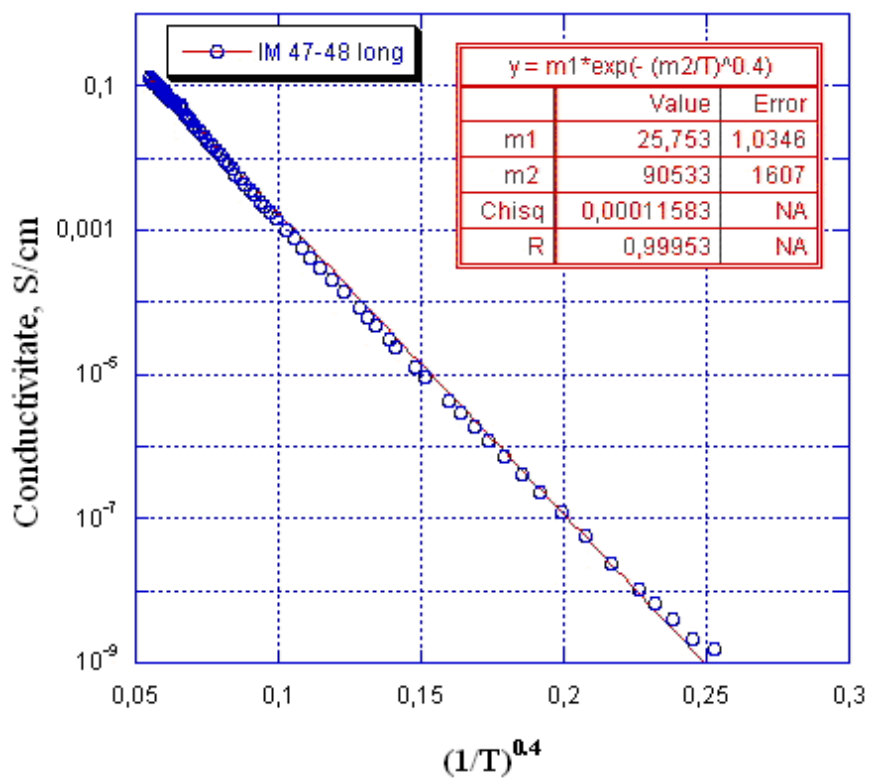


Figura 9. Conductivitatea electrică în funcție de $(1/T)^{0.4}$ pentru PANI 4. Dreapta formată de puncte în această reprezentare semi-logaritmică arată corespondența cu modelul.

Tabelul 3. Valorile coeficienților T_0 și α deduse prin ajustarea curbelor experimentale de conductivitate electrică.

Nume	PANI 1	PANI 2	PANI 3	PANI 4
Măsurători longitudinale				
α	0.4*	0.4*	0.41	0.40
T_0	1 360 000	460 000	37 500	32 000
Măsurători transversale				
α	n.c.	0.5*	0.49	0.50
T_0	n.c.	16 400	6 800	6 200

* cu o incertitudine de 20%

Pentru diferitele filme măsurate longitudinal s-a găsit un coeficient α de 0.4 (tabelul 3), iar rezultatul ajustării curbelor de conductivitate electrică transversală cu expresia $\sigma(T) = \sigma_0 \exp[-(T_0/T)^\alpha]$, conduce la unele diferențe. Valorile găsite pentru coeficientul α egale cu 0.5 și pentru T_0 care sunt, de asemenea, mici (tabelul 3) probează o "cale" de conducție mult mai "plată" în acest plan transversal comparativ cu situația în plan orizontal.

III.2.5 Măsurători de conductivitate electrică prin rezonanță paramagnetică electronică (RPE)

Folosind două filme de PANI s-a efectuat un studiu preliminar al mobilității sarcinilor electrice prin Rezonanță Paramagnetică Electronică la un alt nivel mai "local" față de măsurătorile de conductivitate electrică macroscopică. S-a ales un film dintre cele care conduc cel mai bine și unul dintre cele care conduc mai slab și s-au înregistrat mai multe spectre pentru fiecare eșantion:

- plasând filmul orizontal în câmpul magnetic (figura 10-A);
- plasând filmul vertical cu câmpul paralel la suprafața filmului (figura 10-B);

- plasând filmul vertical cu câmpul perpendicular la suprafața filmului (figura 10-C).

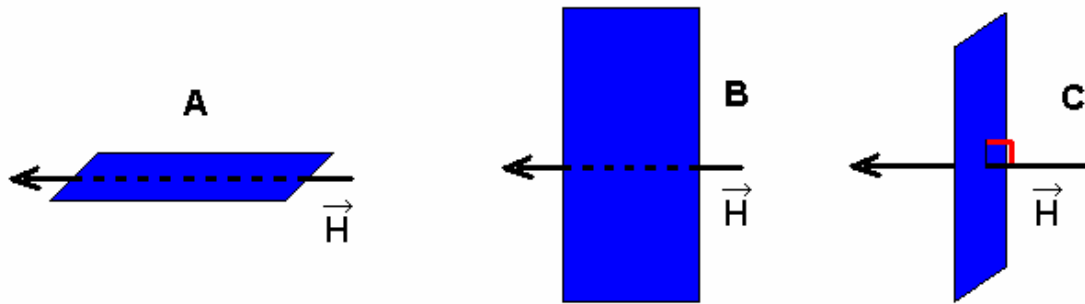


Figura 10. Modul de dispunere a filmelor in raport cu câmpul magnetic.

Datele obținute nu au indicat nici o diferență între spectrele celor două filme; nu există nici o diferență între spectrele înregistrate cu filmul așezat orizontal și cele cu filmul așezat vertical în care câmpul este paralel la suprafața filmului (figura 10-A și 10-B).

În schimb, lățimea la jumătate din înălțimea picului de absorbție înregistrat este de 2.4 Gauss, atunci când câmpul magnetic este paralel la suprafața filmului și de 1.9 Gauss când câmpul este perpendicular la suprafață (figura 10-C). O lățime mai mică implică o probabilitate mai mare de mobilitate a purtătorilor de sarcini electrice. Se poate deci concluziona că purtătorii de sarcini electrice sunt mai mobili în secțiunea transversală a filmului decât în planul principal.

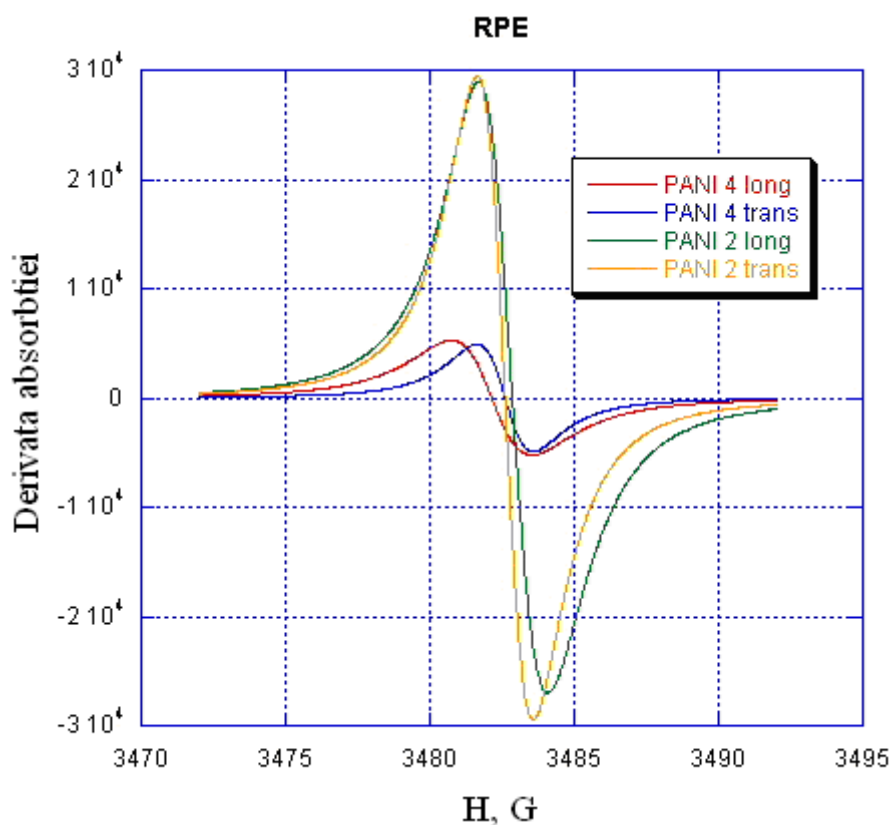


Figura 11. Spectrele de RPE inregistrate, pentru două filme, transversal și longitudinal in atmosferă de aer ambiant.

Analizând rezultatele asupra structurii filmelor și transportului sarcinilor electrice se pot puncta următoarele concluzii:

Având un grad înalt de ordonare la nivelul distanțelor inferioare nanometrice filmele de PANI nu reprezintă un sistem continuu la nivelul distanțelor mai importante. Analizând suprafața filmului se observă particule discrete cu dimensiunea de aproximativ 20-30 nm. În ciuda acestei discontinuități macroscopice conductivitatea electrică a filmelor la temperatura ambiantă este de ordinul 10^{-1} S/cm. Ținând cont de faptul că prezența fisurilor macroscopice nu modifică dependența conductivității electrice se presupune că barierele energetice pentru transportul sarcinilor electrice sunt mai degrabă legate de defectele macroscopice.

Mobilitatea transversală mai mare a sarcinilor electrice în raport cu planul ar putea fi pusă pe seama anizotropiei dimensiunilor zonelor ordonate. Dimensiunile în direcția perpendiculară planului filmelor ar fi mai mari decât cele în plan. Această anizotropie este probabil legată de creșterea "anizotropă" a zonelor ordonate plecând

de la cristalele mici de PANI formate in timpul sintezei (anexa 1). Un astfel de proces ar putea avea loc in timpul uscării suspensiei de PANI pe un suport solid și să conducă la formarea filmului. Se pare că această creștere poate fi favorizată in direcția legăturilor de hidrogen formate intre catene prin intercalarea moleculelor de apă intre atomii de azot aminici.

III.2.6 Concluzii

Acest studiu furnizează primele rezultate asupra transportului de sarcini electrice in filmele de PANI având o ordonare cristalină importantă și o anizotropie puternică a interacțiunilor intermoleculare.

Măsurătorile de conductivitate electrică macroscopică nu permit realizarea unei legaturi intre structura filmelor la scară moleculară și supramoleculară și transportul sarcinilor electrice. Sunt defecte macroscopice (de ordinul a câtorva nanometri până la zeci de nanometri) care reprezintă bariere in transportul sarcinilor electrice.

Scara măsurătorilor de mobilitate a sarcinilor electrice prin RPE este mult mai apropiată de dimensiunile zonelor reprezentative ale structurii moleculare și supramoleculare a filmelor deoarece ele prezintă o anizotropie structurală. Prin urmare, este necesar un studiu aprofundat al mobilității sarcinilor electrice prin această tehnică și căutarea de metode ce permit măsurarea conductivității electrice la diferite scări.

