

UNIVERZITA KARLOVA
Přírodovědecká fakulta

Studijní program: Chemie
Studijní obor: Analytická chemie



Bc. Martin Riečan

VYUŽITIE POLYANILÍNU V SEPARAČNÝCH METÓDACH

Utilization of polyaniline in separation methods

Diplomová práce

Vedoucí diplomové práce: RNDr. Jana Sobotníková, Ph.D.
Konzultant diplomové práce: prof. RNDr. Pavel Coufal, Ph.D.

Praha 2020

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem tuto závěrečnou práci zpracoval samostatně a že jsem uvedl všechny použité informační zdroje a literaturu. Tato práce ani její podstatná část nebyla předložena k získání jiného nebo stejného akademického titulu.

Jsem si vědom toho, že případné využití výsledků, získaných v této práci, mimo Univerzitu Karlovu je možné pouze po písemném souhlasu této univerzity.

V Praze dne 1. června 2020

.....

Podpis

Pod'akovanie

Chcem sa poďakovať svojej školiteľke RNDr. Jane Sobotníkovej, Ph.D. a konzultantovi prof. RNDr. Pavlovi Coufalovi, Ph.D. za ich odborné vedenie diplomovej práce, za množstvo času, ktoré mi venovali pri riešení úloh spojených s touto prácou, za pripomienky, návrhy a ich pomoc.

ABSTRAKT

Predkladaná diplomová práca sa svojím charakterom venuje vývoju polyanilínu s vlastnosťami monolitckej stacionárnej fázy, ktorá bude vhodná pre využitie v kapilárnej kvapalinovej chromatografii. Riešeniami radu problémov spojených s prípravou polyanilínu v potrebnej forme, akými boli konzistencia vo forme roztokov, gélov a pást, veľmi rýchly priebeh polymerizačnej reakcie, obmedzená rozpustnosť sieťovacích činidiel, rozpustnosť monolitického polyanilínu v polárnych mobilných fázach a nedostatočná väzba polyanilínu na vnútornú stenu kremennej kapiláry boli výber vhodného oxidačného činidla (peroxodisíranu amónneho), sieťovacieho činidla (tris(4-aminofenyl)amínu), porogénneho činidla (metanolu), ich kľúčový pomer a následná tepelná úprava, výber vhodnej mobilnej fázy (tetrahydrofuránu), úprava steny kapiláry pomocou silanizačného činidla (N-[3-(trimetoxysilyl)propyl]anilínu) a zostrojenie aparatury potrebnej k rýchlemu plneniu kapilár. Vo výsledku bol pripravený pevný polyanilínový monolit dobre uchytený v kapiláre s voliteľnou porozitou. Nevýhodou sú ale nekonzistentné hodnoty tlaku pri konštantnej prietokovej rýchlosti mobilnej fázy a taktiež široká variabilita výsledkov opakovanou prípravou nových kolón. Na základe zistených skutočností polyanilín vo forme monolitu je potencionálne využiteľný ako stacionárna fáza v kvapalinovej chromatografii.

Kľúčové slová: CLC, polyanilín, monolit, stacionárna fáza

ABSTRACT

Submitted master thesis is by its character focused on development of polyaniline which would possess attributes typical for monolithic stationary phase. Developed polyaniline aims to be used in capillary liquid chromatography. Accompanying target of submitted master thesis is to provide solutions for variety of complications which follow the preparation of polyaniline in its desired form such as consistency in a form of solutions, gels and pastes, extremely fast polymerization reaction, limited solubility of cross-linking agents, solubility of monolithic polyaniline in polar mobile phases and insufficient bond of polyaniline to the inner wall of fused silica capillary tubing. Solutions for this complications are selection of ideal oxidation agent (ammonium persulfate), cross-linking agent (tris(4-aminophenyl)amine) and porogenic agent (methanol). Also, setting ideal ratio between oxidation agent, cross-linking agent and porogenic agent, heat treatment, choice of suitable mobile phase (tetrahydrofuran), adjustment of capillary wall using silanization agent (3-[3-(trimethoxysilyl)propyl]-aniline) and construction of equipment needed for quick filling of capillaries. Described development concluded in the preparation of solid polyaniline monolith which had a steady bond to the inner wall of fused silica capillary tubing and the optional porosity. Considered disadvantages are inconsistent values of pressure during constant velocity flow of mobile phase and wide variety of results recorded after reproducing of capillaries. Research conclusion shows potential usage of polyaniline in the form of monolith as a stationary phase in the liquid chromatography.

Key words: CLC, polyaniline, monolith, stationary phase

OBSAH

ZOZNAM SKRATIEK	8
1. CIEĽ PRÁCE	9
2. TEORETICKÁ ČASŤ	10
2.1. Polyanilín	10
2.1.1. História	10
2.1.2. Formy polyanilínu	10
2.1.3. Vlastnosti	12
2.1.4. Aplikácia	13
2.2. Syntéza polyanilínu oxidačnou polymerizáciou	14
2.2.1. Elektrochemická polymerizácia	14
2.2.2. Chemická oxidačná polymerizácia	15
2.2.3. Katalytická príprava	18
2.3. Príprava monolitických stacionárnych fáz v kvapalinovej chromatografii	19
2.3.1. Monolitické stacionárne fázy	19
2.3.2. Sieťovanie	20
3. EXPERIMENTÁLNA ČASŤ	22
3.1. Použité chemikálie, príslušenstvo a prístroje	22
3.2. Rozpustnosti reakčných zložiek	23
3.3. Kopolymerizácia anilínu a metakrylátu	23
3.4. Oxidačné činidlá	24
3.4.1. Chloramín B	24
3.4.2. Chloramín T	24
3.4.3. Peroxid vodíka	25
3.4.4. Fentonove činidlo	26

3.4.5.	Peroxodisíran amónny	26
3.5.	Sieťovacie činidlá	27
3.5.1.	Oxidácia peroxodisíranom amónnym.....	27
3.5.2.	Oxidácia Fentonovým činidlom	28
3.6.	Objem polymerizačnej zmesi.....	29
3.6.1.	Zväčšenie objemu zmesi s peroxodisíranom amónnym.....	29
3.6.2.	Zmenšenie objemu zmesi s Fentonovým činidlom	29
3.7.	Optimalizácia pomerov reagensí	30
3.7.1.	Porogénne činidlo bután-1,4-diol	30
3.7.2.	Porogénne činidlo metanol	31
3.8.	Kapilárne kolóny.....	32
3.8.1.	Neupravená kremenná kapilára s I.D. 0,53 mm	32
3.8.2.	Neupravená kremenná kapilára s I.D. 0,32 mm	33
3.8.3.	Rozpustnosť polyanilínu v rôznych mobilných fázach	34
3.8.4.	Upravená kremenná kapilára s I.D. 0,32 mm	34
4.	VÝSLEDKY A DISKUSIA	36
4.1.	Rozpustnosti reakčných zložiek.....	36
4.2.	Kopolymerizácia anilínu a metakrylátu	39
4.3.	Oxidačné činidlá	40
4.3.1.	Chloramín B	40
4.3.2.	Chloramín T.....	40
4.3.3.	Peroxid vodíka.....	41
4.3.4.	Fentonove činidlo	41
4.3.5.	Peroxodisíran amónny	42
4.4.	Sieťovacie činidlá	44
4.4.1.	Oxidácia peroxodisíranom amónnym.....	44

4.4.2.	Oxidácia Fentonovým činidlom	45
4.5.	Objem polymerizačnej zmesi.....	46
4.5.1.	Zväčšenie objemu zmesi s peroxidisíranom amónnym	46
4.5.2.	Zmenšenie objemu zmesi s Fentonovým činidlom	47
4.6.	Optimalizácia pomerov reagensí	48
4.6.1.	Bután-1,4-diol ako porogénne činidlo	48
4.6.2.	Metanol ako porogénne činidlo	50
4.7.	Kapilárne kolóny.....	52
4.7.1.	Neupravená kremenná kapilára s I.D. 0,53 mm	52
4.7.2.	Neupravená kremenná kapilára s I.D. 0,32 mm	53
4.7.3.	Rozpustnosť polyanilínu v rôznych mobilných fázach	55
4.7.4.	Upravená kremenná kapilára s I.D. 0,32 mm	55
5.	ZÁVER.....	57
6.	POUŽITÁ LITERATÚRA.....	59

ZOZNAM SKRATIEK

ANI	Anilín
ANICI	Anilínium chlorid
APS	Peroxodisíran amónny
BMA	Butyl-metakrylát
EB	Emeraldínová báza (ang. Emeraldine base)
EGDMA	Etylénglykoldimetakrylát
ES	Emeraldínová soľ (ang. Emeraldine salt)
GC	Plynová chromatografia (ang. Gas chromatography)
HOMO	Najvyšší obsadený molekulový orbitál (ang. Highest occupied molecular orbital)
HPLC	Vysokoučinná kvapalinová chromatografia (ang. High pressure liquid chromatography)
I.D.	Vnútorý priemer (ang. Inner diameter)
LC	Kvapalinová chromatografia (ang. Liquid chromatography)
LUMO	Najnižší neobsadený molekulový orbitál (ang. Lowest unoccupied molecular orbital)
O.D.	Vonkajší priemer (ang. Outer diameter)
PB	Pernigranilínová báza (ang. Pernigraniline base)
PEEK	Polyéteréterketón
PPDA	<i>p</i> -Fenyléndiamín
PS	Pernigranilínová soľ (ang. Pernigraniline salt)
PTFE	Polytetrafluóretylén
TEMED	N,N,N',N'-tetrametyletyléndiamín
TPA	Trifenylamín

1. CIEĽ PRÁCE

Cieľom práce je vyvinúť polymérny materiál na báze polyanilínu ako monolitickú stacionárnu fázu pre kapilárne kolóny s fyzikálno-chemickými vlastnosťami vhodnými na využitie v kapilárnej kvapalinovej chromatografii.

2. TEORETICKÁ ČASŤ

2.1. Polyanilín

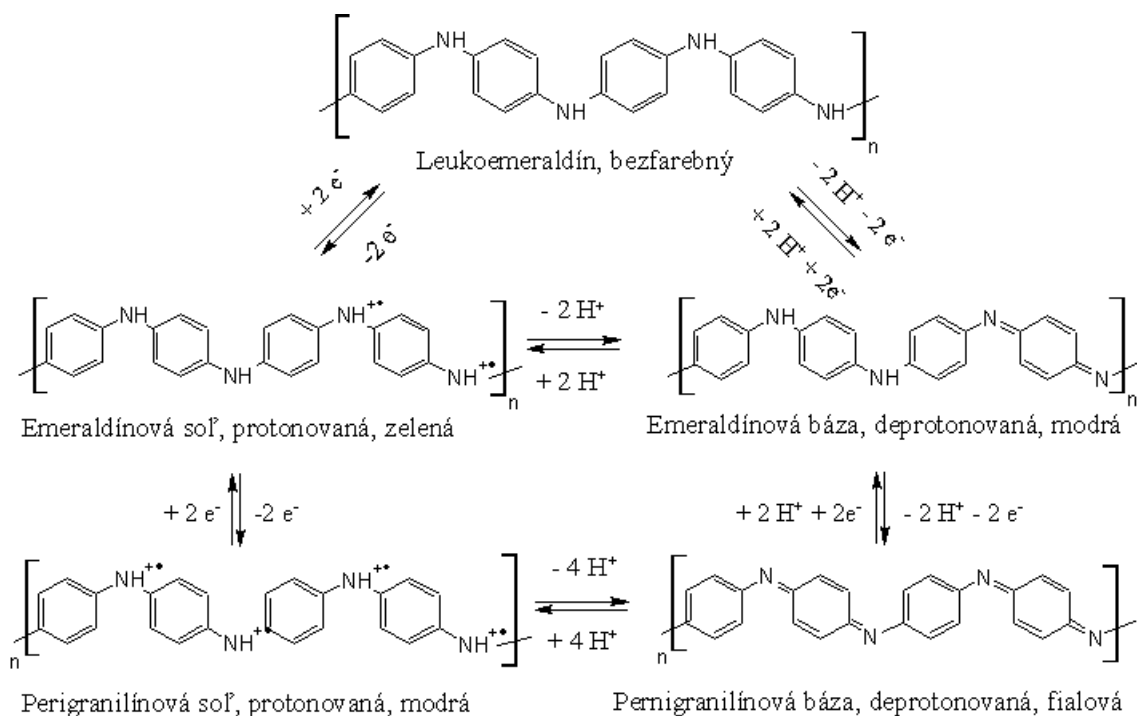
2.1.1. História

Anilín ako základná jednotka polyanilínu bol prvýkrát izolovaný v roku 1826 Ottom Unverdorfenom z indigového farbiva destiláciou. Dostal názov „Kryštalín“ [1]. Neskôr v roku 1840 pripravil olejovitou látku Carl Julius Fritzsche reakciou indiga s hydroxidom draselným a nazval ju anilín (podľa portugalského slova añil – tmavomodrá). Prvá syntéza polyanilínu nazývaného tiež anilínová čerň je rovnako pripisovaná Fritzschemu [2]. Podrobnejšiemu skúmaniu vlastností, návrhu chemickej štruktúry, popisu foriem a ich pomenovaniu podľa drahokamov sa dočkal až v rokoch 1910 a 1912 v článkoch Greena a Woodheadea [3, 4]. Informácie o jeho elektrickej vodivosti sa objavili v roku 1965 na svetovom kongrese o polyméroch v Prahe. Nepresne definovaná štruktúra však neuspokojila prítomných chemikov ani fyzikov a vzhľadom k problémom pri jeho syntéze sa začala obracať pozornosť radšej k polyacetylénu ako jednoduchšiemu polyméru. Navzdory vysokej vodivosti dopovaného polyacetylénu (až $5 \cdot 10^5 \text{ S cm}^{-1}$) však nie je vhodný pre širšie využitie dôsledkom jeho nízkej stability na vzduchu. Preto sa od druhej polovice 80-tych rokov záujem o polyanilín a ďalšie konjugované polyméry ako polypyrol, polytiofén, polyfenylén a pod. rapídne zvýšil [5].

2.1.2. Formy polyanilínu

Polymérne reťazce vodivého polyanilínu majú štruktúru usporiadanú a tvorenú pravidelne sa opakujúcimi fenylovými jadrami a dusíkatými skupinami. Takáto štruktúra vytvára planárnu „cik-cakovitú“ polymérnu reťaz s π -elektrónovými oblakmi delokalizovanými nad a pod planárnou rovinou.

