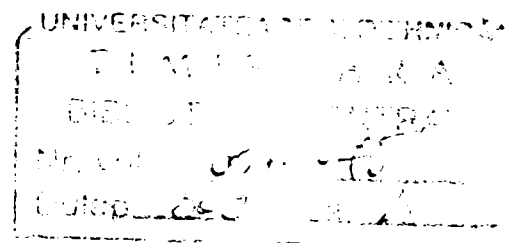


*UNIVERSITATEA "POLITEHNICA" TIMISOARA*  
*Facultatea de Chimie Industrială și Ingineria Mediului*

**ing. Nicoleta-Simona PLEȘU**

**CONTRIBUȚII LA STUDIUL POLIMERIZĂRII CHIMICE  
ȘI ELECTROCHIMICE A ANILINEI**



*Conducător științific:*  
*Prof. dr. ing. Ionel MANOVICIU*

BIBLIOTECA CENTRALĂ  
UNIVERSITATEA "POLITEHNICA"  
TIMIȘOARA

**2003**

Cuprins .....	1
Introducere .....	3
Capitolul 1. Polimeri conductori.....	7
1.1. Metode de sinteză.....	8
1.1.1 Metode de obținere chimice.....	9
1.1.1.1. Polimerizarea monomerilor nesaturați.....	9
1.1.1.2. Poliadiția monomerilor cu grupări bifuncționale.....	9
1.1.2. Metode de obținere electrochimice.....	12
1.2. Transportul de sarcină în polimeri.....	16
1.3. Principalele clase de polimeri conductori.....	21
1.3.1. Poliacetilene.....	22
1.3.2. Polidiacetilene.....	23
1.3.3. Polipiroli.....	23
1.3.4. Politiofen.....	27
1.3.5. Poliselenofene.....	31
1.3.6. Polifuran.....	32
1.3.7. Poliindoli.....	32
1.3.8. Polipiridine.....	33
1.3.9. Poliparafenilene (PPF).....	33
1.3.10. Poliparafenilensulfuri(PFS).....	37
1.3.11. Poliparafenilenvinilene (PFV).....	38
1.3.12. Polianiline.....	39
1.3.12.1. Metode de sinteză a polianilinei.....	43
1.4. Metode de investigare a polimerilor conductori.....	59
1.4.1. Voltametria liniară și ciclică.....	59
1.4.2. Microbalanța electrochimică de cuarț (Electrochemical quartz cristal microbalance – EQCM).....	59
1.5. Principalele domenii de utilizare ale polimerilor conductori.....	60
Cap. 2. Partea experimentală.....	64
2.1. Sinteza chimică a polianilinei în mediu apos de acid sulfuric și fenilfosfinic și caracterizarea polianilinei obținute.....	65
2.1.1. Materii prime și materiale.....	66
2.1.2. Metodologia de lucru.....	66
2.1.2.1. Spectroscopia în IR și UV-VIS.....	70
2.1.2.2. Determinarea densității polimerului.....	70
2.1.2.3. Determinarea solubilității.....	70
2.1.2.4. Determinarea viscozității inerente.....	70
2.1.2.5. Comportarea acido-bazică a polianilinei.....	71
2.1.2.6. Comportarea redox a polianilinei.....	71
2.1.2.7. Determinarea conductivității.....	73
2.1.2.8. Stabilitatea polimerului.....	73
2.1.3. Rezultate și discuții.....	74
2.1.3.1. Influența condițiilor de sinteză asupra reacției de polimerizare.....	74
1.2.4.1.1. Influența temperaturii.....	83
1.2.4.1.2. Influența concentrației de acid.....	90
1.2.4.1.3. Influența concentrației de oxidant.....	96

2.1.3.2. Caracterizarea polimerului sintetizat.....	101
2.1.3.2.1. Analiza IR și UV.....	101
2.1.3.2.2. Densitatea polimerului sintetizat.....	108
2.1.3.2.4. Solubilitatea polimerului sintetizat.....	111
2.1.3.2.5. Viscositatea inerentă a polimerului sintetizat.....	114
2.1.3.2.6. Comportarea acido-bazică a polimerului sintetizat.....	118
2.1.3.2.7. Comportarea redox a polimerului sintetizat.....	120
2.1.3.2.8. Conductivitatea polimerului sintetizat.....	126
2.1.3.2.9. Stabilitatea termică a polimerului sintetizat.....	131
2.1.4. Concluzii.....	137
2.2. Sinteza electrochimică a polianilinei pe diferite materiale și caracterizarea filmelor obținute.....	140
2.2.1. Metodologia de lucru.....	140
2.2.2. Polimerizarea anilinei pe electrozi de platină.....	143
2.2.3. Polimerizarea anilinei pe electrozi de nichel și nichel scheletat.....	151
2.2.4. Polimerizarea anilinei pe electrozi de inox.....	159
2.2.5. Caracterizarea filmelor de polianilină obținute electrochimic.....	162
2.2.5.1. Spectroscopie IR și UV-VIS.....	162
2.2.4.2. Viscositatea specifică a polianilinei obținute electrochimic.....	165
2.2.4.3. Stabilitatea termică a polianilinei obținute electrochimic.....	166
2.2.4.4. Efectul pH -ului asupra filmelor de polianilină obținute electrochimic.....	167
2.2.4.5. Morfologia filmelor de polianilină obținute electrochimic.....	171
2.2.5. Concluzii.....	175
Capitolul 3. Aplicații.....	178
3.1. Dispersii de polianilină în rășini acrilice.....	178
3.1.1. Materii prime și materiale.....	179
3.1.2. Metodologia de lucru.....	180
Rezultate și discuții.....	182
3.1.3.1. Influența concentrației de polianilină asupra caracteristicilor reologice ale lacului semiconductor.....	182
3.1.3.2. Influența concentrației de polianilină asupra durității peliculei.....	186
3.1.3.3. Influența concentrației de polianilină asupra elasticității peliculei.....	187
3.1.3.4. Influența concentrației de polianilină asupra rezistenței electrice a lacului semiconductor și a conductivității peliculei.....	188
3.1.3.5. Stabilitatea produsului obținut.....	190
3.1.3.1. Concluzii.....	200
3.2. Compozite Polianilină-Polistiren Divinil Benzen (PANI-PSDVB).....	201
3.2.1. Materii prime și materiale.....	201
3.2.2. Metodologia de lucru.....	202
3.2.3. Rezultate și discuții.....	203
3.2.4. Concluzii.....	222
3.3. Electrode selectiv pentru ioni sulfat și clorură pe bază de polianilină.....	223
3.3.1. Materii prime și materiale.....	224
3.3.2. Metodologia de lucru.....	224
3.3.3. Rezultate și discuții.....	225
3.3.4. Concluzii.....	231
Concluzii generale.....	232
Bibliografie.....	240

## INTRODUCERE

Descoperirea primilor polimeri conductori intrinseci (PCI) la sfârșitul anilor '70, de către H. Shirakawa, A. G. Mac-Diarmid și A. Heeger s-a deschis un nou domeniu promițător și interesant de studiu care are ca scop obținerea în laborator dar și la scară industrială a unor materiale mai ușor de procesat și de obținut în comparație cu conductorii metalici clasici pe de o parte și cu o conductivitate mai ridicată, mai uniformă și proprietăți mecanice mai bune decât materialele plastice cu umplură de carbon, cunoscute sub numele de polimeri conductori extrinseci (PCE).

Acești polimeri conductori intrinseci se mai cunosc și sub numele generic „metale sintetice”, sunt o clasă de polimeri speciali care se bucură de toate proprietățile caracteristice polimerilor: densitate mică, prelucrabilitate în folii, fire sau filme, preț de cost scăzut, la care se mai adaugă datorită caracterului metalic proprietăți electrice, electronice, optice și magnetice

S-au întreprins studii începând cu anii '70, asupra polimerilor de bază ca polianilina, poliacetilena, polifenilene, compuși heteroaromatici (pirol, tiofen, indol etc.), dar s-au studiat și alte clase de polimeri electroactivi. În domeniul conducției, poliacetilena a cedat locul polianilinei, un polimer cu o fascinantă și bogată comportare chimică, dar și cu o promițătoare procesabilitate. Din acest motiv, prezenta teză, are ca subiect obținerea pe cale chimică și electrochimică a polianilinei plecând de la anilină și posibile aplicații ale polimerului sintetizat. Alți polimeri care concurează cu polianilina în domeniul dispozitivelor semiconductoare sunt politiofenul și polipirolul. Filmele de poliacetilene, polipirol, politiofene, polifenilene, polivinilfenilene, polivinilindol, policarbazol, poliarene, polienfulvene sau polianilină sunt ușor de obținut pe cale electrochimică și chimică și prezintă proprietăți electroactive interesante datorită conjugării electronilor  $\pi$  în scheletul polimerului.

Aceste materiale își pot modifica conductivitatea, printr-un proces de dopare (care poate fi chimic sau electrochimic) cu modificări corespunzătoare ale proprietăților electrice, optice și chimice. Polimerii sunt considerați conductori unidimensionali, conducția realizându-se prin circulația electronilor de-a lungul fibrelor de polimeri. Creșterea bruscă de conductivitate la o anumită concentrație de dopant se datorează unor schimbări structurale; prin crearea unor sarcini izolate (așa-numiții ‘solitoni’, ‘polaroni’ sau ‘bipolaroni’) care se pot suprapune, formând astfel benzi de conducție. Doparea poate fi privită din punct de vedere chimic ca o alterare a structurii polimerului neconductor în urma căreia acesta primește un

caracter salin (adică poartă grupări ionice), spre deosebire de semiconductori unde atomii străini înglobați în rețea dau naștere la defecte care migrează prin solid la aplicarea unei diferențe de potențial. În materialele plastice cu umplură de carbon nu există nici un salt de conductivitate la nivel molecular, datorită unei distribuții omogene a particulelor de carbon în polimer, care, peste o anumită concentrație volumică intră în contact, realizând conducția electrică în toată masa.

Cele mai multe aplicații necesită proprietăți mecanice bune și prelucrabilitate corespunzătoare. Polimerii de bază au conductivitățile cele mai mari, dar în schimb sunt greu de prelucrat. Pentru a asigura o prelucrabilitate corespunzătoare și pentru a mări capacitatea de a forma amestecuri și materiale compozite (cu alți polimeri care au proprietățile mecanice dorite), se recurge la derivatizarea polimerilor de bază sau realizarea unor amestecuri sau compozite. Aceste metode realizează un compromis între solubilitate și fuzibilitate pe de o parte și conductivitate și stabilitate pe de alta.

Cercetările se îndreaptă spre realizarea de materiale polimerice cu conductibilități ridicate, prelucrabilitate corespunzătoare și stabilitate pe termen lung. Fascinația și interesul sporit pentru această clasă de polimeri, în special a polianilina, este ilustrată și de acordarea **premiului Nobel** pentru chimie pe **anul 2000**, pentru descoperirea și dezvoltarea polimerilor conductori.

Cercetările efectuate în cadrul prezentei teze au avut ca scop, în prima parte a lucrării, analizarea unor aspecte teoretice privind, pe de o parte, principiile de bază ale transportului de sarcină în polimeri și pe de altă parte sinteza chimică, electrochimică și aplicațiile polimerilor conductori.

În partea a doua sunt prezentate cercetările proprii, structurate pe două direcții, privind:

- obținerea polianilinei prin:
  - ✓ sinteza chimică și caracterizarea polianilinei obținute prin polimerizarea în medii apoase acide în prezență de peroxidisulfat de amoniu, drept oxidant;
  - ✓ sinteza electrochimică a polianilinei pe diferite suprafețe și caracterizarea filmelor obținute;
    - aplicarea polianilinei sintetizate la:
      - ✓ obținerea de lacuri semiconductoare pe bază de dispersii de polianilină în rășini acrilice ;

- ✓ obținerea de compozite pe bază de polianilină - geluri de polistiren-divinilbenzen grefat cu săruri de amoniu în vederea utilizării în epurarea unor ape cu conținut de crom (VI);
- ✓ obținerea de electrozi modificați pe bază de polianilină ce pot fi utilizați drept senzori potențiometrici.

Sinteza chimică a polianilinei s-a realizat în mediu apos de acid sulfuric și acid fenilfosfinic, ultimul acid nemenționat în literatură. S-a urmărit comparativ pentru cei doi acizi studiați, influența parametrilor de sinteză: raport anilină/oxidant, anilină/acid, temperatura de sinteză, natura acidului folosit asupra procesului de polimerizare (randament, conversie, fracțiuni oligomerice) și a proprietăților finale ale polianilinei obținute (densitate, viscozitate inerentă, capacitate acidă respectiv oxidantă, conductivitate, stabilitate termică).

Determinările experimentale în cazul sintezei electrochimice au avut ca scop realizarea peliculelor de polianilină pe suporturi care să permită extinderea domeniului de utilizare a acestui tip de polimer conductor. În acest scop a fost studiată formarea peliculelor de polianilină pe metale nenobile și cu suprafață modificată, comparativ cu cele obținute pe suporturi convenționale, în condiții de lucru identice. S-a urmărit influența naturii electrodului și a compoziției sistemului monomer-solvent-electrolit suport (anilină-acid sulfuric) asupra procesului de electropolimerizare. S-a încercat obținerea de pulbere de polianilină, galvanostatic, pe electrozi de inox cu suprafață mare. Caracterizarea filmelor de polianilină s-a realizat prin voltametrie ciclică, spectre de raze X, microscopie electronică, analiză elementală, spectroscopie IR și UV-VIS, viscozitate inerentă, stabilitate termică.

În vederea lărgirii domeniului de aplicare a polianilinei, cercetările s-au efectuat cu scopul de a studia posibilitatea realizării de pelicule semiconductoare cu aplicații în industria electrotehnică. În acest sens s-a dispersat polianilina preparată chimic pe un utilaj de dispersare de laborator (mașină cu trei valțuri) în rășini acrilice comerciale (furnizate de SC. Azur SA) tip SMP 62, SMP 63. S-a studiat comportarea reologică a dispersiilor obținute, duritatea, elasticitatea și proprietățile electrice ale peliculelor și stabilitatea acestora. Dispersiile pe bază de polianilină obținute, se pot încadra, datorită valorii rezistenței măsurate, în categoria lacurilor semiconductoare.

Compozitul polianilină polistiren-divinilbenzen s-a realizat prin absorbția polianilinei pe geluri de polistiren-divinil benzen. Studiile efectuate au urmărit obținerea și caracterizarea compozitului, determinarea prin spectroscopie UV-VIS a cantității de polianilina absorbită. Compozitul sintetizat se poate folosi la epurarea apelor reziduale cu conținut de Cr(VI).

Electrodul nichel scheletat-polianilină (nemenționat în literatură) obținut electrochimic, prezintă avantajul adezivității sporite a filmului de polianilină și poate fi utilizat drept electrod indicator pentru ioni de clorură respectiv ioni sulfat, în domeniul de concentrații de  $10^{-1} \dots 2,5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ .

Pregătirea și finalizarea acestei teze de doctorat este rezultatul îndrumărilor competente și sprijinului continuu primite din partea conducătorului științific Prof dr.ing. Ionel Manoviciu, căruia îi exprim profunda mea recunoștință și prețuire.

Un real sprijin în realizarea polimerizărilor electrochimice l-am primit din partea dr.ing. Nicolae Vaszilcsin și al colegilor dânsului din cadrul catedrei de Electrochimie, Coroziune și Tehnologii Electrochimice din cadrul Facultății de Chimie Industrială și Ingineria Mediului -Universitatea „Politehnica” Timișoara, căroră le exprim vii mulțumiri.

Mulțumesc d-nei Prof.dr.ing. Virginia Manoviciu pentru sprijinul acordat pe parcursul elaborării tezei.

Adresez mulțumirea și recunoștința mea cadrelor didactice din cadrul Universității „Politehnica” Timișoara- Facultatea de Chimie Industrială și Ingineria Mediului, care au contribuit la formarea mea profesională.

De asemenea mulțumesc colegilor mei apropiați din cadrul Institutului de Chimie Timișoara al Academiei Române și Institutului de Cercetare-Dezvoltare pentru Electrochimie și Materie Condensată Timișoara pentru înțelegere și sprijin.

# Capitolul 1. Polimeri conductori

Polimerii liniari sunt materiale cu posibilități de aplicare variate și sunt alcătuiți din lanțuri macromoleculare lungi, lanțul polimeric fiind format prin repetarea unui motiv structural identic.

După câteva decenii de sinteze în domeniul polimerilor, interesul pentru această clasă de materiale s-a îndreptat înspre dezvoltarea acestora ca izolatori și nu drept potențiali conductori electrici.

Polimerii conductori intrinseci (PCI) sunt o clasa distinctă în cadrul compușilor macromoleculari care se caracterizează prin capacitatea lor de a conduce curentul electric datorită prezenței în structura lor a unui sistem de duble legături conjugate C=C, adică electroni  $\pi$  delocalizați. Aceste materiale a căror conductivitate electrică poate atinge valori de până la  $10^5 \text{ S cm}^{-1}$ , se pot obține prin reacții de reducere sau oxidare (reacții de dopare) a unor materiale polimerice organice semiconductoare sau izolatoare.

Exista o categorie specială de materialele polimerice aditivate cu grafit sau pulberi metalice, care pot conduce de asemenea curentul electric - denumită polimeri conductori extrinseci (PCE). În acest caz materialul plastic are rol doar de suport mecanic. Acești polimeri pot conduce curentul electric doar dacă fiecare particulă conductoare (grafit sau metal) introdusă în polimer se află în contact mutual, adică formează o fază coerentă.

Spre sfârșitul anilor 1950 domeniul semiconductorilor organici devine ținta atenției cercetătorilor. Studiile preliminare s-au întins pe o perioadă de mai bine de zece ani, perioadă în care literatura menționează și alte denumiri pentru acest tip de polimeri (cu o conductivitate de până la  $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ ) cum ar fi: „polimeri organici conductori”; „complecși cu transfer de sarcină”; „polimeri organometalici”; „polimeri cu legături de hidrogen” sau „polimeri amestecați”

S-au făcut numeroase încercări de a sintetiza materiale organice conductoare. Prima încercare în acest domeniu a fost realizată în 1981 de către F. Goppelsroeder, prin sintetizarea unei polianiline [1].



În 1964 Little [2] a evaluat teoretic posibilitatea superconducției în polimeri și a sugerat un model teoretic care să explice acest fenomen. În același an ca urmare a unor studii sistematice s-au obținut compuși bazați pe structuri aromatice și heterociclice care au prezentat conductivități electrice de  $0,5 \text{ S cm}^{-1}$ . Studiile ulterioare s-au axat pe corelarea conductivității cu gradul de dopare, iradiere și cu lungimea lanțului polimeric [3].

Punctul culminant în interesul acordat acestei clase de conductori organici l-a reprezentat descoperirea cercetătorilor de la IBM a polisulfurii de nitril  $(\text{SN})_n$ , polimer cu proprietăți superconductive [2] și a grupului condus de MacDiarmid care a dopat poliacetilena sintetizată de Shirikawa [4] cu o conductivitate de până la  $38 \text{ S cm}^{-1}$ . Din acest moment multe idei îndrăznețe au prins contur, multe însă limitate de posibilitatea corelării proprietăților finale ale polimerului cu condițiile de sinteză, de gradul de reproductibilitate, de stabilitatea în timp a produșilor de sinteză și uneori de procesabilitatea ulterioară a polimerilor obținuți [5].

Cu toate dificultățile acest domeniu captivant și promițător nu a fost abandonat dimpotrivă numărul mare de studii anuale (cca.4000/an) s-au îndreptat înspre rezolvarea acestor impedimente.

Domeniul variat de aplicabilitate caracteristic polimerilor conductori de la electrozi pentru baterii reîncărcabile la tranzistori organici este limitat deocamdată de vulnerabilitatea lor la aer și umezeală, datorat atât structurii puternic conjugate cât și agenților de dopare, a stabilității în timp și a reproductibilității proprietăților.

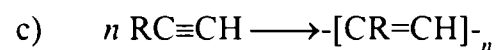
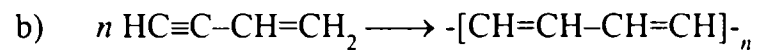
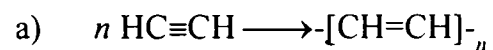
## **1.1. Metode de sinteză**

Polimerii conductori cu legături conjugate, se pot obține prin cuplarea unor monomeri care pot să aparțină unui număr variat de compuși organici nesaturați sau compuși organici cu grupări difuncționale. De asemenea se pot atașa grupări pendante unor polimeri existenți, care prin ciclizare permit formare unor sisteme conjugate. În principal aceste metode pot fi chimice și electrochimice.

## 1.1.1 Metode de obținere chimice

### 1.1.1.1. Polimerizarea monomerilor nesaturați

Polimerizarea monomerilor nesaturați duce la obținerea de polimeri cu lanțuri lungi care uneori se pot ramifica sau reticula fapt ce se reflectă negativ asupra proprietăților, dar mai ales asupra solubilității, a procesabilității ulterioare a polimerului. Astfel, alchinezile pot polimeriza conform reacțiilor de mai jos cu formare de poliacetilene insolubile sau solubile în medii apoase sau organice, în funcție de natura substituentului R ( în care R= grupări de tip alchil sau aril) [6]

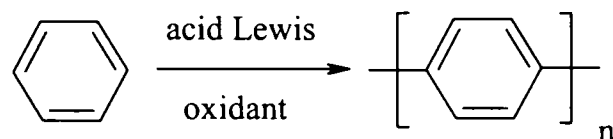


Astfel, prin polimerizarea termică (460°C) a alchinelor sau alchenelor se pot obține în final poliene și hidrocarburi aromatice.

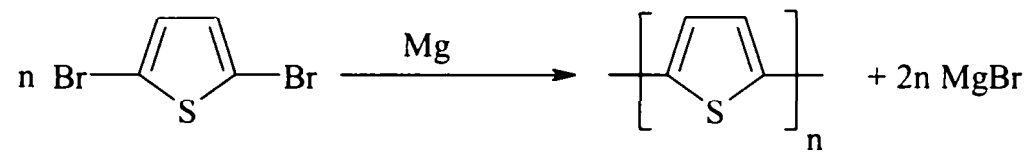
### 1.1.1.2. Poliadiția monomerilor cu grupări bifuncționale

Poliadiția monomerilor difuncționali permite un control mai riguros al structurii polimerului, comparativ cu polimerizarea monomerilor nesaturați. Mai mult metoda este accesibilă unei game mai variate de precursori solubili care duc la producerea unor polimeri bine definiți. Dezavantajele acestei metode sunt cauzate de conversia mică și necesitatea purificării monomerilor de plecare. Aceasta metodă include reacții de tipul:

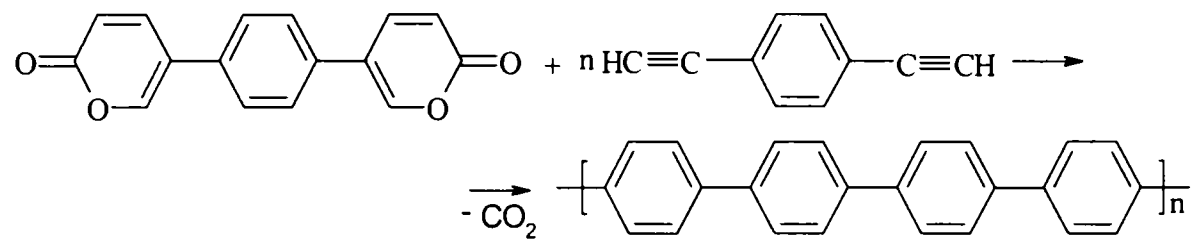
- 1) Reacțiile de cuplare oxidativă (0-350°C) pot fi aplicate pirolului, tiofenului, sistemelor aromatice și heteroaromatice [6] de ex.:



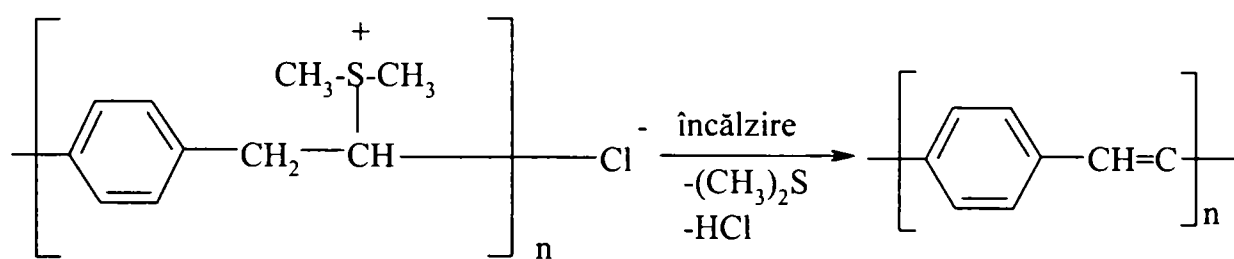
2) Reacții de cuplare în prezența compușilor Grignard: [7,8]



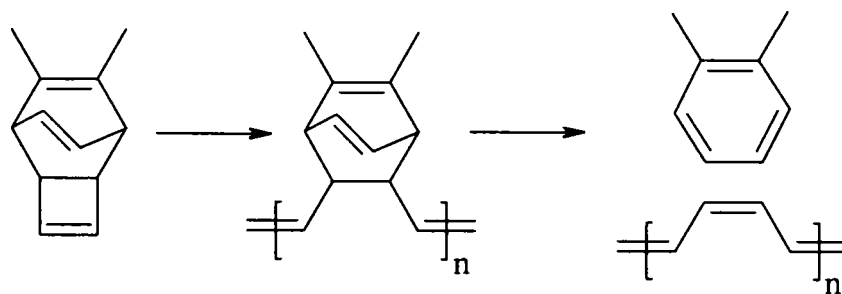
3) Reacția Stille [9]



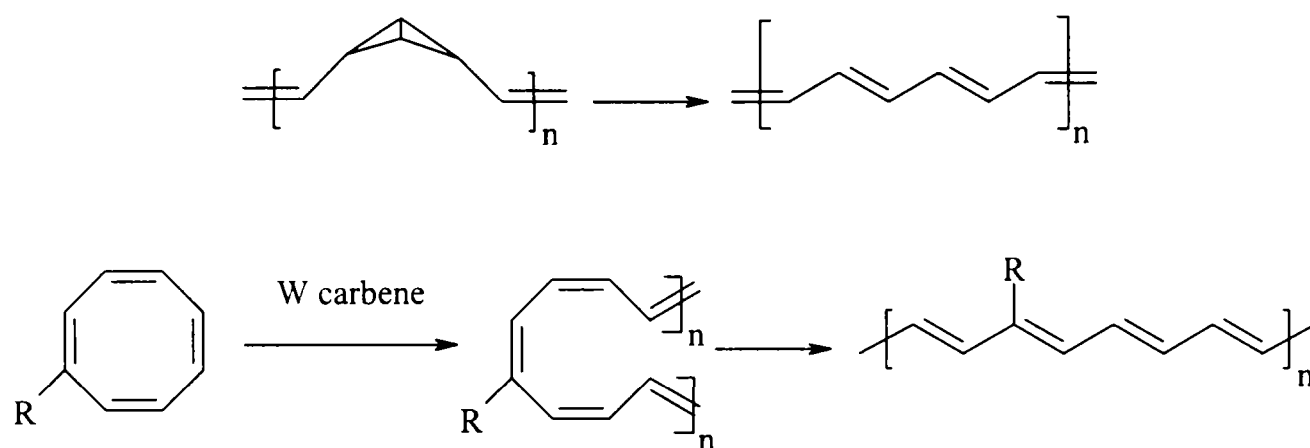
4) Reacții de eliminare [10]



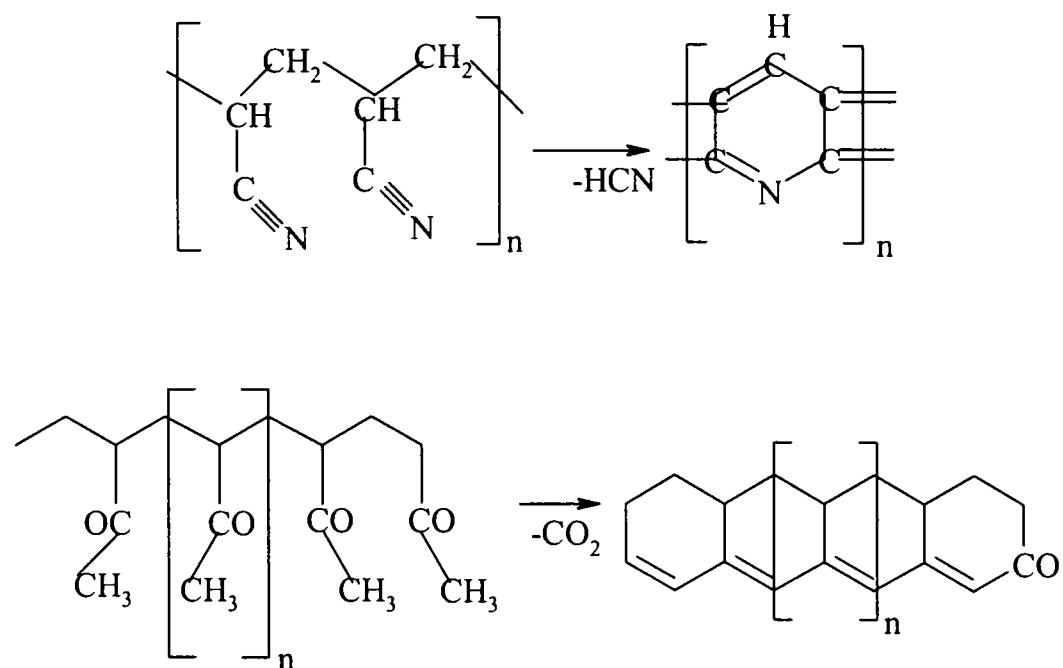
5) Reacții de retrocicloadiție [11]



6) Reacții de izomerizare a polibenzalenelor la poliacetilene (metoda Grubb) în prezență de  $\text{Hg Cl}_2$  [12]. De asemenea ciclooctatrienele polimerizează cu formarea unor poliene solubile [13].



7) Reacții de policiclizarea ale polimerilor care prezintă grupări pendante capabile să participe la reacții de ciclizare care duc în condiții pirolitice la formarea de sisteme condensate [14].



## 1.1.2. Metode de obținere electrochimice

Abilitatea procedeeelor electrochimice de sinteză în controlul grosimii straturilor, a compozițiilor acestora și nu în ultimul rând a posibilităților de dopare a filmelor obținute sunt atuuri importante în favoarea studierii și dezvoltării tehnicilor electrochimice. La ora actuală cele mai intense studii în domeniu se desfășoară pentru obținerea polimerilor conductori și semiconductori, obținuți în special prin polimerizare inițiată electrochimic a monomerilor heterociclici, cu utilizări multiple în electronică, afișaje electrocrome, conversia energiei solare în energie electrică, etc.

Procesele de polimerizare pot fi conduse pe două căi:

- reacția de polimerizare să se desfășoare în soluție, asigurându-se condiții pentru o difuzie rapidă a speciilor generate electrochimic de la electrod în mediul de reacție și evitând astfel acoperirea electrodului cu un strat izolator care întrerupe trecerea curentului și implicit a reacției electrochimice, de exemplu obținerea polimerilor “vii”;
- reacția de polimerizare să se desfășoare la suprafața electrodului ducând la acoperirea sa cu un film de polimer care poate fi izolator sau conductor, de exemplu pentru izolarea conductorilor metalici cu polimeri acrilici și respectiv obținerea polimerilor conductibili.

Sintezele electrochimice prezintă avantajul obținerii polimerului ca film depus direct pe suprafața electrodului, precum și a controlului masei moleculare ale polimerului prin tehnici electrochimice și/sau spectroscopice. Mai mult aceste metode permit controlul grosimii filmelor polimerice.

Polimerizările electroinițiate sunt posibile doar dacă procesul de oxidare, respectiv reducere al monomerului este accesibil în sistemul solvent-electrolit suport-electrod ales, iar speciile electrochimice generate, conduc la procese de polimerizare.

Polimerizările anodice sunt procese oxidative ale monomerului, cu formare de polimer și eliminare de protoni, iar polimerizările catodice se bazează pe reducerea unor derivați dihalogenați substituiți potriviți (de regulă dibrom-substituiți) ai monomerului, cu formare de

polimer și eliminarea halogenurilor respective. Polimerizarea anodică este preferată deoarece în sinteza polimerului se utilizează monomerul și nu derivații ai acestuia, iar în timpul electrolizei se pot obține mult mai ușor filme polimerice conductibile cu o grosime controlabilă.

Polimerizarea catodică se aplică în cazul în care monomerul se oxidează foarte greu sau când în timpul proceselor de cuplare oxidativă apar procese de degradare oxidativă sau reacția de cuplare a speciilor cation-radicalice generate în sistem, nu decurge în poziția dorită. Mai mult, aceste polimerizări catodice au avantajul utilizării unor electrozi care în procesele anodice sunt supuși corodării oxidative. Principalul dezavantaj al polimerizărilor catodice constă în controlul dificil al grosimii filmului polimeric obținut și imposibilitatea dopării polimerului în forma redusă în scopul obținerii polimerilor conductori.

Procesele de polimerizare electrochimică sunt conduse în solvenți potriviți, (de regulă solvenți halogenați, în procesele oxidative, sau eteri, în procesele reductive, sau nitrili pentru ambele cazuri) care să fie electrochimic stabili în domeniul de lucru și o concentrație relativ mare de monomer (de regulă  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ) și săruri de tetravalent amoniu ca electrolit-suport, iar ca electrozi sunt folosiți electrozi inerti de platină, aur sau carbon sticlos. Polimerizarea electrochimică poate decurge la potențial constant (potențioastic) sau variabil (voltametrie ciclică) și la curent constant (galvanostatic).

Trebuie specificat că în cazul unei polimerizări electrochimice, generarea electrochimică a speciilor active, reprezintă un proces bine definit, cu un mecanism de reacție suficient de clar, care poate fi studiat prin tehnici electrochimice (viteza de transfer de sarcină este proporțională cu densitatea de curent, iar cantitatea de inițiator electrochimic este dată de legile electrolizei), pe când celelalte etape – de exemplu propagarea reacției - sunt dificil de studiat, iar interpretarea fenomenului în ansamblu constituie sursa unor controverse. În polimerizările electrochimice se poate controla și etapa de întrerupere datorită posibilităților de dezactivare a speciilor active în creștere, prin interacțiunea acestora cu electrodul.

Pentru a ilustra reacțiile posibile la suprafața electrodului în timpul polimerizărilor electrochimice s-au propus mai multe modele [15] care să explice influența parametrilor de electroliză asupra polimerizării electrochimice, corelată cu proprietățile și comportarea electrochimică a polimerului obținut. Un model posibil care să ilustreze reacțiile la interfața metal-electrolit, de exemplu în cazul obținerii electrochimice a polipirolului din soluții apoase de acetonitril ce conțin perclorat de litiu ( $\text{LiClO}_4$ ) ca electrolit suport este redat în figura 1.1. Influența relativă a fiecărei reacții depinde de condițiile chimice și electrochimice ale sintezei. În final pe suprafața

electrodului se obține un material care conține pe lângă fracțiunea electroactivă și o parte degradată ne-electroactivă. Este posibilă reacția 1 de acoperire a electrodului cu oxidul corespunzător. Această reacție decurge la potențiale mai scăzute decât reacția de oxidare directă a monomerului (reacția 2).

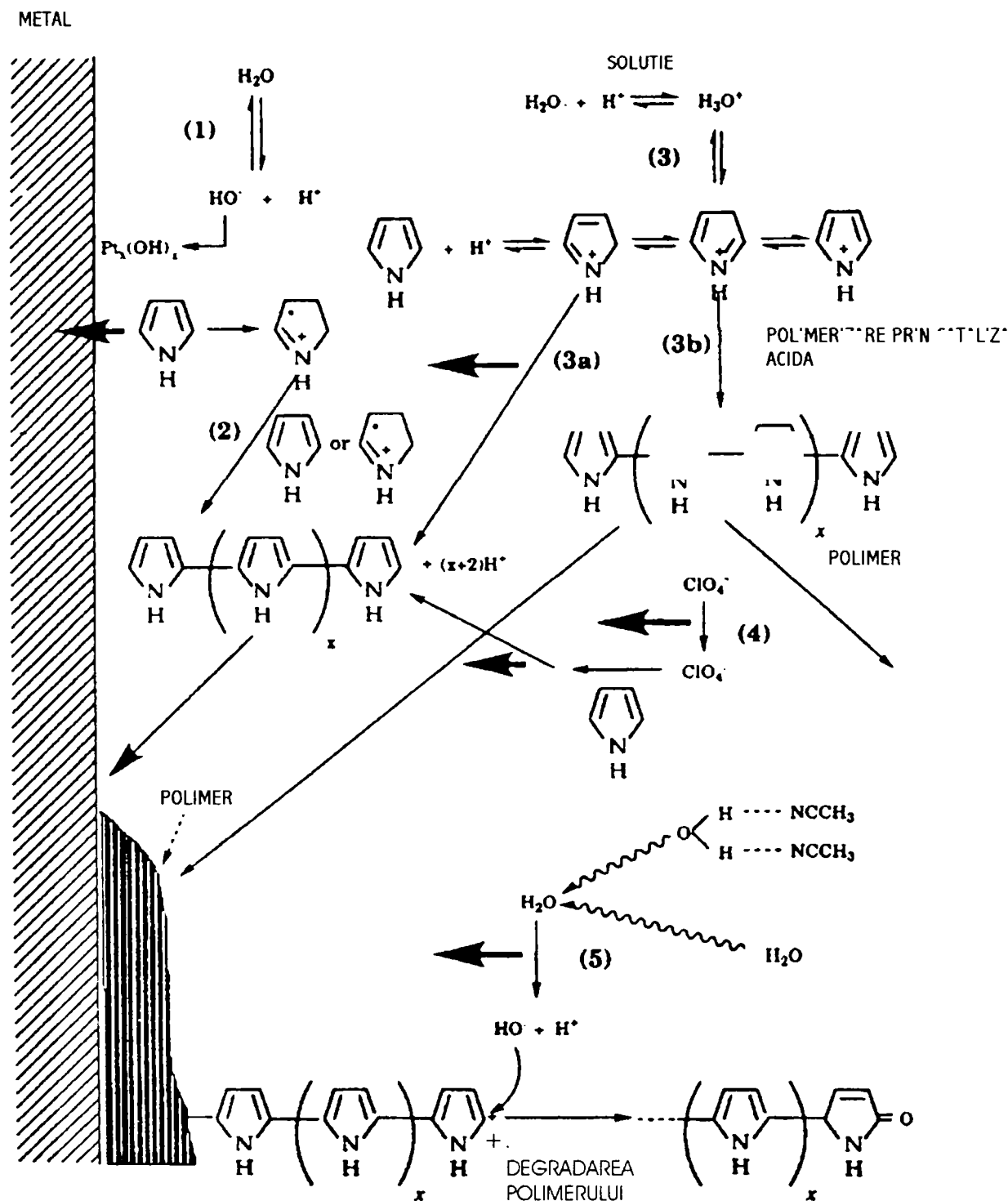


Figura 1.1. Reacții interfaciale propuse pentru electropolimerizarea piroului în soluții apoase de acetonitril [15].

Ca urmare a formării oxizilor metalici există posibilitatea oxidării catalitice a monomerului. Se poate explica influența asupra procesului de polimerizare, a concentrației anionilor din sistem, deoarece pe de o parte formarea de oxid este favorizată de creșterea concentrației de electrolit suport, iar pe de altă parte anionii electrolitului suport pot stabiliza radical-cationii monomerului care se formează în sistem.

Oxidarea monomerului se poate realiza direct la suprafața electrodului cu formarea speciei active în procesul de polimerizare (cation-radical), urmată de creșterea filmului polimeric pe suprafața electrodului și eliberarea de protoni [16].

Polimerizarea electrochimică poate decurge și prin cataliză acidă. Există două posibilități care conduc fie la polimeri electroactivi (calea 3a), fie la polimeri care nu prezintă proprietăți conductoare (calea 3b). Polimerii obținuți pe calea 3b sunt de fapt oligomeri, ei nu prezintă proprietăți electrice, se pot depune pe electrod sau pot difuza în soluție. Participarea redusă la procesul de cataliză acidă 3b, duce la obținerea unui polimer cu o electroactivitate crescută. Prezența apei în sistemul de electroliză duce la obținerea unor polimeri conductori, (ceea ce presupune o participare slabă a monomerului la reacția de polimerizare electrochimică pe calea 3b), datorită bazicității mai mari a apei comparativ cu a monomerului (pirolului).

Influența electrolitului-suport în cinetica polimerizării electroinițiate (reacția 4), apare ca urmare a posibilității descărcării la suprafața filmului polimeric a acestuia. Radicalul  $\text{ClO}_4\bullet$  format în acest caz, este transferat imediat unei molecule de monomer astfel încât polimerizarea pirolului poate decurge electrochimic prin inițiere indirectă. Acest mecanism de polimerizare indirectă în prezența anionilor perclorat, explică polimerizarea electrochimică a pirolului la potențiale ridicate, în apă.

În timpul proceselor de polimerizare pot să apară și reacții nedorite ca urmare a posibilității de funcționalizare a monomerului sau de degradare a polimerului format. Reacția 5 ilustrează una dintre posibilitățile de degradare a polimerului ca urmare a atacului nucleofil al produselor de oxidare a apei asupra polimerului. Această reacție se poate minimaliza prin creșterea concentrației monomerului, a electrolitului-suport sau prin scăderea temperaturii de electroliză.

Influența relativă fiecărei reacții este dependentă de condițiile de sinteză. Cunoșcând influența tuturor variabilelor de reacție se pot obține produși de polimerizare cu structură dorită.

Nu există rețete tip de lucru pentru toți monomerii, polimerizarea electrochimică necesitând condiții experimentale adecvate fiecărui sistem monomer-solvent-electrolit suport.

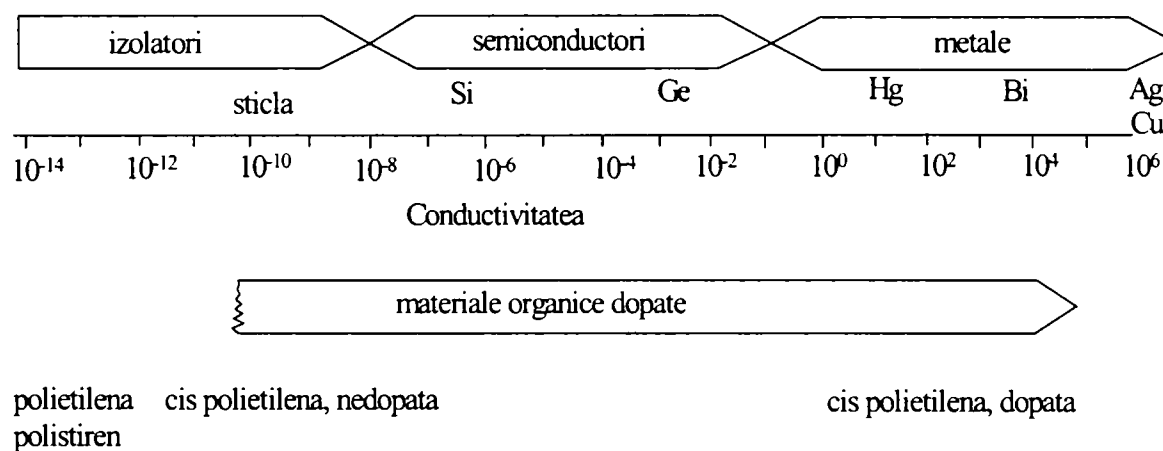


## 1.2. Transportul de sarcină în polimeri

Se cunoaște astăzi că proprietățile electrice ale materialelor sunt determinate de structura electronică. Comportarea electrică și mecanică a materialului este influențată de mobilitatea particulelor atomice și anume: conductibilitatea electrică depinde de mobilitatea purtătorilor de sarcină-electroni sau ioni; iar proprietățile mecanice depind de mobilitatea atomilor sau moleculelor, care determină structura substanței.

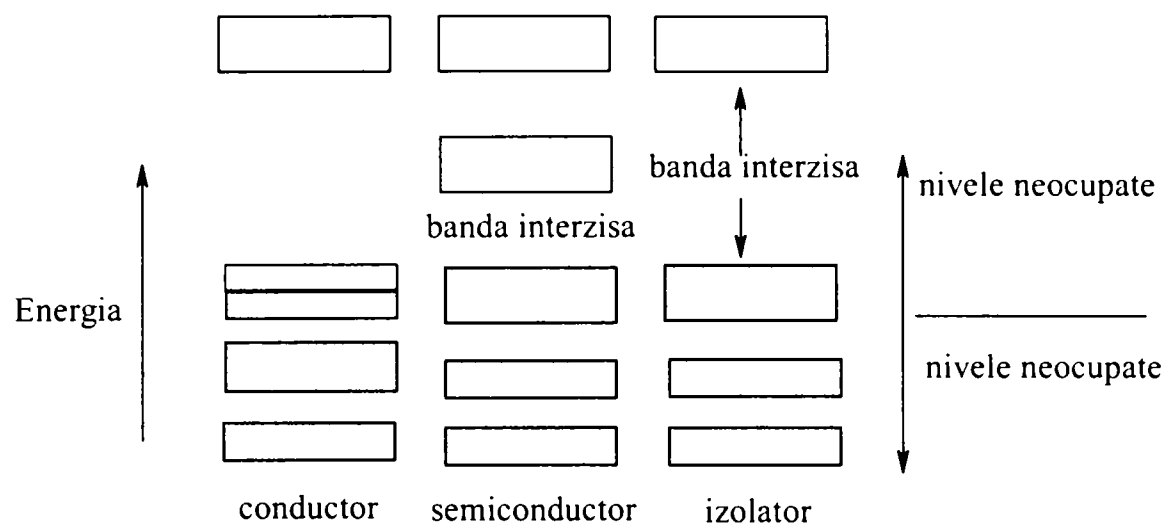
Încă de la primele încercări de a înțelege domeniul electricității, s-a observat că substanțele diferă după capacitatea lor de a păstra „acel ceva electric”. În funcție de această capacitate materialele au fost împărțite în conductori, izolatori și semiconductori.

Conductivitatea electrică specifică a metalelor acoperă un domeniu între 630000 (pentru Ag) și 10400 (pentru Hg)  $S\ cm^{-1}$ . Grafitul prezintă o conductivitate ( $\sigma$ ) de  $10^4\ S\ cm^{-1}$  (vezi fig. 1.2). Conductivitatea scăzută a polimerilor poate fi crescută substanțial, prin dopare cu substanțe ca  $I_2$ ,  $AsF_5$ ,  $BF_5$ , etc, cu până la  $10^{15}$  ordine de mărime.



**Figura 1.2.** Conductivitatea electrică (300 K) a materialelor organice comparativ cu materialele anorganice, efectul dopării[16].

Un model care încearcă să explice fenomenul conducției electrice și ține cont de comportarea diferită a metalelor, a semiconductoarelor, respectiv a izolatoarelor în câmp electric (vezi figura 1.3.), este modelul benzilor de conducție.



**Figura 1.3.** Modelul benzilor de conducție

Banda interzisă este zona de energie dintre banda de valență (nivelul cel mai înalt de energie ocupat) și banda de conducție (nivelul neocupat de energia cea mai joasă). Metalele posedă o bandă de energie interzisă zero ceea ce înseamnă că acestea posedă o mobilitate electronică și conductivitate ridicată. Semiconductorii posedă o zonă îngustă de energie interzisă (cca. 2,5-1,5 eV), conducția apare doar când electronii sunt excitați din banda de valență în banda de conducție, de exemplu excitare prin încălzire. Dacă zona interzisă este mai mare ( $>3$  eV), fenomenul de excitare al electronilor devine mai dificil, electronii nu pot ajunge în banda de conducție, prin traversarea zonei interzise și materialul se comportă ca un izolator [17].

Semiconductorii posedă mobilități similare cu a metalelor însă concentrația purtătorilor de sarcină este mai scăzută. Transferul de sarcină apare mult mai ușor în metale și semiconductori datorită împachetării mai strânse a atomilor, adică a cristalinității mai avansate.

Polimerii conductori se apropie în comportare de semiconductori. Atomii din lanțurile polimerice cu duble legături sunt apropiați pe direcția lanțului. Datorită faptului că între lanțuri se pot manifesta doar forțe Waals și/sau dipol-dipol, distanța atomică rezultantă este mare, transferul de sarcină este îngreunat și electronii sunt mai mult localizați în lanțul polimeric covalent.

Proprietățile electrice ale semiconducătorilor polimeri îi fac pe aceștia să fie deosebiți atât de polimerii organici cât și de semiconducătorii de natură organică. Principalele deosebiri sunt următoarele:

- polimerii semiconducători au o structură electronică neomogenă, adică zonele bune conductoare alternează cu zonele dielectrice,

- mobilitatea purtătorilor de sarcină este redusă, de obicei sub  $10^{-2} \text{cm}^2 \text{Vs}^{-1}$  (nu poate fi măsurată pe baza efectului Hall),
- creșterea conductivității cu temperatura, fenomen comun pentru toți semiconductorii, se realizează în cazul polimerilor semiconductori, prin creșterea mobilității purtătorilor de sarcină și nu prin creșterea numărului acestora ca în cazul semiconductorilor anorganici (relația.1).

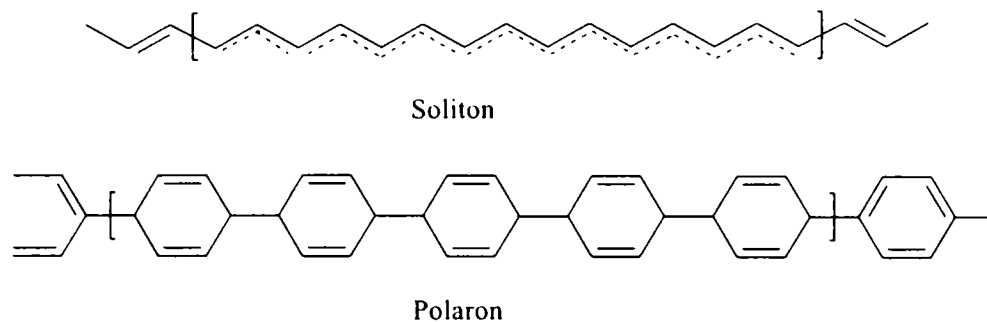
Conductivitatea electrică în metale este cauzată de numărul de electroni cvasi liberi per centimetru cub ( $N/V = 10^{21} - 10^{22}$ ), cu o sarcină elementară de  $e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{C}$  și o mobilitate de  $\mu = 10 \cdot 10^6 \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$  și se poate calcula cu relația 1.1:

$$\sigma = (N/V) \cdot \mu \cdot e \quad (1.1.)$$

Polimerul însuși, în virtutea dimensiunilor macromoleculei, nu participă la transportul sarcinilor electrice, conductivitatea electrică se realizează prin purtătorii de sarcini electrice (electroni sau ioni) prezenți de-a lungul lanțului macromolecular sau datorită unor impurități prezente în polimer.

Conductivitatea scăzută a polimerilor poate fi crescută fie prin dopare cu substanțe ca  $\text{I}_2$ ,  $\text{AsF}_5$ ,  $\text{BF}_5$ , fie printr-un proces suplimentar de orientare care duce la creșterea gradul de cristalinitate al polimerului.

Acțiunea dopanților folosiți în reacțiile de dopare a polimerilor este diferită de cea a dopanților utilizați în semiconductorii anorganici. Doparea semiconductorilor de tipul GaP, In Sb sau Ge generează electroni liberi (purtători tip  $n$ ) sau goluri (purtători tip  $p$ ). Polimerii organici pot fi dopați  $p$  respectiv  $n$ , prin oxidare sau reducere. S-au obținut rezultate bune la un raport dopant / monomer de 1/1. Polimerii dopați nu prezintă paramagnetism Curie (sarcini purtătoare localizate) și nici paramagnetism Pauli (electroni delocalizați pe tot sistemul). Conductivitatea electrică manifestată de polimeri se datorează formării unor de particule cvasielementare: solitoni sau polaroni [18]. Sistemul de duble legături conjugate (de ex. *trans* -poliacetilena) poate prezenta două stări de energie egală, joasă reversibile. Solitonul este o deformație topologică care separă cele două stări de legătură opusă alternată. Polaronul, se definește similar și se referă la trecerea dintre starea benzenică la cea chinoidică, pentru polimerii ce conțin în structură inele benzenice.



În cazul *trans*-poliacetilenei, delocalizarea este redusă și prezintă mobilitate foarte mare. Exista două tipuri de solitoni și polaroni:

- Solitonii și polaronii neutri care posedă radicali și care se produc prin izomerizarea polimerilor.
- Solitonii și polaronii care posedă sarcină și se formează prin dopare sub formă de ioni de carboniu sau carbanioni.

Doparea este procesul de transformare a polimerilor conductori în complecși cu transfer de sarcină prin transferul de electroni de la donori de tipul sodiului sau potasiului - reacție de reducere (dopare tip *n*) sau prin acceptare de electroni, de către acceptori ca  $I_2$ ,  $AsF_5$ ,  $FeCl_3$  - reacții de oxidare (dopare tip *p*).

Lanțul polimeric dopat devine încărcat pozitiv sau negativ, în funcție de dopantul folosit cu care formează contraioni ( $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $I_3^-$ ,  $I_5^-$ ,  $AsF_6^-$ ,  $FeCl_4^-$ ). Ca urmare polimerul poate fi schimbat între starea dopată (conductoare) și starea nedopată (neconductoare) prin simpla aplicare a unui potențial electric care duce la inserția sau expulzarea de contraioni din lanțul polimeric. Datorită proceselor de încărcare/descărcare la care pot participa, polimerii conductori pot fi folosiți ca electrozi în bateriile reîncărcabile.

Solitonii se pot deplasa doar de-a lungul lanțului și ca urmare între lanțuri nu se manifestă „efectul tunel”. Datorită acestei comportări anizotropice, polimerii dopați (și compușii organici cu masă moleculară mare) se mai denumesc și conductori unidimensionali și, cum s-a mai amintit, metale sintetice sau metale organice. Cea mai importantă condiție pentru existența conductivității electrice în polimerii organici rămâne abilitatea de a forma orbitali suprapuși. De exemplu structura planară a *trans* poliacetilenei permite suprapunerea orbitaliilor de tip  $\pi$  și  $p$ , iar în poli-*p*-fenilensulfura (PPS)  $\sim[S-(p-C_6H_4)]_n\sim$  orbitalii de tip  $p$  și  $d$  ai sulfului se pot întrepătrunde cu sistemul  $\pi$  al dublelor legături din gruparea fenilenică. Prin dopare PPS- $AsF_5$

prezintă conductivitate electrică de  $10 \text{ S cm}^{-1}$ , deși lanțul polimeric nu este planar, grupările fenil sunt aranjate într-un unghi de  $45^\circ$  cu lanțul planar al atomilor de sulf. Polimerii dopați pot fi prelucrați asemenea termoplastelor, având avantajul greutateii specifice scăzute.

Prin procesele de orientare proprietățile electrice ale materialelor organice pot fi îmbunătățite (de ex. anizotropia, transparența). Orientarea filmului se poate realiza prin întindere mecanică după procesul de polimerizare, spre exemplu în polimerii nereticulați [19] se poate obține o creștere considerabilă a conductivității cu cel puțin cu  $10^2 \text{ S cm}^{-1}$ . De exemplu folosind metode continue de polimerizare pe suprafața unor tamburi rotativi la poliacetilenenele preparate prin procedeul Zigler –Natta, conductivitatea crește de la  $25000 \text{ S cm}^{-1}$  la valori de până la  $10^5 \text{ S cm}^{-1}$  [20,21]. Orientarea filmului prin întindere mecanică se poate realiza și simultan cu îndepărtarea acestuia de pe suprafața pe care a fost depus.

Alte metode se bazează pe polimerizarea în interiorul unei matrici orientate de cristale lichide sau pe folosirea câmpului magnetic [22,23]. Utilizarea unor cristale lichide care conțin grupări sulfonice permit o autodopare, datorită grupărilor sulfonice și realizarea în paralel a unei orientări, datorită lanțurilor deja orientate din cristalul lichid [24]. Polimerizarea într-un strat subțire, monomolecular ( $<1 \mu\text{m}$ ) pe suprafața unui cristal poate induce un fenomen de orientare a filmului sintetizat [25]. Filme orientate se pot obține și prin tehnica Langmuir-Blodgett [26,27,28].

Conductanța electrică este o măsură a trecerii curentului prin materiale pentru un potențial dat și se exprimă uzual drept inversul rezistenței  $R$  ( $\sigma = 1/R, \Omega^{-1}$ ).

Conductivitatea electrică  $\chi$  se exprimă în Siemens per centimetru ( $\text{S cm}^{-1}$ ) și arată trecerea curentului printr-un corp cu lungimea de  $1 \text{ cm}$  și o secțiune de  $1 \text{ cm}^2$ .

Conductivitatea este dată de inversul rezistivității (relația 1.2).

$$\chi = \frac{d}{A} \cdot \frac{1}{R} \quad (1.2)$$

în care:  $R$  reprezintă rezistența în  $\Omega$ ;

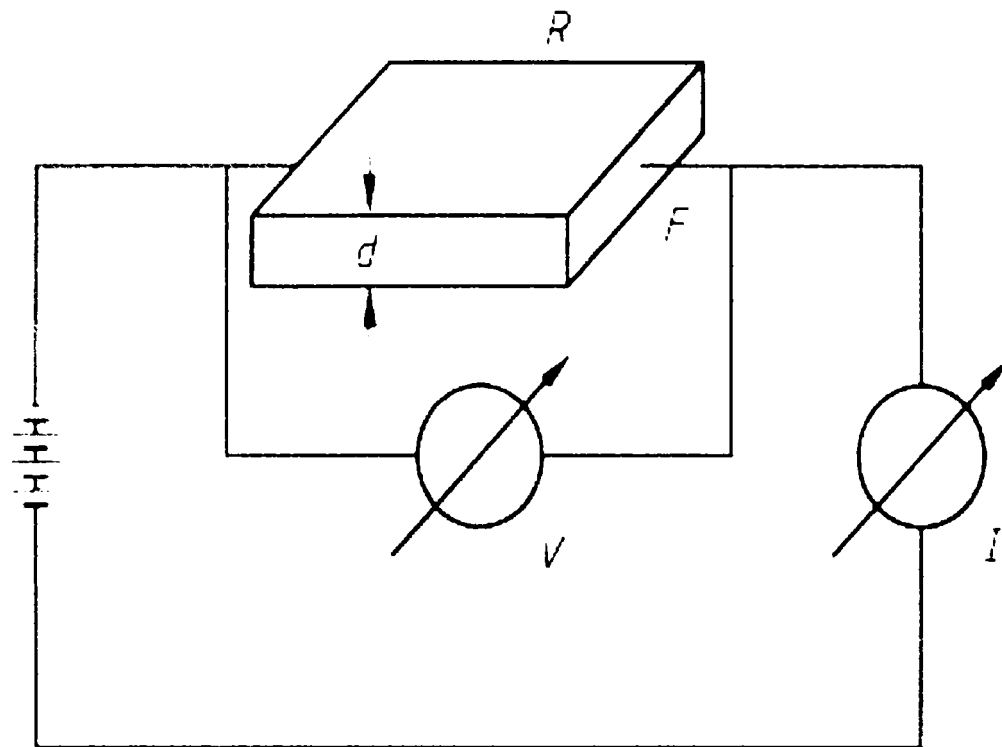
$\chi$  – conductivitatea, în  $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ;

$d$ - grosimea în  $\text{cm}$ ;

$A$  – aria în  $\text{cm}^2$ .

Legea lui Ohm ( $R=V/I$ ) este valabilă doar pentru conductorii metalici (electronici) și semiconductori și permite determinarea rezistenței  $R$  prin măsurare potențialului  $V$  aplicat, în

volți și a curentului I, în amperi printr-un sistem de măsurare prezentat în figura 1.9 sau cu ajutorul unei punți Wheatstone.



**Figura 1.4.** Schema circuitului pentru determinarea conductivității [29].

Pentru rezistențe mari ( $\chi = 10^{-4}$  la  $10^{-14}$  S cm<sup>-1</sup>) este suficient a efectua măsurătorile în două puncte. Pentru conductivități mai ridicate, de exemplu pentru polimerii conductori, este necesar a efectua măsurătorile în patru puncte, datorită faptului că rezistențele de contact în circuit sunt mai mari decât materialul, în acest caz polimerul investigat. Măsurători de conductivitate fără contacte este posibilă în domeniul microundelor.

### 1.3. Principalele clase de polimeri conductori

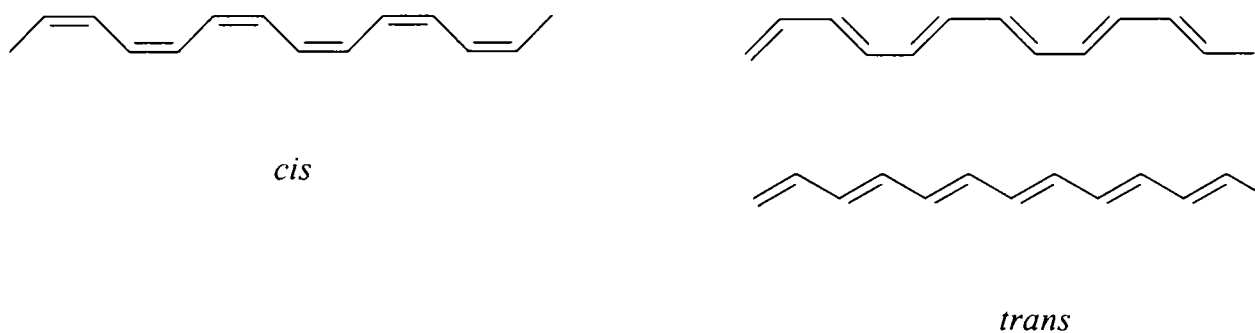
O clasificare mai largă a polimerilor conductori împarte această clasă în trei mari grupuri generice și a nume: poliene (poliacetilene, polidiacetilene); poliheterocicli și poliaromate.

Dintre polimerii conductori cei mai studiați de-a lungul timpului au fost și sunt în continuare: poliacetilena, polipirolul, politiofenul și polianilina.

### 1.3.1. Poliacetilene

Termenul de „poliacetilenă ” a fost menționat pentru prima dată în 1866 [30], iar în 1898 E. Erdmann și P. Kötner [31] au menționat formarea unui compus „cu o masă moleculară mare de acetilenă cuprică” care se formează la trecerea acetilenei peste cupru pulbere la temperaturi sub 250°C. În 1948 Reppe [32] a sintetizat un film cu un luciu metalic, cuprena. În 1961 Hatano a comunicat obținerea unei poliacetilene cu o conductivitate de 0,11 S cm<sup>-1</sup>, prin polimerizarea acetilenei în prezență de catalizatori de AlEt<sub>3</sub>/Ti(OBu)<sub>4</sub> [33].

Poliacetilenele (PAC) există atât în forma *cis* cât și *trans*:



Cis poliacetilena este relativ instabilă și poate trece în forma termodinamic stabilă *trans*-poliacetilena. Studiile s-au concentrat spre variații ale polimerului de bază care să permită obținerea de structuri orientare și care să posede proprietăți electrice. Astfel, se cunoaște că poliacetilenele cresc în primă fază într-o formă fibrilară, insolubilă și care ulterior poate fi dopată prin încorporarea unor dopanți de tip *n* sau *p*. Poliacetilena este instabilă din punct de vedere chimic și reacționează cu oxigenul din aer cu formare de grupări carboxil, carbonil și epoxi. Conductivitatea crește cu gradul de cristalinitate și scade cu numărul de defecte (legături de tip sp<sup>3</sup> -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-) [33].

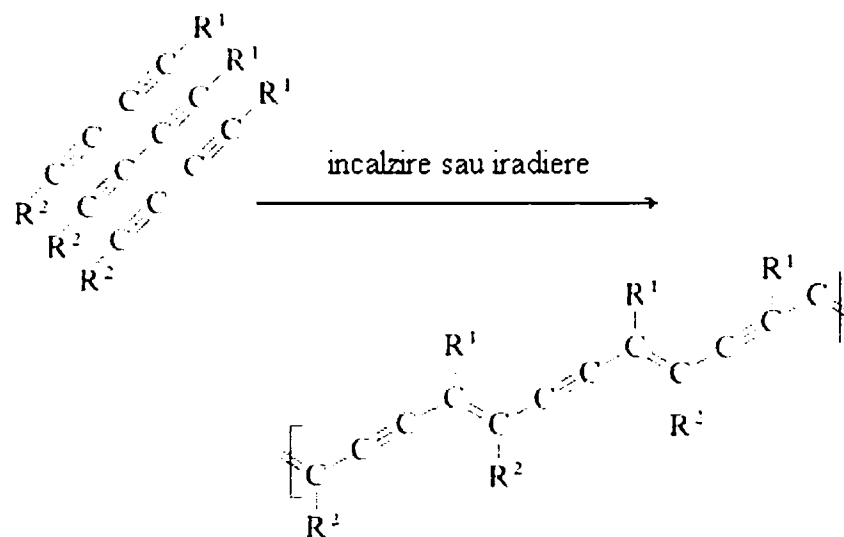
Proprietățile negative ale poliacetilenelor (sensibilitatea la aer, insolubilitatea și infuzibilitatea) se pot ameliora cu menținerea proprietăților electrice, prin folosirea unor monomeri acetilenici substituiți în procesul de polimerizare sau prin copolimerizare.

Polimerizarea unor monomeri alchil și aril substituiți duc la obținerea unor polimeri care sunt solubili în toluen sau ciclohexan și sunt mai ușor de prelucrat, dar care comparativ cu

poliacetilena nesubstituită prezintă conductivitate mai redusă ( $<0,1 \text{ S cm}^{-1}$ ) [34]. Modificarea controlată a lanțului polienic prin reacții radicalice și de adiție Diels –Alder duce de asemenea la sisteme conjugate funcționalizate cu stabilitate la aer îmbunătățită, dar conductivitate mai scăzută. S-a urmărit introducerea de grupări  $\text{COO}^-$ ,  $\text{SO}_3^-$ ,  $-\text{Cl}$ ,  $-\text{CCl}_3$ , epoxi, pirol, etc [35].

### 1.3.2. Polidiacetilene

Comparativ cu poliacetilenenele, polidiacetilenenele prezintă conductivități electrice mai mici de  $<0,1 \text{ S cm}^{-1}$ , dar prezintă avantajul că se pot obține sub forma unui cristal mare. Se pot obține prin polimerizarea diacetilenelelor:



Adiția 1,4 a dienelor se realizează în stare cristalină. Reacția nu necesită catalizator și se realizează prin iradierea cristalelor de diacetenă cu radiații UV, raze X sau  $\gamma$ . Monomerul nereacționat se extrage apoi cu un solvent adecvat (hexan, toluen), iar polidiacetilena se obține sub forma unui monocristal de culoare roșu-închis. Deși acest fenomen a fost observat încă din 1882 [36], interpretarea corectă a fost posibilă începând cu anii '70 [37].

### 1.3.3. Polipirololi

Chimic polipirolul se poate obține prin polimerizarea pirolului în prezența peroxizilor, acizilor sau a sărurilor metalelor tranziționale. Oxidarea chimică, clasică a pirolului cu formare de

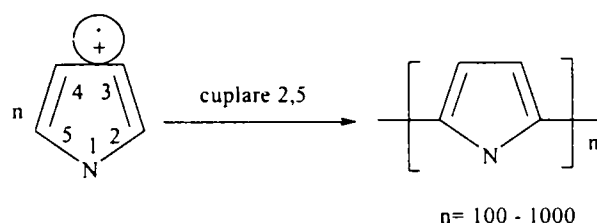


„pirol roșu și pirol negru” se cunoaște încă din 1888 [38]. Principalul avantaj al metodelor chimice îl constituie prețul scăzut de producție.

Filme conductoare de polipirol, care pot incorpora contraioni din mediul de sinteză, se pot obține direct prin polymerizarea anodică a pirolului în solvenți organici (acetonitril) sau apoși [40]. Spre deosebire de poliacetilenă, polipirolul prezintă stabilitate chimică și mecanică, se poate obține sub formă de film continuu, flexibil (grosime 80 μm, denumire comercială Lutamer BASF) [41].

Polimerizarea electrochimică se cunoaște încă din 1957 [39]. Sinteza electrochimică este dificilă, în funcție de structura monomerului și permite obținerea unor polipiroluri cu proprietăți electrice mult superioare polimerilor similari obținuți prin metode chimice. Mai mult, în unele cazuri, polymerizarea electrochimică oferă posibilitatea formării in situ a polymerului (construirea dispozitivelor electronice).

Filmele de polipirol obținute prin polymerizare electrochimică în mediu de acid sulfuric prezintă o conductivitate de  $8 \text{ S cm}^{-1}$  la temperatura camerei. Analiza elementală indică repartizarea unei sarcini pozitive la trei unități monomerice [42]. Monomerul se cuplează în poziția 2 și 5 [43], masa moleculară a polymerului este ridicată, însă variază în funcție de condițiile de sinteză.



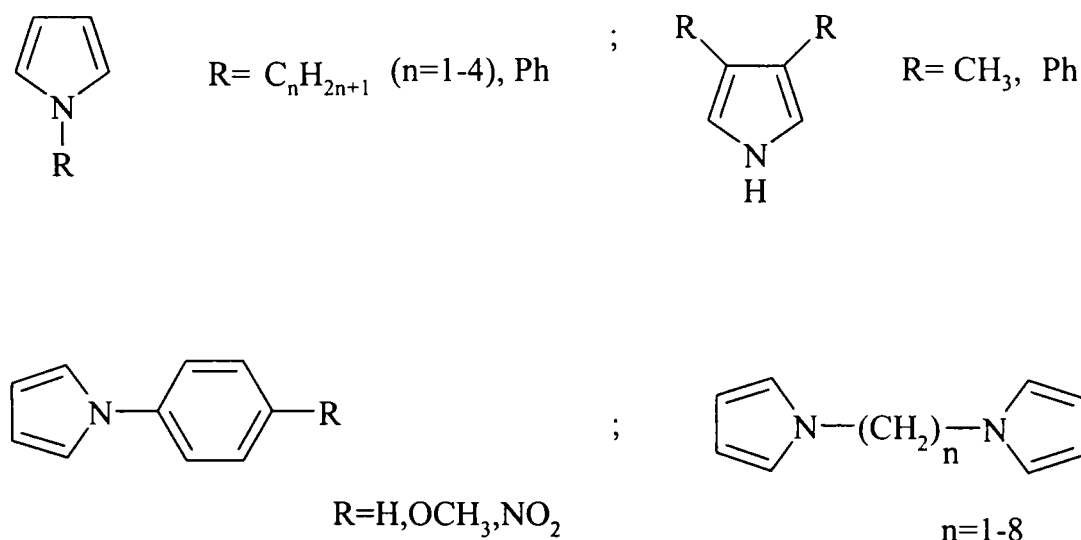
Filme calitative au fost obținute de Diaz și colaboratorii [44] în mediu de acetonitril și săruri de tetrafluoroborat de tetraetilamoniu.

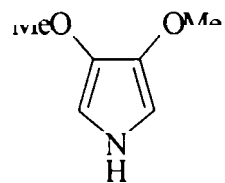
Mecanismul propus pentru reacția de polymerizare electrochimică (cuplare anodică), de echipa condusă de Diaz pentru electropolimerizarea polipirolului, a heterociclorilor în general, este analoagă cuplării compușilor aromatici [44].

Solvenții influențează puternic mecanismul de polymerizare și proprietățile polymerului. Dintre solvenții organici acetonitrilul este cel mai utilizat. Filmele obținute prin electroliza soluțiilor de pirol în acetonitril (fără urme de apă) sunt puțin aderente la suprafața electrodului și neuniforme. Creșterea conținutului de apă în soluțiile de acetonitril duc la obținerea unor filme cu adezivitate crescută și conductivitate mărită [45].

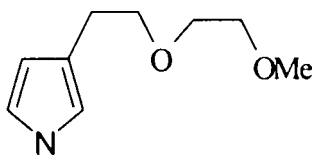
Alegerea electrolitului suport depinde de solubilitatea acestuia și de gradul de disociere a acestuia. Cei mai utilizați cationi sunt cei de tetraetilamoniu și litiu. Electroliții care prezintă anioni cu caracter nucleofil (halogenuri, acetati, alcooxizi, hidroxizi) nu sunt folosiți în procesul de polimerizare datorită participării acestora la reacțiile de transfer la monomer sau radical-cation. Pe lângă acestea natura anionilor folosiți influențează și proprietățile structurale și electroactive ale polimerului format [46-49].

Pentru a modifica proprietățile fizice ale polimerului cu menținerea solubilității în solvenții uzuali s-a recurs la substituirea cu alte grupări funcționale. În plus s-a realizat substituția la azot cu grupări chirale sau redox (complexi de rutheniu, cupru, nichel, cobalt, ferocen, viologen, etc) [50,51]. S-au sintetizat polipiroli substituiți, care, ca urmare a împiedicărilor sterice, prezintă o structură mai puțin ordonată, ceea ce conduce la modificări corespunzătoare ale proprietăților fizice și anume la o scădere a conductivității electrice. Acești polipiroli substituiți prezintă însă o procesabilitate superioară. S-a încercat, ca și în cazul politiofenelor, solubilizarea în solvenți organici uzuali prin substituție cu grupări alchil în poziția 3, dar substituția nu a dus la rezultatele dorite, fiind afectată coplanaritatea structurii polimerului. Ca substituenți în poziția 3 s-au folosit și grupări alchiltio [52], carboxil [53], aminoacizi chirali [54], aril-alchilsulfonice [53,55], eterice sau vinilice, acestea din urmă conferind solubilitate în apă. S-au preparat polipiroli solubili cu cicluri condensate substituiți la azot cu minimizarea împiedicărilor sterice [56]. Cei mai utilizați monomeri la sinteza polipiroloilor substituiți sunt:

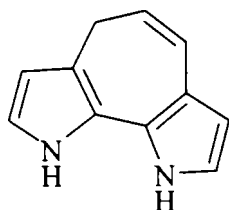
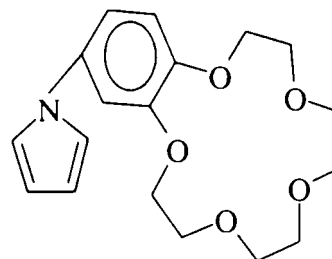




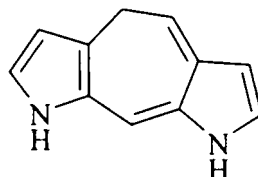
;



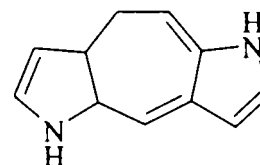
;



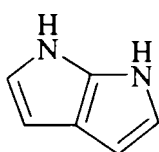
;



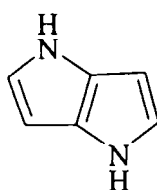
;



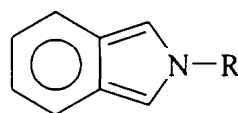
benzodipiroli



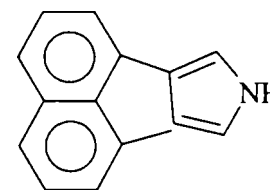
;



;



;



pirolopirol

poli N-metilizoindol

naftalenpirol

Includerea complexilor metalici în polipirol permite fabricarea unor electrozi modificați cu aplicații în electrocataliză, electroanaliză sau fotoelectrochimie.

Polipirolul se poate dopa în soluții apoase cu anioni de tipul:  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  sau  $\text{TsO}^-$  (*p*-toluensulfonat) [47]. Conductibilitatea polipirolului dopat cu amestecuri ale anionilor menționați se apropie de valoarea maximă a conductibilității polipirolului dopat cu câte un singur anion. Natura și dimensiunea anionilor influențează proprietățile filmelor de polipirol [46]. În cazul filmelor dopate cu anioni de dimensiuni mai mici procesele redox au loc prin schimbul de anioni cu soluția de electrolit, iar în cazul anionilor organici de dimensiuni mari acestea decurg prin schimb de cationi.

Prezența agenților tensioactivi sau a dopanților organici conduce la obținerea unor polimeri cu proprietăți superioare [57]. Încorporarea în structura polipirolului a unor compuși cu structuri chinonice (catechol, hidrochinonă, antrachinon-2-sulfonat, melanină) a dus la obținerea unor materiale compozite care se comportă ca schimbători de cationi la potențiale negative și ca

schimbători de anioni la potențiale pozitive [58]. De asemenea, comportarea lor este influențată de valoarea pH-ului.

Acoperiri de protecție de bună calitate se realizează prin electropolimerizarea pirolului pe electrozi de Zn sau oțel zincat pretratați cu sulfuri în soluții apoase de oxalați [59].

#### 1.3.4. Politiufen

Tiofenul a fost polimerizat pentru prima dată în 1883 [60]. Datorită proprietăților sale promițătoare politiofenul a fost intens studiat în ultimele decenii [61]. Interesul crescut pentru acest polimer se bazează și pe faptul că tiofenul este mult mai ușor de manipulat decât pirolul (este mai puțin sensibil la acțiunea oxigenului), dar mai ales datorită metodelor mult mai simple de preparare a derivaților săi, care duc în final la polimeri solubili. Se poate obține politiofen prin trei metode și anume:

- Oxidare chimică (acizi Lewis);
- Cuplare cu compuși organometalici sau compuși Grignard;
- Oxidare electrochimică (anodică).

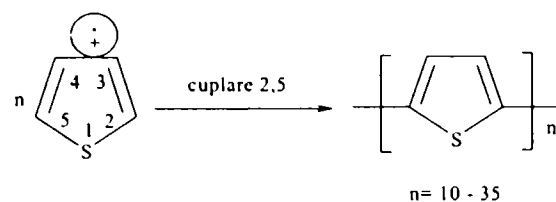
Tehnicile de preparare sunt similare cu cele folosite la prepararea polipirolului cu mențiunea că polimerizarea tiofenului necesită oxidanți mai puternici decât cei folosiți pentru polimerizarea altor heterocicluri (tabelul 1.1.).

**Tabelul 1.1.** Potențialele standard de oxidare pentru tiofen și alți heterocicli [62]:

Pirol	Indol	Azulene	Tiofen	Furan
+0,8V	+0,9V	+0,9V	+1,6V	+1,85V

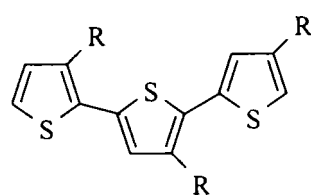
Electrochimic, politiofenul s-a obținut pentru prima dată în 1981 [63]. Electrodepunerea oxidativă a tiofenului datorită potențialului ridicat de polimerizare duce la obținerea de materiale polimerice slabe, datorită reacțiilor de degradare care apar. În general este acceptată ideea că polimerizarea electrochimică decurge prin mecanism cationic și ca urmare, alegerea solventului, este condiționată de caracterul nucleofil al acestuia. Pe parcursul electrolizei morfologia

polimerului se schimbă, crește dezordinea în structura polimerului. Politiofenul nu este stabil la potențialul necesar polimerizării electrochimice a monomerului, astfel, polimerul depus inițial la anod se poate oxida sau degrada până la sfârșitul electrolizei. Cuplarea are loc preferențial în poziția 2,5:

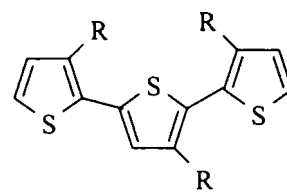


În solvenți anhidri și aprotici cu constante dielectrice ridicate și nucleofilitate scăzută (acetonitril, propilen carbonat, nitrobenzen, benzonitril) se obțin polimerii cei mai conductibili [64, 65]. La electroliza soluțiilor de acetonitril se obțin în general depozite pulverulente sau filme casante. Benzonitrilul, nitrobenzenul sau propilen carbonatul permit obținerea unor filme compacte. Efectul apei asupra polimerizării tiofenului [66] este dependent atât de concentrația acesteia în sistem cât și de natura electrolitului, cu efect atât asupra proprietăților polimerilor obținuți, cât și asupra vitezei de polimerizare.

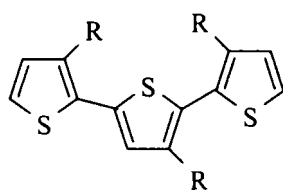
Waltman și colaboratorii [67] au obținut pe cale electrochimică polimeri pornind de la: tiofen, 3-metil-tiofen, 3-brom-tiofen, 3-cianometil-tiofen și 3,4-dibrom-tiofen. Monomerii 3-substituiți ai tiofenului se prepară mult mai ușor, atât electrochimic [68] cât și chimic prin oxidare chimică cu  $\text{FeCl}_3$  [69], iar proprietățile și structura acestora sunt interesante. În principiu, în acești polimeri pot să apară patru tipuri de unități structurale (triade), în funcție de reactivitatea relativă a pozițiilor 2 și 5:



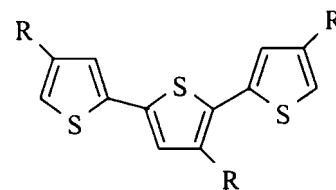
cap-coada/cap-coada



coada-coada/cap-cap



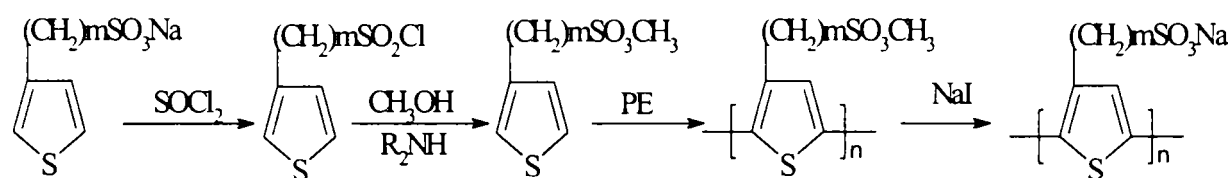
cap-coada/cap-cap



coada-coada/cap-coada

Legăturile cap-coadă și coadă-coadă determină o conformație coplanară a scheletului polimerului, pe când legăturile cap-cap duc la răsuciri datorate interacțiunilor sterice. Astfel, prin polimerizarea 3-alkiltiofenelor [68] se obțin compuși cu o oarecare cristalinitate, în care 70-90 % din legături sunt cap-coadă.

Pentru a modifica proprietățile fizice ale polimerului cu menținerea solubilității în solvenții uzuali s-a recurs la substituirea cu grupări funcționale. Politiofenele pot fi solubilizate în apă prin încorporarea grupărilor sulfonil, fluor alchil, alcoxi, etc. Patil și colaboratorii [70] au preparat poli- $\omega$ -(3-tienil)-alchilsulfonat de sodiu pornind de la monomerul corespunzător prin intermediul esterului metilic. Polimerizarea electrochimică a formei acide a monomerului nu duce la obținerea de polimer solid, astfel încât polimerizarea electrochimică are loc numai după obținerea esterului metilic:



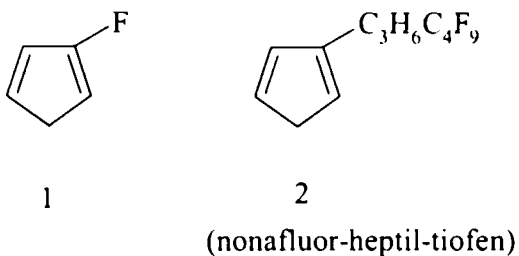
PE = polimerizare electrochimică

$m = 2, 3, 4$

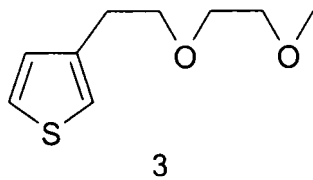
Potențialele de oxidare ale politiofenelor substituie, cu grupări alcoxi sunt mai scăzute, deci acești polimeri sunt mai stabili în stare oxidată (conductivă) [70,71], grupările alcoxi generează împiedicări sterice mai mici decât grupările metil, astfel că polimerii corespunzători prezintă o conjugare mai puternică.

3-Nonafior-heptil-tiofenul (compusul 2) s-a polimerizat într-o manieră similară 3-flor-tiofenului (compusul 1) [72]. 3-Fluoro-tiofenul s-a polimerizat galvanostatic în nitrobenzen în prezență de  $(C_4H_9)_4NPF_6$ . Potențialul de oxidare al compusului 1 este mai mare decât al celorlalte halogenotiofene.

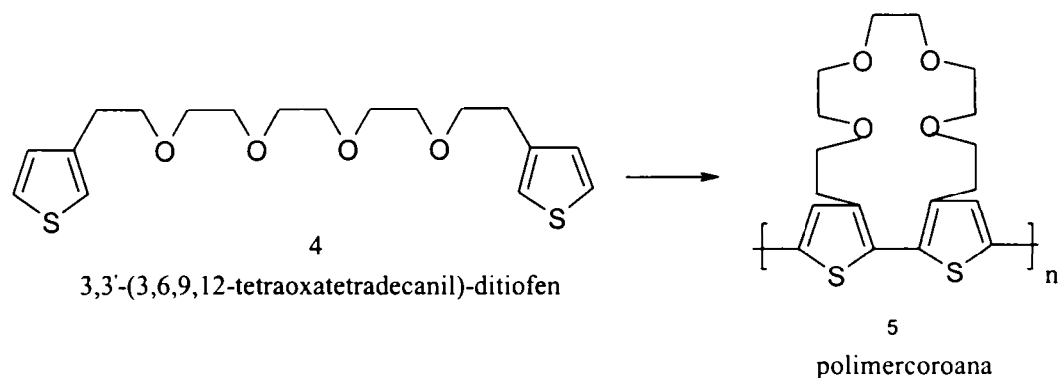
Potențialul de oxidare ridicat al monomerului se explică prin electronegativitatea accentuată a fluorului. Polimerii obținuți au un potențial de oxidare mai scăzut decât al celorlalte halogen-tiofene. Aceasta se justifică prin efectele de rezonanță și sterice. Filmul obținut prezintă proprietăți elastice în stare dopată. Introducerea în catena polimerului a unui lanț perflor-alchil determină îmbunătățirea proprietăților fizico-mecanice și în special a celor electrice.



S-au polimerizat electrochimic și tiofeni care conțin în poziția 3 grupări eterice. Acestea conferă solubilitate mărită polimerilor obținuți atât în mediu apos cât și organic:



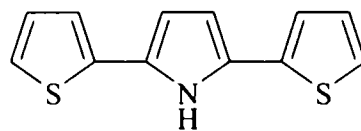
3-(3,6-dioxaheptil)-tiofen



3-(3,6-Dioxaheptil)-tiofenul electropolimerizează în nitrobenzen și săruri de hexaflorfosfat de tetrabutil amoniu în celule necompartimentate [73]. Polimerul obținut este electroactiv atât în mediu apos cât și organic. Prin polimerizarea electrochimică, în propilen carbonat, a compusului 4 se obține un polimer coroană (compusul 5).

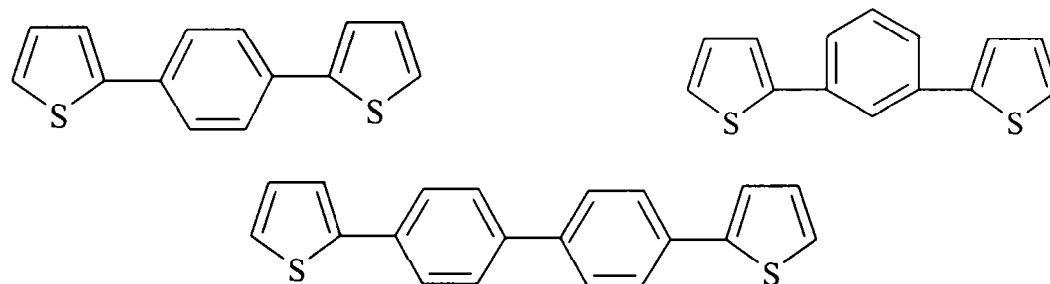
Se pot obține electrochimic *copolimeri ai tiofenului* cu compuși aromatici sau derivați vinilici.

S-au obținut copolimeri tiofen-pirol [74] prin electroliza monomerilor corespunzători sau a unor monomeri care conțin în structura lor atât cicluri tiofenice cât și cicluri pirolice. Prin electroliza 2,5-[bis-(2-tienil)]-pirolului (compusul 11) în acetonitril în prezență de *p*-toluensulfonat de argint sau în propilen carbonat și în prezență  $\text{LiClO}_4$  se obține poli-2,5-[bis-(2-tienil)]-pirolul.



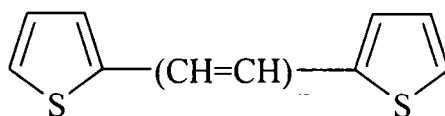
11

Copolimerii care conțin unități fenilenice se prepară prin polymerizare electrochimică a 1,4-[bis-(2-tienil)]-benzenului, 1,3-[bis-(2-tienil)]-benzenului și bis-[(2-tienil)-benzen]:



Comportarea electrochimică a acestor copolimeri depinde de raportul molar al monomerilor (astfel cu cât concentrația de pirol crește, copolimerul prezintă mai pregnant proprietăți specifice polipirolului).

Copolimerii tiofenului care conțin grupări vinilice se pot obține electrochimic prin polymerizarea unor monomeri adecvați. Astfel s-au polymerizat electrochimic  $\alpha,\omega$ -(bis-2-tienil)-poliene, în prezența percloratului de tetrabutil amoniu ca electrolit suport [75]:



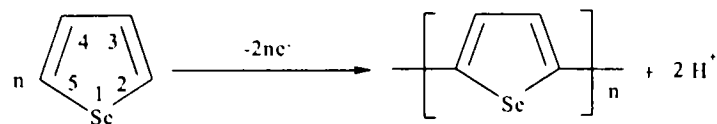
12

$n = 1, 2, 3$

### 1.3.5. Poliselenofene

S-au polymerizat electrochimic selenofenele într-un număr redus de sisteme solvent – electrolit suport. Cele mai bune rezultate s-au obținut folosind ca solvent benzonitrilul și ca electrolit  $\text{LiBF}_4$ . Oxidarea acestui monomer decurge mult mai greu decât în cazul tiofenului astfel încât gradul de polymerizare este mic ca urmare a proceselor de oxidare la care participă polymerul.

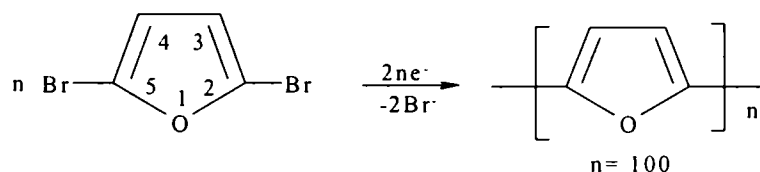




S-au electropolimerizat și selenofene metil- sau metoxi-substituite [76]. Introducerea unui substituent donor de electroni, scade potențialul anodic de polimerizarea a monomerului substituit comparativ cu monomerul nesubstituit.

### 1.3.6. Polifuran

Oxidarea furanului în diferiți solvenți organici și electroliți conduc în general la materiale polimerice cu conductivitate scăzută. Prin cuplarea catodică a 2,5-dibromfuranului se obține un polimer cu masă moleculară relativ mare ( $n = 100$ ).

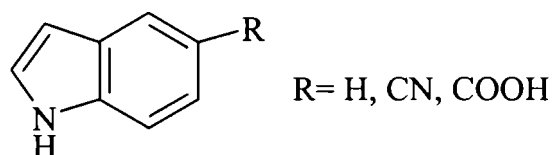


Conductivitatea acestui polimer este scăzută chiar și în stare dopată ( $10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ).

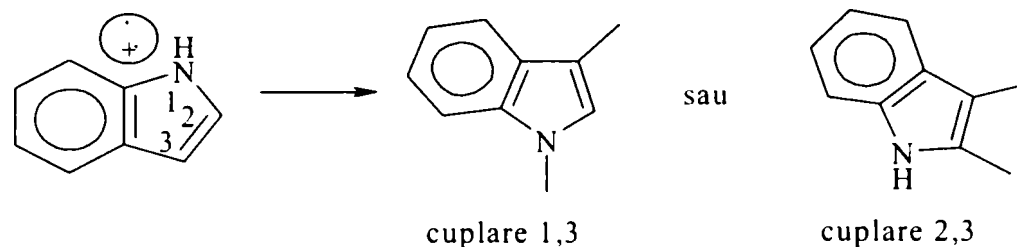
Un polimer cu proprietăți electrice mai bune s-a obținut prin cuplare anodică în acetonitril cu anioni de  $\text{CF}_3\text{SO}_3$  [77].

### 1.3.7. Poliindoli

S-au polimerizat indoli și derivații lor 5-substituiți (ciano și carboxi) [78]. Indolul (benzopirrolul) polimerizează preferențial în pozițiile 1 și 3:



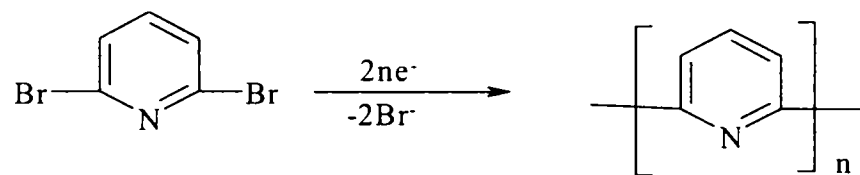
Acești polimeri sunt bine definiți și prezintă conductivitate scăzută. S-au cuplat electrochimic indoli și diindoli în pozițiile 2 și 3. Polimerii prezintă o alternanță regulată de cuplări tip 2,2' și 3,3' în care polimerii prezintă o alternanță regulată de cuplări tip 2,2' și 3,3':



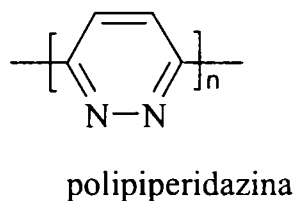
### 1.3.8. Polipiridine

Polimerizarea piridinei în mediu apos (în sistemul apă-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sau apă-sulfatți de Li, Mg, Be) duce la obținerea în compartimentul catodic a unui produs solid de culoare albă. Viteza procesului de polimerizare depinde de pH-ul soluției.

Prin cuplare catodică 2,5-dibrom-piridina duce la obținerea polipiridinei.



În contrast cu piridina, piridazina permite prin electropolimerizare din soluții concentrate (0,4 mol L<sup>-1</sup>) în benzonitril, obținerea unui polimer cu conductivitate remarcabilă (10 S cm<sup>-1</sup>) [79]:

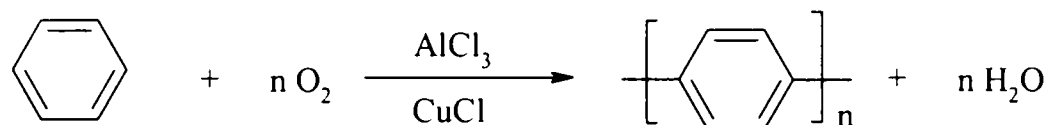


### 1.3.9. Poliparafenilene (PPF)

Polimerii poli-*p*-fenilenici sunt polimeri rigizi insolubili în solvenți organici sau anorganici, prezintă stabilitate termică, rezistență la oxidare sau iradiere și posibilități de dopare

ceea ce îi recomandă ca polimeri conductori eficienți în fabricarea bateriilor sau dispozitivelor electroluminiscente. Se cunosc încă din 1842 [80].

Polimerizarea oxidativă a benzenului se poate realiza chimic prin oxidare directă cu ajutorul unor catalizatori oxidanți de tipul  $\text{AlCl}_3$  și  $\text{CuCl}_2$  (reacția Kovacic), prin dehidrogenarea 1,3-ciclohexadienei, prin reacția cu catalizatori metalici (Grignard, Ullmann, Wurtz-Fitting, Yamamoto și Suzuki) și prin oxidări bacteriene, electrochimice sau policondensări Diels-Alder [81, 82].



Electrochimic benzenul poate polimeriza atât oxidativ cât și reductiv .

#### Polimerizarea electrochimică oxidativă

Structura și proprietățile PPF sunt dependente de mediul electrolitic și de variabilele (parametrii) de electroliză.

Polimerizarea oxidativă a arenelor și derivaților acestora, necesită medii cu caracter slab nucleofil și domenii de stabilitate electrochimică largi, datorită cation-radicalilor aromatici care se formează în procesul de oxidare care sunt caracterizați de reactivitate și sensibilitate ridicată față de agenții nucleofili și a potențialelor ridicate de oxidare a monomerilor aromatici.

Astfel se explică primele încercări de obținere a PPF prin oxidarea benzenului în medii acide și mult mai târziu în alte medii ca solvenți aprotici organici, solvenți anorganici sau săruri topite. Polimerizările electrochimice decurg cu precădere în medii organice din considerente de solubilitate a monomerilor.

Polimerizarea poate decurge și în sisteme omogene, dacă se lucrează în solvenți superacizi ( $\text{HF-SbF}_5$  la 1,1 V față de  $\text{Ag/AgCl}$ ) sau de ex. amestecuri ternare benzen - acid trifluoracetic - acid triflic ( $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ ) [83] când electrooxidarea benzenului începe pe Pt la 0,9 V și duce la formarea de PPF sub formă de film. Potențialul scăzut de oxidare a benzenului în medii acide și mai ales superacide, se datorează protonării acestuia și care duce la scăderea stabilizării prin rezonanță a nucleului benzenic și facilitează procesul de oxidare.

S-au propus pentru polimerizarea anodică mecanisme care implică etape electrochimice și chimice și care nu diferă ca fond de mecanismele de polimerizare oxidativă chimică propuse de Kovacic, cu mențiunea că etapa de oxidare chimică este înlocuită de reacția electrochimică [82].

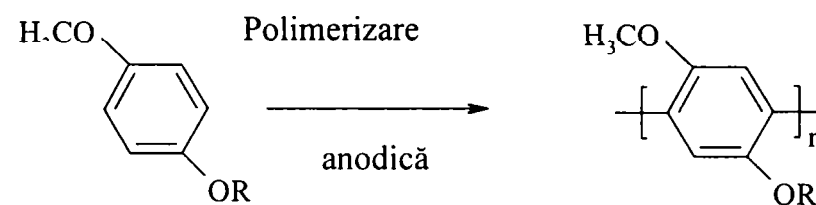
Recent s-a electropolimerizat o microemulsie de benzen - acid sulfuric conc. - emulgator (dodecilbenzensulfonat) potențiosstatic (0.95 V față de Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) sau galvanostatic (2mA/cm<sup>2</sup>) pe electrod ITO sau Pt [84].

Electropolimerizarea poate decurge și în medii aprotice ce conțin diferiți electroliți sau electroliți compoziți ca AlCl<sub>3</sub>, AlCl<sub>3</sub>-CuCl, CuCl<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> +SO<sub>3</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>[82]. Se utilizează solvenți ca diclormetan, nitrobenzen nitrometan, fenilacetonitril, acetonitril, propilen carbonat, care asigură o nucleoficitate scăzută mediului de reacție.

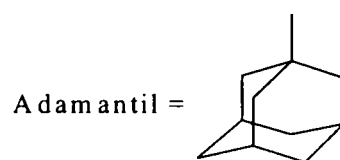
Tipul electrolitului suport folosit influențează structura și proprietățile polimerului format. Astfel, prin polimerizare anodică a benzenului sau bifenilului în nitrobenzen în prezența LiBF<sub>4</sub> + CuCl<sub>2</sub> sau LiAsF<sub>6</sub> + CuCl<sub>2</sub> se obțin filme flexibile, puternic conductoare. Datorită impurificării polimerului cu electrolit și ca urmare a afectării proprietăților fizico-mecanico-electrice, se preferă de regulă utilizarea unui singur electrolit suport.

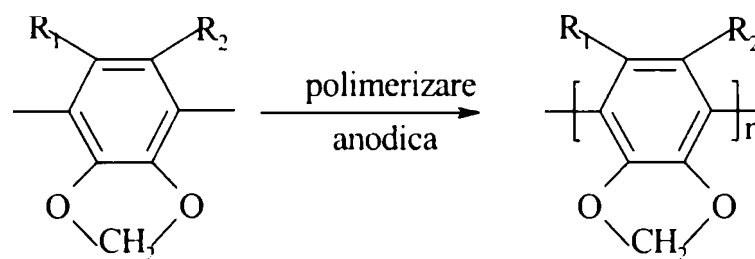
S-au preparat poli-*p*-fenilene substituie cu grupe alchil, metoxi, voluminoase care conduc la obținerea de polimeri solubili. S-au electropolimerizat numeroși monomeri aromatici 1,4-disubstituiți și 1,2,4,5-tetrasubstituiți în acetonitril în prezența sărurilor de tetrabutilamoniu (hexaflorură de tetrabutilamoniu).

Polimerizarea anodică a eterilor coroană ai bifenilului duce la o nouă clasă de compuși polimerici valoroși. Majoritatea acestor polimeri sunt ușor solubili în solvenții organici uzuali; cea mai mare solubilitate se obține în cazul derivaților 1,2-disubstituiți în care R = CH<sub>3</sub>CO-Adamantil [85].



R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>, CH<sub>3</sub>CO - Adamantil





$R_1 = \text{CH}_2\text{OH}, \text{OH}, \text{CH}_3, \text{OCH}_2\text{-CO-Adamantil}$

$R_2 = \text{H}$

$R_1 = \text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$

$R_2 = \text{C}_3\text{H}_7$

S-a pus la punct o metodă interesantă de electropolimerizare a benzenului în săruri topite [86]. Topitura de cloroaluminat s-a obținut dintr-un amestec din clorură de N-acetil-piridină și  $\text{AlCl}_3$  la temperatura camerei.

#### Polimerizarea electrochimică reductivă.

În polimerizarea electrochimică reductivă [87], speciile catalitice active sunt complecși metalici cu valență mică. Aceștia se pot folosi direct sau se pot genera in situ prin reacția dintre complecși metalici în stare de valență superioară și un agent reducător (zinc sau magneziu).

Electrochimic, aceste specii active se pot genera folosind complecși de nichel, care se reduc la specii zero valente în prezența dibrombenzenului sau dibromfenilului. Aceste polimerizări necesită medii uscate și complecși de forma  $\text{NiX}_2\text{L}_2$ , în care  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ;  $\text{L} = \text{P}(\text{Ph})_3$ , sau  $\text{L} = (\text{Ph})_2\text{PCH}_2\text{-CH}_2\text{P}(\text{Ph})_2$ .

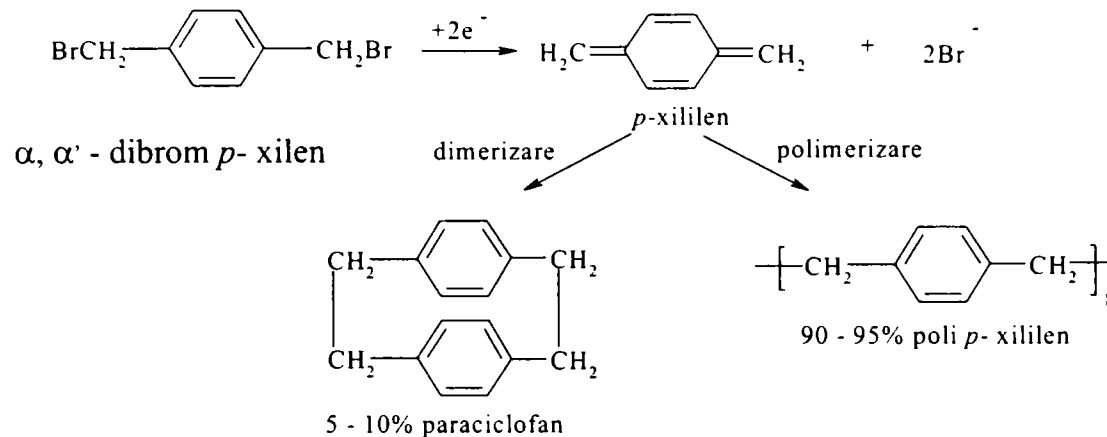
Fazele polimerizării electroreductive sunt:

- 1) Generarea complexului de nichel zero valent prin electroreducere
- 2) Reducerea complexului cu polimerizarea arenei.