III.2.7 Bibliografie

- ¹ V. Shaktawat, N. Jain, R. Saxena, N. S. Saxena, K. Sharma, T. P. Sharma, *Polym. Bull* 57, 2006, 535-543.
- ² Maddison DS, Tansley TL, 1992, *J.Appl.Phys.*72. 10: 4677-82.
- ³ Dey A, De S, De A, De SK, 2004, *Nanotechnology* 15: 1277-83.
- ⁴ G. Boara, M. Sparpaglione, *Synth. Met.* 72, 1995, 135.
- ⁵ C.O. Yoon, J.H. Kim, H.K. Song, H. Lee, *Synth. Met.* 84, 1997, 789.
- ⁶ M.X. Wang, J.C. Li, *Synth. Met.* 101, 1999, 844.
- ⁷ S.J. Pomfret, P.N. Adams, N.P. Comfort, A.P. Monkman, *Polymer* 41, 2000, 2265.
- ⁸ A. Kitani, K. Yoshioka, S. Maitani, S. Ito, *Synth. Met.* 84, 1997, 83.
- ⁹ P. Sheng, B. Abeles, Y. Arie, *Phys. Rev. Lett.* 31, 1973, 44.
- ¹⁰ S. Kivelson, *Phys. Rev.* 25, 1982, 3798.
- ¹¹ M. Ghosh, A. Barman, A.K. Meikap, S.K. De, S. Chatterjee, *Phys. Lett. A* 260, 1999, 138.
- ¹² M. Ghosh, A.K. Meikap, S.K. Chattopadhyay, S. Chatterjee, *J. Phys. Chem. Solids* 62, 2001, 475.
- ¹³ Z.H. Wang, H.H.S. Javadi, A. Ray, A.G. Macdiarmid, A.J. Epstein, *Phys. Rev.* 42, 1990, 5411.
- ¹⁴ W. Li, M. Wan, *Synth. Met.* 92, 1998, 121.
- ¹⁵ Y. Long, P. Zheng, Z. Zhang, Z. Wei, M. Wan, Z. Chen, L. Wang, *Acta Phys. Sin.* 51, 2002, 2090 (in Chinese).
- ¹⁶ J.Li, K.Fang, H.Qiu, S.Li, W.Mao, *Synth. Met.* 142, 2004, 107-111.
- ¹⁷ S. Sakkopoulos, E. Vitoratos, E. Dalas, *Synth. Met.* 92, 1998, 63.
- ¹⁸ M. Ghosh, A. Barman, S.K. De, S. Chatterjee, *Synth. Met.* 97, 1998, 23.
- ¹⁹ P.K. Kahola, R.P. Perera, K.K. Satheesh Kumar, S. Geetha, D.C. Trivedi, *Solid State Commun.* 125, 2003, 369.
- ²⁰ T.A. Skotheim, R.L. Elsenbaumer, J.R. Reynolds (Eds.), *Handbook of Conducting Polymers*, Marcel Dekker, New York, 1998.
- ²¹ R. Menon, in: H.S. Nalwa (Ed.), *Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers*, vol. 4, Wiley, New York, 1997, p. 47.
- ²² R.S. Kohlman, A.J. Epstein, in: T.R. Skotheim, R.L. Elsenbaumer, J.R. Reynolds (Eds.), *Handbook of Conducting Polymers*, Marcel Dekker, New York, 1997, p. 85.
- ²³ D.C. Trivedi, in: H.S. Nalwa (Ed.), *Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers*, vol. 2, Wiley, New York, 1997, pp. 505–572.
- ²⁴ Z.H. Wang, H.H.S. Javadi, A. Ray, A.G. MacDiarmid, A.J. Epstein, *Phys. Rev. B* 42, 1990, 5411.

²⁵ A.J. Epstein, J.M. Ginder, F. Zuo, R.W. Bigelow, H.S. Woo, D.B. Tanner, A.F. Richter, H.S. Huang, A.G. MacDiarmid, Synth. Met. 18, 1987, 303.

²⁶ J.Joo, S.M.Long, J.P.Pouget, E.J.Oh, A.G.MacDiarmid, A.J.Epstein, Am. Chem. Soc., Phys. Rev. B, vol 57, number 16, 1998, p 9567-9580.

²⁷ R.S.Kohlman, J.Joo, A.J.Epstein, Physical properties of polymers Handbook. J.E.Mark, AIP Press, 1996.

Capitolul III.3

Culoarea polianilinei - o nouă imagine

CUPRINS

III.3.1	Introducere	86
III.3.2	Suspensii de polianilină obținute în prezența acizilor clorhidric și formic și stabilizate cu poli(alcool vinilic)	91
III.3.3	Filme monoparticulate de polianilină obținute prin tehnica Langmuir-Blodgett	
III.3.4	Filme de polianilină înalt organizate și auto-orientate	100
III.3.5	Concluzii	104
III.3.6	Bibliografie	104

III.3.1 Introducere

O caracteristică importantă a acestui polimer este aceea ca PANI în starea de oxidare emeraldină, chiar și în forma protonată, prezintă un potențial de oxidare scăzut, adică se prezintă ca un reducător tipic. Pentru a păstra neafectat un astfel de produs ușor oxidabil, un pH al mediului relevant și un "protector intern" sunt obligatorii. Prin creșterea pH-ului, de la 0 la 6, oxidarea PANI (prin oxidant rezidual sau oxigen atmosferic) se desfășoară din ce în ce mai ușor în timp ce reducerea acesteia (de exemplu prin adăugare de anilină) are loc din ce în ce mai greu.

La fiecare valoare a pH-ului sistemul ajunge la echilibrul corespunzător unei stări de oxidare definite a PANI. Cu cât pH-ul mediului și concentrația oxidantului sunt mai mari (sau potențialul anodic) starea de oxidare a PANI este mai mare. Trebuie notat faptul că procesele redox la care participă PANI sunt însoțite de modificări ale pH-ului mediului. Astfel, în cazul în care sistemul nu conține o soluție tampon, trebuie să fie luat în considerare atât pH-ul inițial cât și pH-ul corespunzător stării de echilibru.

Mai mult, creșterea pH-ului la valori mai mari de 6, exclude posibilitatea reducerii PANI prin adăugarea de anilină. Din acest motiv PANI va fi oxidată la diferite stări de oxidare de echilibru ce depind de potențialul de oxidare și de concentrația oxidantului prezent în sistem (oxidant rezidual și oxigen). În cazul în care potențialul de oxidare al acestor oxidanți nu este dependent de pH, echilibrul stării de oxidare al PANI va fi invariabil pe întreg domeniul de pH corespunzător mediului neutru și alcalin.

Când PANI (ca dispersie apoasă sau film obținut din această dispersie) a fost titrată folosind soluții de pH cuprins între 0 și 11, au fost obținute toate spectrele "produselor bleu" (figura 1) adică cele corespunzătoare stărilor de oxidare cuprinse între forma emeraldină și forma pernigranilină.

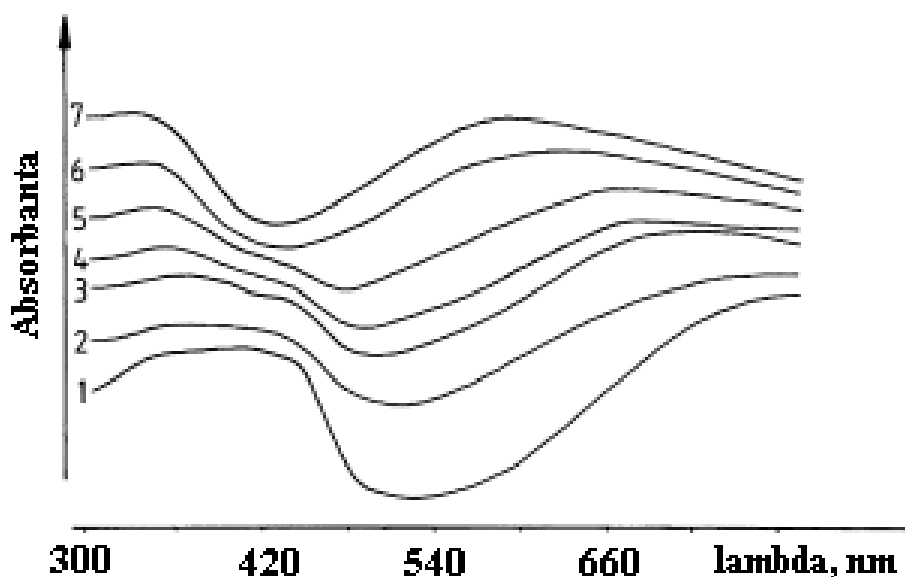


Figura 1. Spectre de absorbție electronică ale dispersiei de polianilină la diferite valori ale pH-ului: 1) 0.6; 2) 1.2; 3) 3; 4) 4; 5) 5; 6) 6; 7) 9.¹

La fiecare valoare a pH-ului, oxidarea PANI se poate realiza până la cel mai înalt grad de oxidare (forma pernigranilină), dacă în timpul creșterii pH-ului se adaugă un oxidant a cărui cantitate descrește în mod normal. Potențialul electrochimic al sistemului, corespunzător formării pernigranilinei, scade la creșterea pH-ului.

"Produsele bleu" și pernigranilina formate în mediu neutru și alcalin prin acidulare la $\text{pH} < 6$ sunt capabili de reducere prin adăugare de anilină, până ce este atins echilibrul stării de oxidare. Oxidarea PANI în mediul acid, în intervalul de potențial unde anilina, "protectorul intern", a fost deja epuizat a dus la formarea aceluiași "produse bleu" și pernigranilină.

După cum era de așteptat, neutralizarea acestor forme oxidate ale PANI obținute în mediu neutru și alcalin și ulterior supuse acidulării, nu conduce la modificări ale stării de oxidare și ale spectrelor de absorbție electronică ale acestor produse.

Pe considerente similare s-a sugerat² un concept alternativ al tranziției emeraldină sare – emeraldină bază. Potrivit acestuia, PANI în starea emeraldină se oxidează când este tratată în mediu neutru sau alcalin ($\text{pH} > 6$), iar emeraldina bază

astfel rezultată (un produs bleu caracterizat prin λ_{\max} in domeniul vizibil la 620 nm), reprezintă o PANI intr-o stare de oxidare intermediară între emeraldină și pernigranilină.

Potrivt conceptului propus de MacDiarmid și colab.^{3,4}, modificările in structura PANI apărute prin tratamentul polimerului in starea de oxidare emeraldină in medii cu diferit pH-uri, care afectează spectrul de absorbție electronic și conductivitatea, pot fi explicate prin gradele de protonare ale atomilor de azot iminici din PANI aflată in starea de oxidare emeraldină.

Cel mai mare grad de protonare și respectiv cea mai mare conductivitate electrică, au fost atinse la un pH cuprins între 0 și 1, adică atunci când s-a obținut forma emeraldină sare. Forma deprotonată, respectiv emeraldină bază, care pare a fi izolatoare, a fost obținută in mediu neutru (sau alcalin). Tranziția emeraldină sare - emeraldină bază a fost numită dopare neoxidativă.

Această concluzie a servit ca punct de plecare in evaluarea tranziției între forma conductoare și cea neconductoare a PANI. Spre deosebire de toți ceilalți polimeri, conductivitatea PANI depinde de două variabile și anume, gradul de oxidare și gradul de protonare, aceasta inseamnă că se pot distinge două tipuri de dopare ale polimerului, cea oxidativă, respectiv cea neoxidativă.

Hugot-Le Goff și colab.⁵, in timp ce studiau posibilitățile unor analize optice asupra PANI, pentru a urmări cinetica modificării culorii in experimentele electrocrome, au făcut câteva speculații fundamentale. Punctul principal al acestora il reprezintă faptul că oxidarea leucoemeraldinei in emeraldină bază trece neapărat prin starea intermediară emeraldină sare, care, de fapt, corespunde afirmației conform căreia emeraldina bază se caracterizează prin cea mai mare stare de oxidare dintre emeraldine.

Investigațiile realizate de Kang și colab.⁶⁻⁹ cu privire la procesele de protonare-deprotonare ale PANI in special in ultimele lor lucrări^{8,9} au evidențiat faptul că in timpul deprotonării are loc o creștere a stării de oxidare, in timp ce un tratament ulterior cu un acid, determină scăderea acestei stări.

Poate, este necesar să se sublinieze importanța determinării exacte a stărilor de oxidare ale PANI. În timpul alegerii celor mai bune metode, trebuie să fie luată în considerare posibilitatea modificării stării de oxidare în timpul analizei, lucru imposibil de realizat fără o expertiză în domeniul activității electrochimice a PANI.

Nu există un consens cu investigațiile realizate de Kang și colab.⁶ bazate pe analiza elementală, deoarece aceasta nu oferă decât indicații sumare asupra structurii chimice, iar tehnicile spectroscopice precum spectroscopia IR și spectroscopia de absorbție electronică dau numai indicații calitative ale stării de oxidare a PANI. Chiar și spectroscopia fotoelectronică de raze X este o analiză ce nu permite rezoluții precise ale picurilor corespunzătoare atomilor de azot iminici și aminici¹⁰.

Potrivit acestor autori, o tehnică cantitativă adecvată ar fi titrarea PANI, de exemplu cu $TiCl_3$, însă, în condițiile utilizate pot apărea multe erori. Din acest motiv, în ciuda faptului că sunt numai calitative, se consideră că cele mai bune informații se obțin prin spectroscopia de absorbție electronică.

În concluzie, se poate afirma că maniera oxido-reducătoare a PANI nu poate fi separată de pH-ul mediului, de asemenea, influența pH-ului mediului asupra proprietăților PANI nu poate fi examinată fără să se ia în considerare procesele redox care au loc în cazul acestui polimer.

Valoarea pH-ului mediului pare a fi unul dintre cei mai importanți parametri care afectează în mod semnificativ direcția proceselor redox la care participă PANI, și astfel starea de oxidare a polimerului, care determină proprietățile acestuia.