Obsah oxidovanej formy atómov dusíku v polymérnom reťazci sa môže pohybovať v intervale (0,1) od hodnoty nula pre redukovanú formu polyanilínu – leukoemeraldín až po hodnotu blízku jednej pre úplne oxidovanú formu – pernigranilín [6]. Štruktúry polyanilínu a ich spôsoby vzniku sú uvedené na obrázku 1.



Obr. 1 Formy polyanilínu [7]

Pri polymerizácii anilínu v prostredí s kyselinou schopnou stabilizovať kation radikál vzniká emeraldínová soľ (ES) zelenej farby, vykazujúca vodivosť rádovo v jednotkách Siemens na centimeter. Vplyvom vhodnej zásady napríklad amoniaku dochádza k reverzibilnej deprotonizácii a príprave emeraldínovej bázy (EB), ktorá má modrú farbu a nízku vodivosť, rádovo 10^{-8} – 10^{-10} S cm^{-1} . Ako je možné vidieť na obrázku 1 v hlavnom reťazci EB je polovičné zastúpenie atómov dusíka v imino skupinách ($-\text{NH}-$), polovičné v nitrilových skupinách ($-\text{N}=\text{}$) a štvrtinové zastúpenie benzénových jadier v chinoidnej forme. Zmena formy polyanilínu použitím stabilizujúcej kyseliny, ktorou dochádza k protonizácii, je nazývaná dopovaním vedúcim k zmene elektrického nevodiča na vodič. Polyanilín vo forme ES je možné ďalej oxidovať až na modrú pernigranilínovú soľ (PS) a tú ako v prípade emeraldínu vhodnou zásadou previesť na deprotonvanú formu fialovej pernigranilínovej bázy (PB). Všetky dusíkaté skupiny v reťazci pernigranilínovej bázy sú vo forme nitrilových skupín [6].

Najstabilnejšou formou polyanilínu je emeraldínová štruktúra, v ktorej každý druhý atóm dusíka je v oxidovanom stave a polymérny reťazec obsahuje rovnaké množstvo oxidovaných a redukovaných jednotiek. Bez vplyvu vonkajšieho oxidačného činidla

sa obidve formy, plne oxidovaná (pernigranilín) a rovnako aj plne redukovaná (leukoemeraldín), samovoľne transformujú do emeraldínovej štruktúry. V prípade leukoemeraldínu je bezfarebná alebo obvykle nažltlá forma stabilná len vo forme bázy a všetky jej dusíkaté skupiny sú vo forme imino skupín. Premena tejto nevodivej formy polyanilínu na oxidovanú formu je zapríčinená nestálosťou a pomalou, reverzibilnou oxidáciou vzdušným kyslíkom. Pernigranilínová forma má tendenciu znížiť svoju vnútornú energiu a preto taktiež znižuje aj svoj oxidačný stav vytvorením emeraldínovej formy. Len čo stupeň oxidácie polyanilínu prekročí hodnotu 0,7 polymér sa stáva nestabilným a začína transformácia makromolekúl na emeraldínovú formu.

Najčastejšími javmi počas polymerizácie sú „sieťovanie“ a medzireťazcová cyklizácia. V prítomnosti redukčných činidiel je možná, vznikom chinoidných štruktúr, deštrukcia reťazcov vedúca k ich skracovaniu [8].

Spomedzi vodivých polymérov má polyanilín najviac odhalených a charakterizovaných foriem s rôznymi vlastnosťami. Kvôli interakciám s kyselinami má každá z protónovaných foriem aj korešpondujúcu deprotonovanú formu vďaka čomu existuje minimálne šesť foriem odlišných v stupňoch oxidácie a protónovaného stavu.

2.1.3. Vlastnosti

Všetky fyzikálno-chemické vlastnosti polyanilínu sa odvíjajú od amino skupín prítomných v polymérom reťazci a ich oxidačného stavu. K vzniku miest schopných prenášať náboj dochádza počas oxidácie. Ako oxidačné centrá v reťazci polyanilínu slúžia práve už spomínané dusíkaté skupiny. Protonáciou voľného elektrónového páru dusíku dochádza k čiastočnému presunu elektrónov z protonizovanej nitrilovej skupiny ($-N=$) do chinoidných aromatických centier a vzniku benzoidných jadier. Na nitrilovej skupine zostávajú nespárené elektróny, ktoré spôsobujú vznik kation radikálov (pozitívnych polaronov), schopných delokalizácie ďalej po reťazci [6]. Z možných polyanilínových foriem len emeraldínová soľ s 50 % obsahom oxidovaných atómov dusíka vykazuje vodivé vlastnosti na úrovni polovodičov. Elektrická vodivosť ES udávaná prevažne ako rozmedzie hodnôt $5-15 \text{ S cm}^{-1}$ je mnohonásobne vyššia ako u bežných polymérov ($>10^{-9} \text{ S cm}^{-1}$) ale menšia ako v prípade kovov ($<10^4 \text{ S cm}^{-1}$) [9].

Rozdiely farieb jednotlivých foriem polyanilínu sú späté s prítomnosťou respektíve absenciou rôznych absorpčných pásov v ich UV/vis spektrách. Pre leukoemeraldínovú

formu je typický jeden absorpčný pás pri 320 nm, ktorý prislúcha elektrónovým prechodom π - π^* benzoidných jadier. Takýto pás je označovaný ako B-pás. V prípade EB je vedľa B-pásu prítomný aj Q-pás pri 630 nm, ktorý prislúcha prechodom elektrónov z HOMO (najvyšší obsadený molekulový orbitál) do LUMO (najnižší neobsadený molekulový orbitál) v rámci chinoidných jednotiek. Ku Q-pásu prispievajú vnútromolekulárne ale aj medzimolekulárne prechody. Pomer intenzít týchto dvoch pásov je úzko spätý s oxidačným stupňom leukoemeraldínu na emeraldínovú bázu [10]. Absorpčné spektrum emeraldínovej soli Q-pás neobsahuje, ale je nahradený úzkym slabým pásom v okolí 425 nm a širokým intenzívnym pásom nad 700 nm zasahujúcim do blízkej infračervenej oblasti. Prislúcha polarónovým prechodom v protonizovaných konjugovaných reťazcoch [11, 12]. V absorpčnom spektre pernigranilínovej bázy Q-pás mizne a nahrádza ho pás s nižšou intenzitou pri vlnovej dĺžke približne 550 nm [13].

2.1.4. Aplikácia

Vodivé polyméry vykazujú v dôsledku svojej elektroaktivity vychádzajúcej zo štruktúrnej povahy jedinečné vlastnosti a ich univerzálnosť viedla k mnohým rôznym aplikáciám. Polyanilín je s pomedzi polymérov dobre vodivý a vďaka svojim jedinečným vlastnostiam, ľahkej syntéze a nízkej cene, priťahuje veľa pozornosť pre využitie v rôznych sférach. Vďaka jeho farebným zmenám závisiacim od elektrického prúdu prechádzajúceho polymérnymi reťazcami je využívaný ako elektrochromatické sklo [14]. Elektroluminiscenčné vlastnosti polyanilínu boli používané pri výrobe LED [15] ale aj solárnych článkov, ktoré môžu znížiť výrobné náklady a zvýšiť energetickú účinnosť [16]. Taktiež boli vyvinuté senzory pre detekciu plynov alebo glukózy [17]. V oblasti pokroku v priemyselných technológiách a technologických aspektoch spotreby energie bol polyanilín využívaný pri vývoji superkondenzátorov uchovávajúcich elektrickú energiu, s dôrazom na optimalizáciu spotreby [18]. V medicínskej oblasti si pokrok tak isto vyžaduje nové a inteligentné technológie. V tomto smere bol využívaný pre neurónové sondy, schopné kompenzovať nervovú krehkosť alebo ako opora tzv. „lešenie“ pri náprave disfunkcií vnútorných orgánov. Ich náprava si vyžaduje vodivé biokompatibilné materiály so správnymi biomimikrickými vlastnosťami. Navyše veľká pozornosť tomuto polyméru je venovaná pri vývoji inovatívnych transportných systémov schopných transportu liečiv,

reagujúcich na elektrickú energiu, v tele [19]. V neposlednom rade bola skúmaná možnosť využitia polyanilínu ako antikorošnej bariéry, ktorá sa javí ako úspešná [20].

2.2. Syntéza polyanilínu oxidačnou polymerizáciou

Polyanilín sa spravidla pripravuje pomocou chemickej alebo elektrochemickej oxidačnej polymerizácie anilínu v prítomnosti dopujúcich látok. Ďalšími možnými spôsobmi prípravy sú autokatalytická oxidácia [21], plazmová polymerizácia [22], polymerizácia metódou inverznej emulzie [23], mikrovlnná polymerizácia, sonická polymerizácia alebo disperzná polymerizácia. V závislosti od postupu syntézy, teplotných a časových režimov, typov oxidačných činidiel, dopujúcich kyselín a rozpúšťadiel, napätia pripojeného na elektródy, možno pripraviť polyanilín s rôznymi štruktúrnymi, morfológickými vlastnosťami a redoxným stavom. Technicky možno oxidačnú polymerizáciu považovať za tvorbu kovalentnej väzby medzi molekulami monoméru na úkor odňatia dvoch protónov. Je možných niekoľko typov väzieb medzi monomérnymi jednotkami v prípade anilínu a to „hlava – hlava“, „chvost – chvost“ a „hlava – chvost“. Okrem toho sa môžu vyskytnúť spojenia reťazca substitúciou v *orto*-, *para*- a *meta*- polohách fenylového kruhu. Oxidačná polymerizácia teda vedie k reťazcom monomérnych jednotiek so širokou škálou možných štruktúr [8].

2.2.1. Elektrochemická polymerizácia

Vo všeobecnosti sa považuje elektrochemická syntéza za spôsob prípravy, ktorý vedie k najčistejšiemu produktu bez vedľajších produktov a nevyžaduje špeciálne postupy na čistenie od rozpúšťadla, nezreagovaných monomérnych jednotiek a iniciačných látok. Príprava prebieha na elektródach z inertného vodivého materiálu (platiny, vodivého skla pokrytého indiom dopovaným oxidom ciničitým, grafitu, zlata atď.) a najčastejšie sa uskutočňuje vo vodných roztokoch obsahujúcich základný elektrolyt a kyselinu [24, 25]. V prípade elektrochemickej prípravy polyanilínu sa používajú metódy potenciostatické, galvanostatické a potenciodynamické [26]. V prvom prípade má potenciál pevnú hodnotu rádovo 0,7–1,2 V (oproti nasýtenej kalomelovej elektróde) [27]. V prípade potenciodynamickej metódy sa prúd aj potenciál mení v cyklickom režime od –0,2 V až do rozmedzia 0,7–1,2 V (oproti nasýtenej

kalomelovej elektróde). V galvanostatickom režime anilínovej polymerizácie fixná hodnota prúdovej hustoty nepresiahne 10 mA cm^{-2} [28].

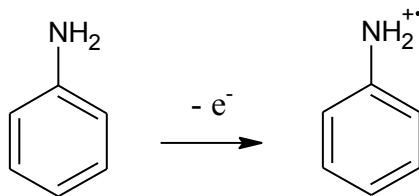
2.2.2. Chemická oxidačná polymerizácia

Chemická syntéza polyanilínu je najjednoduchšia cesta akou je možné pripraviť vodivé polyméry. Príprava polyanilínu chemickou polymerizáciou vyžaduje prítomnosť troch reaktantov: anilínu, kyslého vodného alebo organického prostredia a oxidačného činidla. Najčastejšie používanými sú kyselina chlorovodíková a kyselina sírová. Ako oxidačné činidlo je možné použiť široké spektrum látok ako napríklad najčastejšie využívaný peroxidisíran amónny alebo dichróman draselný, síran ceričitý, vanaditan sodný, hexakynoželezitan draselný, jodičnan draselný, peroxid vodíka a iné [29]. Najjednoduchšia a najvyužívanejšia syntéza prebieha s využitím vodného roztoku kyseliny chlorovodíkovej s koncentráciou 1 mol dm^{-3} a hodnotou pH v rozmedzí od 0 do 2 a peroxidisíranu amónneho ako oxidačného činidla s molárnym pomerom oxidant/anilín $\leq 1,15$ tak, aby sa získala vysoká vodivosť a čo najväčší výtťažok reakcie. Teplota reakčnej zmesi sa pohybuje v rozmedzí $0\text{--}2 \text{ }^\circ\text{C}$, aby došlo k obmedzeniu priebehu vedľajších reakcií v čo najväčšej možnej miere. Reakčný čas sa zvyčajne pohybuje od 1 do 2 hodín. Experiment pozostáva z pomalého pridávania (priam až po kvapkách) vodného roztoku peroxidisíranu amónneho k roztoku anilínu a kyseliny chlorovodíkovej. Obidva roztoky sú vopred vychladené na takmer $0 \text{ }^\circ\text{C}$. Reakčná zmes sa mieša asi 1 hodinu. Získaná zrazenina polyméru sa prefiltruje, opakovane premyje roztokom kyseliny chlorovodíkovej a suší vo vákuu 48 hodín. Získaným produktom je polyanilínium chlorid vo forme emeraldínovej soli zelenej farby. Na získanie emeraldínovej bázy je potom polyanilínium chlorid ponechaný vo vodnom roztoku hydroxidu amónneho počas približne 15 hodín. Získaný roztok sa následne premyje a vysuší [30].

2.2.2.1. Mechanizmus reakcie

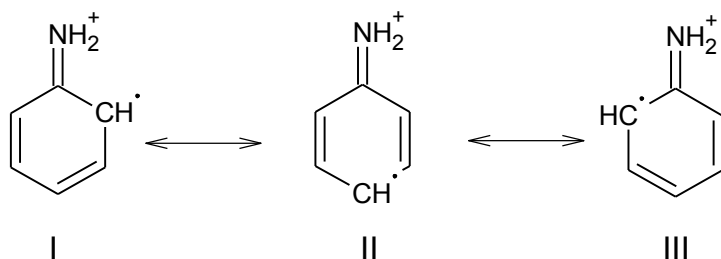
Rôzne metódy syntézy vytvárajú rôzne polymerizačné mechanizmy. Elektrochemický polymerizačný mechanizmus sa javí ako viac skúmaný v porovnaní s chemickým [30]. Avšak, do úvahy je možné vziať niekoľko podobností medzi chemickými a elektrochemickými procesmi prípravy. Prvým oxidačným krokom je

tvorba radikálových katiónov prenosom elektrónov z 2s energetickej hladiny anilínového atómu dusíka, ako je znázornené na obrázku 2, bez ohľadu na pH hodnotu.