PPF obținut în urma electropolimerizării reductive, nu conține legături în poziția *meta* sau *orto* și prezintă o combinație a avantajelor din polimerizarea chimică prin reacțiile Kovacic și Yamamoto. Gradul de polimerizare obținut este mai mare decât cele obținute prin polimerizarea clasică (Yamamoto) sau comparabil (reacția Kovacic). Calitatea filmului polimeric depinde de raportul catalizator/monomer. Filmele de PPF obținute sunt electroactive și electrocromice; ele pot fi *p*- sau *n*-dopate electrochimic, însă procesul de dopare ar decurge foarte încet comparativ cu procesul de dopare a altor polimeri conductori. Polimerizarea electroreductivă, spre deosebire de polimerizarea chimică și electropolimerizarea oxidativă, nu se folosește pentru obținerea PPF substituiți. Această tehnică de lucru este potrivită pentru sinteza oligomerilor liniari de polifenilene. Se pot genera electrochimic, relativ ușor, oligomeri cu  $n = 6, 8, 11$  prin reducerea electrochimică a bromo-oligofenililor în prezența catalizatorului de  $\text{NiBr}_2\text{L}_2$  [87].

Se pot obține și copolimeri prin reducerea soluțiilor de 3,6-dibrom-N-etilcarbazol și 4,4'-dibrom-difenil cu electrod de Hg [87]. Raportul molar între cei doi monomeri poate varia și ca urmare se obțin polifenilene cu grade diferite de polimerizare. Introducerea unităților carbazolice în catena polimerului duce la creșterea solubilității acestuia în solvenți polari (THF, CHCl<sub>3</sub>, nitrobenzen etc.).

Poli-*p*-xililenul se poate prepara electrochimic prin reducerea α,α'-dihalo-*p*-xilenui la potențial catodic controlat [87]. Studiile polarografice au evidențiat formarea intermediarilor *p*-xilenui, schema de reacție propusă este:



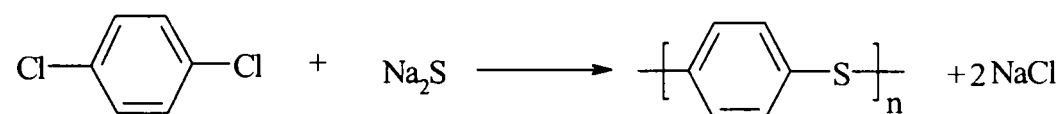
Similar cu alți polimeri, poliparafenilenele, pot fi dopate atât tip *n* cât și *p*. În urma acestui proces de dopare, conductivitatea polimerului inițial crește considerabil.

### 1.3.10. Poliparafenilensulfuri(PFS)

Polifenilensulfurile se obțin sub forma unor pulberi albe cu o cristalinitate de 65% și prezintă un interval de topire între 270-190°C și care prin dopare cu acceptori puternici de electroni (de ex. AsF<sub>5</sub>) duc la obținerea unui polimer cu o conductivitate ridicată, care se poate prelucra relativ ușor în fază de topitură [88].

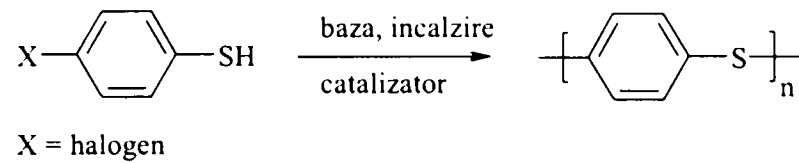
Macallum [89] a sintetizat pentru prima dată în laborator PPS din 1,4 diclorobenzen, sulf și carbonat de sodiu.

O altă metodă de obținere se bazează pe polimerizarea 1,4 diclorobenzenului în prezență de sulfură de sodiu (la presiune înaltă) într-un solvent polar (N-metilpirolidonă) [90]:



Prin condensarea tiofenolilor halogenați se obține PPS, în care legarea monomerului are loc cap-la-coadă [91].

Se pot polimeriza și derivați metasubstituiți cu grupări metil sau fluor.



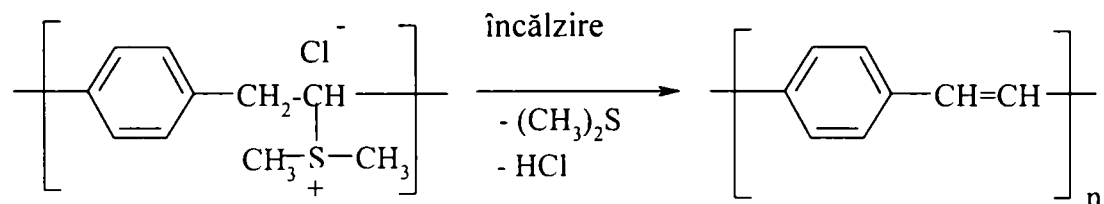
Prin doparea PPS tip  $n$  cu  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{FSO}_3\text{H}$ ,  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{TaF}_3$  sau  $\text{AsF}_3$  [91] se obțin polimeri cu conductivități ridicate.

Poliparafenilensulfurile sunt folosite în domenii care necesită rezistență la temperatură și agenți chimici.

### 1.3.11. Poliparafenilenvinilene (PFV)

Acești polimeri au fost sintetizați pentru prima dată de către Witting prin condensarea aldehidei tereftalice și a  $p$ -xilenului cu clorură de bis(trietilsulfoni).

Se obțin săruri de polisulfoni care ulterior prin încălzire duc la obținerea de poliparafenilenvinilen [92]:



Sărurile de polisulfoni se mai pot obține și prin reacția  $\alpha$ - $\alpha'$ -dicloro- $p$ -xilenului cu un exces de dimetilsulfură (50°C, 20 h), urmată de polimerizarea în prezență de hidroxid de sodiu (0°C, 1h).

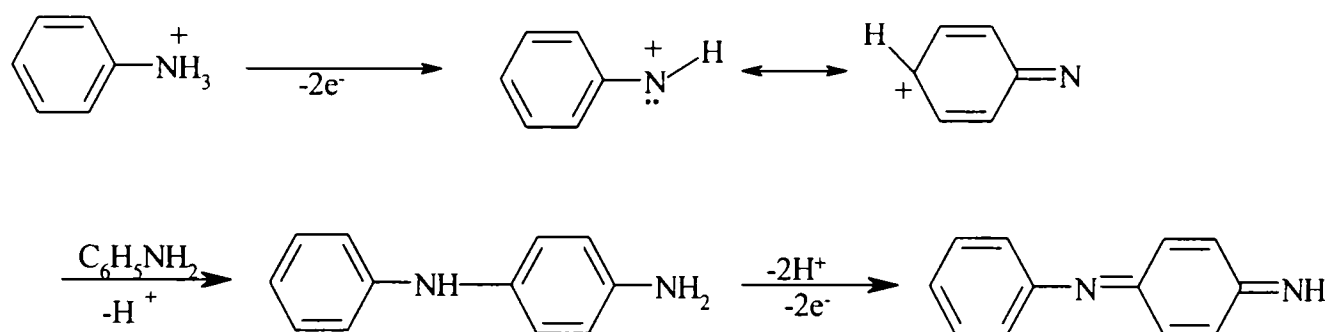
Karasz a dopat pentru prima dată polifenilenvinilenul cu  $\text{AsF}_5$ [93] și a obținut un polimer cu o conductivitate de  $3 \text{ S cm}^{-1}$ . Prin orientarea polymerului, conductivitatea acestuia, poate atinge valori de cca.  $2800 \text{ S cm}^{-1}$ . Se pot obține polimeri cu o stabilitate termică îmbunătățită prin folosirea unor substituenți adecvați [94] sau prin copolimerizare sau compoundare [95].

Poliparafenilenvinilenul se folosește la confecționarea diodelor și electrozilor luminiscenti.

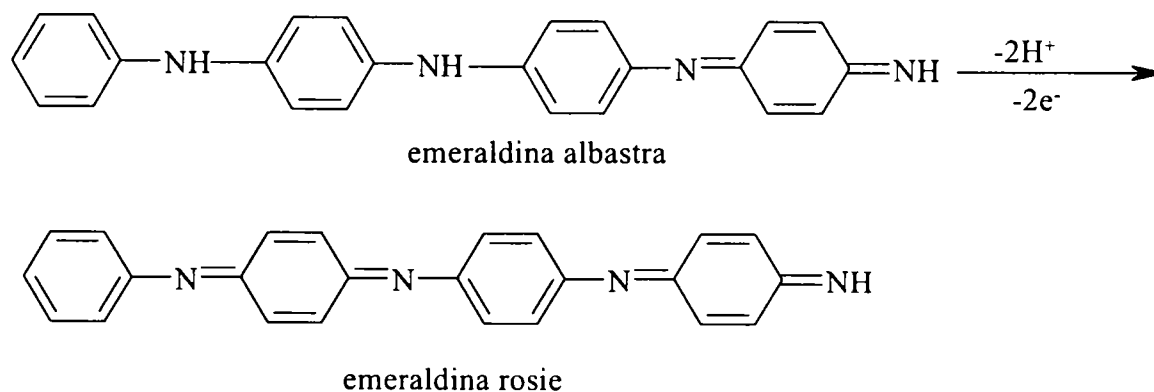
### 1.3.12. Polianiline

Polianilina este un polimer tipic care conține grupări fenil și -NH-, grupări care pot fi implicate în reacții reversibile de protonare-deprotonare. Se poate obține prin oxidarea anilinei în mediu acid și este cunoscută încă din 1862 sub numele de „negru de anilină”. Negrul de anilină s-a folosit drept colorant de dezvoltare și s-a obținut prin oxidarea chimică directă a anilinei pe fibră, în mediu acid (acid clorhidric) în prezența dicromatului de sodiu și a sulfatului de cupru sau prin oxidarea clorhidratului de anilină, în prezență de săruri de vanadiu sau cupru, clorură de amoniu și clorat de sodiu. După acest tratament fibra se colorează în verde. Pentru obținerea culorii negre, se tratează în continuare fibra cu anilină, dicromat și acid sulfuric[96]. În primul caz s-a obținut un colorant de anilină verde cunoscut în literatură „greenable aniline”, iar cel de culoare neagră „ungreenable aniline”. Datorită rezistenței la lumină și la acțiunea ionului de clor, în comparație cu coloranții de cadă, negrul de anilină s-a folosit atât ca pigment cât și drept colorant.

La începutul secolului al XX-lea s-a inițiat studiul constituenților negrului de anilină și a produșilor intermediari. Se admite după Willstaetter că în reacțiile care duc la formarea negrului de anilină, în primă fază se obține fenil-chinondiimina:



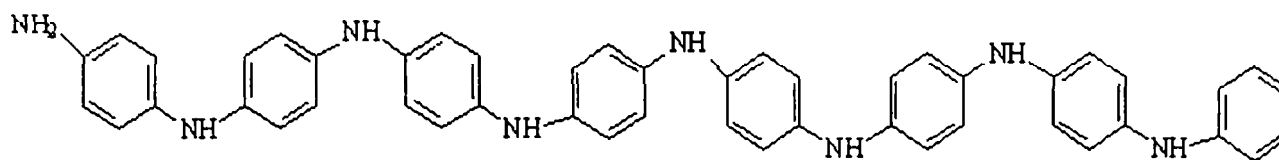
Dimerul se poate adiționa apoi după schema indaminică, cu formarea emeraldinei de culoare albastră, care prin oxidare trece în emeraldina roșie.





Prin unirea în același mod a două molecule de emeraldină se obține nigranilina, compusă din opt nuclee benzoide și trei chinoide și care prin oxidare trece în pernigranilină. Molecula pernigranilinei este formată din patru nuclee benzoide și 4 nuclee chinoide.

Willstaetter și colaboratorii. [96] au atribuit compușilor de anilină verde cunoscut în literatură sub denumirea „greenable aniline”, o structură liniară cu 8 nuclee, de tipul structurii prezentate în figura 1.5:



**Figura 1.5.** Structura a polianilinei propusă de Willstater

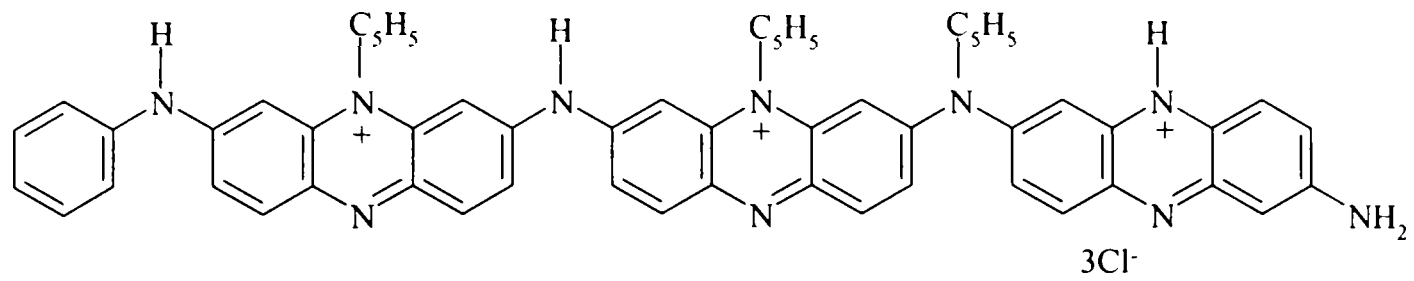
Această formulă de poliindamină propusă de Willstaettler se baza pe următoarele:

- produsul obținut rezultă ca urmare a cuplării numai în poziția para;
- prin hidroliza (cu acid sulfuric diluat) se elimină o optime din azotul total, sub formă de amoniac, din nucleul marginal a cărei grupă =NH trece prin hidroliză în =O cu degajare de amoniac;

Green și Woodhead [97] au prezentat următoarele concluzii ale cercetărilor lor referitoare la oxidarea anilinei în mediu acid:

- masele molare minime ale acestor produși de oxidare a anilinei corespund unor structuri cu 8 nuclee înlănțuite;
- la conversia emeraldinei la nigranilină se consumă un atom de oxigen;
- la conversia emeraldinei la pernigranilină se consumă doi atomi de oxigen;
- la reducerea emeraldinei la leucoemeraldină se consumă patru atomi de hidrogen;
- la reducerea nigranilinei la leucoemeraldină se consumă șase atomi de hidrogen;
- la reducerea pernigranilinei la leucoemeraldină se consumă opt atomi de hidrogen.

Compușii de anilină cunoscuți sub denumirea „ungreenable aniline”, se obțin în mediu neutru sau alcalin prin oxidarea anilinei sau a anilinei „greenable”, după a doua tratare pe fibră. Aceștia corespund după Green (1913) următoarei formule:

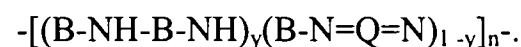


și provin din condensarea oxidativă a pernigranilinei cu anilină, după schema safranidelor [96].

Ulterior, s-a demonstrat că oxidarea anilinei în mediu acid duce la formarea unui polimer, care poate exista în diferite forme de oxidare, iar termenul de polianilină este un termen generic pentru o nouă clasă de polimeri conductori. Wudl și colaboratorii au confirmat [98] structura liniară de tip poli *-p*-fenilenaminic a polianilinei ca fiind analogă structurii propuse de Green.

În aceste studii, polimerizarea oxidativă a anilinei, s-a realizat în prezența acizilor minerali și a unor oxidanți ca persulfat, bicromat sau clorat, iar starea de oxidare a fost determinată prin titrare redox cu  $\text{TiCl}_3$ . De asemenea, s-a încercat și polimerizarea oxidativă a *o*- și *p*-cloranilinei și a anisidinei. În aceea perioadă nu s-au cercetat proprietățile electrice și magnetice ale polianilinei, deoarece se cunoștea faptul că substanțele organice sunt izolatoare. Abia în 1911 Mecoy și Moore au sugerat posibilitatea conducției electrice în solide [99] și în 1968 Surville și colaboratorii [100] au prezentat proprietățile redox ale polianilinei în mediu apos și modificarea conductivității acesteia în urma reacțiilor de protonare. Interesul asupra proprietăților electrice ale polianilinei și ale polimerilor organici, în general a fost trezit după descoperirea în 1977 a faptului că, poliacetilena dopată cu iod prezintă, o conductivitate de tip metalic [101].

Datorită multiplelor forme de oxidare și protonare pe care le prezintă polianilina (Pani) se poate reprezenta mai sugestiv printr-o succesiune de nuclee benzoide -B, și nuclee chinoide - Q, conform formulei generale de mai jos:



Principalele forme de oxidare ale polianilinei sunt prezentate în figura 1.6.

Forma complet redusă a polianilinei, leucoemeraldina ( $y = 1$ ) și forma complet oxidată, pernigranilina ( $y = 0$ ) sunt izolatoare și au fost sintetizate chimic din forma emeraldina ( $y = 0,5$ ).

Sarea emeraldinei este un material conductor și se poate obține prin oxidarea anilinei în mediu acid apos.

Leucoemeraldina este un izolator. Acesta se obține prin deprotonarea formei emeraldinei -sare în soluție bazică apoasă.

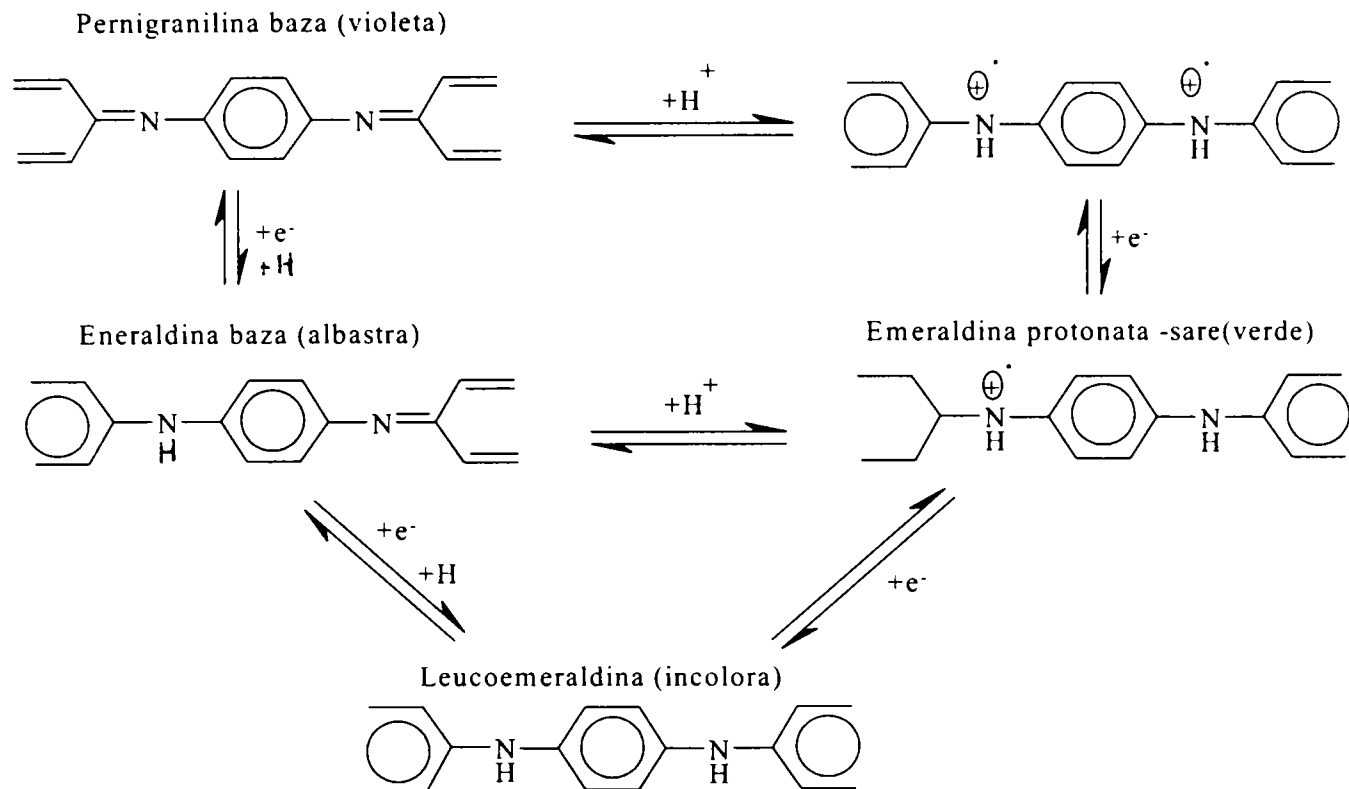


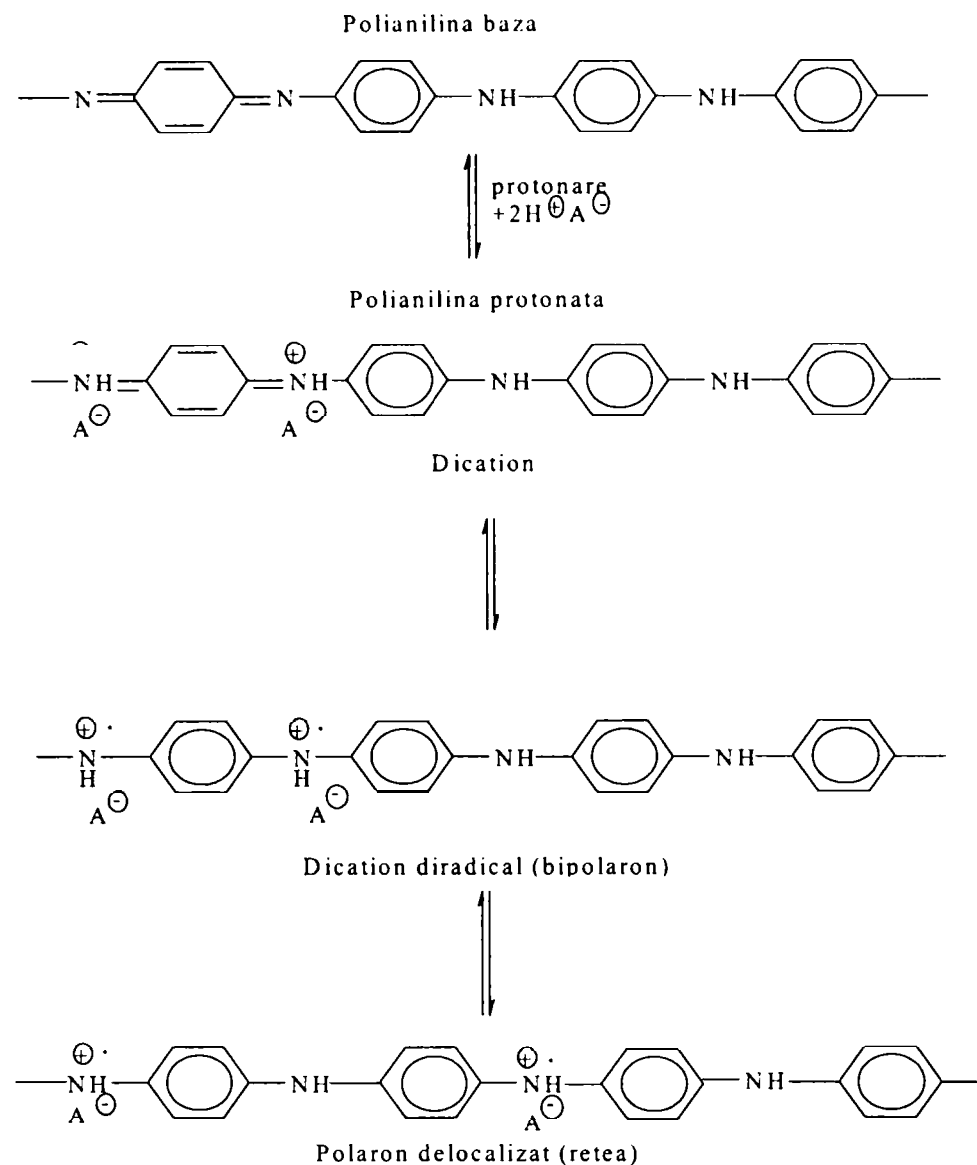
Figura 1.6. Forme de oxidare ale polianilinei

Transformarea chimică între cele trei forme posibile ale polianilinei se poate reprezenta sugestiv dacă se reprezintă lanțul polimeric al polianilinei sub forma unei unități tetramerice repetitive. Baza emeraldinei prezintă interes deosebit deoarece se poate dopa reversibil cu acizi protonici (figura 1.7), având proprietăți optice și electrice dependente de gradul de dopare.

Conductivitatea ( $\sigma$ ) a bazei - emeraldină din familia polianilinei poate fi variată de la  $10^{-10}$  S cm<sup>-1</sup> până la 5-20 S cm<sup>-1</sup>, când prin dopare acidă se înserează protoni în porțiuni din sit-urile de azot neprotonat. Această formă este solubilă în N-metil-pirolidonă, dimetilsulfoxid și în acizi protonici concentrați (acid sulfuric).

Doparea non-redox este un aspect important, deoarece electronii din lanțul polimeric rămân neschimbați, singura modificare apărând la grupările NH, care se protonează.

Forma protonată este un conductor electronic, conductivitatea sa este funcție de nivelul de protonare și de structura ionului dopant. Grupările funcționale prezente în acidul dopant, structura și orientarea acestora joacă un rol important în solubilizarea polianilinei, în obținerea unor dispersii apoase sau în compatibilizarea cu alți polimeri [102].



**Figura 1.7.** Reacțiile de dopare acide ale bazei emeraldină.

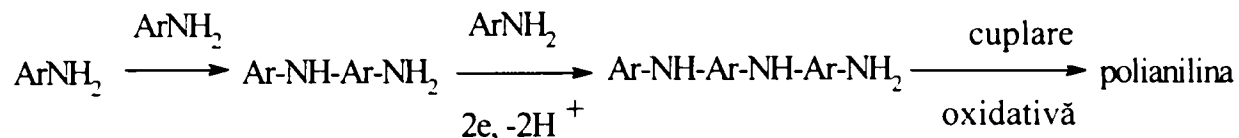
### 1.3.12.1. Metode de sinteză a polianilinei

Metodele de sinteză influențează morfologia și proprietățile polianilinei. Polianilina se poate prepara atât chimic cât și electrochimic prin oxidarea anilinei atât în mediu acid apos cât și în mediu neapos. Cele mai multe studii s-au efectuat în mediu apos.

Metoda de sinteză este dictată de utilizarea ulterioară a polimerului. Astfel, prin sinteza chimică se obține polimerul sub formă de pulbere care prezintă o structură

preponderent amorfă și poroasă. Metodele electrochimice permit obținerea polimerului sub forma unor filme subțiri depuse pe electrozi metalici, cu structură ordonată, cu un grad de cristalinitate mai ridicat.

Procesul de polimerizare poate fi reprezentat într-o formă simplificată astfel:



Studiile efectuate au arătat că procesul de oxidare a anilinei are loc la un potențial de aproximativ 0,8 V (SCE), iar drept agenți de oxidare, se pot folosi compușii prezentați în tabelul 1.2.

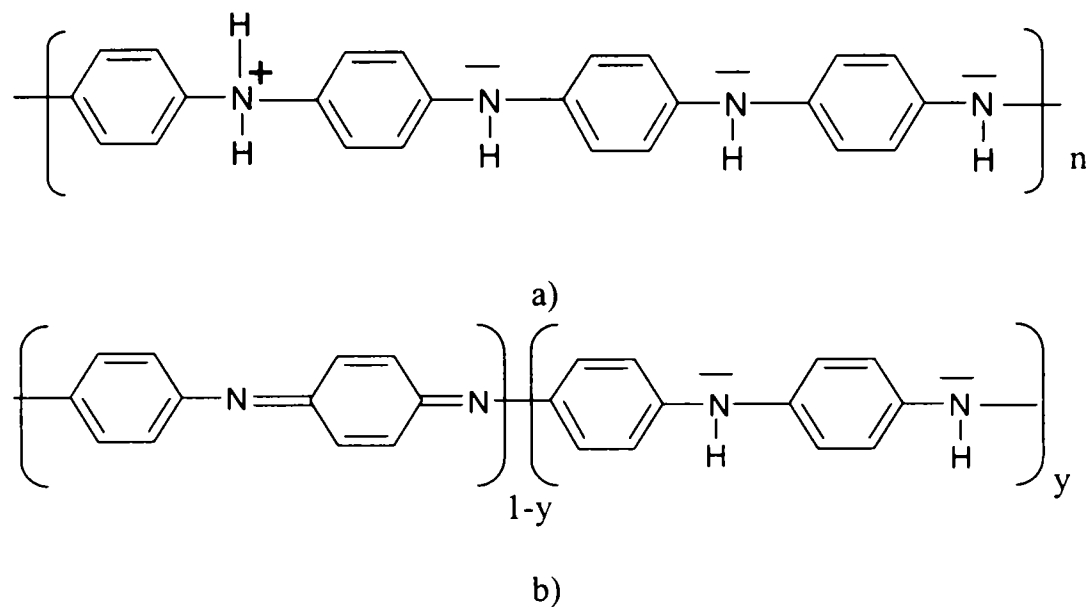
**Tabelul 1.2.** Oxidanți pentru sinteza chimică a polianilinei [104].

Nr. crt.	Cuplu redox	E <sup>0</sup> (V)
1	$F_2(g) + 2H^+ + 2e^- = 2HF$	3,06
2	$S_2O_8^{2-} + 2e^- = 2SO_4^{2-}$	2,01
3	$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- = 2H_2O$	1,77
4	$Ce^{4+} + e^- = Ce^{3+}$	1,61
5	$BrO_3^- + 6H^+ + 5e^- = 1/2Br_2 + 3H_2O$	1,52
6	$Cl_2 + 2e^- = 2Cl^-$	1,36
7	$Cr_2O_7^{2-} + 14 H^+ + 6e^- = 2Cr_3^+ + 7H_2O$	1,33
8	$O_2(g) + 4H^+ + 4e^- = 2H_2O$	1,229
9	$IO_3^- + 6H^+ + 5e^- = 2I_2 + 3H_2O$	1,09
10	$Br_2 + 2e^- = 2Br^-$	1,065
11	$VO_2^+ + e^- + 2H^+ = VO_2^+ + H_2O$	1,00

Al doilea aspect important în sinteza polianilinei îl constituie posibilitatea de dopare. Polianilina este implicată în echilibre acido-bazice exclusiv prin grupările amino, constantele de disociere fiind  $pK_{a1} = 2,5$  și  $pK_{a2} = 5$  [103]. Din analiza curbelor de titrare s-au observat următoarele :

- probele de leucoemeraldina prezintă o funcție acidă binedefinită în jurul valorii de  $pK_a = 2,5$ ; cu un consum de 0,25 echiv./unitate monomerică datorat protonării grupărilor  $-NH-$  la  $-NH_2^+$ ;
- probele oxidate de emeraldină protonată prezintă două funcții acide corespunzătoare valorilor de 2,5 respectiv 5,5; cu un consum de 0,14 respectiv 0,32 echiv./unitate monomerică, datorate protonării grupărilor  $-NH-$  la  $-NH_2^+$ , respectiv  $-N=$  la  $-NH=^+$ .

Se poate concluziona din consumul de echivalenți/mer, că în forma redusă (leucoemeraldină) raportul grupărilor  $-NH-$  :  $-NH_2^+$  este de 1/4, iar în forma oxidată valoarea indicelui  $y$  este 0,5. Structurile acestora se pot reprezenta schematic astfel:



**Figura 1.8.** Structura polianilinei a) forma redusă și b) forma oxidată.

Astfel, orice acid cu  $pK_a$  cuprins în acest interval ar trebui să fie capabil să dopeze polianilina. În tabelul 1.3. se prezintă o serie de acizi cu constantele lor de disociere potrivite în acest scop.

**Tabelul 1.3.** Constante de disociere ale unor acizi protonici folosiți pentru doparea polianilinei [104].

Nr.Crt.	Acid	$pK_a$			
		$K_1$	$K_2$	$K_3$	$K_4$
1	$\alpha$ -amino acetic	2,35	9,78		
2	arsenic	2,22	6,98	11,4	
3	tricloracetic	0,89			
4	dicloracetic	1,26			
5	oxalic	1,27	4,27		
6	fosforic	2,15	7,21	12,36	
7	trifluoracetic	0			
8	pirofosforic	0,96	1,86	6,68	9,40
9	sulfamic	1,0			
10	sulfuric	-4	1,92		
11	sulfuros	1,76	7,19		
12	clorhidric	-7			
13	fluorhidric	3,17			
14	benzensulfonic	0,2			
15	p-toluensulfonic	0,3			
16	5-sulfosalicilic	-0,75	2,42	11,4	
17	percloric	-10			

În general, acizii cu  $pK_a$  în jurul valorii corespunzătoare ionului de aniliniu ( $pK_a = 4,60$ ) se pot folosi ca solvenți (dacă sunt lichizi) deoarece nu dau reacții nedorite de oxidare avansată (superoxidare) a polianilinei. În tabelul 1.4. sunt prezentați câțiva dintre acizii organici a căror valoare a constantei de aciditate îi recomandă pentru sinteza polianilinei.

**Tabelul 1.4.** Acizi organici, care pot fi utilizați în sinteza polianilinei [104].

Nr. Crt.	Acid	$pK_a$			
		$K_1$	$K_2$	$K_3$	$K_4$
1	acetic	4,76			
2	benzoic	4,20			
3	formic	3,75			
4	citric	3,09	4,75	5,50	
5	fenilacetic	4,31			
6	etilendiaminotetraacetic	2,0	2,67	6,16	10,26
7	ferocianic	3,0	4,25		
8	propionic	4,87			
9	tartric	-		2,90	4,01

S-a studiat influența naturii acidului, a concentrației acestuia, a pH în timpul dopării sau a efectului mărimii, gradului de solvatare și electronegativității bazei conjugate acidului asupra proprietăților electrice ale polimerului obținut, a randamentului de polimerizare. Datele de literatură indică randamente de la 35% până la 99%, fiind uneori contradictorii chiar și în condiții similare. Studiile efectuate [105-157] arată că polianilina se poate obține relativ ușor într-o formă controlabilă, iar conductivitatea de-a lungul lanțului de polianilină poate fi afectată de:

- gradul de oxidare al polimerului (cantitatea relativă a grupelor amino/imino),
- natura acidului folosit în etapa de protonare;
- gradul de protonare ;
- conținutul de apă care afectează transportul de sarcină între lanțuri;
- morfologia, textura lungimea lanțului și gradul de cristalizare al polimerului.

În comparație cu alți polimeri conductori, polianilina prezintă următoarele avantaje:

- sinteză ușoară;
- stabilitate la agenții de mediu;

- metodă simplă de dopare cu acizi protonici, ce nu necesită aplicarea unor câmpuri electrice.

Polianilina este un material greu de prelucrat (insolubil și nefuzibil în condiții normale), cu o structură dezordonată și determinată de metoda de sinteză. Pentru a mări procesabilitatea polianilinei s-au propus metode care presupun fie substituirea anilinei la nucleu sau a unui hidrogen la azot cu diferite grupări cum ar fi alchil, alcoxi, aril sau halogen, fie copolimerizare acesteia cu alți monomeri adecvați. Polimerii obținuți prezintă însă dezavantajul unei conductivități mai mici și a unor mase molare mici.

Dao și colaboratorii [154] au studiat polimerizarea derivaților anilinei și au arătat că următorii derivați nu formează film pe electrod:

- b) *orto* fenil / clor / nitro anilina
- c) *meta* metoxi / fluor / clor / nitro anilina

iar următorii derivați polimerizează:

- d) *orto* metil / metoxi / etil / amino anilina
- e) *meta* metil / etil anilina
- f) *para* fenil anilina

Substituenți la atomul de azot ca N-CH<sub>2</sub>CN, N-CH<sub>3</sub>, N-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, N-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>, N-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, N-naftil dau de asemenea reacții de polimerizare.

La polimerizarea *o* – fenitidinei [155] s-a observat formarea a două tipuri de polimer: stratul în contact direct cu electrodul este un polimer verde, similar cu polianilina, stratul în contact cu electrolitul este un polimer roz, cu caracter chinoidic și este solubil în metanol și etanol.

Gupta și colaboratorii [156] au observat că poli-*o*-metilanilina prezintă stabilitate termică dependentă de natura acidului în care se sintetizează polimerul. Khang și colaboratorii [157] au polimerizat în prezența de acid cromic 2-floro și 2-cloro-anilina în soluții cu pH variabil, și au observat că substituirea monomerului cu o grupare mai electronegativă duce la scăderea conductivității polimerului.

S-au sintetizat și caracterizat derivați ai polianilinei cu solubilitate mărită în solvenți organici prin funcționalizare cu alchil [108-111], alcoxi [112-114], hidroxi-alchil, grupări amino sau grupări halogen și aril [115, 116]. Aceștia sunt relativ solubili în tetrahidrofuran și cloroform, au conductibilitate electrică acceptabilă dar au mase molare mici comparativ cu polianilina. S-au preparat și derivați solubili în apă prin funcționalizare cu grupe sulfonice, cu autodopare [117-121].

Prin polimerizarea acidului difenilaminosulfonic sau copolimerizare cu anilina s-au obținut polimeri solubili în apă [121,122]. Solubilitatea și conductivitatea copolimerului pot fi



reglate prin varierea raportului monomerilor [110,120-122]. Substituirea se poate face și la atomul de azot, de exemplu cu grupe alchilsulfonice obținându-se un material solubil în apă și cu o conductivitate mică față de a polianilinei [123]. Un raport optim între solubilitate și conductivitatea electrică s-a observat la copolimerii anilinei cu aniline N-alchilate [121,122].

### Sinteza chimică a polianilinei

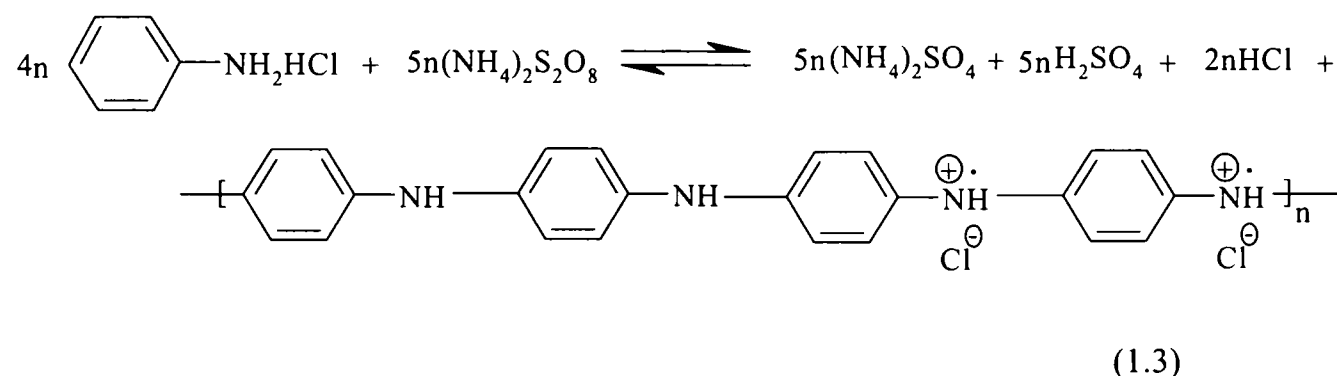
Literatura citează mai multe căi de sinteză chimică a polianilinei și derivaților de polianilină și anume:

- a) polimerizarea oxidativă a anilinei și a derivaților de anilină, în prezență de agenți oxidanți adecvați, în mediu acid apos sau organic, metoda cea mai uzuală;
- b) policondensarea fenilen diaminei cu *p*-benzochinonă (metodă care se bazează pe formarea de baze Schiff);
- c) decarboxilarea acidului poliantranilic

#### a) Polimerizarea oxidativă a anilinei

S-au studiat o serie de oxidanți (tabelul 1.3), respectiv acizi pentru polimerizarea oxidativă a anilinei în mediu acid (tabelul 1.4.). Cei mai studiați oxidanți au sunt bicromatul de potasiu [124], peroxidisulfatul de amoniu [125-128], apa oxigenată [129]. Nu s-a observat nici o relație între potențialul de oxidare al reactivului și randamentul reacției; de asemenea agenții oxidanți simpli ca peroxidisulfatul dau randamente mai bune decât oxidanții complecși ai metalelor (dicromat, săruri de ceriu, fier, mangan sau cobalt). Rolul oxidantului este să extragă un proton din molecula de anilină, fără însă a forma legături puternice cu substratul, produsul intermediar sau produsul final.

În general, pentru sinteza chimică a polianilinei se folosește acidul sulfuric sau clorhidric, iar drept agent oxidant peroxidisulfatul de amoniu [125-129].



Conform stoechiometriei reacției 1.3. pentru reacția de oxidare a polimerului, așa cum rezultă sunt necesari  $2e^-$  pe moleculă de anilină, raportul molar oxidant față de monomer este de 1/1. Literatura citează atât utilizarea de rapoarte unitare, subunitare cât și egale cu unitatea [102-129].

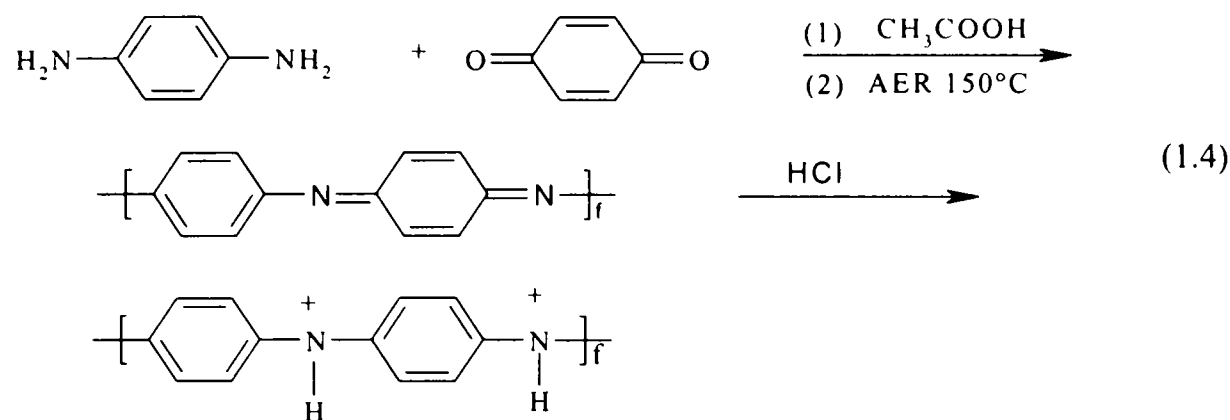
Din studiile efectuate rezultă că se obțin polianiline cu proprietăți mai bune dacă soluția de monomer în acid și oxidantul sunt răcite separat, înainte de inițierea reacției sau se lucrează la temperaturi scăzute [130,131]. Cele mai multe studii s-au efectuat la temperaturi de  $1-5^\circ\text{C}$  în acord cu metoda elaborată de MacDiarmid și colaboratorii [125,130,131] derivată din sinteza propusă de Green și care a devenit procedură standard. Polianilina în forma leucoemeraldină bază obținută după această metodă este parțial solubilă în 1-metil-2-pirolidonă (NMP), iar partea solubilă prezintă masă molară scăzută  $M_n=20000-26000 \text{ g mol}^{-1}$ ,  $M_w=30000 \div 60000 \text{ mol. L}^{-1}$  și o largă polidispersie  $M_w / M_n = 2,5 \div 3$ , o conductivitate de  $5 \text{ S cm}^{-1}$  și o viscozitate inerentă  $\eta_{inh} = 0,8 \div 1,2 \text{ dl mol}^{-1}$ . Prin protonare de exemplu, cu acid camforsulfonic, polianilina sintetizată după această metodă, este parțial solubilă în *m*-cresol și filmul rezultat prin evaporarea solventului prezintă o conductivitate de  $100 \text{ S cm}^{-1}$  [130b].

Mattoso și colaboratorii [131,132] au prezentat o metodă de polimerizare a anilinei la temperaturi scăzute de  $-40^\circ\text{C}$  în prezența LiCl și HCl și care permit obținerea unei polianiline cu masa moleculară  $3,85 \times 10^5 \text{ g mol}^{-1}$ . Creșterea masei molare se datorează timpului redus al etapei de inițiere în soluție și creșterea vitezei de propagare a lanțului la interfața polimer/soluție datorată echilibrului Donnan.

Folosind aceeași metodă s-a obținut o poli-(*o*-metoxianilină) cu masa moleculară  $4,17 \times 10^5 \text{ g mol}^{-1}$  [133]. Mattoso și colaboratorii au polimerizat în prezența LiCl  $5,8 \text{ mol. L}^{-1}$  și HCl  $1 \text{ mol. L}^{-1}$  la o temperatură de  $-40^\circ\text{C}$  și *o*-metoxianilina folosind peroxidisulfatul ca agent de oxidare. Pentru a preveni ruperea lanțului polimerului care se produce în mediu acid din cauza hidrolizei s-a folosit acetonă pentru a termina sinteza. Polimerul astfel obținut are o conductivitate de  $0,1 \text{ S cm}^{-1}$ .

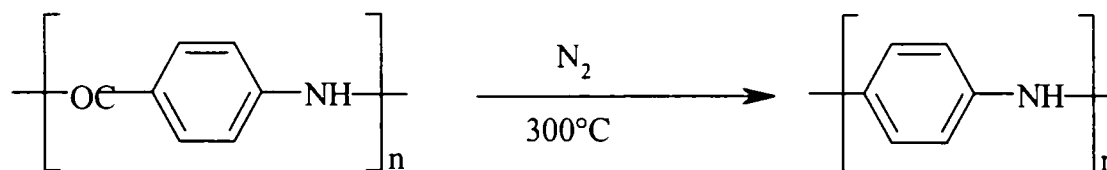
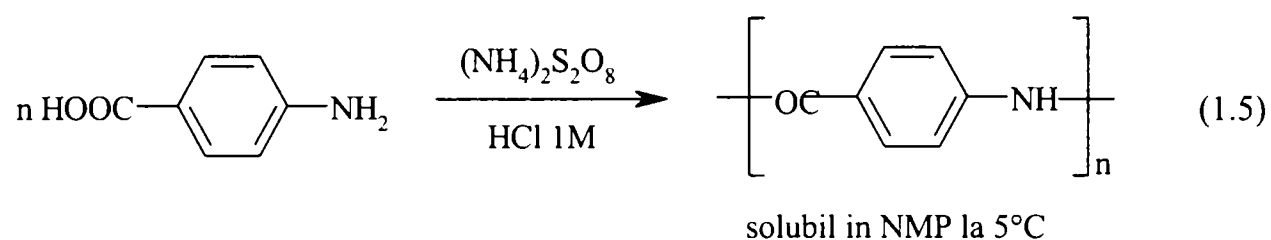
#### b) Sinteza polianilinei prin policondensarea *p*-fenilendiaminei cu *p*-benzochinonă

O metodă mai puțin cunoscută de sinteză a polianilinei a fost realizată de Gebert și colaboratorii [134]. Aceștia au prezentat o metodă de sinteză a polianilinei folosind chimia bazelor Schiff. Reacția implică condensarea *p*-fenilendiaminei cu *p*-benzochinonă (reacția 1.4). Polimerul rezultat prezintă o conductivitate de  $4 \times 10^{-8} \text{ S cm}^{-1}$ .



### c) Sinteza polianilinei din acid antranilic

Toshima și colaboratorii [135] au arătat că prin decarboxilarea acidului poliantranilic se formează un film de polianilină. Acidul poliantranilic s-a preparat prin oxidarea acidului antranilic cu peroxidisulfat, după metoda lui Chan și colaboratorii. [136], reacția 1.5.:



film obtinut din solutii in NMP

în care NMP- N-metilpirolidonă.

Datorită decarboxilării are loc o scădere a masei de circa 24,5%, iar intensitatea picului datorat grupării carbonil din acidul poliantranilic, din spectrul de absorbție în IR, scade (picul de la 1692 cm<sup>-1</sup>).

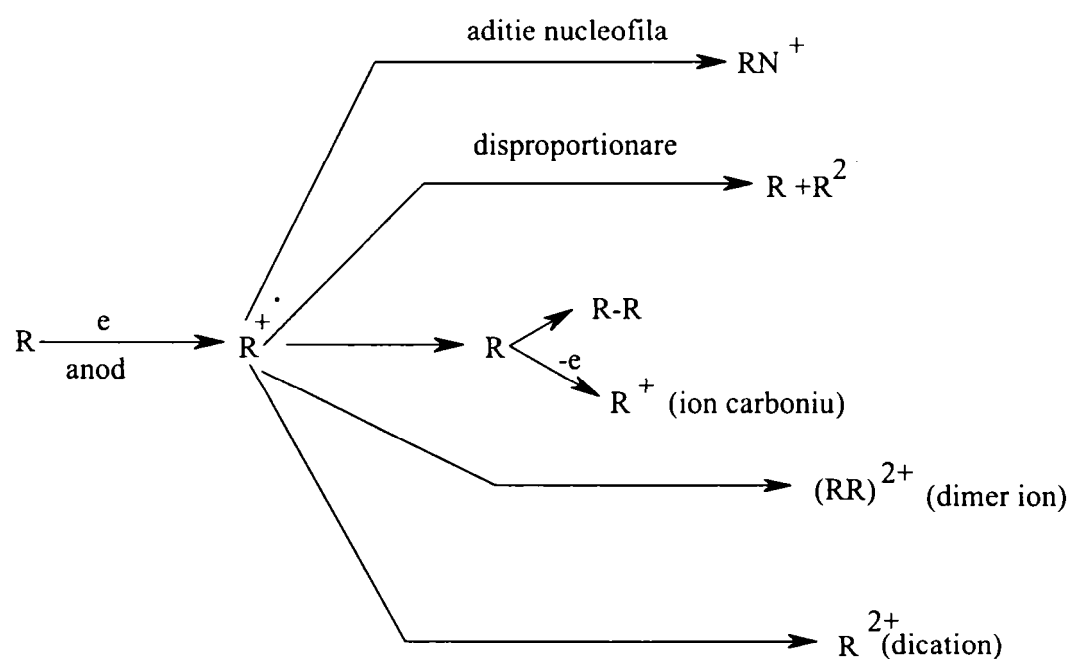
### Sinteza electrochimică

Electropolimerizarea este o metodă directă de sinteză a polimerilor conductori, iar mecanismul său este guvernat de interacțiunile de la interfața metal - soluție de electrolit. Materialul electrodului este de obicei un metal nobil (platină, aur), tranzițional (fer, nichel, cupru) sau grafit. În sinteza electrochimică a polimerilor organici accentul se pune pe reacția

de transfer de sarcină. Speciile active – cation radical sau anion radical - sunt generate la suprafața electrodului prin schimbul de sarcină între molecula substratului și electrod. Reacția de electropolimerizare este un proces controlat de difuzie, deoarece radicalii generați reacționează mai rapid decât pot difuza în masa soluției. La potențiale scăzute generarea radicalilor se face într-un ritm mai scăzut și se evită astfel reacția de disproporționare a acestora.

O mărime importantă pentru caracterizarea proprietăților electronice ale suprafeței electrodului este (funcția de lucru electronic) energia de ionizare [137] care reprezintă energia necesară pentru extragerea unui electron dintr-un metal neîncărcat electric. Între două metale aflate în contact se stabilește o diferență de potențial datorată faptului că echilibrul electronic se stabilește prin egalizarea energiei nivelelor lor Fermi și pentru aceasta electronii migrează de la metalul cu energie de ionizare mai mică la cel cu energie de ionizare mai mare. Pentru procesele care au loc la interfața dintre metal și electrolit este deosebit de importantă chemosorbția moleculelor de solut și de solvent, legăturile care se realizează între acestea și orbitalii *d* și *f* ai metalului și totodată gradele de libertate de translație și rotație ale moleculelor de solvent.

Oxidarea anodică a substraturilor organice, în particular și a unor amine aromatice poate avea loc conform schemei prezentate în figura 1.9., din care rezultă multitudinea speciilor electrochimice care pot fi generate la electrod.



**Figura 1.9.** Oxidarea anodică a unor substraturi organice ( $N^+$  = agent nucleofil)

Metodele de polimerizare electrochimice permit obținerea de filme de polianilină mai pure. Pe lângă acest avantaj metodele electrochimice permit depunerea polimerului într-un

interval de timp mai redus, iar filmul polimeric se poate caracteriza “în situ” prin spectroscopie Raman, IR, UV-VIS, elipsometrie, voltametrie ciclică (CV), balanță electrochimică de cuarț (EQCB),etc.

Odată cu descoperirea proprietăților conductoare ale acestor polimeri, studiile asupra lor s-au intensificat: în 1962 Mohilner și colaboratorii [138] prezintă pentru prima dată un studiu privind mecanismul sintezei electrochimice a polianilinei. Diaz și colaboratorii [139] și alții [1140, 141] prezintă o metodă de preparare a unui film conductor de polianilină pe electrod de platină în soluții acide prin voltametrie ciclică (-0,2 ÷ 0,8 V /ESC).

Aderența și omogenitatea filmului de polianilină depus pe diferiți electrozi, variază în funcție de metoda de sinteză utilizată.

Polimerizarea electrochimică poate decurge galvanostatic, potențiosstatic sau folosind tehnica voltametriei ciclice. În metoda galvanostatică se lucrează cu o densitate de curent constantă ( 1 ÷ 10 mA), iar potențiosstatic se lucrează la un potențial constant (cuprins în intervalul 8 ÷ 1,1 V / ESC). Utilizarea voltametriei ciclice presupune folosirea unui potențial liniar variabil în domeniul -0,2 ÷ +1,0 V /ESC, cu o viteză de baleiaj a potențialului cuprinsă între 10÷ 100 mV s<sup>-1</sup>.

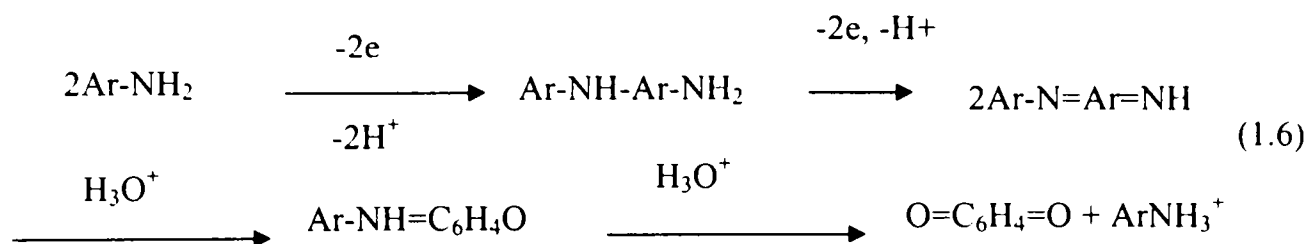
Electropolimerizarea anilinei se efectuează în general la temperatura mediului ambiant. Genies și colaboratorii [111] au arătat că viteza de polimerizare crește proporțional cu temperatura, în domeniul 0°C ÷ 60°C și depinde de concentrația acidului. Reacția este bimoleculară și decurge printr-un intermediar radical-cationic(  $\Delta H = 121 \text{ kJ mol}^{-1}$ ).

Condițiile de electroliză (vezi tabelul 1.5.) influențează randamentul și produșii de oxidare.

**Tabelul 1.5.** Produșii de oxidare anodică ai anilinei [171 ]

Condiții de lucru	Produs	Randament (%)
Sare de acetonitril-alchil amoniu	NH <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -NH-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	40
Concentrații foarte mici de acid sulfuric (0,05 mol L <sup>-1</sup> )	benzochinonă	90
Acid sulfuric 6 mol L <sup>-1</sup>	benzochinonă	80
pH 4	benzochinonă	90-95

La electroliza prelungită a anilinei respectiv a derivaților săi se poate forma în final benzochinonă, conform succesiuni reacțiilor 1.6. [142]:



Polimerizarea anilinei decurge autocatalitic cu respectarea legilor electrolizei, relația 1.7. :

$$i/nFA = K_c \quad (1.7.)$$

$K_c$  – constanta de viteză autocatalitică ( $\text{s}^{-1}$ );

$i$  - densitatea de curent ( $\text{mA cm}^{-2}$ );

$n$  - numărul de electroni schimbați;

$F$  - constanta lui Faraday ( $95600 \text{ C mol}^{-1}$ )

$A$  – aria electrodului ( $\text{cm}^2$ )

Pentru un film cu grosimea până la 140 nm constanta de viteză autocatalitică,  $K_c$  are valoarea  $0,47 \text{ s}^{-1}$  [143]. Aceasta înseamnă că odată cu formarea primului strat de polianilină, procesul are loc cu viteză mai mare la același potențial sau cu aceeași viteză dar la un potențial mai scăzut. Simultan cu procesul de depunere, are loc și oxidarea totală a stratului anterior format, ceea ce duce la deteriorarea calității polimerului depus. Din acest motiv este indicat ca după primele cicluri să se micșoreze valoarea potențialului anodic.

### Mecanismul electropolimerizării anilinei

Mecanismul reacției de polimerizare a anilinei nu se cunoaște cu exactitate, au fost propuse mai multe etape chimice și electrochimice, precum și modul de succesiune al acestora. Dificultatea constă în multitudinea speciilor active care se pot forma atât în etapa de inițiere cât și în etapa de propagare. În etapa de inițiere electrochimică are loc formarea fie a radical cationului fie a dicationului. Probabilitatea mai mare o reprezintă formarea radical-cationului. În mediu acid prin oxidare anodică anilina pierde un electron. Datorită vieții scurte a cation-radicalului generat prin oxidarea anilinei este greu de precizat dacă dimerul este de tip cap-coadă sau coadă-coadă (benzidină). Studiile de rezonanță electronică de spin (RES) in situ nu au evidențiat un semnal în timpul oxidării electrochimice a anilinei.

Mecanismele propuse pentru polimerizare pleacă de la ipoteza că dimerul inițial este de tip cap-coadă (*p*-aminodifenilamină). În experimentele de voltametrie cicilică se observă de regulă trei picuri la oxidarea anilinei. Genies [144, 145] atribuie picul din mijloc formării unui inel fenazinic prin implicarea unui cation de aniliniu și și-au argumentat ipoteza prin creșterea intensității acestui pic observată la adăugarea de fenazină în mediu. Astfel, primul pas în oxidarea anilinei, constă în generarea radical-cationului, etapă electrochimică independentă de pH (figura 1.5.). Cuplarea cation-radicalilor generați se realizează preponderent în poziția *para*, dar nu se poate exclude și cuplarea în poziția *orto*. Etapele următoare de polimerizare presupun fie adăugarea pas cu pas, adică cuplarea dimerului cu anilina cu formarea de trimeri, tetrameri, etc. calea (A) fie formarea de tetrameri, respectiv octameri calea (B) [145].

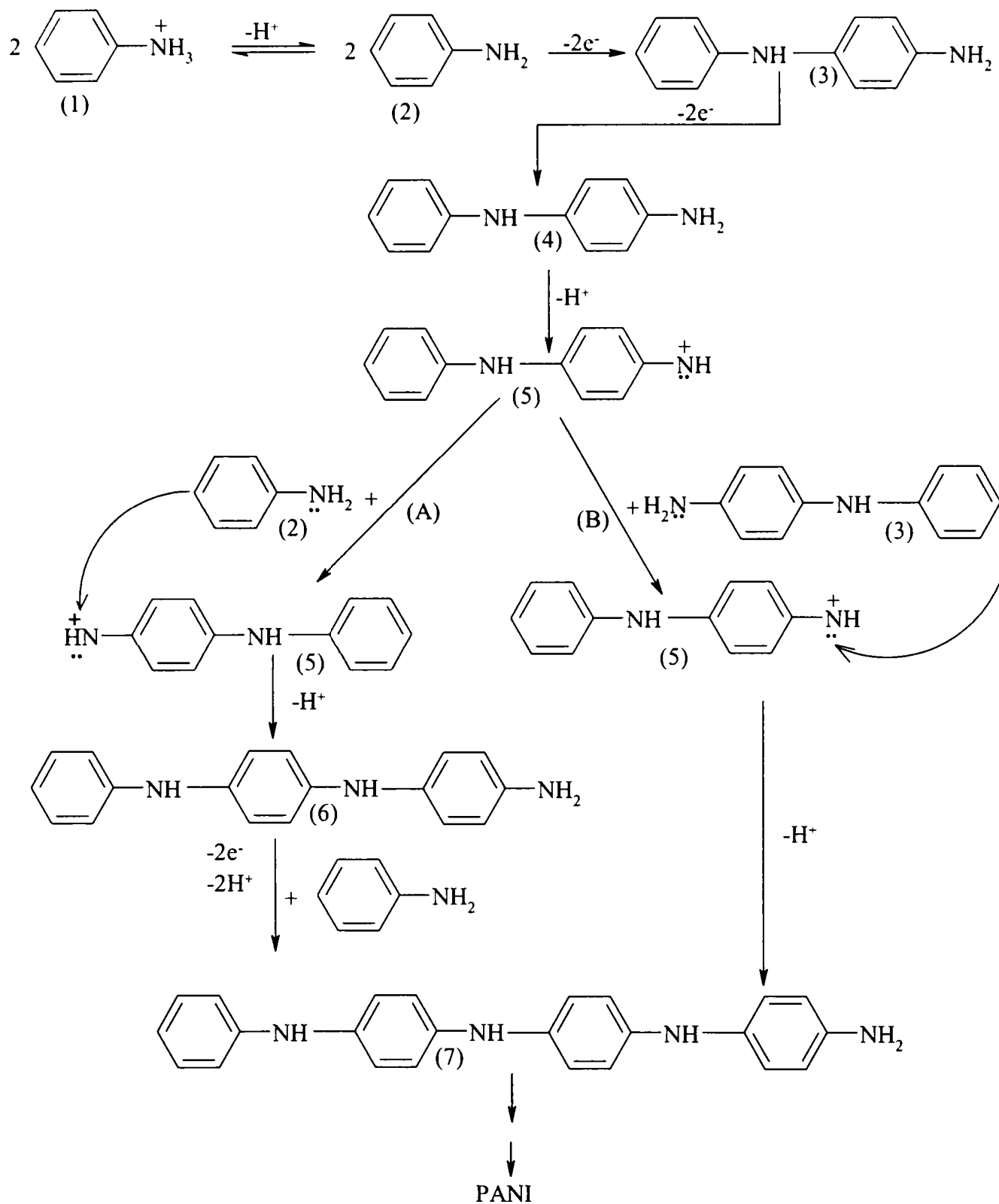
Trivedi și colaboratorii [146] au susținut că polimerul s-ar putea forma doar la potențiale de peste 0,8 V /ESC, iar picul din mijloc s-ar datora trecerii din forma de chinonă la hidroxchinonă (în mediu acid cation-radicalul poate fi hidrolizat la benzochinonă).

Yang și Bard [147] au studiat polimerizarea anilinei folosind un electrod de platină cu diametru de 0,5 mm și un electrod saturat de sulfat mercurios (SMSE) ca referință. Ei au formulat ipoteza că dimerul *p*-aminodifenilamina (ADPA) format inițial se poate descompune oxidativ în mediu acid rezultând prin hidroliză *p*-hidroxidifenilamină, care poate fi oxidată ulterior la chinonimină și care se poate scinda apoi cu formare de benzochinonă și radical cationul de anilină.

În concluzie, se poate spune că au loc în paralel două tipuri de reacții: pe de o parte creșterea polimerului și pe de alta degradarea lui. Pe măsură ce lanțul polimeric crește, creșterea autocatalitică a polimerului este inhibată și astfel este favorizată degradarea dimerului la chinonă. Formarea produsilor de degradare poate fi prevenită prin asigurarea unor condiții de sinteză corespunzătoare, după cum au realizat Yang și Bard [147].

S-a identificat prin metode spectroscopice, produsul intermediar, în oxidarea anilinei și anume *p*-aminodifenilamina. Acest produs intermediar se oxidează mai ușor decât monomerul (anilina) și ca urmare etapa determinantă de viteză va fi etapa de oxidare a anilinei care controlează cinetica procesului de polimerizare. Pe baza măsurătorilor de EQCM, Orata și Buttry [148] au sugerat că procesul inițial de oxidare este acompaniat de expulzarea protonilor la valori mici de pH. Aceasta indică protonarea parțială a grupărilor amino din polianilină în stare redusă și pierderea acestor protoni la oxidare. Incorporarea anionilor începe după oxidarea unei părți substanțiale din filmul de polianilină, după cum indică scăderea frecvenței de oscilație a EQCM. Gradul de incorporare a solventului în film

depinde de natura anionului. De exemplu, la folosirea acidului clorhidric filmul de polianilină absoarbe mai mult solvent decât în cazul acidului sulfuric.



**Figura 1.10.** Mecanism de reacție propus de Wei și colaboratorii [145]

Bacsai și colaboratorii [149] au utilizat EQCM pentru a studia influența compoziției electrolitului și a pH-ului său asupra filmului de polianilină. Acești autori au observat absorbția continuă de solvent în întregul interval de potențial. Filmul devine tot mai poros pe măsură ce distanța de electrod crește.



## Creșterea autocatalitică a polianilinei

Creșterea filmului de polianilină la potențiale mici ( $0,6 \div 0,7$  vs. electrodul de Ag/AgCl sau de calomel saturat) a fost atribuită efectului autocatalitic. Radhahrishnana și Trivedi [146] au demonstrat aceasta cu ajutorul EQCM. Creșterea polianilinei a fost studiată în diverse condiții experimentale la valori de potențial cuprinse între  $-0,2$  și  $1,0$  V vs. Ag/AgCl în prezența acizilor protonici ca acidul clorhidric, acidul sulfuric, acidul *p*-toluensulfonic, sulfosalicilic sau benzensulfonic. Procesul de autocataliză este influențat de potențialul aplicat, de concentrația monomerului, electrolit, pH și de viteza de variație a potențialului. Un factor important este de asemenea grosimea filmului depus anterior, care duce la micșorarea vitezei reacției.

S-a observat că la un potențial de  $0,57$  V vs. Ag/AgCl, timp de 55 secunde are loc o creștere neglijabilă a filmului, după care masa depusă crește brusc. La astfel de potențiale mici se presupune că se formează polianilină supraoxidată, care are un bun efect autocatalitic. De asemenea s-a presupus că grupările chinoidice din polimer, sunt responsabile de autocataliză.

Dhawan și Trivedi [145] au determinat că viteza de creștere a polianilinei este de ordinul I în raport cu concentrația de anilină.

## Nucleația și mecanismul de creștere

În principiu creșterea polimerilor poate fi comparată cu electrodepunerea metalelor, diferența fiind că polimerizarea este un proces anodic, pe când electrodepunerea metalelor este un proces catodic.

În 1981 Witten și Sanders [150] au introdus modelul agregării limitate de difuzie (DLA), în care particulele sunt adăugate una câte una la un agregat de particule, urmând traiectorii aleatorii. Pe o suprafață se formează mai multe clustere independente.

Meakyn [151] a modificat acest model astfel: la suprafața electrodului există o serie de „centre” active. Radicalii sunt generați unul câte unul și ajung la distanță mare de electrod unde sunt neutralizați sau sunt captați de unul din centrele active de pe electrod, centru pe care îl inactivează. Locul ocupat inițial de radical devine un nou centru activ. Astfel suprafața electrodului este acoperită progresiv.

Bade și colaboratorii [152] au studiat procesele de nucleație și de creștere a polianilinei pe microelectrozi de aur și platină în mediu de acid sulfonic. La concentrații scăzute de monomer și în stadiu inițial, formarea filmului implică nucleație progresivă și un mecanism de creștere bi-dimensional, pe când la concentrații ridicate de monomer nucleația este instantanee iar creșterea implică o ramificare continuă.

Electrodepunerea polimerului conductor din soluție este o reacție de transformare. Aceste reacții pot fi de ordinul I – implică o căldură latentă de transformare și o modificare de volum discontinuă (transformări de fază obișnuite) sau de ordinul II – nu apare căldură latentă sau modificare de densitate și curba capacitate termică – temperatură prezintă o discontinuitate. Pentru toate tipurile de transformări sistemul tinde spre o stare de energie minimă și entropie maximă. Toate reacțiile electrochimice au loc prin adsorbție din soluție la suprafața electrodului, ceea ce reprezintă înlocuirea moleculelor de solvent prin molecule de substrat, proces guvernat de interacțiunile solvent – electrod, solvent – solut și solut - electrod. Apa are o constantă dielectrică mare și tinde să respingă la periferie toate moleculele cu constantă dielectrică mică.

Se presupune că procesul de condensare este inițiat de formarea și creșterea unor clustere de fază nouă rezultate în urma unor fluctuații locale de densitate și prin împachetarea filmului metastabil. Etapa determinantă de viteză este incorporarea unei noi molecule la clusterelor formate, care sunt considerate imobile.

Electrodepunerea polimerilor conductori este polinucleată și tranzițiile sunt declanșate de un singur salt de potențial. Nucleația este independentă de mărimea și forma electrodului și curba de polinucleație începe întotdeauna sincron cu saltul de potențial

Modul în care se comportă nucleele de expansiune nu este cunoscut cu precizie: acestea se pot dezvolta independent până se unesc sau poate avea loc un proces mai complex, care implică coalescența într-o grupare funcțională reorganizată.

Studiile de nucleație și creștere trebuie realizate cu precauție deoarece chiar în urma unor tratamente speciale a electrodului, solventului sau solutului pot rămâne impurități necunoscute (sau neregularități ale suprafeței electrodului) care să afecteze rezultatele experimentelor.

În cinetica reacțiilor de electrod se consideră că grosimea dublului strat este dată de dimensiunea ionului hidratat al electrolitului suport care predomină în stratul difuz la încărcări electrice mari ale electrodului. Poziția site-ului de reacție față de planul Helmholtz exterior depinde de mărimea relativă a reactantului și a speciilor din electrolitul suport. Stereochimia reactantului poate influența formarea stării de tranziție și astfel nucleația polimerului.

Pentru determinarea speciei precursoră este necesară folosirea unor tehnici ca spectroscopie de IR sau Raman, care pot da informații despre interacțiile ce au loc între suprafața electrodului și speciile adsorbite. Rolul centrului de reacție (donor sau acceptor de electroni) este jucat de suprafața metalului, care asigură un site rigid bi-dimensional pentru desfășurarea reacției.

Pentru cercetarea mecanismului de nucleație s-a folosit tehnica saltului de potențial: aplicarea unei trepte de potențial și urmărirea variației curentului în timp.

Inițial se observă o scădere a curentului datorită adsorbției moleculelor organice la suprafața electrodului. În continuare, curbele obținute au aluri diferite funcție de valoarea potențialului și de condițiile experimentale ca:

- g) natura anionilor prezenți;
- h) concentrația monomerului;
- i) modul de pregătire a suprafeței electrodului.

S-a observat că în mediu de acid sulfuric curentul crește continuu după o scădere inițială, ceea ce sugerează că nucleația are loc în paralel cu creșterea autocatalitică a polianilinei.

În curbele de voltametrie ciclică se observă mai bine adsorbția aleatorie a monomerului pe suprafața electrodului; pe acestea apare un pic relativ larg la potențiale mult mai pozitive decât cele necesare pentru oxidarea monomerului, urmat de picuri ascuțite rezultate din nucleație. Forma similară a picurilor ascuțite sugerează că nucleația are loc în mod repetat la același centru. La momentul inițial curentul din picul precedent nu ajunge la 0, ceea ce indică faptul că la vârful stratului în creștere apare un nou nucleu [153].

La majoritatea polimerilor conductori nucleația aleatoare are loc doar la formarea structurilor stratificate. Totuși, acesta este un fenomen rar întâlnit. Recent, Cordova și colaboratorii [153] au afirmat că morfologia și nucleația sunt influențate de anionii prezenți în mediu.

Polimerizarea anilinei are loc cu nucleație progresivă cu un mecanism de creștere bi-dimensional la concentrații mici de monomer. Nucleația instantanee duce la formarea unui material neomogen, în care există insule de fază conductoare răspândite într-o mare de fază izolatoare. Această neuniformitate microscopică se reflectă și la nivelul voltamogramelor.

## 1.4. Metode de investigare a polimerilor conductori

### 1.4.1. Voltametria liniară și ciclică

Voltametria ciclică este folosită pentru a obține informații despre mecanismul creșterii polimerului, despre comportamentul său la modificarea potențialului și despre modul în care se realizează conducția electrică în polimer [144,145].

Conform acestei metode, se efectuează un baleiaj de potențial cu o viteză constantă, între cele două limite, fie într-un sens (voltametrie liniară), fie în ambele sensuri (voltametrie ciclică).

Metoda este considerată în general semimicrocantitativă, din cauza nereproductibilității suprafeței, dar în unele cazuri poate deveni și o metodă de investigație cantitativă.

### 1.4.2. Microbalanța electrochimică de cuarț (Electrochemical quartz cristal microbalance – EQCM)

EQCM este o tehnică modernă de investigare a reacțiilor de electrod capabilă să determine variații foarte mici ale masei electrodului. Este de asemenea o metodă rapidă pentru determinarea nivelului de dopare a electrodului [18].

EQCM constă dintr-un cristal de cuarț subțire plasat între două plăci foarte subțiri de metal (platină sau aur). Contactul electric la interfața cu aerul se face printr-un resort foarte sensibil. La aplicarea unui potențial apare un efect piezoelectric care duce la apariția unor oscilații. Frecvențele tipice de lucru sunt cuprinse între 5 și 10 MHz; limita la detecția masei este de  $\sim 1 \text{ ng cm}^{-2}$ .

Relația între frecvența oscilațiilor și masă este:

$$\Delta f = \frac{2 f_0^2 m}{A \sqrt{\mu P}} \quad (1.8)$$

unde  $A$  = aria activă piezoelectric;

$f$  = frecvența rezonatorului de cuarț înainte de schimbarea masei

$m$  = variația masei

$\Delta f$  = variația frecvenței

$\rho$  = densitatea cuarțului ( $3,683 \text{ g cm}^{-3}$ )

$\mu$  = modulul de forfecare ( $2,947 \cdot 10^{11} \text{ dyn cm}^{-2}$ )

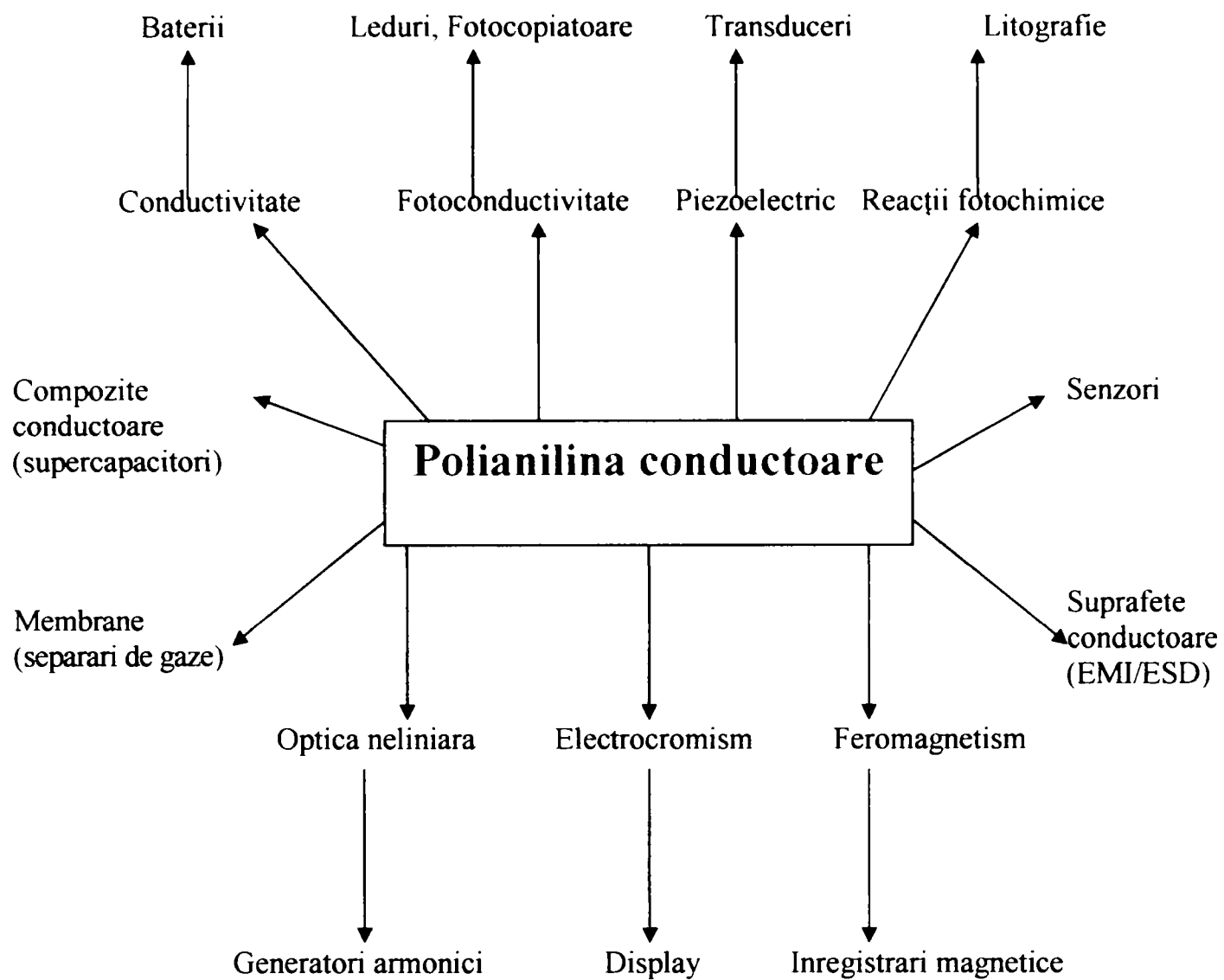
Pierderile de energie în cristalul de cuarț sunt foarte mici și se datorează interacțiunilor dintre fononi care produc căldură și vibrații în componenta de montare. Frecvența oscilatorului de cuarț poate fi determinată cu o sensibilitate de 1 din  $10^8$ . Un oscilator tipic cu o frecvență de 5MHz are o sensibilitate teoretică de  $0,057 \text{ Hz cm}^{-2} \cdot \text{mg}^{-1}$ . Frecvența poate fi determinată cu o eroare de 1 Hz, deci masa poate fi determinată cu EQCM cu o eroare de  $10 \text{ mg cm}^{-2}$ . O sensibilitate mai mare se poate realiza măbind frecvența oscilatorului. Primii care au utilizat EQCM în studiul polimerilor conductori au fost Kaufman și colaboratorii. [158]; aceștia au denumit tehnica spectroscopie gravimetrică electrochimică.

La montarea EQCM în celula electrochimică trebuie ținut cont de tensiunile care ar putea apare pe oricare dintre fețe și care ar putea influența frecvența de oscilație. O singură față a cristalului este în contact cu electrolitul pentru a preveni șuntarea capacitivă a fețelor prin electrolit, ceea ce ar putea duce la amortizarea oscilațiilor. Cristalul de cuarț se plasează între două inele din material inert.

Tehnica EQCM se poate folosi la identificarea speciilor care transportă curentul sau la determinarea gradului de incorporare a solventului (umflare) în timpul reacțiilor reversibile ce au loc la modificarea potențialului (trecerea dintr-o formă în alta).

### ***1.5. Principalele domenii de utilizare ale polimerilor conductori***

Domeniile interesate în dezvoltarea acestor materiale sunt de vârf și există deja aplicații industriale la nivel mondial; acestea sunt reprezentate schematic în figura 1.6. O dovadă concludentă în acest sens este și multitudinea de studii științifice publicate referitoare la sinteza, caracterizarea și posibilele aplicații ale acestor materiale cu proprietăți speciale. Călcâiul lui Achile al acestor polimeri conductori rămâne stabilitatea lor și prelucrabilitatea ulterioară.



**Figura 1.11.** Aplicații posibile și cunoscute ale polianilinelor

Datele de literatură indică următoarele direcții de aplicare:

***Aplicații în realizarea dispozitivelor analitice / senzorilor***

S-a realizat o serie de senzori pentru detecția anionilor, cationilor sau gazelor, membrane schimbătoare de ioni, electrozi modificați pentru electrocataliză [7,159, 160]:

- detector de ioni metalici pe bază de electrozi modificați realizați prin electropolimerizarea pirolului substituit la azot cu grupări carboditiolat, cu sensibilitate de până la 1 ppm;
- senzori potențiometrici pentru detecția ionilor  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{ClO}_3^-$ , pe bază de polipirol în domeniul de concentrații de  $10^{-1} \div 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ;
- detecția amperometrică a anionilor prin oxidarea polipirolului;

- detecția gazelor oxidante ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{I}_2$ ) sau reducătoare ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ) cu electrozi modificați pe bază de polipirol, politiofen;
- electrozi modificați pentru electrocataliză (polipirol pentru oxidarea acidului ascorbic, polianilină pentru oxidarea acidului formic, poli(o-fenilendiamina) pentru reducerea  $\text{O}_2$ , poli(3-dihidroxibenzaldehida) pentru oxidarea derivaților hidrazinei etc.);
- filme schimbătoare de ioni pe bază de polipirol dopat cu diferiți anioni;
- separare de ADN pe filme de polipirol.

### ***Aplicații în realizarea dispozitivelor electronice***

Se studiază noi materiale pentru realizarea dispozitivelor electronice (diode, tranzistori, afișaje, elemente fotosensibile etc.) printr-o tehnologie mai simplă și mai ieftină [7,161]:

- joncțiuni *p-n*, tranzistoare Schottky, tranzistoare cu efect de câmp (FET) pe bază de politiofen – GaAs, politiofen – polipirol;
- diode LED pe bază de politiofen substituit cu diferite culori ale luminii emise;
- filme de polipirol pentru protecția materialelor semiconductoare din fotodispozitive;
- materiale electrocromice pentru realizarea de afișaje pe bază de politiofen, complecși cu Fe(II) și Ru(III) ai terpiridinei polimerizați;

### ***Aplicații în realizarea bateriilor și condensatorilor***

S-a încercat înlocuirea materialelor clasice în acumulatori cu polimeri conductibili, dezvoltarea unor celule solare pe bază de polimeri cu proprietăți optice adecvate [7,160]:

- baterii cu politiofene;
- acumulatori cu anodi de polipirol, respectiv de polianilină și catodi de Li și electrolit solid (polietilenoxid) [7,162];
- condensatori din polipirol, politiofen dopați cu diverși anioni (capacități de până la 80-90  $\text{F g}^{-1}$ );
- celule fotovoltaice pe bază de polimeri conductori.

### ***Alte aplicații***

- straturi de protecție anticorozivă (polipirol, polianilină) [163,164];
- inhibitori la coroziune (polianilină)[165];

- adezivi cu proprietăți conductoare[166];
- filme antistatice[167];
- pelicule de polimeri conductori depuse pe nylon, fibre de sticlă sau de carbon [167];
- ecrane electromagnetice (materiale compozite care înglobează polimeri electroconductori) [168];
- microlitografie (polianilină) [169];
- pulberi conductoare ce pot fi înglobate în materiale termoplastice [170];
- elemente piezoceramice;
- contactoare comandate prin potențial;
- realizarea de materiale compozite cu proprietăți specifice [7]

S-a estimat că cererea pe piața mondială de polimeri conductori a depășit un miliard \$ în 2000. Există în prezent firme mari care se ocupă cu producerea acestor materiale pentru diferite aplicații: Bridgetone-Seiko (baterii în formă de monedă), Hitachi-Maxell (straturi antistatice în discurile pentru computere), Milliken & Co (camuflaje), Allied Signal, Americhem and Zipperling Kessler (pudră de polianilină dispersabilă), Automobiles Peugeot (acoperiri de protecție pe metale), Citroen.

Cercetările se îndreaptă spre realizarea de materiale polimerice cu conductibilități ridicate, prelucrabilitate corespunzătoare și stabilitate pe termen lung.

În stadiul actual, cercetările sunt direcționate în principal pe domeniile amintite, cu aplicații în producția pe scară mică a electrozilor modificați pentru sinteze organice și biochimice sau pentru aplicații analitice (detectoare de gaze, anioni, cationi etc.), în producția de serie mare a dispozitivelor electronice (semiconductori, fotodiode, display-uri), realizarea acumulatorilor, a diverselor filme, fire, plăci, etc., cu proprietăți antistatice, conductoare, de protecție împotriva coroziunii.



## Cap. 2. Partea experimentală

Studiile efectuate până în prezent asupra proprietăților fizico-electrice ale materialelor organice, au permis punerea în evidență a influenței unui număr mare de parametri fizico-chimici asupra conductivității stării solide. Și în cazul polianilinelor condițiile de sinteză influențează proprietățile fizico-electrice și mecanice ale acestora.

Multitudinea studiilor efectuate ilustrate de literatură [105-121, 171-173] au avut ca scop elucidarea influenței condițiilor de preparare asupra proprietăților ulterioare ale polimerului.

Mai mult, polianilina prezintă aceeași structură de bază prin orice metodă ar fi preparată, însă diversitatea formelor de oxidare complică atingerea unei reproductibilități acceptabile ale polimerului. Proprietățile polimerului depind de:

- raportul molar monomer /oxidant;
- pH-ul mediului de reacție;
- temperatura de lucru;
- tipul agitării;
- timpul de adăugare a inițiatorului;
- natura dopantului și a modului de dopare la care se recurge;
- structura de bază a monomerului de la care se pornește (influența naturii substituenților).

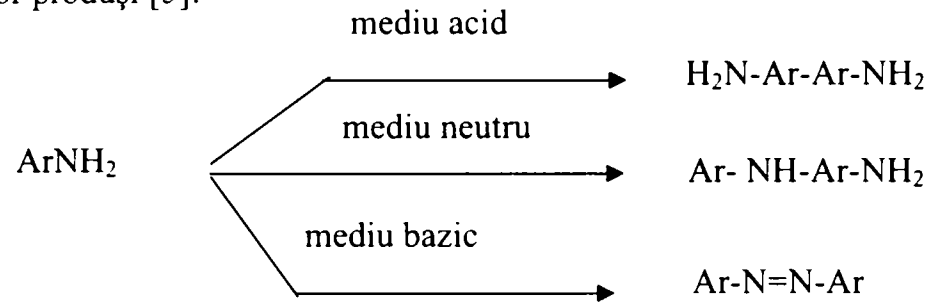
Scopul lucrării a fost sintetiza chimică și electrochimică polianilinei, în mediu apos acid, folosind atât acizii cunoscuți cât și un acid nementionat până acum în literatură, acidul fenilfosfinic. Electrochimic s-a urmărit posibilitatea oxidării anilinei pe suprafețe noi, nenobile, cu obținerea atât a unor filme cât și a pulberii de polianilină.

Sintezele electrochimice s-au efectuat în vederea obținerii unui film de polianilină depus direct pe electrod, eliminându-se în acest mod solubilizarea ulterioară, dificilă a polianilinei; de a mări procesabilitatea acesteia, dar și pentru a compara proprietățile polianilinelor obținute prin ambele metode. Depunerea polianilinei pe cale electrochimică s-a realizat pe electrozi consacrați (platină, grafit), și pe suprafețe scheletate care prezintă aderența sporită a filmului, datorită efectului de scheletare a substratului, în scopul obținerii unui electrod modificat cu aplicații ulterioare.

## 2.1. Sinteza chimică a polianilinei în mediu apos de acid sulfuric și fenilfosfinic și caracterizarea polianilinei obținute

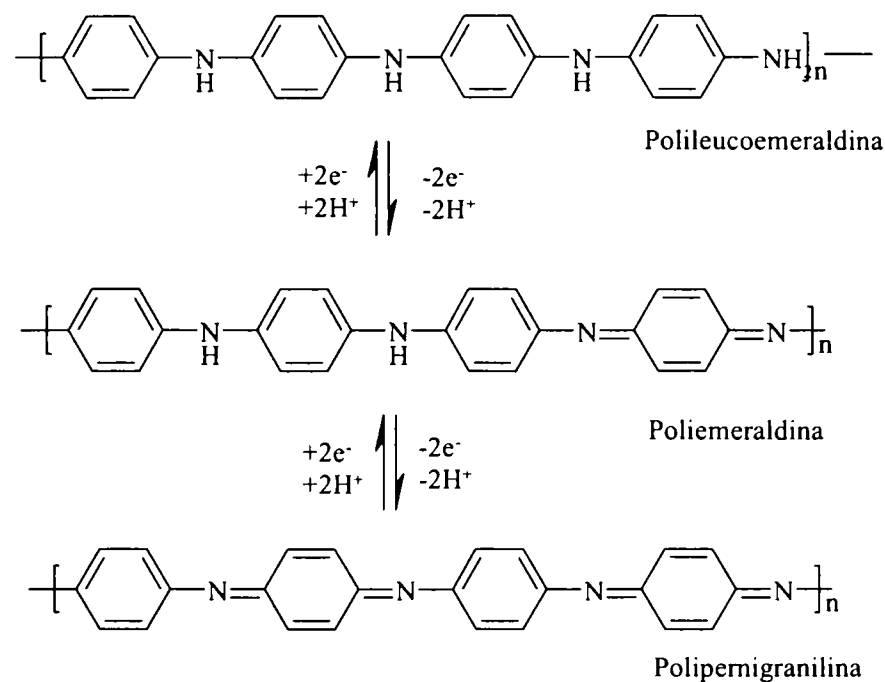
Sinteza chimică, este cea mai veche și cunoscută metodă care ocupă un loc important și convenabil între metodele de preparare.

În funcție de aciditatea mediului oxidarea anilinei duce la formarea, în primă fază, a următorilor produși [5]:



Sinteza chimică se bazează pe polimerizarea oxidativă a anilinei (și a derivaților de anilină), în prezență de agenți oxidanți adecvați (bicromatul de potasiu, peroxidisulfatul de amoniu, nitratul, oxidul sau sulfatul de ceriu), în mediu acid apos (acid clorhidric, sulfuric, percloric, fosforic) sau în mediu organic (xilen, toluen, cloroform, decalină, 1,2,4 triclорbenzen, etc.). Reacția de polimerizare decurge în mediu acid, domeniul de pH fiind cuprins între 0 și 3.

Dificultatea preparării polianilinei într-o formă controlabilă rezultă din multitudinea formelor de oxidare în care se poate sintetiza polimerul și anume polileucoemeraldina- forma cea mai redusă; poliemergaldina- forma parțial oxidată și polipernigranilina forma oxidată (figura 2.1.1)



**Figura 2.1.1.** Transformările chimice ale formelor de oxidare ale polianilinei.

În vederea elucidării influenței condițiilor de preparare asupra proprietăților fizice și electrice ale polianilinelor s-a încercat într-o primă etapă un studiu asupra obținerii pe cale chimică a polianilinei, folosind acizi consacrați (acid clorhidric, acid sulfuric), și un acid nementionat în literatură, acidul fenilfosfinic.

### 2.1.1. Materii prime și materiale

Caracteristicile fizico-mecanice ale materiilor prime și materialelor utilizate în procesul de sinteză a polianilinei, sunt prezentate în tabelul 2.1.1.

**Tabelul 2.1.1.** Caracteristicile substanțelor folosite

Substanță	Formula	Caracteristici	Observații
Acid sulfuric	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	M= 98 g mol <sup>-1</sup> ρ =1,84 kg l <sup>-1</sup> 97%	„Chimactiv SRL” București p.a.
Acid clorhidric	HCl	M= 35,5 g mol <sup>-1</sup> ρ =1,84 kg l <sup>-1</sup> 36,5%	„Reactivul” București
Acid fenilfosfinic	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> PH(O)OH	M= 142,09 p.t. 83-85°C	Aldrich
Anilină	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>2</sub>	M= 93,13 g mol <sup>-1</sup> ρ =1,023 kg l <sup>-1</sup> T <sub>f</sub> = 182-184 °C T <sub>s</sub> = 6-7 °C Reziduu calcinare=0,005%	„Reactivul” București *
Peroxidisulfat de amoniu	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	M= 228,20 g mol <sup>-1</sup>	„Merck” p.a
Apă distilată			

\* Anilina s-a distilat conform metodologiei descrise în literatură [174].

### 2.1.2. Metodologia de lucru

Anilina este sensibilă la un număr mare de agenți oxidanți. S-a ales ca agent de oxidare peroxidisulfatul de amoniu, un agent de oxidare puternic, care prezintă un potențial de reducere de 2,01 V/ ENH (ENH - electrodul normal de hidrogen). Literatura citează acest oxidant cel mai des [125-128]. Mai mult folosirea acestui oxidant, evită fixarea impurităților metalice pe lanțul macromolecular. Dintre acizii menționați de literatură (cap1, tab1.2.) s-a

ales în primă fază pentru studiu acidul sulfuric, datorită stabilității acestui acid față de agentul de oxidare, și a numărului limitat de specii chimice care se introduc astfel în sistem.

Acest studiu s-a realizat din mai multe motive:

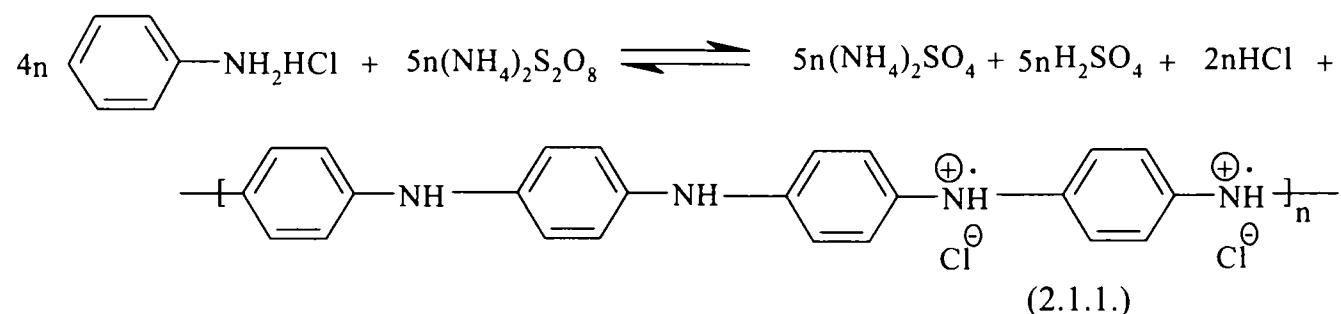
- pentru a înțelege relația între condițiile de sinteză și proprietățile ulterioare ale polimerului obținut;
- deoarece literatura foarte vastă nu menționează o metodă de sinteză controlabilă, care să garanteze proprietățile fizico-electrice ale polimerului obținut, mai mult datele din literatură sunt contradictorii;
- pentru a compara proprietățile polianilinei sintetizate în mediu apos de acid sulfuric cu cele obținute prin polimerizarea într-un alt mediu acid și anume în mediu de acid fenilfosfinic;
- pentru a găsi o metodă îmbunătățită de sinteză, care să confere materialului rezultat proprietăți reproductibile, conductivitate macroscopică și care să fie valabilă în condițiile utilizării mai multor acizi.

Obținerea polianilinei prin oxidare chimică s-a realizat în laborator, utilizând o instalație compusă dintr-un balon cu trei gâturi, prevăzut cu agitator cu turație controlabilă, pâlnie de picurare și termometru. Instalația permite lucrul la temperaturi constante.

S-au ales arbitrar soluții apoase cu o concentrație de  $0,1 \text{ mol. L}^{-1}$  de anilină, valoare apropiată de saturație. S-au variat următorii parametri:

- concentrația inițiatorului ( $0,025 \dots 0,1 \text{ mol. L}^{-1}$ );
- temperatura (s-a lucrat la  $0^\circ\text{C}$ ,  $5^\circ\text{C}$ ,  $15^\circ\text{C}$  și  $25^\circ\text{C}$ );
- raportul anilină /acid ( $1/1$  până la  $1/4$ ).

Conform stoechiometriei reacției, pentru reacția de oxidare a polimerului în mediu acid reprezentat generic HA, așa cum rezultă din reacția 2.1.1. sunt necesari  $2e^-$  pe moleculă de anilină. S-a lucrat cu un raport molar monomer /oxidant unitar și cu un rapoarte supraunitare, deci cu o cantitate mai mică de oxidant, pentru a preveni degradarea oxidativă a polimerului format, peroxidisulfatul de amoniu fiind un agent de oxidare puternic.



în care A- reprezintă anionul acidului

Procedura de sinteză este aceeași pentru toate probele și similară metodei Mac Diarmid [125,131,135]. Succesiunea etapelor de preparare sunt prezentate în figura 2.1.2. S-a obținut într-o primă etapă forma conductoare (polieraldina sare-ES) și într-o etapă secundă forma neconductoare (polieraldina bază-EB).

S-a introdus în balon anilina proaspăt distilată [174], acidul și apa distilată. Amestecul s-a adus la temperatura de lucru. Sub agitare s-a adăugat soluția de peroxidisulfat de amoniu, răcită în prealabil la temperatura de lucru. Cantitățile de reactanți și raportul între ei sunt prezentate în tabelul 2.1.2.

**Tabelul 2.1.2.** Raportul între reactanți.

Nr. sinteză	Anilină [moli L <sup>-1</sup> ]	Oxidant (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> [moli L <sup>-1</sup> ]	Raport molar Anilină /oxidant	Raport molar Anilină /Acid
1.	0,1	0,025	4,00	1/1
2.	0,1	0,050	2,00	1/1
3.	0,1	0,075	1,33	1/1
4.	0,1	0,1	1,00	1/1
5.	0,1	0,025	4,00	1/2
6.	0,1	0,050	2,00	1/2
7.	0,1	0,075	1,33	1/2
8.	0,1	0,1	1,00	1/2
9.	0,1	0,025	4,00	1/3
10.	0,1	0,050	2,00	1/3
11.	0,1	0,075	1,33	1/3
12.	0,1	0,1	1,00	1/3
13.	0,1	0,025	4,00	1/4
14.	0,1	0,050	2,00	1/4
15.	0,1	0,075	1,33	1/4
16.	0,1	0,1	1,00	1/4

S-a urmărit pe parcursul reacției: culoarea, variația temperaturii, absorbția în UV-VIS, procentul de corp.

După terminare sintezei, polianilina obținută s-a filtrat. Filtratul obținut a fost analizat prin spectroscopie de UV-VIS. Polianilina s-a spălat cu apă distilată din abundență până la un pH aproape neutru (6,5-7) și apoi cu metanol. Polimerul s-a uscat la 65°C, timp de 48 ore și s-a caracterizat prin: aspect; densitate, solubilitate în solvenți, viscozitate inerentă, spectroscopie în IR și UV-VIS, comportare acido-bazică și comportare redox, conductivitate, analiză termică.

A doua etapă a avut ca scop obținerea formei bază și a constat în neutralizarea polimerului obținut în primă fază (forma polieraldină sare ES). Reacția de neutralizare s-a realizat, într-un balon, la temperatura obișnuită, sub agitare continuă, prin adăugarea unei cantități echivalente de hidroxid de amoniu de concentrație 0,1 mol.L<sup>-1</sup>.

Precipitatul obținut (polieraldina bază) este solubil în N,N-dimetilformamidă (DMF), N-metil pirolidonă (NMP), dimetilsulfoxid (DMF). Forma bază a polianilinei s-a analizat prin: aspect, densitate, solubilitate, spectroscopie IR și UV-VIS, viscozitate, conductivitate și analiză termică.

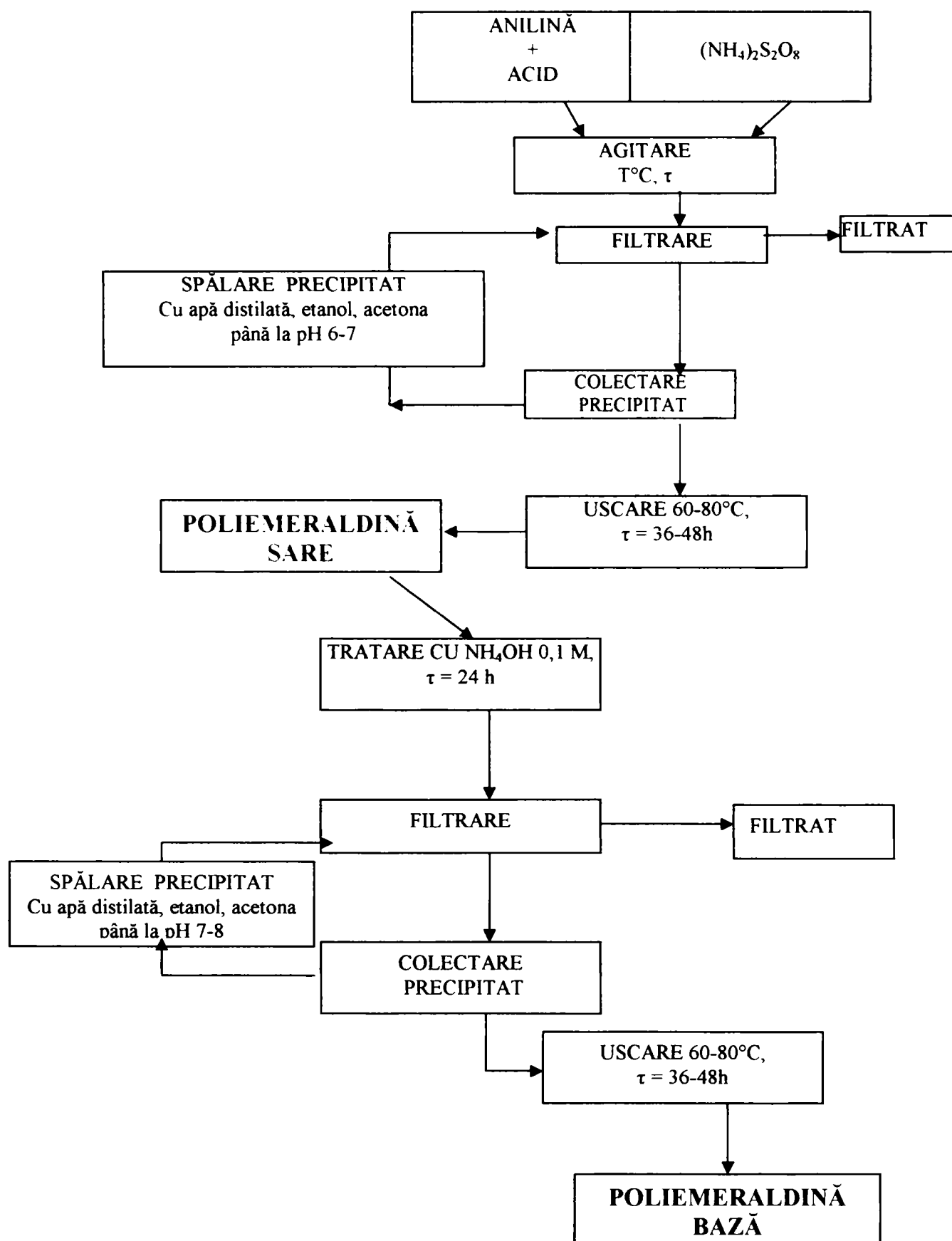


Figura 2.1.2. Schema de principiu a obținerii chimice a polianilinei

### 2.1.2.1. Spectroscopia în IR și UV-VIS

Spectrele IR ale polimerului s-au înregistrat cu un aparat „Specord 75 IR” Carl Zeiss, în pastilă de KBr. S-au urmărit absorbțiile specifice legăturii N-H, C-N, atât din nucleul benzenic cât și din nucleul chinoidic

Spectrele UV-VIS ale polimerului și filtratului s-au înregistrat în domeniul 190 ÷ 900 nm. în acid sulfuric concentrat și în DMF. S-a lucrat cu un aparat de tip SPECORD M42 și CECIL 7200.