O altă caracteristică importantă a PANI este culoarea astfel încât fiecărei forme de oxidare și de protonare a acestui polimer îi este atribuită o culoare specifică. În datele de literatură este bine evidențiat faptul că culoarea și conductivitatea PANI sunt sensibile la pH și la reacțiile de oxido-reducere. Culoarea polimerului a fost tot timpul legată de gradul de protonare sau/și de oxidare, iar conductivitatea a fost asociată culorii.

Din punct de vedere fizic, lumina este o radiație electromagnetică și pentru a fi percepută de om ea trebuie să aibă anumite caracteristici: frecvența trebuie să fie cuprinsă între limitele sensibilității vizuale ale receptorilor fotosensibili din retină, iar intensitatea trebuie să depășească pragul de sensibilitate al acestora.

Lumina este strans legată de conceptul de culoare. In secolul al XVII, Newton propune pentru prima dată un cerc al culorilor cromatice bazat pe descompunerea luminii albe. Lumina interacționează cu materia și poate fi absorbită, difuzată sau reflectată de aceasta.

Atunci cand o undă se propagă într-un mediu omogen, ea își conservă forma dar direcția și viteza de propagare se modifică, însă întâlnirea unei particule având proprietăți electrice și magnetice diferite de cele ale mediului înconjurător distorsionează frontul undei. Această perturbație are două aspecte, în primul rând diminuarea intensității undei plane incidente, dar și apariția unei noi unde sferice. Energia acestei unde noi se numește energie de difuzie.

După raportul dintre lungimea radiației și diametrul particulelor se disting trei tipuri de difuzie: difuzia Rayleigh, Mie și difuzia neselectivă. Difuzia Rayleigh se ia în considerare în cazul în care lungimea de undă a radiației este cu mult mai mare decât diametrul particulelor. Pentru particulele mai mari teoria lui Rayleigh nu se mai aplică, dar o soluție exactă poate fi găsită utilizând teoria lui Mie, cel puțin pentru particulele sferice.

Obiectivul acestui capitol al tezei este acela de a înțelege originea culorii polianilinei, și anume, dacă modificarea culorii PANI este legată numai de modificarea structurii moleculare a acesteia. Abordarea noastră a fost aceea de a studia culoarea PANI în funcție de starea sa de agregare (prin stare de agregare înțelegându-se dimensiunea particulelor în raport cu lungimea de undă a luminii).

III.3.2 Suspensii de polianilină obținute în prezența acizilor clorhidric și formic și stabilizate cu poli(alcool vinilic)

Suspensiile de PANI au fost obținute conform procedurii descris anterior¹¹. Reacția a demarat prin adăugarea a 0.13 g persulfat de amoniu dizolvat într-un ml apă la 10 ml soluție apoasă de acid formic 5M (acid clorhidric 1.5M) conținând 0.05 ml anilină și 1 g PVAL. Raportul molar dintre anilină și oxidant a fost de 1:1. Polimerizarea a fost efectuată la 4 °C timp de 24 ore. La sfârșit suspensia a fost dializată, cu ajutorul unei membrane moleculare poaroase Spectra/Por, într-o soluție acidă (folosind acidul corespunzător sintezei).

Câteva picături din suspensiile astfel obținute s-au depus pe câte un suport din sticlă, curățate în prealabil, care, prin uscare la temperatură ambiantă au condus la obținerea de filme. Ulterior, suporturile cu depuneri au fost introduse în apă distilată (pH = 5) și comportamentul lor poate fi urmărit în figurile 2 și 5.

Figura 2 prezintă variația culorii unei suspensii de polianilină obținută prin redispersarea în apă distilată a unui film de PANI format dintr-o suspensie sintetizată în prezența acidului formic.

Film obținut în
prezența HCOOH

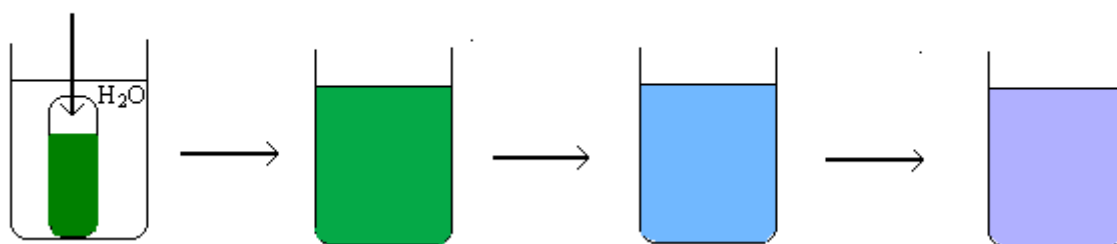


Figura 2. Variația culorii unei suspensii de PANI obținută prin redispersarea în apă distilată (pH = 5) a unui film de PANI format dintr-o suspensie sintetizată în prezența acidului formic.

După cum se poate observa culoarea suspensiei obținute în urma redispersării filmului în apă distilată este verde. În timp suspensia își modifică culoarea până la violet trecând prin bleu.

Pentru a confirma această variație a culorii suspensiei in timp s-au efectuat analize de absorbție electronică UV-vis-NIR de transmisie. Plecând de la un film obținut in prezența HCOOH, acesta a fost redispersat in apă distilata la pH = 5, pH = 6 și pH = 7 și s-a urmărit variația maximului de absorbție in timp (figura 3). Spectrele de absorbție ale suspensiei sunt prezentate in aceeași figură.

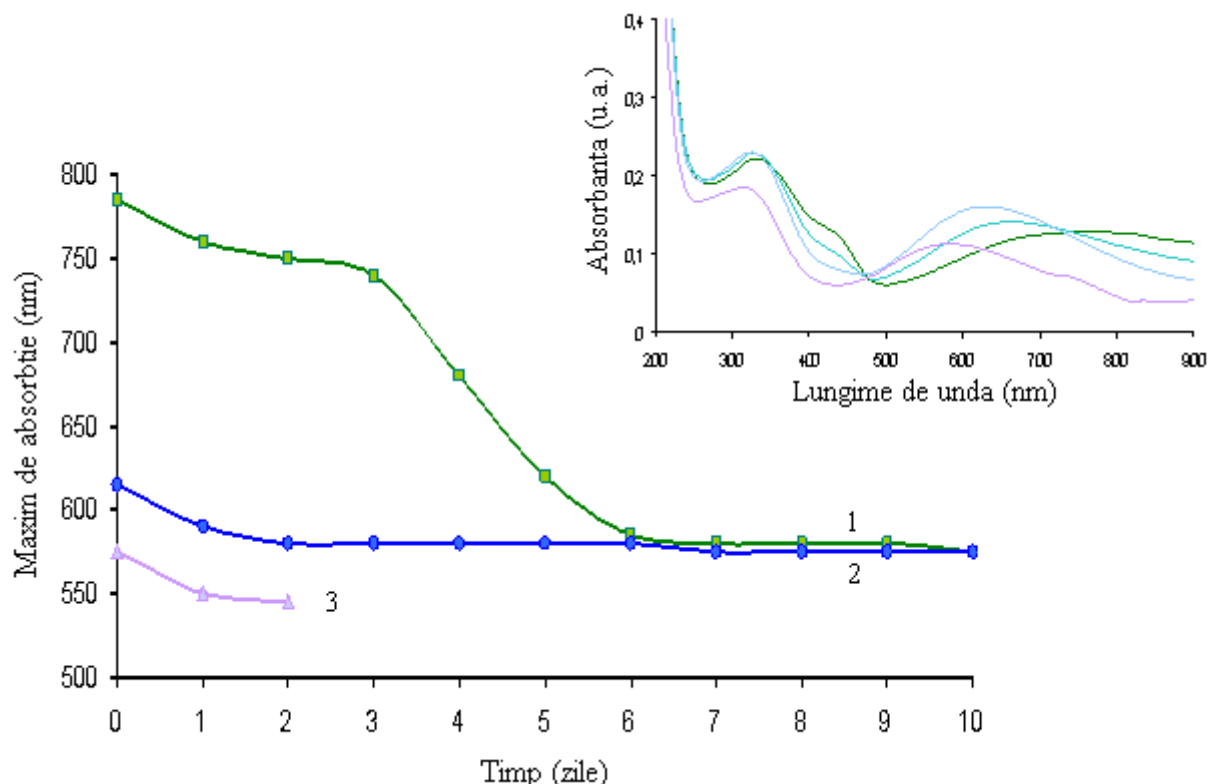


Figura 3. Variația maximului de absorbție in funcție de timp a unei suspensii de PANI obținută prin redispersarea in apă distilată la pH = 5 (1), pH = 6 (2) și pH = 7 (3) a unui film de PANI format din suspensia sintetizată in prezența acidului formic. Spectrele de absorbție ale suspensiei (dreapta sus).

Aceste colorații succesive se pot explica prin diferite fenomene legate de difuzia, reflexia și absorbția luminii. In cazul in care suspensia conține agregate de dimensiuni superioare lungimii de undă a luminii trebuie avut in vedere efectul de difuzie al lui Mie. Agregatele vor difuza intr-un domeniu al lungimilor de undă mai mari, iar maximul de difuzie va fi la o lungime de undă caracteristică culorii verde.

Pe măsură ce agregatele se distrug, eșantionul capătă o culoare violetă, trecând prin bleu. În acest caz, dimensiunea "obiectelor" este inferioară lungimii de undă a luminii, iar culoarea obținută depinde de fenomenul de difuzie al lui Rayleigh, care este o situație limită a teoriei lui Mie.

Morfologia suspensiilor de PANI a fost studiată în detaliu prin microscopia electronică în transmisie (MET) (figura 4).

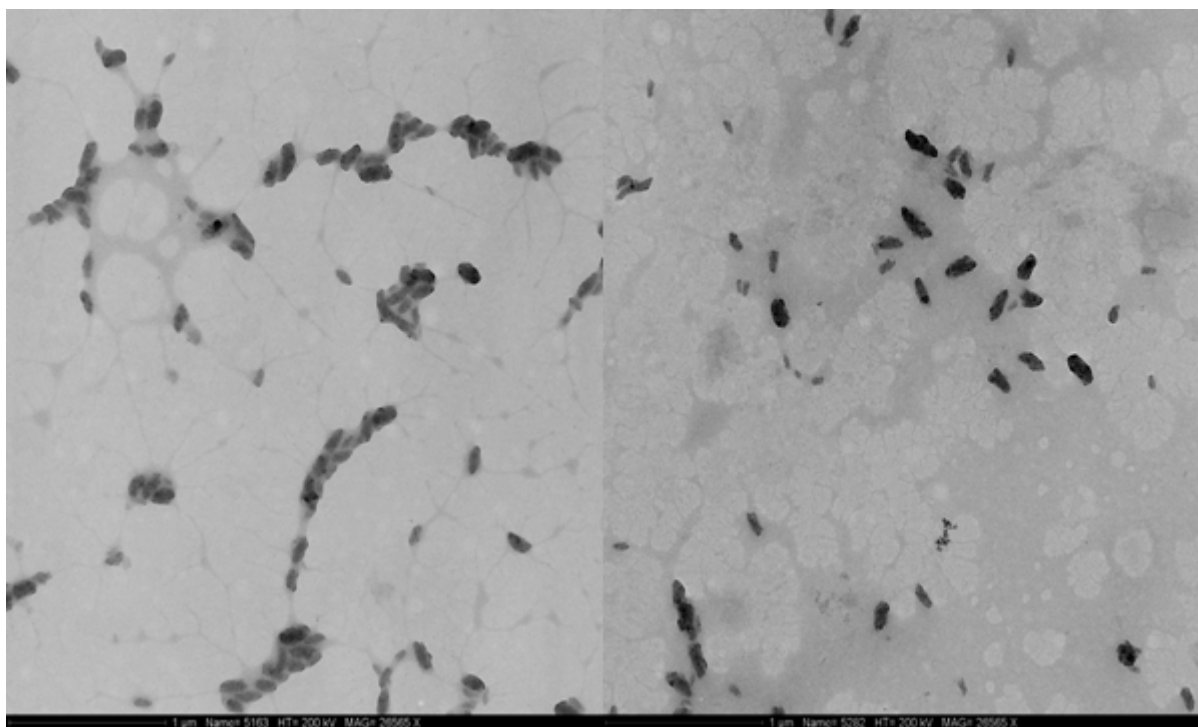


Figura 4. Imagini de MET ale suspensiilor de PANI corespunzând unei suspensii verzi (stânga) și unei suspensii violete (dreapta).