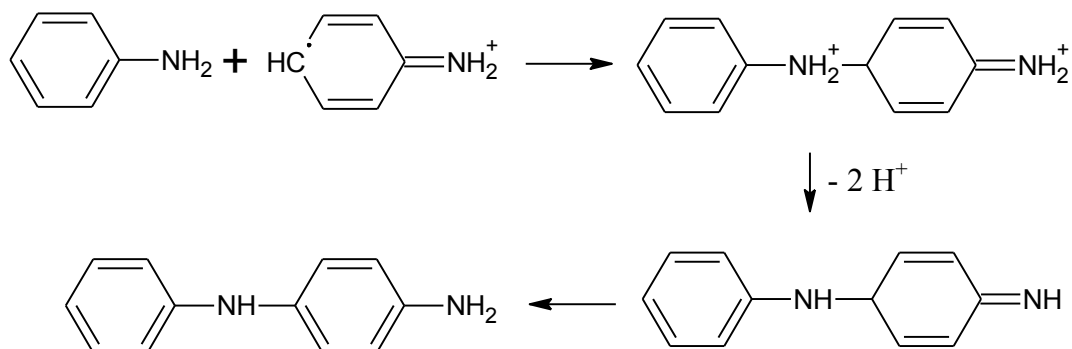
Obr. 2 Vznik katión radikálu anilínu [31]

Z hľadiska kinetiky reakcie ide o rýchlosť určujúci krok, ktorý môže byť urýchlený katalyzátorom. Takto vzniknutý anilínový katión radikál má tri rezonančné formy, uvedené na obrázku 3. V prítomnosti mierne kyslého prostredia dochádza k naviazaniu ďalšieho anilínu primárne v *para*- polohe.



Obr. 3 Rezonančné formy anilínového katión radikálu [32]

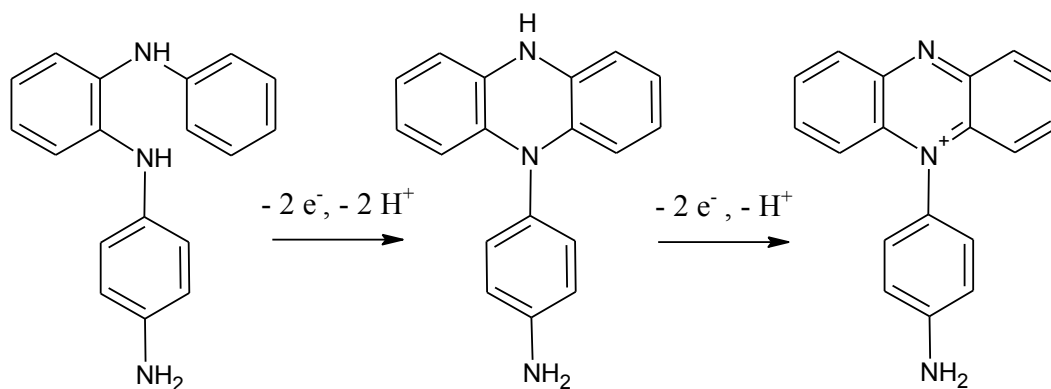
Ďalším krokom zobrazenom na obrázku 4, v mierne kyslom prostredí, je reakcia katión radikálu a druhej (II) rezonančnej formy, čím dochádza k vzniku reťazca spojeného spôsobom „hlava – chvost“ a po sérii medzikrokov a preskupení atómov vzniku diméru (*p*-aminodifenylamínu) [31, 32].



Obr. 4 Tvorba diméru (*p*-aminodifenylamínu) [33]

Nasledujúcim krokom je oxidácia diméru za vzniku nového katión radikálu. Takto vytvorený katión radikál môže reagovať buď s ďalším monomérom anilínu alebo s iným reťazcom, čím dochádza k tvorbe triméru, tetraméru a predlžovaniu polymérneho reťazca k tzv. propagácii [33]. Na rozdiel od iných typov polymerizácie napr. radikálovej polymerizácie, pri ktorej sa vyžaduje oxidačné činidlo len v malom množstve ako iniciátor, oxidačná polymerizácia vyžaduje veľké množstvo oxidačného činidla. To sa spotrebováva v každom kroku elongácie reťazca a preto molárna koncentrácia oxidantu by mala byť porovnateľná s koncentráciou monoméru. Oxidačné činidlo sa počas polymerizácie zúčastňuje reakcií až do poslednej molekuly anilínu zapolymerizovanej do reťazca [8]. Potom, čo dôjde k spotrebovaniu prítomného oxidačného činidla, a je stále v roztoku prítomný nezreagovaný anilín, úlohu oxidačného činidla preberá PS, ktorá sa redukuje na ES, v dôsledku čoho dochádza k zmene farby produktu na zelený [34].

Ako už bolo spomenuté polymerizácia peroxidisíranom amónnym môže prebiehať nezávisle od hodnoty pH v reakčnej zmesi. V závislosti od pH reakčného prostredia sa vzniknuté polyanilíny líšia v morfológii. V prítomnosti silných kyselín dochádza k vzniku granulárnych štruktúr, v slabých kyselinách nanotubulárnych a v prítomnosti zásad vznikajú guľovité mikročastice [35]. Príčina rozdielnych štruktúr je prisudzovaná vzniku oligomérov počas indukčnej periódy polymerizácie. V zásaditejšom prostredí sa predpokladá vznik, okrem lineárnych reťazcov, aj štruktúr fenazínového typu zobrazených na obrázku 5 [36].



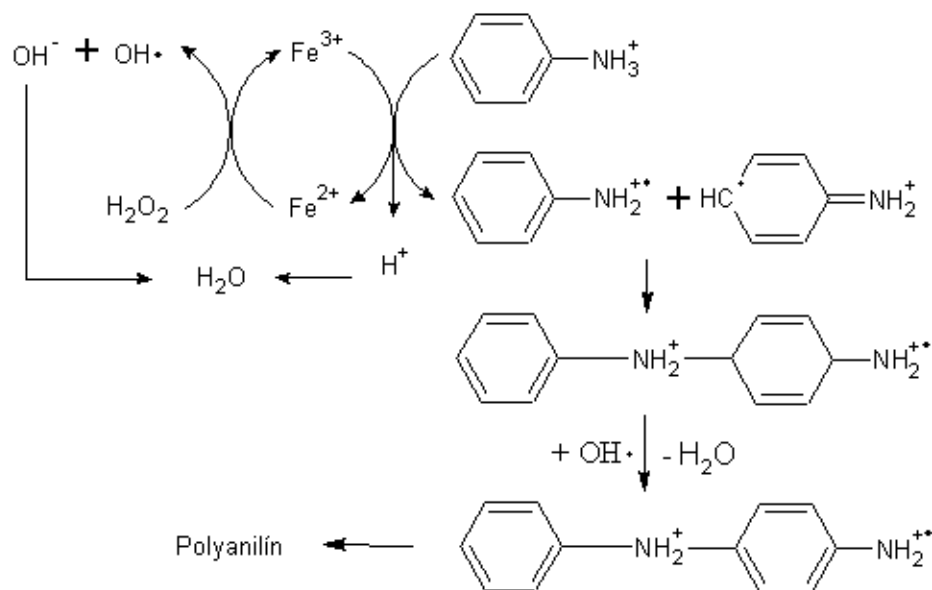
Obr. 5 Príklad vzniku fenazínových štruktúr v polyanilíne [36]

2.2.3. Katalytická príprava

Princíp katalytickej syntézy spočíva v reakcii dvoch zložiek a to redoxne aktívneho katalyzátoru, ktorým je prechodný kov, poprípade enzým skupiny peroxidáz a sekundárneho oxidačného činidla meniaceho sa na vodu, napr. peroxidu vodíka, ozónu alebo vzdušného kyslíka. Jedná sa o systémy: meďnatý kation – kyslík, železitý kation – ozón, železitý kation – peroxid vodíka, meďnatý kation – peroxid vodíka, porfín – peroxid vodíka alebo systémy na báze peroxidáz a peroxidu vodíka a iné [6]. Z pomedzi spomenutých príkladov sa za najvhodnejší pozornosti črtá systém poskytujúci kvalitný polymér so súčasne vysokou efektívnosťou a nízkou cenou katalyzátoru. Tieto podmienky najlepšie spĺňa katalytický systém železitých kationov a peroxidu vodíka v kyslom vodnom prostredí, ktorý vytvára polyanilín už pri pomere kovu a anilínu 1/500 [37].

2.2.3.1. Mechanizmus reakcie

V jednom z možných reakčných mechanizmov, ktorý je zobrazený na obrázku 6, je predpokladaná dvojité úloha železitých kationov. V prvom rade majú úlohu oxidačného činidla, ktoré oxiduje anilín na polyanilín, pričom zároveň dochádza k ich redukcii na železnaté kationy, ktoré sú spätne oxidované peroxidom vodíka. Pravdepodobne však dochádza aj k rozkladu peroxidu na hydroxylové radikály, ktoré sa rovnako podieľajú na polymerizácii anilínu. Nezreagované voľné hydroxylové radikály sa potom zrejme podieľajú na vedľajších reakciách, ktoré sú zodpovedné za vznik defektov negatívne vplyvujúcich na vlastnosti takto pripraveného polyanilínu. Preto sa reakcia uskutočňuje v teplotách blízkych 0 °C na rozdiel od samotnej oxidácii peroxidom vodíka pri optimálnej teplote 60 °C. Vplyvom nízkej teploty zrejme dochádza k zníženiu tvorby voľných radikálov [38].



Obr. 6 Možný mechanizmus katalytickej polymerizácie anilínu [38]

2.3. Príprava monolitických stacionárnych fáz v kvapalinovej chromatografii

Kvapalinová chromatografia (LC) môže byť jednoducho opísaná ako analytická metóda použitá na oddelenie jednotlivých komponentov roztoku na základe ich relatívnej afinity ku kvapalnej mobilnej fáze a stacionárnej fáze. Existuje niekoľko režimov LC, ako chromatografia na reverznej fáze, normálnej fáze alebo iónová výmena, ktoré sú bežne klasifikované podľa mechanizmu, ktorým dochádza k separácii [39]. Separačný mechanizmus môže pozostávať súčasne z rôznych interakcií, ako adsorpcia na povrchu tuhej fázy, výmena iónov, rozdeľovanie medzi dve kvapaliny, separácia molekúl podľa veľkostí a špecifické interakcie.

2.3.1. Monolitické stacionárne fázy

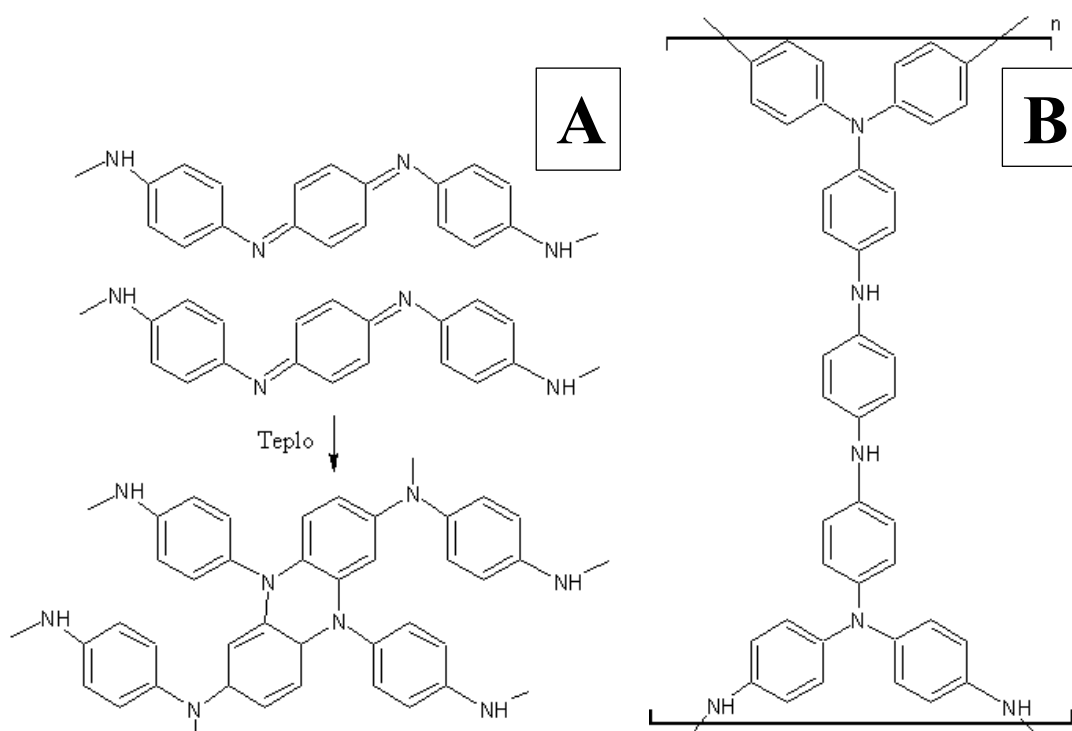
História monolitických materiálov siaha až do konca šesťdesiatych rokov. Kubín a kol. boli prví, ktorí preskúmali alternatívy k plneným kolónam na báze guľôčkových polymérov alebo anorganických oxidov. Vyvinuli materiály hydrogélového typu na báze metakrylátu s nízkymi stupňami zosieťovania, zvyčajne okolo 0,2 %. Tieto materiály boli stlačiteľné a umožňovali iba pomerne nízke prietoky [40]. Míľnikom vo vývoji bolo použitie materiálov s otvorenými pórmí na báze polyuretánu, ktoré umožňovali separáciu malých analytov pomocou vysokoúčinnnej kvapalinovej

chromatografie (HPLC) [41]. Ich použitie ako kolón pre plynovú chromatografiu (GC) bolo obmedzené kvôli ich nedostatočnej tepelnej stabilite. Hlavnou výhodou monolitov je rýchly transport hmoty medzi stacionárnou fázou a okolitou mobilnou fázou. Tieto procesy sú dnes celkom dobre známe [42]. Po začatí polymerizácie v prítomnosti porogénnych činidiel sa začínajú tvoriť polyméry. S rastúcim polymérom sa začínajú tvoriť nerozpustné jadrá, ktoré sú výsledkom procesu zosieťovania a zapríčinia vyzrážanie polyméru v reakčnom roztoku vplyvom zmeny rozpustnosti vzniknutého polyméru. Aj v neskoršom stupni polymerizácie má zvyšný monomér a sieťovacie činidlo vyššiu afinitu k rastúcemu polyméru ako k porogénnemu činidlu. Monomérom zmes pôsobí na polymér ako rozpúšťadlo a v dôsledku toho sú polymerizačné jadrá zväčšené a naplnené monomérom a sieťovadlom počas celého polymerizačného procesu. Inými slovami, dochádza k extrakcii monomérom zmesi, tvorenej monomérom a sieťovadlom, z polymerizačného roztoku do rastúcich jadier [43]. Monolitické stacionárne fázy boli prvýkrát pripravené z materiálov na báze organických polymérov, z glycidylmetakrylátu ako monomérom jednotky a sieťovacieho činidla etylénglykoldimetakrylátu. Porogénne činidlá boli v závislosti od potrebnej veľkosti pórov cyklohexanol a dodekanol [44]. Monolitické kolóny z organických polymérov, ako napríklad akrylamid, akrylát, metakryláty, styrén alebo norbornen či anorganických oxid kremičitý pre HPLC, μ -HPLC a kapilárnu elektroforézu pripravené polymerizáciou in situ sa preukázali ako účinné v rýchlych separáciách polypeptidov, oligonukleotidov, syntetických polymérov a malých molekúl. Pórovitosť monolitických kolón (60–70 %) je vyššia ako pri náplňových kolónach (40 %) [45]. Polyanilín ako stacionárnej fáze pre HPLC bola venovaná pozornosť už v mnohých publikáciách. Skúmaný bol jeho vplyv na účinnosť separácie ako látky modifikujúcej povrch častíc silikagélu v prípade náplňových kolón [46, 47].