### 2.1.2.2. Determinarea densității polimerului

S-a realizat conform metodei de determinare a densității cu picnometrul al produselor solide [175].

### 2.1.2.3. Determinarea solubilității

Pentru determinarea solubilității s-au cântărit aproximativ 0,5 g polimer peste care s-au adăugat câte 10 ml de solvent și s-a agitat timp de 1h, după care suspensia rezultată s-a filtrat. S-a urmărit % de polimer dizolvat (obținut prin diferență între cantitatea cântărită inițial și reziduală pe hârtia de filtru, rămasă în urma adăugării solventului).

### 2.1.2.4. Determinarea viscozității inerente

Viscozitatea inerentă a polimerului s-a determinat folosind soluții de 0,1% în acid sulfuric concentrat (97%). Pentru determinare s-a folosit viscosimetrul Ubbelohde [176].

Pentru calcul s-a folosit relația 2.1.3.

$$\eta_{inh} = \frac{\ln \eta_{rel}}{c} \quad (2.1.3.)$$

$$\text{în care } \eta_{rel} = \frac{t}{t_0} \quad (2.1.4.)$$

în care:  $\eta_{rel}$  reprezintă viscozitatea relativă,

t - timpul de curgere a soluției, în s,

$t_0$  – timpul de curgere a acidului sulfuric conc., în s,

$c$  – concentrația soluției, în  $\text{g ml}^{-1}$ .

Reprezentând grafic viscozitatea inerentă în funcție de concentrația soluției se poate determina prin extrapolare cifra de viscozitate limită  $[\eta]$ :

$$[\eta] = (\lim_{c \rightarrow 0} \eta_{inh}) \quad (2.1.5)$$

Din cunoscuta relație Mark-Houwink (2.1.6.) se pot determina cu aproximație masele molare viscozimetrice prin comparație cu alți polimeri cu mase molare cunoscute. În acest caz s-a comparat masa molară a polianilinelor cu cea a unor polimeri cu lanțuri rigide, respectiv flexibile, prin comparație cu datele de literatură [173,177].

$$[\eta] = K M_w^a \quad (2.1.6)$$

în care  $K$  și  $a$  sunt constante care depind de natura polimerului și temperatura de lucru.

#### 2.1.2.5. Comportarea acido-bazică a polianilinei

Pentru caracterizarea funcției acide, polianilinele sintetizate sub forma emeraldină bază (100 mg pulbere) s-au suspendat în apă distilată și s-au titrat cu soluție de hidroxid de sodiu, în celulă închisă sub pernă de azot [103]. Titrarea s-a efectuat lent, folosind porțiuni de 0,2-0,5 ml de NaOH  $0,005 \text{ mol L}^{-1}$ , la intervale de minimum 15 minute, pentru a permite pH-ului să se stabilizeze. Citirile de pH s-au efectuat cu un pH-metru tip CG 841 SCHOTT echipat cu un electrod de sticlă SCHOTT GERATEN N 2041A.

S-au efectuat câte trei determinări pentru fiecare probă. S-a reprezentat grafic variația pH-ului în funcție de cantitatea în ml de NaOH  $0,005 \text{ mol L}^{-1}$  folosiți la titrare. Pornind de la aceste curbe s-a calculat capacitatea acidă raportată la 1g probă.

#### 2.1.2.6. Comportarea redox a polianilinei

Pentru a studia comportarea redox a polianilinei s-a realizat reducerea atât pe cale chimică cât și electrochimică.



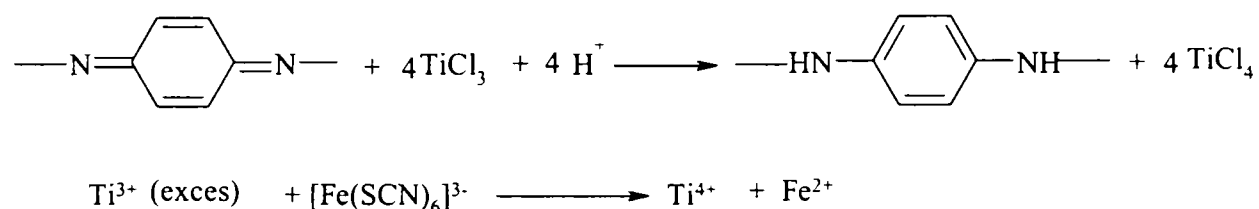
Reducerea pe cale chimică s-a realizat prin suspendarea polimerului în formă bază în apă distilată și titrarea cu triclorură de titan în soluție apoasă acidă [97]. Folosirea acestui compus ca și agent de reducere duce la formarea unei stări definite de oxidare. Metoda prezintă și unele dezavantaje și anume:

- cuplul  $Ti^{4+}/Ti^{3+}$  este un cuplu oxido-reducător lent și care se oxidează spontan în prezența aerului;
- stabilirea echilibrului este de lungă durată.

Cu aceste rezerve, este posibilă dozarea capacității oxidante al polianilinei și studierea influenței diferiților parametri de sinteză asupra acestei proprietăți. Titrările s-au efectuat în sistem închis din care s-a evacuat aerul.

Starea de oxidare a polianilinei se poate determina prin proporția relativă între concentrațiile nucleelor benzenice și chinoidice din lanțul polimeric.

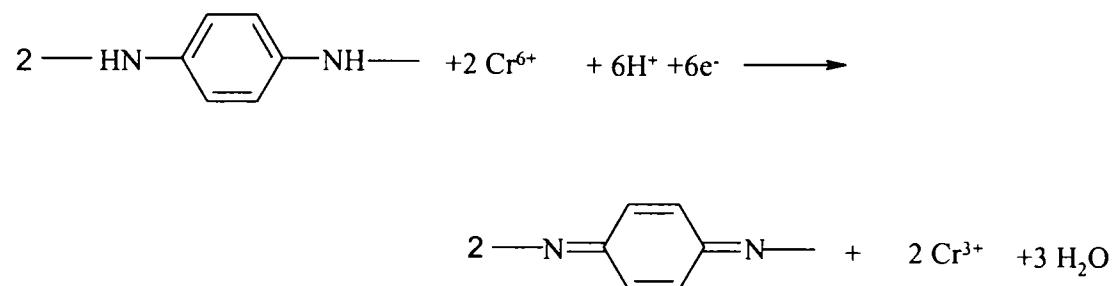
Această metodă se bazează pe calcularea cantității de hidrogen necesare pentru conversia nucleelor chinoidice în nuclee benzenice (conversia emeraldinei la leuco-emeraldină), prin tratarea soluțiilor de polianilină în acid acetic 80% cu o cantitate cunoscută de  $TiCl_3$ .



În calcule se ține seama de faptul că sunt necesari 2 moli de  $TiCl_3$  pentru formarea unui mol de  $H_2$  și că din datele de analiză termogravimetrică probele de polianilină după filtrare conțin maxim 33,1 % apă.

Oxidarea pe cale chimică s-a realizat prin titrarea soluțiilor de polianilină în acid acetic 80% cu soluții standard de acid cromic, în soluție apoasă acidă, până la virajul culorii spre albastru, datorat formării polinigranilinei.

Această metodă se bazează pe calcularea cantității de oxigen necesare pentru conversia nucleelor benzenice în nuclee chinoidice (conversia emeraldinei la nigranilină).



Studiul proprietăților oxidante ale polianilinei s-a efectuat și electrochimic. S-a folosit o celulă electrochimică cu electrozi plani din platină de dimensiunea de 0,5 x 0,5 cm . Polymerul s-a suspendat în acetonă. Din suspensia rezultată, 2-3 picături s-au depus pe suprafața unui electrod de platină. După evaporare filmul rezultat pe suprafața electrodului s-a analizat prin voltametrie ciclică. Această metodă electrochimică de determinare a capacității oxidante a polimerului permite un studiu sistematic, doar dacă filmul depus pe suprafața electrodului este uniform și subțire. Prin această metodă se pot pune în evidență picurile de oxido-reducere ale polimerului, alura lor și numărul acestora în funcție, de capacitatea filmului de polimer.

#### 2.1.2.7. Determinarea conductivității

Conductivitatea s-a determinat cu ajutorul unui montaj similar cu cel din figura 1.3 (capitolul 1) cu diferența că s-au folosit plăci circulare de diametru 2,5 mm grosimea pastilei de polianilină a fost de 2 mm. Rezistența s-a măsurat cu un ohmetru. Valoarea conductivității (d.c) s-a determinat cu relația 2.1.5.

$$\chi = \frac{d}{A} \cdot \frac{1}{R} \quad (2.1.5)$$

în care: R reprezintă rezistența în  $\Omega$ ;

$\chi$  – conductivitatea, în  $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ ;

d- grosimea în cm;

A – aria în  $\text{cm}^2$ .

#### 2.1.2.8. Stabilitatea polimerului

Pentru determinarea stabilității termice a polianilinelor sintetizate s-a utilizat aparatul DSC 204 și TG 209 de la firma Netzsch.

S-a lucrat cu probe de cca.1 mg probă, încălzirea s-a efectuat cu o viteză  $10 \text{ K min.}^{-1}$  în intervalul 0-900 °C.

### 2.1.3. Rezultate și discuții

S-a urmărit influența condițiilor de sinteză asupra reacției de polimerizare și influența acestora asupra caracteristicilor polianilinelor sintetizate. Rezultatele cercetărilor experimentale sunt prezentate în paragraful 2.1.3.1, respectiv 2.1.3.2.

#### 2.1.3.1. Influența condițiilor de sinteză asupra reacției de polimerizare

S-a urmărit influența temperaturii, a concentrației de peroxidisulfat de amoniu, a acidului sulfuric, respectiv fenilfosfinic, asupra reacției de polimerizare a anilinei în mediu acid apos.

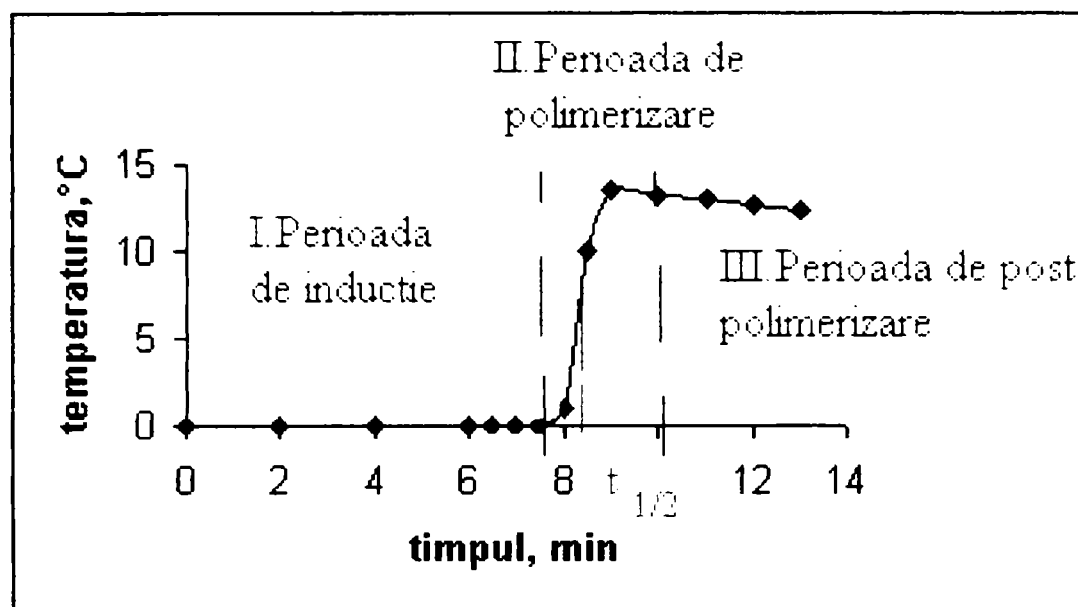
Procesul de polimerizare oxidativă a anilinei în mediu apos acid este un proces exoterm. Pe parcursul procesului de polimerizare culoarea amestecului de reacție evoluează de la verde-albăstrui spre verde - albastru închis cu tente purpurii.

În mediu de acid sulfuric, în cazul în care toată cantitatea de inițiator se adaugă într-o singură etapă, reacția de polimerizare decurge fără apariția unei perioade de inducție, ca urmare a speciilor chimice active numeroase, care se formează și care fiind în număr mare permit inițierea rapidă a procesului de polimerizare. Dezavantajul adăugării întregii porțiuni de inițiator într-o singură etapă constă în obținerea unor mase molare ale polimerului mult mai mici, distribuția acestora este mai largă, iar reacția poate decurge violent. Datorită degajării de căldură cu efect direct asupra lanțului polimeric, acesta poate participa la reacții de degradare. Spre deosebire de polimerizarea în mediu de acid sulfuric, în mediu de acid fenilfosfinic polimerizarea implică o perioadă de inducție, chiar dacă inițiatorul se adaugă într-o singură etapă. Dacă oxidantul se adaugă în porțiuni, pe măsură ce reacția se desfășoară temperatura variază în timp, crește după o perioadă variabilă de inducție, iar polianilina precipită. Temperatura crește cu o medie de 10°C în decurs de cca. 15 minute.

Se pot identifica în acest ultim caz trei perioade distincte (figura 2.1.3.) și anume [178]:

- o primă perioadă de inducție, care este lentă și în care temperatura rămâne constantă și mediul de reacție se colorează progresiv spre verde intens;
- o a doua perioadă mai rapidă, în care temperatura crește și în care are loc formarea polimerului;

- o a treia perioadă care se poate denumi de post polimerizare, în care au loc procese de întrerupere de lanț respectiv de protonare-deprotonare și reducere-oxidare a lanțului polimeric format.



**Figura 2.1.3.** Variația în timp a temperaturii amestecului de reacție pentru polimerizarea a 1 mol anilină cu 0,25 moli peroxidisulfat de amoniu pentru un raport anilină /acid sulfuric de 1/1, temperatura inițială de polimerizare 0°C.

În cursul primei etape soluția inițial incoloră se colorează progresiv, până la albastru-verzui închis. Precipitarea polimerului devine evidentă începând cu a doua perioadă, când temperatura și viscozitatea sistemului crește progresiv. Deoarece după un timp temperatura rămâne practic constantă, reacția de polimerizare este aparent terminată. Adăugarea unei noi porțiuni de inițiator în amestecul de reacție provoacă o nouă creștere a temperaturii, fenomen însoțit de o nouă precipitare de polimer. A treia perioadă caracterizată prin scăderea ușoară a temperaturii sistemului permite protonarea-deprotonarea lanțului polimeric format, respectiv procesele de transfer de lanț la speciile prezente în sistem.

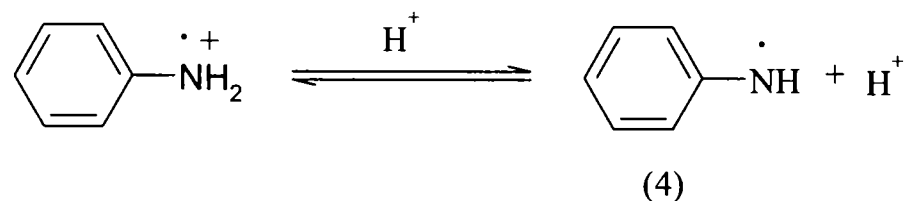
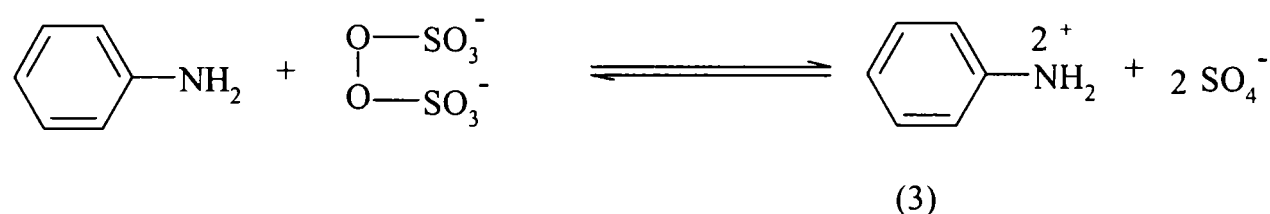
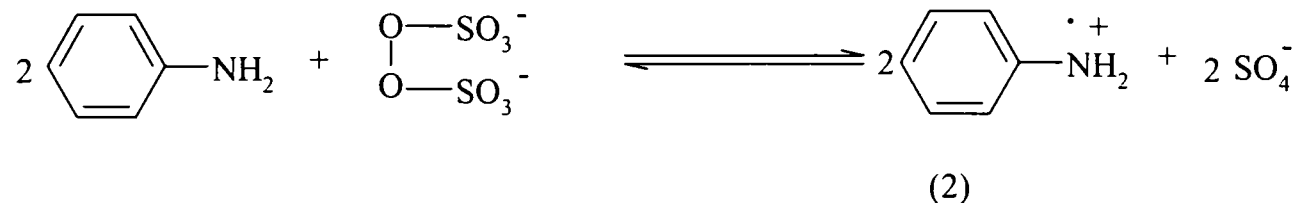
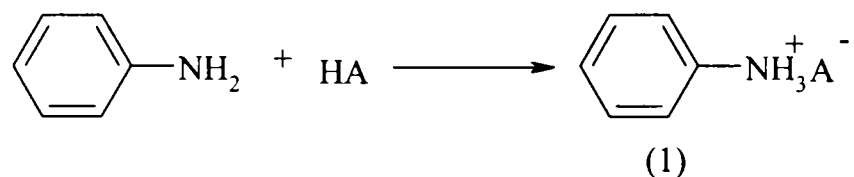
Prezența unor urme de polimer, adăugate intenționat din sintezele anterioare, are ca efect, polimerizarea imediată, fără perioadă de inducție, colorația specifică reacției, apare aproape instantaneu. Se poate concluziona că urmele de polianilină prezintă un efect catalitic asupra procesului de polimerizare. Același fenomen s-a observat și la obținerea electrochimică a polianilinei, stratul de polianilină generat la electrod (anod) prezintă un efect electrocatalitic, reacția de electrod decurge la un potențial mai scăzut. Acest fapt este în acord cu datele de literatură [143].

Pentru a studia influența condițiilor de sinteză asupra procesului de polimerizare s-a ales arbitrar timpul necesar atingerii unei temperaturi de semireacție (adică, timpul la care se atinge jumătate din creșterea totală de temperatură), timp notat cu  $t_{1/2}$  [178].

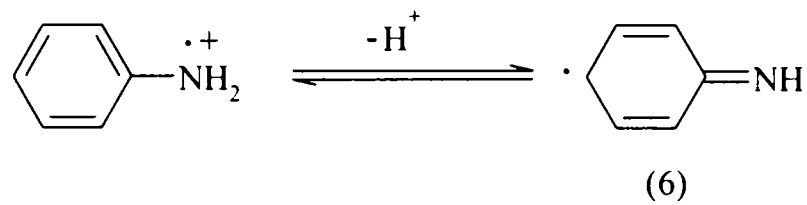
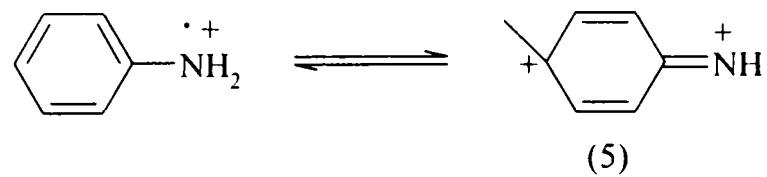
Nu s-a ales timpul necesar atingerii temperaturii maxime, deoarece timpul de semireacție corespunde cu apariția unei colorații slabe a amestecului de reacție, și se poate aproxima ca fiind mai aproape comparativ cu temperatura maximă atinsă în procesul de polimerizare (notată  $t_{max}$ ), de timpul necesar formării centrelor de inițiere, adică a cation-radicalului de anilină (compusul 2).

Mecanismul reacției de polimerizare nu este pe deplin lămurit; au loc etape de inițiere, propagare, transfer de lanț și întrerupere.

Etapa de inițiere în polimerizarea anilinei în mediu acid presupune formarea speciilor active în procesul de polimerizare și care pot fi: cationul de anilină (compusul 1), radical-cationul de anilină (compusul 2), dicationul de anilină (compusul 3) sau radicalul de aniliniu (compusul 4), conform reacțiilor:

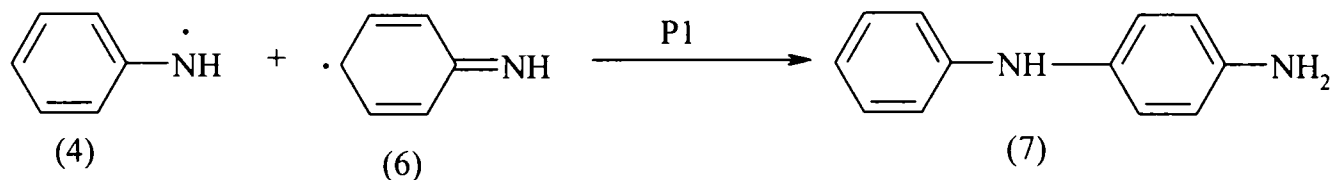


Radical cationul de aniliniu poate prezenta următoarele structuri de rezonanță (compusul 5 și compusul 6):

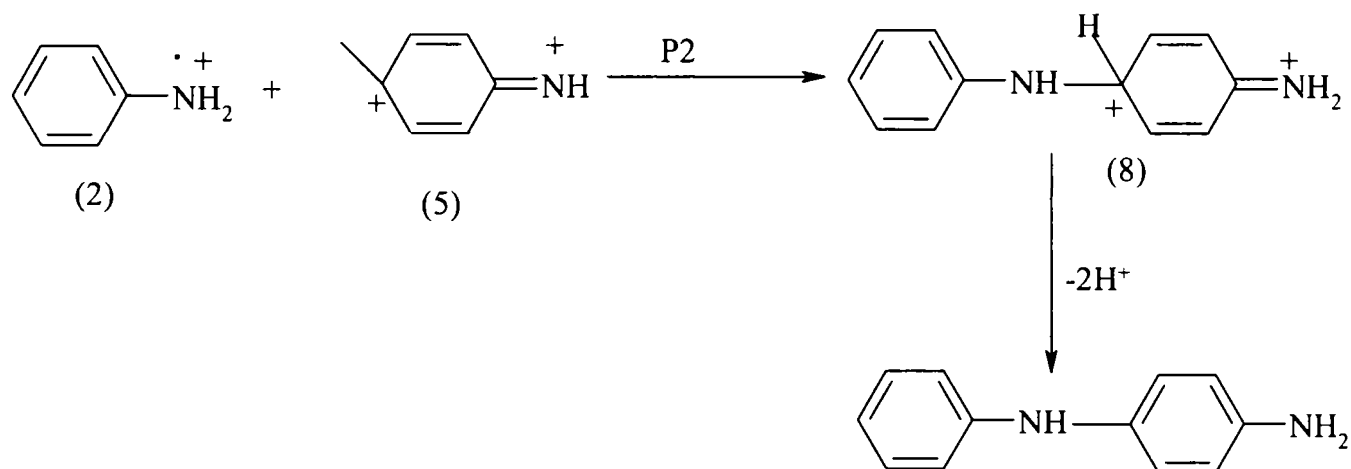


Structura de rezonanță (compusul 6) se poate forma prin extragerea unui proton, de către sistem, de la specia activă radical-cationul de aniliniu.

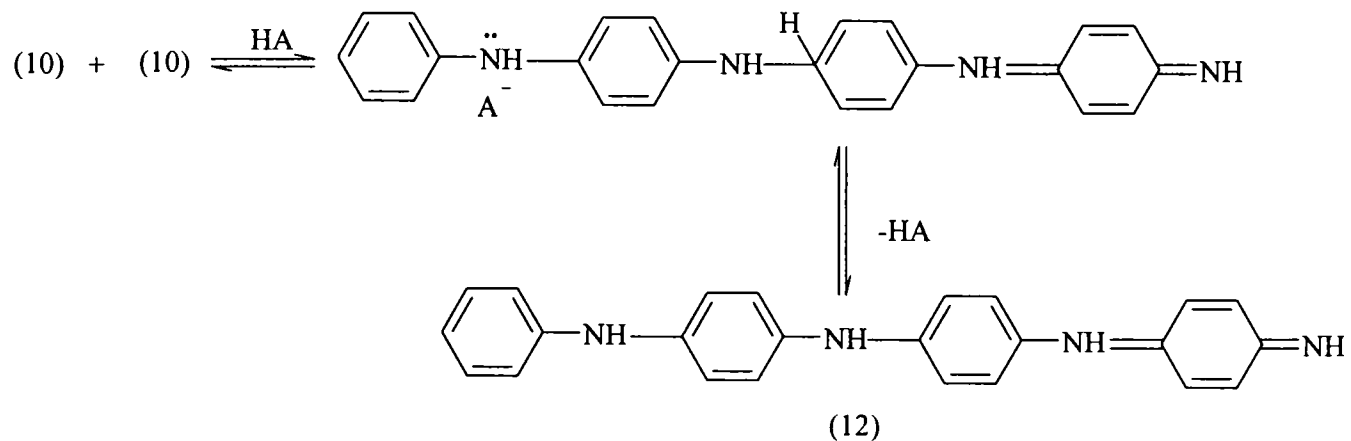
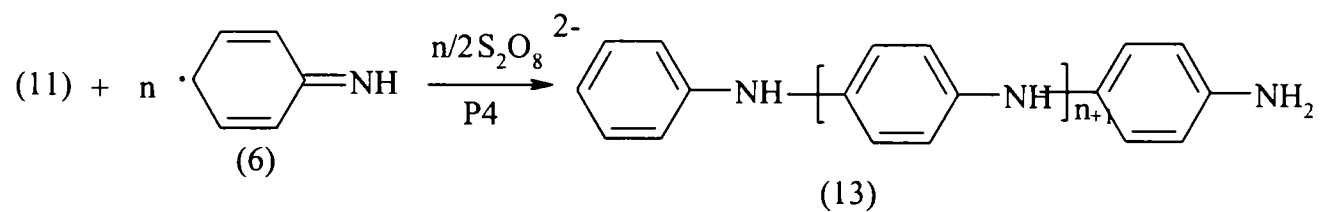
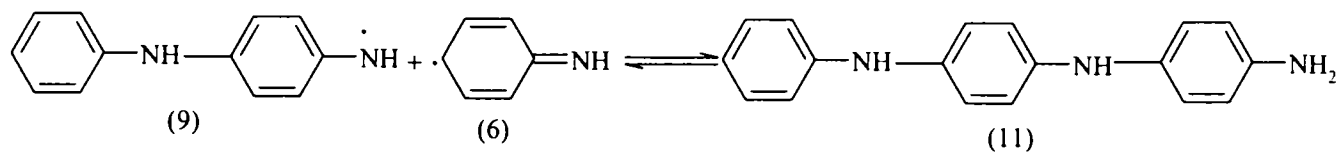
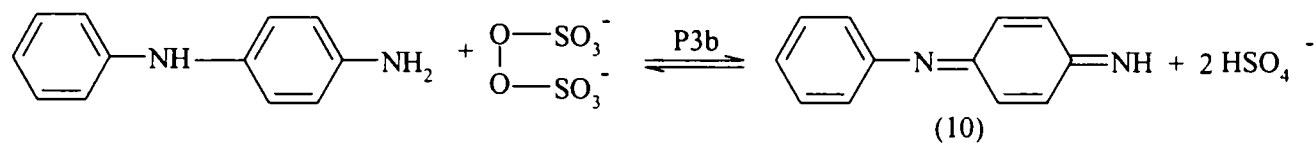
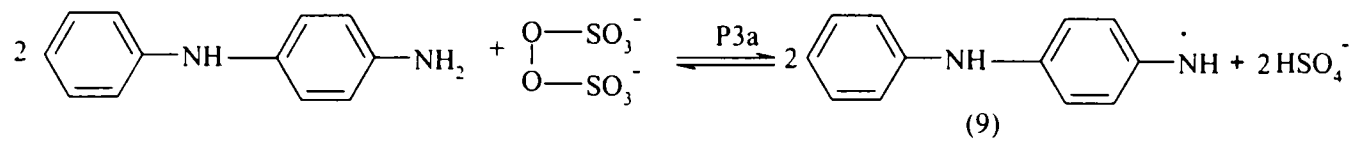
Etapele de propagare presupune interacțiunea speciilor chimice generate cu monomerul cu formarea macrolanțurilor în creștere. Datorită speciilor active care pot participa atât la reacții de protonare-deprotonare (fiind mediu acid de reacție) cât și la reacții de oxidoreducere (datorită prezenței oxidantului), etapa de propagare poate decurge înlănțuit sau în trepte, adică prin adăugarea succesivă de noi unități monomerice la capătul activ al lanțului sau prin formarea în trepte [179] a dimerului, tetramerului, etc. În primă fază are loc formarea dimerului, indiferent de evoluția ulterioară a propagării. O variantă posibilă o reprezintă cuplarea a doi radicali de aniliniu (compusul 4 cu compusul 6) cu formarea dimerului *p*-aminodifenilamina (compusul 7), conform reacției P1:

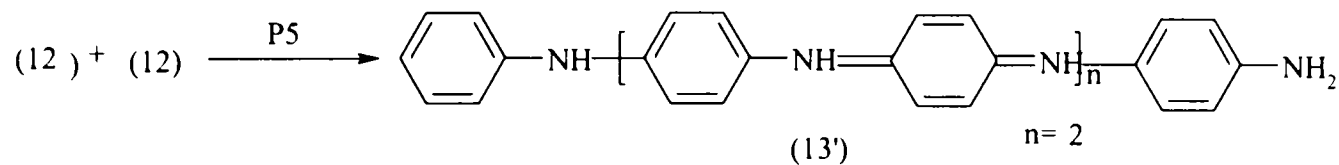


sau a doi radicali-cationi (compusul 2 cu compusul 5) cu formarea speciei dicationice (8) care ulterior prin deprotonare formează dimerul, prin reacția P2:

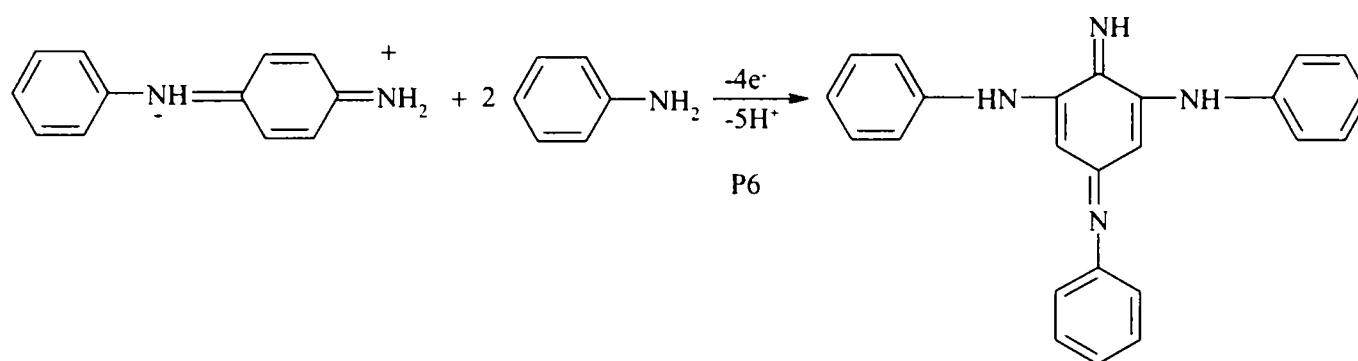


Participarea dimerilor la reacții de oxidare permit formarea unor noi macrospecii active (compuşii 9 și 10) care duc fie la formarea trimerului (compusul 11), a tetramerului (compusul 12), respectiv la propagarea reacției cu formarea polimerului (compusul 13), conform reacțiilor P4 sau prin cuplarea dimerilor, respectiv tetramerilor cu formarea polimerului (compusul 13) conform reacției P5:





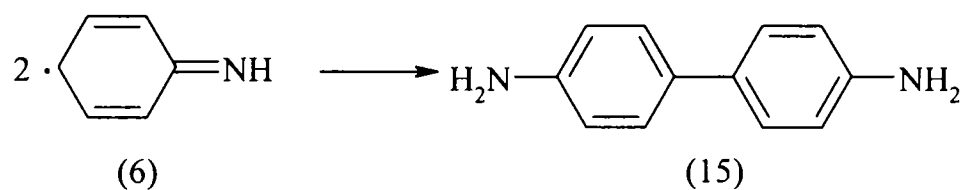
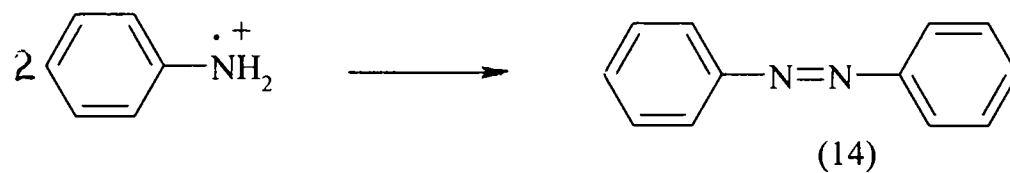
S-a admis [179,180] că produsul de cuplare oxidativă este preponderent dimerul legat în poziția 1,4. Însă nu este exclusă nici formarea unor legături în poziția *orto* sau chiar ramificarea polimerului (calea P6):



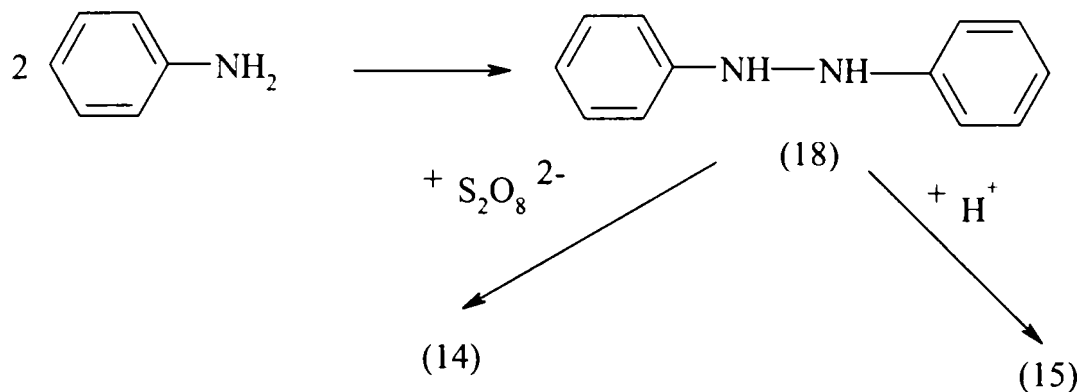
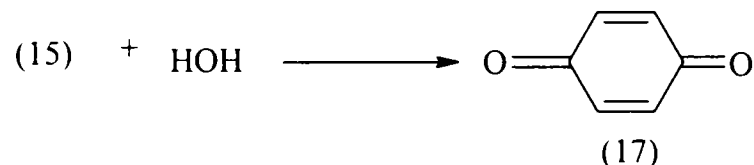
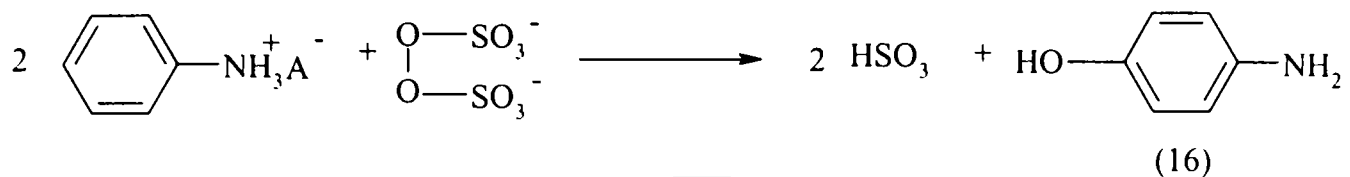
Lanțul polimeric se formează prin participarea unor specii cu grade de oxidare și protonare diferite, produșii de polimerizare sunt polianiline în diferite forme de oxidare.

Reacția de întrerupere are loc ca urmare a transferului de lanț la solvent, în acest caz apa sau alți solvenți care se introduc în sistem (alcool etilic, metanol).

Reacțiile de transfer de lanț la alte specii active (radicali-cationi, oligoradicali-cationi) duc la formarea de oligomeri, trans azobenzen (14), benzidină (15), *p*-hidroxilamină (16), 1,4 benzochinonă (17), difenilhidrazină (18), alți compuși.







Condițiile de sinteză stabilesc raportul și reactivitatea speciilor existente în sistem și ca urmare a gradului de oxidare a polianilinei obținute.

Rezultatele cercetărilor experimentale obținute în sinteza chimică a polianilinei prin oxidare în mediu apos de acid sulfuric (AS) sunt prezentate în tabelul 2.1.3. și tabelul 2.1.4, respectiv acid fenilfosfinic (AFF) în tabelul 2.1.5. și tabelul 2.1.6.

S-a notat cu A/O raportul anilină /oxidant și cu A/AS, respectiv A/AFF raportul anilină /acid sulfuric respectiv anilină /acid fenilfosfinic.

Din analiza datelor din tabelele 2.1.3 ÷ 2.1.6. rezultă o dependență a randamentului, a conversiei, a procentului fracțiunilor oligomerice și a timpului de semireacție de mai mulți parametri:

- temperatura inițială de lucru;
- raportul anilină /acid protonic;
- concentrația de peroxidisulfat de amoniu;
- natura acidului folosit, respectiv a anionului.

**Tabelul 2.1.3.** Rezultate experimentale obținute la polimerizarea anilinei în H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> la temperatura de 0°C.

Nr. Crt.	A/O	A/AS	Conversia, %*	Fracțiuni oligomerice,**	Randament ES,%	Timp de semireacție***, s
1	4	1/1	63,59	3,12	60,47	515
2	2		73,81	6,71	67,10	450
3	1,33		79,87	8,27	71,60	398
4	1		93,42	9,85	83,55	315
5	4	1/2	61,83	5,62	56,21	535
6	2		68,62	6,85	61,77	482
7	1,33		72,08	8,51	63,57	415
8	1		89,37	13,75	75,62	320
9	4	1/3	59,80	6,02	53,78	555
10	2		67,73	7,89	59,84	493
11	1,33		69,38	8,85	60,53	432
12	1		79,17	15,98	63,19	337
13	4	1/4	57,41	6,35	51,06	563
14	2		59,17	8,07	51,10	500
15	1,33		64,84	9,13	55,71	448
16	1		73,34	18,85	56,79	352

**Tabelul 2.1.4** Rezultate experimentale obținute la polimerizarea anilinei în H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> la temperatura de 25°C.

Nr. crt	A/O	A/AS	Conversia, %*	Fracțiuni oligomerice,**	Randament ES,%	Timp de semireacție***, s
1	4	1/1	68,87	9,62	59,25	450
2	2		75,22	10,25	64,97	375
3	1,33		79,93	11,41	68,52	335
4	1		94,92	14,34	80,58	325
5	4	1/2	65,23	11,21	54,02	460
6	2		69,82	10,5	59,32	398
7	1,33		74,56	12,89	61,67	352
8	1		91,02	13,88	77,14	245
9	4	1/3	61,51	10,46	51,05	485
10	2		70,11	12,48	57,63	412
11	1,33		70,58	12,02	58,56	369
12	1		82,13	21,39	60,74	267
13	4	1/4	59,92	9,83	50,09	510
14	2		62,27	11,26	51,01	447
15	1,33		66,64	11,43	55,21	398
16	1		75,26	19,11	56,15	285

**Tabelul 2.1.5.** Rezultate experimentale obținute la polimerizarea anilinei în acid fenilfosfinic la temperatura de 0°C.

Nr. crt	A/0	A /AFF	Conversia, %*	Fracțiuni oligomerice,**	Randament ES,%	Timp de semireacție***, min
1	4	1/1	55,32	2,71	52,61	89
2	2		64,21	5,83	58,38	63
3	1,33		69,48	7,19	62,29	50
4	1		75,27	8,56	66,71	41
5	4	1/2	53,79	4,88	48,91	102
6	2		59,69	5,95	53,74	73
7	1,33		62,70	8,40	54,30	65
8	1		69,75	11,96	57,78	52
9	4	1/3	52,02	5,23	46,79	122
10	2		58,92	6,86	52,06	84
11	1,33		60,36	8,69	51,67	71
12	1		67,87	13,90	53,97	67
13	4	1/4	49,94	5,52	44,42	134
14	2		51,47	7,02	44,45	95
15	1,33		56,41	7,94	48,47	83
16	1		63,80	16,39	49,41	73

**Tabelul 2.1.6.** Rezultate experimentale obținute la polimerizarea anilinei în acid fenilfosfinic la temperatura 25°C.

Nr. crt	A/0	A /AFF	Conversia, %*	Fracțiuni oligomerice,**	Randament ES,%	Timp de semireacție***, min
1	4	1/1	59,08	4,26	54,82	66
2	2		68,58	7,74	60,83	60
3	1,33		74,20	9,30	64,91	52
4	1		78,39	9,88	68,51	50
5	4	1/2	57,45	6,48	50,96	74
6	2		63,75	7,75	56,00	62
7	1,33		66,96	10,38	56,58	55
8	1		74,49	14,29	60,21	51
9	4	1/3	55,56	6,80	48,76	84
10	2		62,93	8,68	54,25	71
11	1,33		64,46	10,62	53,84	60
12	1		72,49	16,25	56,24	57
13	4	1/4	53,34	7,05	46,29	91
14	2		54,97	8,65	46,32	81
15	1,33		60,25	9,74	50,51	71
16	1		68,14	16,65	51,49	62

\* conversia s-a calculat din procentul de corp (g polimer/g anilină.100)

\*\* Fracțiunile oligomerice (cuprind atât produșii oligomerici cât și produșii secundari care se pot forma) sunt calculate prin diferență și reprezintă diferența între % de corp și randamentul în ES.

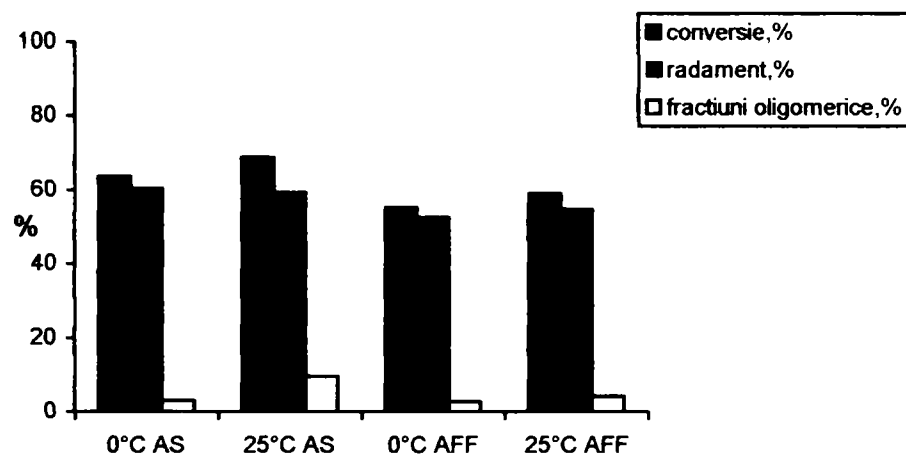
\*\*\* Timpul de semireacție corespunde timpului necesar atingerii unei temperaturi de semireacție (adică, atingerea a jumătate din creșterea de temperatură).

Conversia față de anilină s-a determinat din conținutul de corp, și reprezintă procentul de corp solid format, raportat la cantitatea inițială de anilină.

Randamentul în forma poliemeraldină-sare, respectiv bază (obținută din forma sare prin neutralizare) s-a determinat după spălarea și filtrarea polimerului. Frațiunile denumite oligomerice și care conțin oligomeri și produși secundari de oxidare, nedorii s-au determinat prin diferență între conversie și randament poliemeraldină – sare.

#### 1.2.4.1.1. Influența temperaturii

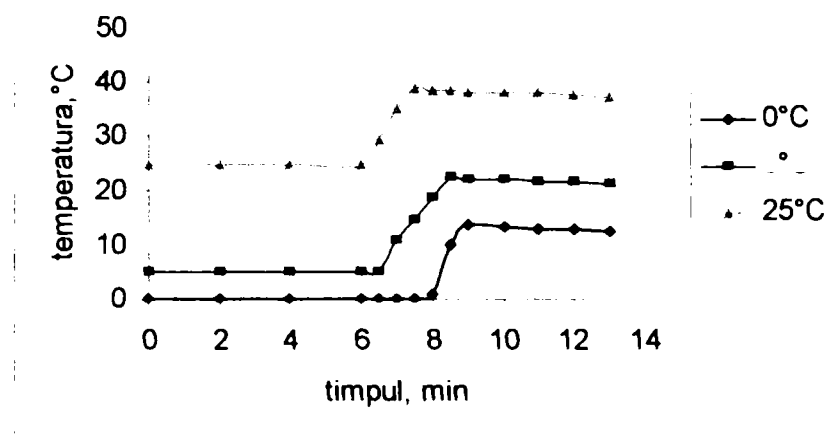
Cu creșterea temperaturii de reacție crește conversia anilinei, randamentul și procentul fracțiunilor oligomerice, dependențe ilustrate în figura 2.1.4:



**Figura 2.1.4.** Variația conversiei, randamentului și a fracțiunilor oligomerice cu temperatura, la polimerizarea anilinei în mediu de acid sulfuric (AS) și acid fenilfosfinic (AFF) în soluții ce conțin anilină /oxidant = 4/1 și A/HA =1/1.

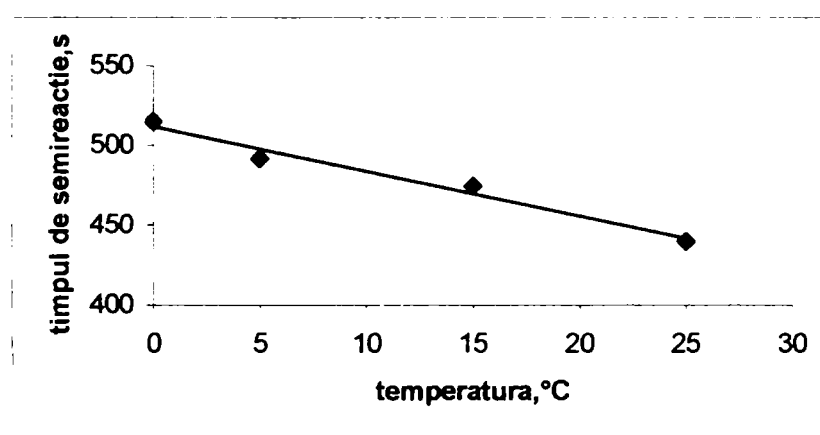
Pentru a studia influența temperaturii asupra procesului de polimerizare a anilinei în mediu acid, s-a urmărit influența temperaturii asupra timpului de semireacție. S-a măsurat timpul de semireacție pentru diferite temperaturi de lucru și anume: 0°C, 5°C, 15°C și 25 °C, atât în mediu de acid sulfuric cât și de acid fenilfosfinic. Curbele temperatură - timp de semireacție rezultate, au o alură sigmoidală atât pentru polimerizarea în mediu de acid sulfuric cât și pentru polimerizarea în mediu de acid fenilfosfinic.

În figura 2.1.5 sunt prezentate curbele care arată variația în timp a temperaturii amestecului de reacție pentru polimerizarea a 1 mol anilină cu 0,25 moli peroxidisulfat de amoniu pentru un raport anilină /acid sulfuric de 1/1, pentru diferite temperaturi inițiale de polimerizare.

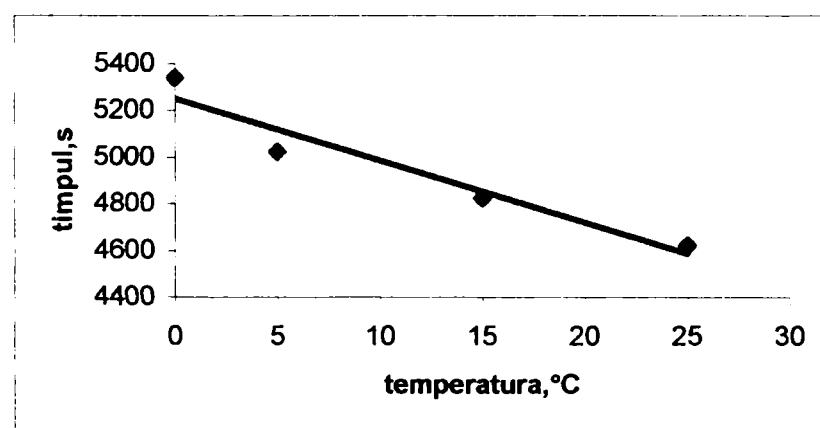


**Figura 2.1.5.** Variația în timp a temperaturii amestecului de reacție pentru polimerizarea a 1 mol anilină cu 0,25 moli peroxidisulfat de amoniu pentru un raport anilină /acid sulfuric de 1/1, pentru diferite temperaturi inițiale de polimerizare .

Cu creșterea temperaturii inițiale de polimerizare se observă o scădere a timpului de semireacție. Reprezentând grafic, se obține o dependență liniară între temperatura de lucru și timpul de semireacție, ilustrată în figura 2.1.6.



a)



b)

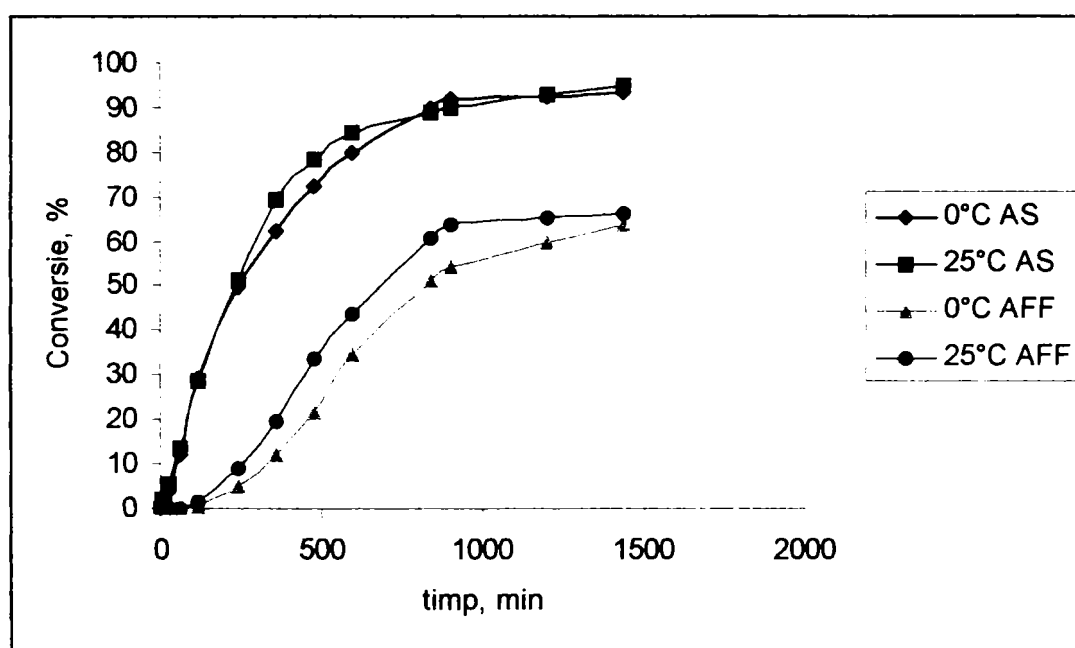
**Figura 2.1.6.** Variația cu temperatura inițială de polimerizare a timpului de semireacție pentru polimerizarea a 1 mol anilină cu 0,25 moli peroxidisulfat de amoniu pentru un raport: a) anilină /acid sulfuric de 1/1 și b) anilină /acid fenilfosfinic de 1/1.

Se poate concluziona că timpul de semireacție, scade liniar cu creșterea temperaturii de polimerizare.

Din analiza datelor experimentale se constată că în toate cazurile conversia crește relativ mult la începutul reacției, ca apoi să tindă spre o valoare constantă. Cu creșterea temperaturii de reacție, conversia ajunge la o valoare mare, mai rapid. În cazul acidului sulfuric conversia după 600 min. ajunge la 80% și ulterior crește foarte puțin în timp. În cazul acidului fenilfosfinic, conversia atinge un maxim valori de cca.60-65 % la aproximativ 800 min. de la începerea sintezei iar după acest interval crește foarte puțin în timp.

În figura 2.1.7 este prezentată variația conversiei în timp, pentru temperatura de 0°C și 25 °C, calculată din variația conținutului de corp pe parcursul procesului de polimerizare.

Viteza de polimerizare a anilinei în mediu acid, se poate determina prin metoda diferențială, în procente pe minut și este egală cu tangenta unghiului de pantă la curba prezentată în figura 2.1.7.



**Figura 2.1.7.** Variația conversiei la diferite temperaturi, pentru polimerizarea unei soluții care conține anilina / oxidant =1/1 și anilină /acid 1/1. S-a notat cu AS- acidul sulfuric respectiv AFF- acidul fenilfosfinic.

Calculul se face la 100 g de amestec de reacție. Amestecul de reacție se compune la momentul  $t$  dintr-un procent  $x$  de polianilină (cu densitatea de 1,356, vezi paragraful 2.1.3.2.) și diferența până la 100 de procente ( $100-x$ ) de monomer nereacționat (cu masa moleculară 93,13 și densitatea 1,023). Volumul amestecului de supune legii aditivității și în momentul  $t$  se poate calcula cu formula 2.1.7:

$$V = x/1,356 + (100-x)/1,023 \quad (2.1.6)$$

iar,

$$V_p = \frac{V'_p \cdot 1000}{M \cdot 60 \cdot V} \quad (2.1.7)$$

în care:

$V'_p$  = viteza de polimerizare, % min<sup>-1</sup>;

$V_p$  = viteza de polimerizare, mol. L<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>

M = masa molară a anilinei;

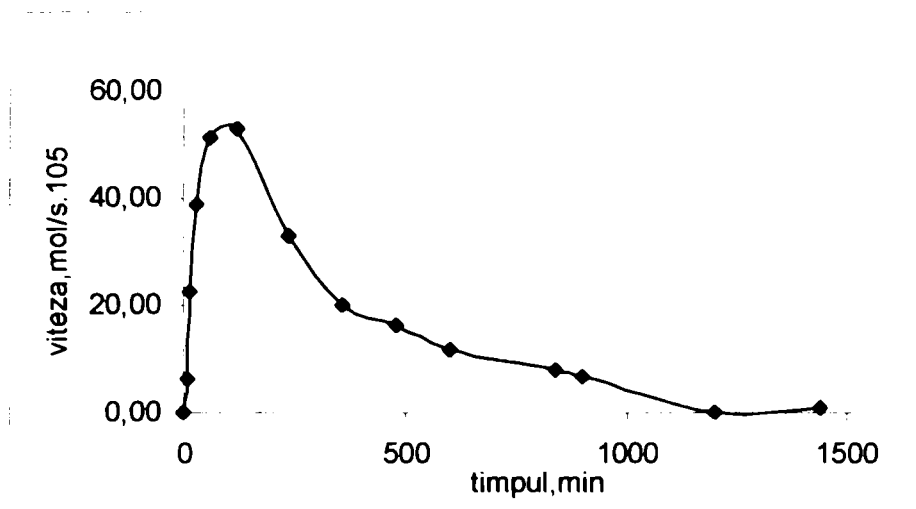
V = volumul amestecului la timpul t, ml.

Valorile obținute pentru viteza de polimerizare a anilinei, la temperatura de 0°C, pentru un raport anilină /oxidant = 1/1, în mediu acid sulfuric sunt prezentate în tabelul 2.1.7

**Tabelul 2.1.7.** Valorile vitezei de polimerizare, pentru polimerizarea anilinei în mediu de acid sulfuric, la temperatura de 0 °C și pentru un raport anilină oxidant=1/1 și anilină /acid sulfuric 1/1.

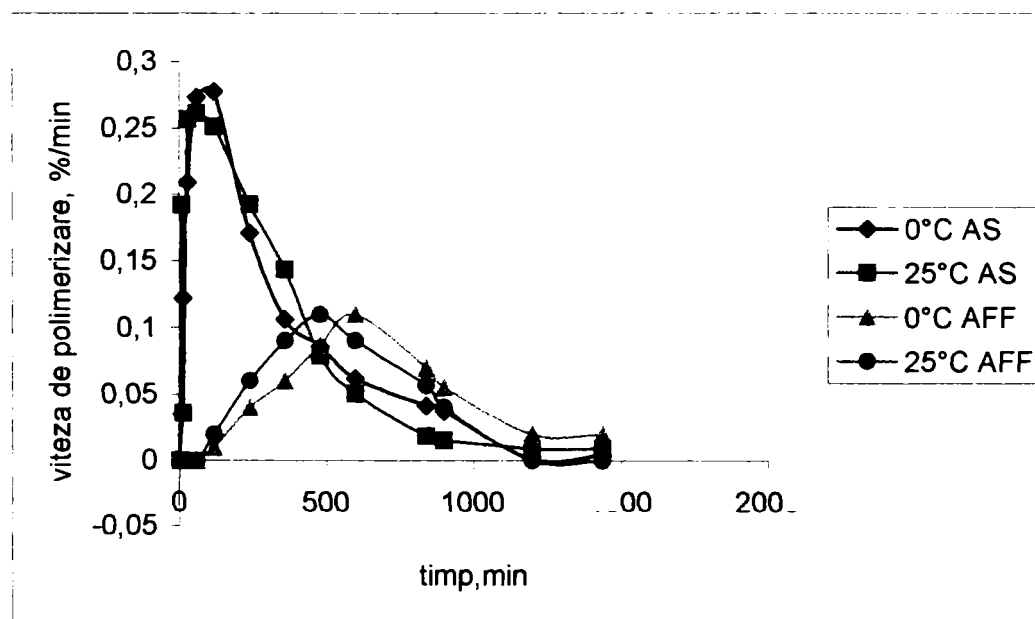
Timpul, min	$V'_p = \text{tg } \alpha$ , % min <sup>-1</sup>	X, %	V, ml	$V_p$ , mol. L <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> ·10 <sup>-5</sup>
0	0	0	102,3	0,00
10	0,035	0,35	97,66769	6,41
15	0,122	0,96	97,52126	22,37
30	0,209333	4,1	95,80727	38,62
60	0,273333	12,3	93,83883	51,06
120	0,2775	28,95	90,80215	52,96
240	0,17125	49,5	86,5892	33,01
360	0,10625	62,25	83,0484	20,08
480	0,08625	72,6	80,32379	16,20
600	0,060833	79,9	78,5714	11,34
840	0,04175	89,92	76,16606	7,84
900	0,037167	92,15	75,63074	6,84
1200	0,001033	92,46	75,55632	0,19

Valorile obținute pentru viteza de polimerizare a anilinei, la temperatura de 0°C, pentru un raport anilină /oxidant = 1/1, în mediu acid sulfuric sunt prezentate în tabelul 2.1.7. și în figura 2.1.8.



**Figura 2.1.8.** Variația vitezei de polimerizare în timp pentru polimerizare unei soluții care conțin anilina / oxidant =1/1 și anilină /acid sulfuric 1/1, la 0°C.

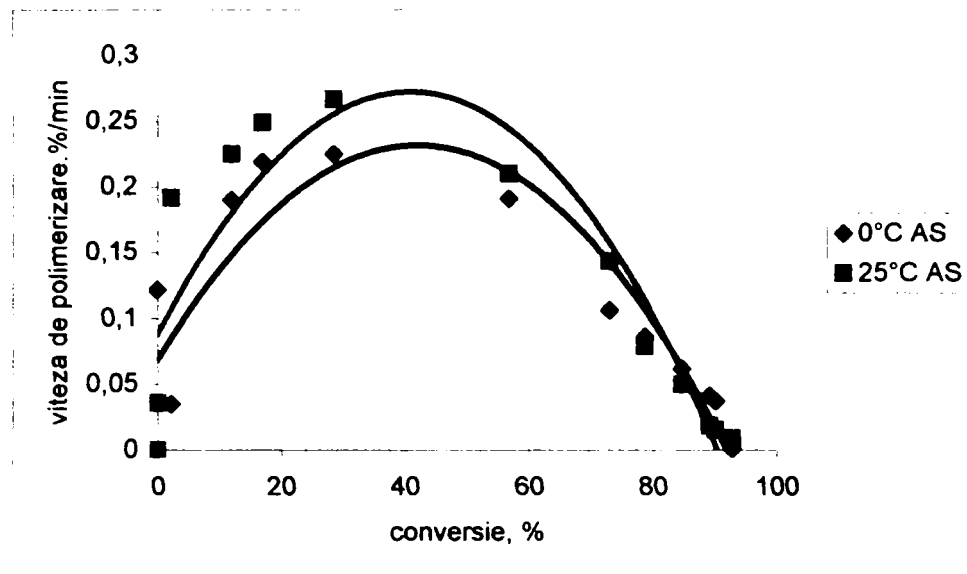
Se observă din alura curbei de dependență a vitezei de polimerizare (viteza globală) de timpul de reacție (figura 2.1.8. și 2.1.9.) că viteza de polimerizare atinge o valoare maximă la începutul procesului de polimerizare (aproximativ o oră în cazul polimerizării în acid fenilfosfinic), după care scade continuu pe măsura avansării procesului, până la anulare (zero). Viteza de polimerizare a anilinei în mediu de acid sulfuric este mai mare decât viteza de polimerizare în mediu de acid fenilfosfinic, de ex. la 120 min. viteza de polimerizare este de 0,273 % min.<sup>-1</sup> în mediu de acid sulfuric și de 0,02 % min.<sup>-1</sup> în mediu de acid fenilfosfinic (figura 2.1.9).



**Figura 2.1.9.** Variația vitezei de polimerizare în timp pentru polimerizare unei soluții care conțin anilina / oxidant =1/1 și anilină /acid 1/1. S-a notat cu AS- acidul sulfuric respectiv AFF-acidul fenilfosfinic

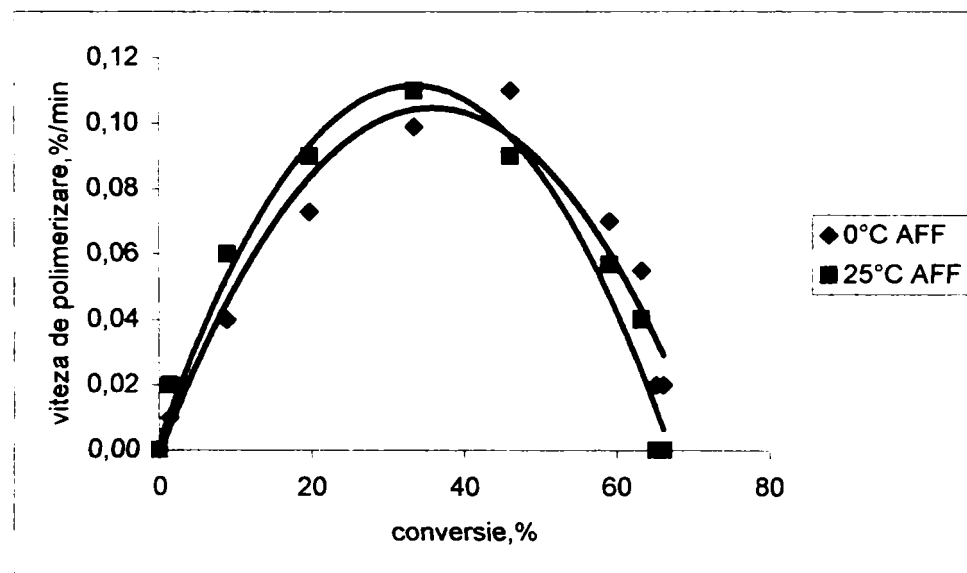


Efectul de creștere a vitezei de reacție cu creșterea temperaturii și eficacitatea polimerizării se poate observa și din reprezentarea vitezei de polimerizare în funcție de conversie (figura 2.1.10. a,b).



a)

**Figura 2.1.10.a.** Variația vitezei de polimerizare în funcție de conversie pentru polimerizare unei soluții care conține anilina / oxidant =1/1 și anilină /acid sulfuric 1/1; la 0°C și 25 °C .



b)

**Figura 2.1.10.b.** Variația vitezei de polimerizare în funcție de conversie pentru polimerizare unei soluții care conține anilina / oxidant =1/1 și anilină /acid fenilfosfinic 1/1; la 0°C și 25 °C

Pentru calcularea energiei de activare s-a utilizat relația de variație a vitezei de polimerizare cu temperatura. Deoarece reacțiile studiate sunt reacții de polimerizare, caracterizate prin reacții de inițiere, propagare, transfer de lanț și întrerupere, energia de activare calculată reprezintă energia globală de activare. În general, variația constantei de viteză cu temperatura se exprimă prin ecuația lui Arrhenius:

$$k = A \exp(-E/RT) \quad (2.1.8.)$$

iar:

$$\ln k = \ln A + (-E/RT) \quad (2.1.9.)$$

în care:

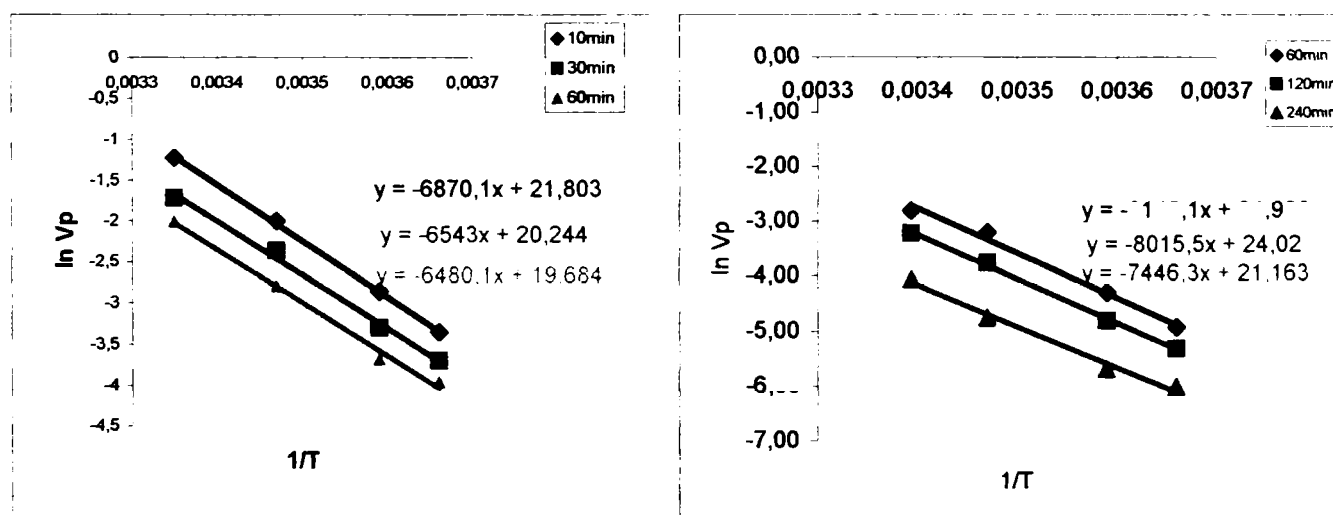
A- factorul preexponențial sau factorul de frecvență dat de ciocnirile moleculelor;

E- energia de activare,  $\text{kJ mol}^{-1}$ ;

T- temperatura, K

R- $8,134 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

În cazul reacțiilor de ordinul I, reprezentând grafic logaritmul vitezei globale al reacției de polimerizare a anilinei în raport cu inversul temperaturii de lucru ( $1/T$ ), ar trebui să se obțină o dependență liniară descrescătoare. Pentru diferite momente ale sintezelor, atât în mediu de acid sulfuric cât și acid fenilfosfinic, se observă o dependență liniară a logaritmului vitezei în funcție de inversul temperaturii figura (2.1.11. a,b).



a)

b)

**Figura 2.1.11.** Dependența logaritmului vitezei de polimerizare de raportul  $1/T$ , la diferiți timpi de polimerizare, a) în mediu de acid sulfuric și b) în mediu de acid fenilfosfinic

Energia globală de activare s-a calculat din ecuațiile de dependență dintre logaritmul vitezei de polimerizare ( $y$ ) și raportul  $1/T$  ( $x$ ), valorile sunt prezentate în tabelul 2.1.8. și 2.1.9

**Tabelul 2.1.8.** Valorile energiei de activare pentru polimerizarea anilinei în mediu de acid sulfuric.

Nr.crt.	Timpul, min.	$\ln V = f(1/T)$	$E, \text{kJ mol}^{-1}$
1	10	$y = -6870,1x + 18,698$	57,1
2	30	$y = -6543x + 20,244$	54,3
3	60	$y = -6480,1x + 19,684$	52,7

**Tabelul 2.1.9.** Valorile energiei de activare pentru polimerizarea anilinei în mediu de acid fenilfosfinic.

Nr.crt.	Timpul, min.	$\ln V = f(1/T)$	$E, \text{kJ mol}^{-1}$
1	60	$y = -8142,1x + 24,928$	67,7
2	120	$y = -8015,5x + 24,02$	66,6
3	240	$y = -7446,3x + 21,163$	61,1

Se observă că pentru polimerizarea în mediu de acid fenilfosfinic reacția necesită o energie globală de activare mai mare decât pentru polimerizarea în mediu de acid sulfuric.

#### **1.2.4.1.2 Influența concentrației de acid**

Din analiza datelor experimentale se observă că o creștere a cantității de acid folosită în sinteză duce la o creștere a procentului fracțiunilor oligomerice, însă o creștere foarte pronunțată se observă numai pentru o concentrație mare de oxidant (raport echimolecular).

Cu creșterea concentrației de acid, crește probabilitatea formării compușilor de tipul (8) respectiv (14)-(18). La concentrații mici de acid ( $\text{pH} \sim 6-7$ ) polimerizarea parcurge calea P6 cu formare de compuși ramificați [179-183].

Datele experimentale arată o creștere a conversiei cu creșterea concentrației de acid în mediul de reacție, fapt explicabil prin deplasarea echilibrului reacției în direcția formării polimerului dopat (forma poliemeraldină sare) care este mai puțin solubilă decât polimerul nedopat [182]. În mediu de acid fenilfosfinic valorile conversiei sunt mai scăzute comparativ cu cele atinse în mediu de acid sulfuric, iar procentul fracțiunilor oligomerice este mai ridicat,

cu aceleași tendințe de creștere. Cele mai mari conversii se obțin la o concentrație de oxidant egală cu cea anilinei, însă în acest caz și procentul fracțiunilor oligomerice este ridicat, un domeniu optim de lucru fiind rapoarte anilină /acid cuprins între 1/2 și 1/3 și la rapoarte anilină /oxidant cuprinse între 1,33 ÷ 4.

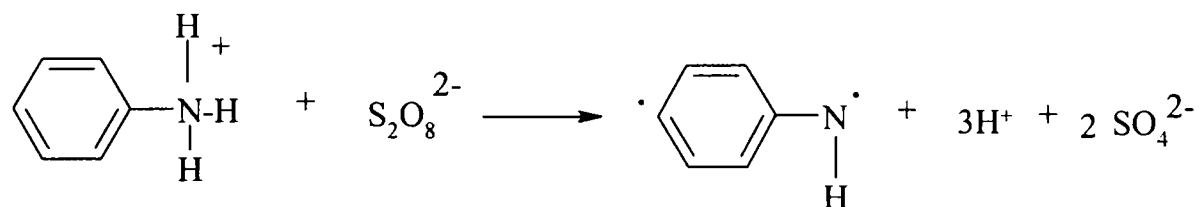
Timpul de semireacție crește cu creșterea concentrației acidului protonic utilizat. Ca urmare a generării mai lente a speciei cationice în mediu puternic acid, anilina se protonează în mediu acid și este mai greu de oxidat o specie protonată decât neprotonată. Aciditatea unei soluții depinde de următorii factori: natura acidului; concentrația relativă a acidului și a bazei sale conjugate și puterea ionică totală, temperatura soluției. Pentru acizii organici, cazul acidului fenilfosfinic disocierea nu este completă, pH-ul soluției este dat de expresia 2.1.10:

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log\left[\frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}\right] \quad (2.1.10.)$$

Pentru aceeași concentrație de acid în mediul de reacție, datorită constantelor de aciditate diferite,  $\text{pK}_a$  acid fenilfosfinic = 1,35 [184] și  $\text{pK}_{a1}$  acid sulfuric = -4, randamentul reacției va fi diferit.

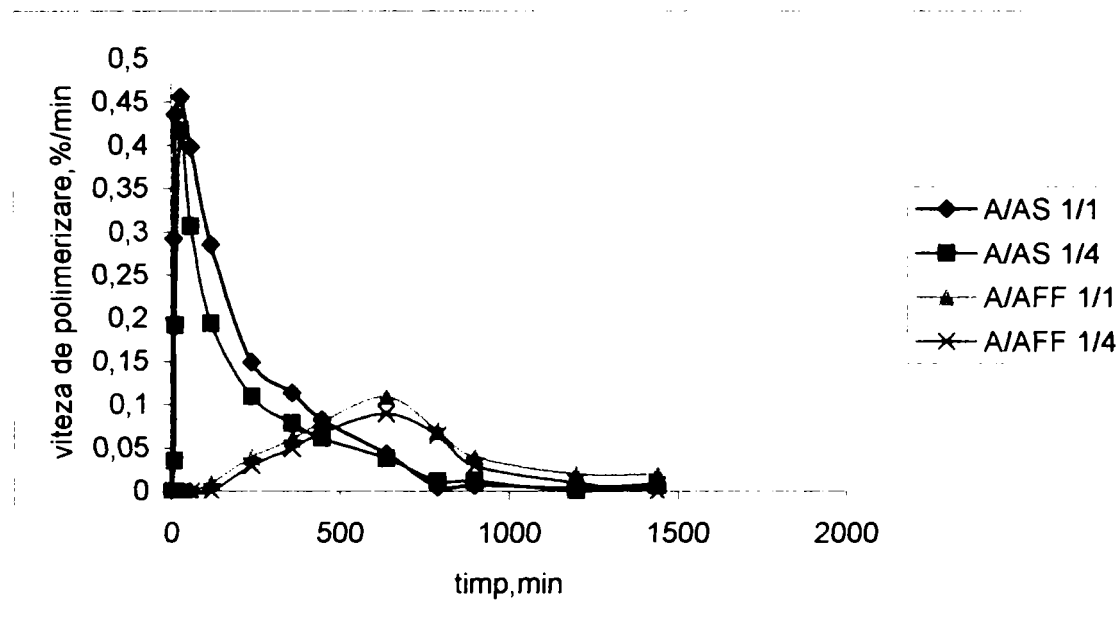
Valorile ridicate pentru timpul de semireacție în cazul acidului fenilfosfinic se explică prin aciditatea mai scăzută a acestuia comparativ cu acidul sulfuric, precum și datorită solubilității mai scăzute a acestui acid în apă. Prezența contraionului mai voluminos în vecinătatea centrului activ în formare și creștere care îngreunează etapa de inițiere, respectiv propagare.

Prin creșterea cantității de acid folosit în procesul de sinteză, pentru același timp de reacție, se observă o scădere a vitezei de polimerizare. Acest lucru se datorează în principal reacției de protonare a anilinei. O protonare avansată a anilinei îngreunează procesul de oxidare (este mai dificil de oxidat o specie protonată decât o specie neprotonată). De asemenea la concentrații ridicate de acid, reacția de propagare a speciilor cationice scade. În acord cu mecanismul de reacție, în timpul polimerizării, aciditatea mediului crește, deoarece se eliberează protoni [185]. Monitorizarea pH-ului amestecului echimolecular anilină / oxidant /acid sulfuric, la 25°C, arată o scădere cu 0,38 unități a pH-ului în timpul polimerizării. Ceea ce înseamnă că anilina pierde protoni în timpul reacției de oxidare:



Scăderea pH-ului amestecului de reacție cu creșterea concentrației de acid folosită, favorizează reacțiile de transfer de lanț la macrocacion cu efect asupra scăderii maselor molare ale polimerului [185, 186].

Viteza reacției de polimerizare scade cu scăderea raportului acid /anilină, adică cu scăderea pH-ului soluție, așa cum se observă și din graficul prezentat în figura 2.1.12.

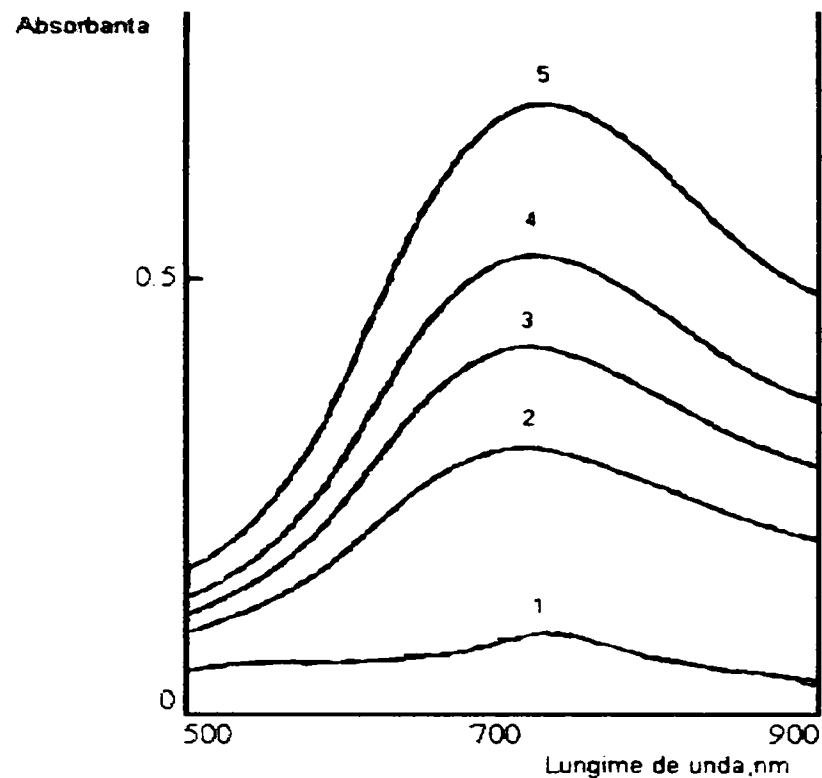


**Figura 2.1.12.** Variația vitezei de polimerizare, pentru polimerizarea la 0°C a anilinei în soluție, pentru un raport anilină /oxidant = 1/1, la diferite concentrații de acid sulfuric și fenilfosfinic.

Înregistrarea spectrelor UV-VIS în timpul procesului de polimerizare arată că etapa de inițiere este influențată de natura și cantitatea acidului din mediul de reacție.

Se observă că în prima fază apare picul corespunzător lungimii de undă în jurul valorii de 720 nm., ca urmare a formării speciilor chimice capabile să inițieze procesul de polimerizare. Absorbția la această lungime de undă, crește în timp, pe măsură ce procesul de polimerizare avansează. Pe măsură ce reacția se desfășoară, picul de absorbție din domeniul vizibil 700 ÷ 840 nm, format inițial crește, devine mai îngust, concomitent cu creșterea absorbției în domeniul 500 ÷ 600 nm, caracteristic fracțiunilor oligomerice.

În figura 2.1.13. sunt reprezentate spectrele în domeniul vizibil în timpul polimerizării la o temperatură de 0 °C, a anilinei în soluție, pentru un raport anilină /oxidant = 2 și pentru un raport anilină /acid sulfuric 1/ 1.



**Figura 2.1.13.** Spectrele în domeniul vizibil înregistrate în timpul polimerizării anilinei în soluție, pentru un raport anilină /oxidant = 2, anilină /acid sulfuric 1/1 la o temperatură de 0 °C pentru: 1- 6 min; 2- 10 min, 3- 15 min.; 4- 20 min; 5- 30 min.

Creșterea concentrației de acid din sistemul de polimerizare, nu modifică alura curbelor de absorbție în vizibil. Acestea sunt similare cu cele din figura 2.1.13. însă valorile absorbțiilor sunt mai mici, pentru aceeași timp de reacție. Valorile absorbțiilor sunt date în tabelul 2.1.10.

**Tabelul 2.1.10.** Valorile coeficientului de absorbție și lungimile de undă corespunzătoare, la un raport anilină /oxidant =2/1 și raport diferit anilină /acid sulfuric =1/1 respectiv, anilină /acid sulfuric 1/3.

Anilină /oxidant = 1/1					
Anilină /acid sulfuric 1/1			Anilină /acid sulfuric 1/3		
$\epsilon$	$\lambda$ , nm	Timpul, min.	$\epsilon$	$\lambda$ , nm	Timpul, min.
0,272	720,8	6	0,234	720,1	6
0,418	721,3	8	0,304	721,9	8
0,510	721,8	10	0,380	722,3	10
0,540	727,5	15	0,420	722,6	15
0,729	728,1	30	0,580	723,1	30

Prin creșterea cantității de acid sulfuric folosit în procesul de sinteză, pentru același timp de reacție, se observă o scădere a absorbției în vizibil la lungimea de 720 nm, datorită reacției de protonare a anilinei. O protonare avansată a anilinei îngreunează procesul de oxidare.

Pentru polimerizarea în mediu de acid fenilfosfinic, cu creșterea concentrației de acid fenilfosfinic din sistemul de polimerizare se observă aceeași comportare, (alura curbelor de absorbție sunt similare cu cele din figura 2.1.12.), însă picul la 720 nm. asociat formării cation-radicalului de anilină (procesul de inițiere,) apare după o perioadă de inducție mai lungă (tabelul 2.1.11.).

**Tabelul 2.1.11.** Valorile coeficientului de absorbție și lungimile de undă corespunzătoare, la un raport anilină /oxidant =2/1 și raport diferit anilină /acid fenilfosfinic =1/1 respectiv, anilină /acid fenilfosfinic 1/3.

Anilină /oxidant = 1/1					
Anilină /acid fenilfosfinic 1/1			Anilină /acid fenilfosfinic 1/3		
$\epsilon$	$\lambda$ , nm	Timpul, min.	$\epsilon$	$\lambda$ , nm	Timpul, min.
0,135	721,3	80	0,110	720,9	80
0,188	721,7	90	0,153	721,9	90
0,314	722,6	100	0,203	722,8	100
0,446	725,9	115	0,321	726,1	115
0,571	726,4	130	0,396	726,9	130

Înregistrarea spectrelor în UV și vizibil pentru filtratul obținut după terminarea sintezei, s-a făcut pentru identificarea picurilor asociate reactanților (anilină, respectiv acid fenilfosfinic) și a produșilor oligomerici de tipul dimerilor, tetramerilor, și a celor nedoriti (compuși de tipul 13-16), compuși cu potențial cancerigen.

Spectrele înregistrate dau o informație calitativă asupra componentelor prezente și a concentrației de fracțiuni oligomerice solubile în mediu apos. Filtratul obținut la sinteza în soluții diluate de acid sulfuric este aproape incolor, comparativ cu filtratul obținut la sinteza polimerului în soluție de acid sulfuric mai concentrat, culoarea acestuia variază de la gălbuie spre brun violacee. Cu creșterea temperaturii folosite în sinteză, filtratul prezintă culoare mai intensă ca urmare a prezenței fracțiunilor oligomerice în cantitate mai mare.

Se observă o scădere a concentrației fracțiunilor oligomerice (solubile în mediu apos) cu scăderea concentrației acidului sulfuric și acidului fenilfosfinic folosit și scăderea temperaturii de polimerizare (tabelul 2.1.12. și 2.1.13.).

**Tabelul 2.1.12.** Valorile coeficientului de absorbție și lungimile de undă corespunzătoare ale filtratului, obținut la polimerizarea la un raport anilină /oxidant =1,33 și raport anilină /acid =1/2 în acid sulfuric și acid fenilfosfinic la 0°C și 25°C .

Nr.crt.	Tipul acidului	Temperatura de polimerizare, °C	$\epsilon$	$\lambda$ , nm	$\epsilon$	$\lambda$ , nm
1	AS	0	0,311	540,2	0,424	721,6
2		25	0,516	540,4	0,608	721,8
3	AFF	0	0,480	540,1	0,582	722,3
4		25	0,613	540,3	0,718	722,1

**Tabelul 2.1.13.** Absorbția și lungimea de undă ale filtratului, pentru un raport anilină /oxidant = 2 și diferite rapoarte anilină / acidului sulfuric

Raport acid /anilina	Temperatura de sinteză, °C	Absorbția și lungimea de undă			
		$\lambda$ , nm	$\epsilon$	$\lambda$ , nm	$\epsilon$
AS/A =1/1	0	531,6	0,052	721,3	0,126
AS/A =2/1		532,4	0,085	722,6	0,215
AS/A =3/1		534,6	0,092	724,4	0,237
AS/A =4/1		532,8	0,198	724,9	0,257
AS/A =1/1	25	532,1	0,041	721,8	0,216
AS/A =2/1		534,2	0,105	721,6	0,258
AS/A =3/1		531,8	0,114	724,2	0,273
AS/A =4/1		535,4	0,227	724,7	0,281
AFF/A =1/1	0	533,2	0,061	722,2	0,146
AFF/A =2/1		536,3	0,041	723,5	0,235
AFF/A =3/1		525,1	0,104	725,3	0,257
AFF/A =4/1		522,9	0,169	725,8	0,287
AFF/A =1/1	25	535,7	0,068	722,7	0,189
AFF/A =2/1		536,8	0,041	722,5	0,278
AFF/A =3/1		527,2	0,241	725,1	0,293
AFF/A =4/1		526,3	0,254	725,6	0,301

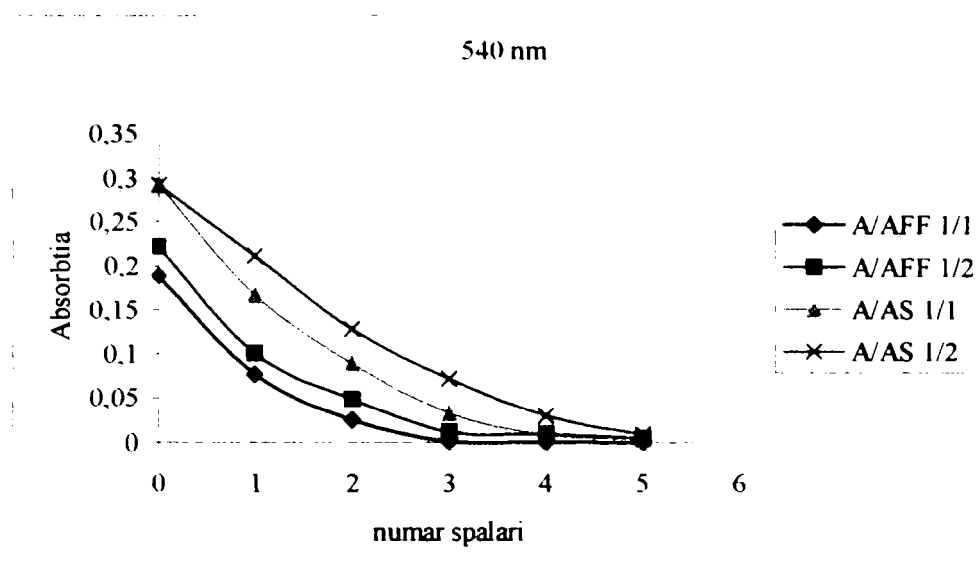
Deoarece polimerul încorporează în timpul procesului de polimerizare produși de hidroliză nedoriti s-a urmărit concentrația acestora în apele de spălare. În acest scop după filtrare, polianilina s-a spălat pe filtru cu apă distilată (de 5 x 25 cm<sup>3</sup>), și apoi cu alcool etilic 3 x 20 cm<sup>3</sup>). În apele de spălare s-au identificat picuri de absorbție de 540 nm și 720 nm.

Valoarea absorbției pentru fiecare pic depinde de temperatura de sinteză, raportul anilină /oxidant și anilină /acid, natura acidului și numărul de spălări.

Picul de absorbție caracteristic fracțiunilor oligomerice (540 nm) scade cu numărul de spălări, până la dispariție ( a IV-a spălare), iar cel de la 720 nm dispăre încă de la a –II-a spălare. Picurile de absorbție în domeniul 230-380 nm atribuite anilinei nereacționate și acidului fenilfosfinic dispar după a –VI-a spălare. Alura curbelor de absorbție înregistrate



pentru apele de spălare rezultate la sinteza în acid fenilfosfinic, este similară cu cea obținută în acid sulfuric, însă conțin un procent mai scăzut de fracțiuni oligomerice. Începând cu a treia spălare a polimerului, procentul fracțiunilor nedorite scade (tabelul 2.1.14.).



**Figura 2.1.14.** Variația coeficientului de absorbție la lungimea de undă 540 nm cu numărul de spălări, pentru un raport anilină /oxidant =2/1 și anilină /acid fenilfosfinic =1/1, respectiv 1/2.

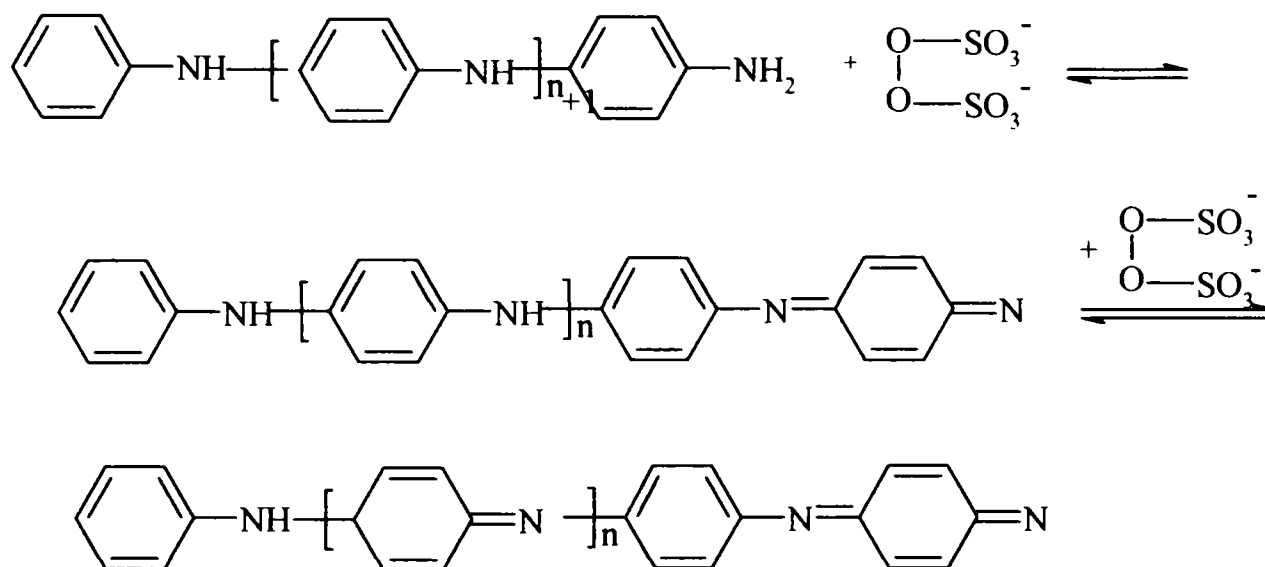
Din datele obținute rezultă că viteza de reacție și procentul fracțiunilor solubile poluante cresc, cu creșterea concentrației de acid din mediul de reacție. Sintezele efectuate la un raport anilină /acid 1/1 în cazul acidului sulfuric și 1/2 în cazul acidului fenilfosfinic, sunt mai puțin poluante pentru mediul înconjurător (ecologice).

#### 1.2.4.1.3. Influența concentrației de oxidant

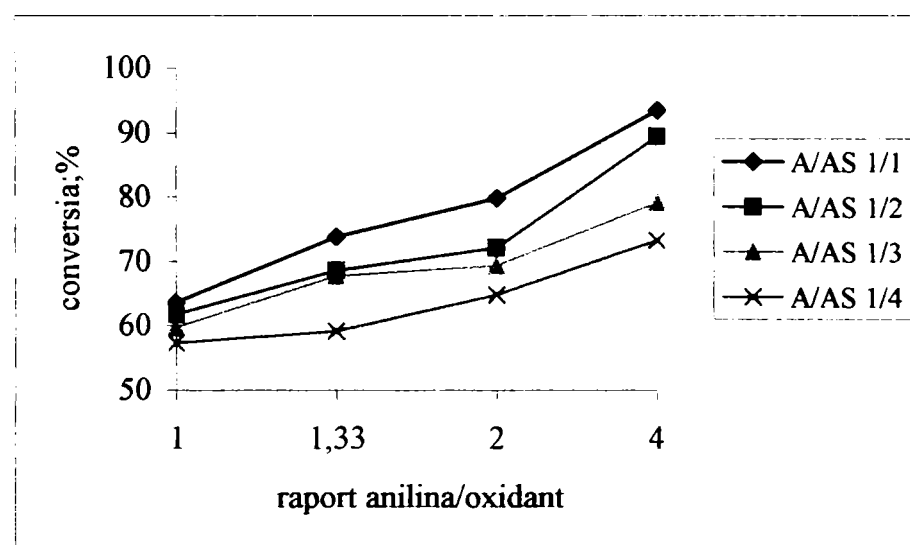
O creștere a concentrației de oxidant are ca efect o scădere a lungimii lanțului macromolecular și obținerea unui polimer într-o stare de oxidare superioară. Acest lucru se explică prin creșterea numărului de centre active cu creșterea cantității de oxidant adăugată, ca urmare apare posibilitatea transferului de lanț la monomer, inițiator sau la solvent (apa), adică formarea produselor secundare, nedorite, benzidină, benzochinonă, respectiv a fracțiunilor oligomerice, etc. materializat printr-o creștere a procentului de fracțiuni oligomerice și o scădere a lungimii lanțului macromolecular.

Scăderea masei molare se explică și prin participarea lanțurilor în creștere la procese de oxidare, care duc atât la inactivarea lanțului în creștere și la formarea de produși secundari nedorți.

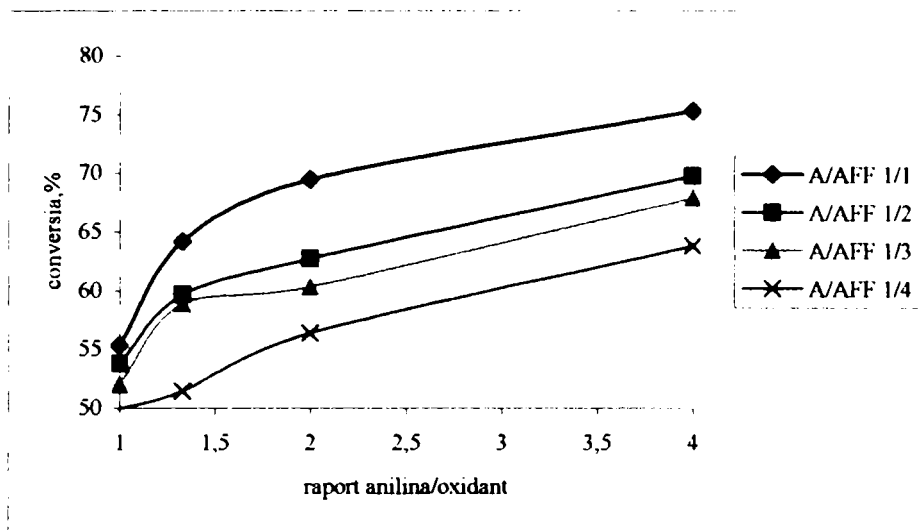
Prezența unor cantități mari de oxidant duce la obținerea polymerului în stare avansată de oxidare, forma pernigranilină):



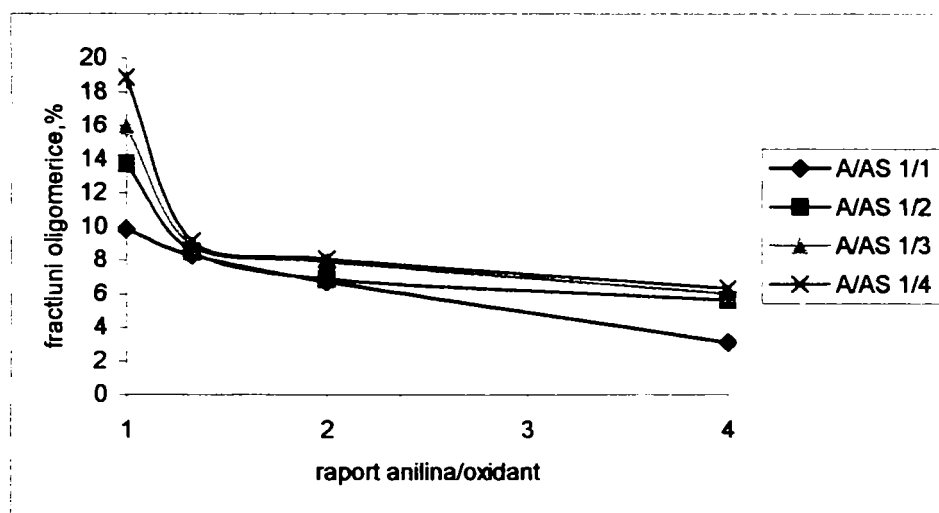
Cu creșterea concentrației de oxidant în mediul de reacție, conversia scade, iar procentul fracțiunilor oligomerice crește, tendințe ilustrate în figurile 2.1.15 și 2.1.16.



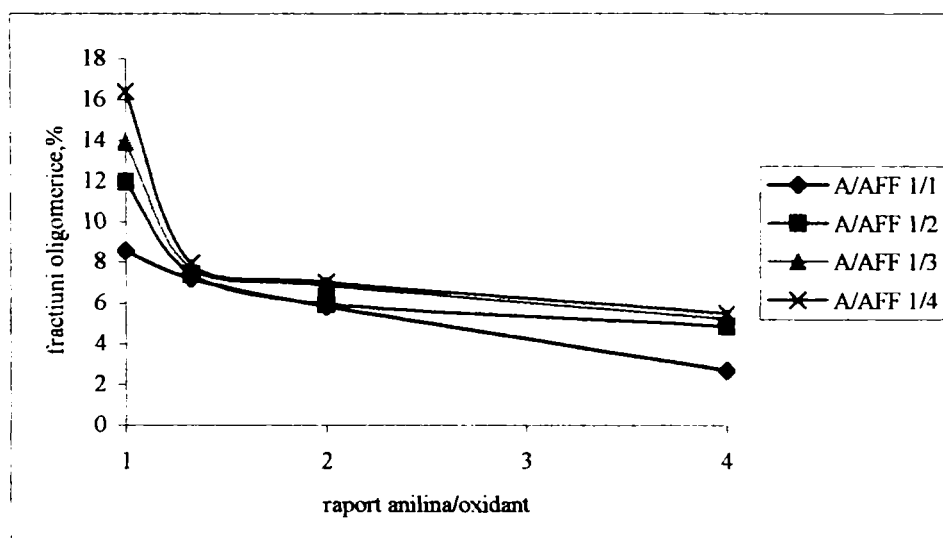
**Figura 2.1.15.a.** Variația conversiei cu raportul anilină /oxidant pentru diferite rapoarte anilină /acid sulfuric.



**Figura 2.1.15.b.** Variația conversiei cu raportul anilină /oxidant pentru diferite rapoarte anilină /acid fenilfosfinic.



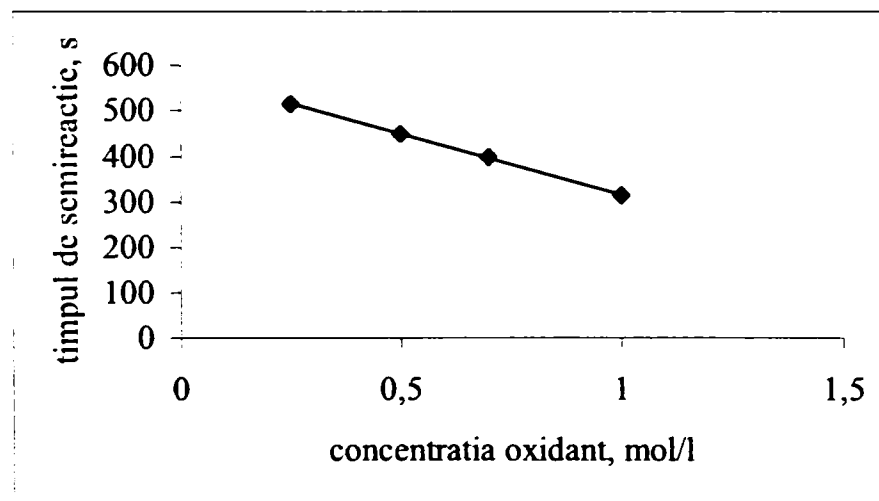
**Figura 2.1.16.a.** Variația procentului de fracțiuni oligomerice cu raportul anilină /oxidant pentru diferite rapoarte anilină /acid sulfuric



**Figura 2.1.16.b.** Variația procentului de fracțiuni oligomerice cu raportul anilină /oxidant pentru diferite rapoarte anilină /acid fenilfosfinic.

Din figura 2.1.16. a,b se observă că pentru valori ale raportului anilină /oxidant cuprinse în domeniul  $1,33 \div 2$  valoarea fracțiunilor oligomerice nu diferă mult cu creșterea concentrației de acid (sulfuric sau acid fenilfosfinic) utilizat în procesul de polimerizare. Pentru valori ale raportului anilină /oxidant mai mici de 1,33 respectiv mai mari de 2 cu creșterea concentrației de acid din mediul de reacție, fracțiunile oligomerice, respectiv produșii secundari, nedorii cresc simțitor. Ceea ce înseamnă că la o concentrație prea mică de oxidant, numărul speciilor active formate este insuficient, care se pot inactiva rapid prin reacții de transfer la solvent, iar o concentrație prea mare de inițiator duce la formarea de specii active prea mare cu aceeași posibilitate de transfer de lanț la solvent, monomer și la macrospecii în creștere, mai mult lanțul polimeric poate suferi o supraoxidare cu formare de produse secundare. Pentru același raport anilină /oxidant, în mediu de acid fenilfosfinic valorile conversiei sunt mai scăzute comparativ cu cele atinse în mediu de acid sulfuric, iar procentul fracțiunilor oligomerice este mai ridicat.

Analizând datele prezentate în tabelele 2.1.3 ÷ 2.1.6. se observă o scădere a timpului de semireacție cu creșterea concentrației de inițiator, peroxidisulfat de amoniu, fapt explicat prin creșterea numărului de centre active generate în timpul oxidării pasibile de a interacționa cu monomerul cu generarea speciilor active în procesul de polimerizare (figura 2.1.17).



**Figura 2.1.17.** Variația timpului de semireacție cu concentrația de peroxidisulfat de amoniu, temperatura de inițiere  $0^{\circ}\text{C}$  la sinteza în mediu de anilină /acid sulfuric 1/1.