În suspensia verde, din stânga, este vizibilă prezența unor agregate a căror dimensiune poate depăși 300 nm. Acestea sunt compuse din particule mici de formă alungită.

În suspensia violetă, din dreapta, imaginea redă existența unor particule de PANI care au, de asemenea, o formă alungită. Se poate constata că majoritatea particulelor detectabile au dimensiuni de aproximativ 30 nm.

Compotramentul unui film de PANI redispersat in apă distilată (pH = 5) ce a fost obținut dintr-o suspensie sintetizată in prezența acidului clorhidric este prezentat in figura 5.

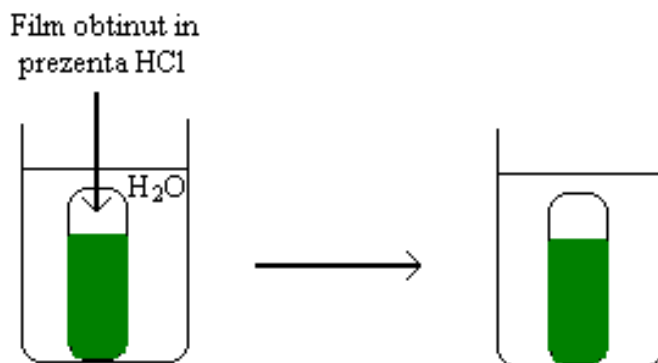


Figura 5. Variația culorii unei suspensii de PANI obținută prin redispersarea in apă distilată (pH = 5) a unui film de PANI format dintr-o suspensie sintetizată in prezența acidului clorhidric.

In acest caz, prin introducerea filmului in apă distilată (pH = 5) nu se mai obține o suspensie ca mai inainte ci filmul rămâne intact datorită faptului că ionii clorură prezintă o capacitate mai mică de hidratare decât ionii formiat.

III.3.3 Filme monoparticulate de polianilină obținute prin tehnica Langmuir-Blodgett

Tehnica Langmuir-Blodgett este una dintre metodele convenționale de preparare a filmelor subțiri. Filmele de PANI LB au fost preparate prin etalarea atât a soluțiilor formei EB¹²⁻¹³ cât și a amestecurilor acesteia cu derivați ai acidului sulfonic (acizii camforsulfonic, toluensulfonic și dodecilbensensulfonic) in *m*-crezol sau cloroform¹⁴.

Rubner și colab. au folosit două metode diferite de fabricare a filmelor de PANI LB¹⁵⁻¹⁷. In prima variantă, filmele erau preparate dintr-un complex poliionic al PANI sulfonate și respectiv soluții ale acidului poli(tiofen-3-acetic) sau stearylaminei in benzen/dimetilacetamidă sau benzen/NMP. A doua abordare presupunea amestecarea formei EB a PANI cu o substanță convențională superficial activă cum

ar fi acidul strearic. In mod similar, filmele LB au fost preparate din soluții EB/NMP și acid arahidic/cloroform¹⁸.

Până in prezent, microstructura și stabilitatea filmelor de PANI LB nu au fost studiate in detaliu. Mai mult decât atât, morfologia granulară observată la filmele de PANI LB menționate inainte^{13,18} indică faptul că, in ciuda eforturilor de dizolvare a polimerului, este posibil ca PANI să nu formeze un film monomolecular.

In lucrarea de față am utilizat PANI sintetizată in prealabil sub fomă de particule coloidale in prezența acidului formic și a PVAL cu scopul de a obține filme monoparticulate la interfața "apă-aer" folosind dispozitivul utilizat in mod obișnuit pentru fabricarea filmelor LB (capitolul II).

Suspensia de PANI dializată (0.25 wt.% PANI) a fost diluată cu metanol, intr-un raport masic suspensie/metanol de 1:1, și apoi tratată intr-o baie cu ultrasunete timp de 30 min. Din soluția diluată s-au transferat 500 μL cu ajutorul unei microseringi deasupra subfazei aflate in dispozitivul de formare a filmelor LB.

A fost apreciat că soluțiile alcoolilor alifatici transferate rămân mult mai ușor pe suprafața apei și se propagă mai repede și mai uniform in comparație cu soluțiile apoase¹⁹. Filmul plutitor a fost comprimat cu o viteză a barierei de $50 \text{ cm}^2 \text{ min}^{-1}$ și cu o presiune de 20 mN m^{-1} fiind apoi transferat pe plăci din siliciu sau pe suporturi din sticlă prin ridicarea verticală a suportului ce inițial a fost cufundat in subfază cu o viteză de 1 mm min^{-1} . Filmele au fost uscate atât la aer cat și la $80 \text{ }^\circ\text{C}$ timp de 1 oră.

Imaginile de MEB tipice pentru filmelor preparate sunt prezentate in figura 6.

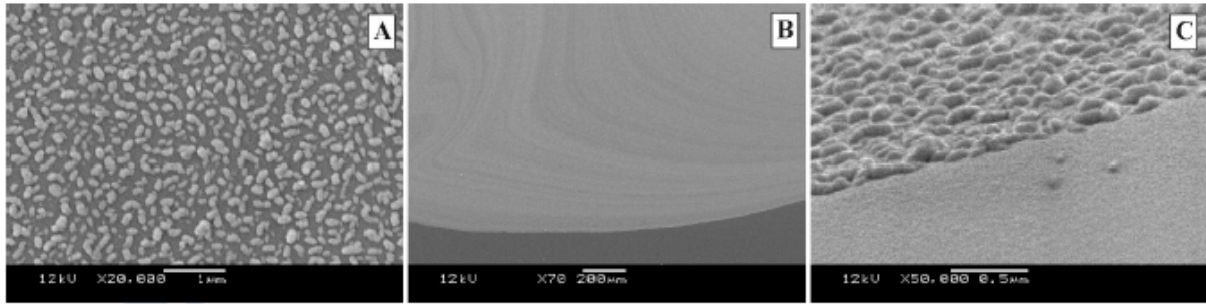


Figura 6. Imagini de MEB ale filmelor de PANI LB: (A) imagine de MEB cu amplificare mare, (B) limita de separare dintre suprafața acoperită și cea neacoperită a suportului și (C) vedere a secțiunii transversale a limitei de separare.

Vederea secțiunii transversale a limitei de separare a indicat faptul că filmele sunt monoparticulate (figura 6C). Filmele constau din particule de PANI strâns impachetate distribuite uniform pe întregul suport (figura 6A, B).

Imaginea de MET a filmelor de PANI monoparticulate este evidențiată în figura 7A. Aceasta prezintă particule de PANI (anizometrice), care au forma bine definită, dimensiunea relativ uniformă și o anumită regularitate a pozițiilor lor. Este important de notat faptul că atât dimensiunea cât și forma particulelor de PANI în filmele LB este similară cu a celor din suspensia inițială de PANI.

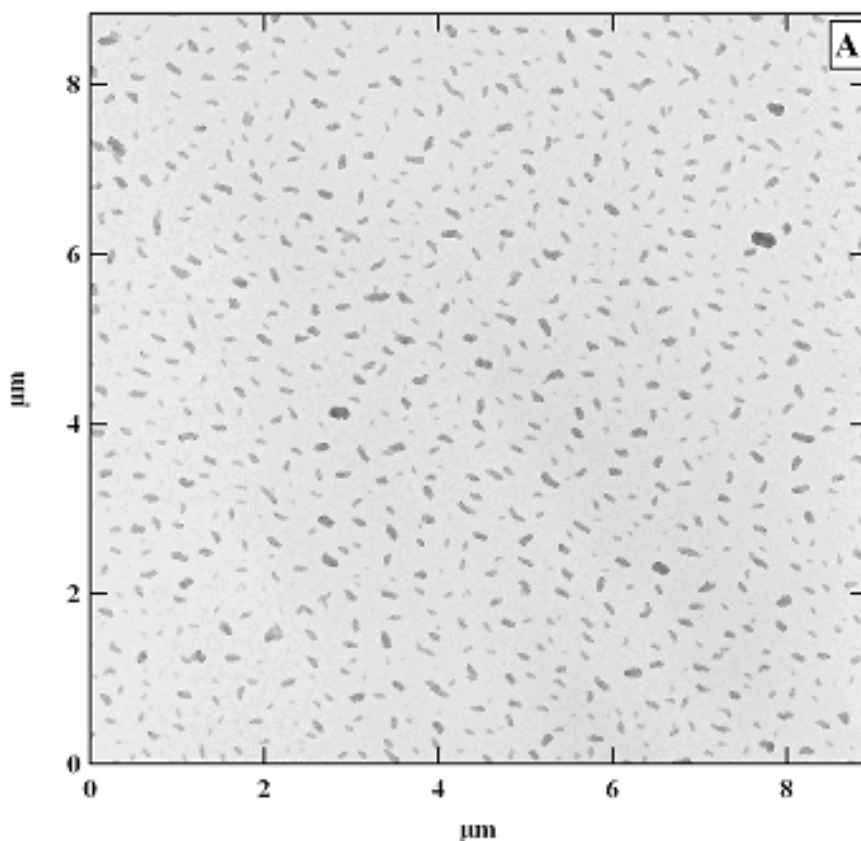


Figura 7. Imagine de MET a filmului de PANI monoparticulat.

Filmele de PANI monoparticulate prezintă proprietăți optice foarte interesante. În spectrul optic al suspensiei de PANI diluată cu metanol maximul de absorbție se situează la 820 nm. Filmele monoparticulate obținute deasupra subfazei (apei) (pH ~ 5.5) au culoarea violetă și un maxim de absorbție corespunzător la 550 nm (figura 8). Culoarea violetă a filmelor de PANI monoparticulate se păstrează în timpul menținerii acestora în mediul ambiant precum și în timpul imersării lor în soluții apoase cu un pH cuprins între 5 și 10.

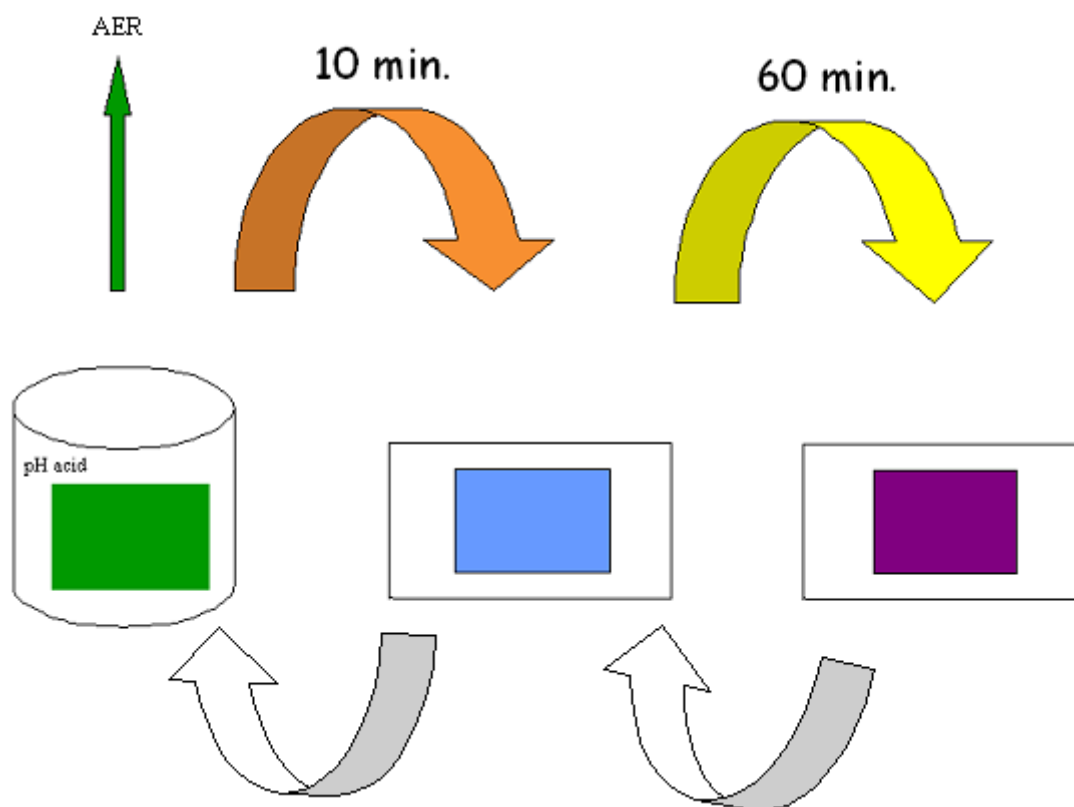


Figura 8. Variația culorii filmului de PANI monoparticulat in timpul uscării la temperatura ambiantă.