2.3.2. Sieťovanie

Sieťovanie polymérov spočíva vo vytváraní priečných chemických väzieb medzi makromolekulovými reťazcami. Priečne väzby môžu vzniknúť už počas polymerizačnej reakcie, ak má monomér tri a viac funkčných skupín. Pri sieťovaní lineárnych reťazcov sa po začatí reakcie zvyšuje stupeň rozvetvenia, polymerizačný stupeň a polymolekularita. V bode reakcie, v ktorom prechádza polymér do priestorovej

štruktúry, ktorú predstavuje polymérová sieť dochádza ku tvorbe gélu. Prejaví sa to zastavením makroskopického toku polyméru. Technicky najvyužívanejšie sieťovanie je vulkanizácia kaučuku [48]. V prípade polyanilínu sa sieťovanie využíva primárne v spojení s jeho vodivostnými vlastnosťami ale môže viesť taktiež k zväčšeniu porozity a zlepšeniu adsorbčných vlastností. Najčastejším sieťovadlom je zmes trifenylamínu a *p*-fenyléndiamínu v molárnom pomere 1/2. V literatúre bolo tiež skúmané sieťovanie s využitím vyššej teploty (180 °C) [49, 50]. Predpokladané mechanizmy sieťovania vplyvom teploty a s využitím zmesi trifenylamínu a *p*-fenyléndiamínu sú zobrazené na obrázku 7. Ďalšími možnými sieťovacími činidlami sú 4,4-etyléndianilín, N,N'-difenylhydrazín alebo 2-fenoxyanilín [51].



Obr. 7 Predpokladaný mechanizmus sieťovania vplyvom zahriatia polyanilínu (A) a vplyvom zmesi trifenylamínu a *p*-fenyléndiamínu (B) [49, 52]

3. EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

3.1. Použité chemikálie, príslušenstvo a prístroje

Chemikálie využité pri experimentoch: Anilínium chlorid ($\geq 99\%$, SIGMA-ALDRICH, USA), anilín ($\geq 99,5\%$, SIGMA-ALDRICH, USA), trifenylamín (TPA) (98% , ALDRICH, USA), 3,3'-metyléndianilín (97% , ALDRICH, USA), 4,4'-etyléndianilín ($\geq 95\%$, ALDRICH, USA), N,N-difenylhydrazínium chlorid (97% , ALDRICH, USA), *p*-fenyléndiamín (PPDA) (98% , SIGMA, USA), N-[3-(trimetoxysilyl)propyl]anilín (ALDRICH, USA), N-chlorobenzénsulfónamid, sodná soľ (chloramín B) (28% , ALDRICH, USA), trihydrát N-chlór-4-metylbenzén-1-sulfónamid sodnej soli (chloramín T) (99% , MERCK, USA), peroxodisíran amónny (APS) ($\geq 98\%$, SIGMA-ALDRICH, USA), tris(4-aminofenyl)amín (97% , abcr, DE), peroxid vodíku (30% , Lach-Ner, ČR), kyselina chlorovodíková (36% , Lach-Ner, ČR), hydroxid sodný ($\geq 98\%$, LACHEMA, ČR), acetón (v čistote p.a. LACHEMA, ČR), tetrahydrofurán ($\geq 99\%$, MERCK, USA), acetonitril ($\geq 99\%$, Lach-Ner, ČR), metanol ($99,9\%$, Fisher Scientific, UK), n-hexán (99% , MERCK, USA), 2,2,4-trimetylpentán (izooktán) ($\geq 99,5\%$, PENTA, ČR), cyklohexanol ($\geq 99\%$, MERCK, USA), 1-dodekanol ($\geq 98\%$, MERCK, USA), 1-propanol ($\geq 99,8\%$, Fluka, DE), 1,4-butándiol (99% , Fluka, DE), 2-propanol ($\geq 99,9\%$, Fisher Scientific, UK), chlorid železitý bezvodý ($\geq 99\%$, PENTA, ČR), deionizovaná voda pripravená pomocou Milli-Q plus (Millipore, USA), butyl-metakrylát (BMA) (99% , MERCK, USA), etylénglykoldimetakrylát (EGDMA) (99% , MERCK, USA), N,N,N',N'-tetrametyletyléndiamín (TEMED) (SIGMA, USA).

Jednorazové striekačky objemu 3 ml a 5 ml (B. Braun, DE), neupravená kremenná kapilára (vnútorný priemer (I.D.) 0,32 mm, vonkajší priemer (O.D.) 0,43 mm, SUPLECO, USA), neupravená kremenná kapilára (I.D. 0,53 mm, O.D. 0,65 mm, SUPLECO, USA), ručná skrutka kompaktná PEEK (I.D. 1,59 mm, ECOM, ČR), trubička PEEK (I.D. 0,75 mm, O.D. 1,59 mm, ECOM, ČR), trubička PTFE (I.D. 0,5 mm, O.D. 1,59 mm, Watrex, ČR), analytické váhy (XE series Model 100A, Denver Instrument, USA), pumpa pre mobilnú fázu (SRYNGE PUMP 100DM, TELEDYNE ISCO, USA), ohrievací blokový termostat (QBD, Grant, UK).

3.2. Rozpustnosti reakčných zložiek

Do polypropylénových mikroskúmaviek bolo pridaných 100 μl anilínu resp. navážených 10 mg anilínium chloridu. K látkam bol pridaný 1 ml rozpúšťadiel a to: deionizovaná voda, metanol, etanol, propán-1-ol, acetón a tetrahydrofurán.

Do ďalších mikroskúmaviek bolo navážených približne 10 mg oxidačných činidiel, konkrétne peroxodisíranu amónneho, chloramínu T a chloramínu B. K navážkam bol pridaný 1 ml rozpúšťadiel a to deionizovanej vody, metanolu, etanolu, propán-1-olu, acetónu, tetrahydrofuránu a k chloramínom T a B navyše kyselina chlorovodíková s koncentráciou 2 mol dm^{-3} .

V poslednej sade mikroskúmaviek bolo navážených približne 10 mg sieťovacích činidiel konkrétne trifenylamínu, *p*-fenyléndiamínu, 4,4'-etyléndianilín, N,N-difenylhydrazín, tris(4-aminofenyl)amín a 3,3'-metyléndianilín. K navážkam bol pridaný 1 ml rozpúšťadiel: metanol, etanol, propán-1-ol, anilín, roztok anilínium chloridu s $c = 8,25 \text{ mmol dm}^{-3}$, acetón a kyselina chlorovodíková s koncentráciou 2 mol dm^{-3} .

Po dobu 48 až 72 hodín boli mikroskúmvky ponechané pri laboratórnej teplote. Po rozpustení niektorých z látok bola k roztoku pridaná opätovná navážka 10 mg. Pri nerozpustení sa bolo pridávaných opätovne 100 μl toho konkrétneho rozpúšťadla.

3.3. Kopolymerizácia anilínu a metakrylátu

Pridaním rôzneho množstva anilínu k polymerizujúcemu metakrylátovému monolitu bola pozorovaná schopnosť kopolymerizácie polyanilínu a metakrylátu a výsledné vlastnosti polyméru. Príprava metakrylátového monolitu vychádzala z práce Holšvendovej a kol. [53]. Do kadičky objemu 10 ml bol pripravený roztok monoméru zmiešaním 1,8 ml butyl-metakrylátu a 2,2 ml sieťovacieho činidla etylénglykoldimetakrylátu. V druhej kadičke s objemom 10 ml bol pripravený roztok porogénneho činidla zmiešaním 1,8 ml bután-1,4-diolu, 3,6 ml propán-1-olu a 0,36 ml deionizovanej vody. Boli pripravené štyri propylénové mikroskúmvky s objemom 2 ml označené A, B, C a D. Do všetkých štyroch mikroskúmaviek bolo napipetovaných 400 μl monomerizačnej zmesi, 576 μl porogénnej zmesi, 50 μl aktivátoru 5 % roztoku N,N,N',N'-tetrametyletyléndiamínu (*hm./hm.*) a 24 μl iniciátoru 17 % roztoku

peroxodisíranu amónneho (*hm./hm.*). Do mikroskúmavky „B“ bolo navyše pridané množstvo 5 μl 10 % roztoku anilínium chloridu v propán-1-ole (*obj./obj.*), do mikroskúmavky „C“ 1 μl anilínu a do mikroskúmavky „D“ 10 μl anilínu. Roztoky boli intenzívne premiešané a ponechané pri laboratórnej teplote po dobu 24 hodín.

3.4. Oxidačné činidlá

3.4.1. Chloramín B

Do kadičiek s objemom 10 ml boli pripravené 10 % (*hm./hm.*) roztoky anilínu a anilínium chloridu v propán-1-ole a ďalej nasýtený roztok chloramínu B v deionizovanej vode s koncentráciou $5,15 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$. Následne do dvoch mikroskúmaviek bolo zmiešaných 0,25 ml 10 % (*hm./hm.*) roztokov anilínu a anilínium chloridu v propán-1-ole s 0,50 ml roztoku oxidačného činidla v molárnom pomere rovnom približne jednej. Mikroskúmavky boli po začatí polymerizácie ponechané v chladničke pri teplote 7 °C po dobu 24 hodín.

V závislosti na výsledku predošlého experimentu bol skúmaný vplyv molárnych pomerov 1/0,75 a 1/1,25 monoméru k oxidačnému činidlu na konzistenciu polyméru pripraveného z anilínium chloridu. Do kadičky bolo pripravených 5 ml zásobného roztoku anilínium chloridu s koncentráciou $8,25 \text{ mmol dm}^{-3}$. Do mikroskúmavky číslo jedna bolo zmiešaných 500 μl zásobného roztoku anilínium chloridu a 600 μl chloramínu B s koncentráciou $5,15 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ v molárnom pomere 1/0,75. V mikroskúmavke číslo dva bolo pripravených 500 μl 10 % (*obj./obj.*) roztoku zásobného roztoku anilínium chloridu a k takto pripravenému roztoku bol pridaný 1 ml chloramínu B v molárnom pomere 1/1,25. Obidve mikroskúmavky boli následne ponechané po dobu 24 hodín pri laboratórnej teplote.

3.4.2. Chloramín T

Do kadičiek s objemom 10 ml boli pripravené 10 % (*hm./hm.*) roztoky anilínu a anilínium chloridu v propán-1-ole. Následne bolo pripravených 5 ml nasýteného roztoku chloramínu T v deionizovanej vode s koncentráciou $5,70 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$. Potom do dvoch mikroskúmaviek bolo zmiešaných 0,25 ml 10 % (*hm./hm.*) roztokov anilínu resp. anilínium chloridu v propán-1-ole s 0,50 ml roztoku oxidačného činidla

v molárnom pomere rovnom približne jednej. Mikroskúmavky boli ponechané v chladničke pri teplote 7 °C po dobu 24 hodín.

V závislosti na výsledku predošlého experimentu bol ďalej skúmaný vplyv molárneho pomeru monoméru a oxidačného činidla 1/0,75 a 1/1,25 na konzistenciu polyanilínu pripraveného z anilínium chloridu. Do kadičky bolo pripravených 5 ml zásobného vodného roztoku anilínium chloridu s koncentráciou 8,25 mmol dm⁻³. Do mikroskúmavky číslo jedna bolo zmiešaných 500 µl zásobného roztoku anilínium chloridu a 540 µl chloramínu T, čím vznikol molárny pomer 1/0,75. V mikroskúmavke číslo dva bolo pripravených 500 µl 10 % (*obj./obj.*) roztoku anilínium chloridu zriedením 50 µl nasýteného roztoku so 450 µl deionizovanej vody. K takto pripravenému roztoku bolo pridaných 900 µl roztoku chloramínu T v molárnom pomere 1/1,25. Obidve mikroskúmavky boli následne ponechané 24 hodín pri teplote 7 °C v chladničke.

3.4.3. Peroxid vodíka

Prípravou polyanilínu oxidačnou polymerizáciou anilínu a anilínium chloridu s pomocou peroxidu vodíka bol pozorovaný jeho vplyv na vlastnosti produktu. Do prvej sady troch mikroskúmaviek bol prevedený objem vždy 225 µl anilínu a 200 µl propán-1-olu ako rozpúšťadla. Do prvej skúmavky označenej S1 bolo pridaných 250 µl peroxidu vodíka s koncentráciou 9,8 mmol dm⁻³. Do druhej skúmavky S2 bolo pridaných taktiež 250 µl peroxidu vodíka a 2 µl 5 % (*hm./hm.*) roztoku TEMED ako aktivačného činidla. Do tretej S3 skúmavky bolo pridaných rovnako 250 µl peroxidu vodíka a 10 µl 17 % (*obj./obj.*) percentného roztoku peroxodisíranu amónneho ako iniciátoru. Do druhej sady troch mikroskúmaviek označených S4 až S6 bolo do každej z nich prevedených 210 µl zásobného roztoku anilínium chloridu s koncentráciou 8,25 mmol dm⁻³. Následne boli pridávané rovnaké množstvá oxidačného činidla a aktivátorov ako v skúmavkách S1 až S3. Vo všetkých šiestich mikroskúmavkách bol molárny pomer monoméru a oxidačného činidla približne 1/1. Skúmavky boli ponechané v termostate pri teplote 60 °C po dobu 2 dní.