Relația liniară de dependență între logaritmul concentrației inițiale de oxidant ( $C_0$ ) și timpul de semireacție ( $t_{1/2}$ ) duce la concluzia că, ordinul parțial de reacție în raport cu peroxidisulfatul de amoniu este unu. Se poate scrie următoarea relație pentru viteza de reacție (2.1.11):

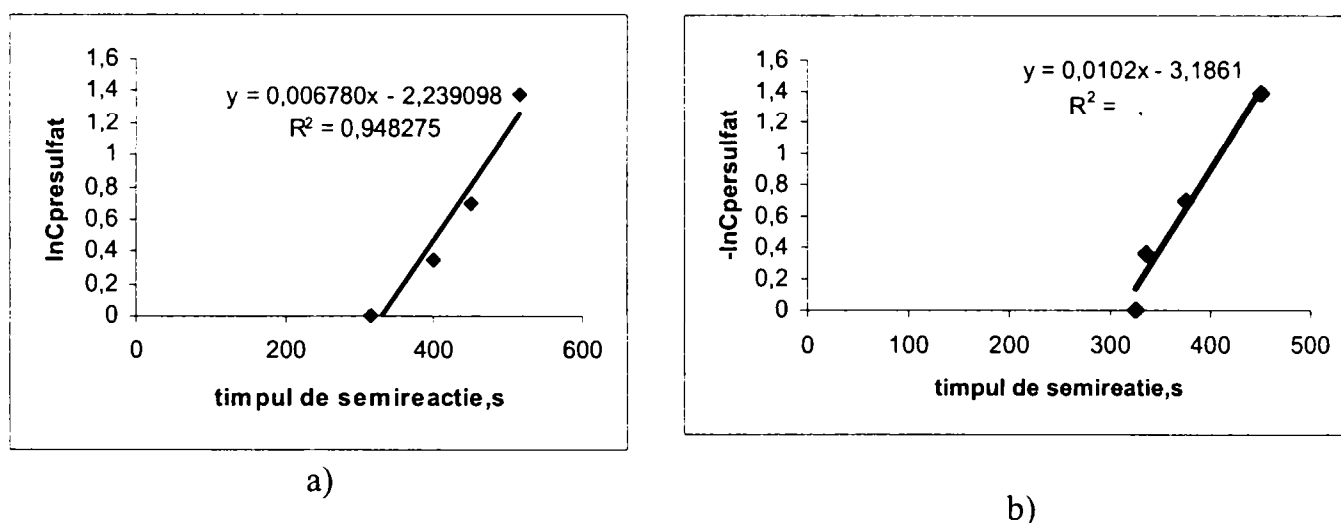
$$v = \frac{-dC_{\text{persulfat}}}{dt} = k \cdot C_{\text{persulfat}} \quad (2.1.11)$$

prin integrare se obține:

$$-\ln C_{\text{peroxidisulfat}} = k \cdot t_{1/2} + \text{const.} \quad (2.1.12)$$

Din reprezentarea grafică a logaritmului concentrației inițiale de peroxidisulfat în funcție de timpul de semireacție se poate calcula folosind relația 2.1.12., constanta k a reacției globale de polimerizare.

În figura 2.1.18. sunt reprezentate grafic dependența logaritmului concentrației inițiale de peroxidisulfat în funcție de timpul de semireacție atât pentru polimerizarea în mediu de acid sulfuric cât și de acid fenilfosfinic, la 0°C și respectiv 25°C.



**Figura 2.1.18.** Variația logaritmului concentrației inițiale de peroxidisulfat cu timpul de semireacție pentru polimerizarea anilinei a) în acid sulfuric la 0°C; b) în acid sulfuric la 25°C; c) în acid fenilfosfinic la 0°C; c) în acid fenilfosfinic la 25°C.

Valorile obținute din datele experimentale ale constantelor globale de polimerizare sunt date în tabelul 2.1.14..

**Tabelul 2.1.14.** Valorile experimentale ale constantelor globale de reacție

Mediu de reacție	Temperatura de polimerizare, °C	k, mol. L <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>
Acid sulfuric	0	6,80.10 <sup>-3</sup>
	25	1,02.10 <sup>-2</sup>
Acid fenilfosfinic	0	4,70.10 <sup>-4</sup>
	25	1,289.10 <sup>-3</sup>

### 2.1.3.2. Caracterizarea polimerului sintetizat.

#### 2.1.3.2.1. Analiza IR și UV

Spectrele IR permit recunoașterea structurii polimerului. Polianilina sintetizată poate exista într-o varietate de forme de oxidare [125,130,131,179, 188].

În formă bazică se pot distinge trei forme de oxidare principale și anume: polileucoemeraldina, poliemeraldina, polipernigranilina ( cap 1, figurile 1.6 și 1.7). În spectrul IR s-au urmărit vibrațiile caracteristice nucleului benzenic cât și cele prezentate de nucleul chinoidic.

După cum este de așteptat polileucoemeraldina, forma cea mai redusă, în domeniul spectral 1000-1600  $\text{cm}^{-1}$  prezintă trei picuri asociate vibrației de deformare a legăturii C-C a nucleului benzenic, vibrației de deformare în plan a legăturii C-H din nucleul benzenic, în jurul valorii 1180 $\text{cm}^{-1}$  și vibrației de deformare a legăturii C-N în jurul valorii de 1300  $\text{cm}^{-1}$  din gruparea aminică [180].

Forma cea mai oxidată, polipernigranilina prezintă picuri la 1580  $\text{cm}^{-1}$  caracteristice vibrației legăturii C-C din inelul chinoidic, vibrația legăturii de deformare în plan a legăturii C-H din nucleul chinoidic la 1160  $\text{cm}^{-1}$  și vibrația legăturii C=N din nucleul chinoidic la 1470-1500  $\text{cm}^{-1}$ .

Procesul de dopare a polianilinei bază prin tratare cu acizi protonici (cap.1, figura 1.7.), duce la apariția unor vibrații caracteristice grupării =NH<sup>+</sup>. Astfel, poliemeraldina protonată poate prezenta o structură de radical semichinoidic sau de radical chinoidic.

Legătura C-N este intermediară între gruparea aminică și iminică, astfel încât picurile caracteristice apar la valori de 1300-1400  $\text{cm}^{-1}$  valori situate între cele caracteristice grupării iminice (1220  $\text{cm}^{-1}$ ) și aminice (1470  $\text{cm}^{-1}$ ) [180,188].

Spectrele IR s-au realizat în pastilă de bromură de potasiu cu un aparat Specord IR75, s-au identificat picuri la lungimile de undă prezentate în tabelul 2.1.15, alura spectrelor este similară ce cea prezentată în figura 2.1.19:

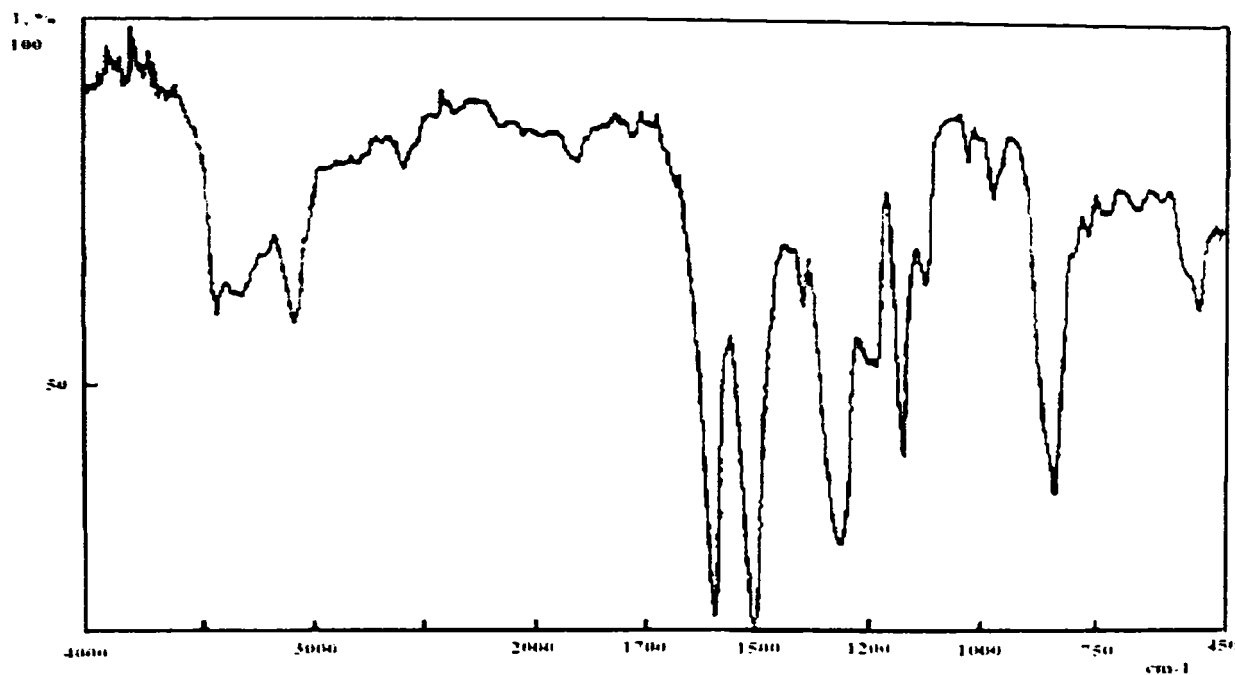
**Tabelul 2.1.15.** Picuri înregistrate în spectrele de absorbție în IR ale polianilinelor sintetizate.

Benzi IR, $\text{cm}^{-1}$	Atribuire
520 s	(C-C) în SQ și Q
590 m	(C-C) în B
710 m	(C-C) în <i>p</i> -disubstituit B
800 s	(C-C) în B
871 m	(C-H) în B și Q
1170 s	(C-H) în SQ
1214-1228 m	(C-N) în B
1260 m	(C-N) în SQ și Q
1383 - 1401s	(C-N <sup>+</sup> ); (C-C) în B (polaron)
1490 m	(C=N) în leg.cap-coadă
1500-1525 m	SQ și Q
1590-1595 m	(C=N) în B, SQ și Q
1621 m	(C=C) în B
2450-3000	(NH <sub>2</sub> <sup>+</sup> )
3100-3400	(N-H)

în care: B reprezintă nucleu benzenic;

SQ – nucleu semichinoidic;

Q - nucleu chinoidic

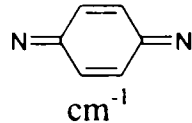
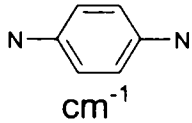
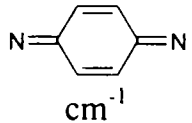


**Figura 2.1.19.** Spectru IR pentru polianilină sintetizată în acid fenilfosfinic  
A/O= 2, A/AFF 1/2, la 0°C

Spectrele IR pentru emeraldina bază prezintă cinci principale vibrații în jurul valorilor de  $1580 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1490 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1290\text{-}1310 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1140 \text{ cm}^{-1}$  și  $830 \text{ cm}^{-1}$ . Aceste vibrații principale se regăsesc în spectrele probelor sintetizate în acid sulfuric și fenilfosfinic. În tabelul 2.1.16.

sunt prezentate datele IR pentru polianilina sintetizată în mediu de acid sulfuric și fenilfosfinic.

**Tabelul 2.1.16.** Datele IR pentru polianilina sintetizată în mediu de acid sulfuric, acid fenilfosfinic

Tip vibrație, $\text{cm}^{-1}$	$\nu_{\text{C-H}}$ $\text{cm}^{-1}$	 $\text{cm}^{-1}$	$\nu_{\text{C-N}}$ $\text{cm}^{-1}$	 $\text{cm}^{-1}$	 $\text{cm}^{-1}$
acid sulfuric	823	1140	1295	1490	1575
acid fenilfosfinic	826	1145	1307	1502	1580

Specetrele IR arată că frecvențele de absorbție sunt influențate de condițiile de reacție, respectiv gradul de oxidare a lanțului polimeric și natura acidului folosit în sinteză.

Din analiza datelor experimentale, cu creșterea concentrației de acid, respectiv oxidant folosită, se observă:

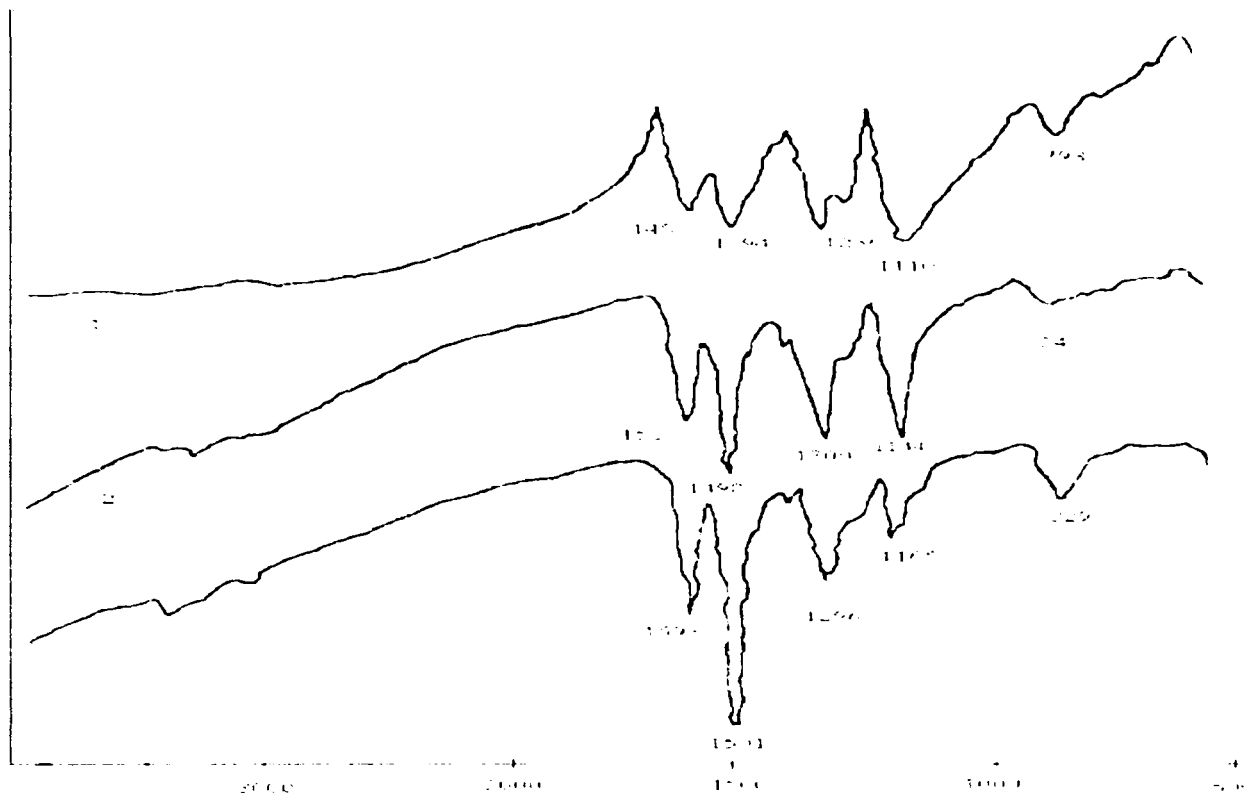
- scădere a intensității picului datorat nucleului benzenic de la  $1500 \text{ cm}^{-1}$  ;
- creștere a intensității picului datorat nucleului chinoidic la 1375,1150, 1560-1570, 1470-1490 și  $1630 \text{ cm}^{-1}$ ,
- scădere a intensității picului de la  $1630 \text{ cm}^{-1}$  datorat supraoxidării și care duce la degradarea structurii chinoidice cu formare de benzochinonă și apariția benzilor caracteristice acesteia la 885, 944, 1080, 1313,  $1654 \text{ cm}^{-1}$ .

Interpretarea calitativă a spectrelor pentru polianilinele sintetizate arată că pentru un raport anilină /oxidant cuprins în intervalul  $2 \div 4$  și un raport anilină /acid 1/1 respectiv 1/2 picul asociat absorbției nucleelor benzenice și respectiv chinoidice, sunt aproape egale, ca urmare se obține preponderent forma poliemergaldină.

În general tratarea cu baze a polianilinei sintetizate atât în mediu de acid sulfuric cât și fenilfosfinic (figura 2.1.20. spectrul 2) duce la deplasarea spre valori mai mici a frecvenței vibrației legăturii C-C din nucleul aromatic, iar intensitatea absorbției de la  $1100 \text{ cm}^{-1}$  scade.

Tratarea cu un exces de bază (figura 2.2.2 spectrul 3) duce la creșterea absorbției de la  $1500 \text{ cm}^{-1}$ , caracteristică structurii forme nedopate a polianilinei.





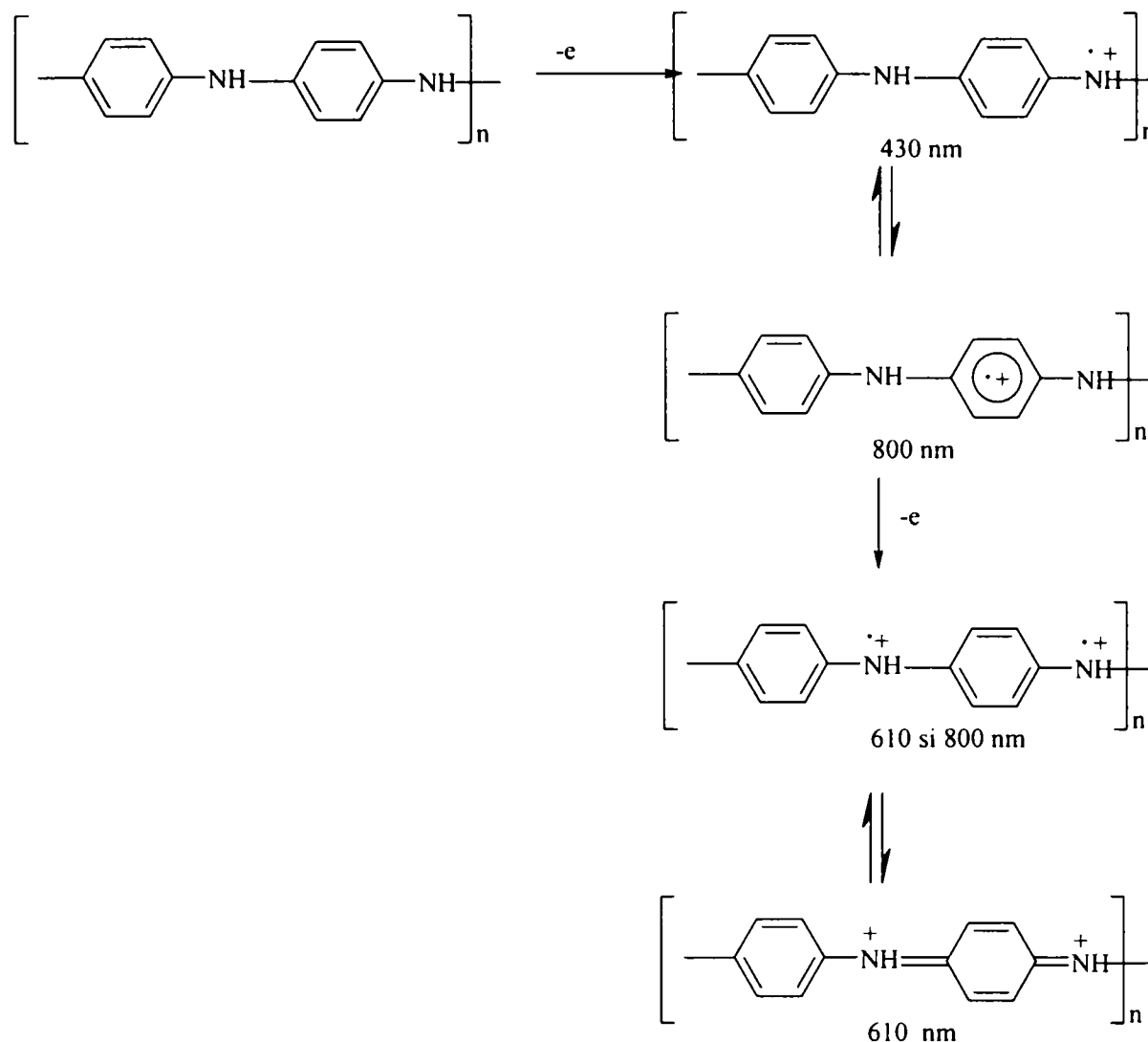
**Figura 2.1.20.** Spectrele IR pentru polianilină (1); polianilină tratată cu hidroxid de amoniu (2) și polianilină tratată cu exces de hidroxid de amoniu (3).

Tratarea cu acid în general, duce la apariția picul corespunzător pentru gruparea aminică protonată ( $-\text{NH}_2^+$ ) datorită procesului de dopare chimică. Intensitatea acestui pic crește cu concentrația acidului folosit în tratare. Pe de altă parte tratamentul cu acid sulfuric duce la apariția unor picuri la  $1100$  și  $625\text{ cm}^{-1}$ , datorate încorporării grupei sulfat în lanțul polimerului.

Picurile de absorbție în UV-VIS permit recunoașterea structurii polianilinei. Speciile prezente în lanțul polianilinei sunt prezentate figura 2.1.21.

Datorită faptului că polianilina sintetizată poate exista într-o varietate de forme de oxidare picurile de absorbție în UV-VIS apar datorită:

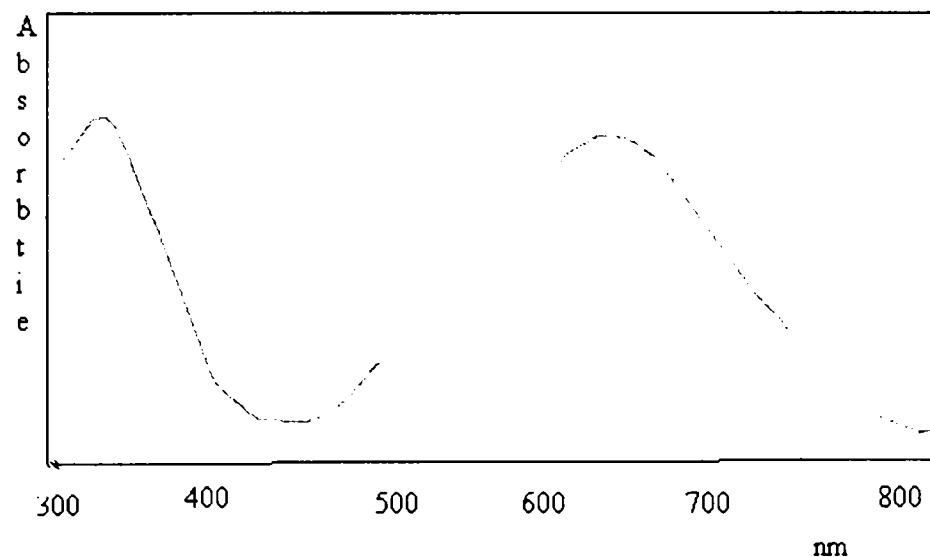
- tranziției  $\pi-\pi^*$  a inelului benzenic la  $333\text{ nm}$ , caracteristică pentru forma cea mai redusă - polileucoemeraldina;
- tranziției  $n-\pi^*$  a inelului chinoidic la  $610-620\text{ nm}$ , caracteristică pentru forma cea mai oxidată – polipernigranilina;
- oxidării spre forma polipernigranilina, care duce la apariția unui umăr de absorbție la  $430\text{ nm}$  (datorită formării nucleului semichinoidic) și a unei benzi la  $840\text{ nm}$  (datorită formării excitonilor centrați pe nucleul chinoidic). Oxidarea duce la o deplasare spre albastru a picului de absorbție chinoidic ( pentru tranziția  $\pi-\pi^*$  ).



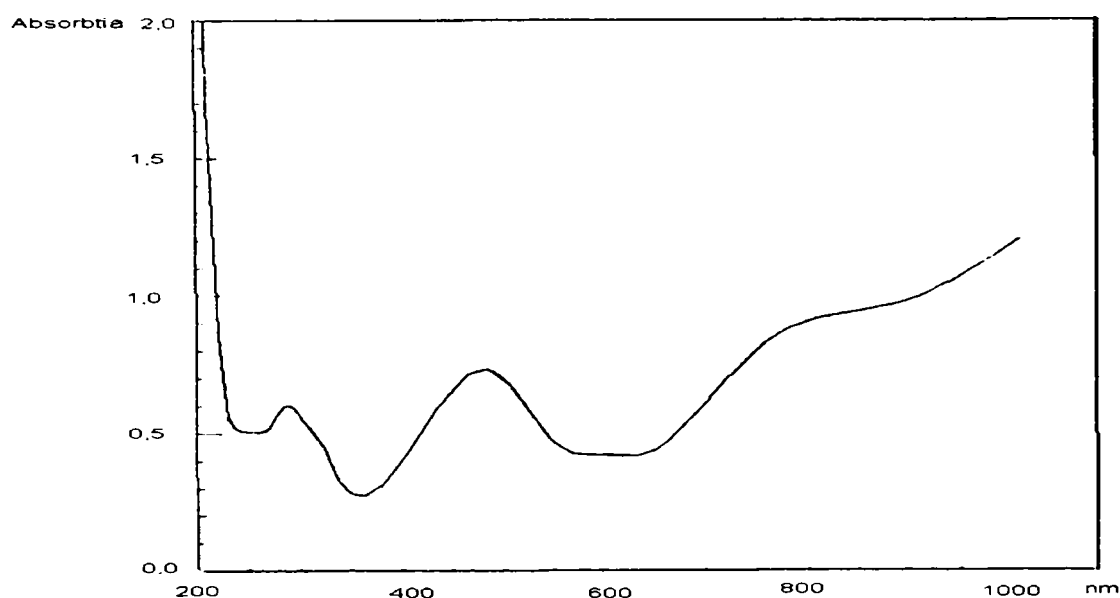
**Figura 2.1.21.** Specii prezente în lanțul polianilinei și lungimea de undă asociat picului de absorbție în UV-VIS [180,184, 189,190,193].

Spectrele UV-VIS au fost înregistrate cu un spectrometru tip Specord M42 în dimetil sulfoxid (DMSO), N,N-dimetilformamidă (DMF), N-metil pirolidonă (NMP) și acid sulfuric 97 %.

Spectrul de absorbție în UV-VIS a permis determinarea poziției maximelor de absorbție atât pentru polianilina formă sare cât și bază. Alura spectrelor depinde de natura solventului și de modul de sintetizare a polimerului( figura 2.1.22.).



a)



b)

**Figura 2.1.22.** Spectre UV-VIS pentru polianilină în a) DMF și b) în acid sulfuric.

Datele UV-VIS pentru polianilinele sintetizate, în DMF și acid sulfuric sunt prezentate în tabelul 2.1.17, acestea indică că polianilina sare prezintă și absorbțiile caracteristice polianilinei bază.

**Tabelul 2.1.17.** Date UV-VIS obținute pentru PANI –AS și PANI - AFF, la 0°C și raport anilină /oxidant =1/1 și anilină /acid 1/1, în N,N dimetilformamidă.

Proba	Mediul de sinteză	Sarea, nm				Baza, nm			
		338	528	620	870	340	-	640	-
PANI	AS	338	528	620	870	340	-	640	-
PANI	AFF	354	530	622	844	332,8	-	627,4	-

Se poate face o corelare între raportul între intensitatea picului de absorbție la aprox. 620 nm (corespunzător tranziției electronice a nucleului chinoidic cu formarea grupării chinondiiminice) și cea de la aprox. 320 nm (corespunzătoare tranziției electronice a nucleului benzenic) cu raportul între nucleele chinoidice și benzenice [185]. Un raport apropiat de 1 indică o egalitate între nucleele benzenice și cele chinoidice, adică obținerea polimerului în forma emeraldină. Numărul de undă, la care au loc tranzițiile electronice, pentru aceeași stare de oxidare a polimerului, depinde de lungimea conjugării, de masa molară a acestuia, de condițiile de sinteză. Compararea spectrelor probelor rezultate arată diferențe între lungimea de undă la care absoarbe picul asociat nucleului semichinoidic.

În tabelul 2.1.18. sunt prezentate datele de absorbție în UV-VIS obținute la sinteza polianilinelor în mediu acid la 0°C. După fiecare sinteză probele au fost neutralizate pentru a obține forma bază. S-au preparat soluții cu concentrație aprox. 0,05% masice în DMF și s-a calculat raportul între absorbția la aprox. 620 (I<sub>Q</sub>) și la 330 nm (I<sub>B</sub>) [189, 190, 193].

**Tabelul 2.1.18.** Date UV-VIS pentru polianilina sintetizată în mediu acid la 0°C.

Nr. Crt.	A/0	A/HA	Raportul I <sub>Q</sub> / I <sub>B</sub>			
			HA=AS		HA=AFF	
			Temperatura	I <sub>Q</sub> /I <sub>B</sub>	Temperatura	I <sub>Q</sub> /I <sub>B</sub>
1	4	1/1	0°C	0,68	0°C	0,75
2	2			0,94		0,83
3	1,33			0,89		0,96
4	1			1,32		1,07
5	4	1/2		0,66		0,73
6	2			0,85		0,86
7	1,33			0,86		0,92
8	1			1,48		1,12
9	4	1/3		0,72		0,74
10	2			0,92		0,89
11	1,33			1,03		1,11
12	1			1,53		1,24
13	4	1/4		0,73		0,82
14	2			0,98		0,94
15	1,33			1,31		1,13
16	1			1,81		1,37

Se observă o creșterea a raportului  $I_Q/I_B$  cu creșterea concentrației de oxidant și acid folosită, ca urmare a prezenței mai multor nuclee chinoidice în structura polimerului sintetizat.

Numărul de undă la care are loc absorbția probelor depinde de condițiile de sinteză, datele experimentale arată o deplasare spre roșu a probelor sintetizate la 0°C, pentru un raport molar anilină /oxidant mai mare de 2/1, și anilină /acid 1/1, explicabilă prin formarea unor mase molare mai mari.

### 2.1.3.2.2. Densitatea polimerului sintetizat

Densitățile polianilinelor sintetizate s-au determinat la 25°C, conform metodei descrise în paragraful 2.1.2.2. Valorile obținute experimental sunt prezentate în tabelul 2.1.19.

Se observă că densitatea polianilinelor sintetizate în acid fenilfosfinic sunt ușor crescute comparativ cu cele ale polianilinelor sintetizate în acid sulfuric. Deși valorile densităților obținute, sunt puțin sensibile la condițiile de sinteză se observă o ușoară tendință de creștere a densității cu temperatura de lucru.

**Tabelul 2.1.19.** Densitățile polianilinei sare și bază, sintetizate.

Condiții de reacție			Densitatea, g cm <sup>-3</sup>			
			PANI sare		PANI bază	
T, °C	A/O	A/HA	HA=AS	HA=AS	HA=AFF	HA=AFF
0	4	1/1	1,368	1,238	1,395	1,214
		1/2	1,367	1,236	1,396	1,210
		1/3	1,379	1,237	1,396	1,222
		1/4	1,382	1,240	1,398	1,226
	2	1/1	1,353	1,229	1,387	1,199
		1/2	1,355	1,230	1,391	1,198
		1/3	1,354	1,235	1,395	1,199
		1/4	1,368	1,238	1,399	1,211
	1,33	1/1	1,358	1,228	1,396	1,195
		1/2	1,361	1,229	1,394	1,200
		1/3	1,359	1,226	1,396	1,194
		1/4	1,360	1,227	1,398	1,194
	1	1/1	1,358	1,229	1,395	1,196
		1/2	1,358	1,227	1,396	1,194
		1/3	1,361	1,226	1,396	1,195
		1/4	1,368	1,229	1,398	1,203

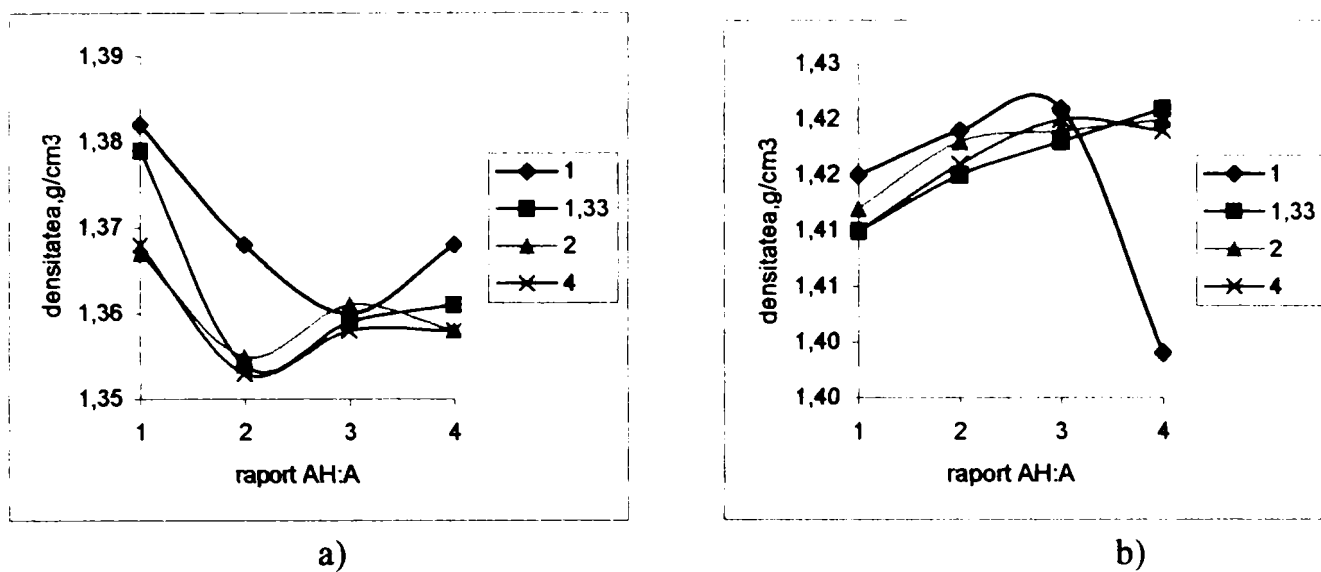
**Tabelul 2.1.19.** Densitățile polianilinei sare și bază, sintetizate (continuare).

Condiții de reacție			Densitatea, g cm <sup>-3</sup>			
			PANI sare	PANI bază	PANI sare	PANI bază
T, °C	A/O	A/HA	HA=AS	HA=AS	HA=AFF	HA=AFF
25	4	1/1	1,410	1,262	1,438	1,234
		1/2	1,412	1,219	1,442	1,194
		1/3	1,410	1,261	1,427	1,246
		1/4	1,415	1,263	1,431	1,249
	2	1/1	1,416	1,265	1,452	1,234
		1/2	1,418	1,262	1,456	1,229
		1/3	1,415	1,264	1,458	1,227
		1/4	1,419	1,268	1,451	1,240
	1,33	1/1	1,420	1,264	1,460	1,230
		1/2	1,419	1,268	1,453	1,238
		1/3	1,418	1,269	1,457	1,235
		1/4	1,421	1,270	1,461	1,235
	1	1/1	1,419	1,272	1,458	1,238
		1/2	1,420	1,270	1,460	1,235
		1/3	1,421	1,270	1,458	1,238
		1/4	1,389	1,238	1,419	1,211

La temperatura de sinteză de 0°C, densitatea scade puțin cu raportul anilină /oxidant și cu raportul acid sulfuric /anilină, cu un minim pentru un raport anilină /oxidant = 4/1 și acid sulfuric /anilină = 2/1 (figura 2.1.23.a).

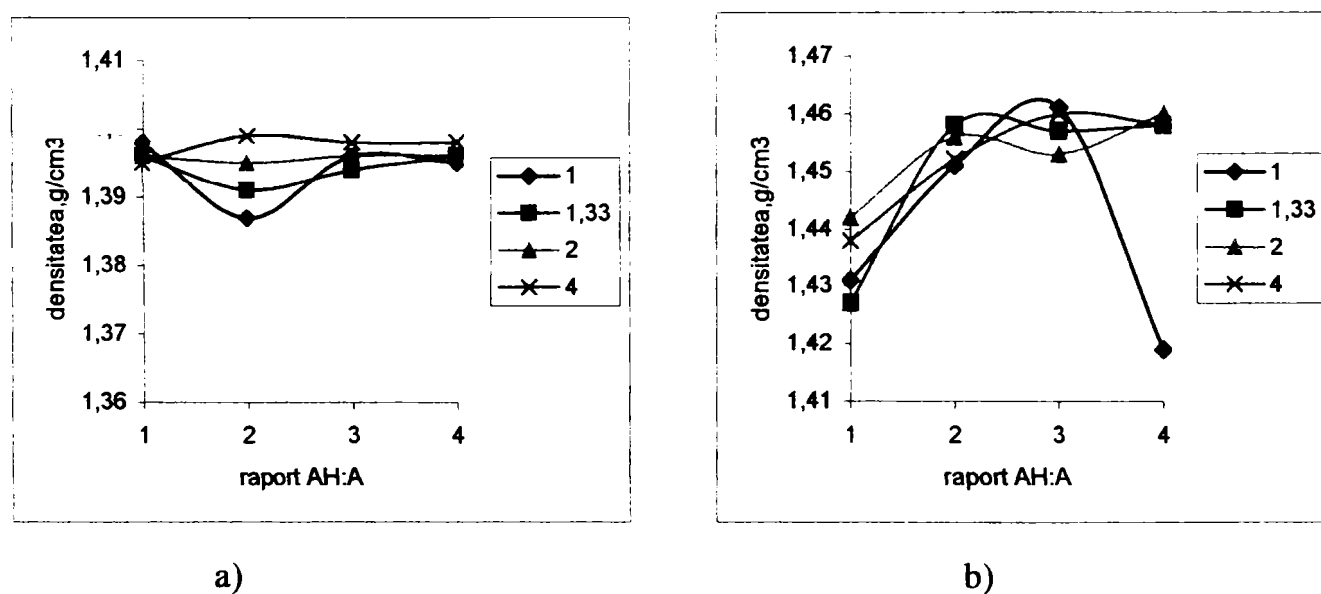
În cazul polianilinelor sintetizate la temperatura de 25 °C (figura 2.1.23.b) se observă o comportare diferită, o creștere ușoară a densităților cu creșterea concentrației acidului în mediul de sinteză. Valori mai ridicate se obțin pentru un raport anilină /oxidant =1/1.

Creșterea temperaturii de sinteză duce la creșterea densității, ca urmare a obținerii unor polianiline cu mase molare mai mici și probabil într-un procent mai ridicat reticulate, ceea ce duce la o împachetare a lanțurilor macromoleculare mai puțin compactă.



**Figura 2.1.23.** Variația densității cu raportul anilina /acid sulfuric și anilină /oxidant, la a) 0°C și b) 25 °C

O comportare similară (figura 2.1.24. a,b) se observă și în cazul utilizării acidului fenilfosfinic în sinteza polianilinei.



**Figura 2.1.24.** Variația densității cu raportul anilină / acid fenilfosfinic și anilină /oxidant, la a) 0°C și b) 25 °C

### 2.1.3.2.4. Solubilitatea polimerului sintetizat

Pentru determinarea solubilității în diferiți solvenți organici s-a procedat conform metodei descrise în paragraful 2.1.2.3.

Procesul de dizolvare a polianilinei poate fi însoțit de reacții de degradare și/sau de reticulare. În general solvenții adecvați, pentru polianilină sunt acizii tari, alegerea acestora se face însă și în funcție de procesul de degradare care însoțește solubilizarea polianilinei. Solvenții folosiți sunt: acizi tari de tipul acidului metansulfonic, acid trifluoracetic, acid trifluorsulfonic, acid formic (89%), acid polifosforic, acid acetic glacial, acid clorhidric (36%), acid fluorhidric (49%), acid sulfuric (89%), acid azotic (70%) și acid azotic concentrat (fumans), dar și piridină, N-metil pirolidonă (NMP), dimetil sulfoxid (DMSO), tetrahidrofuran (THF), benzen. Rezultatele obținute sunt prezentate în tabelul 2.1.20.

**Tabelul 2.1.20. Solubilitatea PANI-EB**

Acid	Solubilitate			
	PANI-EB		PANI-ES	
	AS	AFF	AS	AFF
CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H	<b>i</b>	<b>i</b>	<b>i</b>	<b>i</b>
CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H	<b>spd</b>	<b>i</b>	<b>spd</b>	<b>spd</b>
CF <sub>3</sub> COOH	<b>spd</b>	<b>spd</b>	<b>spd</b>	<b>spd</b>
HCOOH (89%)	<b>i</b>	<b>i</b>	<b>i</b>	<b>i</b>
HCOOH 60%	<b>s</b>	<b>s</b>	<b>sp</b>	<b>sp</b>
Polifosforic	<b>i</b>	<b>spd</b>	<b>i</b>	<b>i</b>
CH <sub>3</sub> COOH (100%)	<b>i</b>	<b>i</b>	<b>i</b>	<b>i</b>
CH <sub>3</sub> COOH (80%)	<b>s</b>	<b>s</b>	<b>sp</b>	<b>sp</b>
HCl	<b>i</b>	<b>i</b>	<b>i</b>	<b>i</b>
HF	<b>i</b>	<b>i</b>	<b>i</b>	<b>i</b>
ClSO <sub>3</sub> H	<b>spd</b>	<b>spd</b>	<b>spd</b>	<b>spd</b>
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (98%)	<b>sd</b>	<b>sd</b>	<b>sd</b>	<b>sd</b>
HNO <sub>3</sub> (70%)	<b>spd</b>	<b>spd</b>	<b>spd</b>	<b>spd</b>
HNO <sub>3</sub> (CONC)	<b>spd</b>	<b>spd</b>	<b>spd</b>	<b>spd</b>
Piridina (rece)	<b>sp</b>	<b>sp</b>	<b>sp</b>	<b>sp</b>
NMP	<b>s</b>	<b>s</b>	<b>s</b>	<b>s</b>
DMSO	<b>s</b>	<b>s</b>	<b>s</b>	<b>s</b>
THF, Benzen, , acool	<b>i</b>	<b>i</b>	<b>i</b>	<b>i</b>

în care: **s** -solubil >95%; **sp** - solubil parțial; **i**- insolubil;  
**sd** și **spd**-solubil respectiv parțial solubil cu degradare



Din datele prezentate în tabelul 2.1.20. se observă că o dizolvare completă a polianilinelor sintetizate forma bază sau sare, s-a realizat doar în acid sulfuric concentrat, soluțiile obținute au o culoare brun-purpurie. Tratarea cu acid sulfuric concentrat duce la o solubilizare, datorită introducerii de grupări sulfonice în nucleul benzenic al polimerului. Adăusul de apă, duce la precipitarea polimerului cu obținerea de emeraldină sare.

De asemenea se observă că polianilina este solubilă în acid acetic și formic în acizii de concentrație medie și insolubilă în acizii concentrați. Dizolvările repetate (se repetă operațiile dizolvare-precipitare de mai multe ori) sunt însoțite de modificarea proprietăților polimerului sintetizat, ca urmare a proceselor de reticulare sau degradare.

Degradarea polimerului ca urmare a solubilizării în acid sulfuric concentrat, s-a urmărit prin spectroscopie IR, UV-VIS și variația viscozității specifice [191].

Polianilina sare și bază obținută în mediu de acid sulfuric s-a tratat cu acid sulfuric de diferite concentrații pentru perioade diferite de timp. Astfel, 0,1g din fiecare polianilină sintetizată, s-a tratat cu câte 25 ml de acid sulfuric de 1 mol L<sup>-1</sup>, 7 mol L<sup>-1</sup>, 14 mol L<sup>-1</sup> și 17,5 mol L<sup>-1</sup>. Soluția rezultată în fiecare caz s-a păstrat timp de 24 ore, 48 ore respectiv 164 ore și s-au urmărit absorbțiile în UV-VIS (tabelul 2.2.7. respectiv 2.2.7).

**Tabelul 2.1.21.** Datele UV-VIS pentru polianilina sare și bază sintetizată în acid sulfuric și tratată cu diferite concentrații de acid sulfuric, în N,N-dimetilformamida [191].

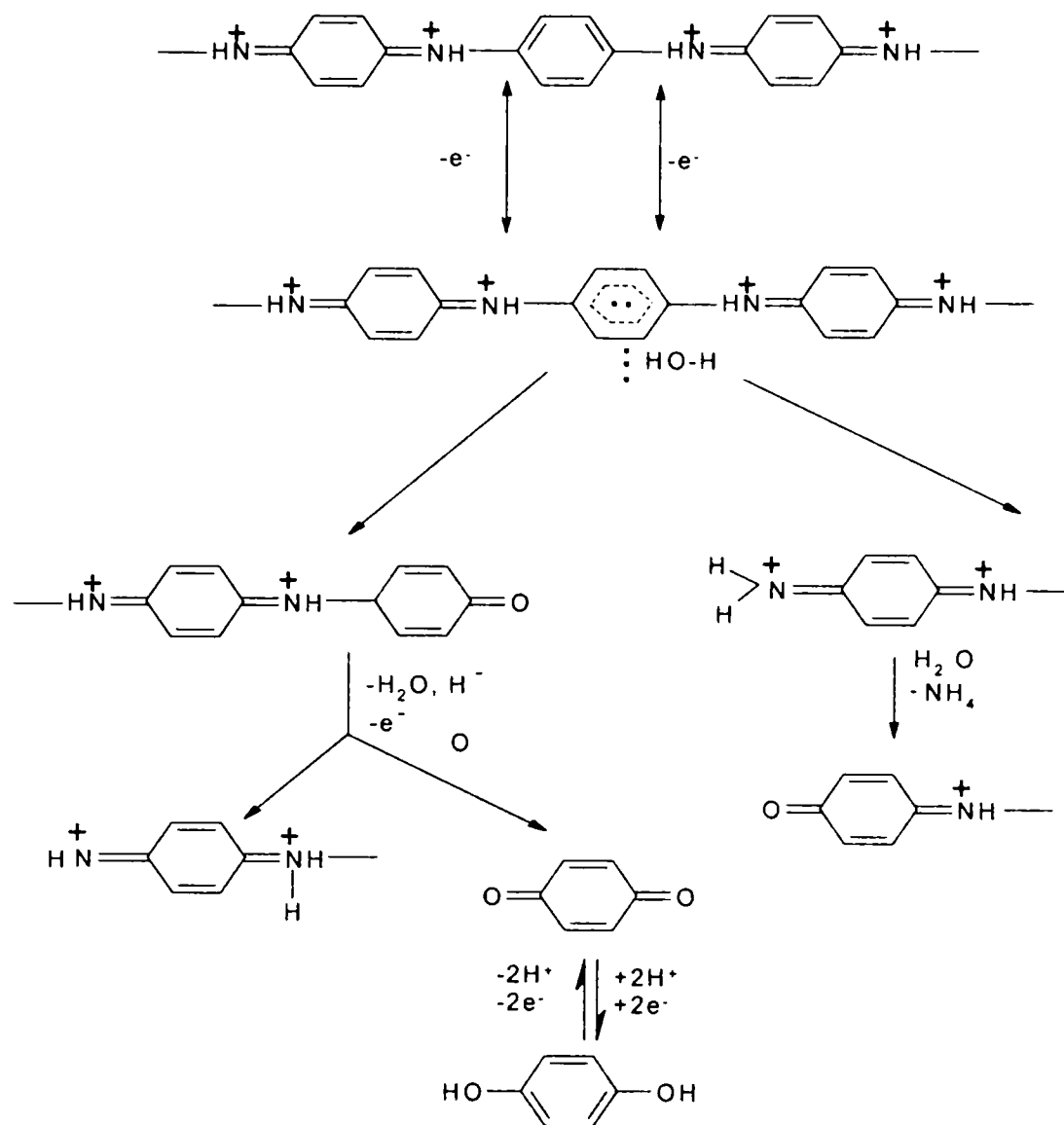
Proba		Sarea, nm				Baza, nm			
Tratat cu acid sulfuric [mol L <sup>-1</sup> ] După 24h	Netratat	338	528	620	870	340	-	640	-
	1 mol L <sup>-1</sup>	305	-	630	-	330	440	620	850
	7 mol L <sup>-1</sup>	313	445	630	850	333	445	630	850
	14 mol L <sup>-1</sup>	320	447	610	855	321	450	644	880
	17,5 mol L <sup>-1</sup>	315	450	640	855	350	456	-	875
Tratat cu acid sulfuric [mol L <sup>-1</sup> ] După 48h	1 mol L <sup>-1</sup>	320	-	630	-	320	437	620	850
	7 mol L <sup>-1</sup>	320	450	630	850	320	437	622	850
	14 mol L <sup>-1</sup>	310	447	595	859	329	447	640	867
	17,5 mol L <sup>-1</sup>	325	445	610	860	335	440	-	861
Tratat cu acid sulfuric [mol L <sup>-1</sup> ] După 168h	1 mol L <sup>-1</sup>	325	-	630	-	330	440	625	860
	7 mol L <sup>-1</sup>	330	450	635	850	307	432	615	850
	14 mol L <sup>-1</sup>	300	440	-	855	350	435	-	850
	17,5 mol L <sup>-1</sup>	350	430	-	870	363	405	-	809

**Tabelul 2.1.22.** Datele UV-VIS pentru polianilina sare și bază, sintetizată în acid fenilfosfinic și tratată cu diferite concentrații de acid sulfuric, în N,N-dimetilformamidă.

Tratat cu acid sulfuric [mol L <sup>-1</sup> ]		Netratat				Baza, nm			
După 24h									
Tratat cu acid sulfuric [mol L <sup>-1</sup> ] După 24h	1 mol L <sup>-1</sup>	322	445	610	860	338	439	-	866
	7 mol L <sup>-1</sup>	325	-	632	-	334	442	627	855
	14 mol L <sup>-1</sup>	328	450	637	850	307	436	618	850
	17,5 mol L <sup>-1</sup>	310	440	-	855	350	432	-	848
	Netratat	356	430	-	870	363	401	-	803
După 48h									
Tratat cu acid sulfuric [mol L <sup>-1</sup> ] După 48h	1 mol L <sup>-1</sup>	338	530	622	878	344	-	648	-
	7 mol L <sup>-1</sup>	310	-	635	-	320	445	630	855
	14 mol L <sup>-1</sup>	315	450	630	850	333	445	630	850
	17,5 mol L <sup>-1</sup>	322	455	614	856	321	450	644	880
După 168h									
Tratat cu acid sulfuric [mol L <sup>-1</sup> ] După 168h	1 mol L <sup>-1</sup>	340	457	642	855	350	456	-	875
	7 mol L <sup>-1</sup>	320	-	633	-	320	439	622	850
	14 mol L <sup>-1</sup>	324	445	631	850	320	434	625	850
	17,5 mol L <sup>-1</sup>	310	450	597	859	329	443	641	867

Tratarea cu acid sulfuric concentrat (peste 17,5 mol L<sup>-1</sup>), după apoximativ 168 ore, duce la degradarea polimerului obținut atât în mediu de acid sulfuric cât și fenilfosfinic, așa cum se poate observa și din datele UV.

Datorită procesului de dopare protonică picul corespunzător pentru gruparea aminică protonată (-NH<sub>2</sub><sup>+</sup>), apare la 2450-3000 cm<sup>-1</sup>. Intensitatea acestui pic crește cu concentrația acidului folosit în tratare. Pe de altă parte tratamentul cu acid sulfuric duce la apariția datorată grupei sulfat, a unor picuri la 1100 și 625 cm<sup>-1</sup>. Aceste picuri cresc în intensitate cu creșterea concentrației acidului și a duratei tratamentului, indicând încorporarea grupei sulfat în lanțul polimerului. Cu creșterea perioadei de tratare lanțul polimeric suferă procese de degradare oxidativă. În acest caz scade intensitatea picului caracteristic nucleului aromatic de la 1630 cm<sup>-1</sup>, cu formarea unor grupări chinoide, respectiv hidroxilice și apariția unor picuri caracteristice benzochinonei la 1654, 1313, 1080 944 și 885 cm<sup>-1</sup>. Aceste reacții de degradare sunt reprezentate schematic în figura 2.1.25.:



**Figura 2.1.25.** Mecanismul de degradare a polianilinei [179, 92]

Forma bază este solubilă doar în NMP, dizolvările repetate duc de asemenea la scăderea solubilității ca urmare a fenomenelor de degradare și /sau reticulare. Din această cauză determinările de masă moleculară s-au efectuat în acid sulfuric concentrat, soluțiile fiind mai stabile.

#### **2.1.3.2.5. Viscositatea inerentă a polimerului sintetizat**

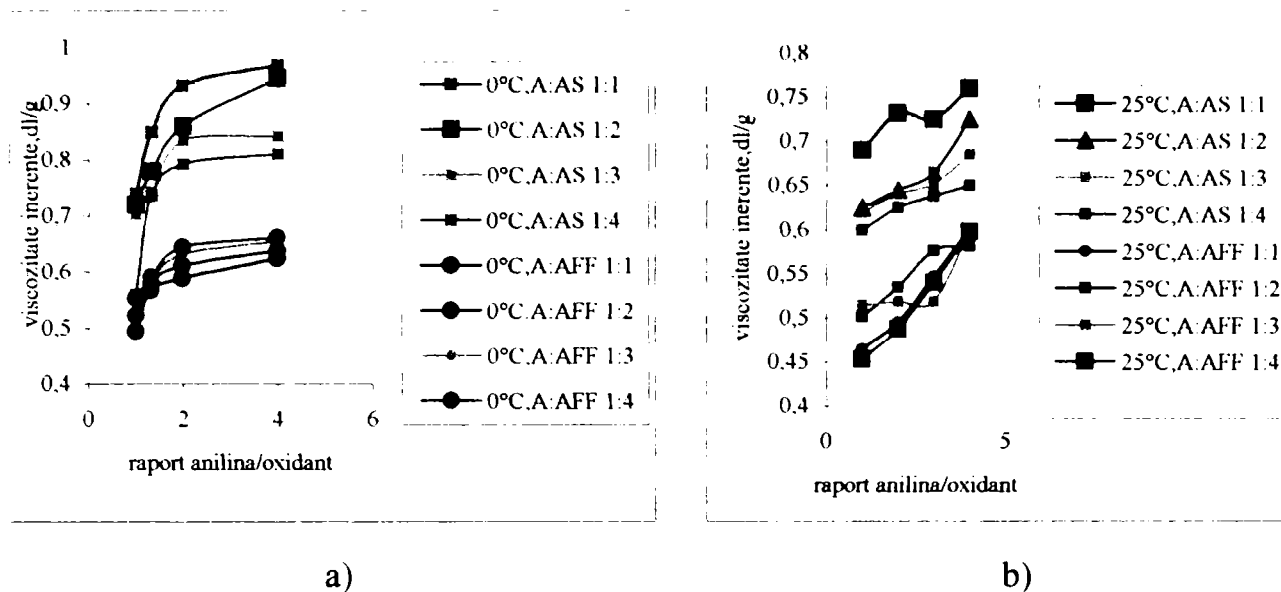
În tabelul 2.1.23. sunt prezentate valorile viscozității inerente ale polianilinelor sintetizate. Din analiza datelor experimentale se observă că viscozitatea variază cu condițiile de sinteză.

**Tabelul 2.1.23.** Valorile viscozității inerente ale polianilinelor sintetizate

Nr. Crt.	A/O	A/HA	Viscozitate inerentă, dL g <sup>-1</sup>			
			HA=AS		HA=AFF	
			0°C	25°C	0°C	25C
1	4	1/1	0,968	0,760	0,625	0,601
2	2		0,932	0,725	0,589	0,547
3	1,33		0,850	0,732	0,567	0,495
4	1		0,740	0,690	0,494	0,465
5	4	1/2	0,945	0,725	0,638	0,582
6	2		0,860	0,665	0,612	0,577
7	1,33		0,780	0,645	0,582	0,535
8	1		0,720	0,625	0,523	0,502
9	4	1/3	0,842	0,685	0,655	0,598
10	2		0,835	0,652	0,632	0,519
11	1,33		0,743	0,641	0,588	0,519
12	1		0,703	0,620	0,547	0,515
13	4	1/4	0,810	0,650	0,662	0,598
14	2		0,792	0,638	0,645	0,54
15	1,33		0,736	0,625	0,592	0,488
16	1		0,560	0,600	0,554	0,453

Viscozitatea inerentă crește cu creșterea raportului anilină /oxidant (scade cu creșterea concentrației de oxidant utilizată), ceea ce presupune că odată cu creșterea cantității de oxidant, masele molare ale polianilinei sintetizate sunt mai mici (o cantitate mare de oxidant duce la formarea mai multor centre de inițiere în volumul de reacție și la creșterea probabilității de oxidare a lanțurilor în creștere care au ca efect scăderea masei molare ale polianilinei sintetizate). Valorile viscozității inerente scad cu creșterea acidității mediului de reacție, adică cu creșterea cantității de acid utilizată în procesul de sinteză, datorită reacțiilor de transfer de lanț la macrocation, reacții care sunt favorizate de creșterea concentrației de acid. Cele mai mari valori pentru viscozitatea inerentă se obțin la un raport anilină /oxidant =2 și anilină /acid sulfuric 1/1, la temperatura de sinteză de 0°C.

Valorile viscozității inerente sunt mai mici pentru polianilinele sintetizate în mediu de acid fenilfosfinic (figura 2.1.26.).



**Figura 2.1.26.** Variația viscozității inerente cu natura acidului utilizat la temperatura de a) 0°C și b) 25 °C.

Se poate concluziona pe bază valorilor viscozităților obținute, în cazul acidului fenilfosfinic masele molare sunt mai mici de cât în cazul utilizării acidului sulfuric, ceea ce se poate explica prin faptul că deși este un acid tare  $pK_a=1,35$  [184], contraionul din vecinătatea speciei active în procesul de polimerizare, fiind mai voluminos îngreunează accesul unei noi molecule de monomer și peste o anumită lungime a lanțului acesta participă cu ușurință la reacții de întrerupere, cu toate că viteza de polimerizare este mai scăzută. Din datele experimentale se observă că în acest caz, procentul fracțiunilor oligomerice, este mai ridicat decât în cazul sintezei în mediu de acid sulfuric.

Dacă probele de polianilină bază sintetizate, sunt supuse unei extracții suplimentare cu cloroform [173] se observă că viscozitatea inerentă crește (valori de cca.  $1,2 \text{ dl g}^{-1}$ ), ceea ce înseamnă că practic s-a eliminat o fracțiune cu mase molare mai scăzute (aprox. 24% din totalul probei) ceea ce duce la o îngustare a dispersiei maselor molare și concomitent o creștere a viscozității (tabelul 2.1.24 și figura 2.1.27.).

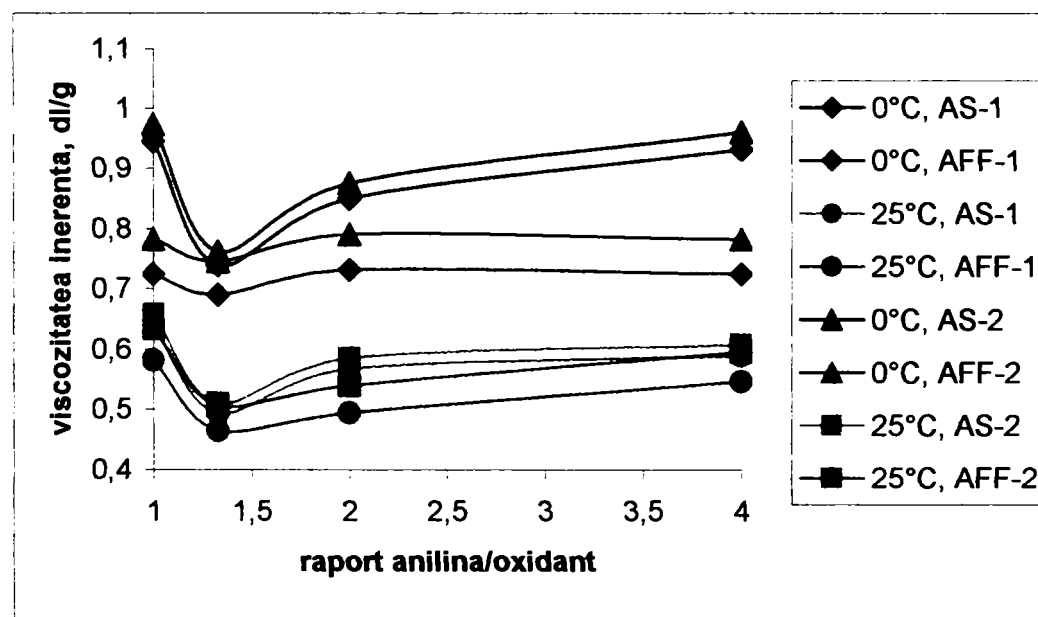
**Tabelul 2.1.24.** Procentul fracțiunilor solubile în cloroform ale probelor de polianilină

bază.

Temperatura de sinteză	% fracțiuni solubile în cloroform**				Viscozitatea inerentă dL g <sup>-1</sup>			
	0°C		25°C		0°C		25°C	
Nr. Crt. *	AS	AFF	AS	AFF	AS	AFF	AS	AFF
1	4,87	4,36	15,58	7,16	1,00	0,65	0,82	0,66
2	10,47	9,39	16,61	13,00	0,96	0,61	0,78	0,60
3	12,90	11,58	18,48	15,62	0,88	0,59	0,79	0,54
4	15,37	13,78	23,23	16,60	0,76	0,51	0,75	0,51
5	8,77	7,86	18,16	10,89	0,97	0,66	0,78	0,63
6	10,69	9,58	17,01	13,02	0,89	0,63	0,72	0,63
7	13,28	13,52	20,88	17,44	0,80	0,60	0,70	0,58
8	21,45	19,26	22,49	24,01	0,74	0,54	0,68	0,55
9	9,39	8,42	16,95	11,42	0,87	0,68	0,74	0,65
10	12,31	11,04	20,22	14,58	0,86	0,65	0,70	0,57
11	13,81	13,99	19,47	17,84	0,77	0,61	0,69	0,57
12	24,93	22,38	34,65	27,30	0,72	0,56	0,67	0,56
13	9,91	8,89	15,92	11,84	0,83	0,68	0,70	0,65
14	12,59	11,30	18,24	14,53	0,82	0,67	0,69	0,59
15	14,24	12,78	18,52	16,36	0,76	0,61	0,68	0,53
16	29,41	26,39	24,56	27,97	0,58	0,57	0,65	0,49

\*Nr.crt. al probei corespunde cu nr. crt. al probelor din tabelul 2.1.3-2.1.6 și indică condițiile de sinteză.

\*\* calculate în % față de polimerul uscat



**Figura 2.1.27.** Viscozitatea inerentă a polianilinelor sintetizate la un raport anilină /acid 1/1, înainte (notație 1) și după extracția cu cloroform (notație 2)

Masele molare ale polianilinelor sintetizate s-au determinat din date viscozimetrice, prin compararea lor cu cele obținute în literatură pentru polimeri rigizi de tipul poli-*p*-fenilentereftalimidă (firma Du Pont) și polimeri cu lanțuri flexibile de tipul nylon -6 [194].

Din compararea datelor viscozimetrice obținute cu cele citate în literatură [173,195,196], s-a estimat că masa molară a probelor de polianilină dizolvată sunt cuprinse între 12000 (comparativ cu polimerii lanțuri rigide) și 46000 (comparativ cu polimerii cu catene flexibile).

**Tabelul 2.1.25.** Masele molare în funcție de viscozitatea inerentă [194]

Viscozitatea inerentă, dl g <sup>-1</sup>	Masa molară
0,5-0,7	≅30000
0,9- 1,1	65000
1,5-1,6	≅100000

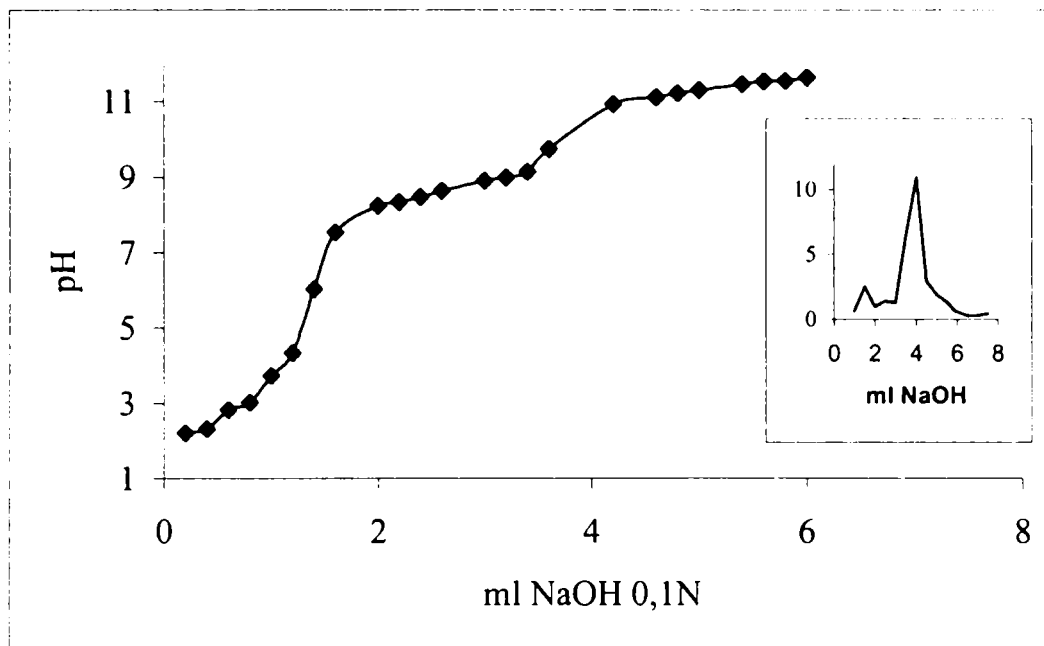
Se poate aprecia, în funcție clasificarea prezentată în tabelul 2.1.25. că masele molare ale polianilinelor sintetizate, sunt cuprinse între 30.000 și 65000.

#### **2.1.3.2.6. Comportarea acido-bazică a polimerului sintetizat**

Capacitatea acidă a polianilinelor sintetizate este egală cu suma capacităților acide slabe și puternice ale probelor determinate prin titrare cu o bază în mediu apos și reprezintă cantitatea de bază necesară neutralizării raportată la 1 gram produs uscat sub formă bazică [103,178,197,198].

Caracterizarea comportării acide, adică a capacității acide a probelor de polianilină sintetizate s-a făcut conform modului de lucru descris la paragraful 2.1.2.5.[103, 199].

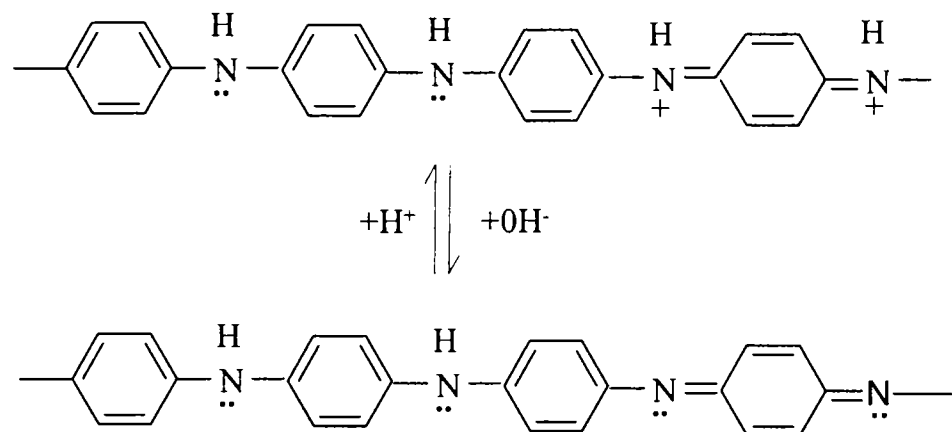
Alura curbelor de neutralizare a suspensiilor apoase de sulfat și fosfinat de polianilină (forma oxidată protonată) scot în evidență un comportament acid puternic (figura 2.1.28.).



**Figura 2.1.28.** Curba de neutralizare a polianilinei sintetizate în acid sulfuric (A/O=2/1; A/AS =1/1 .

Pornind de la aceste curbe se poate determina capacitatea acidă. Capacitatea acidă măsurată prin titrare este reproductibilă în proporție de  $\pm 10\%$ . Acest domeniu de dispersie este legat de faptul că polianilina-sare nu este total saturată cu acid, după atingerea echilibrului de schimb .

Pentru probe sintetizate în aceleași condiții și se bazează pe reacția următoare:



Curbele de titrare acido-bazică pentru probele de polianilină sintetizate sunt mai complexe, prezintă două puncte de inflexiune, în jurul valorilor pKa 2,5 și 5,5. Poziționarea picurilor depinde de condițiile experimentale în care s-a efectuat sinteza polimerului; în probele analizate s-a observat apariția unui pic în jurul valorii pKa ~ 2,5; iar picul din jurul valorii de 5,5 depinde mult mai evident de condițiile de sinteză ale probelor. Capacitatea acidă depinde de cantitatea de oxidant utilizată, aciditatea mediului temperatura de reacție și natura



acidului folosit. Creșterea temperaturii inițiale și a cantității de oxidant utilizată și scăderea cantității de acid, determină o scădere a capacității acide a polimerului sintetizat (tabelul 2.1.26.):

**Tabelul 2.1.26.** Capacitatea acidă al polianilinelor sintetizate.

Nr. Ctr	Condiții de sinteză		Conținutul acid , mechiv g <sup>-1</sup>			
			Temperatura de lucru		0°C	
	A/O	A/AH	AS	AFF	AS	AFF
1	1	1/1	11,88	11,16	10,55	10,04
2	1,33		14,68	13,98	13,96	13,36
3	2		14,38	13,85	13,67	13,24
4	4		13,68	13,35	13,00	12,76
5	1	1/2	15,29	14,62	14,53	13,98
6	1,33		15,09	14,39	14,34	13,76
7	2		14,78	14,13	14,05	13,51
8	4		14,18	13,61	13,48	13,01
9	1	1/3	15,59	14,96	14,82	14,30
10	1,33		15,29	14,72	14,53	14,07
11	2		14,68	14,56	13,96	13,92
12	4		14,48	13,95	13,77	13,33
13	1	1/4	15,99	15,11	15,20	14,44
14	1,33		15,69	14,91	14,91	14,25
15	2		15,19	14,53	14,44	13,89
16	4		14,68	14,02	13,96	13,40

Din tabelul 2.1.26 se observă că dacă se lucrează cu un raport anilină /oxidant mic (concentrație mai mare de oxidant) polianilina se obține într-un grad de oxidare mai avansat, iar folosirea unei concentrații mai mari de acid în sinteză duce la o protonare avansată a azotului din lanțul polimeric.

În concluzie studiile de titrare acidă arată că în probele sintetizate coexistă atât grupări -NH- cât și -N= care se pot protona la -NH<sub>2</sub><sup>+</sup>, respectiv -NH<sup>+</sup>=. Aceste grupări joacă un rol important în mecanismul de conducție.

### 2.1.3.2.7. Comportarea redox a polimerului sintetizat

Polianilinele sintetizate se pot reduce atât pe cale chimică cu TiCl<sub>3</sub> cât și electrochimică, în mediu acid [97,183].

În lanțul polimeric există nuclee chinon-iminice în proporție variabilă în funcție de condițiile de preparare.

Determinarea comportării oxido-reducătoare a polianilinelor sintetizate s-a realizat conform paragrafului 2.1.2.6.

Rezultatele experimentale obținute pentru reducerea probelor de polianilină sintetizate sunt prezentate în tabelul 2.1.27. respectiv figurile 2.1.29. și 2.1.30.

**Tabelul 2.1.27.** Reducerea polianilinelor sintetizate în acid sulfuric, la 0°C

Nr. Crt.	A/O	A/HA	V1, cm <sup>3</sup>	V2, cm <sup>3</sup>	V3, cm <sup>3</sup>	V4, cm <sup>3</sup>	Conținut hidrogen în g L <sup>-1</sup> TiCl <sub>3</sub>	Procent hidrogen/g probă uscată
1	1	1/1	25	14,46	1,30	9,24	0,0462	0,638
2	1,33		25	15,96	1,29	7,75	0,0462	<b>0,559</b>
3	2		25	15,93	1,16	7,91	0,0462	<b>0,546</b>
4	4		25	16,10	1,02	7,88	0,0462	<b>0,544</b>
5	1	1/2	25	14,54	1,02	9,44	0,0462	0,652
6	1,33		25	16,01	0,98	8,01	0,0462	<b>0,553</b>
7	2		25	16,02	1,02	7,96	0,0459	<b>0,546</b>
8	4		25	16,22	0,97	7,81	0,0459	<b>0,536</b>
9	1	1/3	25	14,61	1,03	9,36	0,0459	0,642
10	1,33		25	15,62	1,26	8,12	0,0459	0,584
11	2		25	15,76	1,35	7,89	0,0459	<b>0,541</b>
12	4		25	15,72	1,42	7,86	0,0459	<b>0,539</b>
13	1	1/4	25	14,09	1,35	9,56	0,0459	0,656
14	1,33		25	15,59	1,23	8,18	0,0459	<b>0,549</b>
15	2		25	15,89	1,24	7,87	0,0459	<b>0,540</b>
16	4		25	15,78	1,39	7,83	0,0459	<b>0,537</b>

În care V1 reprezintă volumul de TiCl<sub>3</sub>, în exces, folosit în titrare, cm<sup>3</sup>;

V2 - volumul de TiCl<sub>3</sub>, determinat prin titrare cu sol. ferică, cm<sup>3</sup>;

V3- volumul de TiCl<sub>3</sub>, determinat prin titrarea probei martor;

V4- volumul de TiCl<sub>3</sub>, necesar reducerii probei, (V4=V1-V2-V3) cm<sup>3</sup>.

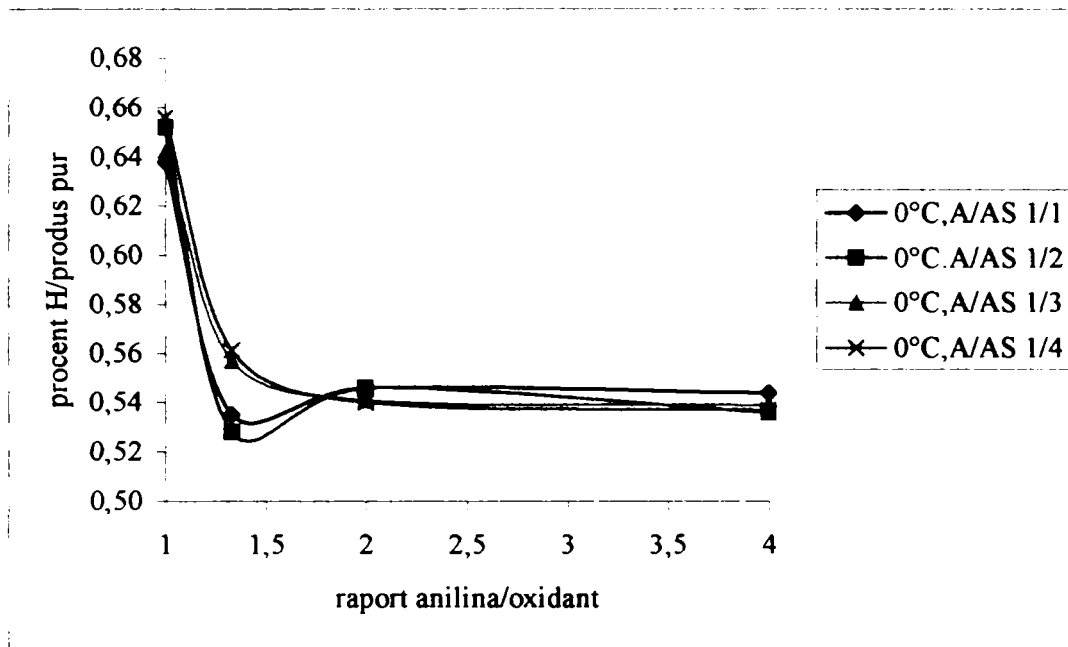
În tabelul 2.1.28. sunt prezentate datele experimentale pentru reducerea probelor de polianilină sintetizate în mediu de acid sulfuric la 25°C, respectiv acid fenilfosfinic la 0°C și 25°C.

**Tabelul 2.1.28.** Reducerea polianilinelor sintetizate în mediu acid (continuare).

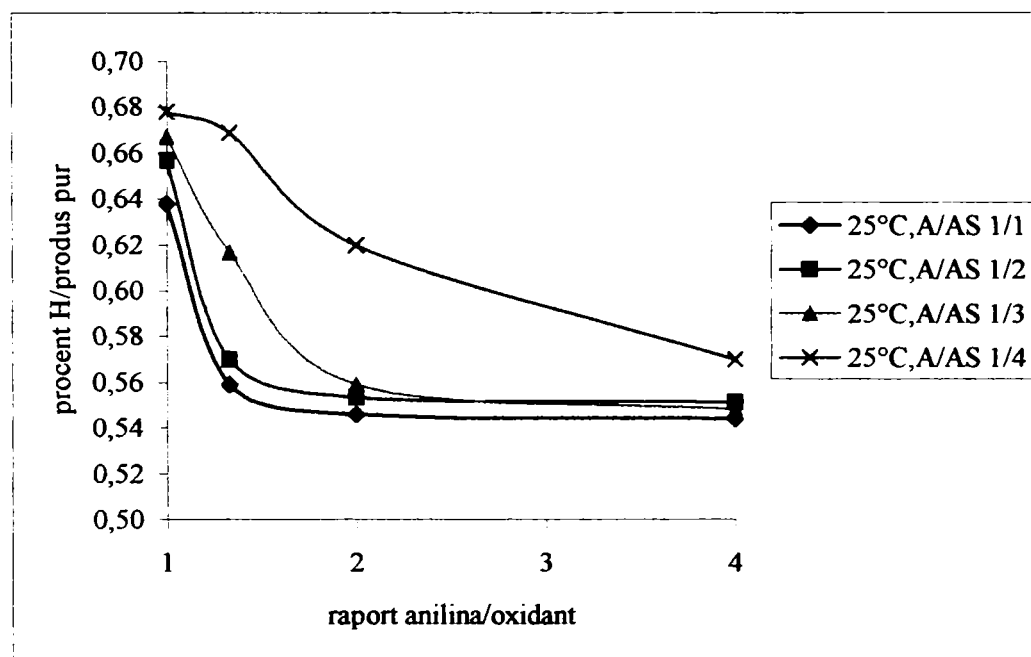
Nr. Crt.	A/O	A/HA	Procent hidrogen /g probă uscată		
			AS,25°C	AFF,0°C	AFF,25°C
1	1	1/1	0,638	0,645	0,664
2	1,33		<b>0,559</b>	0,632	0,654
3	2		<b>0,546</b>	0,612	0,652
4	4		<b>0,544</b>	0,610	0,646
5	1	1/2	0,657	0,662	0,667
6	1,33		0,570	<b>0,559</b>	0,661
7	2		<b>0,553</b>	0,624	0,655
8	4		<b>0,551</b>	0,620	0,650
9	1	1/3	0,667	0,669	0,681
10	1,33		0,617	0,662	0,680
11	2		0,559	0,637	0,674
12	4		0,548	0,635	0,665
13	1	1/4	0,678	0,672	0,684
14	1,33		0,669	0,668	0,682
15	2		0,646	0,650	0,673
16	4		0,570	0,647	0,670

Din analiza datelor experimentale se observă că procentul de hidrogen necesar reducerii probelor de polianilină (conversia emeraldinei în leucocoemeraldină necesită o cantitate teoretică de 0,543 % H /gram emeraldină) sintetizate variază cu condițiile de preparare și anume crește cu creșterea temperaturii de sinteză, a concentrației de oxidant și de acid utilizate.

Utilizarea în sinteză a unor cantități mai mari de oxidant, respectiv sinteza la o temperatură mai ridicată, favorizează procesele de oxidare a lanțului polimeric cu formarea mai multor nuclee chinonimice și obținerea polimerului într-o stare avansată de oxidare spre forma pernigranilină.

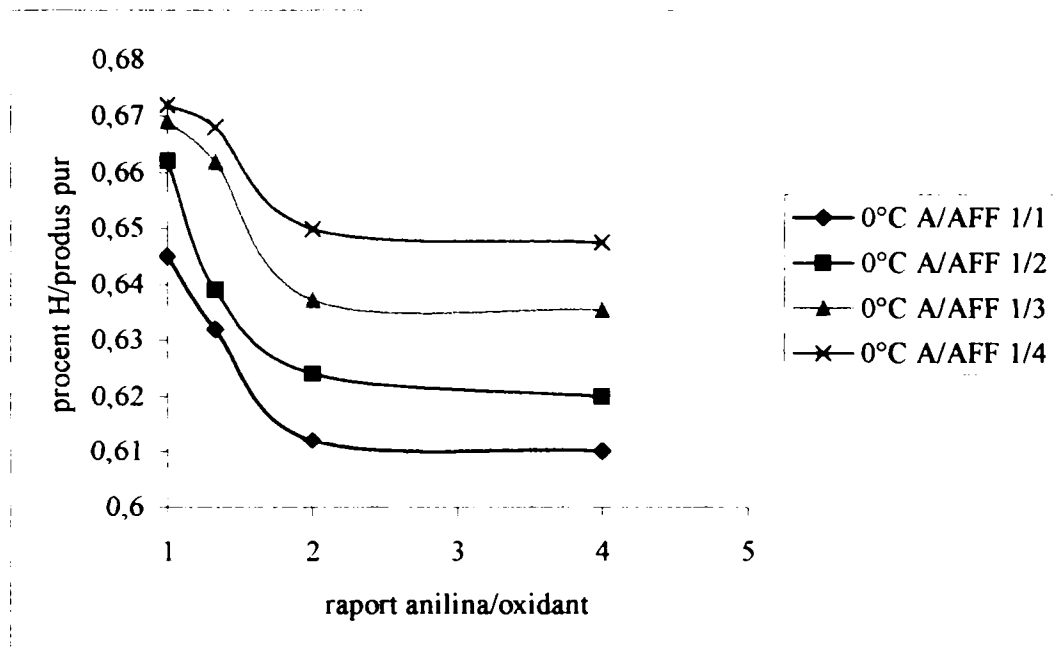


a)

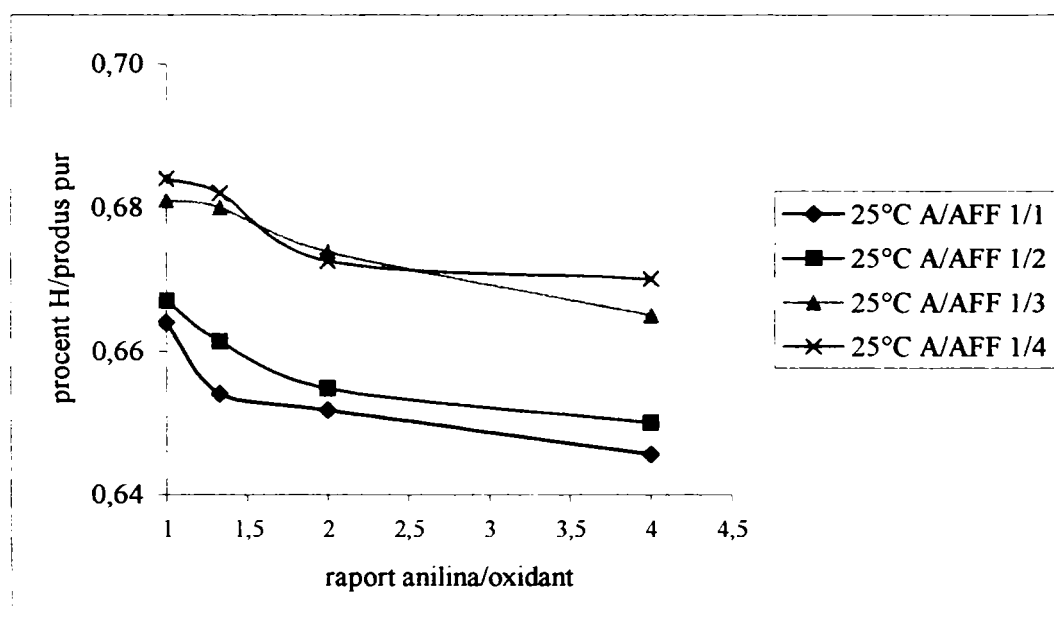


b)

**Figura 2.1.29.** Variația capacității oxidante cu condițiile de sinteză  
a) în mediu de acid sulfuric la 0°C, b) în mediu de acid sulfuric la 25°C.



a)



b)

**Figura 2.1.30.** Variația capacității oxidante cu condițiile de sinteză în mediu de :

a) acid fenilfosfinic la 0°C,

b) acid fenilfosfinic la 25°C.

Capacitatea oxidantă crește cu creșterea raportului anilină /oxidant și scăderea acidității mediului de reacție.

În tabelele 2.1.29 și 2.1.30. sunt prezentate datele experimentale obținute la oxidarea probelor de polianilină cu acid cromic.

**Tabelul 2.1.29.** Oxidarea polianilinelor sintetizate în acid sulfuric, la 0°C

Nr. Crt.	A/O	A/HA	Volumul sol. de Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , folosiți la titrare, cm <sup>3</sup>	Conținut oxigen în g la 1L Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Procent oxigen / probă uscată
1	1	1/1	23,70	0,169	5,89
2	1,33		27,80	0,169	6,91
3	2		24,46	0,169	6,08
4	4		24,75	0,169	6,15
5	1	1/2	23,18	0,169	5,76
6	1,33		24,26	0,169	6,03
7	2		24,75	0,169	6,15
8	4		27,72	0,169	6,89
9	1	1/3	22,85	0,169	5,68
10	1,33		24,62	0,169	6,12
11	2		24,50	0,169	6,09
12	4		24,95	0,169	6,20
13	1	1/4	22,37	0,169	5,56
14	1,33		23,50	0,169	5,84
15	2		24,54	0,169	6,10
16	4		25,35	0,169	6,30

**Tabelul 2.1.30.** Oxidarea polianilinelor sintetizate în mediu acid (continuare) .

Nr. Crt.	A/O	A/HA	Procent oxigen /probă uscată		
			AS,25°C	AFF,0°C	AFF,25°C
1	1	1/1	5,88	5,95	6,13
2	1,33		7,21	7,81	8,08
3	2		6,07	6,81	7,26
4	4		6,14	6,90	7,30
5	1	1/2	5,80	5,80	5,85
6	1,33		6,21	6,76	6,99
7	2		6,22	6,94	7,28
8	4		7,07	7,75	8,13
9	1	1/3	5,89	5,70	5,80
10	1,33		6,77	6,57	6,74
11	2		6,28	6,94	7,34
12	4		6,29	7,18	7,52
13	1	1/4	5,74	5,51	5,61
14	1,33		6,95	5,83	5,95
15	2		7,29	6,14	6,35
16	4		6,68	7,15	7,41

Oxidarea probelor de polianilină cu acid cronic permite stabilirea cantității de oxigen consumate pentru 1 gram de probă uscată pentru trecerea din forma emeraldină în forma de oxidare pernigranilină.

Se observă, din analiza datelor experimentale, că procentul de oxigen necesar oxidării probelor de polianilină (conversia emeraldinei în pernigranilină necesită o cantitate teoretică de 6.13 % O /gram emeraldină) sintetizate variază cu condițiile de preparare și anume, scade cu creșterea temperaturii de sinteză, a concentrației de oxidant și acid utilizate.

Folosirea în sinteză a unor cantități mai mari de oxidant, respectiv lucrul la temperatură mai ridicată, favorizează procesele de oxidare a lanțului polimeric cu formarea mai multor nuclee chinonimice și obținerea polimerului într-o stare avansată de oxidare spre forma pernigranilină.

#### **2.1.3.2.8. Conductivitatea polimerului sintetizat**

Conductivitatea polianilinelor sintetizate s-a determinat conform metodei descrise la paragraful 2.1.2.7., atât pentru forma protonată (ES), cât și forma bază (EB). Rezultatele experimentale sunt prezentate în tabelul 2.1.31.

Din datele experimentale se observă că polianilina prezintă conductivitate doar în forma protonată emeraldină sare (obținută prin doparea formei bază).

Conductivitatea probelor ES variază cu condițiile de sinteză (concentrația de oxidant, concentrația acidului prezent în sistem, temperatura de sinteză) și condițiile de prelucrare ulterioară și timpul de stocare.

Din analiza datelor obținute se observă că valorile nu variază în limite foarte largi însă prezintă unele tendințe de evoluție ale conductivității.

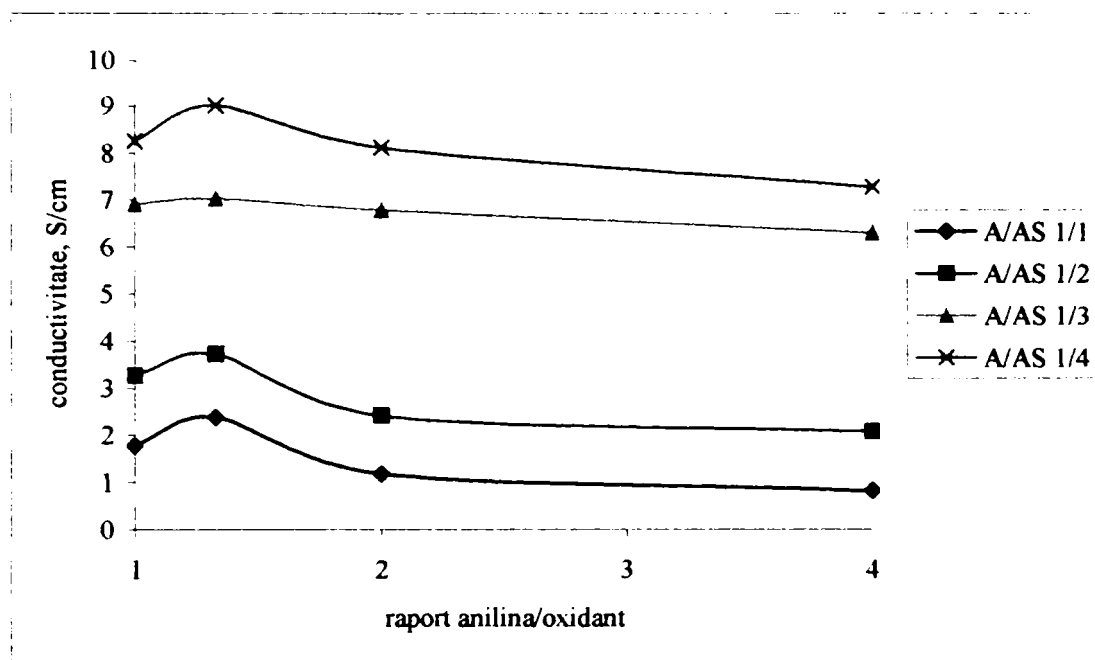
**Tabelul 2.1.31.** Valorile conductivității polianilinelor sintetizate.

Nr. Crt.	A/0	A/HA	Conductivitatea, S cm <sup>-1</sup>							
			HA=AS				HA=AFF			
			0°C		25°C		0°C		25°C	
			ES	EB	ES	EB	ES	EB	ES	EB
1	4	1/1	0,82	8,32.10 <sup>-10</sup>	0,02	9,56.10 <sup>-11</sup>	0,07	9,26.10 <sup>-11</sup>	0,06	1,26.10 <sup>-12</sup>
2	2		1,19	7,20.10 <sup>-8</sup>	0,54	8,20.10 <sup>-9</sup>	0,49	8,12.10 <sup>-11</sup>	0,39	3,14.10 <sup>-11</sup>
3	1,33		2,38	9,71 .10 <sup>-9</sup>	0,89	8,13 .10 <sup>-8</sup>	0,56	6,71.10 <sup>-10</sup>	0,44	1,56 .10 <sup>-10</sup>
4	1		1,78	3,10. 10 <sup>-8</sup>	0,62	5,82. 10 <sup>-8</sup>	0,78	2,10.10 <sup>-10</sup>	0,62	2,30. 10 <sup>-11</sup>
5	4	1/2	2,08	4,39.10 <sup>-8</sup>	0,76	4,12.10 <sup>-8</sup>	1,92	4,39.10 <sup>-8</sup>	1,06	6,31.10 <sup>-8</sup>
6	2		2,42	7,23.10 <sup>-8</sup>	1,16	9,23.10 <sup>-8</sup>	1,15	7,23.10 <sup>-8</sup>	0,91	9,75.10 <sup>-9</sup>
7	1,33		3,73	9,28.10 <sup>-9</sup>	1,86	9,86.10 <sup>-8</sup>	0,62	9,28.10 <sup>-9</sup>	0,49	8,98.10 <sup>-10</sup>
8	1		3,27	1,28.10 <sup>-7</sup>	1,98	1,03.10 <sup>-7</sup>	1,10	2,14.10 <sup>-8</sup>	0,87	7,42.10 <sup>-9</sup>
9	4	1/3	<b>6,30</b>	6,02.10 <sup>-9</sup>	0,76	8,12.10 <sup>-9</sup>	<b>1,68</b>	8,52.10 <sup>-8</sup>	1,07	6,12.10 <sup>-9</sup>
10	2		6,79	7,92.10 <sup>-8</sup>	1,34	7,92.10 <sup>-8</sup>	0,89	9,63.10 <sup>-9</sup>	0,70	9,63.10 <sup>-9</sup>
11	1,33		<b>7,03</b>	6,13.10 <sup>-8</sup>	1,62	8,25.10 <sup>-8</sup>	<b>1,89</b>	8,78.10 <sup>-8</sup>	1,10	6,81.10 <sup>-8</sup>
12	1		6,92	7,10.10 <sup>-8</sup>	1,05	7,86.10 <sup>-8</sup>	0,92	6,50.10 <sup>-8</sup>	0,73	3,83.10 <sup>-9</sup>
13	4	1/4	7,28	7,08. 10 <sup>-9</sup>	1,69	8,28. 10 <sup>-8</sup>	0,44	9,02. 10 <sup>-9</sup>	0,35	9,02. 10 <sup>-9</sup>
14	2		8,12	8,15. 10 <sup>-9</sup>	1,65	8,15. 10 <sup>-9</sup>	1,25	6,14. 10 <sup>-8</sup>	0,99	1,14. 10 <sup>-8</sup>
15	1,33		<b>9,01</b>	4,63. 10 <sup>-8</sup>	1,56	4,63. 10 <sup>-8</sup>	<b>1,80</b>	8,56. 10 <sup>-8</sup>	1,11	2,96. 10 <sup>-8</sup>
16	1		8,25	4,80. 10 <sup>-8</sup>	1,40	4,80. 10 <sup>-8</sup>	1,45	7,80. 10 <sup>-8</sup>	1,03	1,25. 10 <sup>-8</sup>

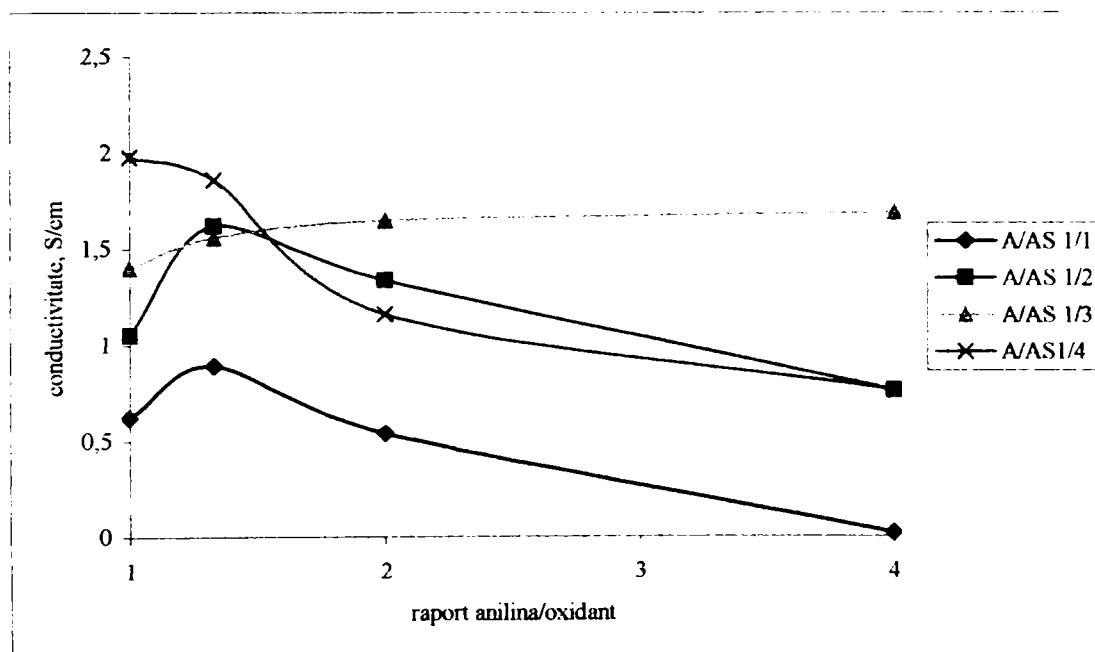
În mediu de acid sulfuric, cele mai mari conductivități se obțin la temperaturi scăzute de sinteză pentru un raport anilină /oxidant egal cu 1,33 și anilină /acid 1/4 (figura 2.1.31.a). Pentru temperaturi de lucru mai ridicate, valorile conductivităților scad, cu un optim pentru un raport anilină /oxidant egal cu 1 ÷ 1,33 și un raport anilină /acid sulfuric de 1/2 ÷ 1/4 (figura 2.1.31.b). La o valoare a raportului anilină /oxidant =1,33 ÷ 2, viscozitatea inerentă a probelor este mare (mase molare mai mari), ceea ce ar presupune o dependență a conductivității de lungimea lanțului macromolecular, conductivitatea crește cu creșterea maselor moleculare. Utilizarea unei concentrații mai mici la oxidant duce la obținerea formei emeraldină (raportul între nucleele benzenice și chinoidice este apropiat de 0,5).



Creșterea conductivității cu concentrația acidului folosit se explică printr-un grad de protonare a lanțului macromolecular; acesta crește cu creșterea concentrației de acid folosită ca urmare a protonării azotului aminic și iminic (din grupările  $-NH-$  și  $-N^+=$ ).



a)

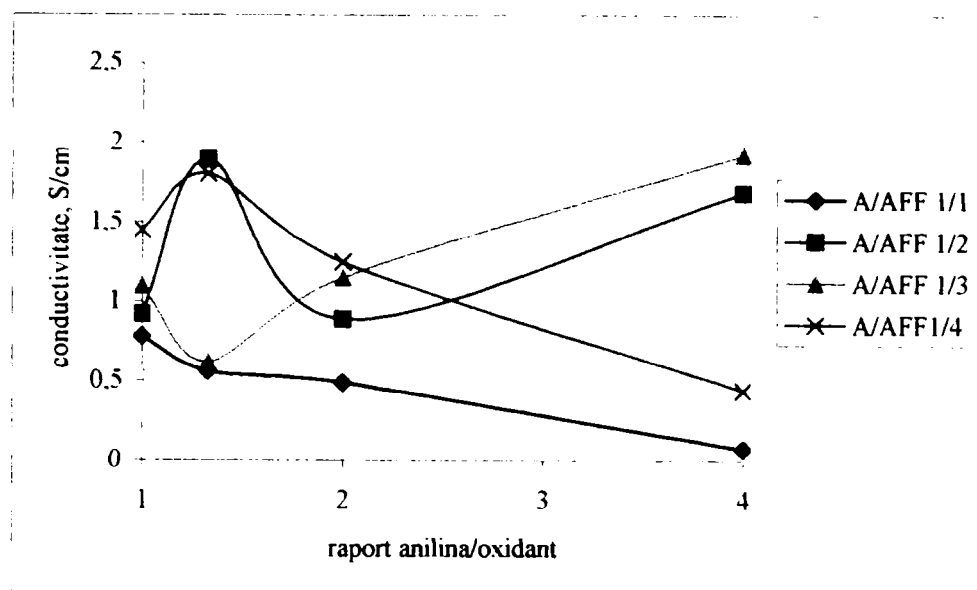


b)

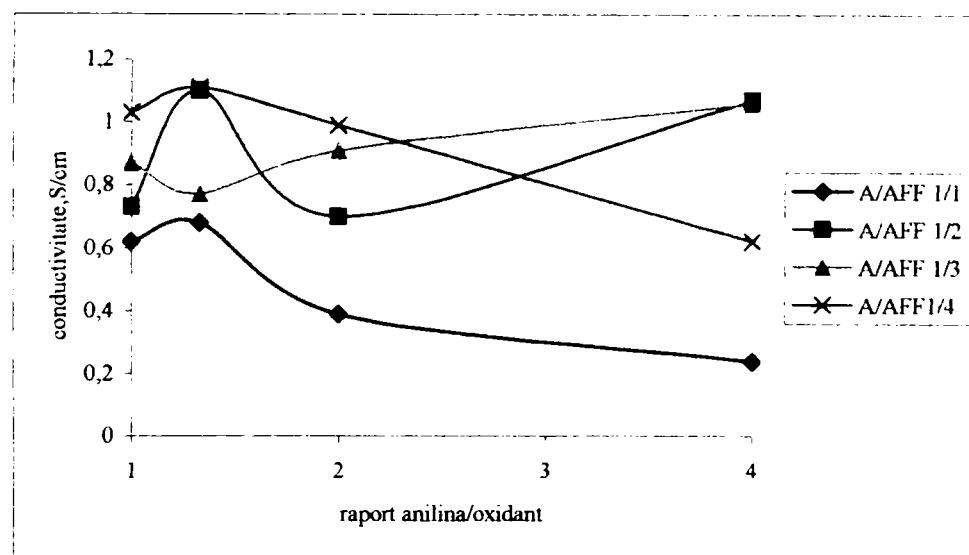
**Figura 2.1.31.** Variația conductivității cu condițiile de sinteză pentru polimerizarea anilinei a) în mediu de acid sulfuric la 0°C, b) în mediu de acid sulfuric la 25°C.

Polianilinele sintetizate în acid fenilfosfinic (figura 2.1.32 a,b) au conductivități mai mici comparativ cu cele obținute la sinteza în acid sulfuric datorită faptului că acest acid este mai

slab decât acidul sulfuric și poate protona în mai mică măsură grupările aminice și iminice din lanțul macromolecular, cu formarea speciilor purtătoare de sarcină.



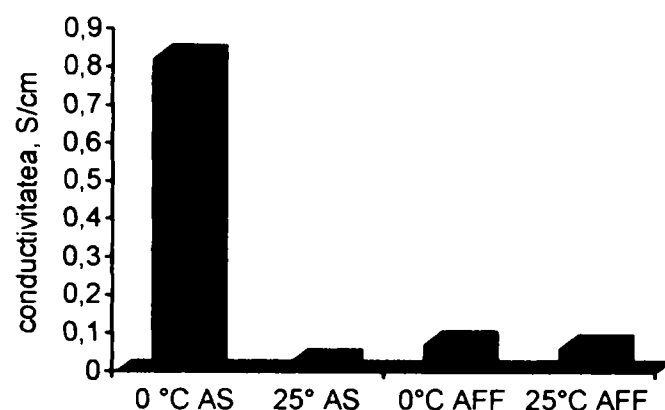
a)



b)

**Figura 2.1.32.** Variația conductivității cu condițiile de sinteză pentru polimerizarea anilinei a) în mediu de acid fenilfosfinic la 0°C; b) în mediu de acid fenilfosfinic la 25°C.

Conductivitatea polianilinelor sintetizate în mediu de acid fenilfosfinic [193], scade cu creșterea temperaturii de sinteză (figura 2.1.33.) și a concentrației de oxidant folosită și crește cu creșterea concentrației de acid (figura 2.1.32.). În aceste condiții se obțin polianiline cu mase molare mari. Conductivități ridicate se obțin pentru un raport anilină /oxidant  $1 \div 1,33$  și rapoarte anilină /acid fenilfosfinic  $1/2 \div 1/4$ .



**Figura 2.1.33.** Variația conductivității cu temperatura, la polimerizarea anilinei în mediu de acid sulfuric (AS) și acid fenilfosfinic (AFF) în soluții ce conțin anilină /oxidant 4/1 și A/HA 1/1.

Creșterea conductivității cu concentrația de acid folosită se poate explica prin existența unei cantități remanente de acid, reținută între lanțurile polimerului.

Stabilitatea la stocare a polianilinelor sintetizate s-a determinat după 7 zile, 3 luni, 6 luni și 1 an de la sintetizare atât în stare de pulbere uscată cât și pastilată, pentru probele cu cele mai ridicate conductivități (nr. 9, 11, 15 din tabelul 2.1.31.). Rezultatele sunt prezentate în tabelul 2.1.32.