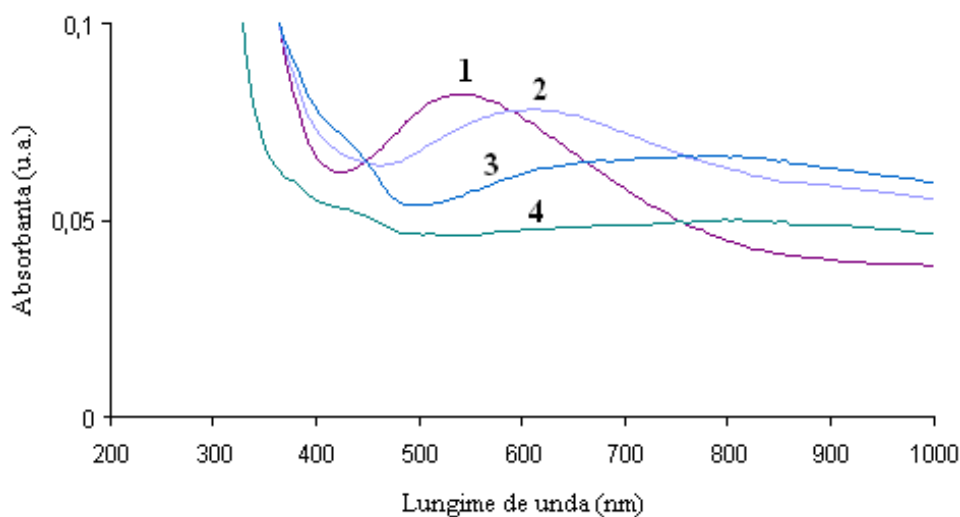


Figura 9. Spectrele filmului de PANI LB in timpul uscarii (1-4) si al aceluasi film in timpul imersiei la pH = 1.5. Spectre UV-VIS ale filmului de PANI monoparticulat: 1- inițial și după imersie la pH = 1.5 pentru 2 - 5 min, 3 – 24 h și 4 – 1 săptămână.

În schimb însă, în timpul imersării filmului monoparticulat într-un mediu puternic acid ($\text{pH} = 1.5$) s-a observat, în domeniul vizibil, o deplasare a maximului de absorbție spre valori mai mari ale lungimii de undă. După 5 min de imersie în soluție acidă lungimea de undă maximă a fost de 610 nm, iar după 24 h de imersie a fost de 790 nm. În mod surprinzător, modificarea reversibilă a culorii la violet a fost observată în timpul uscării filmului în condițiile mediului ambiant²⁰. Timpul de relaxare caracteristic "culorii" (revenire la culoarea violetă) filmelor imersate în soluții acide crește cu creșterea timpului de imersie. *Independent de culoare ambele filme prezintă aceeași conductivitate electrică de aproximativ 0.5 S/cm.*

Modificarea culorii filmelor de PANI monoparticulate observată după o simplă uscare, a acidului cu care au fost tratate, la temperatura mediului ambiant nu este însoțită de modificarea conductivității electrice. Aceasta permite să se presupună că originea culorii PANI este mult mai complicată decât ar rezulta din lumina absorbită asociată cu structura chimică a unei (macro)molecule individuale. În acest context, răspunsul filmelor de PANI monoparticulate pare a fi mai adecvat structurii moleculare a polimerului.

Trebuie notat faptul că, potrivit studiilor anterioare asupra filmelor de PANI LB preparate din soluții ale formei EB ale PANI^{12,16,18} absorbția maximă caracteristică în spectrele optice este la 620 nm, și este atribuită formei emeraldină bază. Pentru a obține un film de PANI LB cu un maxim de absorbție la aproximativ 800 nm (tipic pentru forma conductoare emeraldină sare a PANI) subfaza trebuie să fie acidă²¹ sau filmul LB trebuie să fie imersat în soluții apoase acide¹². Stabilitatea acestor filme de PANI LB verzi nu a fost studiată până în prezent.

Credem că culoarea filmelor de PANI LB nu poate fi explicată simplu prin procesele de deprotonare sau protonare a formei emeraldină a PANI. În cazul nostru, filmele monoparticulate au un maxim de absorbție, care nu corespunde formei emeraldină deprotonată așa cum este deplasat spre roșu cu peste 100 nm. De asemenea, este improbabil ca deprotonarea formei emeraldină (protonată) verde a PANI să aibă loc la temperatură ambiantă. Presupunem că atât lungimea de undă a luminii absorbite, cât și cea a luminii difuzate au efect asupra culorii PANI. Cu creșterea dimensiunii particulei lumina difuzată se deplasează progresiv spre roșu. O

asemenea dependență a lungimii de undă a luminii difuzate de dimensiunea particulei este cunoscută sub denumirea de efectul lui Mie și este frecvent observat la sistemele coloidale.

Legăturile de hidrogen între particulele de PANI și moleculele de apă sunt probabil responsabile de formarea particulelor agregate. Datorită capacității mari a formei protonate a PANI de a forma legături de hidrogen cu apa, intercalarea moleculelor de apă în PANI se așteaptă să fie mult mai pronunțată în mediu acid comparativ cu mediul neutru sau bazic. De aceea, difuzia apei în timpul imersiei filmelor monoparticulate în mediu acid poate fi responsabilă de formarea agregatelor și apariția culorii verzi. Deplasarea spectrului optic în timpul uscării este inversă.

III.3.4 Filme de polianilină înalt organizate și auto-orientate

După polimerizare și spălare, PANI a fost redispersată într-o soluție de acid formic. Pentru a studia morfologia suspensiei, s-a folosit un microscop optic (figura 10A). Sunt vizibile agregate importante care pot atinge dimensiunea de 130 μm . Aceste agregate sunt compuse din particule mici, de formă sferică a căror dimensiune este de aproximativ 2 μm .

Apoi, s-a studiat aceeași suspensie diluată în timpul uscării la temperatura ambiantă. Pentru aceasta, microscopul a fost focalizat pe o zonă a eșantionului unde era vizibil un agregat. Formarea filmului a fost urmărită prin microscopie optică (figura 10).

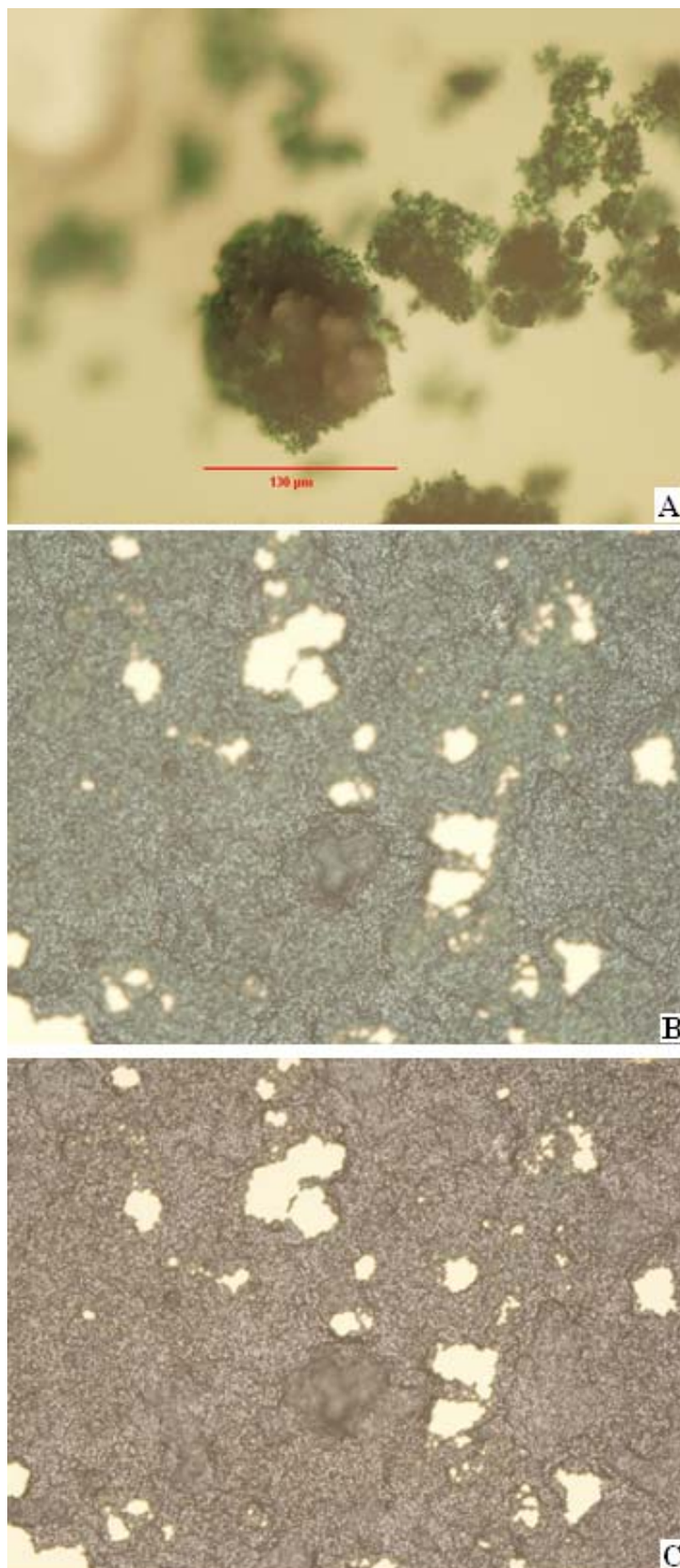


Figura 10. Imagini obținute prin microscopie optică a suspensiei de PANI în timpul uscării la temperatura ambiantă pe un suport din sticlă.

Sucesiunea de imagini prezintă diminuarea în volum a agregatelor în timpul uscării, care se reduce la jumătate. Această distrugere este urmată de o compactizare a materiei pentru a forma filmul de PANI. Se observă, de asemenea, modificarea culorii eșantionului care trece de la verde la bleu pentru ca în final să devină violet.

Una dintre particularitățile filmelor de PANI înalt cristaline și auto-orientate este culoarea lor violetă. Figura 11 prezintă spectrele de absorbție ale acestor filme în domeniul vizibil.

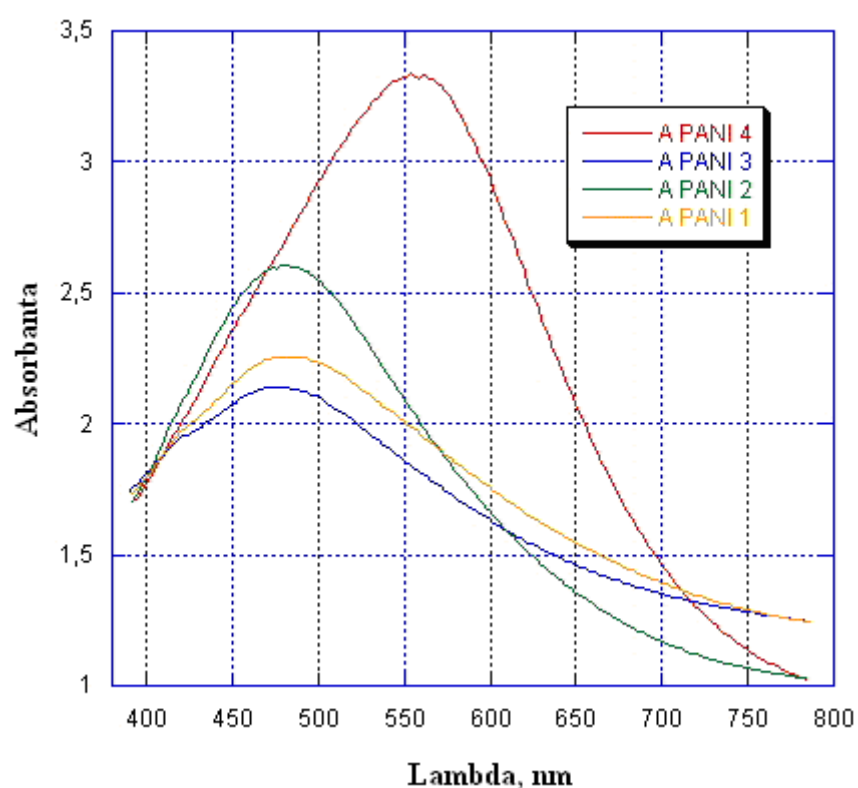


Figura 11. Spectre de absorbție în domeniul vizibil caracteristice filmelor de PANI.