3.4.4. Fentonove činidlo

Posúdenie vplyvu katalytickej polymerizácie anilínu pomocou systému $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ na konzistenciu polyméru prebiehalo nasledujúcim spôsobom: bolo pripravených 5 ml zásobného roztoku chloridu železitého s koncentráciou 1 mol dm^{-3} ako katalyzátoru a roztok kyseliny chlorovodíkovej s koncentráciou 2 mol dm^{-3} . Následne bol skúmaný vplyv rôzneho molárneho pomeru $[\text{ANI}]/[\text{H}_2\text{O}_2]$ od 1/0,5 až po 1/4,7. Do série šiestich mikroskúmaviek bol automatickou pipetou prevedený objem vždy 230 μl anilínu, 25 μl chloridu železitého a 1,5 ml kyseliny chlorovodíkovej. Vzniknutý roztok bol schladený na 7°C . Mikroskúmavky boli premiestnené do ľadového kúpeľa a bol do nich pridávaný objem 0,130 ml až 1,240 ml peroxidu vodíka s koncentráciou $9,8 \text{ mmol dm}^{-3}$. Následne boli v tomto kúpeli ponechané 2 hodiny a premiestnené do chladničky na dobu 24 hodín.

3.4.5. Peroxodisíran amónny

Polymerizáciu anilínu a anilínium chloridu prostredníctvom peroxodisíranu amónneho bol skúmaný vplyv množstva oxidačného činidla na priebeh reakcie a vlastnosti polyanilínu. Obdobne ako pri reakcií s peroxidom vodíka boli pripravené dve série po 3 mikroskúmavkách s molárnym pomerom monoméru a oxidačného činidla od 1/0,5 po 1/1,5. Do prvej série mikroskúmaviek bol automatickou pipetou prevedený objem vždy 0,25 ml anilínu a 0,25 ml propán-1-olu ako rozpúšťadla. Pred prídavkom peroxodisíranu amónneho boli skúmavky schladené na 7°C . Následne bolo pridávaných do jednotlivých mikroskúmaviek 0,4 ml, 0,8 ml a 1,2 ml roztoku peroxodisíranu amónneho s koncentráciou $3,5 \text{ mmol dm}^{-3}$. Súčasne do druhej série bolo napipetovaných vždy 0,25 ml roztoku anilínium chloridu s koncentráciou $8,25 \text{ mmol dm}^{-3}$. Pripravené roztoky boli taktiež schladené na 7°C a pred začiatkom polymerizácie premiestnené do ľadového kúpeľa. Následne boli pridané rovnaké množstvá peroxodisíranu amónneho ako v prvej sérii a mikroskúmavky boli po dobu približne jednej hodiny ponechané v ľadovom kúpeli. Na záver boli premiestnené do chladničky po dobu 24 hodín.

3.5. Sieťovacie činidlá

3.5.1. Oxidácia peroxodisíranom amónnym

Do polypropylénovej skúmavky s objemom 5 ml bol pripravený zásobný roztok anilínu so sieťovacími činidlami trifenylamínom a *p*-fenyléndiamínom. Na základe zistených rozpustností nasýtený roztok vznikol rozpustením 0,276 g trifenylamínu a 0,248 g *p*-fenyléndiamínu v 4 ml anilínu. Výsledný molárny pomer látok v anilíne bol: $[TPA]/[PPDA] = 0,5$ ako v práci Yang a kol. 2011 [54]. Zo zásobného roztoku anilínu a sieťovacích činidiel bol do dvoch mikroskúmaviek automatickou pipetou prevedený objem vždy 0,5 ml roztoku a následne boli chladené v chladničke. Po schladení na 7 °C bolo následne do mikroskúmaviek uložených v ľadovom kúpeli pridávaných 0,63 ml a 1,26 ml roztoku peroxodisírana amónneho s koncentráciou 3,5 mmol dm⁻³ tak, aby bol molárny pomer monoméru a oxidačného činidla 1/0,5 resp. 1/1. Po približne 2 hodinách polymerizácie v ľadovom kúpeli boli vzorky premiestnené do chladničky na ďalších 22 hodín.

Do Eppendorfovej skúmavky s objemom 5 ml bol pripravený zásobný roztok anilínu so sieťovacím činidlom tris(4-aminofenyl)amínom. Na základe zistenej rozpustnosti bolo do Eppendorfovej skúmavky navážených 0,112 g tris(4-aminofenyl)amínu a rozpustených v 4 ml anilínu. Po rozpustení bolo z tohto roztoku do dvoch mikroskúmaviek prevedených po 0,5 ml a so skúmavkami bolo naložené rovnako ako v prípade predchádzajúceho sieťovacieho činidla. Po schladení boli vzorky premiestnené do ľadového kúpeľu a k roztokom bol pridaný objem 0,63 ml a 1,26 ml roztoku peroxodisírana amónneho s koncentráciou 3,5 mmol dm⁻³, čím bol zachovaný molárny pomer ako v predchádzajúcom prípade. Po približne 2 hodinách od začiatku polymerizácie boli vzorky premiestnené do chladničky na dobu 22 hodín.

Do Eppendorfovej skúmavky s objemom 5 ml bol pripravený zásobný roztok anilínu so sieťovacím činidlom 4,4'-etyléndianilínom. Na základe zistenej rozpustnosti bolo do Eppendorfovej skúmavky navážených 0,16 g 4,4'-etyléndianilínu a rozpustených v 4 ml anilínu. Následne bol postup rovnaký ako v prípade tris(4-aminofenyl)amínu.

Do Eppendorfovej skúmavky s objemom 5 ml bol pripravený zásobný roztok anilínu so sieťovacím činidlom 3,3'-metyléndianilínom. Na základe zistenej

rozpustnosti bolo do Eppendorfovej skúmavky navážených 1,5 g 3,3'-metýléndianilínu a rozpustených v 3 ml anilínu. Následný postup bol rovnaký ako v prípade tris(4-aminofenyl)amínu. Po ochladení a vložení mikroskúmaviek do ľadového kúpeľu bolo k roztokom monoméru a sieťovacieho činidla pridané rovnaké objemové množstvo oxidačného činidla ako v predchádzajúcich prípadoch s rovnakým nasledovným postupom.

Do Eppendorfovej skúmavky s objemom 5 ml bol pripravený zásobný roztok anilínu so sieťovacím činidlom N,N-difenylhydrazínium chloridom. Na základe zistenej rozpustnosti bolo do Eppendorfovej skúmavky navážených 0,172 g N,N-difenylhydrazínium chloridu a rozpustených v 4 ml anilínu. Následný postup bol rovnaký ako v prípade predchádzajúcich reakcií.

3.5.2. Oxidácia Fentonovým činidlom

Zo zásobného roztoku anilínu so zmesou trifenylamínu a *p*-fenýléndiamínu bol prevedený do 2 sklenených 12 ml vialiek objem vždy 0,230 ml. K nemu bolo pridaných 0,025 ml chloridu železitého s koncentráciou 1 mol dm⁻³ a následne 1,5 ml kyseliny chlorovodíkovej s koncentráciou 2 mol dm⁻³. Po rozpustení sa všetkých zložiek bol roztok schladený na teplotu 7 °C v chladničke. Následne bol do vialiek pridaný objem 0,130 ml respektíve 0,260 ml roztoku peroxidu vodíka s koncentráciou 9,8 mmol dm⁻³ schladeného na rovnakú teplotu 7 °C. Reakčná zmes bola po premiešaní uchovaná v chladničke po dobu 24 hodín.

Zo zásobného roztoku anilínu s tris(4-aminofenyl)amínom bol prevedený do 2 sklenených 12 ml vialiek objem vždy 0,230 ml. Nasledujúci postup bol zhodný s predchádzajúcim postupom.

Zo zásobného roztoku anilínu s 4,4'-etáléndianilínom bol prevedený do 2 sklenených 12 ml vialiek objem vždy 0,230 ml. Následný postup bol zhodný s predchádzajúcimi postupmi.

Zo zásobného roztoku anilínu s 3,3'-metýléndianilínom bolo prevedené do 2 sklenených 12 ml vialiek objem vždy 0,230 ml. Následne bol k roztoku pridaný objem 0,025 ml chloridu železitého s koncentráciou 1 mol dm⁻³ a väčšie množstvo kyseliny chlorovodíkovej až 1,9 ml z dôvodu kvantitatívneho rozpustenia pridaného chloridu. Následne bolo postupované ako v prípadoch vyššie.

Zo zásobného roztoku anilínu s N,N-difenyldiazínium chloridom bol prevedený do 2 sklenených 12 ml vialiek objem vždy 0,230 ml. K roztoku bol pridaný objem 0,025 ml chloridu železitého s koncentráciou 1 mol dm^{-3} a väčšie množstvo až 2 ml kyseliny chlorovodíkovej s koncentráciou 2 mol dm^{-3} z dôvodu úplného rozpustenia pridaného chloridu. Následný postup bol rovnaký ako v predchádzajúcich prípadoch.

3.6. Objem polymerizačnej zmesi

3.6.1. Zväčšenie objemu zmesi s peroxodisíranom amónnym

Do šiestich sklenených vialiek s objemom 12 ml bol automatickou pipetou prevedený objem 1 ml anilínu a jednotlivo pridávaný objem 2 ml metanolu, etanolu, propán-1-olu, bután-1,4-diolu, cyklohexanolu a dodekán-1-olu. Vialky, okrem tých s cyklohexanolom a dodekán-1-olom, boli v chladničke schladené na $7 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Následne bolo do každej vialky pridané množstvo 1 ml roztoku peroxodisírana amónneho s koncentráciou $3,5 \text{ mmol dm}^{-3}$ a vialky boli počas prvých minút reakcie chladené prúdom tečúcej studenej vody. Následne boli na dobu 22 hodín uložené v chladničke.

3.6.2. Zmenšenie objemu zmesi s Fentonovým činidlom

Do dvoch sklenených vialiek s objemom 12 ml bol automatickou pipetou prevedený objem vždy 0,230 ml anilínu a 0,025 ml roztoku chloridu železitého s koncentráciou 1 mol dm^{-3} . Následne bolo pridaných po 0,250 ml kyseliny chlorovodíkovej s koncentráciou $11,65 \text{ mol dm}^{-3}$ a 0,200 ml deionizovanej vody. Roztoky boli premiešané a odložené do chladničky. Schladené $7 \text{ }^{\circ}\text{C}$ vialky boli premiestnené do ľadového kúpeľa. Do prvej vialky bolo pridaných 0,130 ml peroxidu vodíka s koncentráciou $9,8 \text{ mmol dm}^{-3}$, čím vznikol molárny pomer anilínu a peroxidu vodíka 1/0,5. Do druhej vialky bolo pridaných 0,260 ml peroxidu vodíka čím mala zmes molárny pomer 1/1. Vialky boli ponechané 2 hodiny v ľadovom kúpeľi a premiestnené na dobu 22 hodín do chladničky.

3.7. Optimalizácia pomerov reagensí

3.7.1. Porogénne činidlo bután-1,4-diol

3.7.1.1. *Vplyv kyseliny chlorovodíkovej na konzistenciu*

Boli pripravené zásobné roztoky anilínu so sieťovacími činidlami rozpustením 15 g 3,3-metýléndianilínu v 30 ml anilínu a 0,84 g tris(4-aminofenyl)amínu taktiež v 30 ml anilínu. Do dvoch sérií po šesť sklenených vialiek bolo do prvej série prevedené vždy množstvo 1 ml zásobného roztoku 3,3-metýléndianilínu v anilíne a do druhej série 1 ml zásobného roztoku tris(4-aminofenyl)amínu v anilíne. Následne do každej objem 1,5 ml bután-1,4-diolu ako porogénneho činidla. Do jednotlivých sérií bolo pridávané množstvo od 0,100 ml do 0,800 ml kyseliny chlorovodíkovej s koncentráciou $11,56 \text{ mol dm}^{-3}$. Vznikli tak roztoky s molárnym pomerom anilínu a kyseliny chlorovodíkovej 3,4 až 0,42. Vialky boli pred pridaním 1 ml peroxidisíranu amónneho s koncentráciou $3,5 \text{ mmol dm}^{-3}$ uchované v chladničke po dobu približne 3 hodín a následne po začiatku oxidácie chladené prúdom studenej tečúcej vody. Po stuhnutí boli uložené do chladničky po dobu 24 hodín.

3.7.1.2. *Korekcia objemu bután-1,4-diolu*

Pre určenie najvhodnejšieho množstva porogénu boli pripravené štyri roztoky pre každé so sieťovacích činidiel. Roztoky 3,3-metýléndianilínu s obsahom porogénu 22 %, 28 %, 32 % a 37 % (*obj./obj.*) boli pripravené zmiešaním 1 ml zásobného roztoku anilínu s príslušným sieťovacím činidlom, 0,6 ml kyseliny chlorovodíkovej s koncentráciou $11,56 \text{ mol dm}^{-3}$ a 0,75 ml resp. 1 ml resp. 1,25 ml a 1,5 ml bután-1,4-diolu. Ďalšie štyri reakčné zmesi boli pripravené zmiešaním 1 ml zásobného roztoku tris(4-aminofenyl)amínu s 0,4 ml kyseliny chlorovodíkovej a objemami rovnakými ako v prvej sérii a to 0,75 ml až 1,5 ml bután-1,4-diolu čo predstavuje obsahy 24 %, 29 %, 34 % a 38 % (*obj./obj.*) porogénneho činidla. Roztoky boli uložené do chladničky v teplote $7 \text{ }^\circ\text{C}$ po dobu 3 hodín a po schladení bol do každého pridaný objem 1 ml peroxidisíranu amónneho s koncentráciou $3,5 \text{ mmol dm}^{-3}$. Po začatí polymerizácie boli roztoky chladené prúdom tečúcej studenej vody a po viditeľnej zmene skupenstva boli uložené na 24 hodín do chladničky.