**Tabelul 2.1.32.** Variația conductivității la stocare a polimerului în stare uscată

Timp stocare	Conductivitate S cm <sup>-1</sup>					
	Nr. Probă*					
	AS			AFF		
	9	11	15	9	11	15
7 zile	5,84	6,09	8,56	0,88	0,73	0,65
3 luni	2,83	4,23	7,43	0,75	0,63	0,52
6 luni	1,06	2,12	7,04	0,48	0,37	0,32
1 an	0,46	0,59	5,21	0,02	0,08	0,09

\* Nr. probei coincide cu cel din tabelul 2.1.31.

Se observă în general, o scădere în timp a conductivității cu timpul de depozitare ca urmare atât a pierderii dopantului, fracțiunea cea mai ușoară din polimer, cât și a degradării

oxidative a lanțului polimeric, datorită factorilor din mediului, care duce la scăderea maselor molare.

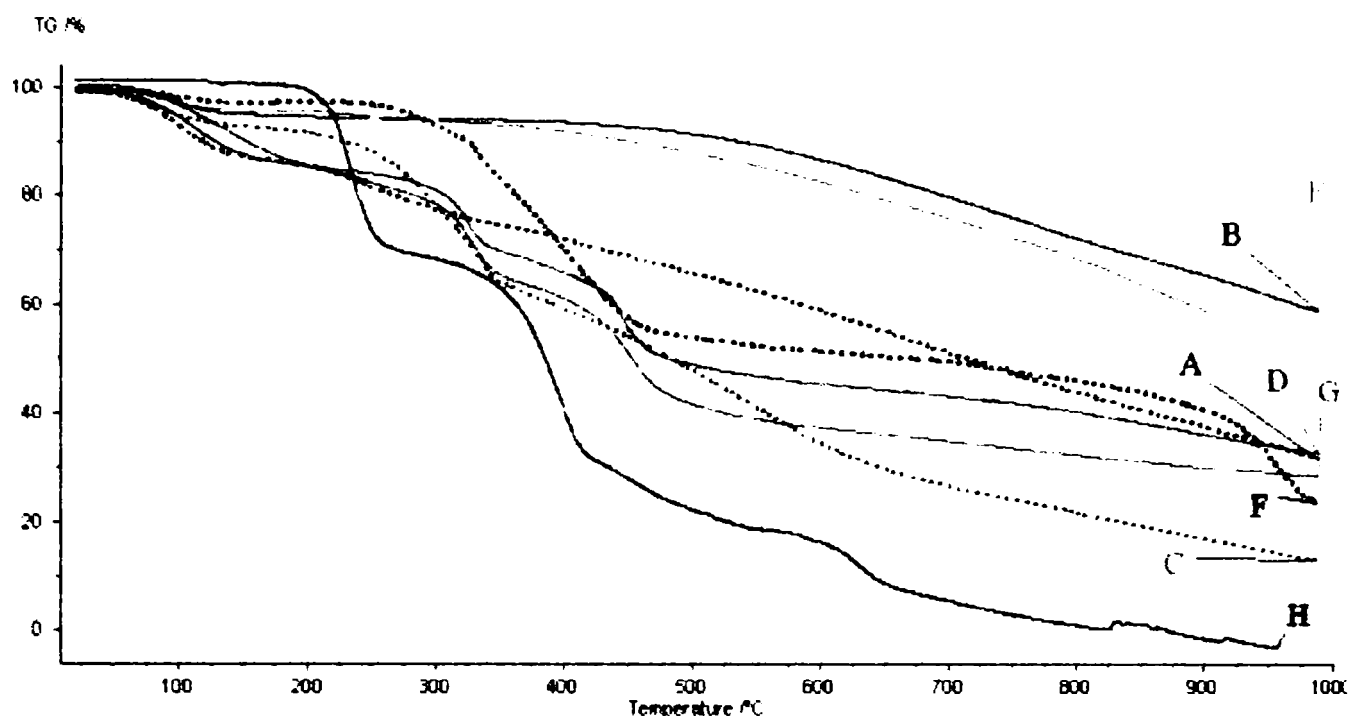
Pastilele de polianilină stocate pierd din conductivitate, însă pierderea este mai mică în jur de 50-60% din valoarea inițială, datorită suprafeței mai mici de contact cu mediu înconjurător.

Conductivitatea polianilinei este afectată de condițiile de sinteză de raportul anilină /oxidant, anilină acid, natura dopantului și temperatura de lucru, însă valorile obținute nu variază foarte mult. În general, structura unui polimer se poate explica din punct de vedere molecular, macromolecular, supermolecular și microscopic [201]. În cazul polianilinei, din punct de vedere molecular, nivelul de protonare intervine clar (figurile 2.214 și 2.2.15) în evoluția conductivității. Parametrii macromoleculari sunt masa molară și distribuția maselor molare, gradul de reticulare. Se observă că, masa molară a polianilinei nu afectează foarte mult conductivitatea electrică, viscozitatea inherentă variază puțin (tabelul 2.1.23.). Această comportare este în acord cu datele de literatură, a fost prevăzută teoretic și se bazează pe posibilitatea purtătorilor de sarcină de a efectua salturi foarte rapide între lanțurile polimerice în comparație cu timpul de viață al sarcinii în lanțul polimeric și care permite un transport de sarcină mult mai rapid între lanțurile polimerice decât în lungul aceluiași lanțul polimeric [202]. Cristalinitatea și gradul de ordonare al polimerului afectează structura supermoleculară. Dintre acești doi factori gradul de ordonare care implică orientarea afectează în cea mai mare măsură conductivitatea comparativ cu gradul de cristalinitate care are o influență mai mică; valori mai ridicate ale conductivității s-au observat pentru polianilinele care au prezentat o conformație spiralată extinsă comparativ cu cel cu conformație spiralată compactă [202-204]. Ca urmare proprietățile electrice sunt afectate la nivel macroscopic de morfologie și gradul de dopare.

#### **2.1.3.2.9. Stabilitatea termică a polimerului sintetizat**

Aplicabilitatea practică a materialelor în general, este limitată de stabilitatea termică pe care o prezintă.

Studiile de analiză termică, s-au efectuat conform paragrafului 2.1.2.8. cu scopul de a identifica temperatura optimă, respectiv domeniul optim de aplicabilitate a polianilinelor sintetizate și de a stabili eventuale corelații între stabilitatea termică și condițiile de sinteză. Alura curbelor TG înregistrate pentru câteva polianiline sintetizate sunt prezentate în figura 2.1.34 ..



**Figura 2.1.34.** Curbe TG pentru probe de polianilină sintetizate în diferite condiții:

(A) anilină /oxidant =1, anilină /acid sulfuric =1/2, forma sare, 0°C, (B) anilină /oxidant =1,33, anilină /acid sulfuric =1/1, forma bază, 0°C, (C) anilină /oxidant =1,33, anilină /acid fenilfosfinic =1/2, forma sare, 25°C (D) anilină /oxidant =1, anilină /acid fenilfosfinic =1/2, forma sare, 25°C (E) anilină /oxidant =1,33, anilină /acid fenilfosfinic =1/2, forma sare, 0°C, (F) anilină /oxidant =1,33, anilină /acid fenilfosfinic =1/2, forma bază, 0°C, (G) anilină /oxidant =1, anilină /acid fenilfosfinic =1/4, forma bază, 25°C, (H) acid fenilfosfinic

Curbele termogravimetrice permit observarea domeniilor de temperatură în care polimerul prezintă pierderi de masă. Din analiza datelor experimentele se observă că stabilitatea polimerului este influențată de: gradul de dopare, condițiile de preparare și anume raportul anilină /oxidant, raportul anilină /acid, temperatura de sinteză, tipul dopantului, respectiv natura acidului folosit în sinteză.

Pentru probele de polianilină analizate pierderile de masă au loc în următoarele domenii de temperatură, similare cu cele prezentate în literatură [205-213]:

- în domeniul 50°C- 150°C, pierderea de masă este atribuită pierderii apei reziduale,
- în domeniul 150 °C - 400 °C pierderea de masă se datorează pierderii dopantului și degradării oligomerilor sau fracțiunilor polimerice cu mase moleculare scăzute;

- în domeniul 400°C – 850°C pierderea de masă se datorează degradării lanțului de polianilină.

Apa reziduală prezentă în probe nu poate fi considerată umiditate, deoarece probele de polianilină au fost uscate înainte de efectuarea termogramei. Moleculele de apă pot fi reținute în interiorul rețelei polimerice sau pot ocupa parțial locul dopantului, fapt observat și de alți autori [207].

Anionul acidului prezent în mediul de sinteză, ca urmare a formării sarcinilor pozitive în polianilina tip emeraldină-sare afectează stabilitatea lanțului polimeric în domeniul atât pentru polianilina sintetizată în acid sulfuric cât și fenilfosfinic. Pentru exemplificare în cazul polianilinei sintetizate în mediu de acid fenilfosfinic diferențele sunt mult mai evidente. Astfel, în aceleași condiții de sinteză (temperatura de sinteză 0°C, raport anilină /oxidant = 1,33; anilina /acid fenilfosfinic1/2), forma emeraldină bază figura 2.1.34. curba F, în domeniul de temperatură 50°C-150°C prezintă o pierdere de masă de 2,43%, iar temperatura la care viteza de descompunere este maximă (temperatura punctului de inflexiune) este de 100,7°C ceea ce justifică atribuirea pierderii de masă apei reziduale din proba supusă analizei. În același domeniu forma emeraldină sare figura 2.1.34. curba E prezintă o pierdere de masă de 8,75%, iar temperatura la care viteza de descompunere este maximă (temperatura punctului de inflexiune) este de 129,3°C. După temperatura de 150°C diferența în comportarea termică se accentuează. Forma bază rămâne stabilă până la 300°C (pe curba TG nu se observă pierderi de masă), după care polimerul suferă reacții de descompunere ale lanțului polimeric, cu o viteză de descompunere maximă la 333,6°C și 404,8 °C. Forma sare după 150°C prezintă pierdere de masă continuă, datorită degradării dopantului și a lanțului polimeric, procesele de descompunere au loc cu viteză maximă la 329,9 °C și 456,4% °C. Temperatura la care pierderea de masă este de 50% este mai mare pentru forma bază (683°C) decât pentru forma sare (454°C), iar pierderea de masă totală în domeniul 50°C-850°C, este mai mică în cazul formei bază comparativ cu forma sare (55,49 % față de 68,09 %).

Pierderea de masă în domeniul 150°C-400°C se situează între 2,13% și 35,78% pentru probele sintetizate în acid sulfuric și sunt atribuite pierderii dopantului [205]. Cu creșterea cantității de oxidant, a cantității de acid și a temperaturii de sinteză, pierderea de masă în acest domeniu crește, datorită creșterii conținutului de dopant prezent în probe și scăderii lungimii lanțului polimeric

Probele preparate în acid fenilfosfinic, prezintă o pierdere de masă în același domeniu de temperatură cuprinsă între 18,21% și 26,79% datorate de asemenea pierderii dopantului și degradării lanțului polimeric. În acest domeniu de temperatură probele de

polianilină sintetizată în acid fenilfosfinic prezintă două puncte de inflexiune corespunzătoare descompunerii dopantului.

Acidul fenilfosfinic (figura 2.1.34. curba H) rămâne stabil până la 200°C, după care se descompune progresiv până la 410 °C, curba termogravimetrică prezintă două puncte de inflexiune la 239,0°C și 401,5°C corespunzătoare vitezelor maxime de descompunere; pierderea de masă în acest domeniu este de 60,86%.

Cu creșterea cantității de oxidant folosită în procesul de sinteză, crește pierderea de masă în domeniul 150°C-400°C. Pierderea de masă maximă (26,79%) a fost observată pentru polianilina sintetizată în acid fenilfosfinic la un raport anilină /oxidant = 1 și anilină /acid = 1/2 la 25°C, iar cea mai mică pierdere (18,11%) a fost observată pentru polianilina sintetizată în acid fenilfosfinic la un raport anilină /oxidant = 1,33 și anilină /acid = 1/1 la 0°C.

Pentru probele sintetizate în acid sulfuric la un raport anilină /oxidant = 1 și 1,33 și anilină /acid = 1/1 la 0°C, pierderea de masă de 50% ( $\Delta m=50\%$ ) se înregistrează la o temperatură mai ridicată ( $T_{\Delta m=50\%}$ ) 988,3, respectiv 877,1°C (tabelul 2.1.33). Această comportare este în acord cu viscozitatea inerentă care indică formarea în aceste condiții a unor mase molare ridicate. S-a observat o creștere a temperaturii la care au loc procesele degradative, cu creșterea raportului anilină /oxidant, datorită creșterii masei molare, așa cum rezultă și din figurile 2.2.8..

La concentrații ridicate de oxidant, controlul raportului anilină /oxidant asupra stabilității termice scade.

În general atât temperatura de descompunere cât și pierderea de masă sunt afectate de masa molară. Pentru probele sintetizate la temperaturi ridicate 25°C, datorită obținerii de mase molare mai mici, temperatura corespunzătoare unei pierderi de masă de 50%, se înregistrează la valori mai scăzute comparativ cu probele sintetizate la 0°C (diferențele se situează în jurul valorii de 230-300°C). De asemenea, temperatura corespunzătoare vitezei maxime de descompunere se situează la valori mai mic în jur de 230-300°C comparativ cu probele sintetizate la 0°C.

Din datele termogravimetrice se observă spre deosebire de polianilina sintetizată în acid sulfuric, în mediu de AFF se obțin polianiline ce prezintă stabilitate termică într-un domeniu mai îngust. Mai mult influența raportului anilină oxidant și a temperaturii de sinteză asupra stabilității termice este minoră.

Tabelul 2.1.33. Date TG pentru polianilinele sintetizate

No. Prob ă	Condiții de sinteză			Temperatura, 0°C			Temperatura, 25°C		
	HA	A/O	A/HA	$\Delta m$ * (150°C) %	T $\Delta m=50\%$ . ** °C	T <sub>d</sub> . *** °C	$\Delta m$ (150°C) %	T <sub><math>\Delta m=50\%</math></sub> . °C	T <sub>d</sub> . °C
1	AS	1	1/1	5.91	697.2	331.8	6.83	421.3	287.1
2		1.33		5.11	988.1	342.2	6.95	687.6	291.7
3		2		5.91	877.3	349.7	6.81	506.1	290.8
4		4		5.98	687.5	351.1	6.22	489.8	297.3
5		1	1/2	5.16	485.6	259.1	11.57	418.6	243.2
6		1.33		5.21	596.1	278.3	9.12	581.2	241.5
7		2		5.45	502.8	277.4	8.76	511.5	240.6
8		4		5.73	507.5	298.3	8.81	476.1	236.9
9	AFF	1	1/1	8.91	487.3	327.4, 404.8	10.11	471.4	317.3, 401.9
10		1.33		8.14	489.2	329.1, 407.3	9.78	470.3	320.6, 405.7
11		2		6.25	491.6	331.5, 409.0	11.14	474.6	327.1, 417.6
12		4		7.12	487.7	342.1, 413.5	10.24	478.5	330.4, 421.1
13		1	1/2	9.45	461.8	302.2, 404.3	10.58	472.4	297.2, 419.8
14		1.33		8.15	477.3	310.6, 407.0	9.92	473.1	301.5, 415.6
15		2		8.12	479.4	322.5, 410.8	9.19	474.0	318.2, 421.3
16		4		8.26	477.5	325.4, 413.9	9.78	479.1	311.7, 431.0

\*  $\Delta m$  (150°C) reprezintă pierderea de masă corespunzătoare temperaturii de 150°C, %

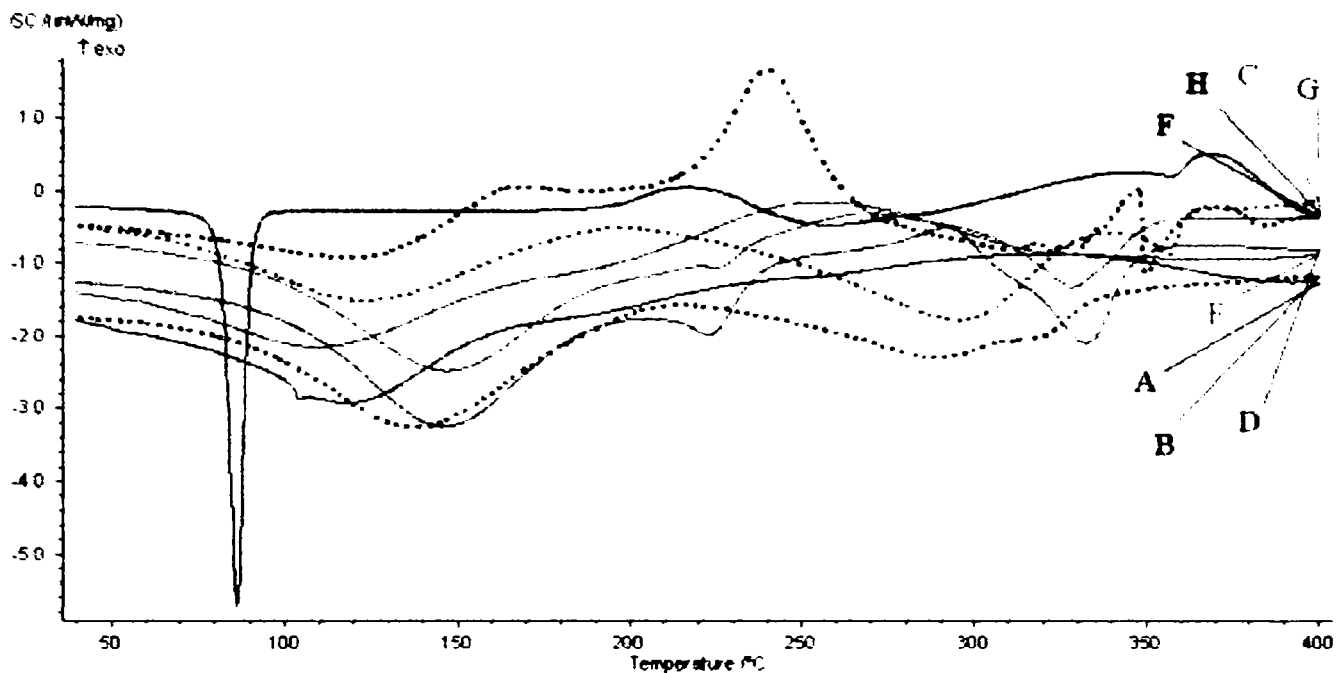
\*\* T <sub>$\Delta m=50\%$</sub> - °C

\*\*\* T<sub>d</sub>- temperatura corespunzătoare vitezei maxime de descompunere, (punctul de inflexiune), °C

A-anilină, O- oxidant, HA- acid; AS- acid sulfuric, AFF acid fenilfosfinic



Înregistrarea curbelor DSC indică o primă tranziție termică la cca. 130°C (figura 2.1.35.), corespunzătoare apei reziduale. Al doilea pic corespunde tranzițiilor endotermice, datorită pierderii dopantului, respectiv începând cu 400°C prezența unui al treilea pic datorat degradărilor lanțului polimeric [214].



**Figura 2.1.35.** Curbe DSC pentru probe de polianilină sintetizate în diferite condiții: (A) anilină /oxidant =1, anilină /acid sulfuric =1/2, forma sare, 0°C, (B) anilină /oxidant =1,33, anilină /acid sulfuric =1/1, forma bază, 0°C, (C) anilină /oxidant =1,33, anilină /acid fenilfosfinic =1/2, forma sare, 25°C (D) anilină /oxidant =1, anilină /acid fenilfosfinic =1/2, forma sare, 25°C, (E) anilină /oxidant =1,33, anilină /acid fenilfosfinic =1/2, forma sare, 0°C, (F) anilină /oxidant =1,33, anilină /acid fenilfosfinic =1/2, forma bază, 0°C, (G) anilină /oxidant =1, anilină /acid fenilfosfinic =1/4, forma bază, 25°C, (H) acid fenilfosfinic

Comparând datele TG cu DSC, se observă pentru probele de polianilină sintetizate în mediu de acid fenilfosfinic la 0°C, prezența unui pic adițional, endotermic, la aproximativ 240°C (figura 2.1.34. curbele A...H) și care nu au corespondent pierderi de masă înregistrate pe curbele TG. Prezența acestui pic se poate atribui interacțiunii polianilinei cu dopantul, în acest caz acidul fenilfosfinic, deoarece la probele sintetizate în acid sulfuric acest pic nu apare. Pierderile de masă observate pe termograme, corespund vitezelor maxime de descompunere și se suprapun peste picurile endotermice înregistrate pe curbele DSC, și care corespund de asemenea vitezei maxime de descompunere.

## 2.1.4. Concluzii.

Din analiza datelor experimentale se observă că:

- Polimerizarea oxidativă a anilinei în mediu apos în prezență de peroxidisulfat de amoniu drept agent de oxidare se poate realiza și în mediu de acid fenilfosfinic.
- În mediu de acid sulfuric randamentele de polimerizare sunt cuprinse între 50-80%, iar în mediu de acid fenilfosfinic acestea sunt mai scăzute fiind cuprinse între 50-67%.
- Cu creșterea temperaturii de reacție crește conversia anilinei, randamentul în polianilină, iar viscozitatea inherentă scade datorită scăderii maselor molare.
- În toate cazurile conversia crește relativ mult la începutul reacției, ca apoi să tindă spre o valoare constantă. Cu creșterea temperaturii de reacție, conversia ajunge la o valoare mare, mai rapid.
- În cazul polimerizării în acid fenilfosfinic, perioada de inducție mai ridicată și conversia are valori mai scăzute în comparație cu acidul sulfuric.
- Viteza globală de polimerizare atinge o valoare maximă la începutul procesului de polimerizare (aproximativ o oră în cazul polimerizării în acid fenilfosfinic), după care scade continuu, până la anulare pe măsura avansării procesului.
- Viteza de polimerizare depinde de natura acidului în care se lucrează, este mai mică în cazul sintezei în mediu de acid fenilfosfinic. S-a calculat pentru polimerizarea în mediu de acid fenilfosfinic reacția necesită o energie globală de activare mai mare ( $67,7 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) decât pentru polimerizarea în mediu de acid sulfuric ( $57,1 \text{ kJ mol}^{-1}$ ).
- Cu creșterea concentrației de acid în mediul de reacție, conversia scade, iar procentul fracțiunilor oligomerice crește.
- Concentrația fracțiunilor oligomerice poluante (solubile în mediu apos) scade cu scăderea concentrației acidului sulfuric și acidului fenilfosfinic folosit și scăderea temperaturii de polimerizare.
- Polimerul încorporează în timpul procesului de polimerizare produși de hidroliză nedorți, ceea ce impune spălări repetate. La sinteza în acid fenilfosfinic apele de spălare rezultate la a doua spălare conțin un procent mai scăzut de fracțiuni oligomerice solubile decât apele de spălare rezultate la a doua spălare a polimerului la sinteza în acid sulfuric.
- Sintezele efectuate la un raport anilină /acid =1/1 în cazul acidului sulfuric și 1/2 în cazul acidului fenilfosfinic, sunt mai puțin poluante pentru mediul înconjurător mai ecologice.

- Viteza reacției de polimerizare crește cu scăderea raportului anilină /acid, adică cu creșterea pH -ului soluție.
- Pentru valori ale raportului anilină /oxidant cuprinse în domeniul  $1,33 \div 2$  conținutul în fracțiuni oligomerice nu diferă mult cu creșterea concentrației de acid (sulfuric sau acid fenilfosfinic) utilizat în procesul de polimerizare. Pentru valori ale raportului anilină /oxidant mai mici de 1,33 respectiv mai mari de 2 cu creșterea concentrației de acid din mediul de reacție, conținutul în fracțiuni oligomerice, respectiv produșii secundari, crește simțitor.
- Pentru același raport anilină /oxidant, în mediu de acid fenilfosfinic valorile conversiei sunt mai scăzute comparativ cu cele atinse în mediu de acid sulfuric, iar procentul fracțiunilor oligomerice este mai ridicat.
- Creșterea concentrației de oxidant are ca efect creșterea conținutului de fracțiuni oligomerice.
- Utilizarea în sinteză a unor cantități mai mari de oxidant, respectiv sinteza la o temperatură mai ridicată, favorizează procesele de oxidare a lanțului polimeric cu formarea mai multor nuclee chinonimice și obținerea polimerului într-o stare avansată de oxidare spre forma pernigranilină.
- Timpul de semireacție scade liniar cu creșterea concentrației de inițiator. Pe baza acestei dependențe s-au calculat constantele vitezelor de polimerizare pentru polimerizarea atât în mediu de acid sulfuric la  $0^{\circ}\text{C}$  ( $k=6,80 \cdot 10^{-3} \text{ mol. L}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ), respectiv la  $25^{\circ}\text{C}$  ( $k=1,02 \cdot 10^{-2} \text{ mol. L}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) cât și în acid fenilfosfinic ( $k=4,70 \cdot 10^{-4}$ , respectiv  $1,289 \cdot 10^{-3} \text{ mol. L}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ).
- Valoarea densităților obținute, este ușor sensibilă la condițiile de sinteză. astfel, densitatea medie obținută în mediu de acid sulfuric la  $0^{\circ}\text{C}$  a polianilinei - sare este  $1,363 \text{ g cm}^{-3}$ , (respectiv  $1,231 \text{ g cm}^{-3}$  pentru polianilina - bază) iar la  $25^{\circ}\text{C}$  este de  $1,415 \text{ g cm}^{-3}$  pentru polianilina sare (respectiv  $1,261 \text{ g cm}^{-3}$  pentru forma bază). Pentru polianilinele sintetizate în mediu de acid fenilfosfinic la  $0^{\circ}\text{C}$  densitatea medie a formei sare este  $1,395 \text{ g cm}^{-3}$  și  $1,203 \text{ g cm}^{-3}$  pentru forma bază, acestea cresc de asemenea cu creșterea temperaturii de sinteză astfel pentru  $25^{\circ}\text{C}$  pentru polianilinele sare densitatea medie este  $1,448 \text{ g cm}^{-3}$  respectiv  $1,232 \text{ g cm}^{-3}$  pentru forma bază.
- Viscositatea inerentă crește cu creșterea raportului anilină /oxidant este maximă pentru un raport anilină /oxidant până la 2.
- Probele de polianilină sintetizate prezintă conductivități cuprinse între  $0,1 \div 10 \text{ S cm}^{-1}$ .
- Conductivitatea polianilinei crește cu creșterea concentrației de acid folosit, pentru același raport anilină /oxidant.

- Capacitatea acidă depinde de cantitatea de oxidant utilizată, aciditatea mediului, temperatura de reacție și natura acidului folosit. Polianilinele sintetizate prezintă o capacitate acidă cuprinsă între  $10,04 \div 15,59$  mequiv  $g^{-1}$ .
- Creșterea temperaturii inițiale, a cantității de oxidant utilizată și scăderea cantității de acid, determină o scădere a capacității acide a polimerului sintetizat.
- Capacitatea oxidantă determinată din procentul de hidrogen necesar reducerii probelor, crește cu creșterea raportului anilină /oxidant și scăderea temperaturii de lucru și a acidității mediului de reacție. Polianilinele sintetizate necesită un consum de  $0,553 \div 0,684$  % hidrogen/1g polimer, apropiat de valoarea teoretică de 0,543% hidrogen /g emeraldină, ceea ce arată că polianilinele sintetizate sunt obținute în forma poliemeraldină.
- Analiza termogravimetrică permite observarea domeniilor de temperatură în care polimerul prezintă pierderi de masă datorită pierderii apei reziduale ( în domeniul  $50^{\circ}C$ - $150^{\circ}C$ ), pierderii dopantului și degradării oligomerilor sau fracțiunilor polimerice cu mase moleculare scăzute (în domeniul  $150^{\circ}C$  -  $400^{\circ}C$ ) și a degradării lanțului de polianilină (în domeniul  $400^{\circ}C$  –  $850^{\circ}C$ ).
- Apa reziduală prezentă în probe nu poate fi considerată umiditate, deoarece probele de polianilină au fost uscate înainte de efectuarea termogramei. Moleculele de apă pot fi reținute în interiorul rețelei polimerice sau pot ocupa parțial locul dopantului, fapt observat și de alți autori.
- Din datele termogravimetrice se observă că spre deosebire de polianilina sintetizată în acid sulfuric, în mediu de acid fenilfosfinic se obțin polianiline ce prezintă stabilitate termică într-un domeniu mai îngust. Mai mult influența raportului anilină /oxidant și a temperaturii de sinteză asupra stabilității termice este minoră.
- Comparând datele TG cu DSC, se observă la probele de polianilină sintetizate în mediu de acid fenilfosfinic la  $0^{\circ}C$ , prezența unui pic adițional, endotermic, la aproximativ  $240^{\circ}C$  care nu are corespondent pierdere de masă înregistrată pe curba TG. Prezența acestui pic s-a atribuit interacțiunii polianilinei cu dopantul, în acest caz acidul fenilfosfinic, deoarece la probele sintetizate în acid sulfuric acest pic nu apare.
- Condițiile optime de polimerizare în mediu de acid sulfuric sunt: raport anilină /oxidant =  $1,33 \div 2$ , anilină /acid sulfuric =  $1/1$ , temperatura  $0^{\circ}C$ .
- Condițiile optime de polimerizare în mediu de acid fenilfosfinic sunt: raport anilină /oxidant =  $1,33$ , anilină /acid fenilfosfinic =  $1/2$ , temperatura  $0^{\circ}C$ .

## **2.2. Sinteza electrochimică a polianilinei pe diferite materiale și caracterizarea filmelor obținute**

Polimerizarea prin inițiere electrochimică reprezintă un domeniu în continuare de actualitate în sinteza compușilor macromoleculari și se bazează pe posibilitatea obținerii electrochimice a unor specii radicalice, ion-radicalice și ionice ca urmare a reacțiilor de electrod ale monomerului. Astfel, în urma electropolimerizării în catenele de polimeri lipsesc fragmentele moleculelor inițiatorului, fapt ce se reflectă pozitiv asupra proprietăților fizico-mecanice și chimice ale polimerului obținut.

Polimerizările electroinițiate sunt posibile doar dacă procesul de oxidare, respectiv reducere a monomerului este accesibil în sistemul solvent-electrolit suport-electrod ales, iar speciile generate electrochimic, conduc la procese de polimerizare.

Determinările experimentale au avut ca scop realizarea peliculelor de polianilină pe suporturi care să permită extinderea domeniului de utilizare a acestui tip de polimer conductor. În acest scop a fost studiată formarea peliculelor de polianilină pe metale nenobile și cu suprafață modificată, comparativ cu cele obținute pe suporturi convenționale, în condiții de lucru identice. S-a urmărit influența naturii electrodului și a compoziției sistemului monomer-solvent-electrolit suport (anilină-acid sulfuric) asupra procesului de electropolimerizare.

### **2.2.1. Metodologia de lucru**

S-a studiat procesul de oxidare a anilinei pe diferiți electrozi (platină, grafit, inox, nichel lucios și scheletat) în mediu apos acid prin voltametrie liniară și ciclică, urmărindu-se influența diferiților parametri (concentrația anilinei, viteza de polarizare, numărul de cicluri) asupra reacției de electropolimerizare oxidativă, respectiv asupra proprietăților polianilinelor sintetizate.

Curbele de polarizare liniare și ciclice pe electrod de platină și inox s-au înregistrat cu ajutorul unui potențostat Voltalab 4.

Celula de electroliză de capacitate  $90 \text{ cm}^3$  este prevăzută cu trei electrozi: electrod de lucru (EL) din platină ( $S = 1 \text{ cm}^2$ ), electrod de referință (ER) - electrodul saturat de calomel (ESC) și contraelectrod de platină (CE) ( $S = 1 \text{ cm}^2$ ).

Curbele de polarizare s-au înregistrat pentru soluții de anilină cu concentrațiile  $0,015 \text{ mol L}^{-1}$ ;  $0,023 \text{ mol L}^{-1}$ ;  $0,03 \text{ mol L}^{-1}$  și  $0,038 \text{ mol L}^{-1}$ , în mediu de acid de concentrații 1, 2, 3, 3,5 și  $5 \text{ mol L}^{-1}$ .

Pentru voltametria ciclică s-a lucrat cu soluții de anilină cu concentrații de anilină de  $0,04 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $0,12 \text{ mol L}^{-1}$  și  $0,20 \text{ mol L}^{-1}$ , în soluție apoasă de acid sulfuric de concentrații 1, 2, 3, 3,5 și  $5 \text{ mol L}^{-1}$ , la viteze de polarizare cuprinse între  $0,02 \text{ V}$  și  $5 \text{ V s}^{-1}$ . Potențialul electrodului de lucru a fost baleiat între  $-0,2$  și  $+2 \text{ V/ESC}$ . Toate potențialele utilizate sunt raportate la ESC.

În cazul oxidării pe electrod de nichel, respectiv nichel scheletat, curbele de polarizare liniare, respectiv ciclice s-au înregistrat cu ajutorul unui potențostat de tip Princeton Applied Research 173. A fost utilizată celula de coroziune Princeton Applied Research (Corrosion Cell System K 24). Potențialul a fost baleiat între  $-0,2$  și  $+1,2 \text{ V}$  față de electrodul saturat de calomel (ESC).

Pentru a compara proprietățile peliculei obținute pe electrod scheletat de nichel cu cele ale peliculei obținute pe electrod lucios, au fost trasate curbele de polarizare, în condiții identice și pe anodi de nichel lucios.

Înainte de utilizare electrozii au fost prelucrați astfel:

- electrodul de platină (s-a lucrat cu un disc cu un diametru de  $15 \text{ mm}$  și grosime de  $0,25 \text{ mm}$ ) a fost curățat pentru fiecare determinare, prin spălare cu amestec cromatic și clătire abundentă cu apă distilată;
- electrodul de nichel lucios, inox, grafit (s-a lucrat cu discuri de diametru  $15 \text{ mm}$  și grosime de  $0,25 \text{ mm}$ ) s-a curățat, înaintea fiecărui experiment, prin lustruire mecanică cu Diamond - spray (Struers) cu un grad de finețe crescător 3, 1 la  $0,25 \mu\text{m}$  și prin spălare abundentă cu apă distilată;
- electrodul de Ni scheletat a fost realizat utilizând tehnica de pulverizare termică în arc electric prin depunerea unei pelicule de Ni-Al pe tablă din oțel carbon cu grosimea de  $3 \text{ mm}$ . Pentru curățarea suprafeței plăcii de oțel carbon și pentru a asigura aderența adecvată la suport, s-a efectuat sablarea suprafeței cu particule de corindon. Grosimea acoperirii a fost de  $0,33\text{-}0,35 \text{ mm}$ . La depunerea peliculei de Ni-Al au fost utilizate sârme confecționate din nichel aliat cu 3% titan (diametrul de  $1,6 \text{ mm}$ ) la polul pozitiv și din aluminiu (același diametru) - la polul negativ al dispozitivului de pulverizare produs de OSU- Maschinenbau Duisburg- Germania. Procesul de depunere a peliculei Ni-Al a decurs la  $45 \text{ V}$ , curentul fiind

de 160 A. Din placa pe care a fost depusă pelicula de Ni-Al au fost decupați electrozi disc cu diametrul de 15 mm, prin electroeroziune. Pentru realizarea scheletării, aluminiul a fost dizolvat în soluție de NaOH 1 mol L<sup>-1</sup>, la temperatura de 70°C, timp de 1 h.

Substanțele folosite au fost: anilină (MERCK) proaspăt distilată (T<sub>f</sub> = 184,4°C), acid sulfuric (MERCK), folie de Ni 0,2 mm (catalog Aldrich) 99,9 %, grafit (pirografit pentru industria clorosodică), inox W1.4306 DIN.

În toate cazurile studiate temperatura de lucru a fost 20° ± 1 C.

Filmele de polianilină obținute au fost caracterizate prin voltametrie ciclică, spectroscopie IR și UV-VIS, viscozitate inerentă, analiză termică și microscopie electronică.

Curbele de voltametrie ciclică se pot utiliza pentru a determina anumite caracteristici ale filmelor de polianilină, la grosimi mici ale stratului de polimer depus (număr mic de ciclări).

Se poate evalua gradul de dopare al polimerului x, în funcție de starea de oxidare a acestuia [215]. Cantitatea de electricitate determinată din curbele de polarizare, Q<sub>cv</sub>, corespunde numărului de sarcini electroactive și se poate calcula prin integrarea voltamogramei ciclice. Nivelul de dopare x se poate determina cu ajutorul relației:

$$x = \frac{2Q_{cv}}{(Q_{dep} - Q_{cv})} \quad (2.2.1)$$

în care, Q<sub>dep</sub> reprezintă cantitatea de electricitate necesară creșterii filmului de polimer. Ecuația 2.2.1. presupune că în timpul electropolimerizării eficiența este de 100%. În realitate nivelul de dopare este mai scăzut decât cel așteptat, deoarece eficiența polimerizării este mai mică de 100%, ca urmare a reacțiilor secundare de formare a oligomerilor și a produșilor de degradare oxidativă. Datele de literatură nu conțin date voltametrice și nu s-a putut face o comparație între datele de creștere. Capacitatea filmelor de polianilină se poate determina din date voltametrice cu relația:

$$C = \frac{\Delta J}{2v_p} \quad (2.2.2)$$

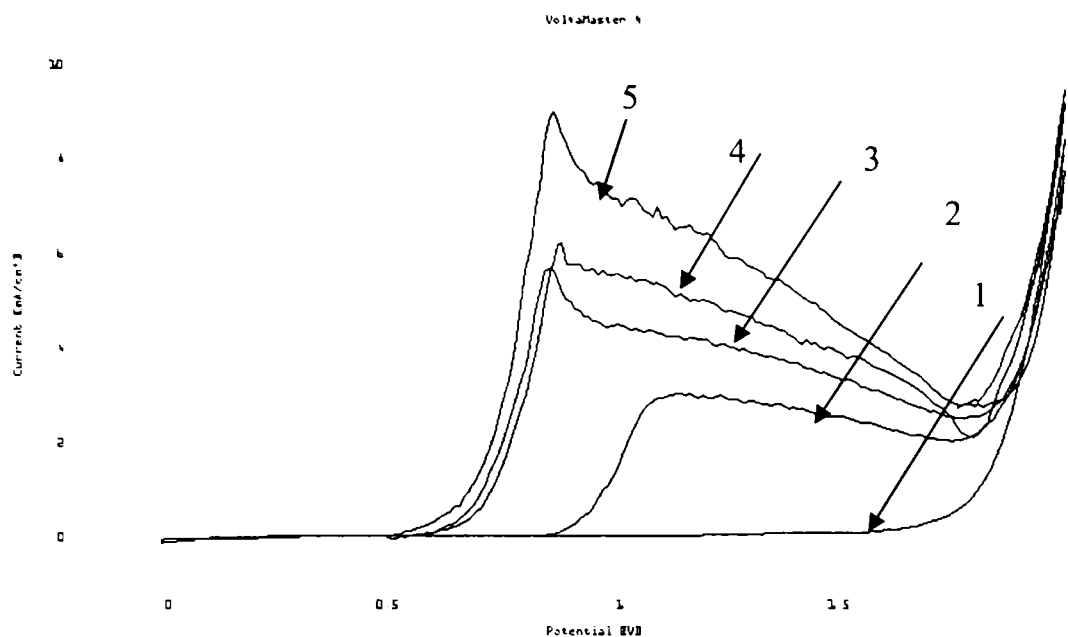
în care: ΔJ reprezintă diferența absolută între curentul anodic (valoarea pozitivă) și curentul catodic (valoarea negativă) în A cm<sup>-2</sup>;

v<sub>p</sub> viteza de polarizare, mV s<sup>-1</sup>

## 2.2.2. Polimerizarea anilinei pe electrozi de platină

Pentru studierea procesului de oxidare electrochimică, pe electrozi de platină, s-au înregistrat curbele de polarizare pentru soluții de anilină cu concentrații de  $0,015 \text{ mol L}^{-1}$ ;  $0,023 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $0,03 \text{ mol L}^{-1}$  și  $0,038 \text{ mol L}^{-1}$ , în mediu de acid sulfuric de concentrații 1, 2, 3, 3,5 și  $5 \text{ mol L}^{-1}$ , în domeniul în care are loc creșterea filmului de polimer [216].

Curbele de polarizare liniare obținute pentru oxidarea anilinei pe electrod de platină, în soluții de acid sulfuric  $3,5 \text{ mol L}^{-1}$  sunt prezentate în figura 2.2.1.



**Figura 2.2.1.** Curbe de polarizare pentru anilină pe anod de platină lucioasă în soluție de acid sulfuric  $3,5 \text{ mol L}^{-1}$  cu o concentrație de anilină de: **1** -  $0,0 \text{ mol L}^{-1}$ ; **2** -  $0,015 \text{ mol L}^{-1}$ ; **3** -  $0,023 \text{ mol L}^{-1}$ ; **4** -  $0,03 \text{ mol L}^{-1}$ ; **5** -  $0,038 \text{ mol L}^{-1}$ .

Pe curba 1, trasată în absența anilinei, se observă domeniul de lucru limitat în sens anodic de degajarea oxigenului la un potențial  $E_2 = 1,8 \text{ V}$ .

Curbele 2 - 5 au fost trasate în prezența anilinei la concentrații de  $0,016$ ;  $0,024$ ;  $0,032$  și respectiv  $0,040 \text{ mol L}^{-1}$ . Pe curba 2 este evidențiată oxidarea anilinei, proces care începe la  $0,9 \text{ V}$ . La creșterea concentrației - curbele 3 - 5 - oxidarea anilinei începe la un potențial  $0,7 \text{ V}$ , deci o depolarizare de cca.  $0,2 \text{ V}$ .

Depolarizarea observată pentru procesul de oxidare electrochimică a anilinei, la curbele 3-5 față de curba 2, se datorează probabil acoperirii electrodului cu un film de polimer în cursul înregistrării curbei 2, astfel că următoarele curbe au fost de fapt trasate pe electrod de platină modificat cu polianilină.

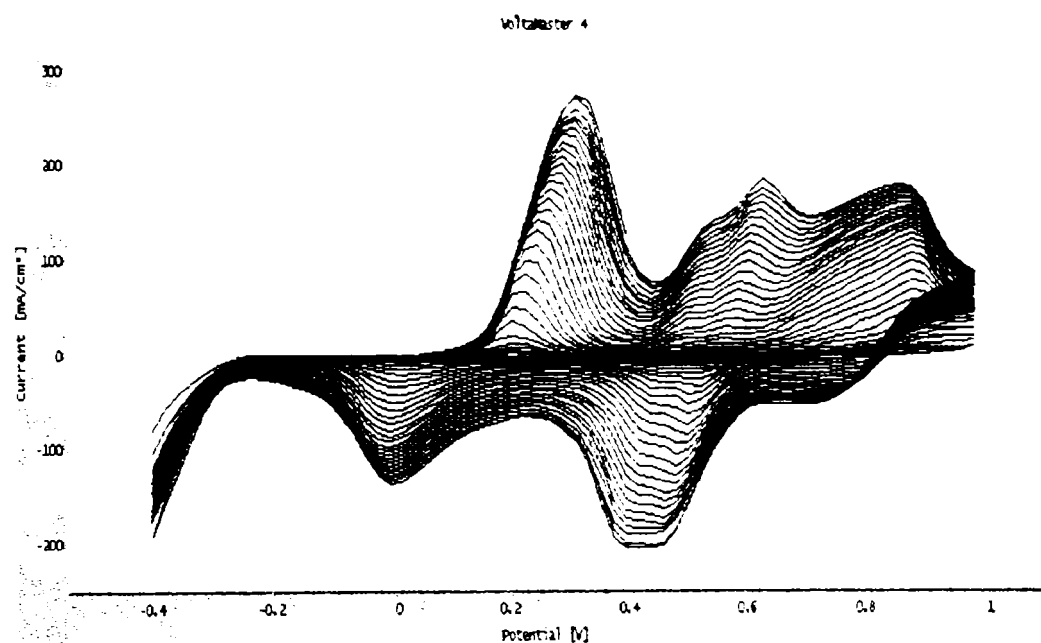


Curbele 3-5 prezintă câte un pic ascuțit la un potențial de circa 0,8 V, datorat probabil adsorbției anilinei pe electrod, înaintea atingerii potențialului de oxidare. Înălțimea palierelor observate, crește proporțional cu concentrația de anilină, ceea ce justifică atribuirea lor procesului de oxidare a anilinei.

Degajarea oxigenului are loc pe toate curbele la aproximativ același potențial identic cu cel determinat în soluția fără anilină ( $E_2 = 1,8 \text{ V}$ ).

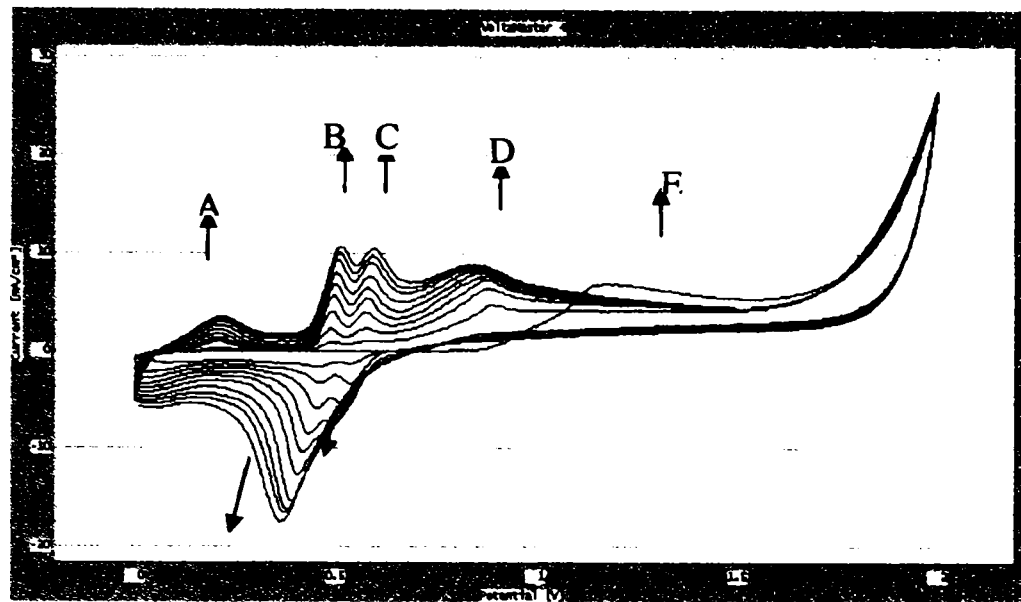
Sinteza electrochimică a filmelor PANI s-a realizat prin voltametrie ciclică, în soluții cu concentrații diferite de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  și anume 1; 2; 3,5; 5 mol  $\text{L}^{-1}$ [217].

În figura 2.2.2. sunt prezentate voltamogramele tipice pentru polimerizarea anilinei în mediu acid, reproductibile până la 25-30 cicluri.

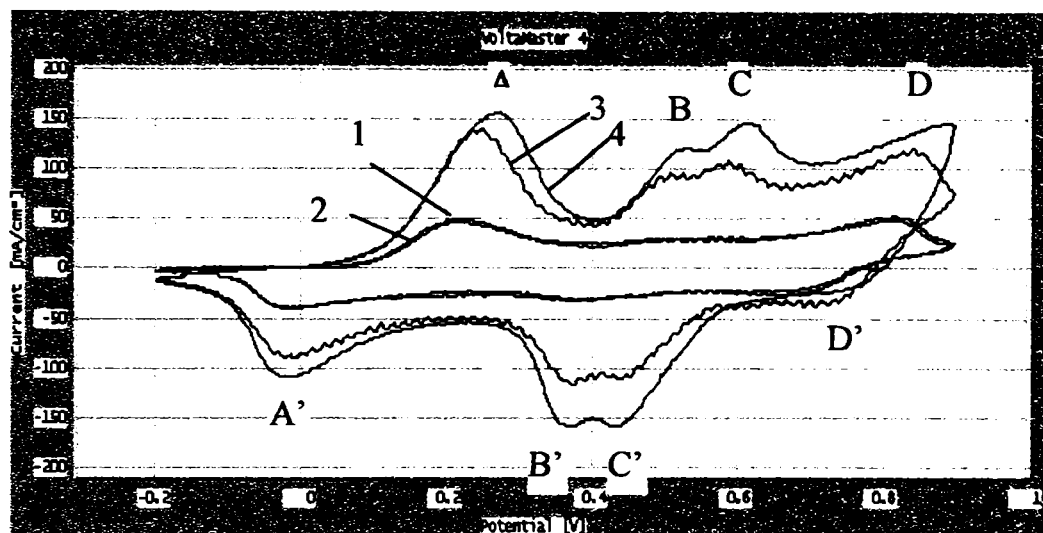


**Figura 2.2.2.** Voltamograme ciclice obținute pentru o soluție de 0,2 mol  $\text{L}^{-1}$  anilină în acid sulfuric 3,5 mol  $\text{L}^{-1}$ , pe electrod de Pt, viteza de polarizare 100  $\text{mV s}^{-1}$ , primele 35 cicluri.

Voltamogramele ciclice trasate pentru obținerea filmelor PANI prin polimerizarea electrochimică a anilinei în soluții de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  de concentrații diferite 1; 2; 3,5; 5 mol  $\text{L}^{-1}$  sunt prezentate în figura 2.2.3 a și 2.2.3. b. Voltamogramele ciclice obținute permit diferențierea proceselor de oxidare ce au loc pe electrodul de platină – oxidarea anilinei la un potențial  $E_p = 1,13 \text{ V}$ , apropiat de cel dedus din curbele de polarizare - pe electrodul de platină modificat cu polianilină – oxidarea anilinei la  $E_p = 0,83 \text{ V}$ , comparabil cu cel dedus din curbele de polarizare de 0,80 V și reacții de oxidare ale polianilinei depusă pe electrod la  $E_p = 0,20$ ; 0,51 și respectiv 0,60 V. În timpul experimentului s-a observat depunerea pe electrod a unui strat de polimer a cărui culoare trece alternativ din verde în albastru, în funcție de valoarea potențialului.



a)



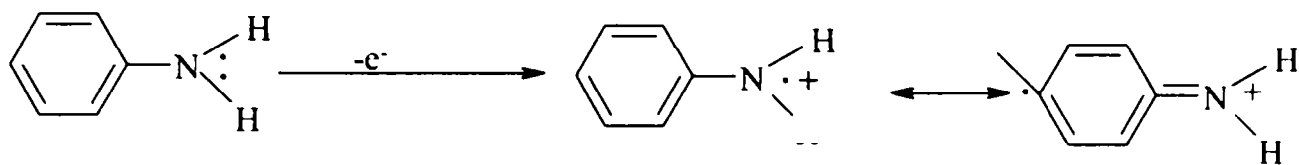
b)

**Figura 2.2.3.** Voltamograme ciclice obținute la sinteza electrochimică a PANI în  
a) soluție de  $0,04 \text{ mol L}^{-1}$  anilină în acid sulfuric  $3,5 \text{ mol L}^{-1}$ , pe Pt, viteza de polarizare =  $50 \text{ mV s}^{-1}$ , primele 10 cicluri;

b) soluții de acid sulfuric de diferite concentrații pe electrod de platina, viteza de polarizare  $100 \text{ mV s}^{-1}$ : 1)  $1 \text{ mol L}^{-1}$ , 2)  $2 \text{ mol L}^{-1}$ , 3)  $3,5 \text{ mol L}^{-1}$ , 4)  $5 \text{ mol L}^{-1}$ , este reprezentat al 13-lea ciclu.

La oxidarea anilinei pe electrod de platină se observă apariția mai multor picuri anodice și picuri catodice (figura 2.2.3.a, b).

Pe prima curbă trasată în figura 2.2.3 a, se observă apariția unui pic la  $E_p = 1,13 \text{ V}$ , datorat probabil generării unui radical-cation [186, 216, 217], proces care începe la  $E = 0,9 \text{ V}$ , conform reacției 2.2.3:

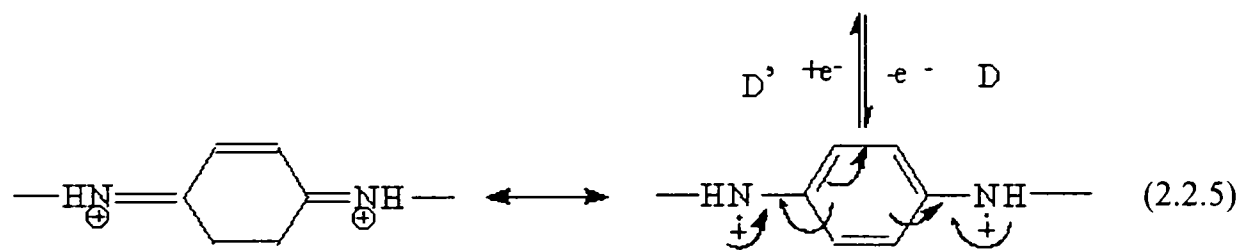
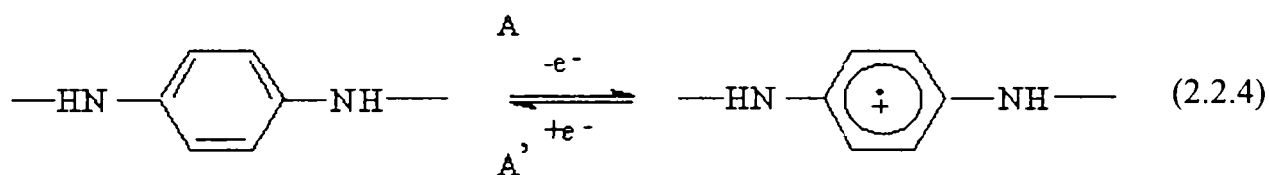


(2.2.3)

Pentru ciclurile următoare (figura 2.2.3 a și b) se observă apariția a patru picuri de oxidare în jurul valorilor  $E_p = 0,20$  V (picul A),  $0,51$  V (picul B),  $0,60$  V (picul C) și  $0,83$  V (picul D), asociate proceselor de mai jos. Aceste picuri se deplasează spre potențiale ușor mai pozitive – primele trei – și spre potențiale mai negative – ultimul – cu creșterea numărului de cicluri.

Cu creșterea concentrației de acid sulfuric, curentul de pic crește, iar potențialele de pic se deplasează spre valori mai pozitive pentru picurile anodice și respectiv spre valori mai negative pentru picurile catodice.

Procesul redox A- A' este reversibil. Picul anodic A ( $E_p = 0,20$  V) se poate atribui formării unui radical – cation în lanțul polimeric, adică oxidarea formei leucoemeraldină la emeraldină, iar picul catodic A' se poate atribui reacției inverse (conform reacției 2.2.4) [218].



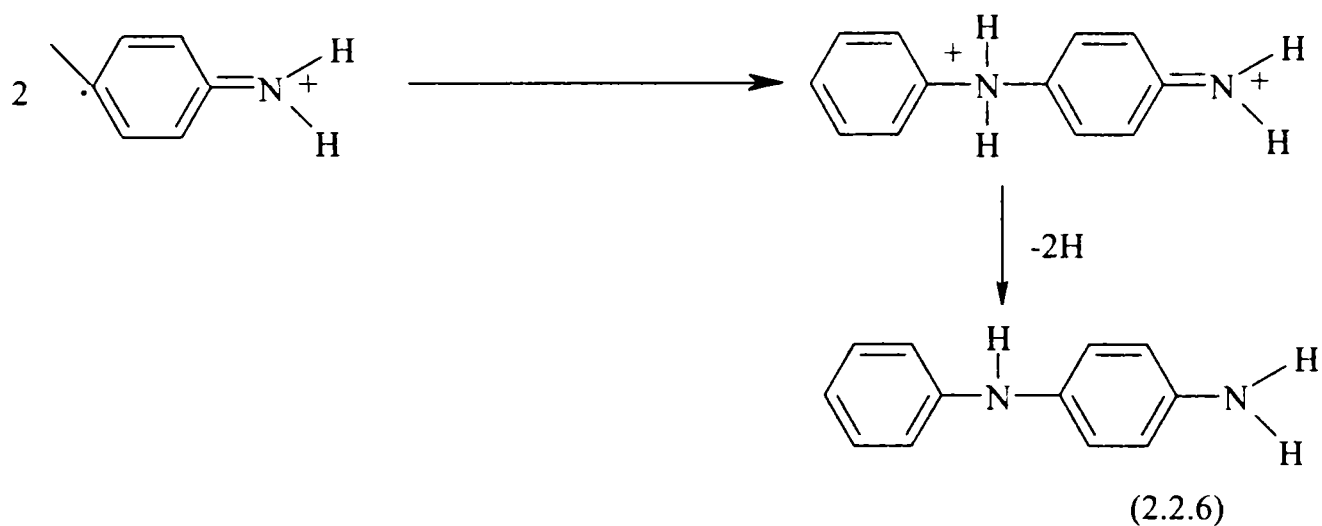
Picurile B și C, care apar la un potențial de  $0,51$  V, respectiv  $0,60$  V, au o comportare similară și se pot atribui probabil oxidării unui compus intermediar prezent în lanțul polimeric care poate fi un oligomer (dimerul) sau produs secundar de oxidare, cum ar fi benzochinona, benzidina [216,218]. La retur se observă două picuri la potențiale de pic de cca.  $0,54$  V și respectiv  $0,45$  V care se deplasează spre valori de potențial mai negative, în mod diferențiat și în final se suprapun. Aceste picuri corespund probabil proceselor reversibile asociate picurilor B și C.

Procesul redox B-B' și C-C' sunt de asemenea reversibile, dar numai în cazul curbelor 3 și 4 corespunzătoare concentrației de  $3,5$  mol  $L^{-1}$ , respectiv  $5$  mol  $L^{-1}$  acid sulfuric.

În cazul curbelor 1 și 2, corespunzătoare concentrației de  $1 \text{ mol L}^{-1}$  și  $2 \text{ mol L}^{-1}$  acid sulfuric, nu se observă prezența nici unui pic, ci numai a unui palier lărgit. Ca urmare, în mediu mai acid se formează produși secundari de oxidare în cantitate apreciabilă.

Picul anodic D, care apare la potențialul de  $0.83 \text{ V}$ , se poate atribui oxidării anilinei pe electrodul de platină acoperit cu un film de PANI, cu excepția primului ciclu la care se realizează oxidarea anilinei pe electrod de platină curat. Acest pic de oxidare apare cu o depolarizare de  $0,2 \text{ V}$  față de primul pic de oxidare a anilinei pe electrod de platină curat.

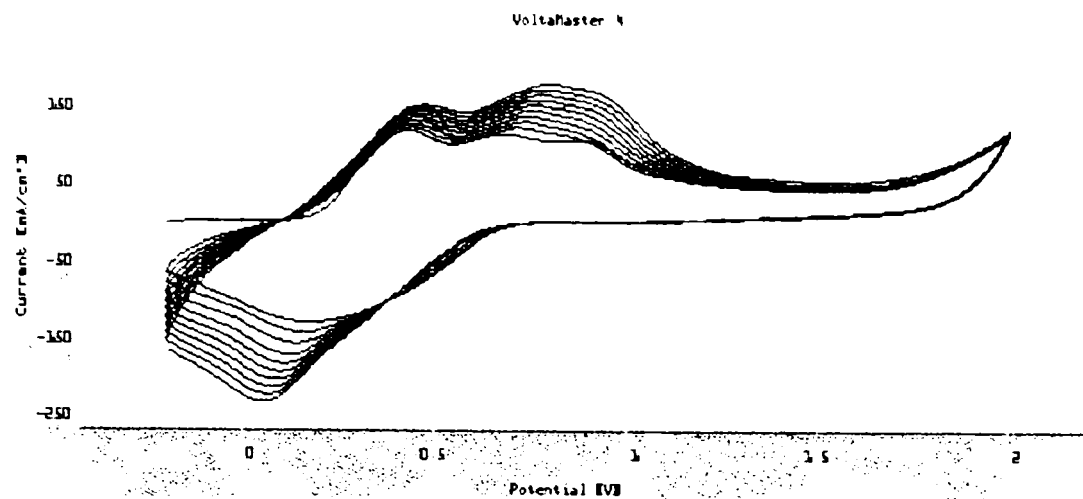
Picul anodic D se poate atribui oxidării radicalului cationic la un diradical -cationic conform reacției 2.2.5. Picul de reducere corespunzător lui D scade cu scăderea vitezei de scanare (baleiere) și depinde de concentrația anilinei, ceea ce duce la concluzia că specia generată la potențialul picului D se consumă în reacție cu anilina din soluție [219] conform reacției 2.2.6.



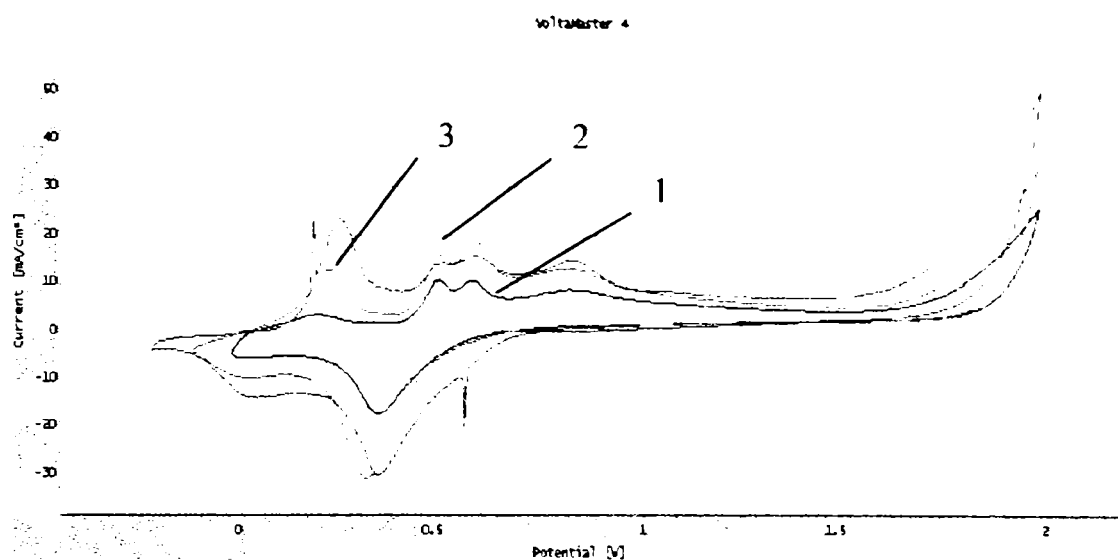
Aceste specii dicationice sunt puternic electrophile, se pot reduce prin extragerea un electron de la monomerul prezent în soluție.

S-a observat că pentru aceeași concentrație de anilină, creșterea vitezei de polarizare duce la scăderea numărului de picuri, respectiv lărgirea acestora.

O creștere a vitezei de polarizare înseamnă o scădere a cantității de electricitate care traversează electrodul. Prin urmare, produșii reacției de oxidare a anilinei și intermediarii de reacție, se formează în cantități mai mici (figurile 2.2.4 și 2.2.5).



**Figura. 2.2.4.** Voltamograme ciclice obținute pentru o soluție de  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$  anilină în acid sulfuric  $3,5 \text{ mol L}^{-1}$ , pe electrod de Pt, viteza de polarizare  $10000 \text{ mV s}^{-1}$ , primele 15 cicluri.



**Figura 2.2.5.** Voltamograme ciclice pentru polimerizarea unei soluții de anilină  $0,04 \text{ mol L}^{-1}$ , în acid sulfuric  $3,5 \text{ mol L}^{-1}$ , pentru diferite viteze de polarizare: 1)  $50 \text{ mV s}^{-1}$ , 2)  $100 \text{ mV s}^{-1}$  și  $500 \text{ mV s}^{-1}$ .

Astfel, polimerul format la o viteză de polarizare de  $100$ , respectiv  $500 \text{ mV s}^{-1}$  este mai dens (compact) decât filmul polimeric sintetizat la viteza de polarizare mai mică  $50 \text{ mV s}^{-1}$ . Aceste diferențe apar probabil datorită unor efecte cinetice; la viteze de polarizare mari, domină formarea filmului polimeric reacția de cuplare „cap la coadă”, cea mai rapidă reacție. La viteza de polarizare mici, crește probabilitatea desfășurării reacțiilor secundare și obținerea polimerului sub formă pulverulentă [220].

Dacă grosimea filmului polimeric nu este prea mare (nu se distorsionează caracteristicile principale ale voltamogramei), la ciclare, cantitatea de electricitate este proporțională cu înălțimea picului A. Din raportul înălțimilor picurilor B și A se poate aprecia

viteza reacției de hidroliză degradativă a polianilinei față de viteza de creștere a filmului polimeric. Caracteristicile acestor picuri (valoarea potențial de pic și curentul de pic) în funcție de concentrația acidului sulfuric utilizat sunt prezentate în tabelul 2.2.1.

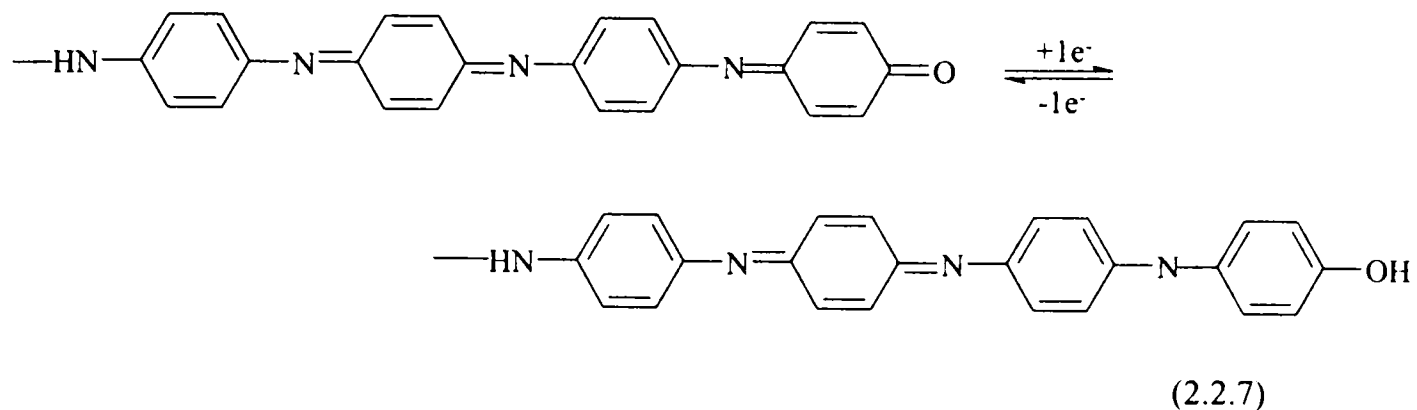
Din analiza datelor prezentate în tabelul 2.2.1., rezultă că, pentru sintetizarea în acid sulfuric 1, respectiv 2 mol L<sup>-1</sup>, viteza de hidroliză degradativă este neînsemnată, însă se poate observa că înălțimea picurilor B crește cu numărul de ciclări și cu creșterea concentrației acidului din mediul de reacție [221].

**Tabelul 2.2.1.** Caracteristicile picurilor anodice și a picurilor catodice obținute la sinteza electrochimică a celor 4 filme PANI.

Picuri anodice								
conc. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	i <sub>pa1</sub>		i <sub>pa2</sub>		i <sub>pa3</sub>		i <sub>pa4</sub>	
	E(V)	j(mA/cm <sup>2</sup> )	E(V)	j(mA/cm <sup>2</sup> )	E(V)	j(mA/cm <sup>2</sup> )	E(V)	j(mA/cm <sup>2</sup> )
1 mol L <sup>-1</sup>	0,215	43,379	-	-	-	-	0,806	47,510
2 mol L <sup>-1</sup>	0,220	49,576	-	-	-	-	0,824	49,576
3,5 mol L <sup>-1</sup>	0,244	136,330	0,508	92,955	0,586	103,28	0,842	119,810
5 mol L <sup>-1</sup>	0,273	154,930	0,526	119,810	0,613	144,600	0,893	144,600
Picuri catodice								
conc. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	i <sub>pc1</sub>		i <sub>pc2</sub>		i <sub>pc3</sub>		i <sub>pc4</sub>	
	E(V)	j(mA/cm <sup>2</sup> )	E(V)	j(mA/cm <sup>2</sup> )	E(V)	j(mA/cm <sup>2</sup> )	E(V)	j(mA/cm <sup>2</sup> )
1 mol L <sup>-1</sup>	-0,015	-37,182	-	-	-	-	0,706	-14,46
2 mol L <sup>-1</sup>	-0,015	-39,248	-	-	-	-	0,713	-20,657
3,5 mol L <sup>-1</sup>	-0,016	-88,824	0,373	-113,610	0,444	-109,480	0,728	-33,051
5 mol L <sup>-1</sup>	-0,017	-109,480	0,368	-159,060	0,433	-159,060	0,782	-18,591

Lărgind domeniul de potențial, în care se lucrează de ex. până la 1,2 V/ESC (figura 2.2.3.a comparativ cu figura 2.2.3.b), procesele de degradare oxidativă se accentuează, picurile intermediare cresc în înălțime. Cu creșterea numărului de cicluri, raportul i<sub>pa2</sub>/i<sub>pa1</sub> descrește monoton, inhibarea procesului de hidroliză se datorează faptului că macrocationradicalul în creștere este un nucleofil mai puternic decât apa care atacă anilina, reacția de polimerizare continuând. Se observă că polianilina are un efect autocatalitic.

Prezența produșilor de hidroliză degradativă în filmul polimeric, afectează caracteristicile acestuia, polymerul nu este aderent la suprafața electrodului, se depune sub formă de pudră. În urma hidrolizei degradative a polymerului se poate obține un produs chinonic care poate participa la reacții redox, conform reacției 2.2.7:



Hidroliza degradativă duce la scindarea unor legături C=N, cu efect asupra lungimii lanțului macromolecular, are loc în acest caz scurtarea lanțului de polianilină.

Prin îngustarea domeniului de potențial, precum și cu scăderea numărului de cicluri (de la 35 la 15 cicluri) s-au obținut filme PANI mai subțiri și mai aderente la electrod, polimerizarea oprindu-se la emeraldină (verde).

Pentru filmele de polianilină depuse electrochimic pe electrod de platină, datele voltametrice sunt prezentate în tabelul 2.2.2.

**Tabelul 2.2.2.** Cantitatea de electricitate consumată, capacitatea filmului de polianilină, la polimerizarea anilinei pe electrod de platină.

conc. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Q <sub>dep</sub> <sup>*</sup> , mC/cm <sup>2</sup>	Q <sub>cv</sub> <sup>**</sup> , mC/cm <sup>2</sup>	C <sup>***</sup> , mF/cm <sup>2</sup>	Gradul de dopare, x
1 mol L <sup>-1</sup>	428,804	7,2	3,8	0,05
2 mol L <sup>-1</sup>	426,112	11,7	5,2	0,08
3,5 mol L <sup>-1</sup>	419,698	14,3	7,2	0,11
5 mol L <sup>-1</sup>	420,741	19,2	11,3	0,18

\* Q<sub>dep</sub> - s-a calculat cantitatea de electricitate consumată la obținerea filmului de PANI, calculată prin integrarea voltamogramei (după 7 ciclări).

\*\* Q<sub>cv</sub> - s-a determinat prin integrarea voltamogramei filmului obținut prin consumul a Q<sub>dep</sub> mC cm<sup>-2</sup>, la ciclarea în acid sulfuric

\*\*\* C - s-a determinat cu relația 2.2.

X- s-a determinat cu formula 2.1.

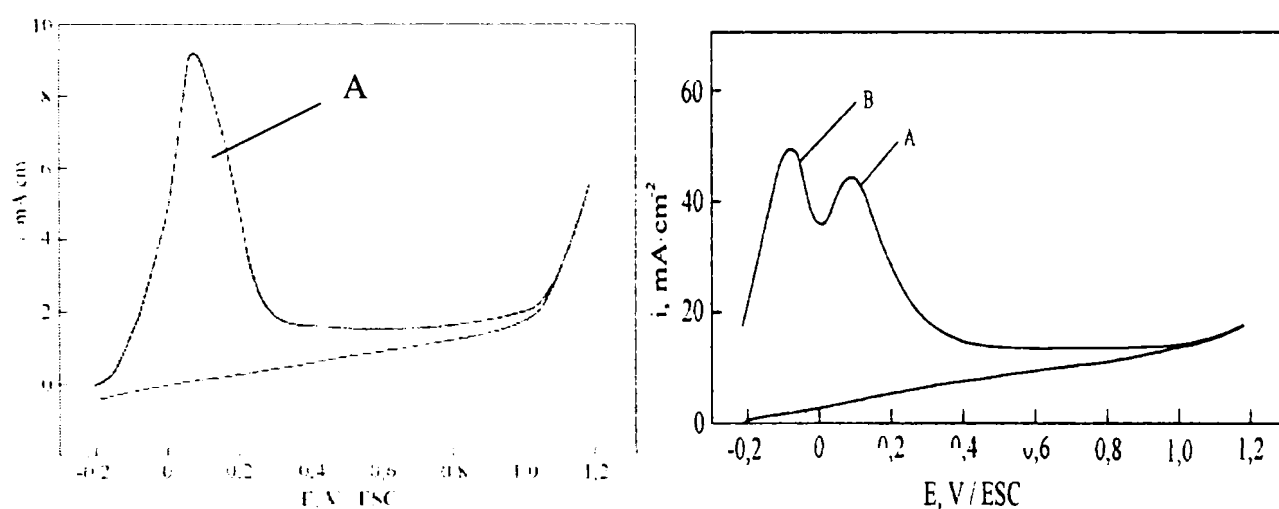
Analiza datelor prezentate în tabelul 2.2.2. arată o creștere a capacității filmului polimeric cu creșterea acidității mediului de reacție. Obținerea polianilinei în forma conductoare este limitată de aciditatea soluției; o soluție slab acidă duce la obținerea unui polimer slab conductor. O comparație între datele obținute și cele de literatura, în aceleași

condiții de sinteză, nu s-a putut realiza datorită faptului că aceste date nu au fost publicate [222,223]. Însă, valorile calculate (cuprinse între 3,8 și 11,3 mF cm<sup>-2</sup>) sunt de același ordin de mărime cu cele obținute la sinteza electrochimică a polianilinei pe electrod de platină, în soluție de acetonitril și 1 mol L<sup>-1</sup> HBF<sub>4</sub> (cuprinse între 5,6 și 10,5 mF cm<sup>-2</sup>) [215].

Polianilina obținută electrochimic s-a analizat prin spectroscopie de IR și UV-VIS, viscozitate inerentă.

### 2.2.3. Polimerizarea anilinei pe electrozi de nichel și nichel scheletat

Studiul electrochimic al polimerizării anilinei pe electrozi de nichel scheletat în soluții de acid sulfuric, a fost efectuat comparativ cu polimerizarea anilinei pe nichel lucios, s-au înregistrat voltamograme ciclice în domeniul în care are loc creșterea filmului de polimer (figura 2.2.6. a,b).



a) Ni lucios;

b) Ni scheletat

**Figura 2.2.6.** Voltamograme ciclice trasate în acid sulfuric 1 mol L<sup>-1</sup>, viteza de scanare 20 mV s<sup>-1</sup> pe a) nichel lucios; b) nichel scheletat.

În figura 2.2.6. sunt redate voltamogramele ciclice trasate pe nichel lucios (a) și nichel scheletat (b) în soluție de acid sulfuric 1 mol L<sup>-1</sup>. Se constată că, la primul ciclu de baleiere a potențialului, apare picul A, care poate fi atribuit formării stratului de oxid de nichel pasivator sau a oxigenului chemosorbit [224], atât pe nichel lucios, cât și pe nichel scheletat. Acest pic nu mai apare la următoarele cicluri de baleiere datorită instalării stării de pasivitate.

Pe nichel scheletat apare în plus picul B, care poate fi atribuit oxidării hidrogenului chemosorbit, format la limita catodică a domeniului de potențial, la care a fost plasat



potențialul inițial. Acest pic apare doar pe nichel scheletat întrucât acesta este electrocatalitic foarte activ pentru reacția de formare a hidrogenului, prezentând și o suprafață specifică foarte mare față de nichel lucios.

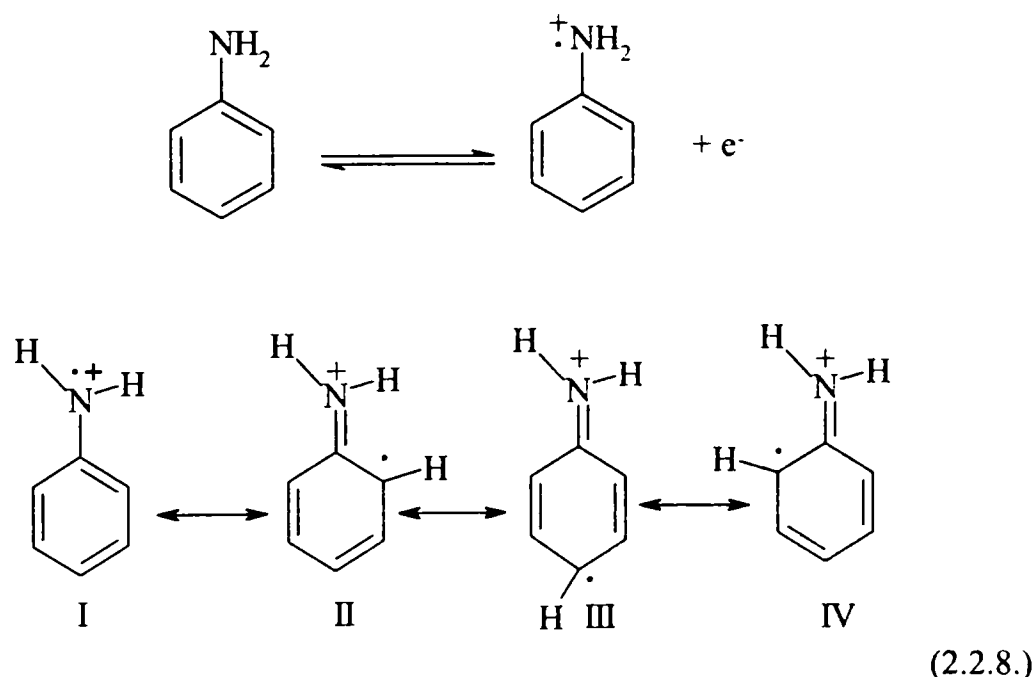
La limita anodică a domeniului de potențial baleiat are loc procesul de degajare a oxigenului.

Se poate aprecia că, după primul ciclu de baleiere, viteza proceselor anodice, care au loc în domeniul de potențial în care se formează pelicula de polianilină, este neînsemnată, astfel încât se poate concluziona că pe nichel scheletat, la fel ca și pe nichel lucios, poate fi studiat procesul de oxidare a anilinei în mediu de acid sulfuric [225].

Nu se poate lucra în mediu de acid clorhidric datorită faptului că este împiedicată instalarea stării de pasivitate.

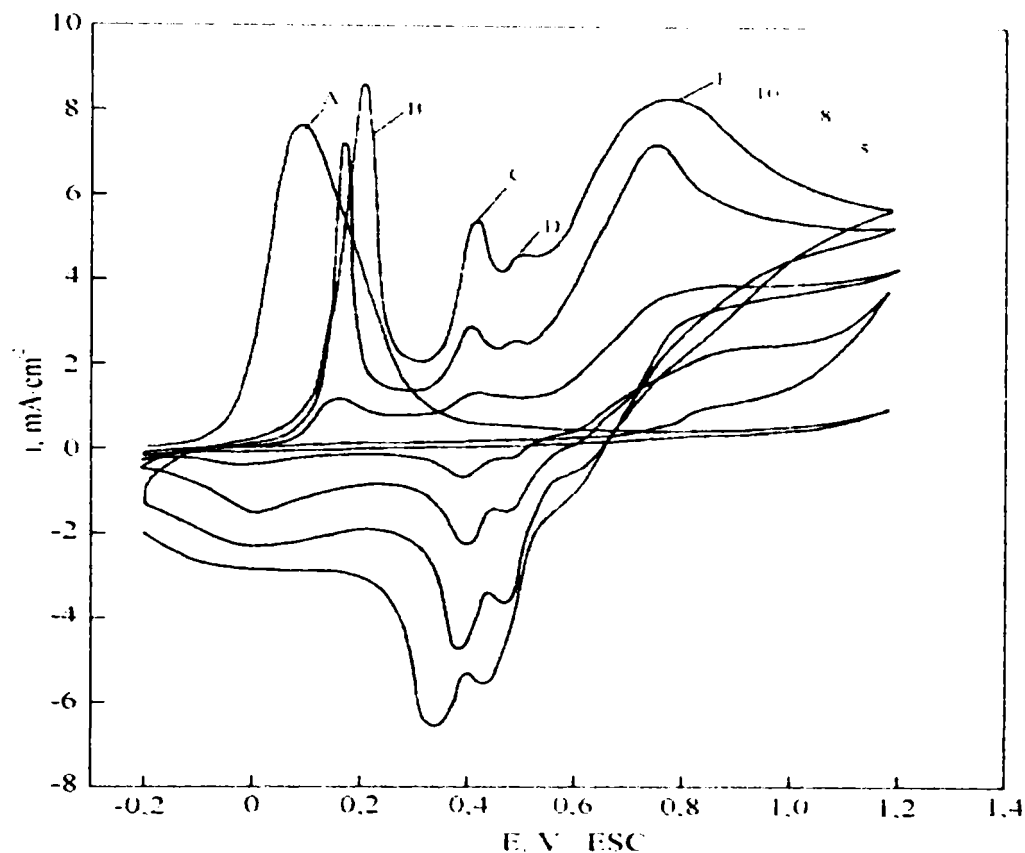
În figura 2.2.7. sunt prezentate voltamogramele ciclice trasate într-o soluție de 0,027 mol L<sup>-1</sup>, anilină în acid sulfuric 1 mol L<sup>-1</sup>, pe electrod de nichel lucios, la o viteză de polarizare de 20 mV s<sup>-1</sup>.

În primul ciclu de baleiere se constată apariția picului A de formare a stratului oxidic. După instalarea stării de pasivitate (ciclurile 1,2,3), începând cu ciclul 4, pe ramura anodică a voltamogramelor se observă apariția unui pic la E<sub>p</sub> = +0,85 V/ESC, atribuit generării unui radical-cation [186,216-218], conform reacției 2.2.3., stabilizat prin rezonanță conform structurilor limită I-IV (2.2.8):



La următoarele cicluri (5-11), se constată apariția picurilor de oxidare B, C, D și E la (picul B: E<sub>p</sub> = 0,150 V; picul C: 0,430 V; picul D: 0,520 V și picul E: 0,830 V), asociate proceselor prezentate în reacțiile 2.2.4 ÷ 2.2.6.. Aceste picuri se deplasează spre potențiale

ușor mai pozitive – primele trei – și spre potențiale mai negative – ultimul – cu creșterea numărului de cicluri. Picul B a fost atribuit formării radical-cationilor în lanțul polimeric în creștere, picurile C și D se pot atribui oxidării unor compuși intermediari formați sau a dicationilor prezenți în lanțul polimeric, iar picul E etapei de oxidare a radical-cationilor formați la imina corespunzătoare, conform reacțiilor 2.2.4 și 2.2.5.



**Figura 2.2.7.** Voltamograme ciclice obținute la sinteza electrochimică a filmelor PANI în soluții de acid sulfuric  $1 \text{ mol L}^{-1}$ , pe electrod de Ni lucios, viteza de polarizare  $20 \text{ mV s}^{-1}$ , numărul de cicluri:10 .

Referitor la picul E, se poate afirma că el corespunde oxidării anilinei pe electrodul de nichel acoperit cu polianilină, cu excepția primului ciclu în care se realizează oxidarea anilinei pe electrod de nichel curat, se observă accentuarea acestor picuri, datorită creșterii cantității de polimer depus pe electrod și implicit a speciilor intermediare formate în cursul reacțiilor de electrod.

La parcurgerea domeniului de potențial în sens catodic se observă trei picuri la potențiale de aproximativ  $+0,458 \text{ V}$ ,  $+0,380 \text{ V}$  și  $-0,05 \text{ V}$ , care se deplasează spre valori de potențial ușor mai negative, cu creșterea numărului de cicluri, în final picurile se suprapun. Aceste picuri corespund probabil proceselor reversibile asociate picurilor D și E. Tot la parcurgerea domeniului de potențial în sens catodic se observă un pic de reducere la  $+0,010$

V, care corespunde picului anodic B și care, cu creșterea numărului de cicluri, se deplasează spre valori mai negative ( $-0,05\text{V}$ ).

La oxidarea anilinei pe electrod de nichel lucios se observă apariția a 4 picuri anodice și 3 picuri catodice (figura 2.2.8.). Caracteristicile acestor picuri în funcție de concentrația acidului sulfuric utilizat sunt prezentate în tabelul 2.2.3.

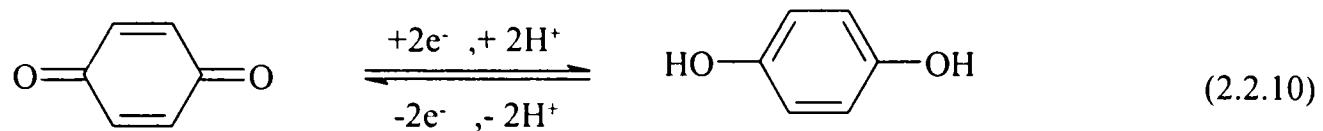
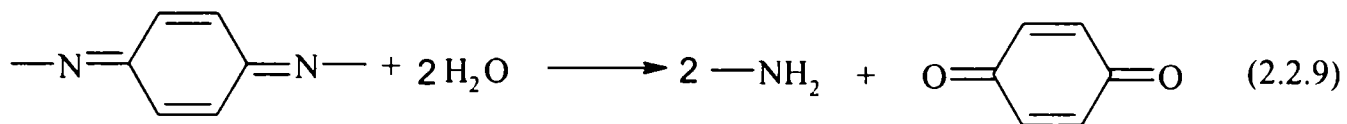
**Tabelul 2.2.3.** Caracteristicile picurilor anodice și a picurilor catodice obținute la sinteza electrochimică a PANI, pe nichel lucios [226].

Picuri anodice								
conc. $\text{H}_2\text{SO}_4$	$i_{pa1}$		$i_{pa2}$		$i_{pa3}$		$i_{pa4}$	
	E(V)	$j(\text{mA}/\text{cm}^2)$	E(V)	$j(\text{mA}/\text{cm}^2)$	E(V)	$j(\text{mA}/\text{cm}^2)$	E(V)	$j(\text{mA}/\text{cm}^2)$
$1 \text{ mol L}^{-1}$	0,152	18,210	0,436	19,322	0,570	19,785	0,830	21,891
$2 \text{ mol L}^{-1}$	0,171	19,352	0,440	19,825	0,573	19,992	0,835	22,103
$3 \text{ mol L}^{-1}$	0,185	20,321	0,465	20,351	0,591	20,753	0,838	22,561
$4 \text{ mol L}^{-1}$	0,198	21,456	0,489	25,624	0,608	28,278	0,849	29,562
Picuri catodice								
conc. $\text{H}_2\text{SO}_4$	$i_{pc1}$		$i_{pc2}$		$i_{pc3}$		$i_{pc4}$	
	E(V)	$j(\text{mA}/\text{cm}^2)$	E(V)	$j(\text{mA}/\text{cm}^2)$	E(V)	$j(\text{mA}/\text{cm}^2)$	E(V)	$j(\text{mA}/\text{cm}^2)$
$1 \text{ mol L}^{-1}$	-0,05	-17,182	0,380	-0,620	0,458	-16,110	-	-
$2 \text{ mol L}^{-1}$	-0,06	-19,248	0,388	-0,690	0,462	-16,420	-	-
$3 \text{ mol L}^{-1}$	-0,07	-19,724	0,390	-0,710	0,466	-18,650	-	-
$4 \text{ mol L}^{-1}$	-0,09	-19,980	0,398	-0,765	0,468	-19,550	-	-

În timpul oxidării electrochimice s-a observat depunerea pe electrod a unui strat de polimer a cărui culoare trece alternativ din verde în albastru, în funcție de valoarea potențialului.

După mai multe ciclări în domeniul  $-0,200 \div +1,200 \text{ V/ESC}$ , se observă accentuarea picurilor C și D, datorată reacțiilor de degradare a filmului polimeric. Reacțiile (2.2.9 și 2.2.10) de degradare apar ca urmare a hidrolizei grupărilor oxidate din lanțul polimeric.

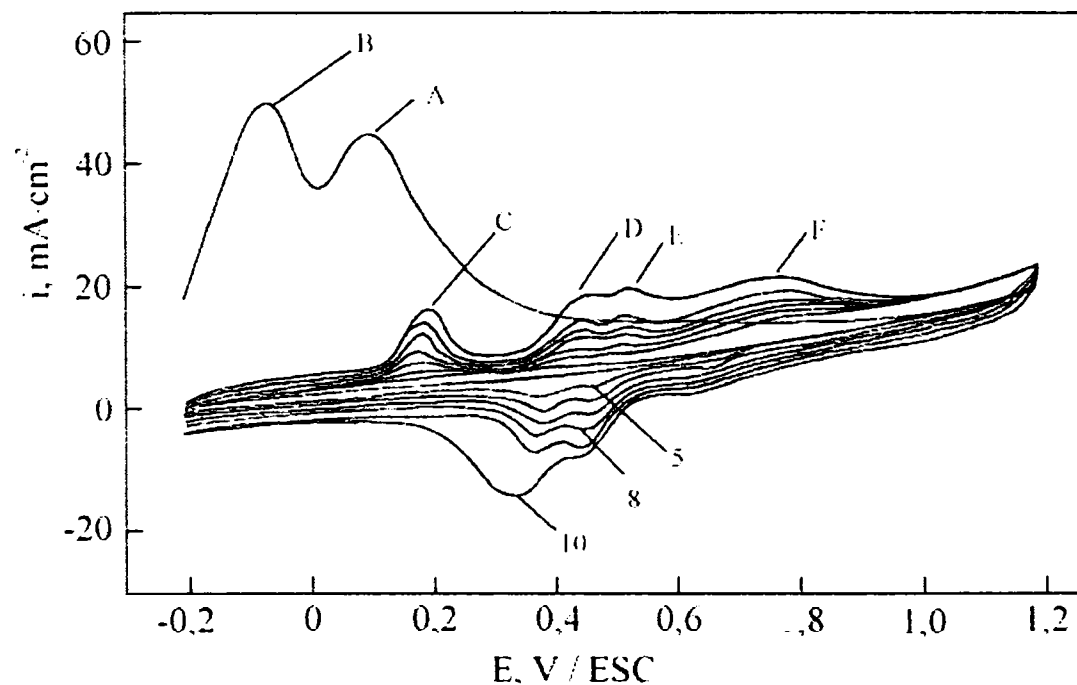
Din raportul înălțimilor picurilor B și C se poate aprecia viteza reacție de hidroliză degradativă a polianilinei față de viteza de creștere a filmului polimeric. Din tabelul 2.2.2. rezultă că viteza de hidroliza degradativă este însemnată (deși înălțimea picului B crește cu numărul de ciclări și cu creșterea concentrației mediului, crește și înălțimea picurilor C și D).



Acest lucru se poate observa și din alura spectrelor IR înregistrate care prezintă un pic caracteristic benzochinonei la 1654, 1313, 1080 944 și 885  $\text{cm}^{-1}$  (paragraful 2.2.4.1).

Îngustând domeniul de potențial în care se lucrează de ex. până la 0,8 V/ESC (figura 2.2.10.) procesele de degradare oxidativă sunt ușor atenuate, picurile intermediare scad în înălțime. Cu creșterea numărului de cicluri, raportul  $i_{pa2}/i_{pa1}$  crește monoton, accentuarea procesului de hidroliză se datorează faptului că macrocation-radicalul în creștere participă atât la reacții de întrerupere, respectiv degradare oxidativă, cât și la reacții de propagare, atacă anilina, reacția de polimerizare continuând.

Alura voltamogramelor ciclice trasate în soluție de acid sulfuric 1 mol  $\text{L}^{-1}$ , pe electrod de Ni scheletat în domeniul de potențial  $-0,200 \div +1,200$  V/ESC, la o viteză de polarizare de 20  $\text{mV s}^{-1}$  (figura 2.2.8.), este similară cu cea a celor înregistrate pe electrod de nichel lucios.



**Figura 2.2.8.** Voltamograme ciclice obținute la sinteza electrochimică a filmelor PANI în soluții de acid sulfuric 1 mol  $\text{L}^{-1}$  pe electrod de Ni scheletat, viteza de polarizare 20  $\text{mV s}^{-1}$ .

Pe electrodul de nichel scheletat procesul de oxidare începe mai greu, explicabil prin faptul că, pe nichel scheletat densitatea de curent reală este mult mai mică, decât densitatea de curent pe nichel lucios.

La al 5-lea ciclul de baleiere a potențialului, începe oxidarea anilinei cu generarea unui radical-cation, conform reacției 2.3.

Pentru ciclurile următoare se observă apariția unui număr de patru picuri anodice la  $E_p = +0,170$  V/ESC,  $+0,430$  V/ESC,  $+0,540$  V/ESC și  $+0,780$  V/ESC. Aceste picuri se deplasează spre potențiale ușor mai pozitive – primele trei – și spre potențiale mai negative – ultimul – cu creșterea numărului de cicluri.

La parcurgerea domeniului de potențial în sens catodic se observă două picuri catodice  $E_p = +0,480$  V/ESC și  $+0,400$  V/ESC, care se deplasează spre valori de potențial mai negative, cu creșterea numărului de cicluri, care în final se suprapun.

Caracteristicile acestor picuri în funcție de concentrația acidului sulfuric utilizat sunt prezentate în tabelul 2.2.4.

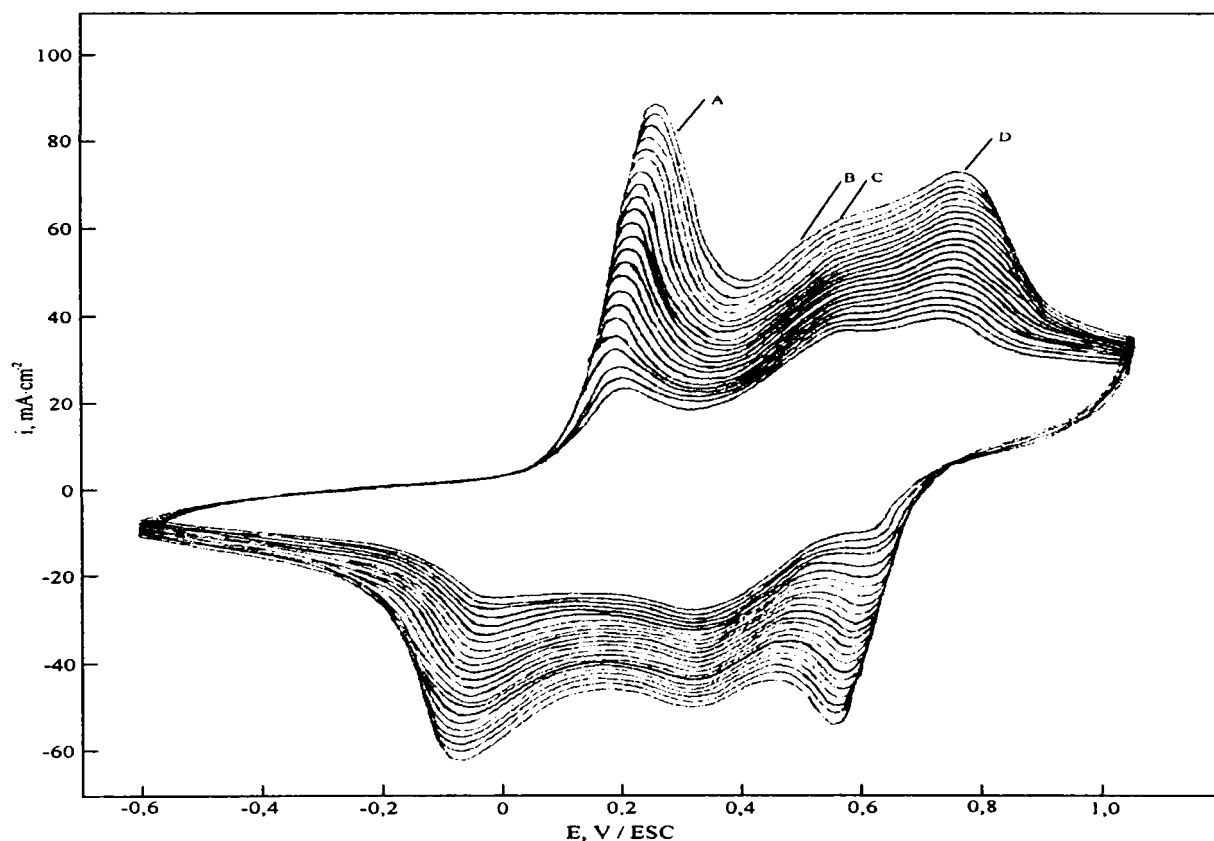
**Tabelul 2.2.4.** Caracteristicile picurilor anodice și a picurilor catodice obținute la sinteza electrochimică a PANI, pe nichel scheletat [226].

Picuri anodice								
conc. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	i <sub>pa1</sub>		i <sub>pa2</sub>		i <sub>pa3</sub>		i <sub>pa4</sub>	
	E(V)	j(mA/cm <sup>2</sup> )	E(V)	j(mA/cm <sup>2</sup> )	E(V)	j(mA/cm <sup>2</sup> )	E(V)	j(mA/cm <sup>2</sup> )
1 mol L <sup>-1</sup>	0,150	49,410	0,430	45,550	0,550	40,100	0,830	53,110
2 mol L <sup>-1</sup>	0,170	51,657	0,432	46,230	0,560	40,910	0,835	54,231
3 mol L <sup>-1</sup>	0,185	62,782	0,520	52,310	0,582	59,350	0,838	89,920
4 mol L <sup>-1</sup>	0,190	84,930	0,529	65,230	0,605	64,600	0,849	92,250
Picuri catodice								
conc. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	i <sub>pc1</sub>		i <sub>pc2</sub>		i <sub>pc3</sub>		i <sub>pc4</sub>	
	E(V)	j(mA/cm <sup>2</sup> )	E(V)	j(mA/cm <sup>2</sup> )	E(V)	j(mA/cm <sup>2</sup> )	E(V)	j(mA/cm <sup>2</sup> )
1 mol L <sup>-1</sup>	-0,05	-37,182	0,380	-0,620	0,458	-46,310	-	-
2 mol L <sup>-1</sup>	-0,06	-39,248	0,388	-0,690	0,462	-48,420	-	-
3 mol L <sup>-1</sup>	-0,07	-88,824	0,390	-0,710	0,466	-52,320	-	-
4 mol L <sup>-1</sup>	-0,09	-109,480	0,398	-0,765	0,468	-55,250	-	-

În timpul oxidării electrochimice s-a observat depunerea pe electrod a unui strat de polimer a cărui culoare trece alternativ din verde în albastru, în funcție de valoarea potențialului.

Din raportul înălțimilor picurilor B și C se poate aprecia viteza reacție de hidroliză degradativă a polianilinei, față de viteza de creștere a filmului polimeric. Din datele prezentate în tabelul 2.2.4., rezultă că hidroliza degradativă a filmului de polianilină este mult mai accentuată pe nichel scheletat, comparativ cu electrodul de nichel lucios (cu numărul de ciclări și cu creșterea concentrației de acid din mediu, crește înălțimea picului B, iar înălțimea picurilor C și D crește mai pronunțat). Această accentuare a hidrolizei degradative a polimerului se poate atribui suprafeței scheletate. Pentru comparație s-au trasat voltamograme ciclice în condiții identice, pe electrozi de grafit care prezintă de asemenea o suprafață poroasă.

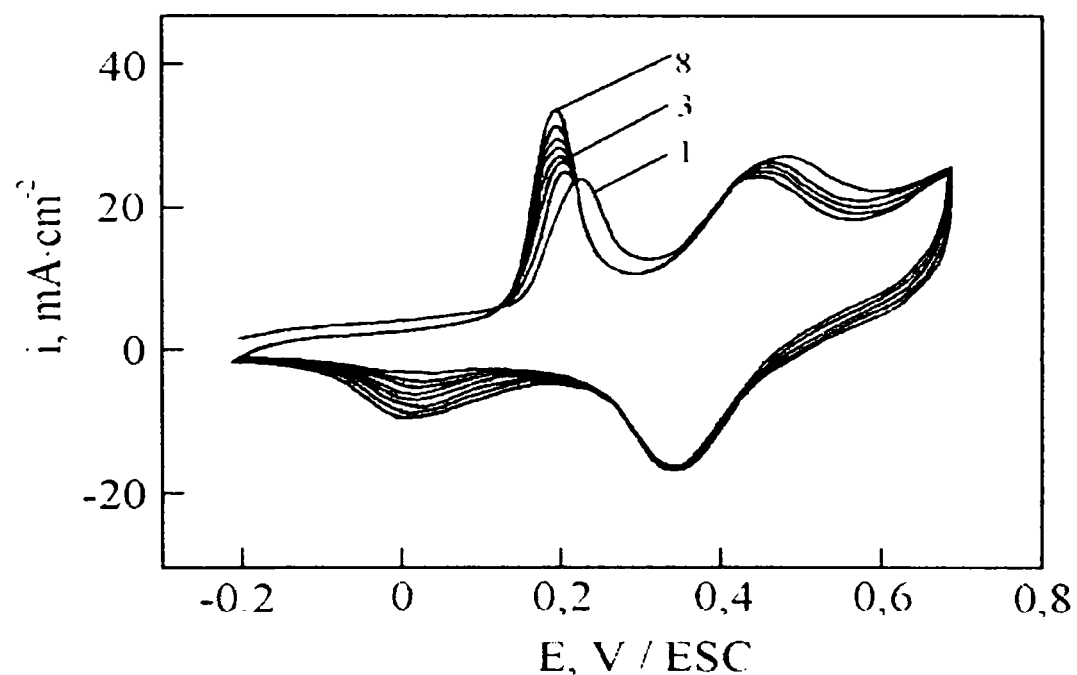
În figura 2.2.9. sunt prezentate voltamogramele ciclice trasate în mediu acid pe grafit, se observă alura similară a picurilor de oxidare cu cea obținută pe platină și nichel lucios și scheletat.



**Figura 2.2.9.** Voltamograme ciclice în domeniul  $-0,200 \div +0,700$  V/ESC, obținute la sinteza electrochimică a filmelor PANI în soluții de acid clorhidric  $1 \text{ mol L}^{-1}$ , pe electrod de grafit ( $S=1 \text{ cm}^2$ ), viteza de polarizare  $20 \text{ mV s}^{-1}$ , 23 cicluri.

Valoarea densității de curent în procesul de polimerizare pe electrozi de grafit este de  $45 \text{ A cm}^{-2}$  (ciclul 8), aproape de valoare obținută pe electrozi de platină. Din raportul înălțimilor picurilor A și B se poate aprecia că viteza reacție de hidroliză degradativă a polianilinei, față de viteza de creștere a filmului polimeric pe electrozi de grafit este mult mai redusă.

Prin îngustarea domeniului de potențial în care se lucrează, de ex. până la  $0,8 \text{ V/ESC}$  (figura 2.2.9 comparativ cu figura 2.2.10.), pe electrodul de nichel scheletat, la fel ca și pe electrodul de nichel lucios, picurile intermediare, datorate formării compușilor nedorți, scad în înălțime. La fel ca și în cazul electrodului de nichel lucios, cu creșterea numărului de cicluri, raportul  $i_{pa2}/i_{pa1}$  crește monoton, accentuarea procesului de hidroliză se datorează faptului că macrocation-radicalul în creștere participă atât la reacții de întrerupere, respectiv degradare oxidativă, cât și la reacții de propagare, atacă anilina, reacția de polimerizare continuând.