Se observă că maximul de absorbție este cuprins între 530 și 570 nm spre deosebire de filmele formei protonate a PANI obținute până în prezent de culoare verde, care au un maxim de absorbție în domeniul vizibil situat la 800 nm. Culoarea violetă a fost întotdeauna atribuită unei PANI izolatoare²².

În ceea ce privește dependența conductivității electrice a filmelor de temperatură, măsurătorile utilizate în mod tradițional identifică mecanismul de transport al sarcinilor electrice în filmele de PANI la scară microscopică. S-au realizat măsurători ale conductivității electrice în planul filmului (măsurători longitudinale) (figura 12) și în plan perpendicular la suprafața filmului (măsurători transversale).

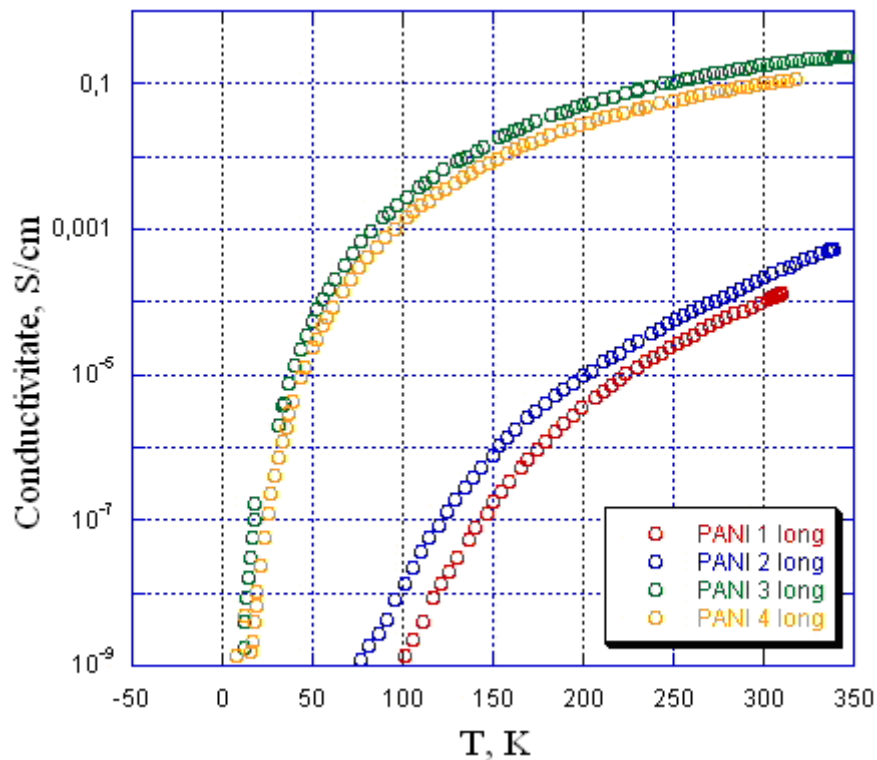


Figura 12. Conductivitatea electrică a filmelor de PANI în funcție de temperatură.

Conductivitatea electrică crește foarte repede, la 300K ea fiind cu aproape 9 ordine de mărime mai mare atingând 0.1 S/cm. Se observă, de asemenea, că filmele care prezintă fisuri ale suprafețelor (PANI 1 și PANI 2) au o valoare mai scăzută a conductivității electrice, dar au un comportament similar cu al celorlalte două filme (suprafața lor pare a fi netedă), la schimbarea temperaturii.

De menționat următorul aspect: culoarea PANI nu poate fi legată direct de conductivitatea electrică.

Filmele înalt cristaline nu absorb apă într-o soluție apoasă de HCl și în consecință nu își modifică culoarea, în timp ce în soluție de acid formic ele absorb 14% apă și devin bleu dar niciodată verzi iar după uscare sunt din nou violet.

III.3.3 Concluzii

S-a arătat pentru prima dată cum culoarea PANI este rezultatul atât al gradului de protonare și/sau oxidare, cât și al dimensiunii elementelor care interacționează cu lumina. Dacă dimensiunea este cuprinsă între 400 și 800 nm, difuzia luminii contribuie la culoarea PANI.

La rândul său dimensiunea elementelor ce interacționează cu lumina depinde de hidratarea PANI determinând capacitatea de formare a agregatelor. Pentru cele două tipuri de filme de PANI (înalt cristaline și auto-orientate și monomarticulate) sunt constituite din elemente cu o dimensiune mai mică de 400 nm, ele sunt violet (culoare atribuită formei pernigranilină: izolatoare), și în același timp conductoare.

III.3.4 Bibliografie

- ¹ Gospodinova, N.; Terlemezyan, L. *Prog. Polym. Sci.*, 1998, 23, 1443.
- ² Gospodinova, N., Mokreva, P. and Terlemezyan, L., *Polymer*, 1993, 34, 1330–1332.
- ³ MacDiarmid, A. G., Chiang, J. C., Richter, A. F., Somasiri, N. L. D. and Epstein, A. J., in *Conducting Polymers*, ed. L. Alcacer. Reidel Publishing Co., Dordrecht, 1987, pp. 105–120.
- ⁴ Chiang, J. and MacDiarmid, A. G., *Synth. Met.*, 1986, 13, 193–205.
- ⁵ Bernard, M. C. and Hugot-Le Goff, A., *Surface and Interface Analysis*, 1992, 19, 27–32.
- ⁶ Kang, E. T., Neoh, K. G. and Tan, K. L., *Surface and Interface Analysis*, 1993, 20, 833–840.
- ⁷ Neoh, K. G., Kang, E. T. and Tan, K. L., *Polymer*, 1992, 33, 2292–2298.
- ⁸ Neoh, K. G., Kang, E. T. and Tan, K. L., *Polym. Degrad. Stab.*, 1994, 45, 77–81.
- ⁹ Kang, E. T., Neoh, K. G. and Tan, K. L., *Synth. Met.*, 1995, 68, 141–144.
- ¹⁰ Kang, E. T., Neoh, K. G. and Tan, K. L., *Adv. Polym. Sci.*, 1993, 106, 136–190.
- ¹¹ N. Gospodinova, P. Mokreva, L. Terlemezyan, *Chem. Commun.*, 1992, 923.
- ¹² M.K. Ram, B.D. Malhotra, *Polymer* 37, 1996, 4809.

- ¹³ T.L. Porter, D. Thompson, M. Bradley, *Thin Solid Films* 288, 1996, 268.
- ¹⁴ A. Riul, Jr., L.H.C. Mattoso, G.D. Telles, P.S.P. Herrmann, L.A. Colnago, N.A. Parizotto, V. Baranauskas, R.M. Faria, O.N. Oliveira, Jr., *Thin Solid Films* 284, 1996, 177.
- ¹⁵ A.T. Royappa, M.F. Rubner, *Langmuir* 8, 1992, 3168.
- ¹⁶ J.H. Cheung, E. Punkka, M. Rikukawa, R.B. Rosner, A.T. Royappa, M.F. Rubner, *Thin Solid Films* 210/211, 1992, 246.
- ¹⁷ J.H. Cheung, M.F. Rubner, *Thin Solid Films* 244, 1994, 990.
- ¹⁸ C.-W. Chen, J.-H. Yeh, T.-J. Liu, *Thin Solid Films* 515, 2007, 7299.
- ¹⁹ S. Ställberg, T. Teorell, *Trans. Faraday Soc.* 35, 1939, 1413.
- ²⁰ L. Tosheva, N. Gospodinova, L. Vidal, I. Mihai, M. Defaux, D. A. Ivanov, A. M. Doyle, Monoparticulate film of polyaniline, *Thin Solid Films*, 2009, 517, 5459.
- ²¹ P. Granholm, J. Paloheimo, H. Stubb, *Synth. Met.* 84, 1997, 783.
- ²² P. Rannou, A. Gawlicka, D. Berner, A. Pron, M. Nechtschein, D. Djurado, *Macromolecules*, vol 31, p 3007 – 3015, 1998.

Capitolul III.4

*Legătura dintre structura anionilor
și transportul acestora în
polianilină*

CUPRINS

III.4.1	Introducere	108
III.4.2	Studiul potențometric al membranelor	109
III.4.3	Studiul transportului anionic prin membrane	111
III.4.4	Concluzii	112
III.4.5	Bibliografie	112

III.4.1 Introducere

În mod obișnuit, electrozii selectivi de ioni (ESI) sunt alcătuiți dintr-o matrice polimeră, de obicei poli(clorura de vinil) (PVC), plastifiant, aditivi ionici ionofori și lipofili¹. Matricea polimeră inertă prevede necesitatea stabilității mecanice. În ciuda faptului că au existat unele încercări de a înlocui PVC-ul cu alți polimeri, dintre care cauciuc siliconic²⁻⁴, poliuretan⁵⁻⁷, teflon⁸, PVC-ul rămâne încă matricea membranei cea mai frecvent utilizată.

Cantitatea de plastifiant prezentă în membrană influențează proprietățile fizice ale acesteia și asigură mobilitatea constituenților înglobați⁹. Ionoforul lipofil (neutru sau încărcat) reglează selectivitatea senzorului potențiomtric. Aditivii lipofili (de exemplu, sărurile alchilamoniu pentru senzorul anionic sau tetrafenilboratii pentru senzorul cationic) diminuează rezistența membranei din PVC plastifiată, asigură selectivitate membranei și o optimizează.

Deosebit de provocatoare este determinarea selectivității pentru anionii sulfat și fosfat puternic hidrofil¹⁰⁻¹³. Transferul (de interfață) ionilor mici și al celor având sarcină multiplă este mai puțin favorabil decât transferul ionilor voluminoși cu sarcină electrică simplă¹⁰.

În cadrul acestui capitol s-a studiat transportul anionilor cu diferite grade de hidratare printr-o membrană din PVC acoperită superficial cu un strat de PANI depus în timpul polimerizării anilinei.

Conform analizei de microscopie electronică de baleaj (MEB), stratul de PANI ce acoperă membrana din PVC este format din particule cu diametrul de aproximativ 30-40 nm (figura 1A). Prin analiza de raze X s-a monitorizat structura semicristalină a particulelor (figura 1B). Astfel, stratul apare ca un film cu o impachetare densă alcătuit din particule solide. Este rezonabil de presupus că transportul speciilor cu masă moleculară mică printr-o astfel de structură solidă, are loc numai prin spațiile dintre particule.

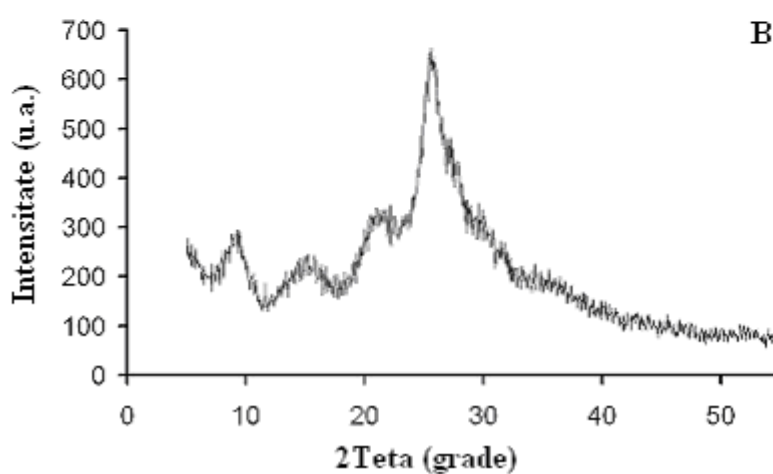
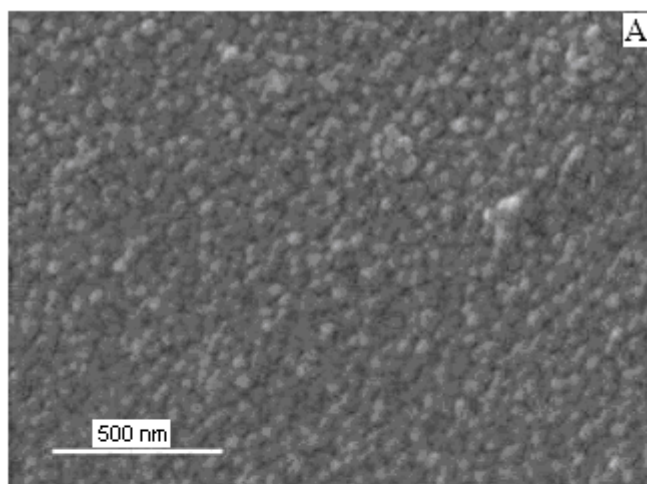


Figura 1. (A) Imagine de MEB și (B) model de difracție de raze X al stratului de PANI depus pe suprafața membranei din PVC.