3.7.1.3. Korekcia objemu peroxodisíranu amónneho

Na posúdenie vplyvu oxidačného činidla boli pripravené tri roztoky pre každý zo zásobných roztokov sieťovadla s molárnym pomerom oxidačného činidla a monoméru 0,20, 0,32, a 0,45. Do prvých 3 vialiek bol automatickou pipetou prevedený objem vždy 1 ml zásobného roztoku 3,3-metýléndianilínu následne 1,25 ml bután-1,4-diolu a 0,6 ml kyseliny chlorovodíkovej s koncentráciou $11,56 \text{ mol dm}^{-3}$. Roztok bol premiešaný a uložený do chladničky na dobu približne 3 hodín. Po schladení bolo do jednotlivých vialiek pridané množstvo 0,6 ml, 1 ml a 1,4 ml peroxodisíranu amónneho s koncentráciou $3,5 \text{ mmol dm}^{-3}$. Po každom prídavku bola vialka schladená prúdom studenej tečúcej vody. Do druhej série vialiek bol vždy prevedený objem 1 ml zásobného roztoku tris(4-aminofenyl)amínu následne 1,25 ml bután-1,4-diolu a 0,4 ml kyseliny chlorovodíkovej. Roztoky boli premiešané a následne sa postupovalo rovnako ako v prvej sérii. Roztoky po schladení prúdom vody boli uložené do chladničky po dobu 24 hodín.

3.7.2. Porogénne činidlo metanol

3.7.2.1. Korekcia objemu metanolu

Bolo pripravených 6 roztokov v dvoch sériách po 3 pre každé zo sieťovacích činidiel. Do prvej série bol prevedený objem vždy 1 ml zásobného roztoku anilínu s 3,3-metýléndianilínom. K nemu bol pridaný objem 0,6 ml kyseliny chlorovodíkovej s koncentráciou $11,65 \text{ mol dm}^{-3}$ a rozličné objemy metanolu 1 ml, 2 ml a 4 ml čím vznikli 27 %, 43 % a 60 % (*obj./obj.*) zastúpenia porogénu v zmesi. Zmesi boli uložené do chladničky, do teploty $7 \text{ }^{\circ}\text{C}$ po dobu 3 hodín. Po schladení bol pridaný objem 1 ml roztoku peroxodisíranu amónneho s koncentráciou $3,5 \text{ mmol dm}^{-3}$ a reakčná zmes bola chladená prúdom studenej vody. Po viditeľnej zmene skupenstva boli vialky polyanilínu uložené do chladničky na dobu 24 hodín. Do druhej série vialiek bol prevedený objem 1 ml zásobného roztoku anilínu s tris(4-aminofenyl)amínom a 0,4 ml kyseliny chlorovodíkovej. Postupne boli do jednotlivých vialiek pridané objemy 1 ml, 2 ml a 4 ml metanolu, čím bol ich objem v zmesi 30 %, 45 % a 63 % (*obj./obj.*). Následný postup a množstvo peroxodisíranu amónneho boli totožné s postupom v prvej sérii.

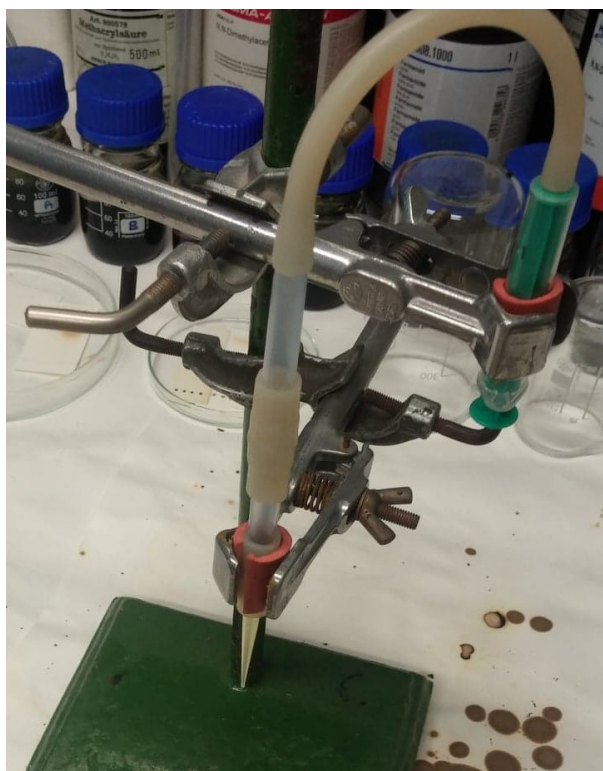
3.7.2.2. Vplyv zvýšenej teploty

Skúmanie vplyvu teploty na konzistenciu bolo uskutočnené na vzorkách polyanilínu s prítomným obsahom 43 % a 60 % (*obj./obj.*) metanolu pre anilín s 3,3-metyléndianilínom a 45 % a 63 % (*obj./obj.*) metanolu pre anilín s tris(4-aminofenyl)amínom. Rovnako pripravené roztoky ako v predchádzajúcej úlohe pre obidve sieťovacie činidlá boli po polymerizácii termostatované pri teplote 80 °C po dobu 10 hodín.

3.8. Kapilárne kolóny

3.8.1. Neupravená kremenná kapilára s I.D. 0,53 mm

Do polypropylénových skúmaviek s objemom 5 ml boli pripravené 4 reakčné roztoky označené A1 až A4. Do skúmaviek A1 a A2 bol prevedený objem 0,5 ml zásobného roztoku anilínu so sieťovacím činidlom 3,3'-metyléndianilínom a 0,3 ml kyseliny chlorovodíkovej s koncentráciou 11,65 mol dm⁻³. Do mikroskúmavky A1 bolo pridaných 0,625 ml a do A2 0,75 ml porogénneho činidla bután-1,4-diolu. Do mikroskúmaviek A3 a A4 bol pridaný objem 0,5 ml zásobného roztoku anilínu s tris(4-aminofenyl)amínom a 0,2 ml kyseliny chlorovodíkovej. Následne bol do A3 pridaný objem 0,625 ml a do A4 0,75 ml bután-1,4-diolu. Pripravené roztoky boli uložené do chladničky a schladené na 7 °C. Potom boli premiestnené do ľadového kúpeľu a do všetkých bolo prevedené rovnaké množstvo 0,5 ml roztoku peroxidisíranu amónneho s koncentráciou 3,5 mmol dm⁻³. Po zahájení oxidácie boli pomocou zostrojenej aparatúry A na obrázku 8 naplnené pripravené kremenné kapiláry s dĺžkou približne 10 cm. Po priebehu reakcie boli kapiláry A1 až A4 uložené do chladničky na dobu 24 hodín. Po uplynutí času boli takto pripravené kapiláry pripojené pomocou PTFE trubičky a ručnej skrutky PEEK cez štvorcestný ventil na pumpu a premyté mobilnou fázou metanolom.



Obr. 8 Aparatúra A zhotovená na plnenie kapilár polyanilínom

3.8.2. Neupravená kremenná kapilára s I.D. 0,32 mm

Postup prípravy roztokov sa zhoduje s predošlým postupom, ale roztoky boli označené B1 až B4. Na naplnenie boli pripravené kremenné kapiláry s dĺžkou 14 cm a vnútorným priemerom 0,32 mm. Aparatúra A bola doplnená o zhotovený chladič aplikovaný na kapiláry a naplnený vodou z ľadového kúpeľa. Takto upravená aparatúra B je zobrazená na obrázku 9. Po zahájení polymerizácie objemom 0,5 ml peroxidisíranu amónneho s koncentráciou $3,5 \text{ mmol dm}^{-3}$ tak ako v predošlom prípade, boli kapiláry ponechané v chladiči po dobu približne 30 minút a uložené na 24 hodín do chladničky. Po uplynutí tejto doby boli pomocou PEEK trubičky a ručnej skrutky PEEK pripojené cez štvorcestný ventil na pumpu a premyté mobilnou fázou metanolom.



Obr. 9 Aparatúra B s chladiacou časťou na kapiláre

3.8.3. Rozpustnosť polyanilínu v rôznych mobilných fázach

Do sklenených vialiek s polyanilínmi obsahujúcimi 27 % až 63 % (*obj./obj.*) metanolu, ktoré boli vysušené v sušiarňi pri teplote 80 °C, bol do každej zvlášť pridaný objem 10 ml deionizovanej vody, 10 ml metanolu, 10 ml propán-2-olu, 10 ml acetonitrilu, 10 ml tetrahydrofuránu, 10 ml n-hexánu a 10 ml izooktánu. Vialky boli s rozpúšťadlami ponechané po dobu približne 24 hodín.

3.8.4. Upravená kremenná kapilára s I.D. 0,32 mm

Do polypropylénových skúmaviek boli pripravené tri polymerizačné roztoky C1 až C3 obsahujúce 30 %, 45 % a 63 % (*obj./obj.*) metanolu ako porogénneho činidla. Ku ich príprave bolo použitých 0,5 ml zmesi anilínu so sieťovacím činidlom tris(4-aminofenyl)amínom, 0,4 ml kyseliny chlorovodíkovej s koncentráciou 11,65 mol dm⁻³ a objemy metanolu 0,5 ml, 1 ml a 2 ml. Roztoky boli pred začatím polymerizácie schladené na 7 °C. Vnútorý povrch kremenných kapilár bol upravený použitím silanizačného činidla N-[3-(trimetoxysilyl)propyl]anilínu. Kapiláry s dĺžkou 12 cm boli pomocou 5 ml injekčnej striekačky naplnené a pomaly preplachované hydroxidom sodným s koncentráciou 1 mol dm⁻³ po dobu 6 hodín, čím došlo k aktivácii

vnútorného povrchu premenou siloxánových skupín na silanolové. Následne bola kapilára naplnená a premývaná približne 1 hodinu deionizovanou vodou a po premytí naplnená silanizačným roztokom obsahujúcim 40 μl N-[3-(trimetoxysilyl)-propyl]anilínu v 10 ml kyseliny octovej s koncentráciou 6 mol dm^{-3} . Kapilára bola pomocou skrutiek PEEK uzatvorená a 20 hodín termostatovaná pri 60 °C. Po silanizácii bola kapilára premývaná po dobu približne 30 minút deionizovanou vodou a vysušená prúdom vzduchu [55]. Upravená aparátúra C na obrázku 10 bola do vrchnej časti tvorenej injekčnou striekačkou s objemom 3 ml naplnená 0,5 ml roztoku peroxidisíranu amónneho s koncentráciou 3,5 mmol dm^{-3} . Naplnená striekačka bola zavedená do vnútra väčšej 5 ml injekčnej striekačky, čím vznikol priestor s úlohou reakčnej cely. Do druhej injekčnej striekačky bol nasatý celý objem schladenej zmesi a na koniec nasadená špička pipety s upevnenou kapilárou. Stlačením piestu vrchnej striekačky došlo v reakčnej cele k začatiu polymerizácie a naplneniu kapiláry.



Obr. 10 Zjednodušená aparátúra C na plnenie kapilár

Po viditeľnom zatuhnutí polyméru, bola reakčná cela spolu s kapilárou 10 minút chladená prúdom studenej vody a uložená cez noc do chladničky. Nasledujúci deň boli kapiláry termostatované pri 80 °C po dobu 5 hodín. Takto pripravené kapiláry boli pripojené pomocou PEEK trubičky a ručnej skrutky PEEK cez štvorcestný ventil na pumpu s mobilnou fázou tetrahydrofuránom.

4. VÝSLEDKY A DISKUSIA

4.1. Rozpustnosti reakčných zložiek

Zistené hodnoty rozpustností pre anilín a anilínium chlorid sú uvedené v tabuľke 1.

Tab. 1 Rozpustnosť anilínu a anilínium chloridu pri 25 °C

Látka	Rozpúšťadlo	Rozpustnosť g cm⁻³
Anilín	Voda	0,036
	Metanol	neobmedzene
	Etanol	neobmedzene
	Propán-1-ol	neobmedzene
	Acetón	neobmedzene
	Tetrahydrofurán	neobmedzene
Anilínium chlorid	Voda	1,070
	Metanol	0,580
	Etanol	0,380
	Propán-1-ol	0,180
	Acetón	< 0,010
	Tetrahydrofurán	< 0,010

Zo získaných dát sa ako najlepšie rozpúšťadlá pre anilín javia metanol, etanol a propán-1-ol. Pre anilínium chlorid deionizovaná voda, ale dobrá rozpustnosť bola pozorovaná aj pri použití metanolu alebo etanolu.

Zistené hodnoty rozpustnosti pre oxidačné činidlá peroxodisíran amónny, chloramíny T a B sú uvedené v tabuľke 2.

Tab. 2 Rozpustnosť oxidačných činidiel peroxidisíranu amónneho, chloramínu T a chloramínu B pri 25 °C

Látka	Rozpúšťadlo	Rozpustnosť g cm⁻³	Poznámka
Peroxodisíran amónny	Voda	0,800	
	Metanol	< 0,010	
	Etanol	nerozpustné	alebo len málo
	Acetón	nerozpustné	alebo len málo
	Propán-1-ol	< 0,010	
	Tetrahydrofurán	< 0,010	
Chloramín T	K. chlorovodíková 2 mol dm ⁻³	0,025	
	Voda	0,130	
	Metanol	nerozpustné	alebo len málo
	Etanol	nerozpustné	alebo len málo
	Propán-1-ol	< 0,010	
	Acetón	nerozpustné	alebo len málo
	Tetrahydrofurán	< 0,010	
Chloramín B	K. chlorovodíková 2 mol dm ⁻³	0,040	
	Voda	0,110	
	Metanol	nerozpustné	alebo len málo
	Etanol	nerozpustné	alebo len málo
	Propán-1-ol	< 0,010	
	Acetón	nerozpustné	alebo len málo
	Tetrahydrofurán	< 0,010	

Pre oxidačné činidlá sa ako najlepšie z pomedzi použitých rozpúšťadiel javí deionizovaná voda.

Zistené hodnoty rozpustností pre sieťovacie činidlá sú uvedené v tabuľke 3.