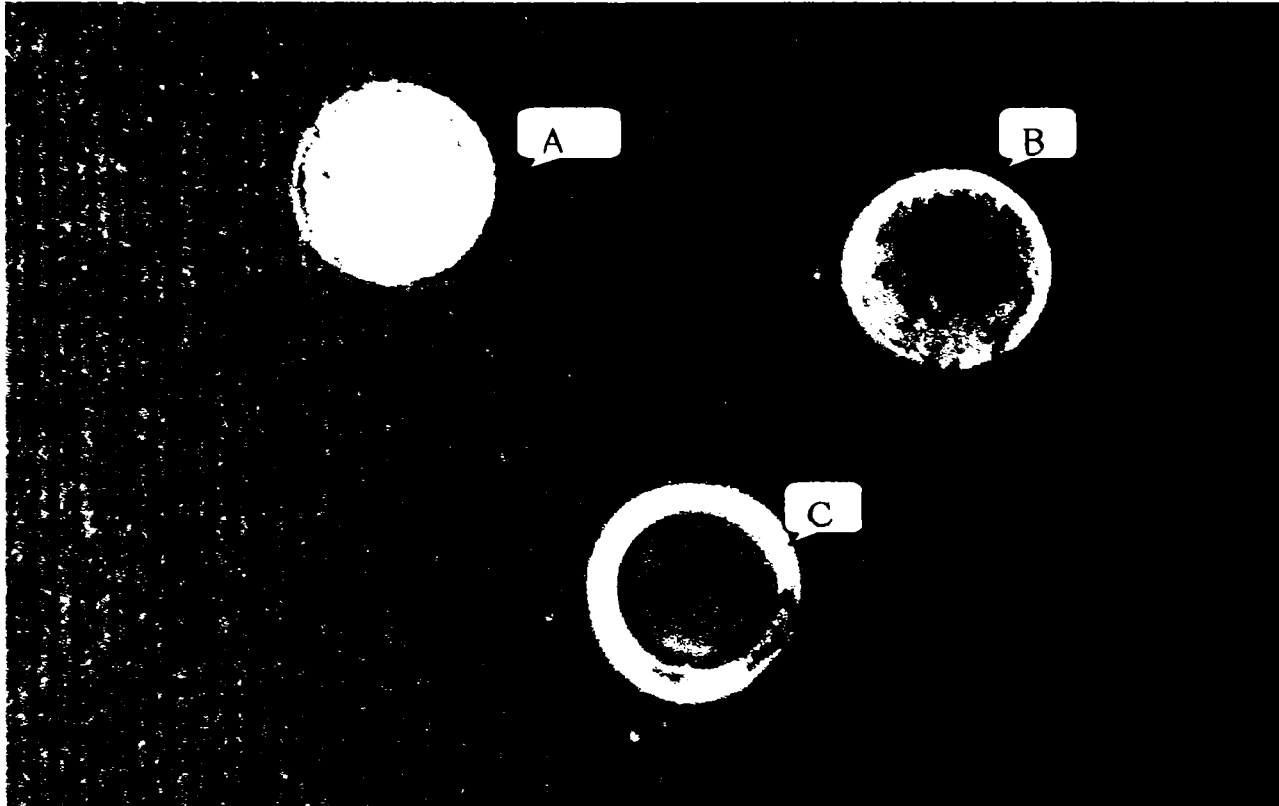


**Figura 2.2.10.** Voltamograme ciclice în domeniul  $-0,200 \div +0,700 \text{ V/ESC}$ , obținute la sinteza electrochimică a filmelor PANI în soluții de acid sulfuric  $1 \text{ mol L}^{-1}$ , pe electrod de Ni scheletat, viteza de polarizare  $20 \text{ mV s}^{-1}$ , 8 cicluri.

Prin îngustarea domeniului de ciclare ( $-0,200 \div +0,700 \text{ V/ESC}$ ), după inițierea procesului de polimerizare, alura voltamogramelor ciclice se simplifică, se observă dispariția picului intermediar de oxidare (picul C), datorat probabil produșilor secundari și creșterea intensității primului pic anodic de la aproximativ  $20 \text{ mA cm}^{-2}$  la cca.  $40 \text{ mA cm}^{-2}$ .

Potentiostatic, polianilina s-a obținut pe electrozi de nichel scheletat, menținând pentru primele 60 s, electrodul la un potențial de +1,00 V, apoi pentru a limita formarea produșilor secundari, potențialul se reduce la 0,700 V.

În figura 2.2.11 sunt prezentați electrodul de nichel scheletat utilizat și electrozii de nichel lucios, respectiv scheletat pe care s-a depus electrochimic polianilină în condițiile menționate.



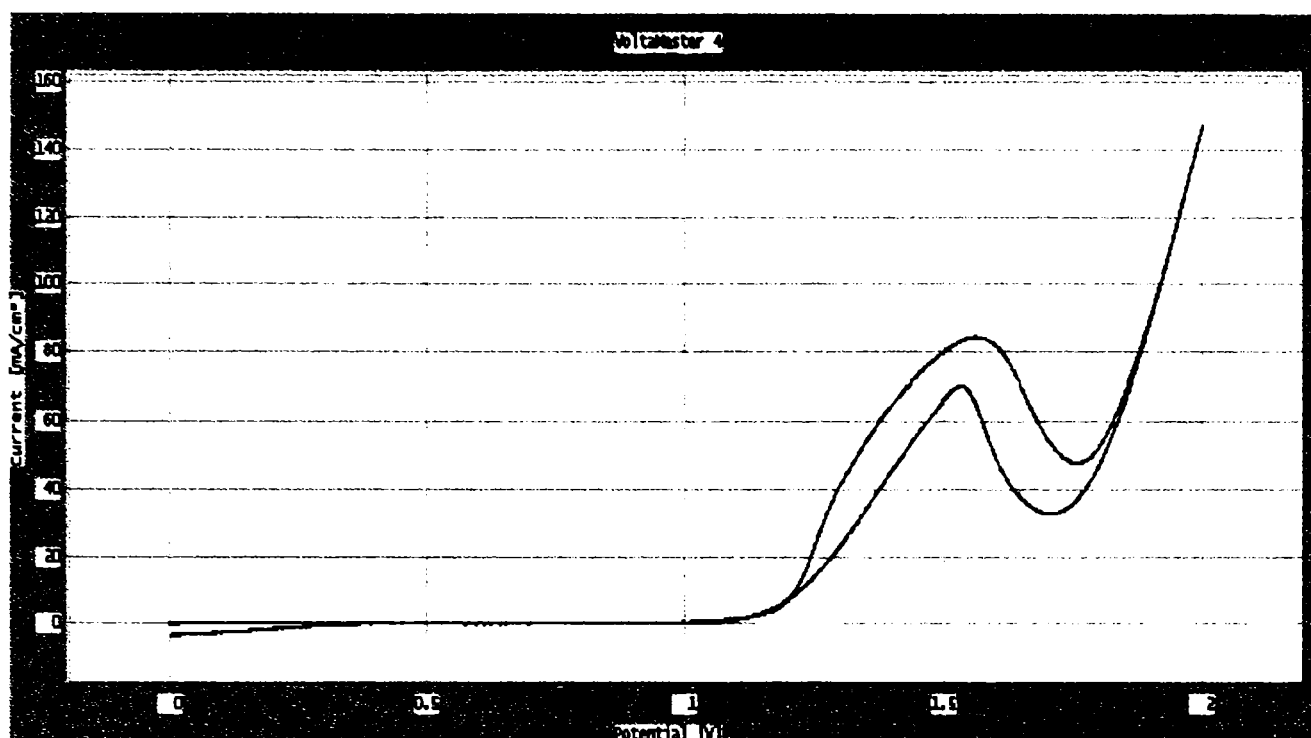
**Figura 2.2.11.** Electrozi : A: nichel schelatat; B: nichel scheletat – polianilină, C: nichel lucios- polianilină.

#### 2.2.4. Polimerizarea anilinei pe electrozi de inox

Pentru studierea procesului de oxidare electrochimică, pe electrozi de inox, s-a înregistrat în primă fază, curba de polarizare în domeniul  $0 \div 2$  V/ESC, pentru stabilirea domeniului de lucru.

În mediu acid (acid sulfuric  $3,5 \text{ mol L}^{-1}$ ), electrozii de inox prezintă un pic de oxidare la un potențial  $E = 1,2$  V, datorat dizolvării ionilor de Cr din electrodul de inox.

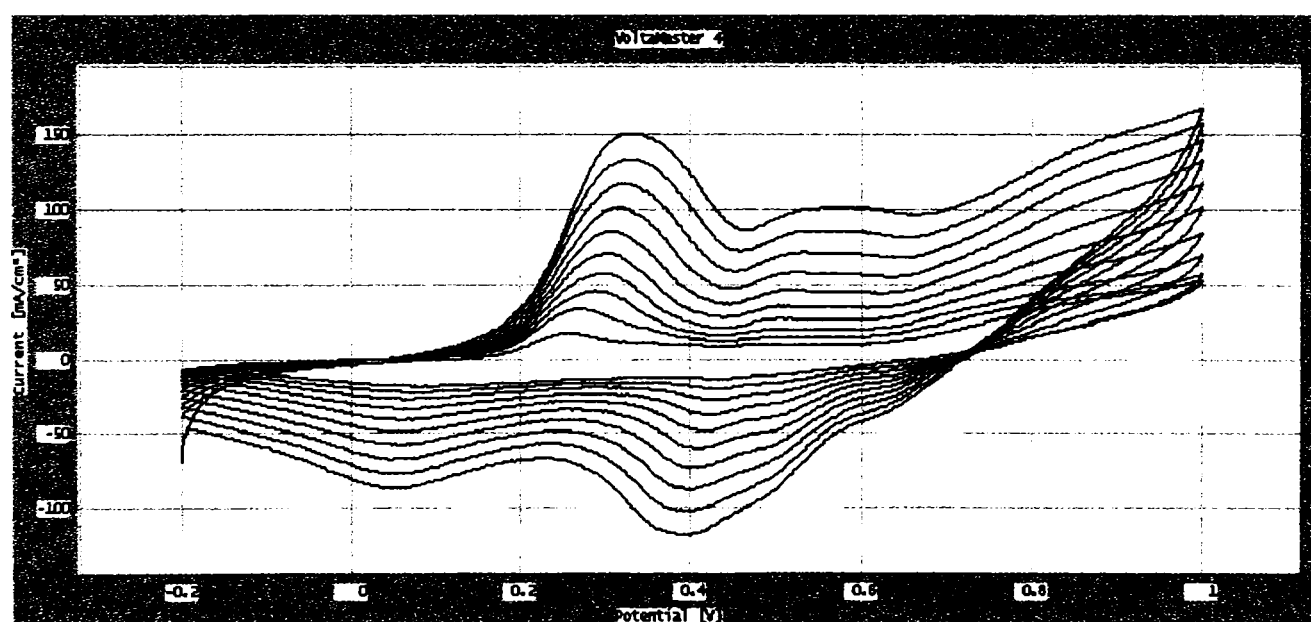




**Figura 2.2.12.** Curbe de polarizare ciclice pe inox în acid sulfuric 3,5 mol L<sup>-1</sup>, viteza de polarizare mV s<sup>-1</sup>.

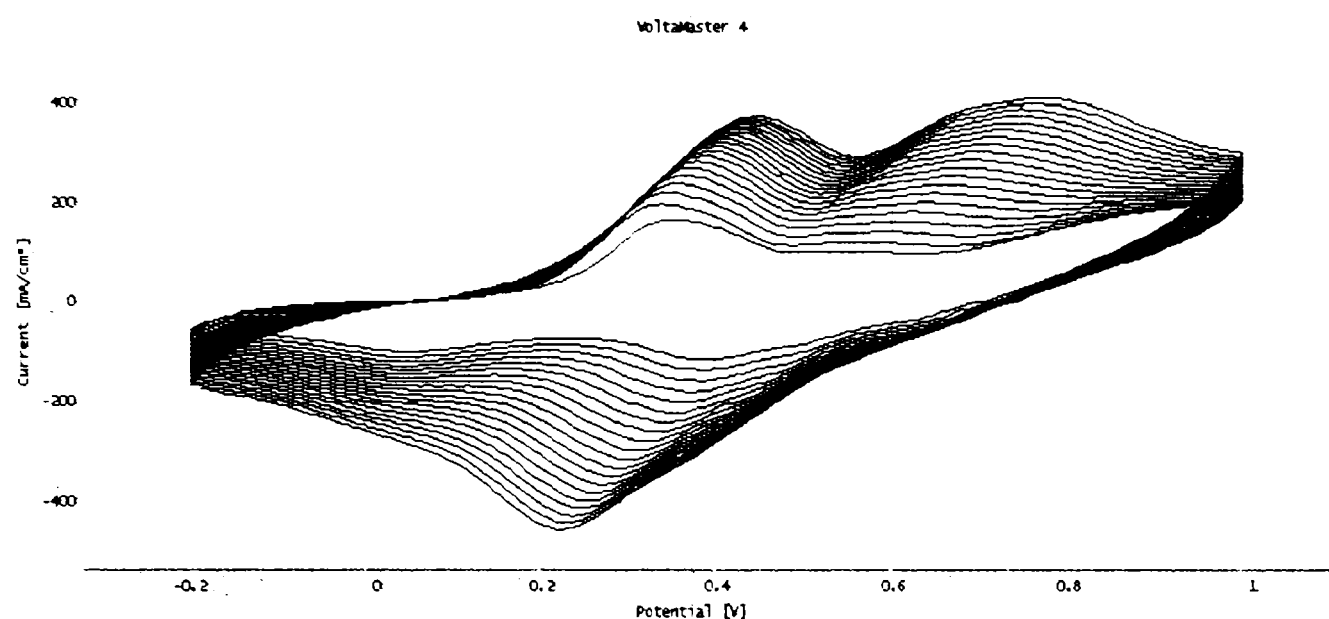
Procesul de polimerizare se inițiază mai greu decât pe platină și nichel, având loc doar dacă potențialul se baleiază în domeniul -0,2 ÷ +1,5V.

Alura picurilor de oxidare este similară cu cea obținută pe platină și nichel.



**Figura 2.2.13.** Voltamograme ciclice obținute pentru o soluție de 0,2 mol L<sup>-1</sup> anilină în acid sulfuric 3,5 mol L<sup>-1</sup>, pe electrod de Pt, viteza de polarizare 100 mV s<sup>-1</sup>, 10 cicluri [249].

Cu creșterea numărului de cicluri stratul de polianilină, crește și intensitatea picurilor corespunzătoare produselor de degradare.



**Figura 2.2.14.** Voltamograme ciclice obținute pentru o soluție de  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$  anilină în acid sulfuric  $3,5 \text{ mol L}^{-1}$ , pe electrod de Pt, viteza de polarizare  $100 \text{ mV s}^{-1}$ , 20 cicluri.

S-a încercat obținerea pe cale electrochimică a polianilinei, nu numai ca film depus pe electrod, ci și sub formă de pulbere. În acest scop s-a lucrat cu electrozi de inox cu suprafață mare ( $S$  anodică =  $35,35 \text{ cm}^2$  și  $S$  catodică =  $6,65 \text{ cm}^2$ ), galvanostatic, la o densitate de curent de  $10 \text{ mA/cm}^2$  și cu soluție  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$  anilină de acid sulfuric  $1 \text{ mol L}^{-1}$ . Randamentul după filtrare și spălarea cu apă distilată până la un  $\text{pH}=6,5-7$  și uscare în etuvă timp de 24 ore, a fost de 46,76%. Procentul de hidrogen (determinat conform paragrafului 2.1.2.8.) necesar reducerii polianilinei obținute electrochimic pe electrozi de inox este ridicat, 0,870 %/g probă, comparativ cu conversia emeraldinei în leucocoemeraldină care necesită o cantitate teoretică de 0,543 %H /gram emeraldină. Polimerul s-a obținut în forma oxidată - pernigranilină. Ca urmare a timpului mare de electroliză (8 ore și 40 min.) au fost favorizate procesele de oxidare a lanțului polimeric cu formarea mai multor nuclee chinoniminice și obținerea polimerului într-o stare avansată de oxidare spre forma pernigranilină. Se poate concluziona că metoda electrochimică nu permite obținerea în cantitate mare a polianilinei sub forma emeraldină sare, ci duce la obținerea polimerului în forma oxidată neconductoare - pernigranilină.

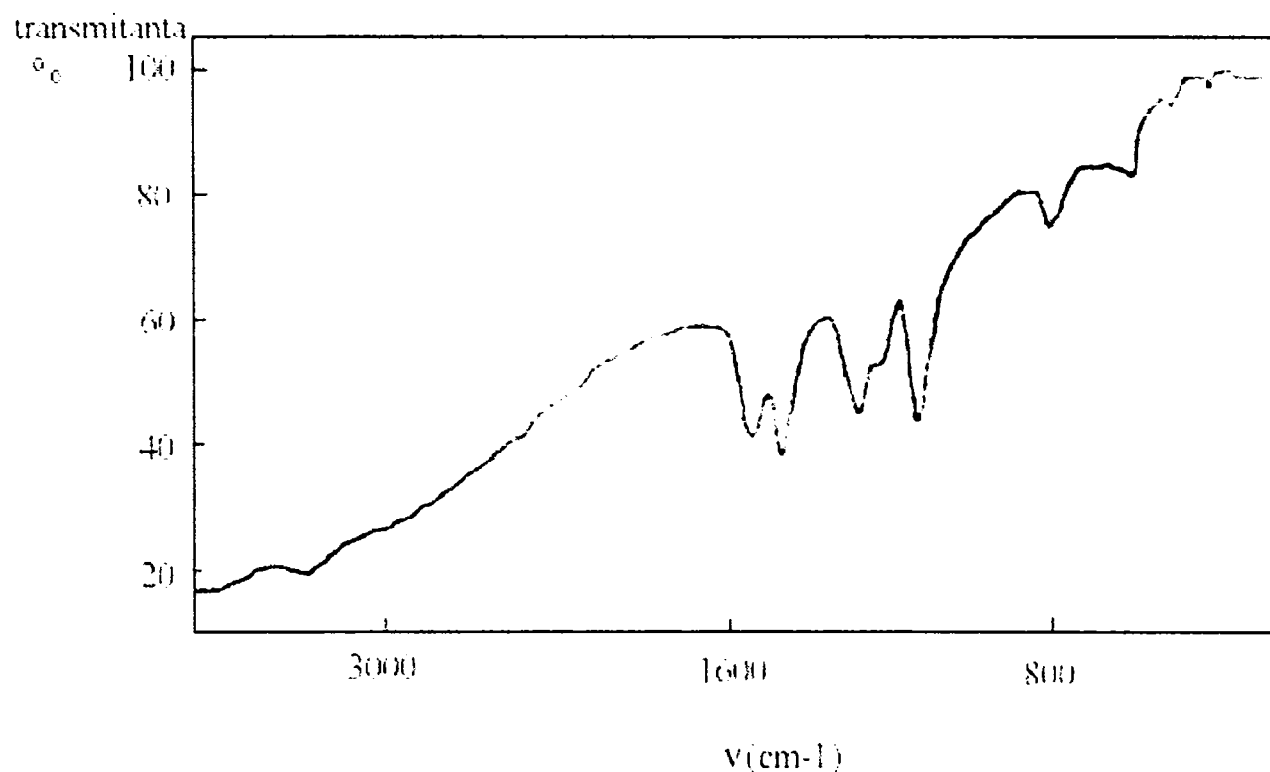
## 2.2.5. Caracterizarea filmelor de polianilină obținute electrochimic

### 2.2.5.1. Spectroscopie IR și UV-VIS

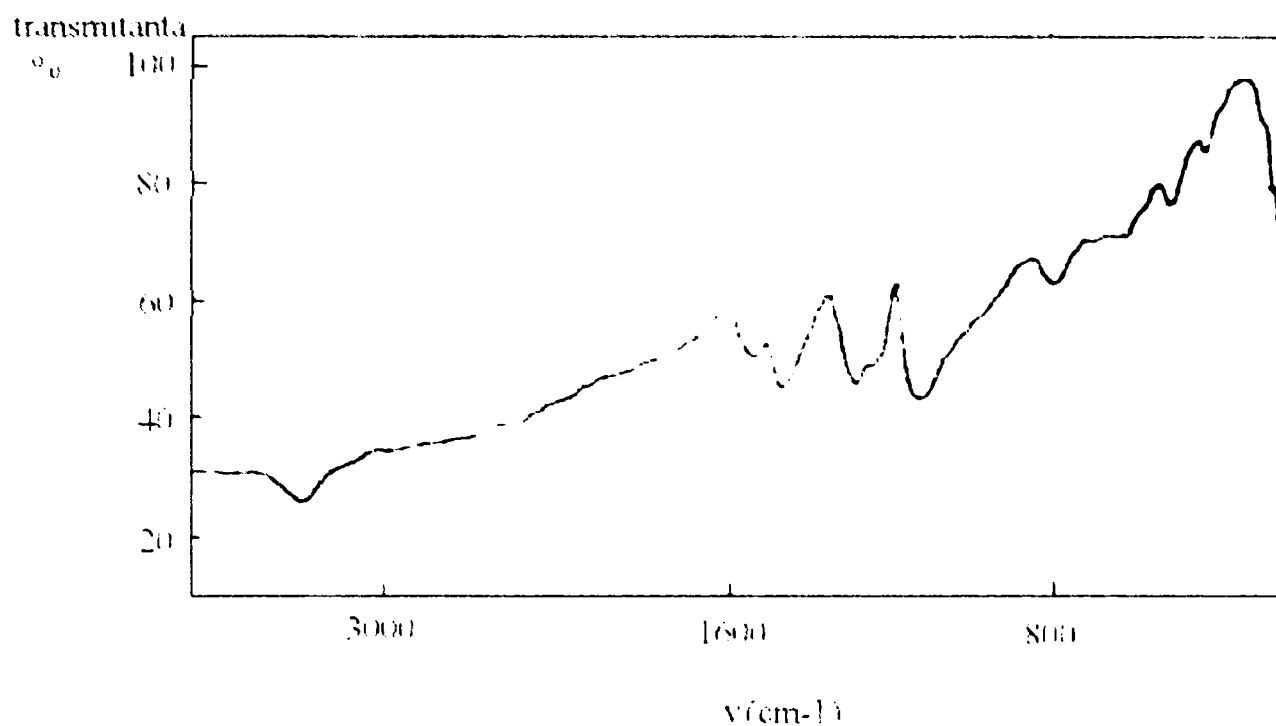
Polimerul obținut electrochimic, pe electrod de nichel și nichel scheletat s-a analizat prin spectroscopie de IR și UV-VIS. Spectrul IR s-a realizat în pastilă de bromură de potasiu cu un aparat Specord IR75.

**Spectrele IR** pentru polianilina obținută electrochimic pe nichel scheletat și nichel lucios sunt prezentate în figura 2.2.15, respectiv 2.2.16.. Ele prezintă șase picuri caracteristice majore la 830, 1256, 1315, 1509, 1575, 1600  $\text{cm}^{-1}$ , aproape independent de gradul de oxidare. Acestea sunt similare cu cele înregistrate pe electrod de platină și inox și sunt în concordanță cu datele din literatură [227-232]. Forma protonată a polianilinei prezintă benzi caracteristice grupării amoniu la 2892 și 2592  $\text{cm}^{-1}$  și absorbții slabe la 3382 și 3401  $\text{cm}^{-1}$  datorate vibrației de întindere a legăturii NH legata de nucleul benzenic.

Aceste vibrații principale se regăsesc și în spectrele probelor sintetizate chimic în mediu acid (paragraful 2.1.3.2.1.).



**Figura 2.2.15.** Spectrul IR pentru polianilina obținută la sinteza electrochimică a filmelor PANI în soluții de acid sulfuric 1 mol  $\text{L}^{-1}$ , pe electrod de Ni scheletat, viteza de polarizare 20  $\text{mV s}^{-1}$ , în domeniul  $-0,200 \div +0,700 \text{ V/ESC}$ , 8 cicluri.



**Figura 2.2.16.** Spectrul IR pentru polianilina obținută la sinteza electrochimică a filmelor PANI în soluții de acid sulfuric  $1 \text{ mol L}^{-1}$ , pe electrod de Ni scheletat, viteza de polarizare  $20 \text{ mV s}^{-1}$ , în domeniul  $-0,200 \div +0,700 \text{ V/ESC}$ , 8 cicluri.

În lanțul polimeric există nuclee chinon-iminice și aminice în proporție variabilă în funcție de domeniul de potențial și pH-ul mediului. Aceste modificări de structură observabile în spectrul IR, sunt datorate schimbării gradului de dopare, fie datorită modificării potențialului (dopare electrochimică), fie datorită modificării pH-ului (dopare chimică) și se pot urmări prin spectroscopie FTIR-in situ sau prin determinarea stării de oxidare a polianilinei, prin reducere cu  $\text{TiCl}_3$  și calcularea cantității de hidrogen necesare pentru conversia nucleelor chinoidice în nuclee benzenice (conversia emeraldinei la leuco-emeraldină). Dacă filmul de polianilină este prepolarizat anodic la un potențial de 1V, se observă din analiza spectrelor IR că intensitatea picului de absorbție la 887, 945, 1082, 1315, 1451 respectiv  $1654 \text{ cm}^{-1}$  cresc în timp ce intensitatea picului de absorbție la 1624 și  $1123 \text{ cm}^{-1}$  scad. Cu creșterea numărului de cicluri, datorită procesului de oxidare degradativă în spectrul IR al polimerului se observă apariția unor picuri la 887, 945, 1082, 1315 și  $1654 \text{ cm}^{-1}$  și scăderea intensității picului de la  $1630 \text{ cm}^{-1}$ , caracteristic grupărilor chinoidice, ceea ce indică degradarea lanțului polimeric și apariția benzochinonei - produs principal al procesului de degradare și este în acord cu datele de literatură [227-232].

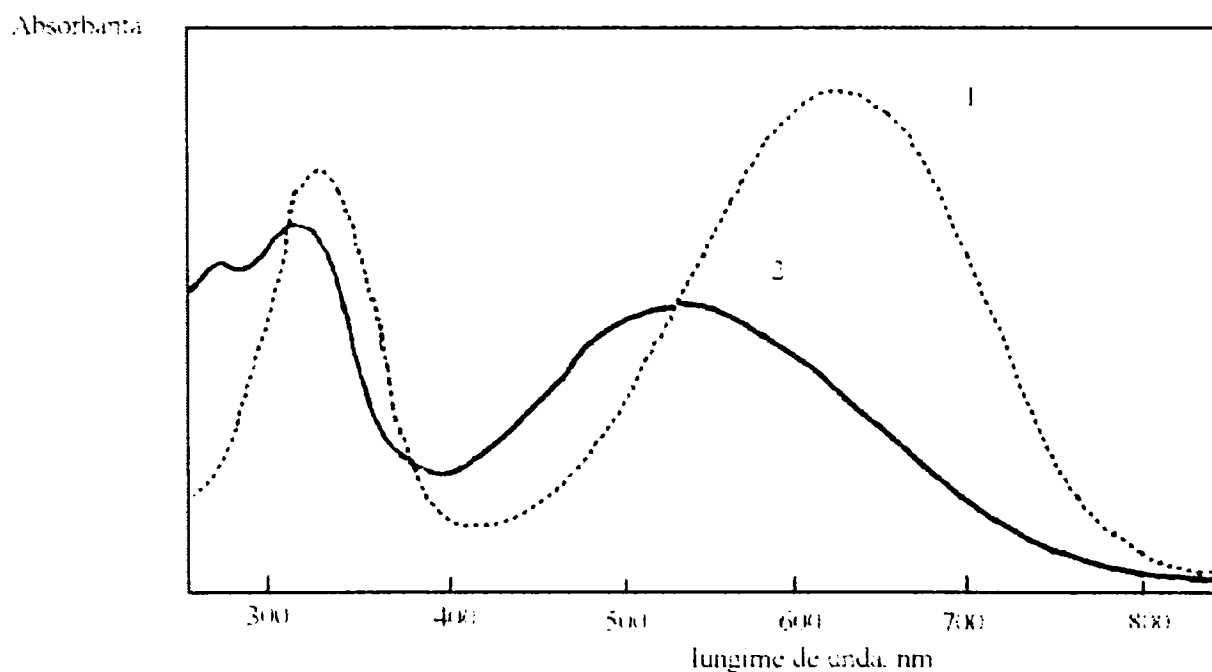
**Spectrele UV-VIS** s-au realizat în soluție de N,N dimetilformamidă. Ele permit detectarea stării de oxidare a PANI (sare sau bază). Aceste absorbții sunt caracteristice tranzițiilor:

- $\pi$ - $\pi^*$  a inelului benzenic la aproximativ 330 nm (caracteristică formei polileucoemeraldină);
  - $n$ - $\pi$  a inelului chinoidic la aproximativ 620 nm (caracteristică formei poliemeraldină);
- Deplasarea ipsocromă a picului de absorbție chinoidic (pentru tranziția  $\pi$ - $\pi^*$ ) ca urmare a oxidării totale a PANI (caracteristică formei polipernigranilinei).

Spectrul UV-VIS a bazei prezintă două benzi de absorbție în jurul valorilor 325 și 625 nm.

Forma sare prezintă două benzi de absorbție în aceeași regiune ca și forma bază (aproximativ 330 și 630 nm), ceea ce arată că o cantitate variabilă de PANI bază este prezentă și în polianilina –sare.

Spectrul de absorbție în UV-VIS pentru polianilina depusă pe platină s-a realizat în soluție de N,N dimetilformamidă. În figura 2.2.17. curba 1 este prezentat spectrul UV-VIS pentru polianilina depusă electrochimic prin ciclarea potențialului în domeniul  $-0,2 +0,800$  V/ESC a unei soluții de  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$  anilină în acid sulfuric  $2 \text{ mol L}^{-1}$ , pe suprafața unui electrod de Pt, la o viteză de polarizare  $100 \text{ mV s}^{-1}$ , 35 cicluri. S-a înregistrat un maxim de absorbție la 333 nm și absorbții mici la lungimile de undă 440 și 630 și 760 nm; acestea indică obținerea polymerului în forma emeraldină sare.



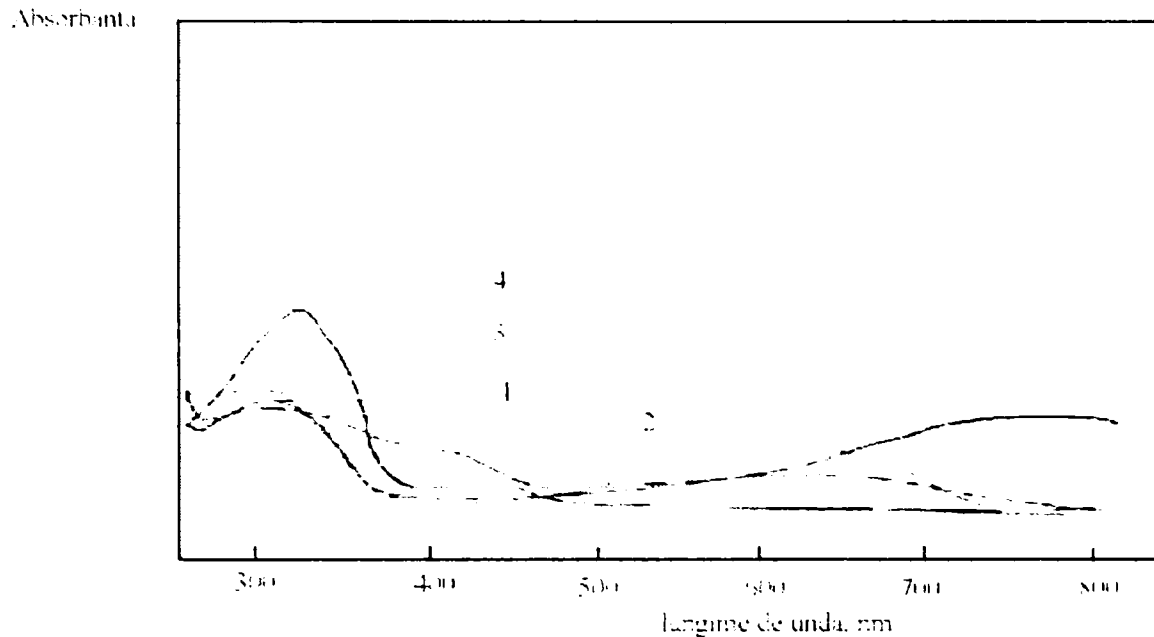
**Figura 2.2.17.** Spectrele de absorbție în UV-VIS a filmelor de PANI obținute pe electrod:

- 1) platină; 2) de inox.

În figura 2.2.17. curba 2 este prezentat spectrul UV-VIS pentru polianilina obținută galvanostatic pe electrozi de inox cu suprafață mare. S-au înregistrat maxime de absorbție la

270, 320, 440 și 570 nm. Se constată că polimerul sintetizat electrochimic pe electrozi de inox prezintă un spectru caracteristic forme de oxidare pernigranilină.

Polianilina obținută prin voltametrie ciclică atât pe nichel lucios, cât și scheletat, prezintă următoarele spectre de absorbție în UV-VIS (figura 2.2.18.).



**Figura 2.2.18.** Spectrele de absorbție în UV-VIS a filmelor de PANI obținute pe electrozi:

1) de nichel scheletat; 2) nichel scheletat urmată de tratarea polimerului cu acid sulfuric 5 mol L<sup>-1</sup>, a filmului; 3) de nichel lucios; 4) pe nichel lucios potențiostatic .

Se constată că filmul de PANI obținut prin voltametrie ciclică atât pe nichel lucios, cât și scheletat, prezintă absorbții caracteristice forme emeraldină și pernigranilină. Prin îngustarea domeniului de potențial (baleiere între -0,200 ÷ +0,700 V/ESC) sau prin tratarea ulterioară cu acid sulfuric a filmului, crește intensitatea benzii de absorbție de la 620 nm.

Spectrul înregistrat pentru filmul de PANI obținut potențiostatic arată că polimerul obținut este de fapt forma leucoemeraldina., forma redusă, care prin dopare chimică sau electrochimică poate fi transformată în forma conductoare emeraldină sare.

#### 2.2.4.2. Viscositatea specifică a polianilinei obținute electrochimic

Viscositatea polianilinelor sintetizate s-a determinat conform paragrafului 2.1.2.4..

Se observă că viscositățile polianilinelor depuse electrochimic sunt mult mai mari decât cele obținute prin sinteză chimică, ceea ce arată că metoda electrochimică permite obținerea polianilinei cu mase molare mai ridicate, mai mari de 100000 [194-196], comparativ cu sinteza chimică (paragraful 2.1.3.2.5.).

**Tabelul 2.2.5.** Viscositatea inerentă pentru polianilina sintetizată electrochimic în diferite condiții de lucru.

Electrod	Concentrație Acid, [mol L <sup>-1</sup> ]	Viteză de baleiere, [mv s <sup>-1</sup> ]	Domeniul de potențial, [V/ESC]	Viscozitate inerentă, dL g <sup>-1</sup>
Pt	1	50	-0,200...+0,800	1,98
Pt	2	100	-0,200...+0,800	2,12
Pt	3,5	50	-0,200...+0,800	1,86
Ni lucios	1	50	-0,200...+1,200	1,62
Ni scheletat	1	50	-0,200...+1,200	1,48
Inox	3,5	100	-0,200...+1,500	1,12
grafit	1	50	-0,200...+0,800	1,87

În tabelul 2.2.5. sunt prezentate valorile viscozității inerente ale polianilinelor sintetizate. Din analiza datelor experimentale se observă că viscozitatea variază cu condițiile de sinteză. Valorile cele mai ridicate se obțin pentru polianilina sintetizată în acid sulfuric 2 mol L<sup>-1</sup>, în domeniul -0,200 ÷ +0,800 V/ESC, pe electrod de Pt.

#### 2.2.4.3. Stabilitatea termică a polianilinei obținute electrochimic

Studiile de analiză termică, s-au efectuat conform paragrafului 2.1.2.8. cu scopul de a identifica temperatura optimă, respectiv domeniul optim de aplicabilitate a polianilinelor sintetizate electrochimic. S-a lucrat cu probe de cca.1 mg probă, încălzirea s-a efectuat cu o viteză 10 K min<sup>-1</sup> în intervalul 0-900°C.

Curbele termogravimetrice permit observarea domeniilor de temperatură în care polimerul prezintă pierderi de masă și stabilirea temperaturii optime, respectiv a domeniului optim de aplicabilitate a polianilinelor sintetizate electrochimic.

Pentru probele de polianilină obținute electrochimic, pierderile de masă corespund pierderii apei reziduale și a dopantului (în domeniul 50°C- 150°C), degradării oligomerilor sau fracțiunilor polimerice cu mase moleculare scăzute (150°C - 400°C) sau degradării lanțului de polianilină (400°C – 850°C) și sunt prezentate în tabelul 2.2.6.

**Tabelul 2.2.6.** Date termogravimetrice pentru polianilina sintetizată electrochimic pe diferite suprafețe.

Natura electrodului	Domeniul de temperatură, °C				
	50-150		150-400		50-850
	$\Delta m, \%$ *	$T_i, ^\circ\text{C}^{**}$	$\Delta m, \%$	$T_i, ^\circ\text{C}$	$\Delta m_{\text{totală}}, \%^{***}$
Ni scheletat	5,91	87,0	33,26	341,2	79,20
Inox	11,42	99,1	15,06	243,2	57,94
Platină	5,11	94,3	1,41	-	31,31

\* $\Delta m$ - pierderea de masă în domeniul de temperatură precizat, %

\*\*  $T_i$ - temperatura corespunzătoare vitezei de degradare maxime în domeniul precizat (punctul de inflexiune), °C

\*\*\*  $\Delta m_{\text{totală}}$  - pierderea de masă totală în domeniul 50-850°C, %.

Se observă că polianilina sintetizată electrochimic pe platină prezintă stabilitate termică în domeniul 120 - 475°C, pierderea de masă fiind redusă (1,41%) comparativ cu polianilina obținută pe inox care este stabilă termic într-un domeniu mai îngust de temperatură cuprins între 120 și 230°C.

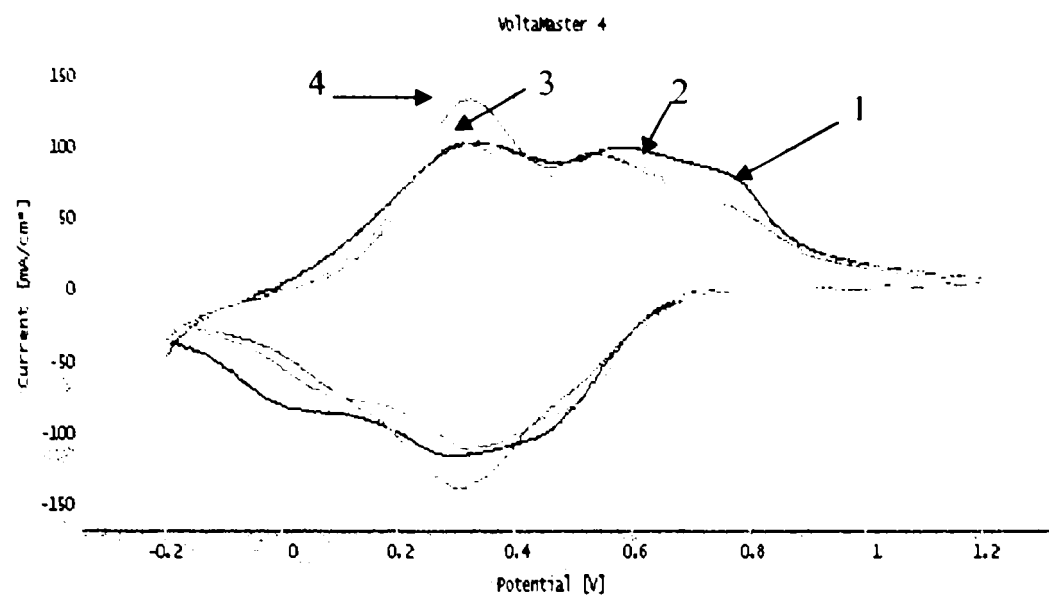
Polianilina obținută electrochimic pe electrozi de nichel scheletat prezintă stabilitate termică în domeniul 100- 320°C, iar temperatura corespunzătoare vitezei de degradare maximă în domeniul 150-400°C (punctul de inflexiune) este mai mică decât pentru polianilina sintetizată pe inox.

#### 2.2.4.4. Efectul pH -ului asupra filmelor de polianilină obținute electrochimic

Filmele de polianilină depuse pe platină, după preparare s-au spălat într-o soluție de acid sulfuric 3,5 mol L<sup>-1</sup>, cu ușoară agitare, timp de 2 minute pentru a îndepărta monomerul nereacționat.

Voltamogramele ciclice ale polianilinei sintetizate electrochimic s-au înregistrat în soluții de acid sulfuric de diferite concentrații, cu o viteză de baleiere de 100 mV s<sup>-1</sup>. Rezultatele obținute sunt prezentate în figura 2.2.19. .





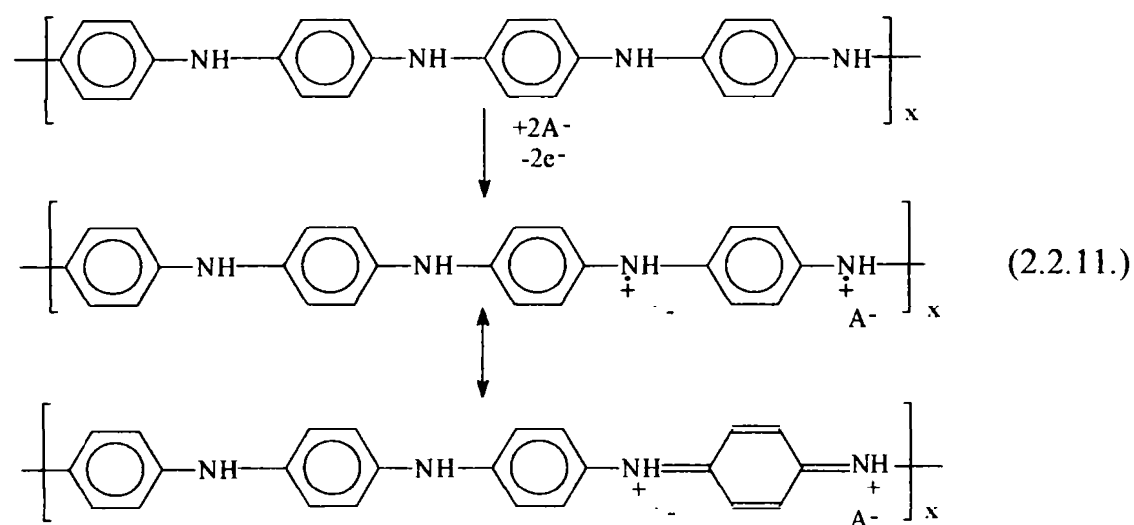
**Figura 2.2.19.** Voltamograme ciclice obținute pe un film de polianilină depuse electrochimic pe Pt, în soluții de acid sulfuric de concentrații diferite:

1) 1 mol L<sup>-1</sup>; 2) 2 mol L<sup>-1</sup>; 3) 3,5 mol L<sup>-1</sup>; 4) 5 mol L<sup>-1</sup>.

În figura 2.19 se observă apariția a două picuri anodice datorate oxidării polianilinei. Intensitatea ( $I_p$ ) primului pic de oxidare crește cu creșterea concentrației de acid, dar  $E_p$  rămâne neschimbat, iar în cazul celui de-al doilea,  $I_p$  este constant. Pentru acest al doilea proces se observă doar o ușoară deplasare a potențialului spre valori mai negative.

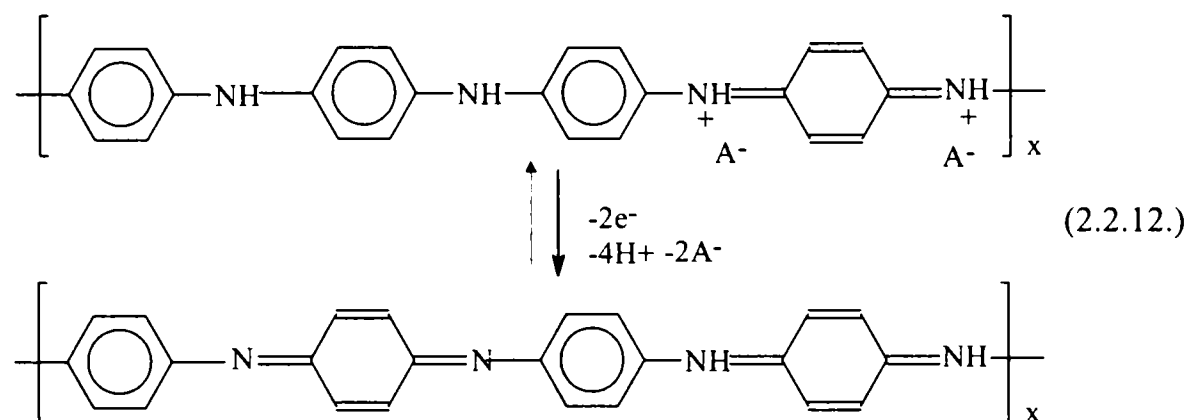
Un al treilea pic anodic, observat la cca. +0,8 V, se datorează probabil oxidării urmelor de anilină rămase în filmul de polimer.

Primul pic de oxidare se poate atribui reacției de trecere a leucoemeraldinei în emeraldina protonată [186,216,217], conform reacției 2.2.11:



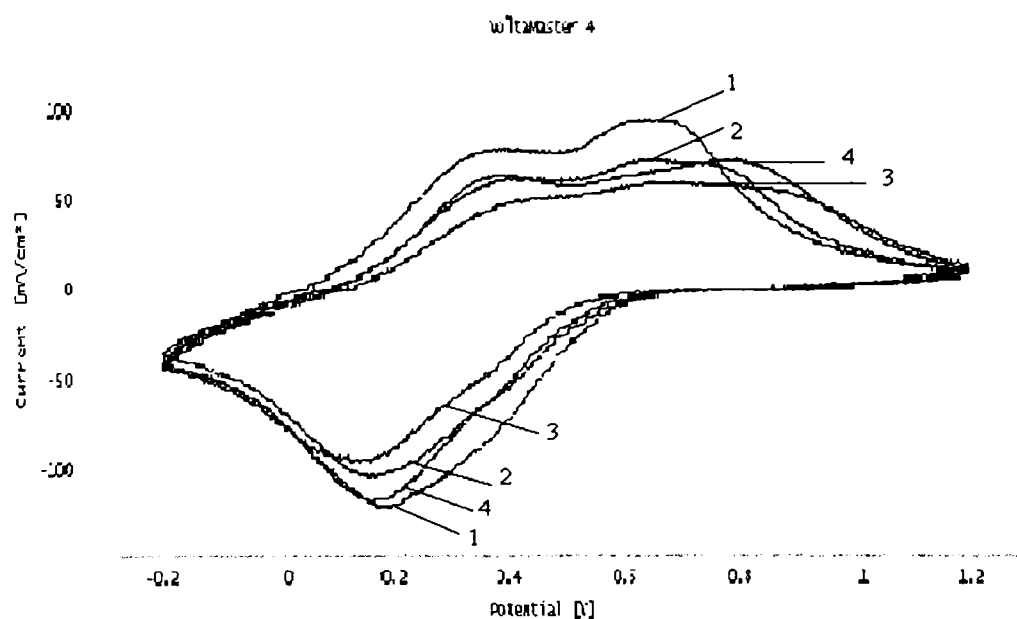
Primul proces observat, asociat primului pic din voltamogramă, în domeniul  $-0,200 - +0,500$  V, nu prezintă fenomene de degradare ireversibilă a polimerului, iar alura acestor curbe nu se modifică cu numărul de cicluri.

Se observă că al doilea pic de oxidare din voltamogramă și picul corespondent de reducere se deplasează spre valori mai negative de potențial cu creșterea acidității soluției de electrolit. Aceste picuri s-au atribuit reacției reversibile 2.2.12. conform [186,216,217]:



După mai multe ciclări se observă reacții de degradare a filmului polimeric având ca efect scăderea curentului de pic și trecerea culorii filmului de la roșu spre nuanțe mai închise, chiar spre negru.

În figura 2.2.20. sunt prezentate voltamogramele ciclice obținute pe un film de polianilină depus electrochimic pe Pt, în soluții de acid sulfuric de concentrații diferite, după 10 cicluri.



**Figura 2.2.20.** Voltamograme ciclice obținute pe un film de polianilină depus electrochimic pe Pt, în soluții de acid sulfuric de concentrații diferite, după 10 cicluri:

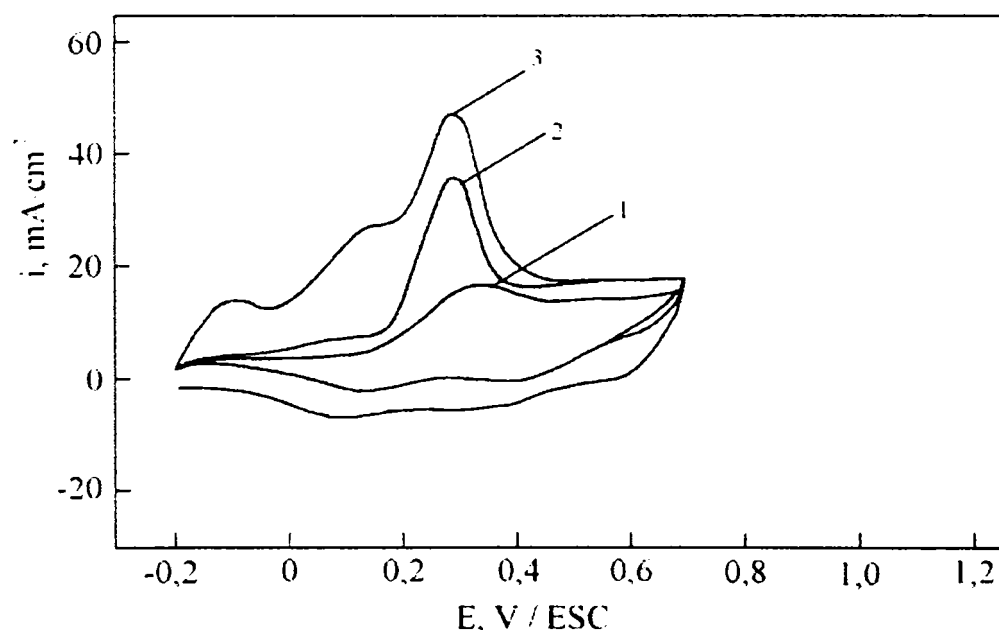
- 1)  $1 \text{ mol L}^{-1}$ ; 2)  $2 \text{ mol L}^{-1}$ ; 3)  $3,5 \text{ mol L}^{-1}$ ; 4)  $5 \text{ mol L}^{-1}$ .

În medii mai acide degradarea este mai accentuată; reacțiile de degradare apar ca urmare a hidrolizei grupărilor oxidate din lanțul polimeric (reacțiile 2.2.9 și 2.2.10.)

Filmele de polianilină depuse de electrozi de nichel scheletat, după preparare, s-au spălat într-o soluție de acid sulfuric  $1 \text{ mol L}^{-1}$ , cu ușoară agitare pentru a îndepărta monomerul nereacționat. Voltamogramele ciclice ale polianilinei sintetizate electrochimic pe nichel scheletat s-au înregistrat în soluții de acid sulfuric de diferite concentrații ( $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ;  $1 \text{ mol L}^{-1}$ ;  $5 \text{ mol L}^{-1}$ ), cu o viteză de baleiere de  $20 \text{ mV s}^{-1}$ . Rezultatele obținute sunt prezentate în figura 2.2.20 .

În figura 2.2.21. se observă că intensitatea ( $I_p$ ) primului pic de oxidare crește cu creșterea concentrației de acid, dar  $E_p$  rămâne neschimbat.

În cazul ciclării filmului în soluție de acid sulfuric  $1 \text{ mol L}^{-1}$ , se observă apariția a două picuri anodice și a două picuri catodice datorate oxidării, respectiv reducerii lanțului de polianilină. Primul pic de oxidare se poate atribui reacției de trecere a leucoemeraldinei în emeraldina protonată (sare), iar al doilea pic de oxidare din voltamogramă și picul corespondent de reducere se poate atribui oxidării la imină (conform reacției prezentate la comportarea filmelor depuse pe electrod de platină).



**Figura 2.2.21.** Voltamograme ciclice obținute pe un film de polianilină depus electrochimic pe Ni scheletat, în soluții de acid sulfuric de concentrații diferite, după 3 cicluri: 1)  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ; 2)  $1 \text{ mol L}^{-1}$ ; 3)  $5 \text{ mol L}^{-1}$ , viteza de polarizare  $20 \text{ mV s}^{-1}$ .

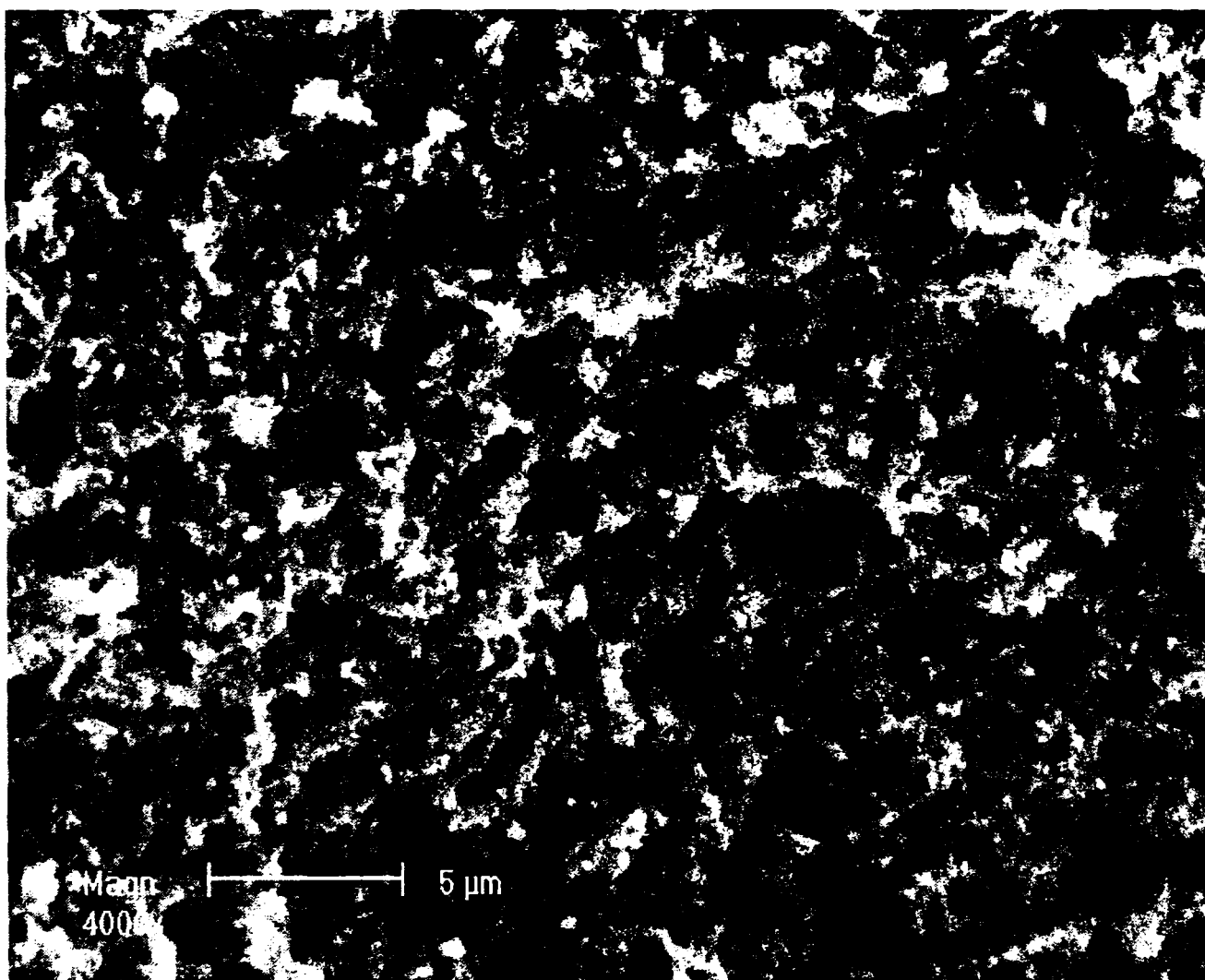
În soluție de acid sulfuric  $5 \text{ mol L}^{-1}$  se observă apariția unui pic de oxidare începând cu  $-0,200 \text{ V/ESC}$  datorat oxidării hidrogenului adsorbit, concomitent cu ionizarea metalului.

#### 2.2.4.5. Morfologia filmelor de polianilină obținute electrochimic

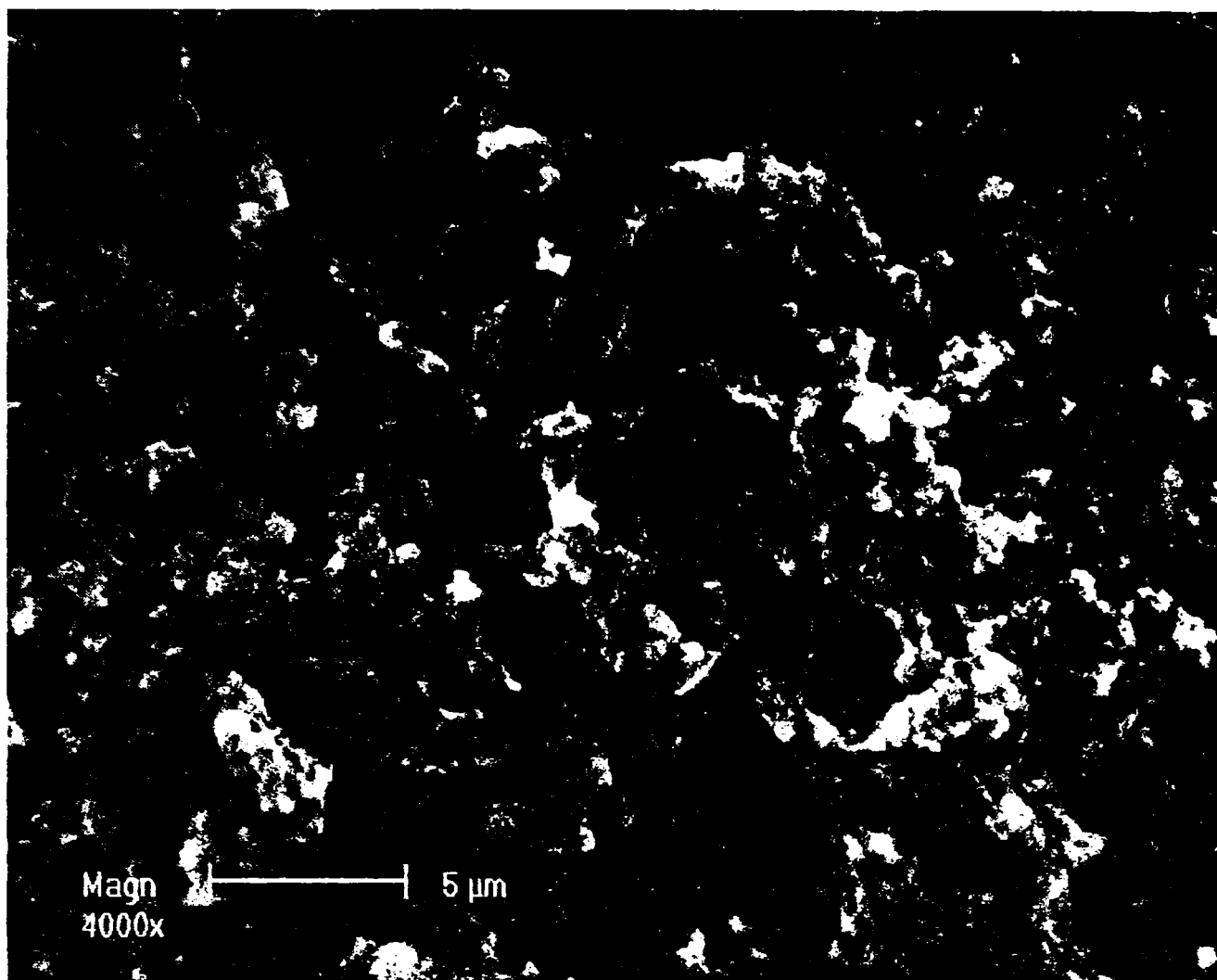
Studiile de morfologie a filmelor de polianilină obținute electrochimic au fost efectuate doar pentru sistemul nichel și nichel scheletat prin microscopie electronică (SEM) cu ajutorul unui aparat tip Philips XL 30 ESEM la 20 kV. S-au înregistrat imagini la diferite magnitudini.

Probele au prezentat o conductivitate bună, astfel încât nu a fost necesară aurirea suprafețelor. Compoziția elementală a filmelor s-a determinat prin tehnica dispersivă a energiei razelor -X (EDX) cuplată cu SEM.

Morfologia filmului de polianilină depus electrochimic prin polimerizare în mediu acid, pe nichel scheletat și lucios este prezentată în figurile 2.2.22, respectiv 2.2.23..



**Figura 2.2.22.** Structura filmului de PANI depus pe nichel scheletat



**Figura 2.2.23.** Structura filmului de PANI depusă pe nichel lucios

Polianilina depusă pe electrodul de nichel lucios, respectiv scheletat prezintă o structură granulară, comparativ cu datele de literatura care indică o structură fibrilară a filmului depus pe suprafața unui electrod de platină [233].

S-a observat că acoperirea electrodului este continuă, filmul de polianilină prezintă aspect poros.

Analiza elementală EDX (Energy Dispersive X-Ray Analysis) indică următoarele valori experimentale ale compoziției filmului de polianilină depus pe electrozi de nichel (tabelul 2.2.7.)

Din datele prezentate în tabelul 2.2.7. se constată că pentru polimerul depus electrochimic, atât pe nichel lucios cât și scheletat, raportul C/N este aproximativ 6, ceea ce este în concordanță cu structura polianilinei, iar raportul S/N arată că polianilina sintetizată este obținută în forma emeraldină sare, adică prezintă un grad de dopare cuprins între 0,59-0,62 aproape de valoarea prevăzută teoretic [227, 231,234 ].

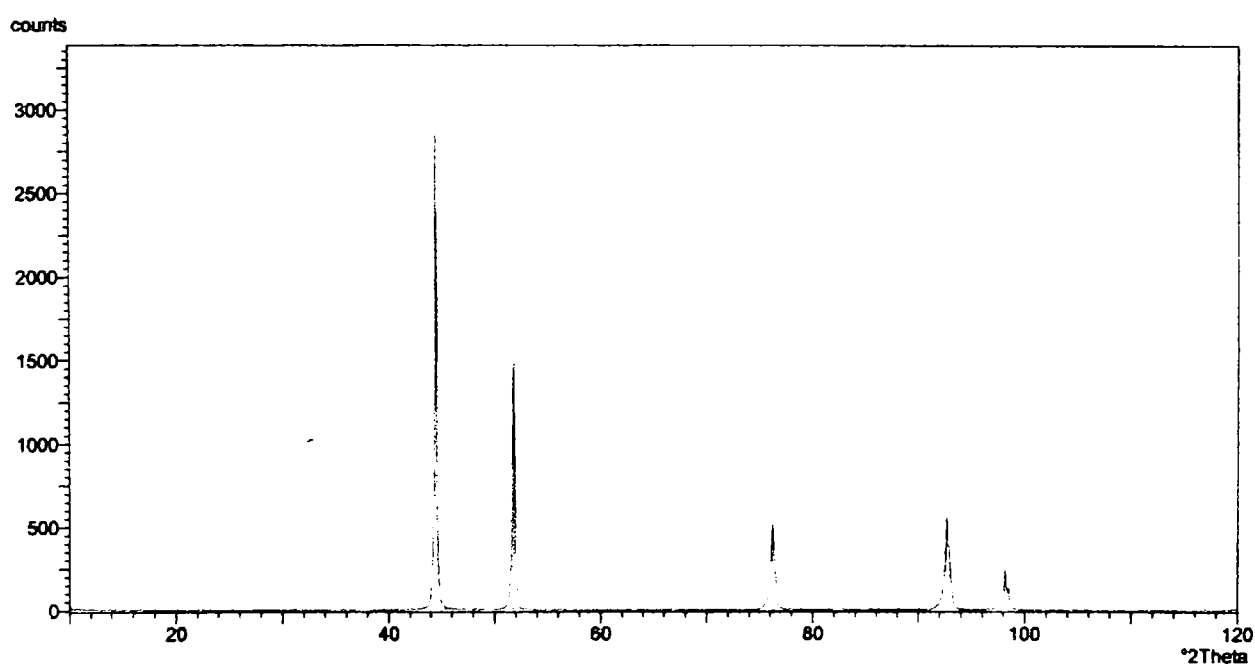
**Tabelul 2.2.7.** Compoziția filmului de polianilină sintetizată electrochimic în diferite condiții experimentale.

Condiții	Compoziție				
	C [% atomice]	N [% atomice]	S [%atomice]	C/N	S/N
Ni lucios, -0,2....+0,8 V/ESC	50,64	8,21	4,88	6,16	0,59
Ni scheletat -0,2....+0,8V/ESC	33,06	5,46	3,40	6,05	0,62
Ni scheletat -0,2....+1,2 V/ESC	52,41	7,42	3,94	7,06	0,53

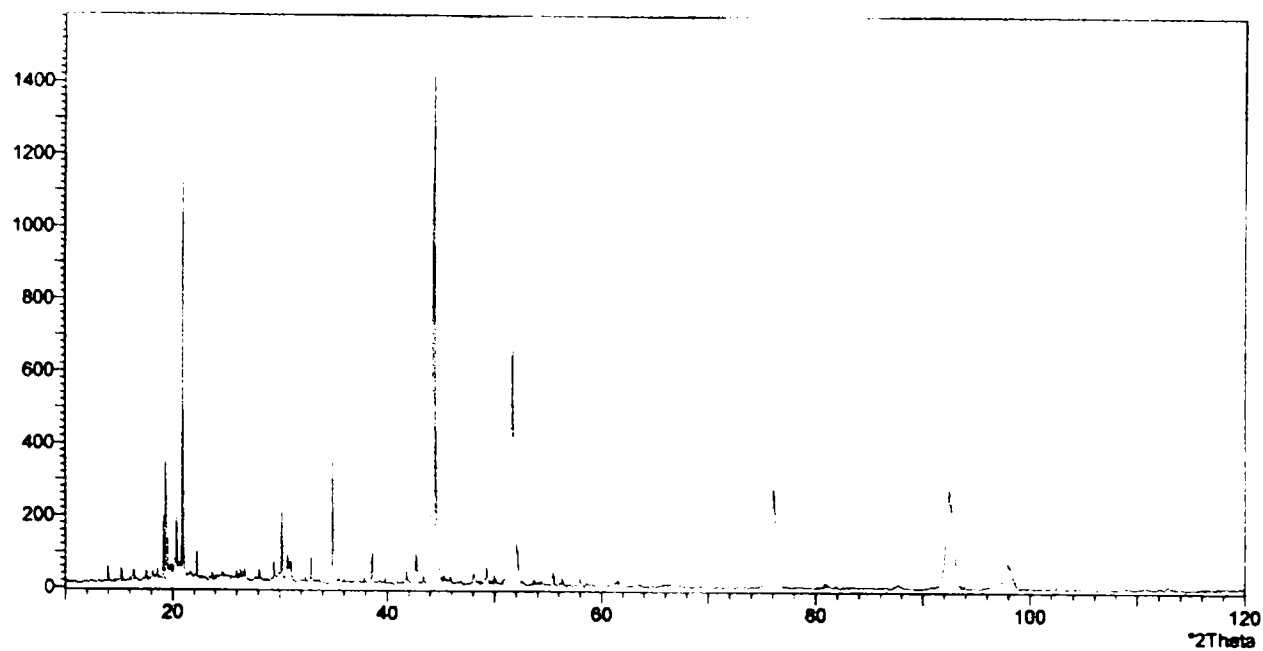
Dacă se lucrează pe un domeniu lărgit de potențial (-0,2...+1,2 V/ESC), concomitent cu reacția principală de formare a polianilinei, au loc și reacții de degradare oxidative, fapt confirmat și de rezultatele analizei elementale EDX, raportul C/N este mai mare decât valoarea teoretică.

Spectrele de difracție cu raze X ale filmelor de polianilină s-au înregistrat cu ajutorul aparatului X- Philips Xpert Diffractometer, radiația folosită: Cu-K $\alpha$ . Domeniul de scanare a fost  $2\theta = 0^{\circ} - 60^{\circ}$ , iar puterea razei X = 40 kV și 50 mA.

Pentru electrodul scheletat, spectrele de raze X au fost înregistrate atât pentru electrodul ca atare cât și acoperit cu polimer (figura 2.2.24 și 2.2.25.).



**Figura 2.2.24.** Difractogramă de raze –X pentru electrodul de nichel scheletat



**Figura 2.2.25.** Difractogramă de raze -X pentru filmul de PANI depus pe nichel scheletat

Din difractograma electrodului de nichel scheletat acoperit cu polianilină prezentată în figura 2.2.25. se observă apariția picurilor atribuite electrodului scheletat, ceea ce indică faptul că filmul de polianilină este poros, ceea ce a fost observat și din datele de microscopie electronică.

Prezența picurilor ascuțite în domeniul  $10$  și  $40^\circ 2\theta$  indică natura parțial cristalină a polimerului. Distanța interlamelară, intensitatea și unghiul la care apar picurile sunt prezentate în tabelul 2.2.8. Aceste valori sunt în concordanță cu datele de literatură [235,236].

**Tabelul 2.2.8.** Date RX pentru filmul de polianilină sintetizată electrochimic pe nichel scheletat.

Distanța interlamelară, Å	Intensitatea relativă, %	Unghiul, $2\theta$
4,63	12,97	19,15
4,59	24,68	19,32
4,36	12,86	20,34
4,24	84,37	20,92
2,95	15,98	30,17
2,56	23,58	34,90

Valorile unghiului  $2\theta$  indică prezența unui lanț rigid a unei structuri ordonate, parțial cristalină.

Studiile de raze X sugerează că filmele de PANI prezintă o bună cristalinitate, o masă moleculară mare, comparativ cu cele obținute chimic.

## 2.2.5. Concluzii

S-a observat că anilina se oxidează în mediu acid pe **electrodul de platină** cu obținerea unui film polimeric, de culoare diferită (electrocromism) în funcție de condițiile de lucru – de la galben până la violet închis. Oxidarea anilinei, începe la  $E = 0,9$  V, iar oxidarea anilinei pe electrod modificat începe la un potențial  $E = 0,7$  V. Se observă apariția pe curbele de polarizare a unui pic ascuțit, la un potențial de circa 0,8 V, datorat probabil absorbției anilinei pe electrod și oxidării anilinei la radical cationul de anilină, specie chimică capabilă să inițieze procesul de polimerizare.

Înălțimea palierelor observate crește proporțional cu concentrația de anilină, ceea ce justifică atribuirea lor procesului de oxidare a anilinei.

Degajarea oxigenului are loc în toate cazurile la aproximativ același potențial, identic cu cel determinat în soluția fără anilină ( $E = 1,8$  V).

Voltamogramele ciclice obținute permit observarea proceselor de oxidare ce au loc pe electrodul de platină – oxidarea anilinei la un potențial  $E = 1,13$  V apropiat de cel dedus din curbele de polarizare, pentru primul ciclu când electrodul este curat. Pentru ciclurile următoare se observă apariția a patru picuri de oxidare la  $E_p = 0,20$  V (picul A), 0,51 V (picul B), 0,60 V (picul C) și 0,83 V (picul D), asociate proceselor de oxidare a anilinei pe electrodul de platină modificat cu polianilină la  $E = 0,83$  V, comparabil cu cel dedus din curbele de polarizare de 0,80 V și reacții de oxidare ale polianilinei depusă pe electrod la  $E = 0,20$ , 0,51 și respectiv 0,60 V. Aceste picuri se deplasează spre potențiale ușor mai pozitive – primele trei – și spre potențiale mai negative – ultimul – cu creșterea numărului de cicluri. Primul pic a fost atribuit formării unui radical-cation în lanțul polimeric, iar picul D etapei de oxidare a acestuia la imină. Cu creșterea numărului de cicluri se observă accentuarea acestor picuri, datorită creșterii cantității de polimer depus pe electrod și implicit a speciilor intermediare formate în cursul reacțiilor de electrod. La retur se observă două picuri la potențiale de pic de cca. 0,54 și respectiv 0,45 V care se deplasează spre valori de potențial mai negative, în mod diferențiat și în final se suprapun. Aceste picuri corespund proceselor reversibile asociate picurilor B și C.



S-a observat că pentru aceeași concentrație de anilină, creșterea vitezei de polarizare duce la scăderea numărului de picuri, respectiv lărgirea acestora.

Culoarea polimerului obținut pe electrodul de lucru este verde deschis la primele cicluri și tinde spre verde închis după cca. 40 cicluri, datorită formării produșilor cu stare de oxidare avansată.

Oxidarea și reducerea electrochimică a filmelor de polianilină, în mediu acid la diverse valori ale pH-ului, arată că au loc două procese de oxidare anodică datorate oxidării polianilinei (atribuite trecerii de la leucoemeraldină la emeraldină, respectiv de la emeraldină la pernigranilină) și un al treilea proces datorat oxidării anilinei rămasă în filmul de polimer.

Ciclarea prelungită în domeniul studiat duce la degradări ale lanțului polimeric (culoarea polianilinei devine neagră cu ușoare reflexe albastrui). Acest lucru se datorează hidrolizei grupărilor puternic electrooxidate din polimer.

Prin polarizare electrochimică se poate realiza un control al acestor forme. Reversibilitatea și mecanismul transformărilor depind de valoarea pH-ului.

În ceea ce privește oxidarea anilinei în mediu acid atât, pe **electrodul de nichel lucios**, cât și pe **electrodul de nichel scheletat**, se obține unui film polimeric, de culoare diferită (electrocromism) în funcție de condițiile de lucru – de la galben - verde până la violet închis.

Se constată că, atât pe nichel lucios cât și pe nichel scheletat, începând de la potențialul inițial de  $-0,200$  V/ESC, prin deplasarea spre valori mai pozitive, începe procesul de dizolvare a Ni până la atingerea curentului critic și instalarea stării de pasivitate. După instalarea stării de pasivitate nu se mai obține picul de dizolvare al nichelului la următoarele baleieri a domeniului de potențial. Domeniul de lucru este limitat în sens anodic și de degajarea oxigenului începând cu potențialul de  $1,2$  V/ESC.

Oxidarea anilinei, începe la  $E = +0,850$  V/ESC. Oxidarea anilinei pe electrod modificat începe la un potențial  $E = + 0,750$  V/ESC.

Procesul de inițiere decurge mai lent pe electrozi de nichel scheletat decât pe nichel lucios. Mai mult, inițierea decurge mai lent pe electrozi de nichel - comparativ cu inițierea la suprafața unui electrod de Pt [225] - necesită un timp pentru procesul de generare a speciei active, în inițierea polimerizării, radical-cationul de aniliniu, probabil datorită oxidului de nichel format în reacția de pasivare a electrodului în mediu acid. Voltamogramele ciclice obținute permit observarea proceselor de oxidare ce au loc pe electrodul de nichel lucios și scheletat. Alura acestor curbe este similară cu cele obținute pe platină și în literatură.

Culoarea polimerului obținut pe electrodul de lucru este verde deschis la primele cicluri și tinde spre verde închis după mai multe ciclări, datorită formării produșilor cu stare de oxidare avansată. Prin îngustarea domeniului de ciclare se evită obținerea produșilor secundari și degradarea polimerului. Analiza elementală a filmului polimeric arată un raport C/N aproximativ de 6, ceea ce este în concordanță cu structura polianilinei, iar raportul S/N arată că polianilina sintetizată este obținută în forma emeraldină sare, adică prezintă un grad de dopare cuprins între 0,59-0,62 aproape de valoarea teoretică. Spectrul de raze X confirmă că filmele de PANI prezintă o bună cristalinitate, iar viscozitatea specifică arată că masa molară a polimerului este mai mare, comparativ cu cele obținute chimic.

Procesul de polimerizare pe **electrodul de inox** se inițiază mai greu decât pe platină și nichel, având loc doar dacă potențialul se baleiază în domeniul  $-0,2 \dots +1,5$  V. Alura picurilor de oxidare este similară cu cea obținută pe platină și nichel. La obținerea polianilinei pe electrozi de inox cu suprafață mare, galvanostatic la o densitate de curent de  $10 \text{ mA/cm}^2$ , ca urmare a timpului mare de electroliză (8 ore și 40 min.), au fost favorizate procesele de oxidare a lanțului polimeric și obținerea polimerului într-o stare avansată de oxidare. Se poate concluziona că metoda electrochimică nu permite obținerea în cantitate mare a polianilinei sub forma emeraldină sare ci duce la obținerea polimerului în forma pernigranilină.

Spectrele IR și UV-VIS înregistrate pentru polimerul obținut electrochimic atât pe electrozi de platină, nichel lucios, scheletat, inox și grafit prezintă benzi de absorbție caracteristice polianilinei în concordanță cu datele din literatură și demonstrează că polimerul obținut este polianilina.

Valoarea viscozității inerente arată că polimerul obținut electrochimic, indiferent de natura electrodului pe care se depune, este mai mare decât cea obținută pe cale chimică și indică obținerea unor polianiline cu mase molare de peste 100000.

Stabilitatea termică a polianilinelor sintetizate electrochimic este comparabilă cu datele de literatură. Pe electrodul de nichel scheletat se obține un polimer termic stabil în domeniul de temperatură de până la  $300^\circ\text{C}$ .

Studiile efectuate arată că se poate obține electrochimic în condiții reproductibile, polianilină pe metale nenobile și cu suprafață modificată. Filmul polimeric obținut pe **nichel scheletat** prezintă o serie de **avantaje** și anume: stabilitate, respectiv aderență ridicată comparativ cu cele sintetizate pe platină, nichel lucios, respectiv inox, este compact și se poate obține relativ ușor. Aceste avantaje permit utilizarea electrodului modificat nichel scheletat-polianilină drept electrod selectiv pentru diferiți anioni (paragraful 3.3.).

## Capitolul 3. Aplicații

Descoperirea primilor polimeri conductori intrinseci (ICP) a deschis drumul către materiale mai ușor de procesat și de obținut în cantități mai mari decât conductorii metalici clasici pe de o parte și cu o conductivitate mai bună și mai uniformă și proprietăți mecanice mai bune decât materialele plastice cu umplură de carbon.

Procesabilitatea scăzută a polimerilor conductori este strâns legată de caracterul de sare al acestora și deci de proprietățile lor conductoare. În consecință, aceste materiale nu pot fi dizolvate decât cu pierderea conductivității. O metodă mai bună de mărire a procesabilității lor o constituie dispersarea într-un mediu potrivit [159-176,237-239].

S-a încercat dispersarea polianilinei într-o rășină acrilică și s-a studiat posibilitatea de a obține lacuri semiconductoare și obținerea de copolimeri prin adsorbția polianilinei pe suprafața gelurilor de polistiren-divinilbenzen cuaternizat cu săruri de amoniu.

### 3.1. Dispersii de polianilină în rășini acrilice

În acest paragraf sunt prezentate studiile referitoare la obținerea și caracterizarea dispersiilor de polianilină în lacuri acrilice, în vederea obținerii unor lacuri semiconductoare.

După cum se știe dezvoltarea industriei electrotehnice, electronice, construcții de mașini reclamă folosirea unor materiale speciale. Lacurile conductoare și semiconductoare fac parte din aceste produse speciale și ocupă o sferă din ce în ce mai mare de aplicabilitate, în industriile moderne fiind utilizate la îndepărtarea sarcinilor electrostatice pentru efectele de ecranare la confecționarea cuștilor Faraday, a mantalelor protectoare pentru cabluri de înaltă tensiune, la acoperirea pereților, pardoselilor în laboratoare de înaltă tensiune etc.

Lacurile conductoare și semiconductoare sunt folosite cu rezultate bune în industria electrotehnică, electronică, chimică, în medicină, în industria constructoare de mașini etc. și utilizarea acestora reprezintă un procedeu convenabil de îndepărtare a sarcinilor electrostatice deranjante, care apar datorită frecărilor. Aceste sarcini electrostatice apar datorită transferului de sarcină la contactul între două materiale diferite și pot da naștere la descărcări electrice prin

scânteii. Aplicarea unui strat de lac conductor sau semiconductor elimină problema sarcinilor electrostatice și înlocuiește cu succes folosirea unor cabluri de scurgere metalice, costisitoare.

Spre deosebire de lacurile izolatoare, lacurile conductoare și semiconductoare au o conductibilitate ridicată a peliculei uscate și care se poate determina prin măsurarea rezistivității electrice. Lacurile conductoare au valori ale rezistivității mai mici de  $10^2 \Omega$ , iar cele semiconductoare valori de  $10^2 \dots 10^{12} \Omega$  [240].

Materialele conductoare utilizate ca aditivi la prepararea lacurilor cu proprietăți electrice sunt fie materiale anorganice: grafit, negru de fum, cupru, pudră de nichel, metale nobile, diferiți oxizi (fer, titan), carbură de siliciu, etc., fie materiale polimerice cu proprietăți speciale. Aceste materiale se adaugă într-o proporție care să asigure atât formarea unei rețele continue care să permită transportul sarcinilor electrice în mediul de dispersie neconductor (liant) cât și în funcție de capacitatea de absorbție a acestuia [240].

### 3.1.1. Materii prime și materiale

Pentru obținerea dispersiilor de polianilină în rășini acrilice s-au folosit următoarele:

- polianilină (PANI) sintetizată prin oxidarea chimică anilinei în mediu acid. Polianilina obținută s-a tratat cu o soluție de acid  $1,5 \text{ mol L}^{-1}$  (caracteristicile sunt prezentate în tabelul 3.1.1)
- solvenți organici: toluen, butanol;
- aditivi dispersare (antideponant, dispersant);
- rășină acrilică tip SMP 62, (fișa tehnică este prezentată în tabelul 3.1.2).

**Tabelul 3.1.1.** Caracteristicile polianilinei sintetizate chimic [200, 241].

HA	A/0	A/HA	Conversia, %	Fracțiuni oligomerice	Randament ES,%	Conductivitate ES, $\text{S cm}^{-1}$	Viscozitate inerenta $\text{dl g}^{-1}$	Densitate $\text{g cm}^{-3}$
AS	1,33	1/1	79,87	8,27	71,60	8,12	0,850	1,358
AFF	1,33	1/1	62,70	8,40	54,30	0,62	0,582	1,394

**Tabelul 3.1.2.** Date tehnice –extrase din fișa tehnică a lacului SMP 62

Caracteristică	Valoare	Obs.
Conținut în substanțe nevolatile, %	50±2	
Timp de scurgere, sec.	35-80	cupa DIN Φ 4mm, la 20°C (sol. 50% în xilen)
Indice de aciditate, mg KOH/g rășină, max.	16	
Densitate la 20°C, g cm <sup>-3</sup>	0,960±0,015	

### 3.1.2. Metodologia de lucru

Polianilina preparată chimic s-a dispersat pe un utilaj de dispersare de laborator (mașină cu trei valțuri) până la un grad de frecare de 40 μm. Pasta de polianilină, obținută pe moara de laborator s-a preparat conform tabelului 3.1.3 și conține polianilină, lac acrilic și aditivi de dispersare.

**Tabelul 3.1.3.** Compoziția pastei de polianilină

Component	PANI	Toluen	SMP 62	Dispersant	Antideponant	Butanol
Cantitate, %	33,12	47,77	9,55	4,78	0,95	3,83

Din pasta dispersată s-a obținut produsul finit (probele supuse testelor s-au preparat conform tabelului 3.1.3) [200], prin amestecarea componentilor menționați mai sus.

**Tabelul 3.1.3.** Compoziția probelor de lac semiconductor

Nr. probă	LS 1	LS 2	LS 3	LS 4	LS 5	LS 6
Pastă (g)	19	19	19	19	19	19
Lac SMP 62 (g)	1	2	3	4	5	6
% PANI în vopsea	74,50	70,50	63,50	57,50	50,50	43,60

S-au urmărit următoarele caracteristici:

*Pentru lacul semiconductor:*

- Variația viscozității cu viteza de rotație (s-a determinat cu ajutorul unui viscozimetru Brookfield RVT);
- Stabilitatea termică (s-au înregistrat curbele termice cu aparatul TG 209, firma Netzsch, în atmosferă de azot, în intervalul 20°C și 990°C, cu o viteză de încălzire de 25 K min<sup>-1</sup>);
- Determinarea rezistenței electrice a peliculogenului cu aparatul Rezistest Cella (Hungary).

*Pentru peliculele obținute*

- Duritatea Persoz ( s-a determinat conform STAS 2538-73);
- Elasticitate Erichsen ( s-a determinat conform STAS 3046-68);
- Proprietățile electrice s-au determinat la temperatura ambiantă 20±2°C (SR ISO 3915-93 s-au determinat cu ajutorul unui montaj executat la UP Timișoara, pe pastile cu dimensiunea de 250mm x 2mm );

S-a urmărit stabilitatea la stocare și termică a lacului semiconductor și a peliculei obținute. Pentru a determina stabilitatea la stocare a lacului semiconductor din fiecare probă de lac sintetizat s-au păstrat atât mostre de pelicule, cât și o cantitate de cca. 20 g de probă în recipiente etanșate, la temperatura ambiantă (18 ± 3°C) timp de 7 zile, 3 luni, 6 luni și 1 an de zile. S-a urmărit variația durității, a elasticității peliculei, a rezistenței lacului și a conductivității peliculei.

Pentru a explica scăderea conductivității lacului semiconductor, s-a separat polianilina din proba de analizat, prin extragerea rășinii acrilice cu acetonă și filtrarea soluției rezultate. Polianilina separată din probe (cca. 0,1g) s-a solubilizat în acid sulfuric 97%. S-a urmărit procentul de fracțiuni insolubile în acid sulfuric 97% și comportarea termică a polianilinei rezultate în urma extracției. Pentru a determina stabilitatea termică s-a urmărit influența temperaturii și a duratei de încălzire, asupra durității, elasticității și conductivității. Probele s-au încălzit la temperatura de 50 și 100 °C timp de 10, 480, 720 și 1440 minute.

## Rezultate și discuții

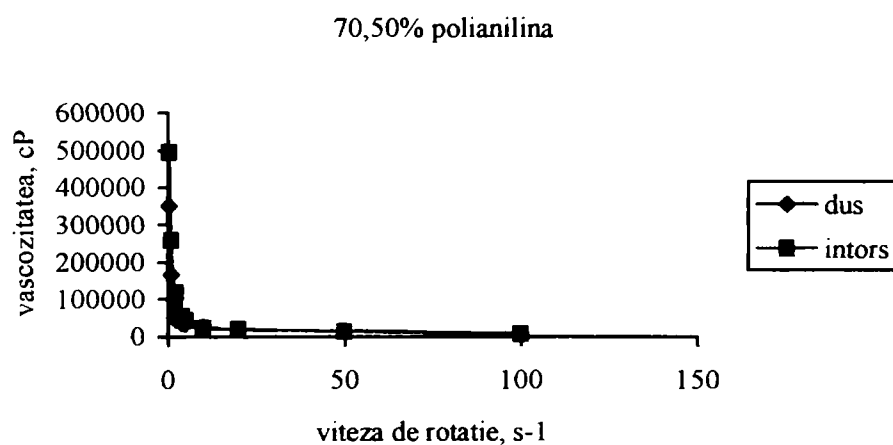
S-a urmărit influența concentrației de polianilină asupra caracteristicilor fizico-mecanice ale lacului sintetizat și stabilitatea acestora la tratamente termice.

S-a studiat în special reologia acestor peliculogene pe bază de polianilină, la diferite concentrații ale acesteia, variația conductivității lacului semiconductor și a peliculei obținute cu concentrația de polianilină.

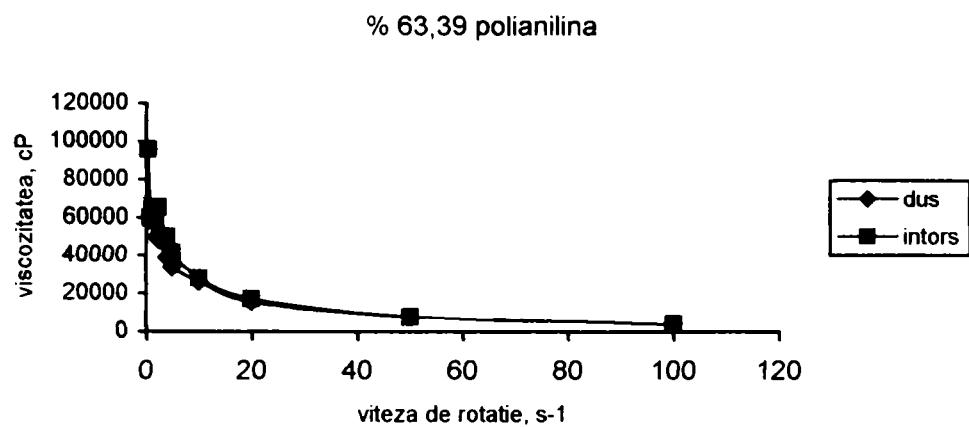
S-a ales varianta folosirii polianilinei atât ca pigment cât și ca aditiv pentru micșorarea rezistenței electrice a lacurilor acrilice. Astfel, concentrația de polianilină depășește 30 % în peliculogen.

### 3.1.3.1. Influența concentrației de polianilină asupra caracteristicilor reologice ale lacului semiconductor

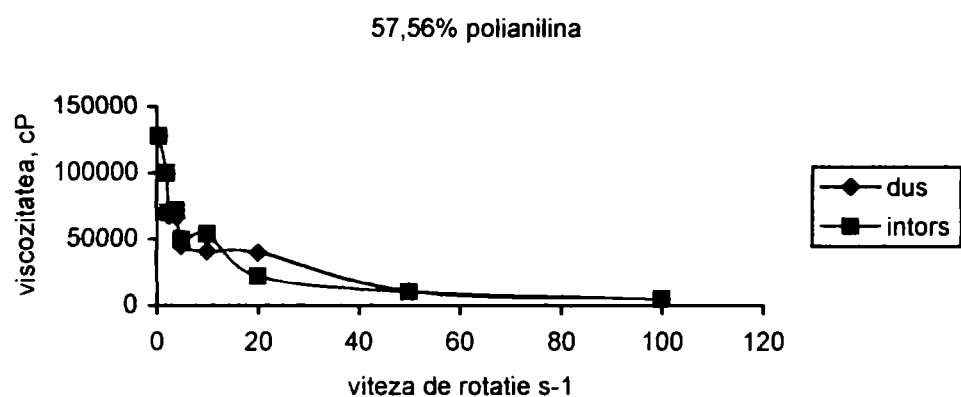
Variația viscozității cu viteza de rotație, funcție de cantitatea de polianilină din receptură în produsul peliculogen lichid, sunt identice atât pentru polianilina dopată cu acid sulfuric cât și fenilfosfinic și sunt prezentate în graficele din figurile 3.1.1-3.1.5.



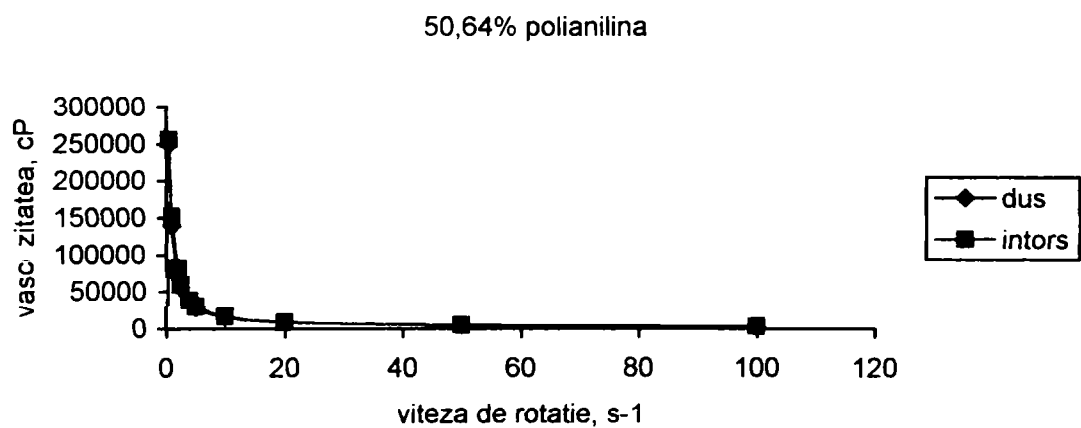
**Figura 3.1.1.** Variația viscozității cu viteza de rotație pentru 70,50 % polianilina în peliculogen.



**Figura 3.1.2.** Variația viscozității cu viteza de rotație pentru 63,39 % polianilina în peliculogen.

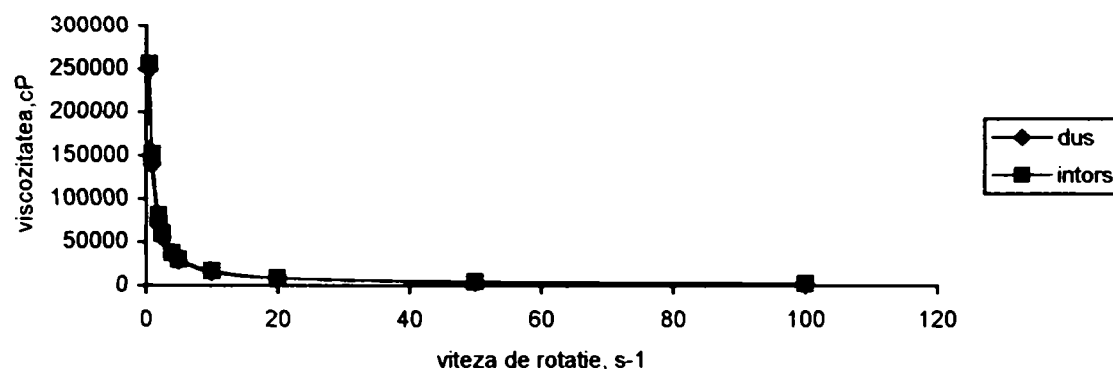


**Figura 3.1.3.** Variația viscozității cu viteza de rotație pentru 57,56 % polianilina în peliculogen.



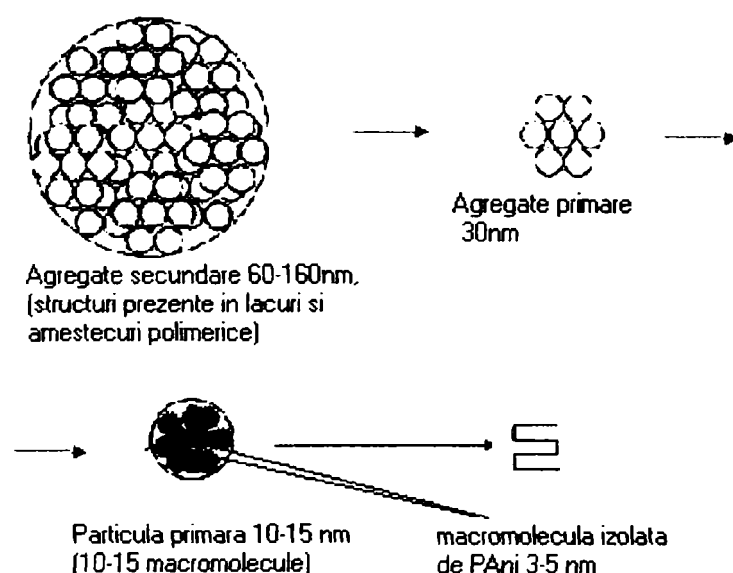
**Figura 3.1.4.** Variația viscozității cu viteza de rotație pentru 50,64 % polianilina în peliculogen





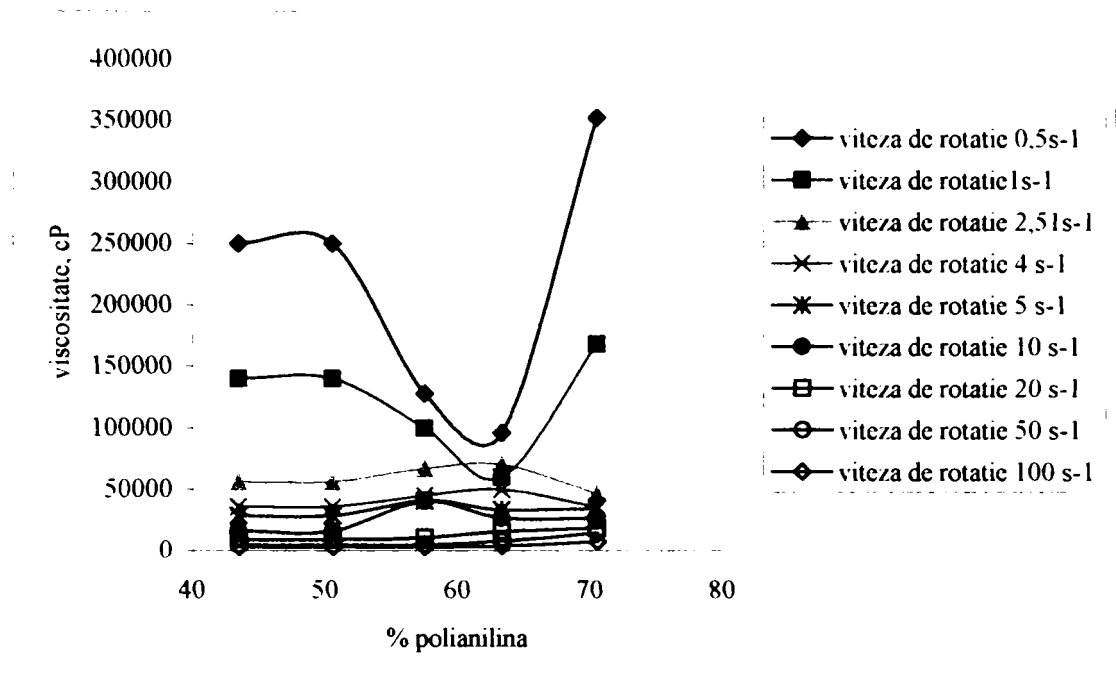
**Figura 3.1.5.** Variația viscozității cu viteza de rotație pentru 43,61 % polianilina în peliculogen

Din figurile 3.1.1...3.1.5. se observă că produsul peliculogen prezintă o comportare nenenewtoniană, viscozitatea scade cu creșterea vitezei de rotație. Aceste produse peliculogene prezintă viscozitate dependentă de structură. Funcție de valoarea parametrilor solicitării, structura suferă modificări reversibile. Comportarea pseudoplastică se caracterizează prin viscozitate descrescătoare cu viteza de rotație, datorită interacțiunilor (apar perturbații sau modificări ale dimensiunii agregatelor moleculare) dintre elementele de curgere și mediul de dispersie, astfel încât cu creșterea solicitării elementele curgerii, agregatele secundare de polianilină se desfac și se orientează treptat cu direcția de curgere. Acest fenomen se poate observa și din figura 3.1.6.



**Figura 3.1.6.** Morfologia particulelor și agregatelor de polianilină [243].

În figura 3.1.7 s-a reprezentat grafic variația viscozității cu concentrația (procentul) de polianilină din produsul peliculogen și viteza de rotație.



**Figura 3.1.7.** Variația viscozității cu concentrația de polianilină în peliculogen, și viteza de rotație.

Se constată că alura curbelor variază cu viteza de rotație și anume se pot grupa în trei domenii:

- la viteze de rotație mici  $0,5 \dots 1 \text{ s}^{-1}$ ;
- la viteze de rotație medii  $2 \dots 10 \text{ s}^{-1}$ ;
- la viteze de rotație mari  $10 \dots 100 \text{ s}^{-1}$ .

În intervalul  $0,5 \dots 1 \text{ s}^{-1}$  pentru concentrații sub 50% de polianilină viscozitatea peliculogenului este mare, rămâne practic constantă, apoi scade atingând un minim la o concentrație de 63,50 %, după care cu creșterea concentrației de polianilină viscozitatea crește.

În intervalul  $2 \dots 10 \text{ s}^{-1}$  alura curbei prezintă un maxim de viscozitate la 63,50 % polianilină. Se observă o tendință de stabilizare a viscozității sub o concentrație de 50% polianilină.

În intervalul  $20 \dots 100 \text{ s}^{-1}$  alura curbei indică o scădere a viscozității cu scăderea procentului de polianilină din probă până la 50% polianilină în peliculogen, urmată de o stabilizarea a viscozității.

Această diferențiere în comportare se explică prin acțiunea a doi factori cu influență contrară, care se manifestă o dată cu variația concentrației de polianilină din compoziția pelicologenului:

Primul factor îl reprezintă tendința de asociere a macromoleculor de polianilină cu formarea unor agregate moleculare secundare rigide de dimensiuni mai mari. Acest factor are ca efect creșterea viscozității sistemului cu creșterea concentrației de polianilină din compoziția pelicologenului ;

Al doilea factor este tendința de scădere viscozității sistemului cu creșterea concentrației de polianilină, datorită scăderii concentrației de liant - lac acrilic (pentru un conținut de corp constant).

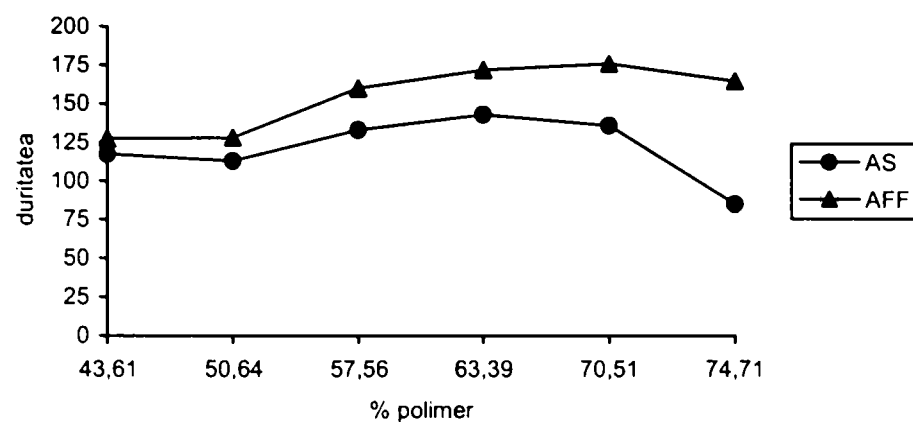
Din alura curbelor prezentate în figura 3.1.7 se observă interacțiunea celor doi factori contrari, această interacțiune fiind influențată semnificativ și de viteza de forfecare. La viteze de forfecare mari predomină tendința de asociere a macromoleculor de polianilină.

### 3.1.3.2. Influența concentrației de polianilină asupra durității peliculei

În figura 3.1.8 se ilustrează dependența durității în funcție de conținutul de polianilină. Toate probele prezintă uscare tip E. Gradul de uscare s-a determinat conform [244]. S-a considerat că pelicula este suficient de întărită atunci când, prin apăsare cu o greutate de 2kg, hârtia de încercare nu se lipește de peliculă, iar porțiunea de suprafață pe care s-a acționat nu se observă nici o schimbare a suprafeței peliculei.

Se observă din figura 3.1.8 următoarele:

- pentru o concentrație de 40...50% polianilină, duritatea peliculei rămâne relativ constantă cu concentrația de polianilină;
- pentru o concentrație de 54....70% polianilină, duritatea peliculei crește, fiind maximă pentru 70% polianilină;
- pentru o concentrație de 70...75% polianilină, duritatea peliculei scade cu creșterea concentrației de polianilină.



**Figura 3.1.8.** Variația durității peliculei cu concentrația de polianilină

Peliculele obținute din lacurile semiconductoare sintetizate pe bază de polianilină dopată cu acid fenilfosfinic prezintă durități mai mari comparativ cu cele pe bază de polianilina dopată cu acid sulfuric. Acest lucru se poate datora structurii mai rigide a dopantului, în acest caz acidul fenilfosfinic.