III.4.2 Studiul potențimetric al membranelor

Din membrana preparată a fost decupat un disc cu diametrul de 10 mm care a fost lipit pe un suport polimeric inelar cu un diametru intern de 8 mm cu un amestec PVC/THF și montat într-un corp de electrod în vederea măsurărilor potențimetrice. Pentru umplerea electrodului s-a folosit o soluție apoasă de Na_2SO_4 1M și NaCl 10^{-6} M. Toate măsurătorile au fost efectuate la temperatura mediului ambiant cu celule de tipul: Ag; AgCl; KCl 3M || soluție eșantion | membrană | soluție de umplere; AgCl; Ag.

Forța electromotoare (ΔE) a fost măsurată cu ajutorul unui ion-metru digital. Electrozii au fost imersați în 50 ml apă distilată și calibrați prin completări ulterioare de 2 μ l, 10 μ l, 100 μ l, 1 ml și 10 ml soluție de sulfat de sodiu 0.1M. Coeficienții de selectivitate potențiometrică ($k_{SO_4^{2-}, J}^{MPM}$) au fost determinați prin metode cunoscute în soluții tampon cu 0.1M acid 2-[4-(2-hidroxietil)-1-piperazino]-etansulfonic (HEPES)¹³. O soluție 1.0×10^{-3} M de ion primar (SO_4^{2-}) a fost folosită ca referință.

Membranele acoperite cu PANI prezintă un răspuns practic Nernstian stabil și reproductibil - $22.4 \pm mV \cdot decade^{-1}$ la sulfat, într-un domeniu de concentrații cuprins între 4×10^{-6} și 2×10^{-2} M pentru 35 de zile.

De remarcat faptul că selectivitatea potențiometrică a membranelor acoperite cu PANI este comparabilă cu a electrozilor selectivi sulfat raportată de Umezawa și colab.¹³ (Tabelul 1).

Tabelul 1. Comparație între coeficienții de selectivitate potențiometrică ($k_{SO_4^{2-}, J}^{MPM}$) obținuți în acest studiu și cei din literatură¹³.

Anion de detectat, J	Membrane experimentale		Literatură ¹³	
	Membrane neacoperite	Membrane acoperite cu PANI	Membrane fără ionofor	Membrane cu bis-tiouree drept ionofor
SCN ⁻	4.1 ± 0.1	2.3 ± 0.4	5.0	2.9
NO ₃ ⁻	3.3 ± 0.2	2.3 ± 0.2	2.9	1.6
Br ⁻	2.1 ± 0.2	1.5 ± 0.3	2.2	1.1
Cl ⁻	0.9 ± 0.1	0.3	0.8	-0.1
CH ₃ COO ⁻	1.0 ± 0.2	-1.4 ± 0.3	-0.8	-1.5

III.4.3 Studiul transportului anionic prin membrane

Membrana fixată într-un tub cilindric din teflon, testată individual separă faza apoasă "acceptoare" (apă distilată) (2ml) de faza apoasă "donoare" (2ml) ce conține în săruri de sodiu (clorură, sulfat și nitrat) 0.1M. Faza acceptoare a fost puternic amestecată cu ajutorul unui agitator magnetic, iar cantitatea de anioni Cl^- , SO_4^{2-} și NO_3^- difuzată prin membrană spre soluția acceptoare a fost determinată prin electroforeză capilară folosind capilare din siliciu. Selectivitatea ridicată a sulfatului a fost confirmată prin rezultatele de difuzie anionică prin membrane. Spre deosebire de membranele neacoperite, transferul anionilor hidrofili, SO_4^{2-} , este mai bun decât al celor liofili de Cl^- și NO_3^- prin membranele acoperite cu PANI (figura 2).

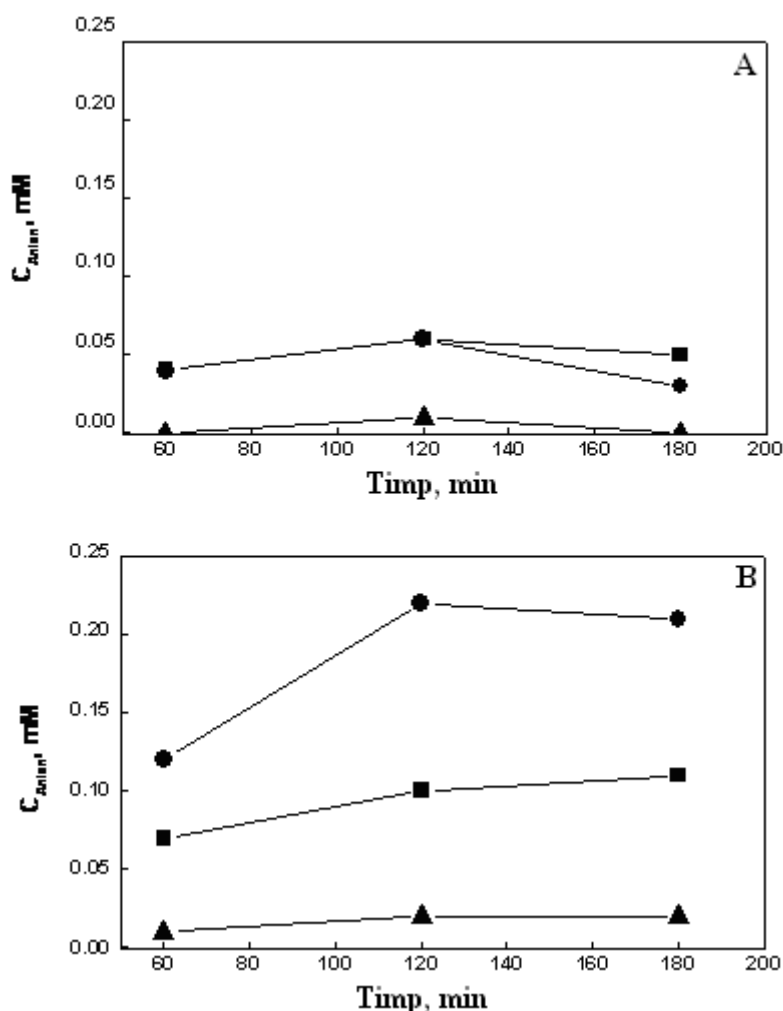


Figura 2. Dependența în timp a concentrației pentru SO_4^{2-} (●), Cl^- (■), NO_3^- (▲) difuzată prin membranele neacoperite (A) și prin membranele acoperite cu PANI (B) în soluția acceptoare.

Atât selectivitatea potențimetrică cât și selectivitatea transportului nu pot fi explicate prin proprietățile de schimb de ioni ale PANI. Difuzia mai rapidă a anionilor hidrofili comparativ cu a celor liofili prin stratul de PANI, se poate interpreta prin dependența stransă dintre hidratarea PANI și natura anionilor prezenți în soluțiile apoase inconjurătoare. Acest fenomen a fost deja observat la formarea cristalitelor mici și asamblarea acestora în timpul obținerii filmelor de PANI cu cristalinitate înaltă și auto-orientate (capitolul III.1).

Se presupune că anionii cu capacitate mai mare de hidratare cum ar fi ionii sulfat ar trebui să perturbe structura apei mai eficient decât anionii clorură. Diminuarea interacțiunilor între moleculele de apă, datorată prezenței anionilor cu capacitate mare de hidratare poate asigura o hidratare eficientă a atomilor de azot aminici de pe suprafața particulelor de PANI. Interacțiunile puternice apă-PANI par a fi favorabile transportului soluțiilor de hidrofili prin stratul de PANI. Se poate presupune că creșterea hidratării PANI în prezența anionilor cu capacitate mare de hidratare oferă o nouă modalitate de a recunoaște alte specii hidrofile¹⁴.

III.4.4. Concluzii

Anionii "distrugători" ai structurii apei favorizează penetrarea acesteia în filmele de PANI semicristaline și chiar înalt cristaline. S-a arătat că transportul anionilor SO_4^{2-} printr-o membrană pe bază de poli(clorură de vinil) devine mult mai eficient după depunerea PANI pe suprafața acesteia, în timp ce prezența acestui strat de PANI nu influențează transportul ionilor clorură. Aceasta reprezintă o nouă perspectivă pentru detectarea anionilor înalt hidratați.

III.4.5 Bibliografie

¹ E. Bakker, P. Bühlmann, E. Pretsch, Chem. Rev. 1997, 97, 3083.

² K. Kimura, T. Matsuba, Y. Tsujimura, M. Yokoyama, Anal. Chem. 1992, 64, 2508.

³ J. H. Shin, D. S. Sakong, H. Nam, G. S. Cha, Anal. Chem. 1996, 68, 221.

⁴ B. K. Oh, C. Y. Kim, H. J. Lee, K. L. Rho, G. S. Cha, H. Nam, Anal. Chem. 1996, 68, 503.

- ⁵ E. Lindner, V. V. Cosofret, R. P. Buck, T. A. Johnson, R. B. Ash, M. R. Neuman, K. J. Kao, J. M. Anderson, *Electroanalysis* 1995, 7, 864.
- ⁶ C. Espadas-Torre, M. E. Meyerhoff, *Anal. Chem.* 1995, 67, 3108.
- ⁷ G. S. Cha, D. Liu, M. E. Meyerhoff, H. C. Cantor, A. R. Midgley, H. D. Goldberg, R. B. Brown, *Anal. Chem.* 1991, 63, 1666.
- ⁸ C.-Z. Lai, S. S. Koseoglu, E. C. Lugert, P. G. Boswell, J. Rábai, T. P. Lodge, P. Bühlmann, *J. Am. Chem. Soc.* Doi: 10.1021/ja808047x.
- ⁹ M. A. Simon, R. P. Kusy, *Polymer* 1993, 34, 5106.
- ¹⁰ E. Bakker, P. Bühlmann, E. Pretsch, *Anal. Chem.* 1999, 71, 915.
- ¹¹ M. Fibbioli, M. Berger, F. Schmidtchen, E. Pretsch, *Anal. Chem.* 2000, 72, 156.
- ¹² M. Morigi, E. Scavetta, M. Berrettoni, M. Giorgetti, D. Tonelli, *Anal. Chim. Acta.* 2001, 439, 265.
- ¹³ S. Nishizawa, P. Bühlmann, K. P. Xiao, Y. Umezawa, *Anal. Chim. Acta* 1998, 358, 35.
- ¹⁴ Tatiana V. Shishkanova, David Sykora, Hana Vinšová, Iulia Mihai and Natalia P. Gospodinova, A Novel Approach to Improve the Transport of Sulphate Anions Through Poly(vinyl chloride) Based Membrane, *Electroanalysis*. (acceptată spre publicare)

Capitolul IV

Concluzii generale și perspective

In această teză s-a arătat pentru prima dată că **apa reprezintă un element crucial in organizarea catenelor de PANI**. Formarea cristalitelor primare mici de PANI in timpul polimerizării este favorizată de intercalarea moleculelor de apă între catene datorită hidratării crescute a atomilor de azot aminici. O astfel de hidratare este responsabilă, de asemenea, de creșterea anizotropă a cristalitelor primare pe un suport solid in timpul evaporării apei. Legarea atomilor de azot aminici prin legături de hidrogen, permite intercalarea moleculelor de apă in rețeaua cristalină a PANI și generează o axă de creștere corespunzătoare celei mai mari energii de coeziune, in lungul fibrelor. Aceasta favorizează formarea fibrelor dispuse perpendicular la suprafața suportului, "transmiterea" orientării interacțiunilor $\pi-\pi$ la scară macroscopică (până la 300 μm , ceea ce corespunde grosimii filmelor) și nu in ultimul rând transportul sarcinilor electrice in lungul fibrilelor.

Transportul sarcinilor electrice între atomii apropiați datorită legăturilor de hidrogen la distanțe mai mici decât cele asigurate de interacțiunile $\pi-\pi$ ar trebui să deschidă noi perspective in dezvoltarea electronicii pe bază de semiconductori organici.