Tab. 3 Rozpustnosť sieťovacích činidiel v rôznych rozpúšťadlách pri 25 °C

Rozpustnosť látky g cm ⁻³	Rozpúšťadlo							HCl 2 mol dm ⁻³
	Voda	Metanol	Etanol	Propán-1-ol	Anilín	Acetón	ANICl	
Trifenylamín	N	< 0,010	< 0,010	0,022	0,069	0,047	< 0,010	< 0,010
<i>p</i>-Fenyléndiamín	0,040	0,095	0,047	0,019	0,062	0,074	< 0,010	0,052
4,4-etyléndianilín	< 0,010	0,048	< 0,010	0,012	0,040	0,135	0,027*	0,011
N,N-difenylhydrazínium chlorid	< 0,010	< 0,010	< 0,010	0,013	0,043	0,016	0,054*	< 0,010
Tris(4-aminofenyl)amín	0,015	< 0,010	< 0,010	< 0,010	0,028	0,018	0,058	0,109
3,3-metyléndianilín	N	0,170	0,055	0,105	0,500	0,744	0,198	0,215

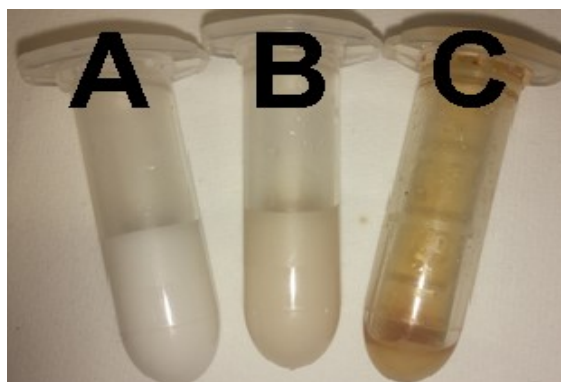
* - vznik dvoch navzájom nemiesiteľných fáz

N - nerozpustné/málo rozpustné

Pre sieťovacie činidlá sa ako najvhodnejšie z rozpúšťadiel javí anilín. Látky, v ktorých sú rozpustnosti nižšie ako $0,010 \text{ g cm}^{-3}$ sú z hľadiska budúceho využitia označené ako bezpredmetné a presná hodnota nebola ďalej zisťovaná. Kategoricky sú označené ako „ $< 0,010 \text{ g cm}^{-3}$ “.

4.2. Kopolymerizácia anilínu a metakrylátu

V mikroskúmavke „A“ bol pozorovaný biely polymér v celom objeme polymerizujúceho roztoku s pevnou konzistenciou. V mikroskúmavke „B“ vznikol svetlohnedý produkt s gélovitou a mäkkou konzistenciou. V mikroskúmavke „C“ bolo prítomné malé množstvo hnedého polyméru v porovnaní s celkovým množstvom polymerizačnej zmesi. Produkt mal jemnú konzistenciu. Mikroskúmavky A až C sú zobrazené na obrázku 11. V štvrtej mikroskúmavke „D“ nedošlo k polymerizácii. Vo všeobecnosti je možné povedať, že s rastúcim množstvom anilínu v polymerizačnej zmesi sa znižoval výťažok polymerizácie a tvrdosť polyméru. Možnou príčinou je malé množstvo oxidačného činidla, peroxodisíranu amónneho v úlohe iniciátoru, prítomného v zmesi dôsledkom rozdielneho mechanizmu polymerizácie metakrylátu (radikálová polymerizácia) a anilínu (oxidačná polymerizácia).



Obr.11 Vplyv prítomnosti anilínu na metakrylát v mikroskúmavkách A, B a C

4.3. Oxidačné činidlá

4.3.1. Chloramín B

Polymerizácia 10 % (*hm./hm.*) roztoku anilínu v propán-1-ole neprebehla a po 24 hodinách bol v mikroskúmvavke stále prítomný roztok žltej farby. V druhom prípade pri použití monoméru anilínu vo forme chloridovej soli k reakcii došlo a vznikol slabý fialový roztok, ktorý môže naznačovať prítomnosť úplne oxidovanej pernigranilínovej formy polyanilínu. Na základe týchto výsledkov bol pozorovaný vplyv molárneho pomeru 1/0,75 a 1/1,25 anilínium chloridu s chloramínom B na konzistenciu polyanilínu. V skúmvavke s nadbytkom monoméru bol pozorovaný rýchly exotermický priebeh reakcie, pričom došlo k vzniku čierneho roztoku s kúskami koagulátov polyméru. V mikroskúmvavke číslo dva s nadbytkom oxidačného činidla došlo k vzniku fialového roztoku s polymérom vo forme prášku na dne skúmvavky.

4.3.2. Chloramín T

Polymerizácia 10 % (*hm./hm.*) roztoku anilínu v propán-1-ole taktiež neprebehla a po 24 hodinách bol v mikroskúmvavke naďalej prítomný roztok žltej farby ako v prípade chloramínu B. V druhom prípade pri použití monoméru vo forme chloridovej soli došlo k reakcii a k vzniku roztoku hnedočiernej farby, ktorá môže naznačovať tvorbu kratších oligomérnych reťazcov tvorených semidínovými a fenazínovými štruktúrami. Na základe týchto výsledkov bol pozorovaný vplyv molárneho pomeru 1/0,75 a 1/1,25 anilínium chloridu k chloramínu T na konzistenciu polyanilínu. V prvej skúmvavke s molárnym nadbytkom anilínium chloridu došlo k rýchlej exotermickej reakcii za vzniku čiernych častíc polyanilínu dispergovaných v celom objeme polymerizačnej zmesi. V druhej mikroskúmvavke s nadbytkom oxidačného činidla došlo po jeho pridaní k tvorbe častíc polyanilínu a po 24 hodinách bol pozorovaný roztok svetlozelenej farby, pravdepodobne vplyvom prítomného polyanilínu vo forme emeraldínovej soli.

4.3.3. Peroxid vodíka

Produkty v mikroskúmvkách s anilínom S1 až S3 vytvorili rozhranie 2 fáz, navzájom nemiesiteľných. V prípade S1 sa vytvorený polyanilín kumuloval v spodnej fáze ako čierny roztok. V prípade S2 a S3 bol pozorovaný polyanilín taktiež vo forme tmavo sfarbeného roztoku, no v tomto prípade vo vrchnej objemovo prevažujúcej fáze. V druhej sérii vzoriek S4 až S6 s monomérom anilínium chloridom, kedy rozpustnosť monoméru a oxidačného činidla vplyvom zhodnej polárnosti bola možná aj bez použitia spoločného rozpúšťadla propán-1-olu došlo k exotermickým reakciám za vzniku čiernych dispergovaných roztokov vo všetkých 3 prípadoch.

4.3.4. Fentonove činidlo

Reakciami bol zistený význam vhodne zvoleného poradia pridávaných reagentí. Pridanie kyseliny chlorovodíkovej v treťom kroku spôsobilo zvýšenie teploty v reakčnej sústave, čo následne zabezpečilo kvantitatívne rozpustenie anilínu a chloridu železitého. Vznik čiernej formy polyanilínu bol vo všetkých prípadoch rádovo v jednotkách minút a po 24 hodinách bol pozorovaný výsledok. V prípade molárneho pomeru $[ANI]/[H_2O_2]$ rovnému 1/0,5 vznikol polyanilín vo forme čierneho roztoku s tenkou blanou na povrchu. Rovnaký výsledok poskytol aj molárny pomer 1/1. V prípade reakcie $[ANI]/[H_2O_2] = 1/1,9$ došlo po čase k prudkému zvýšeniu teploty v reakčnej zmesi a vytvoreniu peny, ako je vidno na obrázku 12, pričom vnútro bolo čierne a pastovité. Rovnaká konzistencia bola pozorovaná pri reakcii s molárnym pomerom 1/2,8, avšak priebeh reakcie sa zaobišiel bez vytvorenia peny a prudkého nárastu teploty. V piatej skúmvke s $[ANI]/[H_2O_2] = 1/3,75$ došlo k opätovnému, pozorovateľnému a tentokrát prudkému exotermickému priebehu a vytvoreniu polyanilínu taktiež vo forme peny.



Obr. 12 Penovitá konzistencia polyanilínu pripraveného polymerizáciou s 1,9násobným nadbytkom peroxidu vodíka

V poslednej vzorke s molárnym pomerom 1/4,7 bol priebeh reakcie bez prudkého nárastu teploty reakčnej zmesi a produktom bol z hľadiska konzistencie najhorší výsledok a to polyanilín vo forme roztoku.

4.3.5. Peroxodisíran amónny

Vo všetkých skúmaných prípadoch došlo k vytvoreniu polyanilínu už rádo vo priebehu jednotiek sekúnd od pridania peroxodisírana amónneho do schladenej reakčnej zmesi. V majorite vzoriek bola reakcia sprevádzaná viditeľným a prudkým nárastom teploty v mikroskúmavkách. Výsledkom polymerizácie zmesi s molárnym pomerom $[ANI]/[APS] = 1/0,5$ bol čierno-hnedý polyanilín s pomerne dobrou pastovito-hrudkovitou konzistenciou. Priebeh reakcie s molárnym pomerom 1/1 bol silne exotermický a reakčná zmes bola vplyvom varu rozprskaná po stenách mikroskúmavky. Obsah mikroskúmavky mal tmavohnedú farbu s bielymi kryštálmi na povrchu vytvorenými pravdepodobne vykryštalizovaním peroxodisírana amónneho vid' obrázok 13. Konzistencia bola pomerne tvrdá. Pri nadbytku oxidačného činidla v pomere 1/1,5 došlo taktiež k viditeľnému zvýšeniu teploty vo forme varu, no výsledkom polymerizácie bol čierny viskózny roztok s obsahom hrudkovitých koagulátov. V druhej sérii, polymerizáciou vzorku s molárnym pomerom $[ANICI]/[APS] = 1/0,5$ došlo k prudkej exotermickej reakcii vyúsťujúcej k explózií produktu mimo skúmavky ihneď po pridání oxidovadla. Reakcia pri pomere 1/1 prebiehala miernejším spôsobom ako predchádzajúca a reakčná zmes dosiahla var.

Výsledkom bol tmavozelený polyanilín s pomerne pevnou konzistenciou. S prevládajúcim látkovým množstvom oxidačného činidla v reakčnej zmesi bol priebeh reakcie obdobný a neboli pozorované markantné rozdiely v štruktúre polyméru.



Obr. 13 Štruktúra polyanilínu pripraveného použitím peroxodisíranu amónneho v molárnom pomere 1/1

Z výsledkov nebolo možné jednoznačne určiť najvhodnejšie oxidačné činidlo, preto boli ďalej skúmané stále viaceré oxidačné činidlá simultánne. Ako jedno z potenciálne vhodných oxidačných činidiel pre ďalšie reakcie bol na základe výsledkov zvolený peroxodisíran amónny s molárnym pomerom $[ANI]/[APS] = 1/0,5$ až $1/1$. Problémom je ale príliš rýchly priebeh polymerizačnej reakcie, ktorý v danom momente bráni naplneniu kapilár takouto polymerizačnou zmesou. Ako možné riešenie by sa javilo použitie Fentonovho činidla v molárnom pomere $[ANI]/[H_2O_2] = 1/0,5$ až $1/1,9$, kedy rýchlosť polymerizácie je v tomto smere vyhovujúcejšia. Problémom v tomto prípade je ale konzistencia takto pripraveného polyanilínu, kedy došlo vo väčšine prípadov k vzniku roztokov. Peroxid vodíka bol označený v dôsledku vysokej rýchlosti reakcie a výslednej konzistencie za nevhodný. Rovnako použitie organických oxidačných činidiel chloramínov T a B bolo konštatované ako nevhodné.

4.4. Sieťovacie čidlá

4.4.1. Oxidácia peroxodisíranom amónnym

Po pridaní peroxodisíranu amónneho v obidvoch mikroskúmavkách so zmesou trifenylnamínu a *p*-fenyléndiamínu došlo aj napriek chladeniu k rýchlej exotermickej reakcii za vzniku hnedočierneho polyanilínu. V prípade molárneho pomeru $[ANI]/[APS] = 1/0,5$ bola konzistencia polyméru pastovitá s prítomnosťou hrudkovitých koagulátov vo vnútri. V prípade druhého vzorku s pomerom 1/1 bola konzistencia pastovitá v celom objeme vzorku.

Priebeh obidvoch reakcií s tris(4-aminofenyl)amínom bol taktiež rýchly rádovo v jednotkách sekúnd a došlo k vzniku čierneho polyanilínu. V prípade molárneho pomeru $[ANI]/[APS] = 1/0,5$ bol polymér pomerne tvrdý a konzistentný, vo vnútri suchý. Výsledkom druhej reakcie s pomerom 1/1 bol vplyvom varu reakčnej zmesi polymér necelistvý pomerne pevný, vid' obrázok 14, ale po rozretí hrudkovito-pastovitý.



Obr. 14 Polyanilín pripravený oxidáciou roztoku tris(4-aminofenyl)amínu v anilíne s ekvimolárnym množstvom peroxodisíranu amónneho

Priebeh reakcií v danom prípade s 4,4'-etyléndianilínom bol pozorovateľne exotermický a došlo k vzniku čierneho polyanilínu s konzistenciou zhorenej, necelistvej pevnej látky v obidvoch pomeroch rovnako.

Priebeh reakcií s 3,3'-metyléndianilínom bol v porovnaní s ostatnými menej exotermický najmä v prípade pomeru anilínu a oxidačného činidla 1/0,5. V obidvoch variantoch bol výsledkom svetlohnedý polyanilín s povrchom necelistvým v dôsledku

varu a s konzistenciou pomerne tvrdou na povrchu ale pastovitou vo vnútri.

Priebeh reakcie po pridaní peroxodisíranu amónneho k roztoku s N,N-difenylhydrazíniom chloridom bol obdobný ako s inými sieťovacími činidlami. Výsledkom boli čierne krehké polyméry s pastovitou konzistenciou vo vnútri a s členitým povrchom.

4.4.2. Oxidácia Fentonovým činidlom

V žiadnej z nasledujúcich vialiek so zmesou monoméru a sieťovacieho činidla nebol pozorovaný exotermický priebeh reakcie.

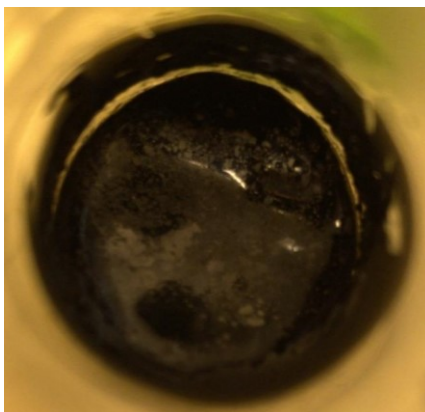
Výsledkom polymerizácie zmesi trifenylamínu a *p*-fenyldiamínu v anilíne boli modročierne nepriehľadné dispergované roztoky v oboch variantoch pomerov monoméru so sieťovadlom a oxidačného činidla.

V prípade výsledkov oxidácie monoméru s tris(4-aminofenyl)amínom došlo k vzniku tmavého roztoku s vysokým povrchovým napätím. Konzistencia pod povrchom bola gélovitá a zhodná v oboch molárnych pomeroch.

Výsledkom reakcie 4,4'-etyléndianilínu prítomného v anilíne boli čierne roztoky s gélovitou konzistenciou v prípade oboch molárnych pomerov anilínu a peroxidu vodíka 1/0,5 aj 1/1.