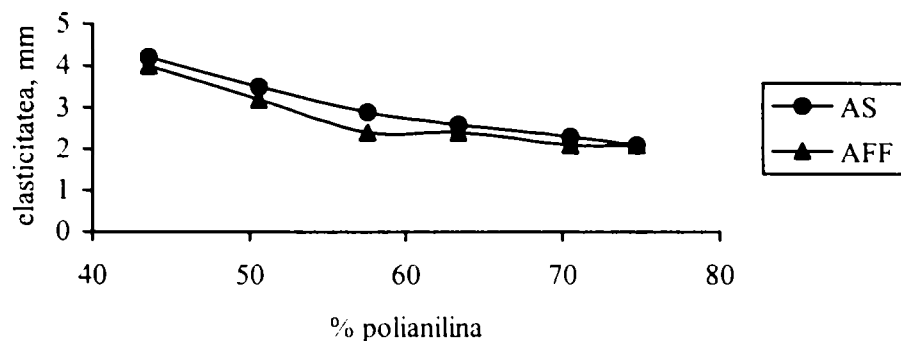
Obținerea unei durități mici la o concentrație mai mare de 75% polianilină în peliculogen este explicabilă deoarece cantitatea de liant acrilic este scăzută (cantitatea de substanțe nevolatile rămâne practic constantă) și nu asigură omogenitatea finală a peliculogenului.

Polianilina este un polimer rigid, cu o temperatură de vitrifiere mai ridicată decât a liantului acrilic folosit și ca urmare la un conținut sub 57% de polianilină în lacul semiconductor, duritatea peliculei scade.

### 3.1.3.3. Influența concentrației de polianilină asupra elasticității peliculei

În figura 3.1.9 s-a reprezentat grafic variația elasticității Erichsen cu concentrația de polianilină.

Se observă o scădere a elasticității peliculei cu creșterea procentului de polianilină din peliculogen, datorată scăderii conținutului de liant acrilic, care este un polimer mai puțin rigid comparativ cu polianilina.

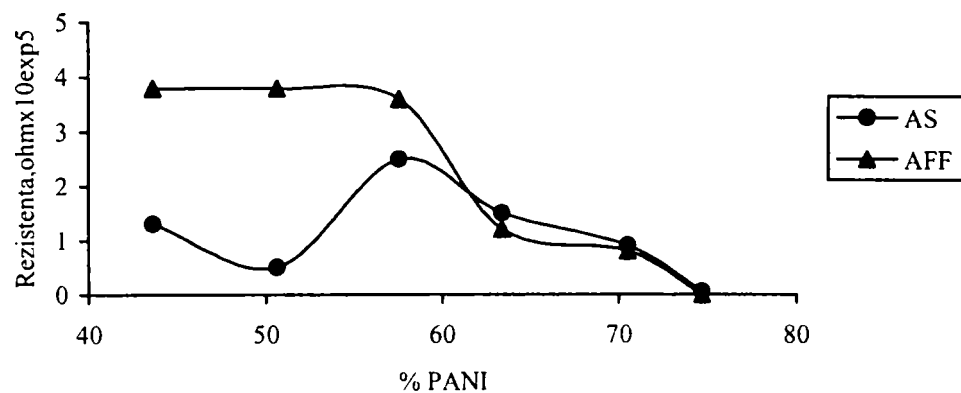


**Figura 3.1.9.** Variație elasticității cu concentrația de polianilină

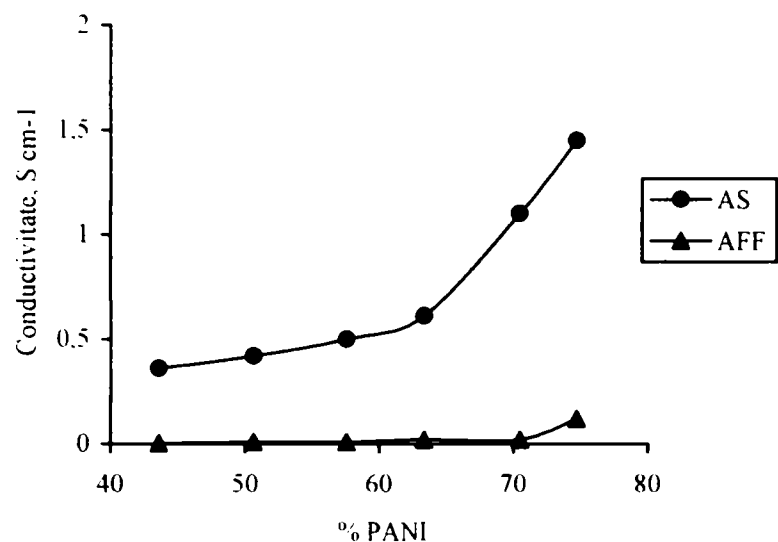
Influența naturii dopantului este aproape nesemnificativă, se observă însă o elasticitate ușor scăzută a peliculelor obținute din lacuri semiconductoare sintetizate pe bază de polianilină dopată cu acid fenilfosfinic.

#### 3.1.3.4. Influența concentrației de polianilină asupra rezistenței electrice a lacului semiconductor și a conductivității peliculei

Rezistența electrică a lacului semiconductor și conductivitatea peliculei uscate este influențată de concentrația de polianilină. Cu creșterea procentului de polianilină rezistența lacului semiconductor scade, iar conductivitatea peliculei uscate crește, ca urmare a formării unei rețele continue, care permite transportul sarcinilor electrice în mediul de dispersie neconductor.

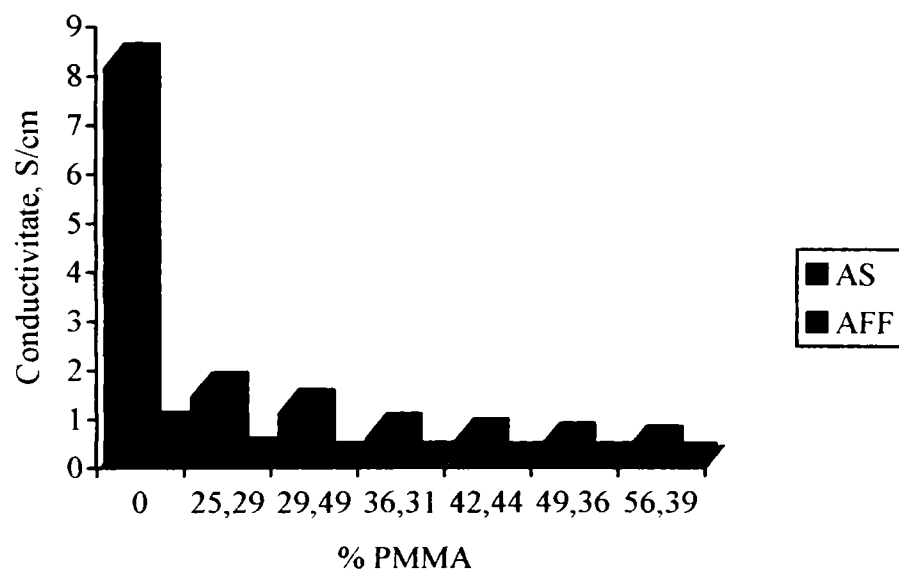


**Figura 3.1.10.** Variația rezistenței peliculogenului cu concentrația de polianilină și natura dopantului.



**Figura 3.1.11.** Variația conductivității peliculei cu concentrația de polianilină și natura dopantului.

Se observă că procesul de dispersare a polianiliei dopate cu acid sulfuric în rășină acrilică duce la o scădere a conductivității acesteia de la  $8,15 \text{ S cm}^{-1}$  în stare nedispersată la  $1,45 \text{ S cm}^{-1}$  pentru pelicula uscată, iar în cazul polianiliei dopate cu acid fenilfosfinic de la  $0,62$  la  $0,002 \text{ S cm}^{-1}$  (figura 3.1.12).

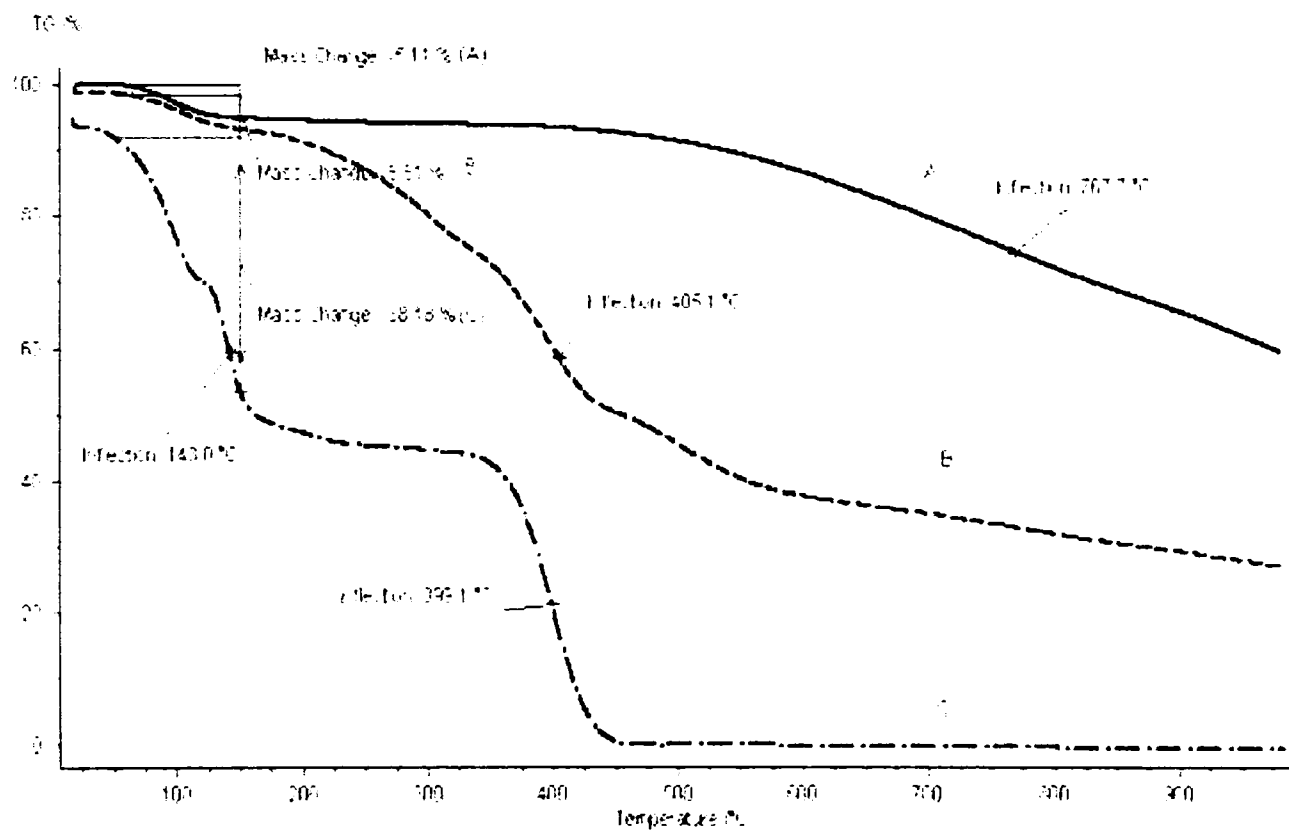


**Figura 3.1.12.** Scăderea conductivității cu procentul de rășină acrilică (PMMA)

### 3.1.3.5. Stabilitatea produsului obținut

Stabilitatea la stocare și termică a lacului semiconductor s-a urmărit pentru a identifica domeniul optim - timp și temperatură - de procesare și aplicare [245].

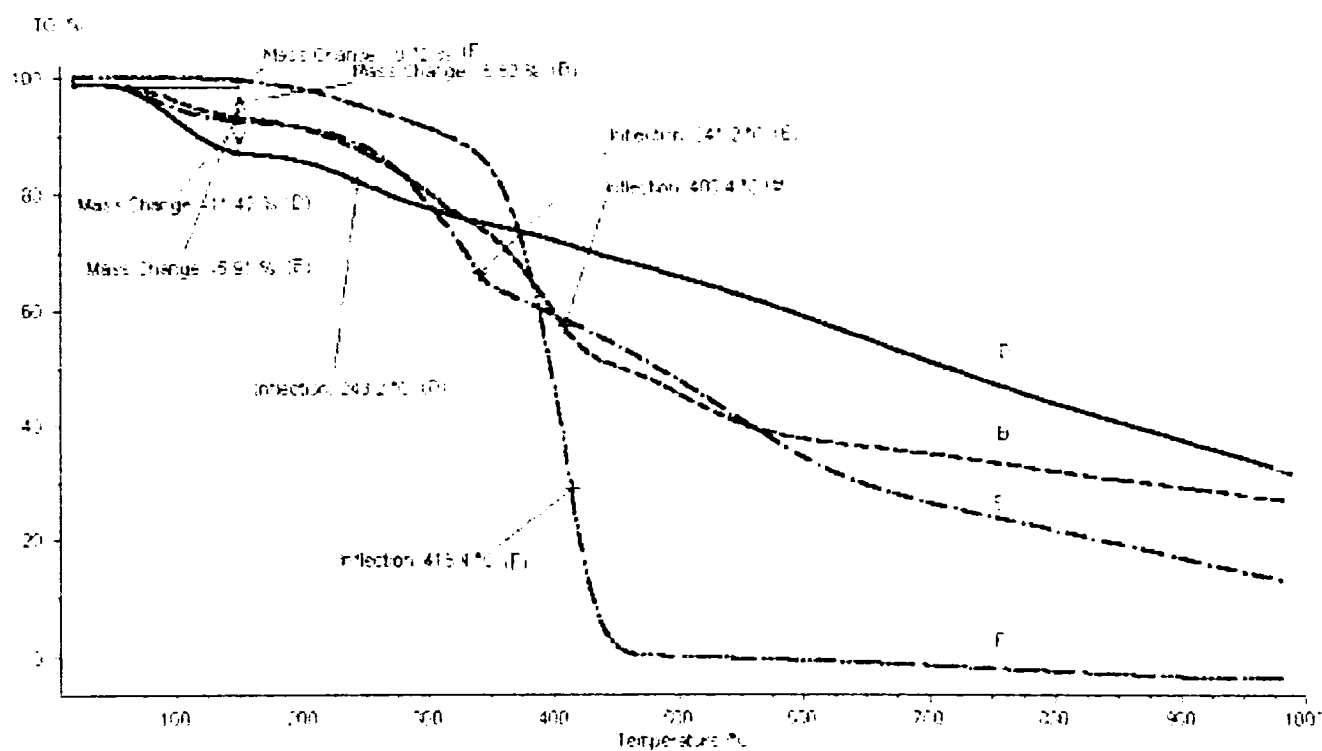
În figura 3.1.13. sunt prezentate curbele termogravimetrice pentru polianilina dopată cu acid sulfuric (curba A), lacul semiconductor LS-AS (curba B) și rășina acrilică SMP 62 (curba C), iar în tabelul 3.1.4 datele analizei termogravimetrice pentru polianilina dopată cu acid fenilfosfinic și lacurile semiconductoare sintetizate .



**Figura 3.1.13.** Curbe termice pentru: A-PANI-AS ; B- lac semiconductor LS1-AS (74,71 % PANI), C- rășină acrilică SMP 62.

Din curbele termogravimetrice se observă o pierdere de masă în intervalul 50°C-150°C, atribuită pierderii apei reziduale și a dopantului. Pierderea de masă de aprox. 3,86%, în domeniul 150 °C - 400 °C se datorează degradării oligomerilor sau fracțiunilor polimerice cu mase moleculare scăzute. Peste 400°C pierderea de masă se datorează degradării lanțului de polianilină. Din tabelul 3.1.5 se observă că polianilina dopată cu acid fenilfosfinic prezintă în domeniul 150-400°C o pierdere de masă mult mai accentuată comparativ cu polianilina dopată cu acid sulfuric. Din curba termică 3.1.13.C se observă o pierdere majoră de 38,18% în domeniul de la 50° până la 150°C, atribuită pierderii în conținutul de fracțiuni ușoare (toluen) și o a doua pierdere majoră la temperatura de peste 350°C, cu un punct de inflexiune la 399,1

°C la care viteza de descompunere este maximă. În contrast cu polianilina, și rășina acrilică, alura curbelor de degradare termică a lacului semiconductor sintetizat este diferită și prezintă o pierdere minoră de 5,51% în domeniul 50°C-150°C atribuită pierderii dopantului și toluenului și o stabilitate relativ mai mare comparativ cu rășina acrilică, în domeniul 150°-350°C, în care pierderea de masă se datorează toluenului. Această comportare diferită, denotă formarea dispersiei. Cu creșterea conținutului de polianilină în lacul semiconductor, domeniul de stabilitate a lacului semiconductor scade. Din figura 3.1.14. se observă că în domeniul de temperatură 50°C-150°C o scădere a pierderii de masă cu creșterea conținutului de polianilină în lacul semiconductor. Viteza de descompunere a lacului semiconductor depinde de conținutul de polianilină și anume scade cu creșterea conținutului de polianilină. Acest comportament se poate observa și din curba 3.1.22.F. în care pierderea este de aproximativ 100% peste 500°C, pentru lacul semiconductor în care conținutul de polianilină este de 43,61%.



**Figura 3.1.14.** Curbe termogravimetrice pentru:

- B- lac semiconductor LS 1-AS (cu un conținut 74,71 % PANI),
- D- lac semiconductor LS 3-AS (cu un conținut 63,39 % PANI),
- E- lac semiconductor LS 5-AS (cu un conținut 50,64 % PANI),
- F- lac semiconductor LS 6-AS (cu un conținut 43,61% PANI).



Lacurile semiconductoare pe bază de polianilină dopată cu acid fenilfosfinic prezintă o comportare termică puțin diferită, valorile rezultatelor analizei termice sunt prezentate în tabelul 3.1.4.

**Tabelul 3.1.4.** Date termogravimetrice pentru lacuri semiconductoare pe bază de polianilină dopată cu acid fenilfosfinic

Probă	Domeniul 50-150°C		Domeniul 150-400°C		Domeniul 400-500°C		Domeniul 50-850°C
	$\Delta m$ , (%)	$T_i$ , °C	$\Delta m$ , (%)	$T_i$ , °C	$\Delta m$ , (%)	$T_i$ , °C	$\Delta m$ totală, (%)
PANI -AS	5,11	94,3	1,41	-	-	-	31,31
PANI -AFF	2,43	100,7	26,31	333,6	16,82	404,8	55,49
LS 1-AFF	6,27	101,2	29,14	306,2	18,56	401,2	60,49
LS 2-AFF	6,42	109,7	27,84	320,8	20,15	398,3	67,29
LS 3-AFF	6,58	100,1	26,02	329,1	22,10	397,5	60,49
LS 4-AFF	7,65	112,8	19,78	324,8	26,19	391,8	57,94
LS 5-AFF	8,21	118,5	11,24	349,7	27,69	391,5	68,09
LS 6-AFF	9,32	129,3	11,09	351,2	29,11	388,1	65,54

$\Delta m$  = pierdere de masă în domeniul menționat

$T_i$  = temperatura corespunzătoare punctului maxim de inflexiune, °C

Cu creșterea conținutului de polianilină în compoziția lacului semiconductor, domeniul de stabilitate al lacului semiconductor scade, pierderea de masă în domeniul 150-400°C, crește cu creșterea conținutului de polianilină (de la 11,09% la 29,14% pentru o creștere a conținutului de polianilină de la 43,61% PANI la 74,71% PANI). De asemenea cu creșterea conținutului de polianilină se observă o creștere a temperaturii la care viteza de degradare este maximă, temperatura se apropie ca valoare de temperatura la care polianilina dopată cu acid fenilfosfinic prezintă o viteză de descompunere maximă în intervalul 400-500°C, iar viteza de descompunere a lacului semiconductor scade cu creșterea conținutului de polianilină.

Această comportare atât pentru lacurile pe bază de polianilină dopată cu acid sulfuric cât și cu acid fenilfosfinic, arată domeniul de stabilitate al lacului semiconductor obținut este mai bună (mare) decât a rășinii de bază SMP 62, domeniul de stabilitate este afectat de conținutul de polianilină din compoziția lacului semiconductor. O creștere a concentrației de

polianilină peste 50,50%, duce o creștere a pierderilor de masă în domeniul 150-400°C, și la o scădere a vitezei de descompunere a lacului semiconductor.

Stabilitatea la stocare a lacurilor semiconductoare, pe bază de polianilină dopată cu acid sulfuric, cât și a peliculelor rezultate s-au determinat după 7 zile, 3 luni, 6 luni și 1 an de la sintetizare, rezultatele sunt prezentate în tabelul 3.1.5, iar pentru cele dopate cu acid fenilfosfinic în tabelul 3.1.6 și figurile 3.1.15 și 3.1.16.

**Tabelul 3.1.5.** Variația stabilității la stocare a lacurilor semiconductoare sintetizate, dopate cu acid sulfuric și a peliculelor rezultate.

Caracteristică	Nr.probă	Timp depozitare							
		7 zile		3 luni		6 luni		1 an	
		Lac	Peliculă	Lac	Peliculă	Lac	Peliculă	Lac	Peliculă
Duritate, s	LS1-AS	110	124	139	120	105	121	89	116
	LS2-AS	145	149	155	142	153	139	107	134
	LS3-AS	146	146	152	145	152	141	106	135
	LS4-AS	135	133	142	136	142	132	116	126
	LS5-AS	115	109	138	110	135	108	109	102
	LS6-AS	116	107	140	111	138	112	92	108
Elasticitate, mm	LS1-AS	2,1	2,0	1,5	1,9	1,3	1,6	1,1	1,4
	LS2-AS	2,3	2,2	1,8	2,1	1,5	1,9	1,3	1,6
	LS3-AS	2,4	2,3	1,9	2,2	1,6	1,9	1,3	1,6
	LS4-AS	2,5	2,4	2,0	2,3	1,7	2,1	1,4	1,7
	LS5-AS	3,5	3,5	3,2	3,3	2,7	3,3	2,3	2,5
	LS6-AS	4,1	4,0	3,9	3,9	3,3	3,8	2,8	2,8
Conductivitate peliculă, S cm <sup>-1</sup>	LS1-AS	1,12	1,16	1,08	0,78	0,12	0,60	0,0023	0,00051
	LS2-AS	0,85	0,88	0,82	0,59	0,01	0,24	0,0078	0,00035
	LS3-AS	0,48	0,49	0,45	0,32	0,02	0,06	0,0024	0,00072
	LS4-AS	0,40	0,40	0,37	0,27	0,08	0,11	0,0019	0,00036
	LS5-AS	0,33	0,34	0,32	0,23	0,05	0,18	0,0008	0,000091
	LS6-AS	0,31	0,29	0,27	0,19	0,13	0,16	0,0012	0,0016

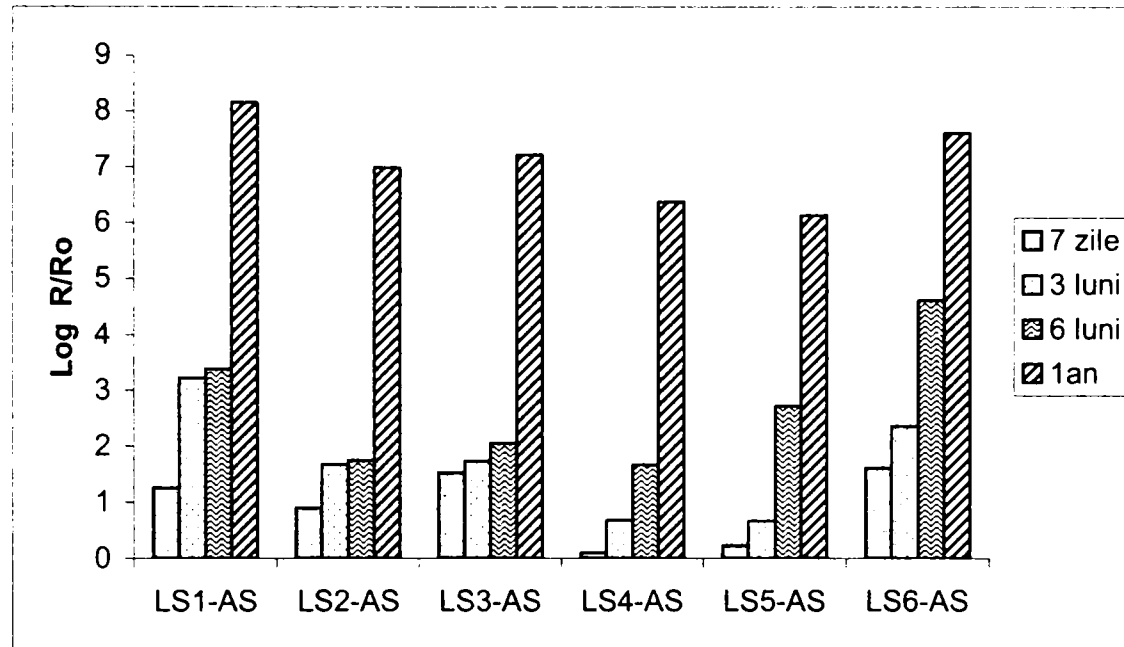
**Tabelul 3. 1.6.** Variația stabilității la stocare a lacurilor semiconductoare sintetizate, dopate cu acid fenilfosfinic și a peliculelor rezultate.

Caracteristică	Nr.probă	Timp depozitare							
		7 zile		3 luni		6 luni		1 an	
		Lac	Peliculă	Lac	Peliculă	Lac	Peliculă	Lac	Peliculă
Duritate, s	LS1-AFF	165	176	181	162	146	162	130	157
	LS2-AFF	176	179	185	172	186	172	140	167
	LS3-AFF	172	172	178	171	182	171	136	165
	LS4-AFF	160	158	167	161	171	161	145	155
	LS5-AFF	128	129	158	130	157	130	131	124
	LS6-AFF	127	124	157	128	154	128	108	124
Elasticitate, mm	LS1-AFF	4	3,9	3,4	3	2,4	2	1,4	1,1
	LS2-AFF	3,2	3,1	2,7	2,4	1,8	1,5	1,2	1
	LS3-AFF	2,4	2,3	1,9	1,6	1	1,2	1,3	1
	LS4-AFF	2,4	2,3	1,9	1,6	1	1,2	1,2	1
	LS5-AFF	2,1	2,1	1,8	1,7	1,1	1,3	1,3	1,1
	LS6-AFF	2,1	2	1,9	1,9	1,3	1,3	1,3	1,3
Conductivitate peliculă, S cm <sup>-1</sup>	LS1-AFF	0,120	0,093	0,096	0,072	0,038	0,0032	0,001317	2,08E-06
	LS2-AFF	0,020	0,015	0,016	0,012	0,006	5,82E-05	1,27E-05	8,9E-08
	LS3-AFF	0,020	0,016	0,016	0,012	0,006	0,000204	2,01E-05	7,8E-08
	LS4-AFF	0,009	0,007	0,007	0,005	0,003	0,00046	0,000101	3,84E-07
	LS5-AFF	0,008	0,006	0,006	0,005	0,003	0,000322	0,000138	2,62E-07
	LS6-AFF	0,002	0,002	0,002	0,001	0,001	0,00023	0,000102	3,4E-07

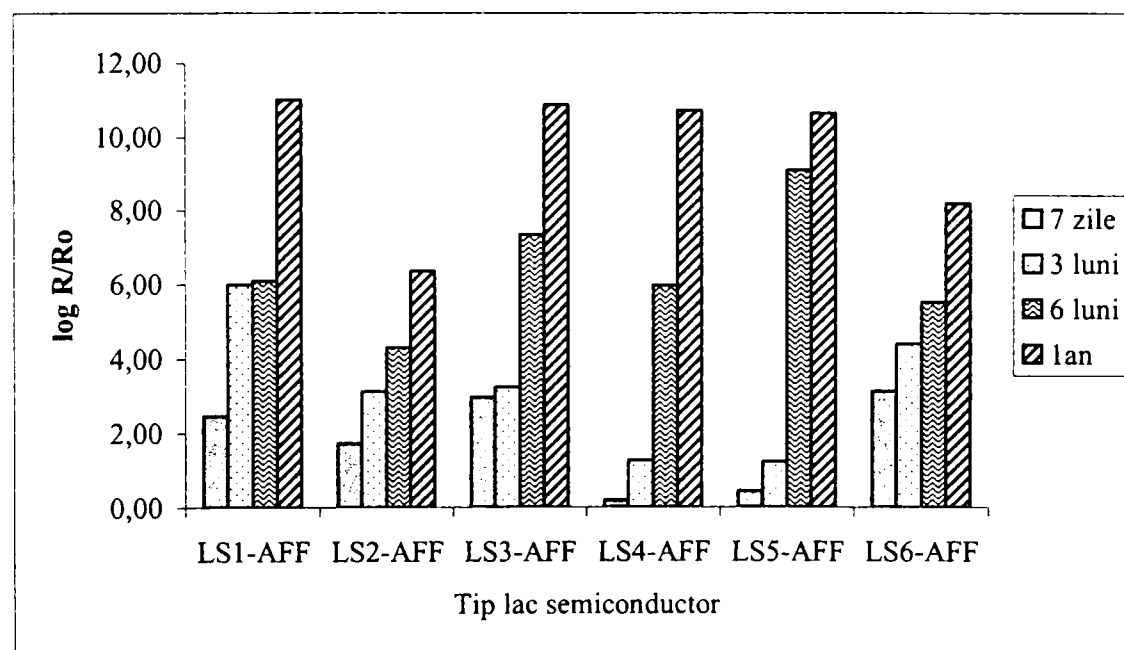
Din tabele 3.1.5 și 3.1.6. se observă în general o creștere a durității peliculelor în timp, comparativ cu duritatea peliculelor obținute din probele de lacuri semiconductoare stocate. Această comportare se poate explica ca urmare a volatilității solventului și a termenului de garanție limitat al SMP 62 (9 luni de la data fabricării). Elasticitatea scade cu timpul de depozitare tot ca urmare a scăderii în timp a fracțiunilor volatile din SMP 62 (curba 3.1.13.C).

Creșterea rezistenței lacului semiconductor în timp, se datorează în principal pierderii dopantului și a proceselor de degradare oxidativă a polianilinei dopate. Se poate aprecia că după 3 luni de la obținere, rezistența lacului semiconductor crește. În figurile 3.1.15 și 3.1.16

sunt prezentate valorile logaritmului rezistenței reduse  $R/R_0$  (în care  $R$  reprezintă rezistența lacului semiconductor la momentul  $t$  și  $R_0$  reprezintă rezistența inițială a lacului semiconductor) în funcție de durata de stocare și tipul lacului sintetizat.



**Figura 3.1.15.** Variația logaritmului rezistenței reduse în funcție de durata de stocare și tipul lacului sintetizat pe bază de polianilina dopată cu acid sulfuric.



**Figura 3.1.16.** Variația logaritmului rezistenței reduse în funcție de durata de stocare și tipul lacului sintetizat pe bază de polianilina dopată cu acid fenilfosfinic.

Scăderea conductivității peliculelor în timp se datorează atât pierderii dopantului cât și a degradării oxidative a lanțului polimeric însoțită de o scădere a maselor molare. Comparativ cu peliculele stocate, pelicule rezultate din lacul semiconductor stocat, prezintă o scădere mai puțin pronunțată a conductivității ca urmare a unei suprafețe de contact mai reduse. O comportare bună o prezintă lacurile semiconductoare cu un conținut de 45-60% polianilină.

Stabilitatea termică a lacurilor semiconductoare s-a urmărit pentru a cunoaște domeniul de stabilitate termică și procesabilitate. În figurile 3.1.17 - 3.1.20 sunt prezentate datele experimentale supuse tratamentului termic și ale peliculelor rezultate după tratament.

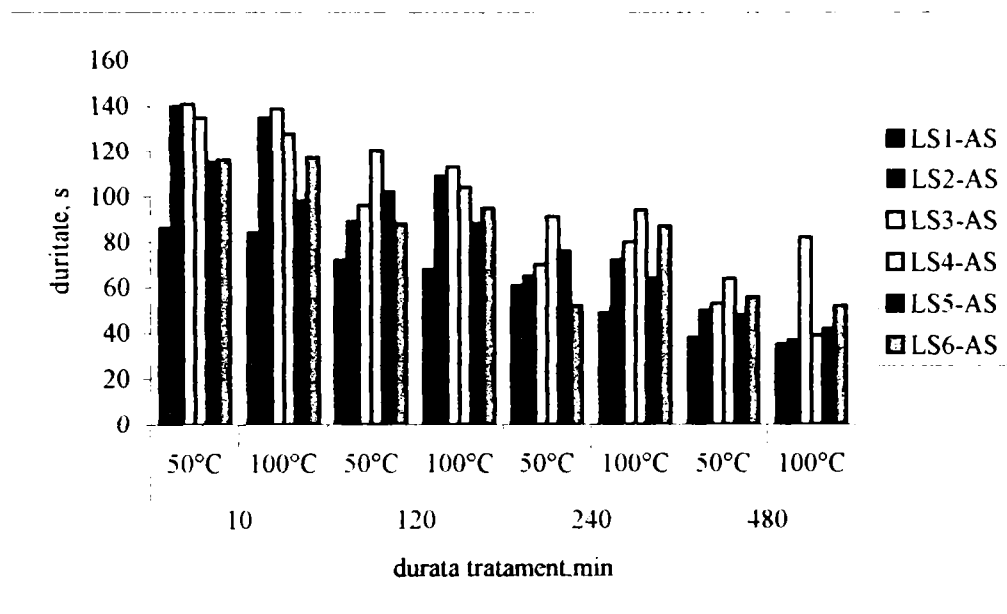


Figura 3.1.17. Variația durității în funcție de timpul și temperatura de încălzire

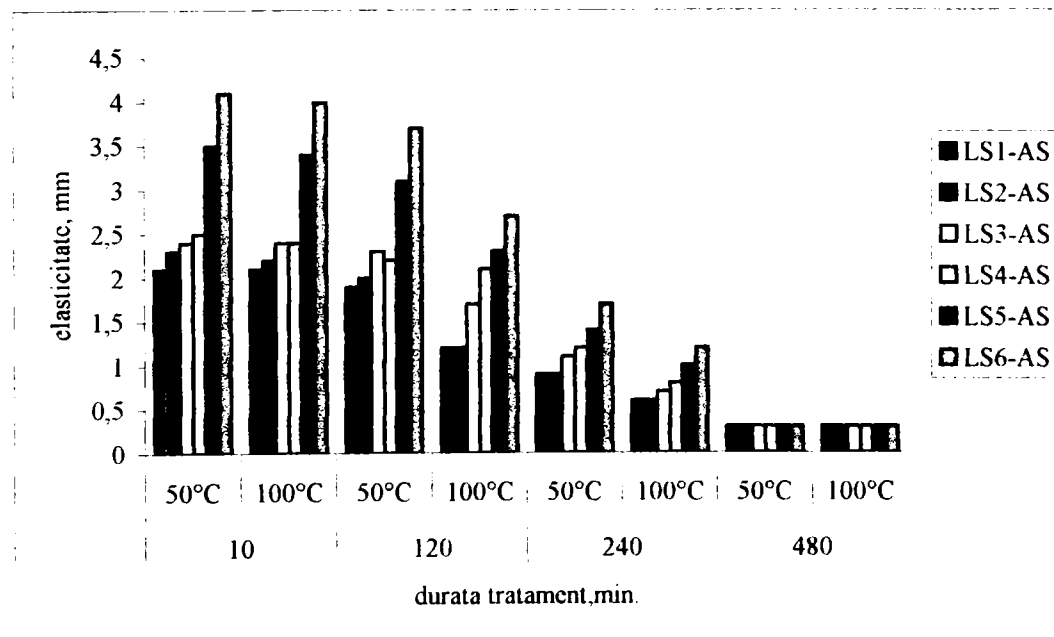
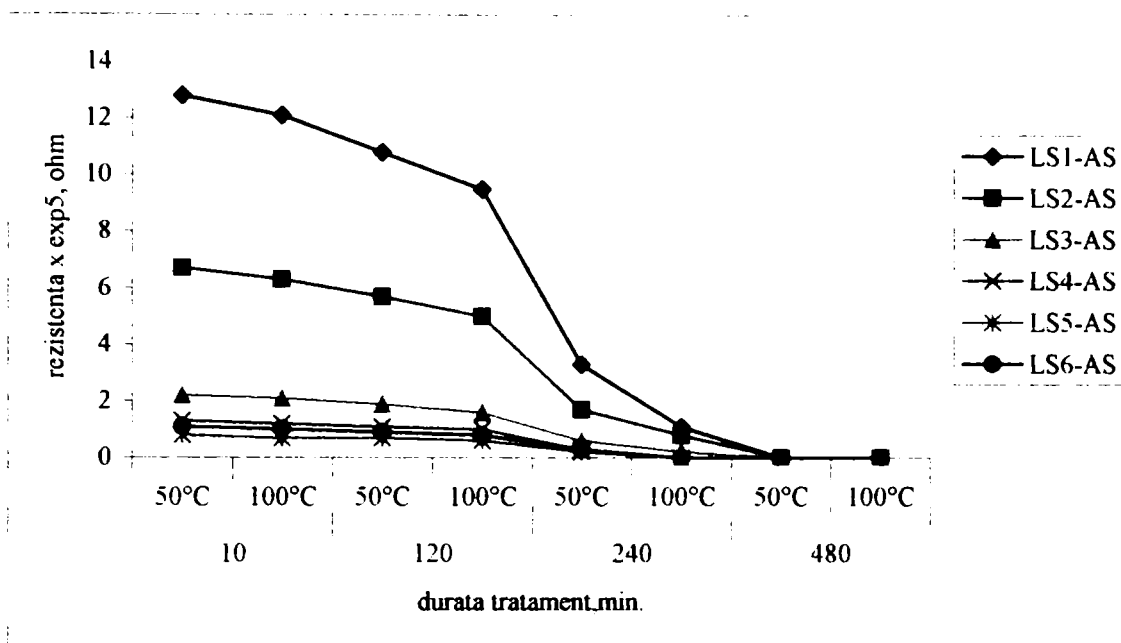
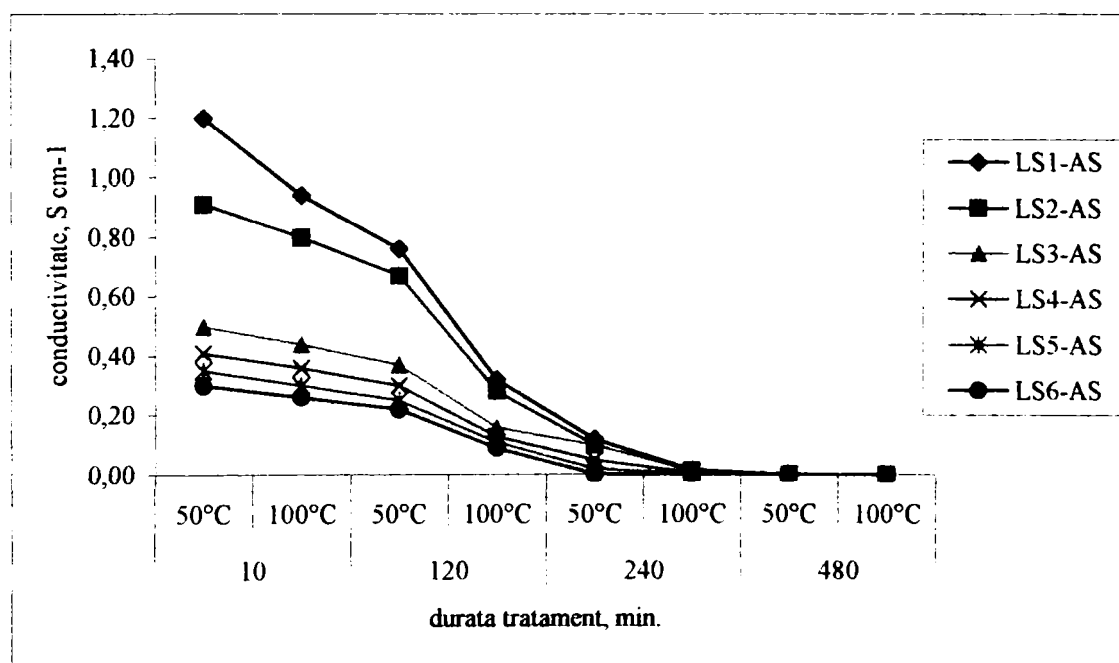


Figura 3.1.18. Variația elasticității în funcție de timpul și temperatura de încălzire



**Figura 3.1.19.** Variația rezistenței în funcție de timpul și temperatura de încălzire



**Figura 3.1.20.** Variația conductivității în funcție de timpul și temperatura de încălzire

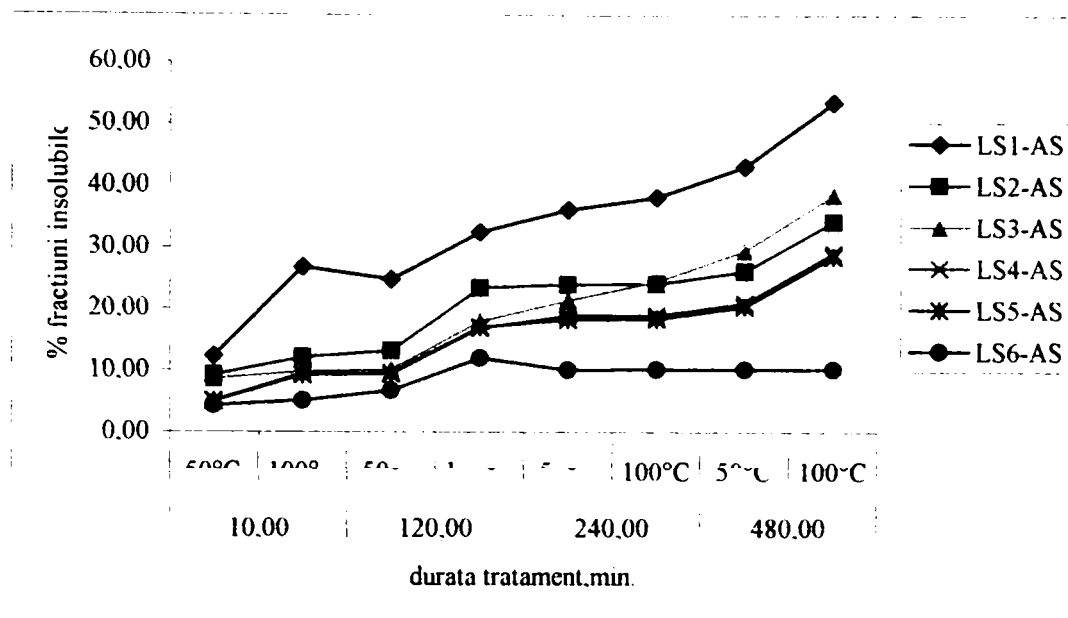
În tabelul 3.1.7 sunt date comparativ, valorile conductivității peliculelor din lacurile semiconductoare obținute după tratamentul termic.

**Tabelul 3.1.7.** Variația conductivității lacului semiconductor pe bază de polianilină dopată cu acid sulfuric și acid fenilfosfinic cu temperatura și durata de încălzire.

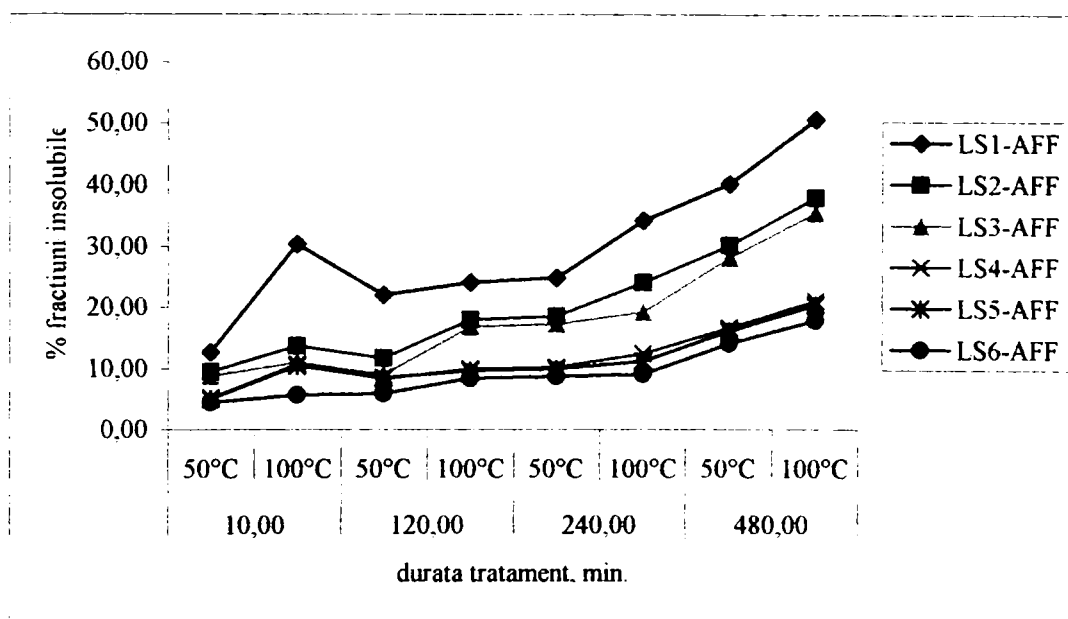
Caracteristică	Nr.probă	Durată tratament, min											
		10			480			720			1440		
		Temperatura, °C			Temperatura, °C			Temperatura, °C			Temperatura, °C		
		30	50	60	30	50	60	30	50	60	30	50	60
Conductivitate peliculă, S cm <sup>-1</sup>	LS1-AS	1,20	0,94	0,89	0,76	0,32	0,10	0,12	0,015	0,0018	0,0001	10 <sup>-6</sup>	10 <sup>-6</sup>
	LS2-AS	0,91	0,80	0,78	0,67	0,28	0,09	0,10	0,0125	0,0015	0,0001	10 <sup>-6</sup>	10 <sup>-6</sup>
	LS3-AS	0,50	0,44	0,43	0,37	0,16	0,05	0,10	0,0125	0,0015	0,0001	10 <sup>-6</sup>	10 <sup>-6</sup>
	LS4-AS	0,41	0,36	0,35	0,30	0,13	0,04	0,05	0,0062	0,0007	0,00006	10 <sup>-6</sup>	10 <sup>-6</sup>
	LS5-AS	0,35	0,30	0,30	0,25	0,11	0,03	0,02	0,0025	0,0003	0,00002	10 <sup>-6</sup>	10 <sup>-6</sup>
	LS6-AS	0,30	0,26	0,26	0,22	0,09	0,03	0,001	0,0001	10 <sup>-5</sup>	10 <sup>-6</sup>	10 <sup>-6</sup>	10 <sup>-6</sup>
Conductivitate peliculă, S cm <sup>-1</sup>	LS1-AFF	0,82	0,48	0,41	0,171	0,004	10 <sup>-4</sup>	10 <sup>-5</sup>	10 <sup>-5</sup>	10 <sup>-6</sup>	10 <sup>-6</sup>	10 <sup>-6</sup>	10 <sup>-6</sup>
	LS2-AFF	0,63	0,36	0,31	0,129	0,003	10 <sup>-4</sup>	10 <sup>-5</sup>	10 <sup>-5</sup>	10 <sup>-6</sup>	10 <sup>-6</sup>	10 <sup>-6</sup>	10 <sup>-6</sup>
	LS3-AFF	0,34	0,20	0,17	0,071	0,002	10 <sup>-4</sup>	10 <sup>-5</sup>	10 <sup>-5</sup>	10 <sup>-6</sup>	10 <sup>-6</sup>	10 <sup>-6</sup>	10 <sup>-6</sup>
	LS4-AFF	0,28	0,16	0,14	0,058	0,001	10 <sup>-4</sup>	10 <sup>-5</sup>	10 <sup>-5</sup>	10 <sup>-6</sup>	10 <sup>-6</sup>	10 <sup>-6</sup>	10 <sup>-6</sup>
	LS5-AFF	0,24	0,14	0,12	0,050	0,001	10 <sup>-4</sup>	10 <sup>-4</sup>	10 <sup>-4</sup>	10 <sup>-6</sup>	10 <sup>-6</sup>	10 <sup>-6</sup>	10 <sup>-6</sup>
	LS6-AFF	0,21	0,12	0,10	0,043	0,001	10 <sup>-4</sup>	10 <sup>-4</sup>	10 <sup>-4</sup>	10 <sup>-6</sup>	10 <sup>-6</sup>	10 <sup>-6</sup>	10 <sup>-6</sup>

După încălzire lacurile semiconductoare pe bază de polianilină dopată cu acid sulfuric, respectiv fenilfosfinic, prezintă o scădere a durității, elasticității și a proprietăților electrice. Scăderea conductivității peliculelor, respectiv creșterea rezistenței lacurilor sunt asociate cu procesele de oxidare degradativă, reticulare și deprotonare.

Aceste concluzii sunt susținute de creșterea fracțiunii insolubile în acid sulfuric 97% cu timpul și temperatura de încălzire., a polianilinei rezultate din lacul semiconductor (prin extracția SMP 62 cu acetonă) supus analizei.



a)



b)

**Figura 3.1.21.** Variația procentului de fracțiuni insolubile în funcție de timpul și temperatura de încălzire pentru lac semiconductor pe bază de polianilină dopată cu: a) acid sulfuric, b) acid fenilfosfinic.

Se observă că polianilina rezultată în urma îndepărtării rășinii acrilice din lacul semiconductor supus tratamentului termic, prezintă un procent crescut de fracțiuni insolubile datorită proceselor de reticulare suferite de polianilină în timpul tratamentului termic. Ca



urmare cu creșterea temperaturii de încălzire și a duratei tratamentului, procentul fracțiunilor insolubile crește .

În urma datelor obținute se observă că domeniul de temperatură în care lacul semiconductor prezintă stabilitate este limitat în special de stabilitatea rășinii acrilice utilizate (35°C) și maxim 150°C limită datorată stabilității termice a polianilinei care peste aceasta temperatură pierde dopantul cu efect asupra conductivității.

### 3.1.3.1. Concluzii

Lacurile pe bază de polianilină preparate, permit obținerea unor pelicule cu proprietăți electrice. Acestea se pot încadra datorită valorii rezistenței măsurate în categoria lacurilor semiconductoare.

S-a studiat reologia acestor pelicologene pe baza de polianilină la diferite concentrații ale acesteia, constatându-se influențe semnificative. Conținutul de polianilină din pelicologen influențează proprietățile mecanice ale peliculei (duritatea, elasticitatea) și proprietățile electrice. Peliculele obținute prezintă uscare tip E și durități peste 120 s.

Caracteristicile mecanice și electrice ale lacurilor și peliculelor semiconductoare variază cu timpul de depozitare, temperatura și durata tratamentului termic la care este supus. Lacurile semiconductoare sintetizate cu un conținut de 45-60% polianilină, prezintă cele mai stabile caracteristici electrice și mecanice. Se poate aprecia că lacurile sintetizate sunt stabile o perioadă de maxim 3 luni de zile de la data sintetizării, iar domeniul optim de utilizare este cuprins între +35 și +75 °C .

## 3.2. Compozite Polianilină-Polistiren Divinilbenzen (PANI-PSDVB)

S-a studiat obținerea de noi compozite de tipul polianilină - polistiren 2%-divinilbenzen grefat cu săruri de amoniu. Gelul de PS-DVB asigură compozitului rezistență mecanică bună, un diametru mediu al particulelor de 650  $\mu\text{m}$ , grad de sfericitate de 90% (granule nespate), iar polianilina absorbită în matricea polimerică a gelului de PD-DVB conferă compozitului rezultat capacitate oxidantă. Acest compozit s-a folosit pentru reducerea cromului hexavalent la crom trivalent în vederea epurării apelor reziduale.

### 3.2.1. Materii prime și materiale

Caracteristicile fizico-mecanice ale materiilor prime și materialelor utilizate la obținerea compozitelor, sunt prezentate în tabelul 3.2.1 și 3.2.2.

**Tabelul 3.2.1.** Caracteristicile polianilinelor folosite

Denumire probă	Condiții sinteză			Caracteristici polianilină –EB			
	A/O*	A/AH**	AH***	Viscozitate inerentă dl g <sup>-1</sup>	Densitate g cm <sup>-3</sup>	Capacitate oxidantă,**** mechiv g <sup>-1</sup>	Conductivitate S cm <sup>-1</sup>
A	1,33	1/1	AS	0,850	1,228	6,91	9,71 .10 <sup>-9</sup>
B	2			0,932	1,229	6,08	7,20.10 <sup>-8</sup>
C	1,33	1/2		0,780	1,229	7,21	9,28.10 <sup>-9</sup>
D	2			0,860	1,230	6,07	7,23.10 <sup>-8</sup>
E	1,33	1/1	AFF	0,567	1,195	7,81	6,71.10 <sup>-10</sup>
F	2			0,589	1,199	6,81	8,12.10 <sup>-11</sup>
G	1,33	1/2		0,582	1,200	8,08	9,28.10 <sup>-9</sup>
H	2			0,612	1,198	7,26	7,23.10 <sup>-8</sup>

\* A/O reprezintă raportul molar anilină /oxidant;

\*\* A/AH – raportul anilină /acid;

\*\*\* AS- acid sulfuric, AFF- acid fenilfosfinic;

\*\*\*\*Capacitatea oxidantă exprimată prin procent oxigen /probă uscată.

**Tabelul 3.2.2.** Caracteristicile materiilor prime

Substanță	Caracteristici	Materii prime
Rășină schimbătoare Dowex1, PS-2-%DVB	$d = 0,72 \text{ g cm}^{-3}$ conținut apă 68-77 % diametru mediu al particulelor de 650 $\mu\text{m}$ , grad de sfericitate de 90% (granule nespate)	Fluka AG
Acid sulfuric	$M = 98 \text{ g mol}^{-1}$ $\rho = 1,84 \text{ kg L}^{-1}$ puritate 97 %	„Chimactiv SRL” București p.a.
N,N dimetil formamidă (DMF)	$M = 73,09 \text{ g mol}^{-1}$ $d = 0,945 \text{ g cm}^{-3}$ $t_f = 153 \text{ }^\circ\text{C}$ $n_D^{20} = 1,4303$	Janssen Chimica
Bicromat de potasiu	$M = 294,14 \text{ g mol}^{-1}$ Conținut min. 99,8 %	Reactivul București

### 3.2.2. Metodologia de lucru

Compozitul PANI-gel PSDVB s-a obținut prin absorbția polianilinei (PANI) sintetizate conform paragrafului 2.2. sub formă de PANI-EB (polianilină-emeraldină bază) solubilizată în DMF, pe geluri de polistiren 2-5% divinilbenzen grefate cu săruri cuaternare de amoniu, denumite în continuare Dowex 1.

Pentru compozitele studiate s-a determinat cantitatea de PANI absorbită, prin studii de absorbție în UV-VIS. Aceasta presupune menținerea unei cantități cunoscute de Dowex 1 într-un volum constant de soluție de PANI-EB în DMF a cărei concentrație se cunoaște. Amestecul de reacție se menține sub agitare continuă, după care se filtrează și se spală pe filtru cu apă distilată ( $5 \times 25 \text{ cm}^3$ ), iar apoi cu alcool etilic ( $3 \times 20 \text{ cm}^3$ ).

Durata tratamentului a fost aceeași, pentru fiecare probă, după care soluțiile de PANI s-au analizat în UV-VIS cu un spectrofotometru CECILE 7200, pentru determinarea absorbției. Cantitatea de PANI s-a determinat pe bază curbelor de etalonare, trasate în prealabil folosind soluții de concentrație cunoscută, în funcție de absorbțiile măsurate, folosind relațiile 3.2.1 și 3.2.2.:

$$A = \varepsilon \cdot l \cdot c \quad (3.2.1.)$$

în care A-reprezintă absorbția specifică;

l- grosimea cuvei în  $\text{cm}^3$ ;

c-concentrația în  $\text{g L}^{-1}$

$$S = \frac{C_1 - C_2}{\varepsilon \cdot l \cdot c} \quad (3.2.2.)$$

în care : S- reprezintă cantitatea absorbită, g L<sup>-1</sup>

C<sub>1</sub> - concentrația inițială a soluției corespunzătoare absorbției A<sub>1</sub>, g L<sup>-1</sup>

C<sub>2</sub> - concentrația finală a soluției corespunzătoare absorbției A<sub>2</sub>, g L<sup>-1</sup>

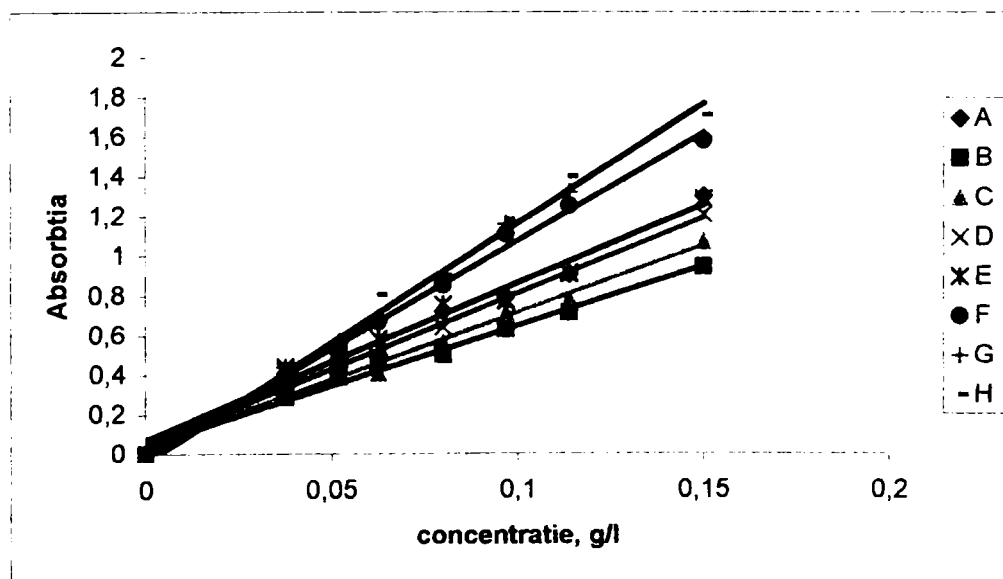
Compozitul obținut s-a uscat într-o etuvă de vid la 50 °C timp de 24 h și presiune remanentă de 2 kPa.

Pentru studiul vitezei de reducere a Cr<sup>6+</sup> la Cr<sup>3+</sup>, s-a folosit ca sursă de Cr<sup>6+</sup>, bicromat de potasiu uscat în prealabil 2 ore la 103°C. S-a lucrat cu soluții de bicromat de potasiu cu concentrații de 10, 20, 40 și 50 mg L<sup>-1</sup>. Concentrația de Cr<sup>6+</sup> reziduală s-a determinat iodometric [246]. S-a urmărit variația vitezei de reducere în funcție de concentrația soluției inițiale de bicromat și de timpul de reducere.

### 3.2.3. Rezultate și discuții

Pentru trasarea curbelor de etalonare, s-au preparat soluții de PANI -EB în DMF de concentrație cunoscută și s-au determinat valorile absorbției.

Curbele de etalonare sunt ușor diferite, în funcție de caracteristicile PANI -EB folosită (tabelul 3.2.1.). Acestea sunt prezentate în figura 3.2.1 și tabelul 3.2.3.



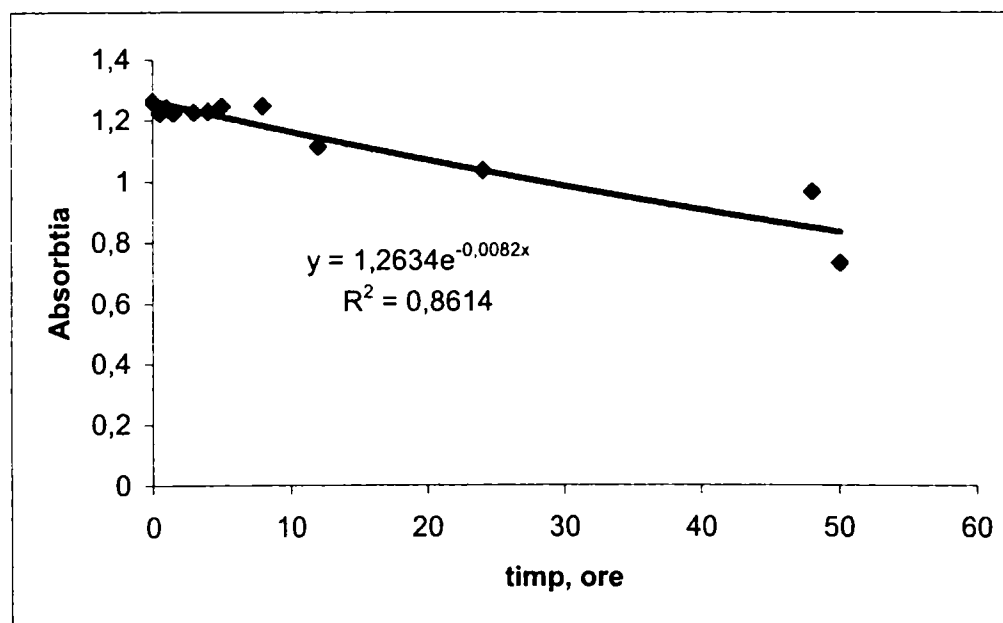
**Figura 3.2.1.** Curbe de etalonare pentru soluții de PANI-EB în DMF (notațiile A...H corespund tipului de PANI cu caracteristicile din tabelul 3.2.1.)

**Tabelul 3.2.3.** Ecuțiile și coeficienții de regresie liniară pentru curbele de etalonare ale soluțiilor de polianilină-EB folosite [248].

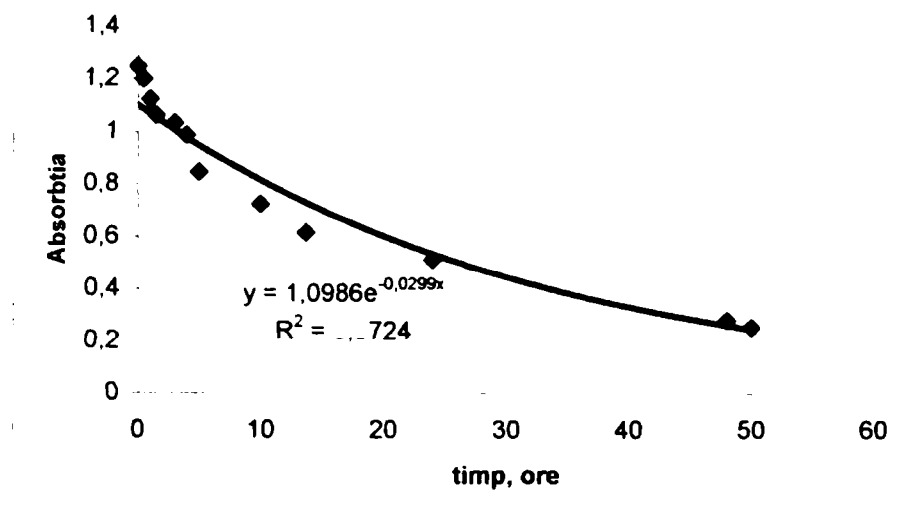
Probă*	Ecuțiile de regresie liniară	Coeficientul de regresie
A	$y = 8,1738x + 0,0368$	$R^2 = 0,9833$
B	$y = 6,0566x + 0,042$	$R^2 = 0,9894$
C	$y = 6,7889x + 0,0363$	$R^2 = 0,9791$
D	$y = 7,65x + 0,0485$	$R^2 = 0,9851$
E	$y = 7,9372x + 0,0709$	$R^2 = 0,977$
F	$y = 10,903x - 0,0127$	$R^2 = 0,9955$
G	$y = 11,001x + 0,0162$	$R^2 = 0,9918$
H	$y = 12,071x - 0,0414$	$R^2 = 0,9835$

\* notațiile A...H corespund tipului de PANI cu caracteristicile din tabelul 3.2.1.

Pentru determinarea timpului optim de tratare a gelurilor cu soluție de PANI -EB s-a înregistrat variația absorbției în UV-VIS, în funcție de timpul de contact atât în sistem cu agitare cât și fără agitare. Rezultatele cercetărilor experimentale sunt prezentate în figurile 3.2.2. și 3.2.3..



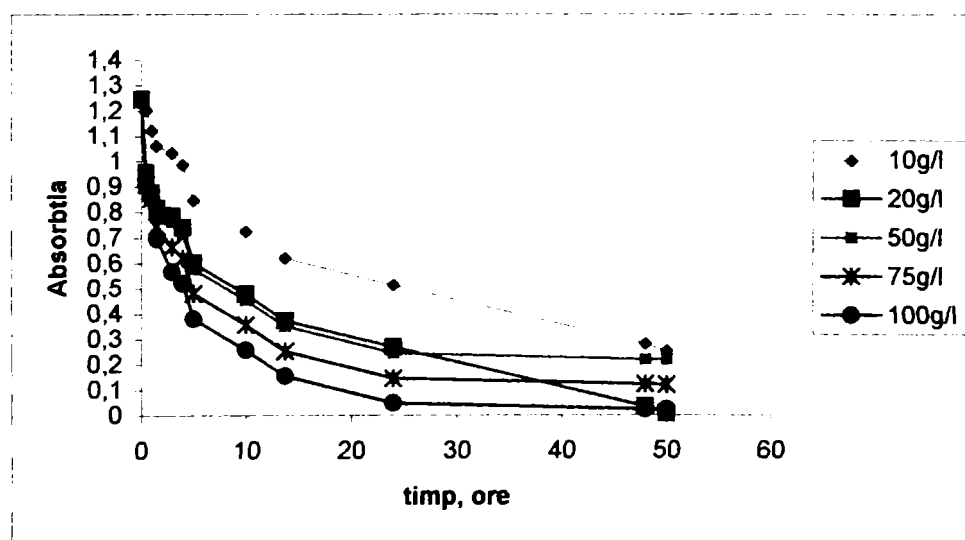
**Figura 3.2.2.** Variația în timp a absorbției soluției de PANI –EB tip A în DMF pe Dowex 1, în sistem fără agitare.



**Figura 3.2.3.** Variația în timp a absorbției soluțiilor de PANI –EB tip A în DMF pe Dowex 1, în sistem cu agitare (600 rot. min<sup>-1</sup>).

Se observă că în sistemele cu agitare datorită unui contact mai eficient între fazele existente în sistem, pentru același timp de contact, randamentul de adsorbție al polianilinei pe Dowex 1 este mai mare, totodată randamentul global al procesului de adsorbție este mai mare (crește de la 62 % pentru sisteme fără agitare la 89,71 % pentru sistemele cu agitare) [248]. S-a ales, în funcție de rezultatele experimentale o durată a tratamentului de 20 h sub agitare, aceeași pentru fiecare probă.

Influența concentrației de Dowex 1, asupra procesului de adsorbție s-a urmărit variația scăderea absorbției în timp pentru sisteme care conțin aceeași concentrație în PANI-EB din soluție (0,3 g L<sup>-1</sup>) și concentrații diferite de Dowex 1 (curbele de adsorbție sunt prezentate în figura 3.2.4. ):



**Figura 3.2.4.** Variația în timp a absorbției soluțiilor de PANI-EB tip A în DMF (0,3 g L<sup>-1</sup>) în funcție de concentrația de Dowex 1, în sistem cu agitare (600 rot. min<sup>-1</sup>).

Se observă că pentru concentrații mari de Dowex 1, randamentul de adsorbție este mare, explicabil prin creșterea suprafeței pe care se poate adsorbi polianilina, practic a suprafeței de contact între cele două faze.

S-a ales pentru obținerea compozitelor un raport de 1/0,3 (Dowex 1/ PANI-EB) și un timp de adsorbție de 20 ore cu agitare ( $600 \text{ rot. min}^{-1}$ ). Rezultatele experimentale obținute sunt prezentate în tabelul 3.2.4.

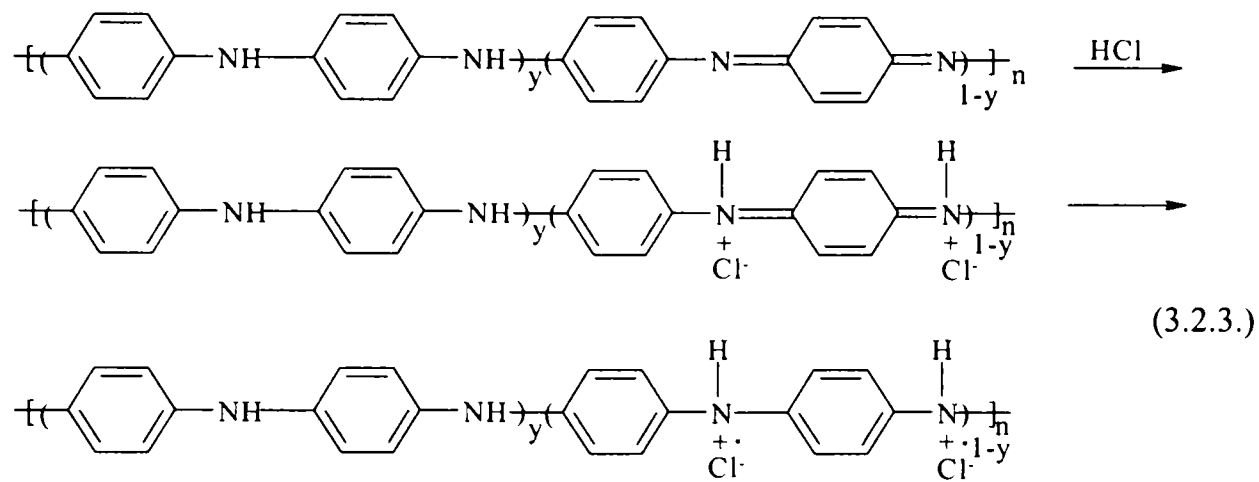
**Tabelul 3.2.4.** Condițiile de lucru și rezultatele experimentale, pentru obținerea compozitelor PANI-EB–Dowex 1

PANI-EB tip	Tip compozit	$C_{\text{inițială}}$ PANI-EB, ( $\text{g L}^{-1}$ )	Cantit. Dowex 1, (g)	Raport masic Dowex 1 /PANI	$\lambda$ (nm)	$C_{\text{remanentă}}$ PANI-EB, ( $\text{g L}^{-1}$ )	Randament adsorbție, %	% PANI-EB în compozit
A	A1	3,2	100	1/0,32	622	0,19	94,06	2,92
B	B1	3,08	100	1/0,31	623	0,21	93,18	2,79
C	C1	3,05	100	1/0,31	622	0,32	89,51	2,66
D	D1	3,08	100	1/0,31	625	0,31	89,94	2,70
E	E1	3,14	100	1/0,31	622	0,29	90,76	2,77
F	F1	3,02	100	1/0,30	625	0,28	90,73	2,67
G	G1	3,89	100	1/0,30	622	0,32	89,64	2,70
H	H1	3,06	100	1/0,31	624	0,31	89,87	2,68

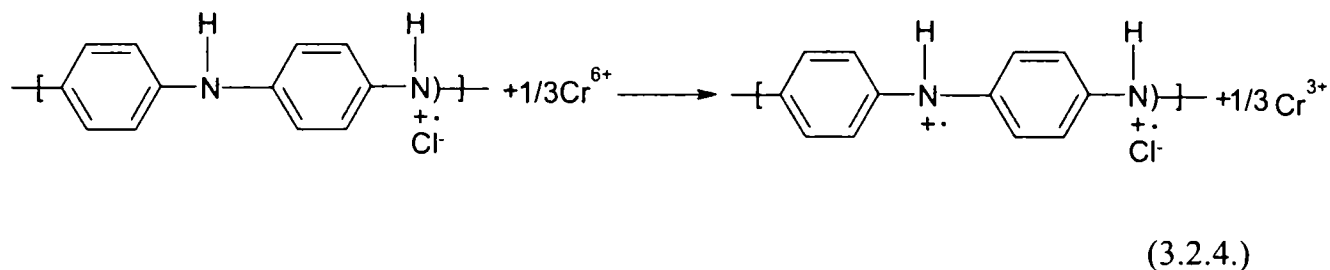
Din analiza datelor prezentate în tabelul 3.2.4. rezultă că randamentul de adsorbție și procentul de PANI -EB în compozit, nu sunt influențate de tipul de polianilină utilizat, respectiv de condițiile de sinteză ale polimerului.

Compozitul obținut s-a uscat într-o etuvă de vid la  $50^{\circ}\text{C}$  timp de 24 h și presiune remanentă de 2 kPa.

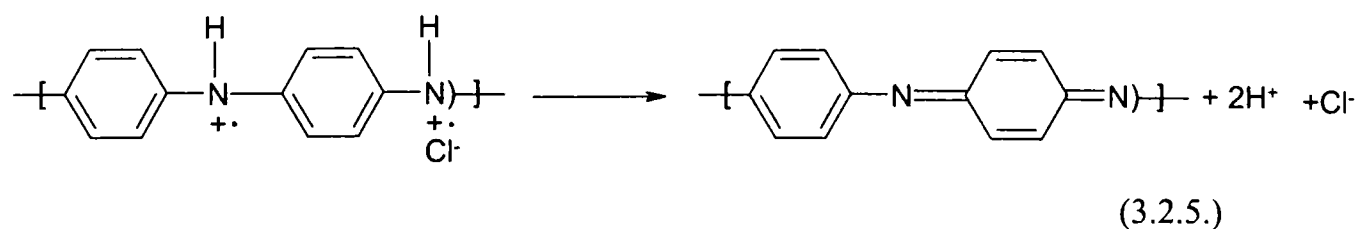
Polianilina se găsește în compozitul polianilină - Dowex 1, în forma bază (EB). În contact cu soluția acidulată ( $\text{pH} = 1$ ) de bicromat are loc practic, protonarea completă a grupărilor iminice din EB și trecerea în forma sare (ES) conform reacției 3.2.3.:



Simultan, printr-un proces de transfer de electroni, are loc reducerea  $\text{Cr}^{6+}$  la  $\text{Cr}^{3+}$  și oxidarea radicalilor liberi, conform reacției 3.2.4:



Procesul de transfer de electroni este urmat de formarea a două grupări iminice [247], prin eliberarea unei molecule de HCl și  $\text{H}^+$  din intermediarul format (reacția 3.2.5.):



Procesul de reducere  $\text{Cr}^{6+}$  la  $\text{Cr}^{3+}$ , în primă fază s-a realizat prin menținerea compozitului în contact cu soluția de bicromat de potasiu.

S-au efectuat determinările pentru compozitul A1, temperatura de lucru fiind temperatura ambiantă  $21^\circ \pm 1\text{C}$ . S-au luat probe la diferite intervale de timp pentru determinarea concentrației de  $\text{Cr}^{6+}$  reziduale.



Rezultatele experimentale sunt prezentate în figura 3.2.6. și tabelul 3.2.5.

**Tabelul 3.2.5.** Condiții experimentale pentru reducerea  $\text{Cr}^{6+}$  la  $\text{Cr}^{3+}$  folosind compozitul A1.

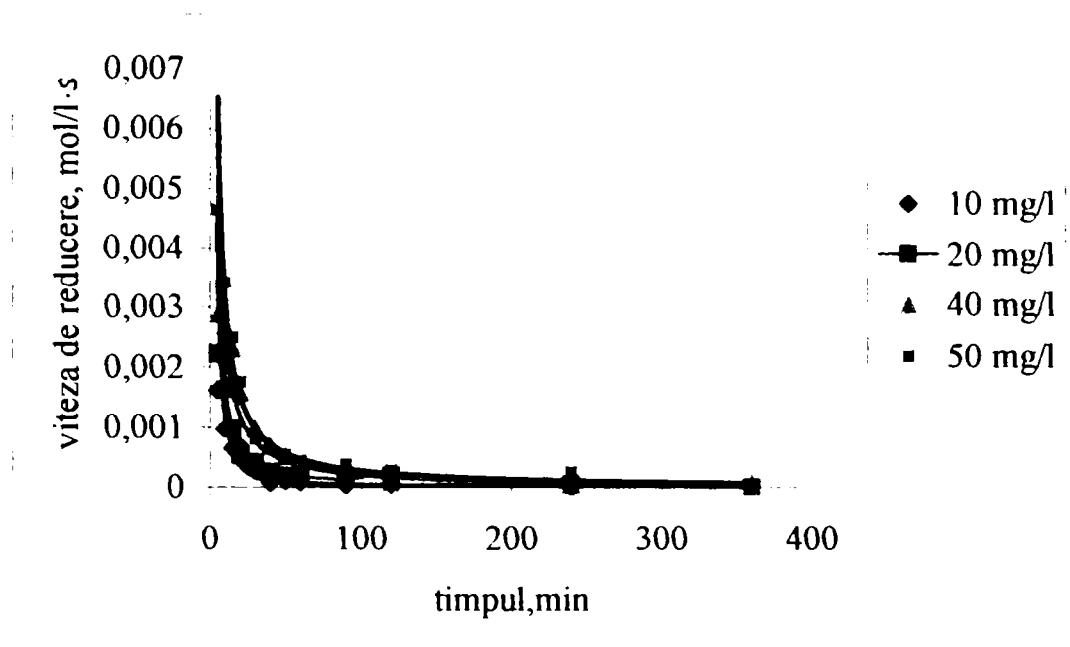
Timpul de contact, T (s)	$C_{\text{inițială}} \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , (mg L <sup>-1</sup> )			$C_{\text{inițială}} \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , (mg L <sup>-1</sup> )			$C_{\text{inițială}} \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , (mg L <sup>-1</sup> )			$C_{\text{inițială}} \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , (mg L <sup>-1</sup> )		
	10			20			40			50		
	Ca*	Cf**	V <sub>red.</sub> ***, % min <sup>-1</sup>	Ca*	Cf**	V <sub>red.</sub> ***, % min <sup>-1</sup>	Ca*	Cf**	V <sub>red.</sub> ***, % min <sup>-1</sup>	Ca*	Cf**	V <sub>red.</sub> ***, % min <sup>-1</sup>
0	0	10	0	0	20	0	0	40	0	0	50	0
5	2,51	7,49	0,591	3,47	16,53	0,859	4,495	35,505	0,879	7,25	42,75	1,110
10	4,03	5,97	0,304	6,01	13,99	0,508	8,675	31,325	0,836	12,6	37,4	1,07
15	5,05	4,95	0,204	7,54	12,46	0,306	12,2747	27,7253	0,719	16,5	33,5	0,78
20	6,11	3,89	0,212	8,37	11,63	0,166	14,7297	25,2703	0,491	19,25	30,75	0,55
30	6,98	3,02	0,087	9,68	10,32	0,131	17,8097	22,1903	0,308	21,77	28,23	0,252
40	7,22	2,78	0,024	10,48	9,52	0,08	19,9897	20,0103	0,218	23,77	26,23	0,2
50	7,56	2,44	0,034	11,08	8,92	0,06	21,5897	18,4103	0,16	25,47	24,53	0,17
60	7,85	2,15	0,029	11,63	8,37	0,055	22,52	17,48	0,093	26,87	23,13	0,14
90	8,21	1,79	0,012	12,98	7,02	0,045	24,72	15,28	0,073	30,47	19,53	0,12
120	8,71	1,29	0,01667	14,8	5,2	0,06067	25,57	14,43	0,028	33,17	16,83	0,09
240	8,8	1,2	0,00075	16,81	3,19	0,01675	28,12	11,88	0,021	36,91	13,09	0,04
360	8,82	1,18	0,00017	16,81	3,19	0,00082	30,71	9,29	0,021	36,98	13,02	0,0006
Randament %	88,20			84,05			76,78			73,96		

\* Ca reprezintă concentrația  $\text{Cr}^{3+}$  în soluție, mg L<sup>-1</sup> ;

\*\* Cf - concentrația  $\text{Cr}^{6+}$  în soluției după timpul de contact T, mg L<sup>-1</sup> ;

\*\*\* V<sub>red.</sub>- viteza de reducere a  $\text{Cr}^{6+}$  la  $\text{Cr}^{3+}$ , % min<sup>-1</sup>.

Din figura 3.2.5. se observă că în timp viteza de reducere scade, ca urmare a participării polianilinei la reacția de oxidare, cu efect asupra stabilității lanțului polimeric și a capacității de oxidare. Supraoxidarea polianilinei duce la scăderea vitezei de reducere și la apariția în sistemul de reacție a *p*-benzochinonei, produs principal al reacției de degradare.



**Figura 3.2.5.** Viteza de reducere a  $Cr^{6+}$  în funcție de concentrația inițială a soluției de bicromat de potasiu pentru compozitul A1.

Viteza de reducere crește cu concentrația inițială de bicromat de potasiu din fază sursă, însă randamentul de reducere a  $Cr^{6+}$  la  $Cr^{3+}$ , scade.

Pasul inițial în reacția dintre compozit și  $Cr^{6+}$  este probabil dată de adsorbția ionilor de crom pe suprafața filmului de polianilină, urmată de transferul de electroni și reducerea  $Cr^{6+}$  la  $Cr^{3+}$ .

Se poate scrie pe baza celor afirmate următoarele reacții care au loc:

- Trecerea formei polianilină bază în forma sare datorită echilibrului de protonare –deprotonare:



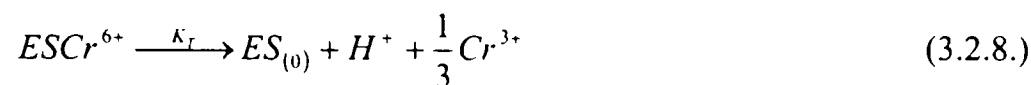
$$K_b = \frac{[ES]}{[EB][H^+]}$$

- Adsorbția ionilor  $Cr^{6+}$  la suprafața filmului de polianilină protonată;



$$K_s = \frac{[ESCr^{6+}]}{[ES][Cr^{6+}]^3}$$

- Reacția de transfer de electroni de la azotul aminic la ionii de  $Cr^{6+}$ :



$$R = k_T [ESCr^{6+}]$$

- Bilanțul de masă pentru filmul de polianilină

$$[EB]_0 = [EB] + [ES] + [ES_{(0)}] + [ESCr^{6+}] \quad (3.2.9.)$$

în care:

$[ES]$  reprezintă fracțiunea de tip emeraldină sare care conține un azot aminic și un azot iminic protonat;

$[ES_{(0)}]$ - fracțiunea oxidată a  $[ES]$ ;

$[EB]$ - fracțiunea de tip tip emeraldină bază care conține un azot aminic și un azot iminic, ( $\text{mol L}^{-1} \text{cm}^{-3}$ );

$[EB]_0$ - fracțiunea de tip  $[EB]$  care formează complexul  $[ESCr^{6+}]$ ;

$[ESCr^{6+}]$ - complexul polianilină-ioni de  $Cr^{6+}$ ;

$K_s$ - constanta de adsorbție /desorbție;

$K_b$ - constanta de protonare /deprotonare;

$R$ - viteza de reacție, ( $\text{mol cm}^{-3} \text{s}^{-1}$ );

$k_T$ - constanta vitezei de reducere, ( $\text{s}^{-1}$ ).

În primă etapă a reacției termenul  $[ES_{(0)}]$  se poate neglija, iar bilanțul de masă se poate scrie simplificat:

$$[EB]_{(0)} = [EB] + [ES] + [ESCr^{6+}] \quad (3.2.10.)$$

Din ecuația 3.2.3. și 3.2.4. rezultă:

$$[EB] = \frac{[EB]_{(0)}}{1 + K_b [H^+] + K_s K_b [H^+] [Cr^{6+}]^{\frac{1}{3}}} \quad (3.2.11.)$$

și

$$[ESCr^{6+}] = \frac{K_s K_b [Cr^{6+}]^{\frac{1}{3}} [H^+] [EB]_{(0)}}{1 + K_b [H^+] + K_s K_b [H^+] [Cr^{6+}]^{\frac{1}{3}}} \quad (3.2.12.)$$

Introducând ecuația obținută pentru complexul polianilină - ioni de  $Cr^{6+}$  în ecuația 3.3.5. rezultă pentru viteza inițială de reducere relația 3.3.10.

$$R_{(0)} = \frac{k_T [EB]_{(0)}}{1 + \{1 + (1/K_b [H^+])\} \cdot [1/K_s [Cr^{6+}]^{\frac{1}{3}}]} \quad (3.2.13.)$$

Dacă se lucrează cu concentrații suficient de ridicate ( $pH=1$ ), se poate neglija termenul  $1/K_b [H^+]$  și influența pH-ului asupra vitezei de reacție (relația 3.2.13.).

$$R_{(0)} = K_s k_T [EB]_{(0)} \frac{[Cr^{6+}]^{\frac{1}{3}}}{1 + 1/K_s [Cr^{6+}]^{\frac{1}{3}}} \quad (3.2.14.)$$

La concentrații mici de ioni de crom în soluție, ecuația vitezei de reacție se poate scrie simplificat:

$$R_{(0)} = K_s k_T [EB]_{(0)} [Cr^{6+}]^{\frac{1}{3}} = k'_T [EB]_{(0)} [Cr^{6+}]^{\frac{1}{3}} \quad (3.2.15.)$$

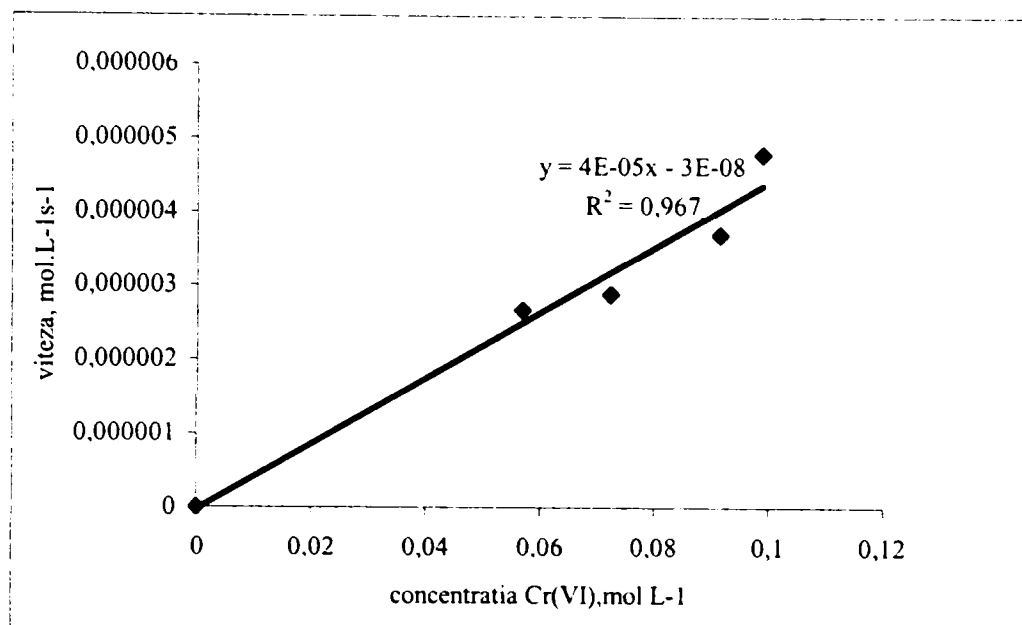
$$\text{în care } k'_T = K_s k_T \quad (3.2.16.)$$

Reprezentând grafic viteza de reacție în funcție de concentrația ionilor din soluție din panta dreptei ( figura 3.2.6.) s-a determinat constanta aparentă de reacție  $k'_T$ :

$$4,4 \cdot 10^{-5} = [EB]_{(0)} k_T'$$

$$k_T' = 4 \cdot 10^{-5} / 2,52 \cdot 10^{-2}$$

$$k_T' = 1,74 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$



**Figura 3.2.6.** Variația vitezei inițiale cu concentrația ionilor de  $\text{Cr}^{6+}$  din soluție pentru compozitul A1 (după 5 minute), pentru 10 g compozit.

După filtrarea soluției, compozitul A1 s-a analizat prin spectroscopie UV-VIS și analiză termică.

Se observă că în urma reducerii  $\text{Cr}^{6+}$  la  $\text{Cr}^{3+}$ , polianilina din compozitul format, trece în forma pernigranilină, adică se oxidează, ca urmare numărul nucleelor chinoidice ( $I_Q$ ) este mai mare comparativ cu cele benzenice ( $I_B$ ), ceea ce se poate observa calitativ și din spectrele UV-VIS înregistrate în DMF prin compararea absorbției la aprox. 620 ( $I_Q$ ) și la 330 nm ( $I_B$ ). Cu creșterea concentrației de crom din soluția inițială raportul ( $I_Q$ )/ ( $I_B$ ) crește (tabelul 3.2.6.).

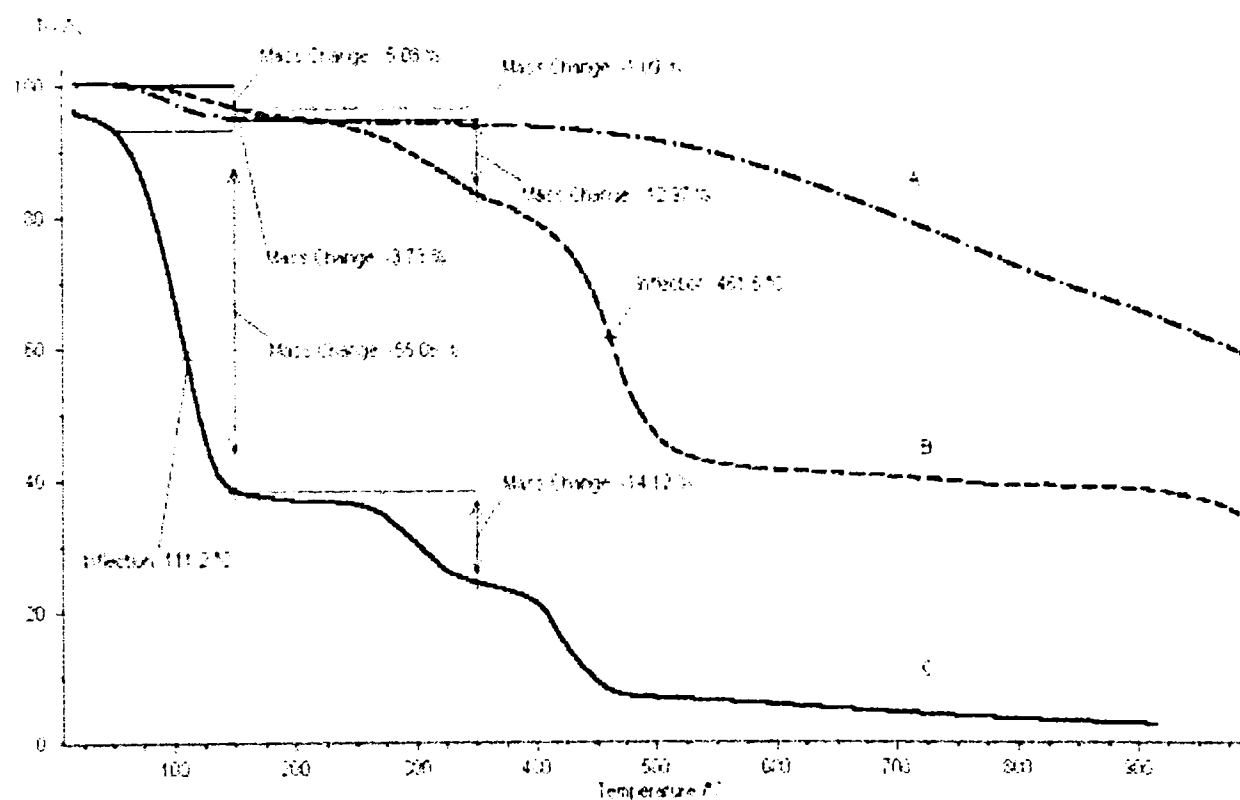
**Tabelul 3.2.6.** Date UV-VIS pentru compozitul A1, pentru PANI după reducere.

$C_{\text{inițială}}$ $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , (mg L-1)	$(I_Q)$		$(I_B)$		$(I_Q)/(I_B)$
	$\lambda$ , nm	A	$\lambda$ , nm	A	
0	621	0,904	338	0,985	0,89
10	620	1,256	332	0,745	1,69
20	620	1,325	330	0,725	1,83
40	618	1,124	330	0,356	3,16
50	605	0,987	329	0,295	3,35

Ca urmare a proceselor degradative alura termogramelor se schimbă. Comportarea termică a polianilinei rezultate în urma procesului de reducere a cromului hexavalent este diferită, comparativ polianilina sintetizată. Curbele termogravimetrice sunt prezentate în figurile 3.2.7 și 3.2.8.

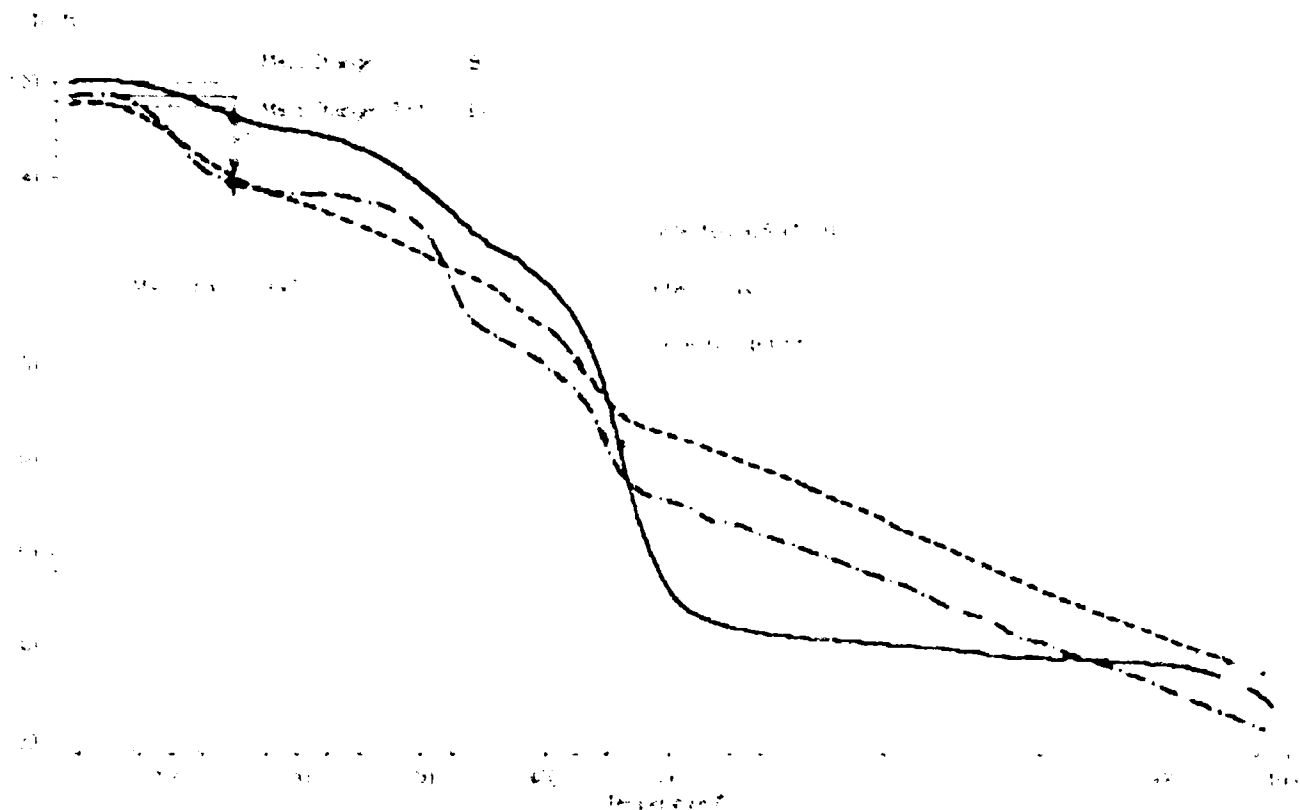
Din figura 3.2.7. se observă că în domeniul de temperatură 50-150°C polianilina prezintă o pierdere de masă de 3,73% (curba A), Dowex 1 aprox. 55,06 % (curba C), iar compozitul 5,08% (curba B).

Pierdere majoră de masă pentru Dowex 1 este asociată pierderii fracțiunilor volatile din compoziție (amoniac, ionul clorură). În domeniul 150-350°C pierdere de masă rămâne extrem de scăzută pentru polianilină (1,09%), iar pentru compozit este de 12,97% și 14,21% pentru Dowex1. În acest domeniu pierderile de masă sunt asociate degradării lanțului polimeric din polianilină, compozit și Dowex 1. Prin compararea curbelor termogravimetrice se observă că: polianilina nu prezintă viteză însemnată de degradare în domeniul studiat, Dowex 1 prezintă un punct de inflexiune la 111,2 °C la care viteza de degradare este maximă, iar compozitul prezintă o viteză de degradare maximă la 461,5 °C. Această comportare termică diferită dovedește formarea compozitului.



**Figura 3.2.7.** Curbe termogravimetrice pentru PANI (A), compozit PANI-Dowex 1 (B) și Dowex 1 (C).

În figura 3.2.8. sunt prezentate curbele termogravimetrice pentru compozitul PANI-Dowex 1 înainte și după procesul de reducere, folosind soluții cu concentrație variabilă de  $\text{Cr}^{6+}$  în faza sursă.



**Figura 3.2.8.** Curbe termogravimetrice pentru: (B) compozitul PANI-Dowex 1 înainte de procesul de reducere, (D) compozitul PANI-Dowex 1 după procesul de reducere a soluție cu concentrație de  $\text{Cr}^{6+}$  în faza sursă de  $20\text{mg L}^{-1}$  și (E) compozitul PANI-Dowex 1 după procesul de reducere a soluție cu concentrație de  $\text{Cr}^{6+}$  în faza sursă de  $50\text{mg L}^{-1}$ .

Se observă că în domeniul de temperatură  $50^{\circ}\text{C}$ - $150^{\circ}\text{C}$  pierderea de masă este de maximum 10%, fiind mai pronunțată pentru compozitul utilizat la reducerea soluțiilor cu concentrație ridicată de  $\text{Cr}^{6+}$  în faza sursă ( $50\text{mg L}^{-1}$ ). Pierderea majoră are loc după temperatura de  $350^{\circ}\text{C}$ , datorită proceselor degradative ale lanțului polimeric.

Temperatura la care viteza de degradare a compozitului maximă (punctul de inflexiune) depinde de gradul de oxidare al polianilinei (raportul între nuclee benzenice și chinoidice) și este afectată în principal de concentrația de Cr (VI) în faza sursă.

Cu creșterea concentrației de Cr (VI) faza sursă, viteza maximă de degradare (punctul de inflexiune) are loc la o temperatură mai scăzută, ceea ce indică o oxidare mai avansată a polianilinei din compozit, ca urmare a creșterii numărului de nuclee chinoidice și care prezintă o stabilitatea termică mai scăzută comparativ cu nucleele benzenice.

Procesul de reducere al  $\text{Cr}^{6+}$  la  $\text{Cr}^{3+}$  este însoțit de degradarea polianilinei, fapt ce explică randamentul scăzut de reducere în cazul concentrațiilor mari de bicromat de potasiu în

faza sursă, scăderea vitezei procesului de reducere a  $\text{Cr}^{6+}$  la  $\text{Cr}^{3+}$  și timp de contact mare (6 ore) pentru a obține randamente peste 88%.

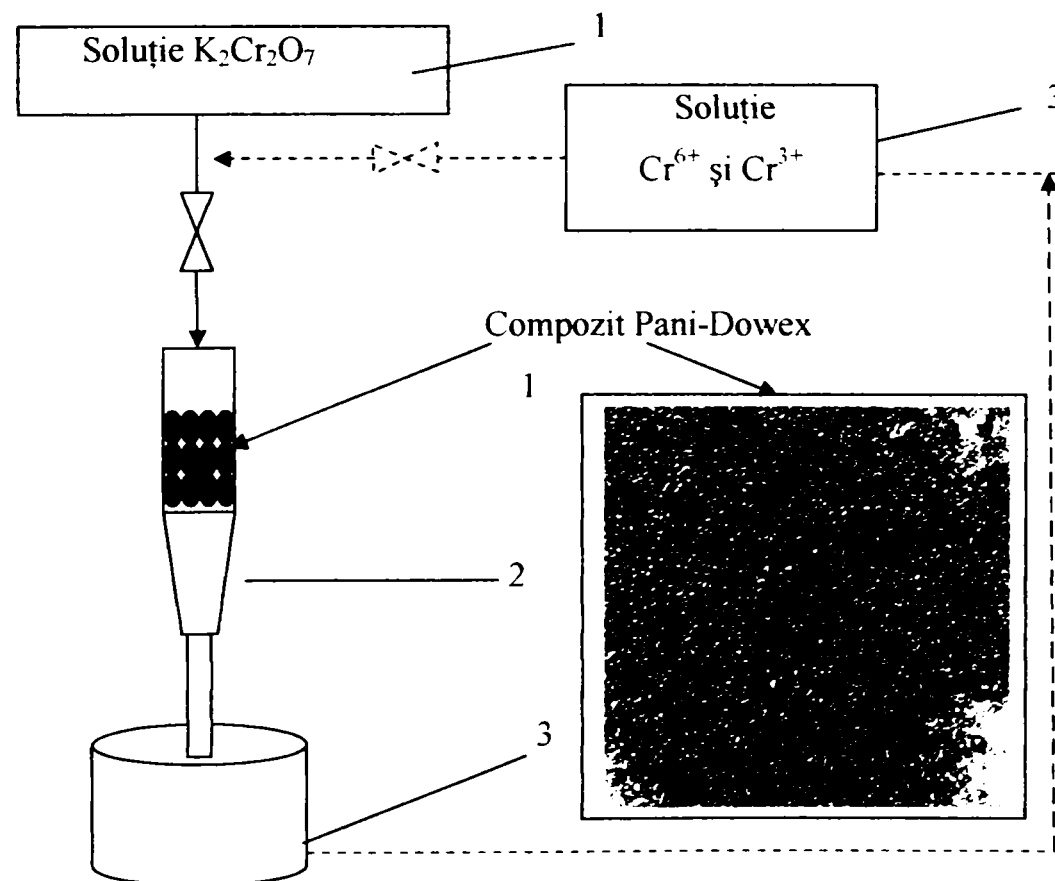
Pentru a crește randamentul de reducere și a mări durata de lucru a compozitului s-a ales un procedeu de lucru care permite recircularea soluției de bicromat, peste stratul de compozit.

S-a lucrat în laborator în condițiile de lucru prezentate în tabelul 3.2.7., la temperatura ambiantă  $21^{\circ}\pm 1\text{C}$ , folosind o instalație identică cu cea prezentată în figura 3.2.1..

**Tabelul 3.2.7.** Condiții experimentale pentru reducerea  $\text{Cr}^{6+}$  la  $\text{Cr}^{3+}$ .

Nr.Crt.	Temperatura de lucru, [°C]	Raport masic* $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ / PANI compozit	Concentrație inițială soluție $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , mg L-1	Volum total soluție recirculată, L
1	$21^{\circ}\pm 1\text{C}$	0,1 / 3	10	1,0
2		0,2 / 3	20	1,0
3		0,4 / 3	40	1,0
4		0,5 / 3	50	1,0

\* calculate față de cantitatea de PANI din compozit



**Figura 3.2.1.** Schema instalației de laborator pentru reducerea  $\text{Cr}^{6+}$  la  $\text{Cr}^{3+}$ , folosind compozit PANI- Dowex 1. 1-până de picurare, 2- frită de sticlă , 3- vas de colectare. Detaliu: compozit PANI- Dowex 1.



Instalația se compune dintr-o pâlnie de picurare (1) în care se introduce soluția de bicromat de potasiu, frită de sticlă (2) în care se introduce compozitul în cantitate cunoscută, aceeași pentru toate determinările (10 g) și vase de colectare de (3). Reducerea cromului  $\text{Cr}^{6+}$  la  $\text{Cr}^{3+}$ , se realizează prin trecerea peste compozit a unei soluții de bicromat de potasiu, cu un debit constant ( $0,001 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ ).