Introducerea anionilor "distrugători" in apă (cum ar fi HCOO^-) este o condiție indispensabilă pentru hidratarea atomilor de azot aminici ai catenelor de PANI, astfel, anionii de Cl^- intr-o concentrație mare asigură neutralizarea sarcinilor electrice pozitive (atomii de azot iminici protonați). O altă consecință a creșterii forței ionice a mediului apos constă in diminuarea unghiurilor de torsiune de-a lungul catenei (rezultate confirmate prin simulări). Cele două fenomene favorizează formarea cristalelor de PANI pe parcursul polimerizării.

Trebuie subliniat faptul că formarea filmelor auto-orientate și inalt cristaline (grad de cristalinitate mai mare de 80%) plecând de la un sistem eterogen (suspensie apoasă) printr-o simplă uscare pe un suport solid este un fenomen fără precedent in domeniul cristalizării polimerilor.

Anionii "distrugători" ai structurii apei favorizează penetrarea acesteia in filmele de PANI semicristaline și chiar inalt cristaline. S-a arătat că transportul anionilor SO_4^{2-} printr-o membrană pe bază de poli(clorură de vinil) devine mult mai eficient după depunerea PANI pe suprafața acesteia, in timp ce prezența acestui strat

de PANI nu influențează transportul ionilor clorură. Aceasta reprezintă o nouă perspectivă pentru detectarea anionilor înalt hidratați.

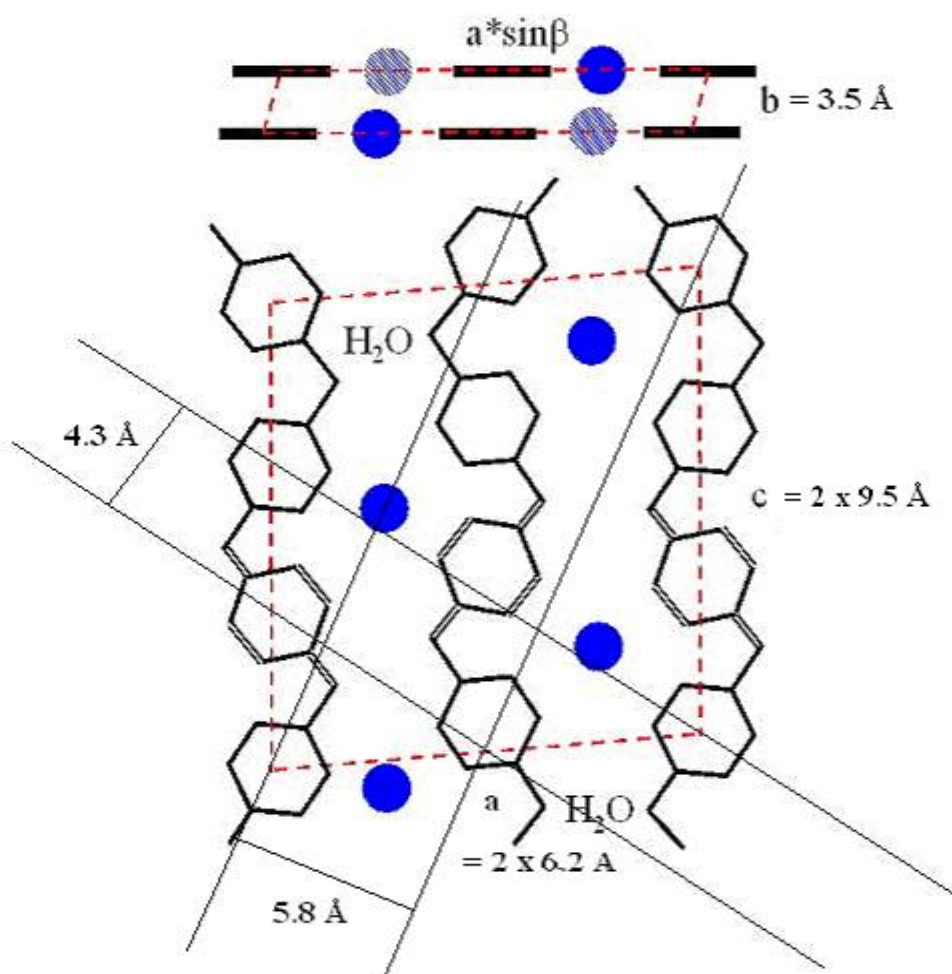
S-a prezentat o nouă imagine asupra originii culorii PANI și legătura dintre culoarea și conductivitatea acestuia. Utilizând filmele de PANI înalt cristaline și cele formate dintr-un singur strat de particule cu diametrul de 30 nm (obținute prin tehnica Langmuir-Blodgett, LB) drept "filme model" s-a arătat pentru prima dată cum culoarea PANI este rezultatul atât al gradului de protonare și/sau oxidare, cât și al dimensiunii elementelor care interacționează cu lumina. Dacă dimensiunea este cuprinsă între 400 și 800 nm, difuzia luminii contribuie la culoarea PANI. La rândul său dimensiunea elementelor ce interacționează cu lumina depinde de hidratarea PANI determinând capacitatea de formare a agregatelor. Pentru că cele două tipuri de filme de PANI sunt constituite din elemente cu o dimensiune mai mică de 400 nm, ele sunt violete (culoare atribuită formei pernigranilină: izolatoare), și în același timp conductoare. Filmele înalt cristaline nu absorb apă într-o soluție apoasă de HCl și în consecință nu își modifică culoarea, în timp ce în soluție de acid formic ele absorb 14% apă și devin bleu dar niciodată verzi iar după uscare sunt din nou violete. Mult mai permeabile la apă filmele de PANI LB sunt verzi în timpul imersiei în mediu acid indiferent de tipul de acid utilizat și după uscare ele devin din nou violete.

Rezultatele obținute pe parcursul elaborării acestei teze oferă, pe de o parte, o lumină nouă asupra structurii, proprietăților și potențialelor aplicații ale PANI, iar pe de altă parte, fără îndoială, ele dau o motivație puternică continuării cercetărilor în domeniu spre a înțelege mai bine natura acestui polimer ce rămâne încă mult mai inteligent decât noi.

Anexe

Anexa 1: ATRIBUIREA DISTANTELOR IN MOTIVUL GEOMETRIC AL POLIANILINEI III.1-22

h	k	l	Unghi (°)	Distanță (Å)	Descriere
0	0	1	4,5	20,3	parametrul c al motivului = distanța in lungul catenei compusă din 4 motive de anilină
0	0	2	9,3	9,5	jumătatea parametrului c al motivului = jumătatea distanței in lungul catenei compusă din 4 motive de anilină
2	0	0	13,8	6,2	jumătatea parametrului a al motivului = distanța dintre 2 catene intercalate cu Cl ⁻ sau H ₂ O
2	0	1	15,1	5,8	distanța dintre 2 catene de PANI
2	0	3	20,7	4,3	distanța dintre 2 nuclee fenilenice ale aceleiași catene
0	1	0	25,3	3,5	parametrul b al motivului = distanța dintre 2 nuclee fenilenice suprapuse = distanța aigurată de interacțiunile π-π



Valorificarea rezultatelor cercetării

LUCRĂRI PUBLICATE

1. Natalia Gospodinova, Dimitri A. Ivanov, Denis V. Anokhin, **Iulia Mihai**, Loïc Vidal, Sulyvan Brun, Julia Romanova, Alia Tadjer, *Unprecedented Route to Ordered Polyaniline: Direct Synthesis of Highly Crystalline Fibrillar Films with Strong π - π Stacking Alignment*, Macromol. Rapid Commun. 2009, 30, 29.
2. L. Tosheva, N. Gospodinova, L. Vidal, **I. Mihai**, M. Defaux, D. A. Ivanov, A. M. Doyle, *Monoparticulate film of polyaniline*, Thin Solid Films, 2009, 517, 5459.
3. Tatiana V. Shishkanova, David Sykora, Hana Vinšová, **Iulia Mihai** and Natalia P. Gospodinova, *A Novel Approach to Improve the Transport of Sulphate Anions Through Poly(vinyl chloride) Based Membrane*, Electroanalysis. (acceptată spre publicare)
4. **Iulia Mihai**, Maria Ivănoiu, Mircea Grigoraș, *Synthesis and characterization of some arylenimine polymers containing N-hexil-3,6-carbazolyldiyl units*, Scientific Study & Research, 2008, Volume IX, no.3, 411.

LUCRĂRI ÎN CURS DE PUBLICARE

1. **Iulia Mihai**, Maria Ivănoiu, Loredana Văcăreanu (Stafie), Mircea Grigoraș, *Suzuki polycondensation: a simple way for synthesis of new polyazines containing thiophene and fluorene moieties*, e-Polymers (trimisă spre publicare)
2. **Iulia Mihai**, Maria Ivănoiu, Loredana Văcăreanu (Stafie), Mircea Grigoras, *Polyazomethines with triphenylamine groups synthesized by Suzuki coupling reactions* (in curs de redactare)

COMUNICĂRI ORALE

1. *Quelle est la couleur de la polyaniline ? Un nouveau regard*

prezentată în cadrul unui seminar la Institut de Chimie des Surfaces et Interfaces, Mulhouse, France, 19 iunie 2008

Co-autor: N. Gospodinova

2. *Sinteza poliazometinelor prin cataliză organometalică reductivă*

prezentată în cadrul celei de-a 21 Sesiuni de comunicări științifice a Institutului de Chimie Macromoleculară "Petru Poni" Iași, 26-29 septembrie 2007

Co-autori : M. Ivănoiu, M. Grigoraș

3. *Sinteza și caracterizarea filmelor de polianilină înalt cristaline și orientate*

prezentată în cadrul Sesiunii științifice a Facultății de Inginerie Chimică, Mai 2007, Știința Polimerilor, Iași, România

Co-autori : M. Ivănoiu, S. Dorey, N. Gospodinova, D. Anokhin, D. Ivanov

4. *Caracterizarea copolimerilor bloc pe bază de poli(caprolactonă) și poli(dimetilsiloxan)*

prezentată în cadrul Zilelor științifice ale Facultății de Inginerie Chimică și Protecția Mediului, 18-19 ianuarie 2007, Iași, România

Co-autor cu C. Gordin, M. Rusu, C. Delaite, S. Salhi

5. *Polimeri conjugați obținuți prin cataliză organometalică reductivă*

prezentată în cadrul Zilelor științifice studențești ale Facultății de Chimie Industrială, 20 Mai 2005, Iași, România

Co-autori : I. Râpanu, M. Ivănoiu

6. *Polimeri funcționali pe bază de poli(alcool vinilic)*

prezentată în cadrul Zilelor științifice studențești ale Facultății de Chimie Industrială, 20 Mai 2005, Iași, România

Co-autor cu I. Râpanu, V. Bulacovschi, M. Ivănoiu

7. *Obținerea poliazometinelor prin cataliză organometalică reductivă*

prezentată în cadrul Sesiunii științifice studentești a Facultății de Chimie Industrială,
Mai 2004, Iași, România

Co-autor cu D. Gh. Conduruță, M. Ivănoiu

POSTERE

1. *Unprecedented Route to Ordered Polyaniline: Direct Synthesis of Highly-Crystalline Fibrillar Films with Strong π - π Stacking Alignment*

Natalia Gospodinova, Dimitri A. Ivanov, Denis V. Anokhin, **Iulia Mihai**, Loïc Vidal, Sulyvan Brun, Julia Romanova, Alia Tadjer

The 11th JCF-Frühjahrssymposium, 11-14 martie 2009, Essen, Germania

2. *Synthèse et caractérisation de certains polymères arylénimine contenant des unités N-hexil-3,6-carbazolyldiyl*

I. Mihai, M. Ivănoiu, M. Grigoraș

Le Cinquième colloque Franco-Roumain de Chimie Appliquée, 25-29 iunie 2008, Bacău, România

3. *Influența condițiilor de polimerizare asupra cristalinității polianilinei*

I. Mihai, M. Ivănoiu, S. Dorey, N. Gospodinova, D. Anokhin, D. Ivanov

8^{ème} Colloque Franco-Roumain sur les Polymères, 26 – 30 august 2007, Grenoble, Franța

4. *The effect of reaction parameters on polyaniline powders crystallinity*

I. Mihai, M. Ivănoiu, S. Dorey, D. Anokhin, D. Ivanov, N. Gospodinova

The Sixth International Congress in Materials Science and Engineering, 24-27 Mai 2007, Iași, România