**Tabelul 3.2.8.** Randamentul reacției de reducere în funcție de tipul de compozit utilizat și concentrația  $\text{Cr}^{6+}$  ( $\text{mg L}^{-1}$ ) în faza sursă.

Tip compozit	$C_{\text{inițială}} \text{ K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7,$ 10 ( $\text{mg L}^{-1}$ )		$C_{\text{inițială}} \text{ K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7,$ 20 ( $\text{mg L}^{-1}$ )		$C_{\text{inițială}} \text{ K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7,$ 40 ( $\text{mg L}^{-1}$ )		$C_{\text{inițială}} \text{ K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7,$ 50 ( $\text{mg L}^{-1}$ )	
	$C_{\text{finală}}^*$ $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7,$ ( $\text{mg L}^{-1}$ )	Randament * reducere $\text{Cr}^{6+}, \%$	$C_{\text{finală}}^*$ $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7,$ ( $\text{mg L}^{-1}$ )	Randament * reducere $\text{Cr}^{6+}, \%$	$C_{\text{finală}}^*$ $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7,$ ( $\text{mg L}^{-1}$ )	Randament * reducere $\text{Cr}^{6+}, \%$	$C_{\text{finală}}^*$ $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7,$ ( $\text{mg L}^{-1}$ )	Randament * reducere $\text{Cr}^{6+}, \%$
A1	3,25	67,50	9,16	54,20	16,38	59,05	20,41	59,18
B1	4,04	59,60	8,71	56,45	15,57	61,08	19,41	61,18
C1	4,31	56,90	9,29	53,55	16,62	58,45	20,71	58,58
D1	3,98	60,20	8,65	56,75	15,52	61,20	19,35	61,30
E1	3,93	60,70	8,46	57,70	15,14	62,15	18,86	62,28
F1	4,29	57,10	9,18	54,10	15,98	60,05	20,41	59,18
G1	4,15	58,50	8,69	56,55	15,87	60,33	18,24	63,52
H1	4,52	54,80	8,83	55,85	15,92	60,20	19,05	61,90

\* calculate pentru prima trecere peste stratul de compozit

Se observă din datele prezentate în tabelul 3.2.8. că randamentul procesului de reducere după prima trecere a soluției, este maxim 60%, valoarea concentrației reziduale de  $\text{Cr}^{6+}$ , depășește concentrația admisă ( $0,001 \text{ mg L}^{-1}$ ) în apele reziduale, deci se impune recircularea soluției rezultate. Randamentul de reducere se situează în jurul valorii de  $60 \pm 2 \%$ , nu variază apreciabil cu tipul de compozit sintetizat. Se poate utiliza pentru primul ciclu de reducere, cu aproximativ aceleași performanțe atât compozitul obținut din polianilina sintetizată atât în mediu de acid sulfuric, cât și fenilfosfinic. Concentrația de  $\text{Cr}^{6+}$  în soluția sursă pentru ciclurile ulterioare, este dată de concentrația calculată pentru soluția rezultată din ciclul anterior.

În tabelul 3.2.9. sunt prezentate datele experimentale obținute pentru reducerea  $\text{Cr}^{6+}$ , în funcție de numărul de cicluri, tipul compozitului și concentrația soluției inițiale.

**Tabelul 3.2.9.** Concentrația  $\text{Cr}^{6+}$  ( $\text{mg L}^{-1}$ ) în soluție, în funcție de numărul de cicluri, tipul compozitului și concentrația soluției inițiale.

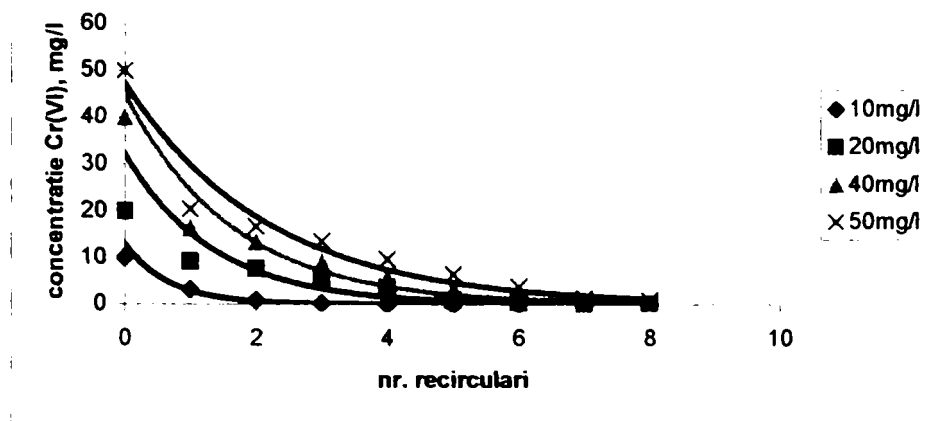
Tip compozit Randament,%	Nr. recirculări	$C_{\text{inițială}}$ $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , 10 ( $\text{mg L}^{-1}$ )	$C_{\text{inițială}}$ $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , 20 ( $\text{mg L}^{-1}$ )	$C_{\text{inițială}}$ $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , 40 ( $\text{mg L}^{-1}$ )	$C_{\text{inițială}}$ $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , 50 ( $\text{mg L}^{-1}$ )
A1	1	3,25	9,16	16,38	20,41
	2	0,88	7,71	13,47	16,73
	3	0,281	5,29	8,95	13,62
	4	0,012	3,65	5,65	9,75
	5	0,008	1,06	3,24	6,51
	6	0,002	0,45	1,02	3,84
	7	0,0003	0,17	0,62	1,32
	8	0,0001	0,031	0,22	0,99
Randament,%	99,99	99,84	99,45	98,12	89,99
B1	1	4,04	8,71	15,17	19,41
	2	0,78	7,62	13,52	16,38
	3	0,229	5,13	8,63	13,54
	4	0,025	3,45	5,46	9,55
	5	0,011	1,23	3,4	6,45
	6	0,008	0,57	1,26	3,68
	7	0,003	0,12	0,56	1,3
	8	0,002	0,042	0,28	0,9
Randament,%	99,98	99,79	99,3	98,2	99,98
C1	1	4,31	9,29	16,62	20,71
	2	0,81	7,85	13,82	16,57
	3	0,362	5,35	8,52	13,84
	4	0,084	3,62	5,73	9,78
	5	0,012	1,45	3,56	6,52
	6	0,009	0,66	1,48	3,82
	7	0,006	0,091	0,98	1,54
	8	0,004	0,042	0,62	1,1
Randament,%	99,96	99,79	98,45	97,8	99,96
D1	1	3,98	8,65	15,52	19,35
	2	0,78	6,57	14,23	15,78
	3	0,214	4,89	9,12	12,89
	4	0,056	3,22	6,99	10,52
	5	0,008	1,29	4,23	6,71
	6	0,005	0,51	2,56	4,23
	7	0,002	0,08	1,98	3,85
	8	0,002	0,07	1,24	1,22
Randament,%	99,98	99,65	96,90	97,56	99,98
	1	3,930	8,460	15,140	18,860
	2	0,608	4,862	9,961	10,730
	3	0,510	3,619	6,384	8,765
	4	0,044	2,383	4,893	7,154
	5	0,020	0,955	2,961	4,563
	6	0,010	0,377	1,792	2,876
	7	0,008	0,059	1,386	2,618
	8	0,002	0,052	0,868	0,830
Randament,%	99,98	99,74	97,83	98,34	99,98

**Tabelul 3.2.9.** Concentrația  $\text{Cr}^{6+}$  ( $\text{mg L}^{-1}$ ) în soluție, în funcție de numărul de cicluri, de tipul compozitului și de concentrația soluției inițiale (continuare).

Tip compozit Randament,%	Nr. recirculări	$C_{\text{inițială}}$ $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , 10 ( $\text{mg L}^{-1}$ )	$C_{\text{inițială}}$ $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , 20 ( $\text{mg L}^{-1}$ )	$C_{\text{inițială}}$ $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , 40 ( $\text{mg L}^{-1}$ )	$C_{\text{inițială}}$ $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , 50 ( $\text{mg L}^{-1}$ )
F1	1	4,290	9,180	15,980	20,410
	2	0,614	8,629	10,957	13,306
	3	0,515	5,008	7,022	10,869
	4	0,044	3,727	5,382	8,870
	5	0,020	2,454	3,257	5,658
	6	0,010	0,983	1,971	3,567
	7	0,008	0,389	1,525	3,246
	8	0,002	0,061	0,955	1,029
Randament,%	99,98	99,69	97,61	97,94	99,98
G1	1	4,15	8,69	15,87	18,24
	2	0,78	6,57	14,23	15,78
	3	0,214	4,89	9,12	12,89
	4	0,056	3,22	6,99	10,52
	5	0,008	1,29	4,23	6,71
	6	0,005	0,51	2,56	4,23
	7	0,002	0,08	1,98	3,85
	8	0,002	0,07	1,24	1,22
Randament,%	99,98	99,65	96,9	97,56	99,98
H1	1	4,52	8,83	15,92	19,05
	2	0,54	5,9092	9,3918	10,5726
	3	0,15	4,4676	6,0192	8,6363
	4	0,04	3,3252	4,6134	7,0484
	5	0,01	2,1896	2,7918	4,4957
	6	0,00	0,8772	1,6896	2,8341
	7	0,00	0,3468	1,3068	2,5795
	8	0,00	0,0544	0,8184	0,8174
Randament,%	99,99	99,73	97,95	98,37	99,99

Analiza datelor experimentale indică o scădere a concentrației de  $\text{Cr}^{6+}$  în soluție cu creșterea numărului de recirculări (tregeri peste stratul de compozit). Obținerea unei concentrații remanente sub  $0,001\text{mg L}^{-1}$  necesită între 6 și 8 de cicluri de reducere, în funcție de concentrația inițială a soluției de bicromat de potasiu a fazei sursă. Randamentele globale de reducere ale  $\text{Cr}^{6+}$ , sunt peste 98 %.

S-a reprezentat grafic doar pentru compozitul A1, scăderea concentrației de  $\text{Cr}^{6+}$  în funcție de numărul de recirculări (tregeri) ale soluției peste stratul de compozit și concentrația de bicromat de potasiu din faza sursă [250].



**Figura 3.2.9.** Variația concentrației  $\text{Cr}^{6+}$  remanente, în funcție de numărul de recirculări.

Recircularea soluțiilor, permite reducerea  $\text{Cr}^{6+}$ , cu randamente de peste 98%. Avantajul acestui mod de lucru rezultă din timpul de reducere mult diminuat în comparație cu reducerea fără recirculare (<45min.).

**Tabelul 3.2.10.** Date UV-VIS pentru compozitul A1, pentru PANI după reducere cu și fără recircularea soluțiilor.

$C_{\text{inițială}}$ $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , (mg L <sup>-1</sup> )	$(I_Q)$			$(I_B)$			$(I_Q)/(I_B)$	
	$\lambda$ , nm	A		$\lambda$ , nm	A		Fără recirculare	Cu recirculare*
		Fără recirculare	Cu recirculare*		Fără recirculare	Cu recirculare*		
0	621	0,904	0,904	338	0,985	0,985	0,89	0,89
10	620	1,256	0,987	332	0,745	0,972	1,69	1,02
20	620	1,325	1,023	330	0,725	0,945	1,83	1,08
40	618	1,124	1,085	330	0,356	0,940	3,16	1,15
50	605	0,987	1,112	329	0,295	0,810	3,35	1,37

\* determinate după ultimul etapă de recirculare

Scăderea timpului de contact, duce la degradarea în proporție mai redusă a lanțului de polianilină. Epuizarea compozitului are loc ca urmare a degradării lanțului polimeric cu efect asupra proprietăților oxidante ale polianilinei.

Pentru a diminua degradarea polianilinei din compozit, s-a tratat compozitul epuizat, cu hidrazină în vederea regenerării acestuia. S-a urmărit eficiența etapei de regenerare în funcție de gradul de degradare al compozitului. Etapa de regenerare constă în tratarea cu hidrazină a compozitului rezultat din diferite etape de reducere a soluțiilor de  $\text{Cr}^{6+}$ .

S-a studiat posibilitatea de regenerare doar pentru compozitul de tip A1 deoarece diferențele între tipurile de compozit studiate nu sunt semnificative. În acest scop compozitului de tip A1 epuizat, s-a spălat cu apă distilată și s-a tratat într-un flacon Erlenmeyer sub agitare timp de 5 ore la temperatura camerei cu 100 ml soluție apoasă de hidrazină 35% (Aldrich), după care s-a filtrat și spălat pe filtru cu apă distilată din abundență, apoi s-a uscat timp de 2 h la temperatura de 40°C.

Modificarea proprietăților oxidante ale compozitului s-a urmărit electrochimic.

În acest scop compozitul A1 epuizat, s-a tratat cu DMF timp de 6 ore sub agitare. Din soluția rezultată, polianilina s-a obținut prin evaporarea solventului. Pentru prepararea electrozilor, polianilina rezultată, s-a suspendat în acetonă, iar din suspensia rezultată, 2-3 picături s-au depus pe suprafața unui electrod de platină. După evaporare, filmul rezultat pe suprafața electrodului s-a analizat prin voltametrie ciclică. S-a folosit o celulă electrochimică cu electrozi plani din platină de dimensiunea de 0,5 x 0,5 cm.

Se pot pune în evidență calitativ picurile de oxido-reducere ale polimerului, alura lor și numărul acestora în funcție, de capacitatea filmului de polimer (figura 3.2.10.).

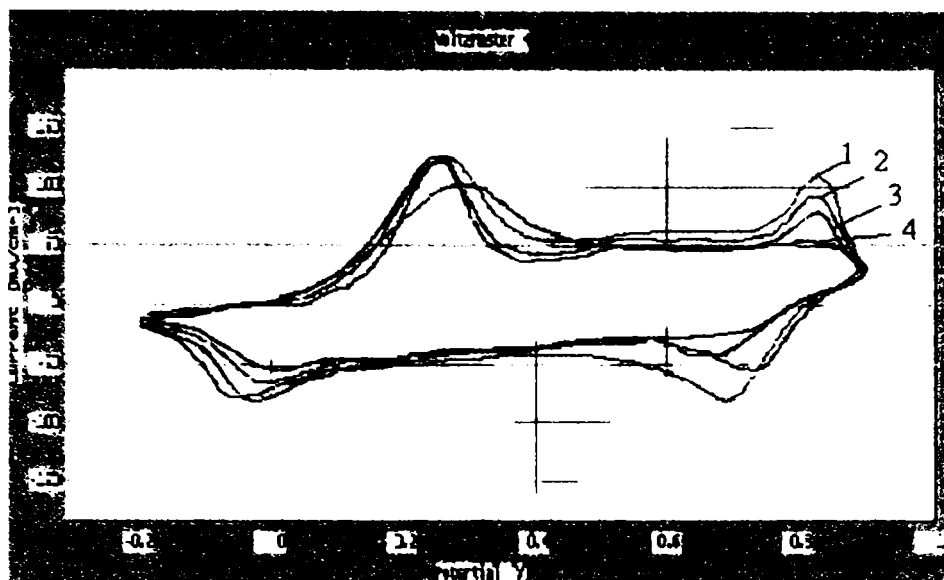
Din figura 3.2.10 se observă o comportare diferită a probelor de polianilină în funcție de istoria utilizării acestuia. S-a comparat alura voltamogramelor pentru polianilina folosită la reducerea soluțiilor de bicromat de potasiu de 40 mg L<sup>-1</sup>, în diferite stadii de epuizare cu cea prezentată de polianilina tip A (curba 1) folosită pentru obținerea compozitului. Din curba 1 se observă că polianilina tip A prezintă două picuri de oxidare și picuri corespondente de reducere, reacțiile 3.2.1 și 3.2.2.

Primul pic de oxidare se poate atribui reacției de trecere a leucoemeraldinei în emeraldina protonată conform 2.2.11, iar al doilea pic de oxidare din voltamogramă și picul corespondent de reducere se datorează trecerii emeraldinei protonate în nigranilină conform reacției 2.2.12.

Participarea polianilinei din compozitul A1 la reacția de reducere a soluțiilor de bicromat de potasiu, are ca efect scăderea capacității oxidante și absența picurilor caracteristice de pe voltamogramă (curba 4, figura 3.2.10.) .

Tratarea cu hidrazină duce la regenerarea capacității oxidante așa cum se poate observa din curbele 2 și 3. Curentul de pic asociat oxidării emeraldinei la perminigranilină, scade cu creșterea numărului de cicluri după care polianilina epuizată a fost supusă regenerării.

Practic, cu cât regenerarea are loc după mai puține cicluri de folosință, capacitatea oxidantă a polianilinei regenerate crește ca urmare a faptului că lanțul polimeric nu a participat în proporție mare la reacții de degradare.



**Figura 3.2.10.** Voltamograme ciclice pentru polianilină în acid sulfuric 3,5 mol.L<sup>-1</sup>, viteza de scanare mV s<sup>-1</sup>, al 5-lea ciclu pentru 1) polianilină tip A, 2) polianilină din compozitul A1 regenerat după al 2- lea ciclu, 3) polianilină din compozitul A1 regenerat după al 4 -lea ciclu, 4) polianilină din compozitul A1 epuizat (după al 8- lea ciclu) .

O degradare avansată are ca efect scăderea curentului de pic și trecerea culorii filmului depus spre nuanțe mai închise, spre negru. Reacțiile de degradare apar ca urmare a hidrolizei grupărilor oxidate din lanțul polimeric conform reacțiilor 2.2.9 și 2.2.10.

Compozitul A1 tratat cu hidrazină după un număr variabil de cicluri de reducere (recirculări) s-a folosit în continuare la reducerea unor noi soluții de bicromat de potasiu cu concentrații de 10, 20, 40 și 50 mg L<sup>-1</sup>. Rezultatele experimentale obținute pentru compozitul A1 regenerat după 8 recirculări sunt prezentate în tabelul 3.2.11.

**Tabelul 3.2.11.** Variația concentrației remanente Cr<sup>6+</sup> în soluție, în funcție de numărul de cicluri de reducere după care a fost regenerat compozitul A1 și de concentrația soluției de bicromat de potasiu din faza sursă .

Compozit	Nr.recirculări după care a fost regenerat	C <sub>inițială</sub> K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> , 10 (mg L <sup>-1</sup> )	C <sub>inițială</sub> K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> , 20(mg L <sup>-1</sup> )	C <sub>inițială</sub> K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> , 40 (mg L <sup>-1</sup> )	C <sub>inițială</sub> K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> , 50 (mg L <sup>-1</sup> )
		C <sub>finală</sub> Cr <sup>6+</sup> *			
A1	1	0,001	0,00416	0,32098	1,37052
	2	0,002	0,00814	0,90458	1,92456
	3	0,003	0,6039	1,48818	2,59872
	4	0,01	1,42252	4,72716	4,49158
	5	0,015	4,8983	6,24335	5,2155
	6	0,362	5,09918	8,0581	6,858
	7	1,133	5,3468	9,6527	8,3923
	8	3,187	6,2927	13,8984	9,7578

\*C<sub>finală</sub>- reprezintă concentrația Cr<sup>6+</sup> în soluție, după 8 cicluri.

Se observă că regenerarea compozitului permite folosirea acestuia cu randamente satisfăcătoare la reducerea ulterioară a unor noi soluții cu conținut de  $\text{Cr}^{6+}$  doar dacă regenerarea se realizează după cel mult al treilea ciclu de reducere.

Compozitul regenerat asigură randamente ridicate în reducerea unor soluții de  $\text{Cr}^{6+}$  cu un conținut maxim de 20 mg L<sup>-1</sup>.

### 3.2.4. Concluzii

Compozitele PANI-Dowex 1 sintetizate prezintă capacitate oxidantă și se obțin relativ ușor. Gelul de PS-DVB asigură compozitului rezistență mecanică bună, un diametru mediu al particulelor de 650 μm, grad de sfericitate de 90% (granule nespate), iar polianilina absorbită în matricea polimerică a gelului de PD-DVB conferă compozitului rezultat capacitate oxidantă.

Conținutul de polianilină în compozit este diferit în funcție de caracteristicile PANI - EB utilizate în preparare și se poate determina pe baza curbelor de etalonare. Compozitele sintetizate conțin aproximativ 2,92 % polianilină.

Aceste compozite se pot folosi la îndepărtarea  $\text{Cr}^{6+}$  din apele cu un conținut de 10-40 mg L<sup>-1</sup>  $\text{Cr}^{6+}$  și asigură o concentrație de  $\text{Cr}^{6+}$  remanentă sub limita admisă (0,1 mg L<sup>-1</sup>).

Tratarea cu hidrazină a compozitului epuizat permite regenerarea acestuia și folosirea ulterioară într-un nou proces de reducere.

Compozitul regenerat asigură randamente ridicate în reducerea unor soluții de  $\text{Cr}^{6+}$  cu un conținut maxim de 20 mg L<sup>-1</sup>.

### 3.3. Electrode selectiv pentru ioni sulfat și clorură pe bază de polianilină

Straturile subțiri de compuși moleculari, supramoleculari și polimerici prezintă un interes crescând ca acoperiri sensibile, selective și stabile pentru senzori chimici și electrochimici.

Dezvoltarea senzorilor potențiometrici rămâne un domeniu de actualitate, în ultimii ani cercetările s-au axat atât pe modificarea directă (funcționalizarea) a unor polimeri, cât și pe utilizarea polimerilor cu proprietăți speciale de tipul metalelor sintetice în prepararea electrozilor polimerici funcționali. Astfel, Martin și Freiser au obținut un electrode-cation selectiv folosind un polimer tip Nafion [251]. S-au preparat electrozi selectivi pentru ioni clorură sau ioni de calciu prin grefarea unor grupări cuaternare de amoniu respectiv de tip alchil fosfat pe polimeri [252,253]. O atenție specială este acordată sistemelor cu conjugare  $\pi$  extinsă, ca materiale active, deoarece sunt în mod deosebit potrivite pentru monitorizare sensibilă și selectivă de exemplu: a moleculelor oxidante ( $\text{NO}_2$  și  $\text{Cl}_2$ ) sau reducătoare ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ); pentru detecția ionilor  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{ClO}_3^-$  în domeniul de concentrații de  $10^{-1} \div 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ , separare de ADN, etc. [159-161]. Aceasta rezultă din faptul că modificarea unor proprietăți ale polimerului conductor (de exemplu conductivitate, absorbție, etc.) pot fi monitorizate la concentrații extrem de mici de astfel de molecule în fază gazoasă, sau ioni în soluție. Originea fizică a acestei sensibilități a semiconductorilor organici este similară cu efectele de dopare din semiconductorii anorganici, ducând la o influență puternică a dopanților electroactivi asupra conductivității semiconductorilor. S-au realizat o serie de senzori pentru detecția anionilor, cationilor sau gazelor, membrane schimbătoare de ioni pe bază de polimeri conductori dintre care cei mai utilizați sunt polipirolul, politiofenul, polianilina [254].

Se cunoaște că în timpul procesului de sinteză a polianilinei, anionii prezenți în mediul de sinteză sunt incorporați în matricea polianilinei ca anioni dopanți. Prin imersarea în soluții ce conțin alt tip de anioni, polianilina schimbă anionii dopanți, printr-un proces de echilibru. Această proprietate schimbătoare de ioni a fost observată de Syed și Dinesan [255] în cazul separării ionilor clorură. Polianilina în forma emeraldină bază, prin tratare cu acizi (dopare) trece în forma emeraldină sare. Procesul este reversibil, astfel prin tratare cu bază, polianilina din forma sare trece în forma bază [256], ca urmare, datorită acestei comportări, polianilina poate fi folosită ca un separator ionic funcțional.



În acest paragraf sunt prezentate studiile referitoare la utilizarea electrodului de nichel scheletat-polianilină drept senzor potențiomtric pentru anioni și arată o posibilă aplicație practică a polianilinei depusă pe suprafețe neconvenționale.

### 3.3.1. Materii prime și materiale

Toți reactanții folosiți (KCl, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) au fost de puritate analitică. S-a lucrat cu apă bidistilată.

Electrozii de nichel scheletat-polianilină au fost obținuți astfel:

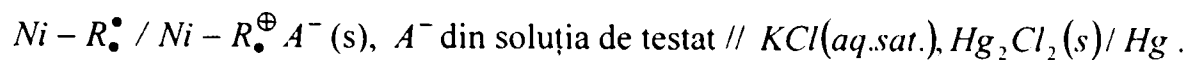
- prin depunerea electrochimică a polianilinei pe electrod de nichel scheletat ( $S = 1 \text{ cm}^2$ ), conform metodei descrise în paragraful 2.2.3. S-a lucrat cu soluții de acid sulfuric  $1 \text{ mol L}^{-1}$  (MERCK) și  $0,07 \text{ mol L}^{-1}$  anilină (MERCK proaspăt distilată), prin baleierea potențialului în domeniul  $-0,200 \div +1,200 \text{ V/ESC}$ , la o viteză de polarizare de  $50 \text{ mV s}^{-1}$ . Polimerizarea s-a încheiat după 10 cicluri. Polimerul obținut s-a spălat cu acid sulfuric  $1 \text{ mol L}^{-1}$ , pentru îndepărtarea monomerului nereacționat și s-a clătit cu apă bidistilată ;
- prin depunerea pe electrodul de nichel scheletat ( $S = 1 \text{ cm}^2$ ) a unei dispersii de polianilină în rășină acrilică. S-a lucrat cu o dispersie de polianilină în rășină acrilică SMP 63 (furnizată de la SC Azur SA) 1/1 pentru a conferi rezistența mecanică polianilinei obținută prin oxidare chimică, sub formă de pulbere (s-a lucrat cu un raport anilină /acid fenilfosfinic 1/2 și anilină /persulfat de amoniu 1/1, la temperatura de  $0^\circ\text{C}$ ). Dispersia s-a aplicat pe suprafața electrodului prin pensulare, iar electrodul s-a lăsat la uscat în aer. Nu s-a controlat riguros grosimea peliculei.

### 3.3.2. Metodologia de lucru

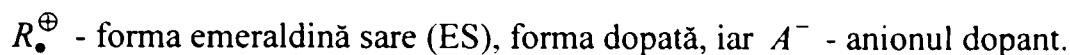
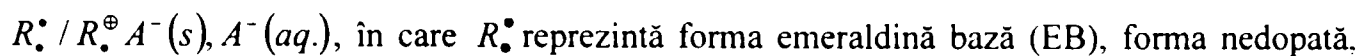
Polimerul depus pe nichel scheletat s-a folosit drept electrod indicator pentru ioni de clor și sulfat. În acest scop s-a urmărit variația potențialului electrodului modificat în soluții de clorură, respectiv sulfat de potasiu de diferite concentrații. Determinările de potențial s-au efectuat cu ajutorul unui milivoltmetru digital E 0302. Ca electrod de referință s-a folosit un electrod de calomel saturat. În toate cazurile studiate temperatura de lucru pentru calibrarea electrodului a fost  $25^\circ \pm 1 \text{ C}$ .

### 3.3.3. Rezultate și discuții

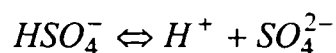
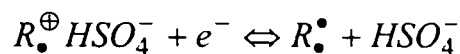
În timpul măsurătorilor potențimetrice se formează următorul element galvanic:



Se poate considera că electrodul indicator nichel scheletat-polianilină se comportă ca un electrod de ordinul II, reprezentat schematic prin lanțul electrochimic:



Echilibrele care se stabilesc, în funcție de anionii prezenți în soluție, pot fi redată prin ecuațiile 3.3.1. și 3.3.2.:



În cazul ionului sulfat potențialul electrodului este dat de o relație de tip Nernst (ecuația 3.3.3.), de forma:

$$E = E^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{R_{\bullet}^{\oplus} HSO_4^{-}}}{a_{R_{\bullet}^{\oplus}} \cdot a_{H^{+}} \cdot a_{SO_4^{2-}}} \quad (3.3.3.)$$

în care: E = potențialul de echilibru;

$E^0$  = potențialul standard al electrodului;

R = constanta generală a gazelor,  $8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ;

T = temperatura, K;

F = constanta lui Faraday,  $96500 \text{ C mol}^{-1}$ ;

$a_{R_{\bullet}^{\oplus} HSO_4^{-}}$  = activitatea polimerului dopat;

$a_{R_{\bullet}^{\oplus}}$  = activitatea polimerului nedopat;

$a_{H^{+}}$  = activitatea ionilor de hidroniu în soluție;

$a_{SO_4^{2-}}$  = activitatea ionilor sulfat în soluție;

Deoarece activitatea formei dopate și nedopate pot fi considerate constante, acestea pot fi incluse în valoarea potențialului standard, conform relației 3.3.4.

$$E = E^{0'} - \frac{RT}{F} \ln a_{H^+} - \frac{RT}{F} \ln a_{SO_4^{2-}} \quad (3.3.4.)$$

Dacă se lucrează la o valoare constantă a pH-ului soluției, se obține relația 3.3.5., în care valoarea lui  $E^{0''}$  cuprinde și termenul corepunzător pH-ului.

$$E = E^{0''} - \frac{RT}{F} \ln a_{SO_4^{2-}} \quad (3.3.5.)$$

Relația 3.3.5. corespunde unei variații liniare a potențialului funcție de concentrația ionului sulfat din soluție, de forma  $y = a + bx$ , în care  $a$  reprezintă ordonata la origine ( $E^{0''}$ ) iar  $b$  panta dreptei (0,059 V).

Pentru ionul clorură variația potențialului este dată de asemenea de o relație de tip Nernst (ecuația 3.3.6.):

$$E = E^{0'} - \frac{RT}{F} \ln a_{Cl^-} \quad (3.3.6.)$$

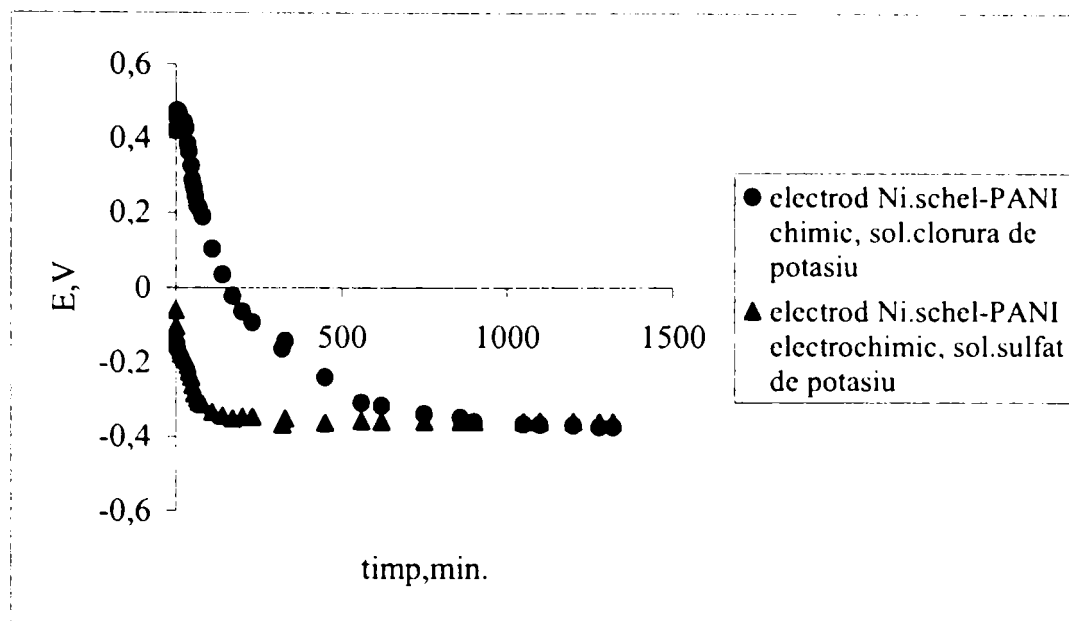
Polimerul obținut pe suprafața de nichel scheletat este practic insolubil în soluțiile apoase cu conținut de ioni de  $Cl^-$  și ioni  $SO_4^{2-}$ .

Electrozii de nichel scheletat-polianilină sintetizați, s-au imersat într-o soluție de  $10^{-3}$  mol  $L^{-1}$  KCl, respectiv  $K_2SO_4$ , (în funcție de natura anionului pentru care electrodul este utilizat) pentru condiționare, în vederea micșorării timpului necesar stabilizării potențialului în timpul determinărilor potențiometrice. Când nu sunt utilizați, electrozii de nichel scheletat-polianilină sunt păstrați în soluție de  $10^{-3}$  mol  $L^{-1}$  KCl, respectiv  $K_2SO_4$ . Înainte de utilizare electrodul se spală cu apă distilată.

Pentru trasarea curbelor de etalonare, s-au preparat soluții de KCl, respectiv  $K_2SO_4$ , de concentrații cunoscute, cuprinse în intervalul  $10^{-1}$ - $10^{-5}$  mol  $L^{-1}$  (pH-ul soluțiilor =7,05)

Pentru stabilirea condițiilor optime de lucru s-a urmărit influența timpului de condiționare și a agitării asupra potențialului pentru electrozii preparați.

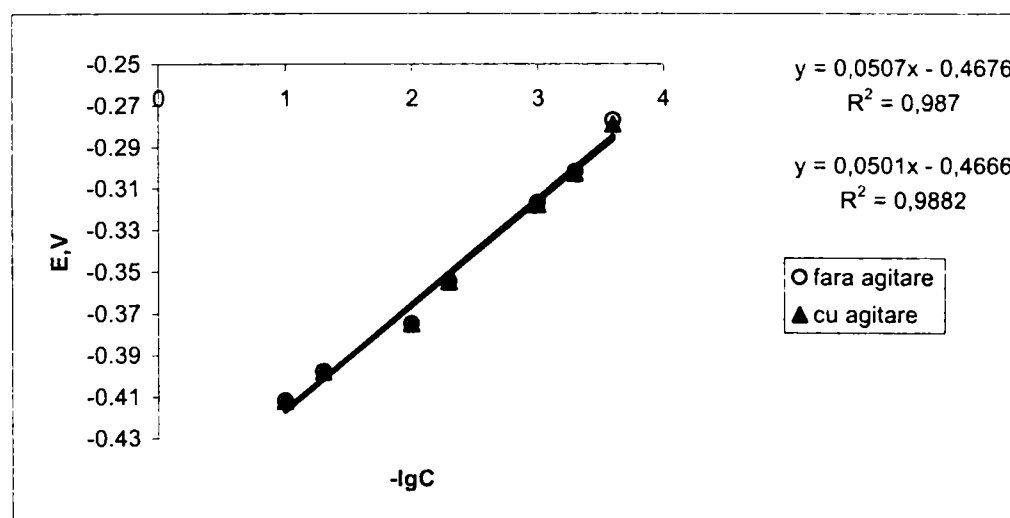
În figura 3.3.1 este prezentată variația în timp a potențialului, în procesul de condiționare.



**Figura 3.3.1.** Variația potențialului în timpul procesului de condiționare pentru electrodul de nichel scheletat – PANI, obținut chimic, respectiv electrochimic în soluție de clorură de potasiu, respectiv sulfat de potasiu.

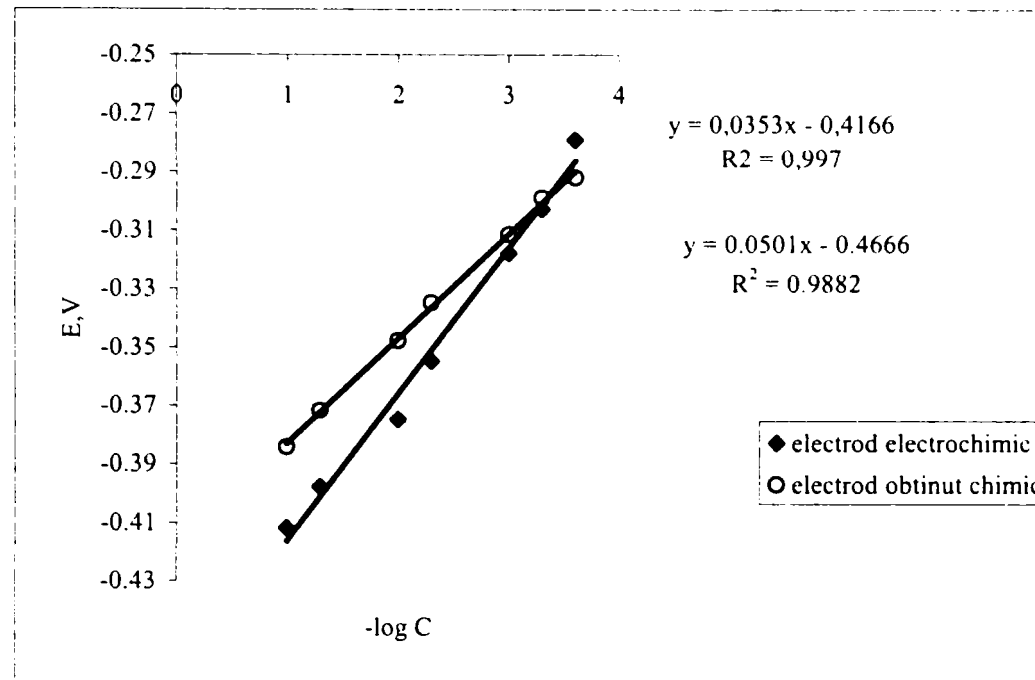
Cu creșterea timpului de activare, potențialul electrodului modificat se deplasează gradat spre valori mai negative. Se observă că după aproximativ 25 de ore, valoarea potențialului tinde să devină constantă, indiferent de modul de preparare al electrodului.

În figura 3.3.2 sunt prezentate curbele potențimetrice pentru electrodul de nichel scheletat-polianilină preparat electrochimic în soluții de KCl de diferite concentrații, în sistem fără agitare și cu agitare, după 25 ore de condiționare. Valoarea aproape identică a curbelor de etalonare rezultate în sistem, cu și fără agitare magnetică, arată că determinările nu sunt afectate de agitare, echilibrul se instalează la scurt timp după fiecare imersare în soluție.



**Figura 3.3.2.** Curbe potențimetrice de calibrare pentru Cl<sup>-</sup>, pentru electrodul nichel scheletat-polianilină depusă electrochimic.

S-a urmărit influența tipului de polianilină folosit la prepararea electrodului indicator asupra curbelor potențimetrice (figura 3.3.3.).



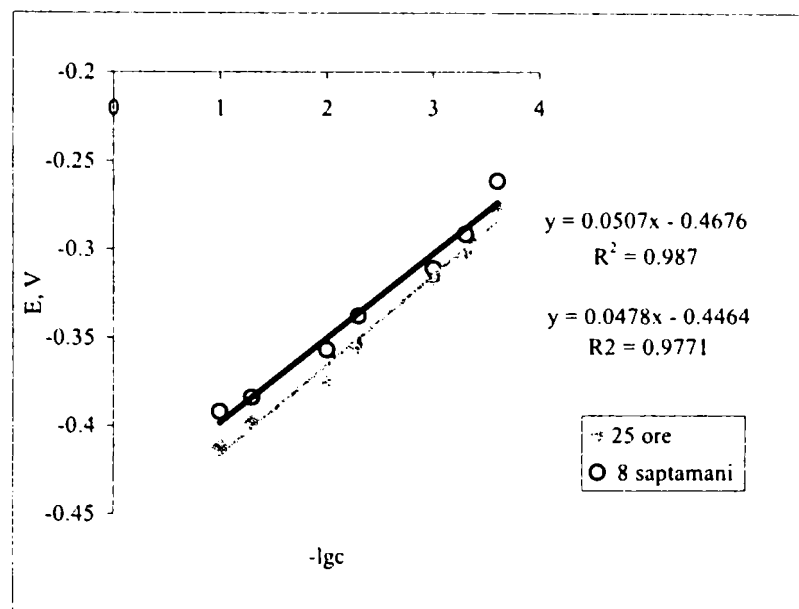
**Figura 3.3.3.** Curbe potențimetrice de etalonare, pentru electrodul de nichel scheletat-polianilină depusă electrochimic și nichel scheletat-polianilină depusă chimic, pentru soluții ce conțin ioni Cl<sup>-</sup>.

Se observă că electrodul indicator preparat prin depunerea unei dispersii de polianilină în rășină acrilică pe nichel scheletat prezintă o valoare a pantei mai mică decât valoarea teoretică. În cazul electrodului preparat electrochimic se obține o valoare foarte apropiată de cea teoretică (0,059 V la temperatura de 25°C).

Comportarea diferită poate fi atribuită prezenței în compoziția electrodului nichel scheletat-polianilină obținută chimic, a rășinii acrilice SMP63, care nu este suficient de permeabilă și care împiedică schimbul ionic.

Deoarece comportarea electrodului preparat electrochimic se apropie cel mai mult de modelul teoretic propus, studiile ulterioare s-au efectuat doar pentru acest tip de electrod.

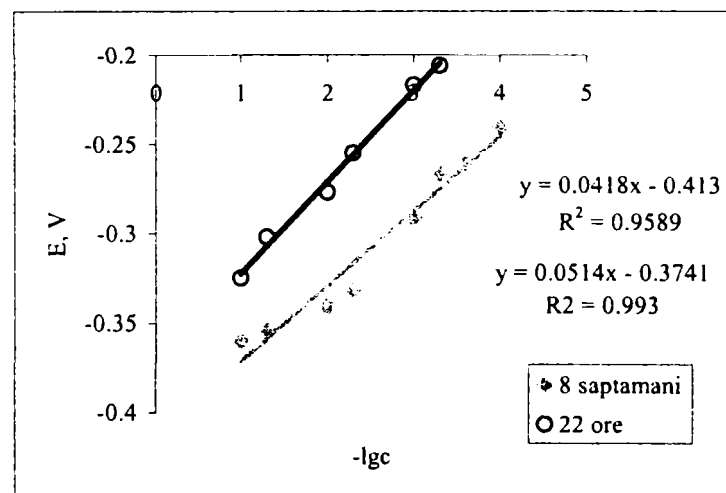
Pentru a determina stabilitatea electrodului indicator s-au trasat curbele de etalonare la diferite intervale de timp, prezentate în figura 3.3.4.



**Figura 3.3.4.** Curbe potențimetrice de etalonare, pentru electrodul de nichel scheletat-polianilină depusă electrochimic, pentru soluții ce conțin ioni  $\text{Cl}^-$ , obținute la diferite intervale de timp.

Se observă că electrodul indicator de ioni  $\text{Cl}^-$ , prezintă stabilitate în timp, panta dreptei variază foarte puțin și prezintă proprietăți de răspuns bune până la o limită de detecție de  $2,5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ .

Aceleași determinări au fost efectuate și pentru soluții conținând ioni  $\text{SO}_4^{2-}$ , rezultatele sunt prezentate în figura 3.3.5.

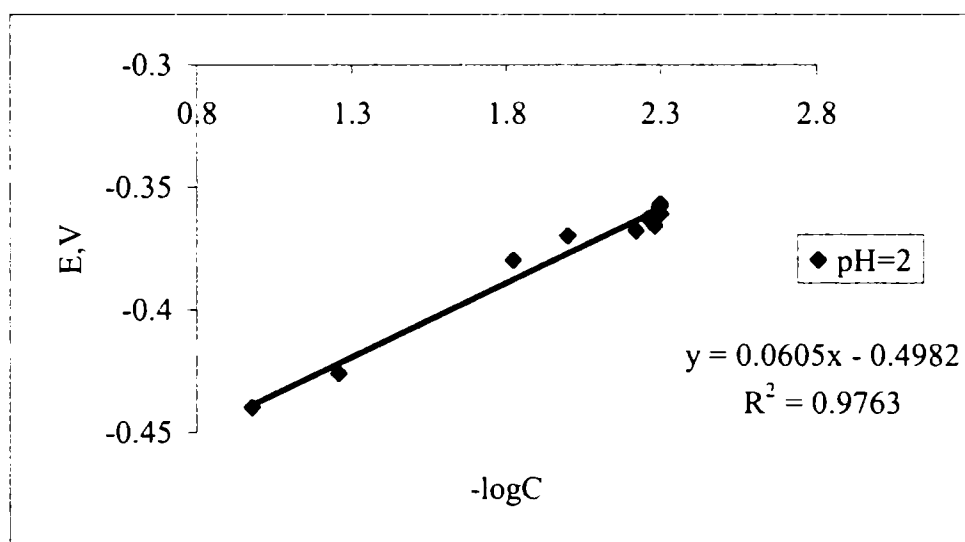


**Figura 3.3.5.** Curbe potențimetrice de etalonare, pentru electrodul de nichel scheletat-polianilină depusă electrochimic, pentru soluții ce conțin ioni  $\text{SO}_4^{2-}$ , obținute la diferite intervale de timp.

Și în acest caz, electrodul preparat (nichel sheletat-polianilină depusă electrochimic), prezintă stabilitate în timp și proprietăți de răspuns bune, în soluții cu conținut de  $\text{SO}_4^{2-}$ , până la o limită de detecție de  $2,5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ .

Se observă că electrodul indicator preparat prezintă o variație liniară cu concentrația anionului prezent în soluție, atât în soluții de clorură de potasiu, cât și în soluții de sulfat de potasiu, în același domeniu de concentrații  $10^{-1} \dots 2,5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ .

Conform modelului luat în considerare modificarea pH-ului soluțiilor de analizat cu conținut de ioni de sulfat, duce la modificarea ordonatei la origine a dreptei de etalonare cu păstrarea pantei. La modificarea pH-ului cu o unitate valoarea ordonatei la origine se modifică cu 0,059 V. În figura 3.3.6. se prezintă variația potențialului în funcție de concentrația de ioni sulfat la un pH=2.



**Figura 3.3.6.** Curbe potențimetrice de etalonare, pentru electrodul de nichel sheletat-polianilină depusă electrochimic, pentru soluții ce conțin ioni  $\text{SO}_4^{2-}$ , la pH=2.

Se observă că modificarea pH-ului soluțiilor de analizat, nu influențează proprietățile de răspuns ale electrodului preparat în același domeniu de concentrații  $10^{-1} \dots 2,5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ . Teoretic, pentru 5 unități de pH valoarea ordonatei la origine ar trebui să se modifice cu 0,295 V. Pentru electrodul preparat modificarea pH-ului duce la scăderea ordonatei la origine cu 0,124 V (figura 3.3.6.). Această comportare diferită se poate explica pe baza faptului că polianilina prezintă un grad mai avansat de protonare la o valoare mai mică a pH-ului, ceea ce duce la modificarea echilibrului pe electrod deci și a potențialului standard ( $E^0$ , respectiv  $E^{0'}$ ).

Pentru o valoare dată a pH-ului, potențialul standard al electrodului rămâne constant și electrodul preparat se poate folosi drept electrod indicator.

### 3.3.4. Concluzii

Măsurătorile potențimetrice efectuate cu electrodul modificat nichel scheletat-polianilină arată că este posibil a utiliza acest tip de electrod drept electrod indicator pentru ioni de clorură respectiv ioni sulfat, în domeniul de concentrații de  $10^{-1} \dots 2,5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ . Aceste măsurători se bazează pe proprietățile schimbătoare de ioni ale filmului de polianilină.

Electrodul nichel scheletat-polianilină, **nemenționat în literatură**, prezintă următoarele avantaje:

- se prepară ușor, în condiții reproductibile,
- prezintă aderență sporită a filmului de polianilină, datorită scheletării substratului,
- modul de utilizare a acestui tip de electrod este simplu;
- echilibrul se instalează repede;
- prezintă stabilitate în timp ( 6 luni).



## Concluzii generale:

Cercetările efectuate în cadrul prezentei teze au avut ca scop, în prima parte a lucrării, analizarea unor aspecte teoretice privind sinteza și proprietățile speciale ale polimerilor conductori. Datele de literatură arată că polimerii conductori deschid un domeniu promițător și interesant de studiu cu multe și atractive aplicații practice.

Cercetările proprii au fost structurate pe două direcții principale:

- ❖ obținerea polianilinei prin sinteză chimică și electrochimică:
- ❖ aplicarea polianilinei sintetizate la:
  - obținerea de lacuri semiconductoare pe bază de dispersii de polianilină în rășini acrilice ;
  - obținerea de compozite pe bază de polianilină-geluri de polisitren-divinilbenzen grefat cu săruri de amoniu în vederea utilizării în epurarea unor ape cu conținut de crom (VI);
  - obținerea de electrozi modificați pe bază de polianilină ce pot fi utilizați drept senzori potențiometrici.

Rezultatele cercetărilor experimentale fac obiectul unui număr de 17 lucrări științifice dintre care 12 lucrări publicate în țară, 5 lucrări în curs de publicare, dintre care 3 acceptate spre publicare în *Molecular Crystals & Liquids*.

### 1. Sinteza chimică, electrochimică și caracterizarea polianilinelor

1.1. **Sinteza chimică a polianilinei** s-a realizat în mediu apos de acid sulfuric cu randamente cuprinse între 50-80% și în mediu de acid fenilfosfinic, acid nementionat în literatură cu randamente cuprinse între 50-67%.

Studiile efectuate au urmărit comparativ, influența naturii acidului și a parametrilor de sinteză (raport anilină /oxidant, anilină /acid, temperatura de sinteză) asupra procesului de polimerizare (randament, conversie, fracțiuni oligomerice) și asupra proprietăților polianilinei obținute (densitate, viscozitate inerentă, capacitate acidă respectiv oxidantă, conductivitate, stabilitate termică).

Cu creșterea *temperaturii de reacție*, crește conversia anilinei, randamentul în polianilină, iar viscozitatea inerentă scade. Conversia, ajunge la o valoare ridicată mai rapid, cu creșterea temperaturii de reacție. În cazul polimerizării în acid fenilfosfinic, comparativ cu acidul sulfuric conversia anilinei este mai scăzută, pentru aceleași condiții de reacție, pentru sinteza în acid fenilfosfinic conversia este cu aproximativ 10-17% mai mică decât în cazul sintezei în acid sulfuric.

Pentru cazul polimerizării în acid fenilfosfinic, comparativ cu acidul sulfuric timpul de semireacție (necesar generării speciei chimice capabile să inițieze procesul de polimerizare) este mai mare. Timpul de semireacție scade liniar cu creșterea concentrației de inițiator. Pe baza acestei dependențe s-au calculat constantele vitezelor de polimerizare pentru polimerizarea atât în mediu de acid sulfuric la 0°C ( $k=6,80 \cdot 10^{-3} \text{ mol. L}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ), respectiv la 25°C ( $k=1,02 \cdot 10^{-2} \text{ mol. L}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) cât și în acid fenilfosfinic ( $k=4,70 \cdot 10^{-4}$ , respectiv  $1,289 \cdot 10^{-3} \text{ mol. L}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ).

Viteza de polimerizare depinde de natura acidului în care se lucrează, este mai mică în cazul sintezei în mediu de acid fenilfosfinic. S-a calculat pentru polimerizarea în mediu de acid fenilfosfinic reacția necesită o energie globală de activare mai mare ( $67,7 \text{ kJmol}^{-1}$ ), decât pentru polimerizarea în mediu de acid sulfuric ( $57,1 \text{ kJ mol}^{-1}$ ).

Cu creșterea *concentrației de acid* în mediul de reacție, scade conversia, și crește procentul fracțiunilor oligomerice poluante (solubile în mediu apos). Viteza reacției de polimerizare crește cu scăderea raportului anilină /acid, adică cu creșterea pH -ului soluție.

Sintezele efectuate la un raport anilină /acid =1/1 în cazul acidului sulfuric și 1/2 în cazul acidului fenilfosfinic, sunt mai puțin poluante pentru mediul înconjurător (ecologice). Viteza reacției de polimerizare crește cu scăderea raportului anilină /acid, adică cu scăderea pH-ului soluție.

Se observă că pentru valori ale raportului anilină /oxidant cuprinse în domeniul  $1,33 \div 2$  valoarea fracțiunilor oligomerice nu diferă mult cu creșterea concentrației de acid (sulfuric sau acid fenilfosfinic) utilizat în procesul de polimerizare.

O creștere a *concentrației de oxidant* are ca efect o creștere a numărului de centre active și ca urmare apare posibilitatea transferului de lanț la monomer, inițiator sau la solvent (apa), adică formarea produselor secundare, nedorite. Concentrația fracțiunilor oligomerice poluante (solubile în mediu apos) scade cu scăderea concentrației acidului sulfuric și acidului fenilfosfinic folosit și cu scăderea temperaturii de polimerizare. Pentru același raport anilină /oxidant, în mediu de acid fenilfosfinic valorile conversiei sunt mai scăzute comparativ cu cele atinse în mediu de acid sulfuric, iar procentul fracțiunilor oligomerice este mai ridicat.

*Densitatea* polianilinelor obținute, este puțin sensibilă la condițiile de sinteză. Densitatea medie obținută în mediu de acid sulfuric la 0°C a polianilinei-sare este 1,363 g

$\text{cm}^{-3}$ , (respectiv  $1,231 \text{ g cm}^{-3}$  pentru polianilina -bază) iar la  $25^\circ\text{C}$  este de  $1,415 \text{ g cm}^{-3}$  pentru polianilina sare (respectiv  $1,261 \text{ g cm}^{-3}$  pentru forma bază). Pentru polianilinele sintetizate în mediu de acid fenilfosfinic la  $0^\circ\text{C}$  densitatea medie a formei-sare este  $1,395 \text{ g cm}^{-3}$  și  $1,203 \text{ g cm}^{-3}$  pentru forma-bază, acestea cresc de asemenea cu creșterea temperaturii de sinteză astfel pentru  $25^\circ\text{C}$  pentru polianilinele sare densitatea medie este  $1,448 \text{ g cm}^{-3}$  respectiv  $1,232 \text{ g cm}^{-3}$  pentru forma bază.

Valorile *conductivității* sunt afectate în principal de concentrația de acid în mediul de sinteză. Se observă o creștere a conductivității polianilinei cu creșterea concentrației de acid folosită, pentru același raport anilină /oxidant.

*Viscozitatea inerentă* crește cu creșterea raportului anilină /oxidant (scade cu creșterea concentrației de oxidant utilizată), ceea ce presupune că odată cu creșterea cantității de oxidant, masele molare ale polianilinei sintetizate sunt mai mici, ca urmare a formării mai multor centre de inițiere. Creșterea viscozității inerente este mai accentuată pentru un raport anilină /oxidant până la 2.

*Capacitatea acidă* a polianilinelor sintetizate este cuprinsă între  $10,04 \div 15,59 \text{ mechi v g}^{-1}$ , depinde de cantitatea de oxidant utilizată, aciditatea mediului, temperatura de reacție și natura acidului folosit. Creșterea temperaturii inițiale, a cantității de oxidant utilizată și scăderea cantității de acid, determină o scădere a capacității acide a polimerului sintetizat.

*Capacitatea oxidantă* exprimată prin procentul de hidrogen necesar reducerii polianilinelor, crește cu creșterea raportului anilină /oxidant și scăderea temperaturii de lucru și a acidității mediului de reacție. Polianilinele sintetizate necesită un consum de  $0,553 \div 0,684 \text{ \%hidrogen/1g polimer}$ , apropiat de valoarea teoretică de  $0,543 \text{ \% hidrogen /g emeraldină}$ , ceea ce arată că polianilinele sintetizate sunt obținute în forma poli-emeraldină. Utilizarea în sinteză a unor cantități mai mari de oxidant, respectiv sinteza la o temperatură mai ridicată, favorizează procesele de oxidare a lanțului polimeric cu formarea mai multor nuclee chinonimice și obținerea polimerului într-o stare avansată de oxidare spre forma pernigranilină, diminuând capacitatea oxidantă a polimerului.

*Conductivitatea* polianilinei crește cu creșterea concentrației de acid folosit, pentru același raport anilină /oxidant. Probele de polianilină sintetizate prezintă conductivități cuprinse între  $0,1 \div 10 \text{ S cm}^{-1}$ .

*Stabilitatea termică* a lanțului polimeric este influențată de prezența anionul acidului prezent în mediul de sinteză, ca urmare a formării sarcinilor pozitive în polianilina tip emeraldină-sare, atât pentru polianilina sintetizată în acid sulfuric cât și fenilfosfinic. Diferențele între forma bază și sare este de aprox.  $50^\circ\text{C}$ . În cazul polianilinei sintetizate în mediu de acid fenilfosfinic lanțul polimeric rămâne stabil până la  $290^\circ\text{C}$  comparativ cu polianilina sintetizată în mediu de acid sulfuric care este stabilă până la  $450^\circ\text{C}$ . Din datele

termogravimetrice se observă că spre deosebire de polianilina sintetizată în acid sulfuric, în mediu de acid fenilfosfinic se obțin polianiline ce prezintă stabilitate termică într-un domeniu mai îngust. Mai mult, influența raportului anilină/oxidant și a temperaturii de sinteză asupra stabilității termice este minoră.

*Condițiile optime* de polimerizare în mediu de acid sulfuric sunt: raport anilină /oxidant =  $1,33 \div 2$ , anilină /acid sulfuric 1/1, respectiv 1, temperatura 0°C.

Condițiile optime de polimerizare în mediu de acid fenilfosfinic sunt: raport anilină /oxidant = 1,33, anilină /acid fenilfosfinic 1/2, temperatura 0°C.

1.2. **Sinteza electrochimică** a polianilinei a avut ca scop realizarea peliculelor de polianilină pe suporturi care să permită extinderea domeniului de utilizare a acestui tip de polimer conductor. A fost studiată astfel formarea peliculelor de polianilină pe metale nenobile (nichel lucios) și cu suprafață modificată (nichel scheletat), în comparație cu formarea peliculelor de polianilină pe suporturi convenționale (platină, inox, grafit), în condiții de lucru identice, prin voltametrie ciclică.

Pe *electrodul de platină* filmul polimeric obținut, a avut culori diferite (electrocromism) în funcție de condițiile de lucru – de la galben până la violet închis.

Oxidarea anilinei la radical cationul de anilină, specie chimică capabilă să inițieze procesul de polimerizare, începe la  $E = 0,9$  V, iar oxidarea anilinei pe electrod modificat începe la un potențial  $E = 0,7$  V. Domeniul de lucru este limitat în sens anodic și de degajarea oxigenului începând cu potențialul de 1,8 V/ESC.

Pe *electrodul de nichel lucios*, cât și pe *electrodul de nichel scheletat*, începând de la potențialul inițial de -0,200 V/ESC, începe procesul de dizolvare a Ni până la atingerea curentului critic și instalarea stării de pasivitate. După instalarea stării de pasivitate nu se mai obține picul de dizolvare al nichelului la următoarele baleieri a domeniului de potențial. Domeniul de lucru este limitat în sens anodic și de degajarea oxigenului începând cu potențialul de 1,2 V/ESC.

Culoarea filmului polimeric obținut, diferă (electrocromism) în funcție de condițiile de lucru – de la galben - verde până la violet închis.

Oxidarea anilinei pe nichel lucios și pe nichel scheletat, începe la  $E = +0,850$  V/ESC. Oxidarea anilinei pe electrod modificat începe la un potențial  $E = + 0,750$  V/ESC.

Inițierea decurge mai lent pe electrozi de nichel - comparativ cu inițierea la suprafața unui electrod de Pt datorită oxidului de nichel format în reacția de pasivare a electrodului în mediu acid.

Prin îngustarea domeniului de ciclare se evită obținerea produșilor secundari și degradarea polimerului. Analiza elementală a filmului polimeric arată un raport C/N aproximativ 6, ceea ce este în concordanță cu structura polianilinei, iar raportul S/N arată că polianilina sintetizată este obținută în forma emeraldină sare, adică prezintă un grad de dopare cuprins între 0,59-0,62 aproape de valoarea teoretică. Spectrul de raze X confirmă că filmele de polianilină prezintă o bună cristalinitate, iar viscozitatea specifică arată că masa molară a polimerului este mai mare, comparativ cu cele obținute chimic.

Procesul de polimerizare pe **electrodul de inox** se inițiază mai greu decât pe platină și nichel, având loc doar dacă potențialul se baleiază în domeniul  $-0,2 \dots +1,5$  V. Alura picurilor de oxidare este similară cu cea obținută pe platină și nichel. La obținerea polianilinei pe electrozi de inox cu suprafață mare, galvanostatic la o densitate de curent de  $10 \text{ mA/cm}^2$ , ca urmare a timpului mare de electroliză (8 ore și 40 min.), au fost favorizate procesele de oxidare a lanțului polimeric și obținerea polimerului într-o stare avansată de oxidare. Se poate concluziona că metoda electrochimică nu permite obținerea în cantitate mare a polianilinei sub forma emeraldină sare, ci duce la obținerea polimerului în forma oxidată (pernigranilină).

Ciclarea prelungită în domeniul studiat duce la degradări ale lanțului polimeric (culoarea polianilinei devine neagră cu ușoare reflexe albastrui), indiferent de suprafața utilizată. Acest lucru se datorează hidrolizei grupărilor puternic electrooxidate din polimer. Îngustând domeniul de potențial după etapa de inițiere ( $-0,200 \div +0,800$  V/ESC) se limitează degradarea oxidativă a polimerului.

Valoarea viscozității inerente arată că polimerul obținut electrochimic, indiferent de natura electrodului pe care se depune, este mai mare decât cea obținută pe cale chimică și indică obținerea unor polianiline cu mase molare de peste 100000.

Stabilitatea termică a polianilinelor sintetizate electrochimic este comparabilă cu datele de literatură. Pe electrodul de nichel scheletat se obține un polimer termic stabil în domeniul de temperatură de până la  $300^\circ\text{C}$ .

Studiile efectuate arată că se poate obține electrochimic polianilină, pe nichel lucios și scheletat în condiții reproductibile.

Condițiile optime de lucru: anilină  $0,027 \text{ mol L}^{-1}$  în acid sulfuric  $1 \text{ mol L}^{-1}$ , viteză de polarizare de  $20 \text{ mV s}^{-1}$ .

Filmul polimeric obținut pe *nichel scheletat* prezintă o serie de *avantaje* și anume: stabilitate, respectiv aderență ridicată comparativ cu cele sintetizate pe platină, nichel lucios, respectiv inox, este compact și se poate obține relativ ușor.

## 2. Aplicații ale polianilinei

### 2.1. Dispersii de polianilină în rășini acrilice.

S-au obținut lacuri semiconductoare dispersând polianilina preparată chimic în rășini acrilice comerciale tip SMP 62, SMP 63 ( SC. Azur SA).

S-a studiat comportarea reologică a acestor lacuri semiconductoare în funcție de conținutul de polianilină. Peliculele obținute prezintă curgere nenevtoniană, viscozitatea scade cu creșterea vitezei de rotație. Diferențierea în comportare reologică se datorează acțiunii a doi factori cu influență contrară, care se manifestă o dată cu variația concentrației de polianilină din compoziția pelicologenului: tendința de asociere a macromoleculor de polianilină cu formarea unor agregate moleculare secundare rigide de dimensiuni mai mari, are ca efect creșterea viscozității sistemului cu creșterea concentrației de polianilină din compoziția pelicologenului și tendința de scădere viscozității sistemului cu creșterea concentrației de polianilină, datorită scăderii concentrației de liant lac acrilic (pentru un conținut de corp constant). La viteze de forfecare mari predomină tendința de asociere a macromoleculor de polianilină.

Peliculele obținute din lacurile semiconductoare sintetizate pe bază de polianilină dopată cu acid fenilfosfinic prezintă *durități* mai mari comparativ cu cele pe bază de polianilina dopată cu acid sulfuric, datorită structurii mai rigide a dopantului. Duritățile mici ale peliculelor la o concentrație mai mare de 75% polianilină în pelicologen este datorată cantității mici de liant care nu asigură omogenitatea finală a pelicologenului. De asemenea duritățile mici ale peliculelor cu un conținut sub 57% de polianilină se datorează liantului acrilic folosit, care are o temperatură de vitrifiere mai scăzută decât polianilina.

Se observă o scădere a *elasticității* peliculei cu creșterea procentului de polianilină din pelicologen, scădere datorată micșorării conținutului de liant acrilic care este un polimer mai puțin rigid comparativ cu polianilina. Influența naturii dopantului este aproape nesemnificativă, se observă însă o elasticitate ușor scăzută a peliculelor obținute din lacuri semiconductoare sintetizate pe bază de polianilină dopată cu acid fenilfosfinic.

Dispersiile pe bază de polianilină obținute, se pot încadra, datorită valorii *rezistenței electrice* măsurate, în categoria lacurilor semiconductoare. Cu creșterea procentului de polianilină rezistența lacului semiconductor scade, iar *conductivitatea* peliculei uscate crește, ca urmare a formării unei rețele continue, care permite transportul sarcinilor electrice în mediul de dispersie neconductor.

Caracteristicile mecanice și electrice ale lacurilor și peliculelor semiconductoare variază cu timpul de depozitare, temperatura și durata tratamentului termic la care este supus. Lacurile semiconductoare sintetizate cu un conținut de 45-60% polianilină, prezintă cele mai stabile caracteristici electrice și mecanice. Scăderea conductivității peliculelor în timp se datorează pierderii dopantului, fracțiunea cea mai ușoară din polianilină și a degradării oxidative a lanțului polimeric însoțită de o scădere a maselor molare. Scăderea conductivității în timp, a lacului semiconductor este mai puțin pronunțată decât a peliculelor, ca urmare a unei suprafețe de contact mai reduse.

Se poate aprecia că lacurile sintetizate sunt stabile o perioadă de maxim 3 luni de zile de la data sintetizării, iar domeniul optim de utilizare este cuprins între +35 și +75 °C . Domeniul de temperatură în care lacul semiconductor prezintă stabilitate este limitat în special de stabilitatea rășinii acrilice utilizate (35°C) și maxim 150°C, limită datorată stabilității termice a polianilinei, care peste aceasta temperatură pierde dopantul.

**2.2. Compozitul polianilină polistiren-divinilbenzen** s-a realizat prin absorbția polianilinei pe geluri de polistiren-divinil benzen. Gelul de PS-DVB asigură compozitului rezistență mecanică bună, un diametru mediu al particulelor de 650 μm, grad de sfericitate de 90% (granule nespate), iar polianilina absorbită în matricea polimerică a gelului de PS-DVB conferă compozitului rezultat capacitate oxidantă.

Conținutul de polianilină în compozit este diferit în funcție de caracteristicile polianilinei utilizate în preparare și s-a determinat printr-o metodă originală pe baza curbelor de etalonare. Compozitele sintetizate conțin aproximativ 2,92 % polianilină.

Aceste compozite se pot folosi la îndepărtarea  $\text{Cr}^{6+}$  din apele cu un conținut de 10-40  $\text{mg L}^{-1}$   $\text{Cr}^{6+}$  și asigură o concentrație de  $\text{Cr}^{6+}$  remanentă sub limita admisă (0,001 $\text{mg L}^{-1}$ ).

Acest proces de reducere este unul complex, în care intervin echilibre de protonare deprotonare, adsorbție desorbție, oxidare-reducere. S-a elaborat o relație de calcul pentru determinarea constantei aparente a procesului de reducere.

Scăderea capacității oxidante a compozitului se datorează polianilinei care participă la reacții de oxidare. Regenerarea compozitului epuizat s-a realizat prin tratarea cu hidrazină. Compozitul regenerat asigură randamente ridicate în reducerea unor soluții de  $\text{Cr}^{6+}$  cu un conținut maxim de 20  $\text{mg L}^{-1}$ .

**2.3. Electrocul nichel scheletat-polianilină** obținut electrochimic este superior electrocului indicator preparat prin depunerea unei dispersii de polianilină în rășină acrilică pe nichel scheletat. Comportarea diferită a electrocului nichel scheletat-polianilină obținut prin

depunerea unei dispersii de polianilină în rășină acrilică pe nichel scheletat, poate fi atribuită prezenței în compoziția, a rășinii acrilice SMP63, care nu este suficient de permeabilă și care împiedică schimbul ionic.

Electrodul nichel scheletat-polianilină obținut electrochimic, *nemenționat în literatură*, prezintă următoarele avantaje:

- se prepară ușor, în condiții reproductibile,
- prezintă aderență sporită a filmului de polianilină, datorită scheletării substratului,
- modul de utilizare a acestui tip de electrod este simplu;
- echilibrul se instalează repede;
- prezintă stabilitate în timp ( 6 luni).

Electrodul indicator nichel scheletat-polianilină obținut electrochimic, se comportă ca un electrod de ordinul II, reprezentat schematic prin lanțul electrochimic:  $R_{\bullet}^{\ominus} / R_{\bullet}^{\oplus} A^{-}(s), A^{-}(aq.)$ , în care  $R_{\bullet}^{\ominus}$  reprezintă forma emeraldină bază (EB), forma nedopată,  $R_{\bullet}^{\oplus}$  - forma emeraldină sare (ES), forma dopată, iar  $A^{-}$  - anionul dopant.

Acest electrod datorită proprietăților schimbătoare de ioni ale filmului de polianilină, poate fi utilizat drept electrod indicator pentru ioni de clorură respectiv ioni sulfat, în domeniul de concentrații de  $10^{-1} \dots 2,5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  în care variația potențialului este dată de

$$\text{relația : } E = E^{0''} - \frac{RT}{F} \ln a_{A^{-}}.$$



## Bibliografie

1. J.E. Katon, "*Organic Semiconducting Polymers*". Marcel Dekker, New York, **1968**, 153.
2. W.A. Little, "*Phys. Rev.* ", *134*, **1964**, A1416.
3. H. Shirakawa, E.J. Louis, A.G. MacDiarmid, C.K. Chiang, A.G. Heeger, "*J. Chem. Soc. Chem. Commun.* ", *14*, **1977**, 578.
4. C.K. Chiang, M.A. Druy, S.C. Gua, A.J. Heeger, H. Shirakawa, E.J. Luis, A.G. MacDiarmid, Y.W. Park, "*J. Am. Chem. Soc.* ", *100*, **1978**, 1013.
5. H.S. Nalwa, "*Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers*" Ed. John Willey&Sons, England, vol.2, **1997**, 310.
6. C. Simionescu, C. Vasiliu Oprea, "*Tratat de chimia compușilor macromoleculari*", ed. Did.și Ped. București, vol 1, **1973**, 285.
7. T. Yamanato, Y. Hayashi, A. Yamamoto, "*Bull. Chem. Soc. Jpn.* ", *51*, **1978**, 2091.
8. N. Miyaura, T. Yagani, A. Suzuki, "*Synthetic. Commun.* ", *11*, **1981**, 513.
9. K.J. Stille, "*Makromol. Chem.* " *154*, **1972**, 49.
10. M. Kanabe, M. Okawara, „*J. Polym. Sci. Polym. Chem.* ", *6*, **1968**, 1058.
11. H.H. Edwards, W.J. Feast, "*Polymer*", *21*, **1980**, 595.
12. T.M. Swager, D.A. Dougherty, R.H. Grubbs, "*J. Am. Chem. Soc.* ", *111*, **1989**, 4413.
13. V. Dragusan, A.T. Balaban, M. Dimonie "*Metateza olefinelor si polimerizarea prin deschidere de inel a cicloolefinelor*", Ed.Academiei RSR, **1981**, 231.
14. C. Simionescu, C. Vasiliu Oprea, "*Tratat de chimia compușilor macromoleculari*", Ed. Didactica si Pedagogica, București, vol. 1, **1973**, 163.
15. H.S. Nalwa, "*Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers*" Ed. John Willey & Sons, England, vol.2, **1997**, 441.
16. E.M. Genies, G. Bidan, A.F. Diaz, "*J. Electroanal. Chem.* ", *149*, **1983**, 101.
17. E. Luca, G. Zet, C. Ciubotaru, A. Păduraru, "*Fizica generala*", Ed. Didactică și Pedagogică, București, **1981**, 524.
18. H.S. Nalwa, "*Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers*" Ed. John Willey&Sons, England, vol.4, **1997**, 3.
19. T.A. Skotheim "*Handbook of Conducting Polymers*", Macel Dekker, New York, vol.1, **1986**, 45.
20. H. Naarmann, "*Synthetic Met.* ", *17* , **1987**, 223.
21. E.J. Oh, Y. Min, M. Wiesinger, S.K. Manohar, E.M. Scherr, P.J. Prest, A.G. MacDiarmid, A.J. Epstein, "*Synthetic Met.* ", *55-57*, **1993**, 977.
22. M. Yamaura , "*Synthetic Met.* " *28*, **1989**, C157.
23. K. Shirakawa, M. Akagi, A. Suezaki, "*Synthetic Met.* ", *28*, **1989**, D1.
24. A. Moutaner, "*Synthetic Met.* ", *28*, **1989**, D19.
25. H. Naarmann, "*Synthetic Met.* ", *41-43*, **1991**, 1.

26. A.G. MacDiarmid, T. Woerner, A. G. Heeger, A. Feldblum, „*J. Polym. Sci.*”, 20, **1982**, 305.
27. J. Watanabe, K. Hong, M.F. Rubner, “*Synthetic Met.*”, 28, **1989**, C473.
28. M. Matsumoto. “*Synthetic Met.*”, 27, **1988**, B601.
29. L. Oniciu, D.A. Lowy, A. Horvath, “*Materiale Plastice*”, 24(4), **1987**, 218.
30. H. Wiu, „*Jahresber. Fortschr. Chem.*”, **1866**, 516, in Ulmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry, Sixth edition, Wiley-VCH-D69451, Weinheim, Germany, **1998**, Electronic Release.
31. H. Erdmann, P. Köthner, „*Anorg. Allgem. Chem.*”, 18, **1898**, 48, in Ulmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry, Sixth edition, Wiley-VCH-D69451, Weinheim, Germany, **1998**, Electronic Release.
32. W. Reppe, „*Justus Liebigs Ann. Chem.*”, 1, **1948**, 140, in Ulmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry, Sixth edition, Wiley-VCH-D69451, Weinheim, Germany, **1998**, Electronic Release.
33. M. Hatano, S. Kambara, S. Okamoto, “*J. Polym. Sci.*”, 61, **1961**, 26.
34. H. Haberkorn, “*Synthetic Met.*”, 5, **1982**, 51.
35. H. S. Nalwa, “*Handbook of Polymer Synthesis*”, ed. Marcel Dekker, New York, vol 3, **1992**, 5.
36. H. Winter, G. Sachs, E. Dormann, H. Naarmann, „*Synthetic Met.*”, 36, **1990**, 353.
37. F. Bohlmann, “*Angew. Chem.*”, 69, **1957**, 82.
38. E. Hädicke, „*Angew. Chem.*”, 83 (7), **1971**, 253
39. A. Grossauer, „*Die Chemie der Pyrrole*”, Springer-Verlag, Berlin **1974**, 149.
40. M. Zhou, J. Heinz, “*Electrochim Acta*”, 44(11), **1999**, 1733.
41. Patent german BASF, DE 1178529, **1964**.
42. A. Dall’Olio, Y. Dascola, G.P Gardini, “*CR Acad Commun Sci.*”, 267, **1969**, 4336.
43. G.B. Street, T.C. Clarke, M. Kroumbi, K. Kanazawa, V. Lee, P. Pfluger, J.C. Scott, C. Weiser, “*Mol. Cryst. Liq. Cryst.*”, 83, **1982**, 253.
44. A.F. Diaz, K.K. Kanazawa, G.P. Gardini, “*J. Chem. Soc. Chem. Commun.*”, **1979**, 635.
45. G. Zotti, G. Schiavon, A. Berlin, G. Pagani, “*Electrochim Acta*”, 34, **1989**, 881.
46. L.F. Warren, J.A. Walker, D.P. Andersen, C.G. Rodes, “*J. Electrochem. Soc.*”, 136, **1989**, 2286.
47. K.J. Wynne, G.B. Street, “*Macromolecules*”, 18, **1985**, 2361.
48. F.T. Work, B.C. Schuermans, E. Barendrecht, “*Electrochim Acta*”, 35, **1990**, 567.
49. C. Zotti, G. Schiavon, N. Commisso, “*Synthetic Met.*”, 40, **1991**, 309.
50. J. Ruhe, C. Krohnke, T. Ezquerra, M. Mohammadi, V. Enkelmann, F. Kremer, G. Wegner, “*Synthetic Met.*”, 28, **1989**, C217.
51. P.N. Bartlett, A.C. Benniston, L.Y. Chung, D.H. Dawson, P. Moorfe, “*Electrochim Acta*”, 36, **1991**, 1377.
52. C. Zotti, G. Schiavon, A. Berlin, G. Pagani, “*Synthetic Met.*”, 28, **1989**, C183.
53. H.S. Nalwa, “*Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers*” ed. John Willey & Sons, England, vol.2, **1997**, 444.

54. D. Delabouglise, F. Garnier, "*Synthetic Met.*", 39, **1990**, 117.
55. A.O. Patil, Y. Ikenoue, F. Wudl, A.G. Heeger, "*J. Am. Chem. Soc.*", 109, **1987**, 1858.
56. C. Zotti, G. Schiavon, A. Berlin, G. Pagani, S. Sannicolo, "*Synthetic Met.*", 28, **1989**, C199.
57. Y. Ikenoue, J. Chiang, A.O. Patil, F. Wudl, A.G. Heeger, "*J. Am. Chem. Soc.*", 110, **1988**, 2983.
58. M. Hepel, "*Electrochim. Acta*", 41, **1996**, 63.
59. C.A. Ferreira, B. Zaiio, S. Aeyiach, P. Lacaze, "*Organic Coatings*", 354, **1996**, 159.
60. V. Meyer, "*Ber. Dtsch. Chem. Ges.*", 16, **1883**, 1465, in Ulmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Sixth edition, Wiley-VCH-D69451, Weinheim, Germany, **1998**, Electronic Release.
61. T.A. Skotheim, "*Handbook of Conducting Polymers*", Marcel Dekker, New York, vol. 1, **1986**, 293.
62. H. Narmann, "*Polytiofene*", in Ulmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Sixth edition, Wiley-VCH-D69451, Weinheim, Germany, **1998**, Electronic Release.
63. A.F. Diaz, J. Crowley, J. Bargon, G.P. Gardini, J.B. Torrance, "*J. Electroanal. Chem.*", 121, **1981**, 355.
64. J. Tourillon, F. Garnier, "*J. Electroanal. Chem.*" , 87, **1983**, 2289.
65. S. Hotta, S.D. Rughooputh, A.J. Heeger, F. Wudl, "*Macromolecules*", 20, **1987**, 212.
66. A.R. Hilman, E. Mallen, "*J. Electroanal. Chem.*", 243, **1988**, 403.
67. R. Waltman, J. Bargon, A.F. Diaz, "*J. Phys. Chem.*", 87, **1983**, 1459.
68. S. Maior, R.M. Hinkelmann, K. Eckert, F. Wudl, "*Macromolecules*", 23, **1990**, 1268.
69. B. Rasch, W. Vielstich, "*J. Electroanal. Chem.*", 370, **1994**, 109.
70. A.O. Patil, Y. Ikenoue, F. Wudl, A.J. Heeger, "*J. Am. Chem. Soc.*", 109, **1987**, 1858.
71. Y. Ikenoue, J. Chiang, A.O. Patil, F. Wudl, A.J. Heeger, "*J. Am. Chem. Soc.*", 110, **1988**, 2983.
72. G. Daoust, M. Leclerc, "*Macromolecules*", 24, **1991**, 455.
73. J. Roncali, R. Garreau, D. Delabouglise, F. Garnier, M. Lemaire, "*Synthetic Met.*", 28, **1989**, C341.
74. H.S. Nalwa, "*Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers*", Ed. John Willey & Sons, England, vol.2, **1997**, 292.
75. S. Tanaka, M. Sato, K. Kaeriyama, "*Makromol. Chem.*", 186, **1985**, 1685.
76. G. Dian, G. Barbey, B. Decroix, "*Synthetic Met.*", 13, **1986**, 281.
77. C. Zotti, G. Schiavon, N. Commisso, "*Synthetic Met.*", 36, **1990**, 337.
78. R.J. Waltman, J. Bargon, "*Can. J. Chem.*", 64, **1986**, 76.
79. M. Satoh, K. Kaneto, K. Yoshino, "*J. Chem. Soc. Chem. Commun*", **1994**, 1627.
80. F. Riese, "*Justus Liebigs Ann. Chem.*", 164, **1872**, 161 in in Ulmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Sixth edition, Wiley-VCH-D69451, Weinheim, Germany, **1998**, Electronic Release.
81. P. Kovacic, A. Kyriakis, "*Tetrahedron Lett.*", 11, **1962**, 467.

82. H.S. Nalwa, "Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers" Ed. John Willey&Sons, England, vol.2, **1997**, 206.
83. L.M. Goldenberg, S. Aeiyaeh, P.C. Lacaze, "J. Electroanal. Chem.", 327, **1992**, 343.
84. S.T. Selvan, A. Mani, S. Pitshumani, K.L. Phani, "J. Electroanal. Chem.", 384, **1995**, 183.
85. T. El Moustafid, S. Aeiyaeh, J.J. Aaron, H. Mir Hedayatullah, P.C. Lacaze, "Polymer", 32, **1991**, 2461.
86. R.J. Gale, R.A. Osteryoung, "Inorg. Chem.", 19, **1978**, 2728.
87. H.S. Nalwa, "Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers" Ed. John Willey&Sons, England, vol.2, **1997**, 327.
88. L.W. Shacklette, R.L. Elsenbaumer, R. Chance, H. Eckhardt, "J. Chem. Phys.", 75, **1981**, 1919.
89. A. Macallum," J. Org. Chem.", 13, **1948**, 154 în Ulmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Sixth edition, Wiley-VCH-D69451, Weinheim, Germany, **1998**, Electronic Release.
90. S. Edmonds, H. Hill, jr., Phillips Petroleum, US 3 607 843, **1971**.
91. R.W. Lenz, C.E. Handlorits, H.A. Smith, "J. Polym. Sci.", 58, **1962**, 351.
92. G. Wnek, J. Chien, F. Karasz, C. Lillya, "Polymer", 20, **1979**, 1441.
93. M. Matsumoto., "Synthetic Met.", 27, **1988**, B601.
94. T. Murase, D. Onishi, T. Nogushi, M. Hirooku, "Synthetic Met.", 17, **1987**, 639.
95. J. Schlenhoff, J. Machado, P. Gletkowi, F. Karasz, "J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed." 26, **1988**, 2247.
96. C.D Nenişescu, "Chimie Organică", Ed. Didactica și Pedagogica, Bucureşti, vol. 2, **1987**, 488.
97. A.G. Green, A.E.Woodhead, "J. Chem. Soc.", 97, **1910**, 2388.
98. F.L. Lu, F. Wudl, M. Mowak, A.G.Hegeer, "J. Am. Chem. Soc", 108, **1986**, 8311.
99. H.N. Mecoy, W.C. Moore, "J. Am. Chem. Soc.", 33, **1911**, 273.
100. R. Rurville, M. Josefowicz, L.T. Yu, J. Perichon, R. Buvet, "Electrochim Acta", 13, **1968**, 1451.
101. H. Sirakawa, E.J. Louis, A.G. Mac Diarmid, C.K. Ciang, A.G. Heeger, "J. Chem. Soc. Chem. Commun.", **1977**, 578.
102. Y. Cao, P. Smith, A.G. Heeger, "Synthetic Met.", 48, **1992**, 91.
103. C. Menardo, M. Nechtschein, A. Rousseau, J.P. Travers, "Synthetic Met.", 25, **1988**, 311.
104. L. Erdey, L. Mazor, "Tabele de calcul în chimia analitică", Ed. Tehnică, Bucureşti, **1961**.
105. M.T. Nguyen, T. Kasai, J.L. Miller, A. Diaz, "Macromolecules", 27, **1994**, 3625.
106. A. Watanabe, K. Morii, A. Iwabuchi, Y. Iwasaki, M. Nakamura, O. Ito, "Macromolecules", 22, **1989**, 3521.
107. J.Y. Bergeron, L.D Dao, "Macromolecules", 25, **1992**, 3332.
108. M. Leclerc, J. Guay, L.H. Dao, "Macromolecules", 22, **1989**, 649.
109. Y. WeiHariharan, R. Patel, "Macromolecules", 23, **1990**, 758.

110. G. Bidan, E.M. Genies, J.F. Penneau, "*J. Electroanal. Chem.*", 271, **1989**, 59.
111. E. M. Genies, P. Noel, , "*J. Electroanal. Chem.*", 310, **1990**, 89.
112. D. MacInnes, B. L. Funt, "*Synthetic Met.*", 25, **1992**, 235.
113. J.C. Lacroix, P. Garcia, J.P. Audiere, R. Clement, O. Kahn, "*Synthetic Met.*", 44, **1991**, 117.
114. G. Zotti, N. Comisso, G. D'Aprano, M. Leclerc, "*Adv. Mater.*", 4, **1992**, 749.
115. M.T. Nguyen, L.H. Dao, "*J. Electroanal. Chem.*", 37, **1990**, 2889.
116. M.T. Nguyen, R. Paynter, L.H. Dao, "*Polymer*", 33, **1992**, 241.
117. J. Yue, A.G. Epstein, "*J. Am. Chem. Soc.*", 112, **1990**, 2800.
118. J. Yue, Z.H. Wang, K.R.Cromack, A.J. Epstein, A.G. MacDiarmid, "*J. Am. Chem. Soc.*", 113, **1991**, 2665.
119. C. DeArmitt, C.P. Armes, J. Winter, F.A. Uribe, J. Gottesfeld, C. Mombourquette, "*Polymer*", 34, **1993**, 158.
120. J.Y. Bergeron, L.D. Dao, "*Macromolecules*", 25, **1992**, 3332.
121. M.T. Nguyen, T. Kasai, J.L. Miller, A. Diaz, "*Macromolecules*", 27, **1994**, 3625.
122. A. Watanabe, K. Morii, A. Iwabuchi, Y. Iwasaki, Y. Nakamura, O. Ito, "*Macromolecules*", 22, **1989**, 3521.
123. P. Hany, E.M. Genies, C. Santier, "*Synthetic Met.*", 31, **1989**, 369.
124. E.M. Genies, C. Tsintavis, A.A. Syed, "*Mol. Cryst. Liq. Cryst.*", 121, **1985**, 181.
125. A.G. MacDiarmid, J.H. Chiang, M. Halpern, "*Mol. Cryst. Liq. Cryst.*", 121, **1985**, 173.
126. K. Tzou, R.V. Gregory, "*Synthetic Met.*", 47, **1992**, 267.
127. P. N. Adams, P. J. Laughlin, A. P. Monkman, "*Synthetic Met.*", 76, **1996**, 157.
128. H.S.O. Chan, P.K.H. Ho, K.L. Tan, "*Synthetic Met.*", 35, **1990**, 333.
129. H. Inoue, Y. Kida, E. Imoto "*Bull. Chem. Soc. Jpn.*", 39, **1966**, 551.
130. a) J.C. Chiang, A.G. MacDiarmid, "*Synthetic Met.*", 13, **1986**, 193. b) A.G. MacDiarmid, A.J. Epstein, "*Synthetic Met.*", 65, **1994**, 103.
131. L.H.C. Mattoso, A.G. Mac Diarmid, A.J. Epstein, "*Synthetic Met.*", 68, **1994**, 1
132. L.H.C. Masotto, R.M. Faria, L.O.S. Bulhoes, A.G. MacDiarmid, "*J. Polym. Sci., PartA: Polym. Chem.*", 32, **1994**, 2147.
133. L.H.C. Masotto, S.K. Manokar, A.G. MacDiarmid, A.J. Epstein, "*J. Polym. Sci., PartA: Polym. Chem.*", 33, **1995**, 2227.
134. P.H. Gebert, C.D. Batich, D.B. Tanner, S.L. Herr, "*Synthetic Met.*", 29, **1992**, E371.
135. N. Toshima, H. Yan, Y. Gotoh, M. Ishiwatari, "*Chem. Lett.*", **1994**, 2229.
136. H.S.O. Chan, S.C. Ng, W.S. Sim, K.L. Tan, T.B.G. Tan, "*Macromolecules*", 25, **1992**, 6029.
137. H. Lund, M.M. Baizer, "*Organic Electrochemistry*", Ed. Marcel Dekker, New York, **1991**, 26.
138. D.H. Mohilner, R.N. Adams, W.G. Argersinger, "*J. Am. Chem. Soc.*", 84, **1962**, 3618.
139. A.F. Diaz, J.A. Logan, "*J. Electroanal. Chem.*", 135, **1980**, 111.
140. E.M. Genies, A.A. Syed, C. Tsintavis, "*Mol. Cryst. Liq. Cryst.*", 121, **1985**, 181.
141. R. Noufi, A.J. Nozik, J. White, L. Watten, "*J. Electrochem. Soc.*", 129, **1982**, 2261.

142. D.M. Mohilner, R.M Adams, W.J. Argersinger, "J. Am. Chem. Soc.", 84, **1962**, 3618.
143. Y.B. Shim, S.M. Park, "Synthetic Met.", 29, **1989**, E169.
144. E.M. Genies, C. Tsintavis, "J. Electroanal. Chem.", 195, **1985**, 109.
145. E.M. Genies, A. Boyle, M. Lapkowsky, C. Tsintavis, "Synthetic Met.", 36, **1990**, 139.
146. S.K. Dhawan, D.C. Trivedi, "Electrochem. Soc. Extended Abstract", 93(1), **1998**, 1828.
147. H. Yang, A.J. Bard, "J. Electroanal. Chem.", 339, **1992**, 423.
148. D. Orata, D.A. Buttry, "J. Am. Chem. Soc.", 109, **1987**, 3574.
149. J. Bacskai, V. Kertesz, G. Inzelt, "Electrochim. Acta", 38, **1993**, 393.
150. T.A. Witten, L.M. Sanders, "Phys. Rev. Lett.", 47, **1981**, 1400.
151. P. Meakyn, "Phys. Rev. Lett.", A33, **1986**, 1984.
152. K. Bade, V. Tsakova, J.W. Schultze, "Electrochim. Acta", 37, **1992**, 393.
153. R. Cordova, M.A. deValle, A. Arratia, H. Gomez, R. Schrebler, "J. Electroanal. Chem.", 75, **1994**, 377.
154. L.H. Dao, M. Leclerc, J. Guay, J.W. Chevalier, "Synthetic Met.", 29, **1989**, E363.
155. S.K. Dhawan, D.C. Trivedi, "Synthetic Met.", 60, **1993**, 67.
156. M.C. Gupta, S.S. Umare, "Macromolecules", 25, **1992**, 138.
157. D.P. Chang, M.S. Yun, "Synthetic Met.", 29, **1989**, E343.
158. J.N. Kaufmann, K.K. Kanazawa, B.G. Street, "Phys. Rev. Lett.", 53, **1984**, 2461.
159. W. R. Salaneck, D. T. Clark, E. J. Samuelsen "Science and Applications of Conducting Polymers", Ed. A. Hilger, New York **1990**, 47.
160. H.S. Nalwa, "Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers" Ed. John Willey&Sons, England, vol.2, **1997**, 549.
161. F. Garnier, G. Florowitz, X. Peng., D. Fichou, "Adv. Matter", 2, **1990**, 592.
162. T. Nakajima, T. Kawagoe, "Synthetic Met.", 28, **1989**, C629.
163. Y. Wei, C. Yang, T. Ding, J.-M. Yeh, G. Wei, "Polym. Mater. Sci. & Eng., Spring Meeting," 74, **1996**, 209.
164. Y. Wei, J.-M. Yeh, J. Wang, X. Jia, C. Yang, and D. Jin, "Polym. Mater. Sci. & Eng.", 74, **1996**, 202.
165. D.W. DeBerry, "J. Electrochem. Soc.", 132(5), **1985**, 1022.
166. J. Burroughs, D. Bradley, A. Brown, R. Marks, K. Mackay, R. Friend, P. Burn, A. Holmes, "Nature", 347, **1990**, 539.
167. D.C. Trivedi, S.K. Dhawan, "Synthetic Met.", 59, **1993**, 267.
168. D.C. Trivedi, S.K. Dhawan, "J. Mater Chem", 2, **1992**, 1091.
169. M. Angelopoulos, J.M. Show, W.S. Huang, R.D. Kaplan, "Mol. Cryst. Liq. Cryst.", 189, **1990**, 221.
170. A.B. Kaiser, "Phys. Rev.", B40, **1989**, 2806.
171. S.A. Arnautov, S.V. Zaitsev-Zotov, V.M. Kobrianskii, "Synthetic Met.", 84-86, **1997**, 133.
172. P.N. Adams, A.P. Monkman, "Synthetic Met.", 87, **1997**, 165.

173. P.M. Beadle, Y.F. Nicolau, E. Banka, P. Rannon, D. Djurado, "*Synthetic Met.*", **95**, **1998**, 29.
174. A. Riddick, "*Techniques of chemistry*", Ed. John Willey & Sons, New York-London, vol.2, **1970**, 815.
175. STAS 35-83.
176. W.R Sorenson, T.W. Campbell, „*Preparative Methods of Polymer Chemistry*”, Ed. John Wiley & Sons, **1968**, 40.
177. Y. Cao, A. Andreatta, A.G. Heeger, P. Smith, „*Polymer*”, **30**, **1989**, 2307.
178. D. Muller, M. Jozefowicz, "*Bulletin de la Societe Chimique de France*", **11**, **1972**, 4084.
179. F. Lux „*Polymer*”, **35**(14), **1994**, 2915.
180. Y. Wei, X. Tang, Y. Sun, „*J. Polym. Sci. PartA: Polymer Chemistry*”, **27**, **1989**, 2385.
181. X.R. Zeng, T.Z. Ko, „*Polymer*”, **39**, **1995**, 1187.
182. W.A. Gazotti, M.-A. De Paoli, "*Synthetic Met.*", **80**, **1996**, 263.
183. E.T. Kang, K.G. Neoh, K.L. Tan, "*Prog. Polym. Sci.*", **23**, **1998**, 277.
184. Beilstein, **16**, E III, 875.
185. J. Stejkal, P. Kratochvil, A.D. Jenkins, „*Polymer*”, **37**, **1996**, 367.
186. M. Vilcsnik, M. Žigon, M. Župan, A. Šebenik, „*Acta Chim. Slov.*”, **45**(2), **1998**, 173.
187. M. Trchová, J. Stejkal, J. Prokeš, "*Synthetic Met.*", **101**, **1999**, 840.
188. H.S. Nalwa, "*Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers*" Ed. John Willey & Sons, England, vol.3, **1997**, 213.
189. MacDiarmid, US Patent 6,090,985, **2000**.
190. J.E. Abuqueque, L.H.C. Mattoso, D.T. Balogh, R.M. Faria, J.G. Masters, A.G. MacDiarmid, "*Synthetic Met.*", **113**, **2000**, 19.
191. R. Rad, N. Pleșu, G. Dehelean, A. Pascariu, „*Al V-lea Simpozion Internațional de Cercetare Multidisciplinară Regională, Romania-Iugoslavia-Ungaria*”, **2001**, 324
192. R.L. Hand, R.F. Nelson, "*J. Electrochem. Soc.*", **125**, **1978**, 1059.
193. N. Pleșu, A. Pascariu, G. Ilia, S. Iliescu, G. Dehelean, A. Popa, „*New Trends in Chemistry Research*”, Timișoara, **2002**, Editura Aprilia Print, 138.
194. D. Smith, US Patent 5,196,144, **1993**.
195. [www.icp.ac.ru/dep/Chemtech/polymer.html](http://www.icp.ac.ru/dep/Chemtech/polymer.html).
196. S. Davied, Y.F. Nicolau, F. Melis, A. Revillon, "*Synthetic Met.*", **69**, **1995**, 125.
197. H. Okamoto, T. Kotaka, "*Polymer*", **39**, **1998**, 4349.
198. H. Okamoto, T. Kotaka, "*Polymer*", **40**, **1999**, 407.
199. S.A. Chen, H. Wang, "*J. Am. Chem. Soc.*", **117**(40), **1995**, 1057.
200. N. Plesu, I. Manovicu, S. Popa, D. Jurcau, L. Macarie, A. Pascariu, G. Ilia, „*New Trends in Chemistry Research*”, Timișoara, **2002**, Editura Aprilia Print, 198.
201. J. Prokes, M. Tharkova, D. Hlavata, J. Stejkal, "*Polymer Degrad. Stabil.*", **78**, **2002**, 393.
202. J. Stejkal, A. Riede, D. Hlavata, J. Prokes, M. Helmstedt, P. Holler, "*Synthetic Met.*", **96**, **1998**, 55.
203. C.D.V. Minto, A. Vaughan, "*Polymer*", **38**, **1997**, 2638.

204. A.G. MacDiarmid, A.J. Epstein, "Synthetic Met.", 69, 1995, 85.
205. D. Lee, K. Char, "Polymer Degrad. Stabil.", 75, 2002, 555.
206. L. Abell, S.J. Pomfret, P.N. Adams, A.P. Monkman, "Synthetic Met.", 84, 1997, 127.
207. P.C. Rodrigues, M. Muraro, C.M.Garcia, G.P. Souza, M. Abbate, W.H. Schreiner, M.A.B. Gomes, "Eur. Polym. J.", 37, 2001, 2217.
208. J.P. Travers, A. Wolter, P. Rannou, M. Nechtschein, B. Gilles, D. Djurado, "Synthetic Met.", 101, 1999, 838.
209. J.K. Byoung, O. Seong-Geun, G.H. Moon, S.I. Seung, "Synthetic Met.", 122, 2001, 297.
210. A.L. Schemid, S.I. Cordoba de Toressi, A.N. Basseto, I.A. Carlos, "J. Braz. Chem. Soc.", 11(3), 2000, 317.
211. N. Chandrakanthi, M.A. Careem, "Polym. Bull.", 44, 2000, 101.
212. R.Z. Hing, M.K. Tze, "Polymer", 39(5), 1988, 1187.
213. T. Jevevadnanda, S. Siddaramaiah, "Thermochim. Acta", 376, 2001, 51.
214. G. Bandur, I. Manovicu, N. Pleşu, G. Ilia, "Mol. Cryst. Liq. Cryst.", 2003, 000-000, sub tipar.
215. E. Naudin, P. Guerec, D. Belanger, "J. Electroanal. Chem.", 459, 1998, 1.
216. N. Plesu, I. Taranu, M. Kerekes, "Rev. Chim-Bucharest", 76 (3), 2001, 101.
217. N. Pleşu, M. Kerekes, I. Țăranu, "12<sup>th</sup> Romanian International Conference on Chemistry and Chemical Engineering", Bucharest, 2000, 125.
218. D.C. Trivedi, S.K. Dhawan, "Synthetic Met.", 58, 1993, 309.
219. D.E. Stilwell, Su-Moon Park, "J. Electrochem. Soc.", 135, 1988, 2254.
220. Y.T. Kim, H. Bard, "J. Electrochem. Soc.", 138, 1991, L71.
221. N. Pleşu, I. Manovicu, I. Țăranu, M. Kerekes, "Chem. Bull. „Politenhica“ Timișoara ,, 46(60), 2001, 221.
222. S. Yonezawa, K. Kanamura, Z. Takehara, "J. Electrochem. Soc.", 140, 1993, 629.
223. S. Yonezawa, K. Kanamura, Z. Takehara, "J. Electrochem. Soc.", 142, 1995, 3309.
224. N. Vaszilcsin, M. Nemes, M. Birzescu, L. Noslopi, "Glasnik Hem i Teh. RS", 40, 1998, 1.
225. N. Pleşu, A. Kellenberger, N. Vaszilcsin, I. Manovicu, "Chem. Bull. „Politenhica“ Timișoara ,, 45(59), 2000, 198.
226. A. Kellenberger, N. Pleşu, N.Vaszilcsin, "Annals of West University of Timișoara, Series Chemistry, 12(3), 2003, 575.
227. H.S. Nalwa, "Handbook of Conductive Molecules and Polymers", vol.2., Ed. John Wiley & Sons Ltd. 1997, 503.
228. A. Kitani, M. Kaya, J. Yano, K. Yoshikawa, S. Sasaki, "Synthetic Met.", 18, 1987, 341.
229. T. Ohsawaka, T. Kabata, O. Kimura, "Synthetic Met.", 29, 1989, E203.
230. H.S. Nalwa, "Handbook of Conductive Molecules and Polymers", vol. 3. Ed. John Wiley & Sons Ltd., 1997, 429.
231. H.S. Nalwa, "Handbook of Conductive Molecules and Polymers", vol. 3, Ed. John Wiley & Sons Ltd., 1997, 183.



232. T. Nakajima, T. Kawagoe., "Synthetic Met.", 28, **1989**, C629.
233. W.S. Huang, B.D. Humphrey, A.G. MacDiarmid, „J. Chem. Soc. Faraday Trans. F”, 82, **1986**, 2385.
234. Y. Cao, S. Li, Z. Xue, D. Guo, "Synthetic Met.", 16, **1986**, 305.
235. J.P. Pouget, M.E. Jozefowicz, A.J. Epstein, X. Tang, A.G. MacDiarmid, "Macromolecules", 24, **1991**, 779.
236. W. Luzny, M. Sniechowski, J. Laska, "Synthetic Met." 126, **2002**, 27.
237. J. Anand, S. Pallaniappan, D.N. Sathyanarayana, "Eur. Polymer. J.", 36, **2000**, 157.
238. H.S. Nalwa, "Handbook of Conductive Molecules and Polymers", vol. 2, Ed. John Wiley & Sons Ltd., **1997**, 534.
239. H.S. Nalwa, "Handbook of Conductive Molecules and Polymers", vol. 2, Ed. John Wiley & Sons Ltd., **1997**, 773.
240. G. Nicolescu, "Lacuri și vopsele", 15, **1987**, 51.
241. N. Pleșu, G. Ilia, G. Dehelean, L. Macarie., L. Păcureanu, S. Iliescu, A. Popa, A. Pascariu, "Annals of West University of Timișoara", Series Chemistry, 10(3), **2001**, 1027.
242. A. Atwahale, M.V. Kulkarni, V.C. Chabukswat, "Mater. Chem. Phys.", 73, **2002**, 106.
243. G.H. Moon, S.I. Seung, "J. Appl. Polym. Sci.", 71, **1999**, 133.
244. STAS 2876-75.
245. N. Pleșu, G. Bandur, S. Popa, D. Jurcău, I. Manovicu, „Materiale Plastice”, 76(1), **2003**, 101.
246. C. Liteanu, "Chimie analitică cantitativă. Volumetria", Ed. Didactica și Pedagogica. București, **1964**, 406.
247. W. Lei, N.M. Kocherginsky, „Reactive & Functional Polymers”, 45, **2000**, 65.
248. N. Pleșu, R. Rad, G. Bandur, S. Popa, I. Manovicu, „Rev. Chim-Bucharest”, 54(8), **2003**, 685.
249. N. Pleșu, M. Kerekes, A. Țiproc, I. Țăranu, „Al IV-lea Simpozion Internațional Cercetarea Multidisciplinară Regională România-Iugoslavia-Ungaria”, **2001**, 905.
250. R. Rad, N. Pleșu, A. Popa, S. Iliescu, L. Macarie, A. Pascariu, L. Pacureanu, „Mol. Cryst. Liq. Cryst”, **2003**, 000-000, sub tipar.
251. C.R. Martin, H. Freiser, „Anal. Chem.”, 53, **1981**, 904
252. S. Oka, Y. Sibazuki, S. Tahara, „Anal. Chem.”, 53, **1981**, 588.
253. L. Ebdon, A.T. Ellis, G.C. Corfield, „Analyst”, 104, **1979**, 730, în Z. Lu, Z. Sun, S. Dong, „Electroanalysis”, 1, **1989**, 271.
254. F. Diniz, K.C.S. de Freitas, W.M de Azavedo, „Electrochem. Commun.”, 1, **1999**, 271
255. A.A Sayed, M.K. Dinesan, „Analyst”, 117, **1992**, 61.
256. C.F. Liu, D.K. Moon, T. Maruyama, T. Yamamoto, „Polymer Journal”, 25(7), **1993**, 775.