Výsledkom polymerizácie anilínu s 3,3'-metyldianilínom bol farbou rovnaký roztok ako v predchádzajúcich reakciách. Na povrchu sa vytvorila jemná blana, pod ktorou sa nachádzal pomerne hustý roztok s konzistenciou pripomínajúcou vodnatý gél. Pre obidva zvolené molárne pomery boli výsledky totožné.

Po polymerizácii roztoku N,N-difenylhydrazíniom chloridu v anilíne bol pozorovaný vznik tmavého, čierneho roztoku ako v predchádzajúcich prípadoch s obdobnou konzistenciou na povrchu ohraničenou jemnou vrstvou polyméru v podobe blany. Pod ňou bol prítomný vodnatý, gélovitý roztok taktiež v prípade oboch molárnych pomeroch. Obrazný príklad konzistencie výsledkov je na obrázku 15.



Obr. 15 Konzistencia produktu polymerizácie anilínu s N,N'-difenylhydrazínom

V žiadnej z reakcií nebol jasne viditeľný pozitívny vplyv na tvrdosť a konzistenciu polyanilínu. Výsledky sú vzhľadom na priebeh a produkty reakcie podobné reakciám bez prítomnosti sieťovacích činidiel a sebe navzájom. Problémom by mohla byť značne obmedzená rozpustnosť testovaných sieťovadiel. Argumentom proti tejto hypotéze je výsledok reakcie 3,3'-metyléndianilínu, ktorej produkt má konzistenciu podobnú zvyšku pokusov navzdory rozpustnosti rádovo vyššej ako u ostatných látok. Na základe pozorovaných výsledkov a priebehu reakcii bol pre ďalšie pokračovanie ako vhodnejší zvolený molárny pomer $[ANI]/[APS] = 1/0,5$ a ako sieťovacie činidlá boli zvolené 3,3'-metyléndianilín a tris(4-aminofenyl)amín. V reakciách Fentonovho činidla boli rozdiely jednotlivých reakcií ešte nepatrnejšie. Z priebehu reakcií sa javí ako potencionálnym riešením doterajších problémov korekcia objemu reakčnej zmesi.

4.5. Objem polymerizačnej zmesi

4.5.1. Zväčšenie objemu zmesi s peroxidisíranom amónnym

Na zväčšenie objemu boli zvolené látky, ktoré by mali svojou prítomnosťou znížiť množstvo do prostredia uvoľneného reakčného tepla natoľko, aby bola rýchlosť polymerizácie nižšia a nedochádzalo k spečeniu polyméru a k varu polymerizačnej zmesi. Zároveň by mohli plniť funkciu porogénneho činidla počas polymerizácie. Vo vialkách bol počas chladenia reakčných zmesí prúdom vody pozorovateľný okamih, v ktorom sa kvapalný roztok anilínu zmenil na napohľad tuhú látku v priebehu približne 30 sekúnd. Výsledkom reakcie s metanolom bol jednoliaty tmavohnedý konzistentný polymér. V druhom prípade s etanolom vznikol taktiež pomerne súdržný polymér,

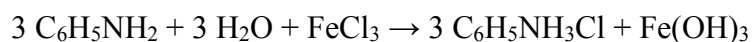
ale s jemne rozprsknutým povrchom po stenách vialky. V tretej vzorke s propán-1-olom bol prítomný celistvý ale nehomogénny polymér s dvomi farebne odlišnými fázami. Na vrchu prítomný svetlohnedý mäkký polyanilín prechádzajúci do tvrdšej tmavohnedej formy. V prípade bután-1,4-diolu vznikol homogénny, celistvý produkt s dobrou konzistenciou. Takto pripravený polymér je na obrázku 16. Cyklohexanol vytvoril tmavohnedý, napohľad konzistentný produkt, ktorého vnútro bolo jemné a teda nevhodné. Taktiež použitím dodekán-1-olu vznikol jemný a nehomogénny polymér. Na základe výsledkov boli pre nasledujúce experimenty zvolené metanol a bután-1,4-diol.



Obr. 16 Polyanilín s 50 % (*obj./obj.*) obsahom porogénneho činidla bután-1,4-diolu

4.5.2. Zmenšenie objemu zmesi s Fentonovým činidlom

Reakciami bolo zistené najnižšie použiteľné množstvo koncentrovanej kyseliny chlorovodíkovej, pri ktorom dochádza k rozpusteniu vytvorenej zrazeniny pravdepodobne hydroxidu železitého v anilíne podľa chemickej reakcie



a najmenší použiteľný objem deionizovanej vody potrebný k rozpusteniu vzniknutého anilínium chloridu. Po pridaní peroxidu vodíka do oboch vialiek bol priebeh reakcie pokojný bez viditeľného nárastu teploty. Výsledkom reakcie bol v prvom prípade s molárnym nadbytkom monoméru aj v druhom prípade rovnakého molárneho pomeru

totožný, konzistenciou veľmi jemný vodnatý polyanilín zelenočiernej farby. Aj navzdory zníženiu celkového reakčného objemu o 55 % resp. 52 % došlo z hľadiska konzistencie k vytvoreniu nevyhovujúceho výsledku. Preto v nasledujúcich reakciách nebude viac Fentonove činidlo využívané.

4.6. Optimalizácia pomerov reagensí

4.6.1. Bután-1,4-diol ako porogénne činidlo

4.6.1.1. Vplyv kyseliny chlorovodíkovej na konzistenciu

Priebeh reakcií bol takmer vo všetkých prípadoch pokojný a reakcia prebiehala približne 15 až 20 sekúnd. Prídavkom už najmenšieho množstva kyseliny chlorovodíkovej bolo pozorované značné zlepšenie pevnosti polyméru. S rastúcim množstvom kyseliny tmavla farba polyméru, zjavne ako dôsledok vzniku dlhších polymérnych reťazcov miesto pôvodne oligomérnych semidínových a fenazínových štruktúr [36]. Taktiež konzistentnosť mierne narastala až po molárny pomer $[ANI]/[HCl] = 1/0,56$ pre 3,3-metýléndianilín a $1/0,85$ pre tris(4-aminofenyl)amín. S rastúcim molárnym nadbytkom kyseliny vznikal taktiež čierny ale jemnejší polymér. Za najvhodnejší v prvej sérii s 3,3-metýléndianilínom ako sieťovacím činidlom bol označený čiernohnedý polymér a 0,600 ml kyseliny chlorovodíkovej v molárnom pomere 0,56. V druhej sérii so sieťovacím činidlom tris(4-aminofenyl)amínom mal najpozitívnejší vplyv na konzistenciu prídavok 0,400 ml kyseliny, ktoré vytvorili molárny pomer 1/0,85.

4.6.1.2. Korekcia objemu bután-1,4-diolu

Z priebehu polymerizácií bol pozorovaný priamoúmerný vzťah medzi rýchlosťou priebehu reakcií a množstvom bután-1,4-diou. Pre reakcie s 3,3-metýléndianilínom ako sieťovacím činidlom boli najvhodnejšími výsledkami reakcie tie, kde obsah predstavoval 32 % a 37 % (*obj./obj.*) bután-1,4-diolu, čo odpovedá prídavkom 1,25 ml a 1,5 ml. Rýchlosti reakcie boli približne 20 sekúnd. Produktmi boli čiernohnedé celistvé polyméry s dobrou konzistenciou. Pre nižšie obsahy porogénneho činidla 22 % a 28 % došlo k rýchlejšim reakciám o približne 10 sekúnd a zväčšeniu výsledného objemu produktu vo vialkách naboptnaním. Takýto polyanilín bol farebne tmavší,

ale konzistencia mákšia. Priebeh polymerizácií anilínu s obsahom tris(4-aminofenyl)-amínu bol rýchlejší ako s 3,3-metýléndianilínom a trval približne 10 až 15 sekúnd. Výsledkom bol vždy čierny produkt. Najvhodnejšiu konzistenciu mali polyméry s obsahom 34 % a 38 % (*obj./obj.*) resp. s prídavkom 1,25 ml a 1,5 ml. Produkty reakcií s nižším obsahom porogénu 24 % a 29 % mali priebehy reakcií do 10 sekúnd a konzistenciu nejednoliatu s členitými povrchmi.

4.6.1.3. Korekcia objemu peroxidisíranu amónneho

Rozdiely rýchlosti reakcií medzi jednotlivými molárnymi pomermi oxidačného činidla a monoméru konkrétne 0,20, 0,32 a 0,45 neboli markantné. S rastúcim množstvom bol priebeh reakcie exotermickejší. Pre reakcie so sieťovadlom 3,3-metýléndianilínom bola rýchlosť reakcie pomalšia, trvala približne 20 sekúnd. Vo vialke s pomerom oxidačného činidla k monoméru 0,20 bol produkt vo forme čiernohnedej pastovitej hmoty. Vo vialke s pomerom 0,32 bol produktom konzistentný a dobre tvrdý polymér rovnakej farby ako predchádzajúci. V tretej vialke s pomerom 0,45 bol polymér vplyvom vyššej reakčnej teploty rozprsknutý po stenách vialky. V prípade sieťovadla tris(4-aminofenyl)amínu boli produktmi: čierny roztok so škrupinovitým povrchom pri pomere oxidačného činidla a monoméru 0,20, ďalej čierny konzistentný a celistvý polymér pre pomer 0,32 a čierny tvrdý polymér s členitým a necelistvým povrchom pre pomer 0,45. Na základe získaných výsledkov bol ako najvhodnejší vybraný doterajší pomer oxidačného činidla a anilínu 0,32.

Do ďalšej fázy práce boli využité ako potencionálne vhodné náplne kolón pripravené reakciou 1 ml anilínu so sieťovacím činidlom 3,3-metýléndianilínom, 0,6 ml kyseliny, 1,25 ml alebo 1,5 ml bután-1,4-diolu a 1 ml peroxidisíranu amónneho. So sieťovacím činidlom tris(4-aminofenyl)amínom sú to polyanilíny pripravené reakciou 1 ml anilínu so sieťovacím činidlom, 0,4 ml kyseliny, 1,25 ml a 1,5 ml bután-1,4-diolu a 1 ml roztoku peroxidisíranu amónneho.

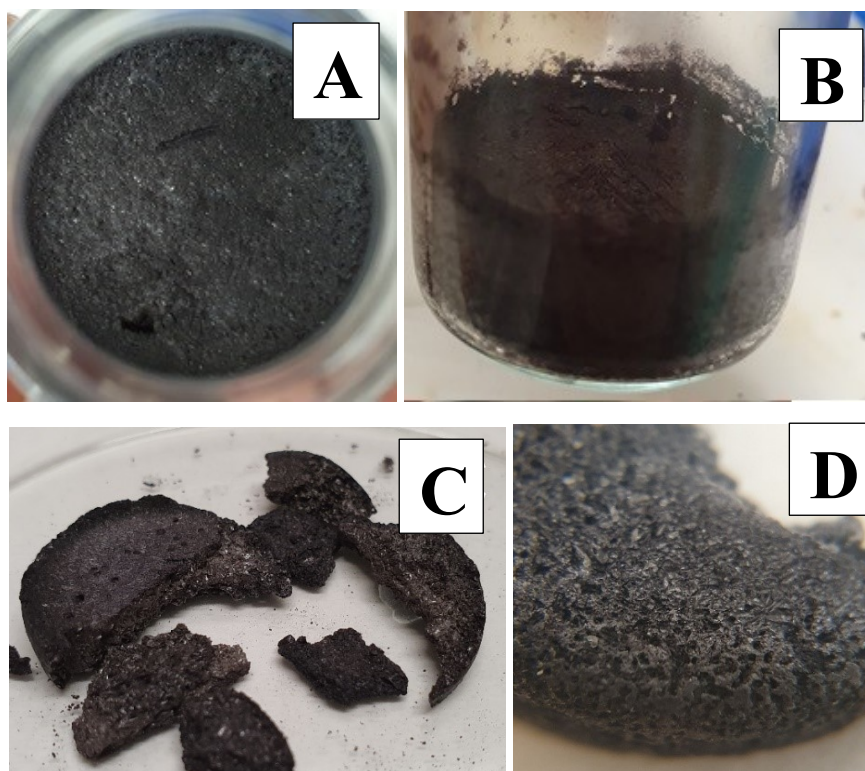
4.6.2. Metanol ako porogénne činidlo

4.6.2.1. Korekcia objemu metanolu

Reakčné objemy kyseliny chlorovodíkovej a peroxodisíranu amónneho boli na základe blízkych hodnôt pK_a metanolu a bután-1,4-diolu zachované a sledoval sa len vplyv objemu porogénneho činidla. V oboch sériách bol pozorovaný nárast reakčného času s rastúcim množstvom porogénu a pohyboval sa v rozmedzí približne od 30 sekúnd pre 27 % resp. 30 % (*obj./obj.*) obsah metanolu až po 60 sekúnd pre 60 % resp. 63 % (*obj./obj.*) obsah, čo sú najlepšie získané časy. Po 24 hodinách boli výsledné polyméry v prípade anilínu s 3,3-metýléndianilínom a 27 % (*obj./obj.*) podielom metanolu ako čiernohnedý veľmi dobre tvrdý, konzistentný a celistvý polymér. Výsledok s obsahom metanolu 43 % (*obj./obj.*) bol tak isto veľmi dobrý ale s nižšou tvrdosťou ako v predchádzajúcom prípade. Polyanilín s najvyšším obsahom metanolu 60 % (*obj./obj.*) bol z trojice najhorší a kašovito mäkký. V druhej sérii vzoriek s obsahom tris(4-aminofenyl)amínu a 30 % (*obj./obj.*) zastúpením metanolu bol výsledkom čierozelený konzistentný a dobre tvrdý produkt. Polyanilín s obsahom 45 % (*obj./obj.*) bol tak isto vyhovujúci s mierne nižšou tvrdosťou. Posledný výsledok s obsahom 63 % (*obj./obj.*) metanolu bol mäkký a kašovitý.

4.6.2.2. Vplyv zvýšenej teploty

Vysušením pri teplote 80 °C došlo k odpareniu prítomného metanolu a fyzikálne vlastnosti ako tvrdosť sa výrazne zlepšili. V produktoch s 3,3-metýléndianilínom a 43 % metanolu došlo vysušením k scvrknutiu oproti pôvodnému objemu polyanilínu. V druhom prípade so 60 % obsahom metanolu bol objem zachovaný ale vznikol krehký polymér. V produktoch s tris(4-aminofenyl)amínom došlo v oboch prípadoch k vzniku čierofialových foriem polyanilínu s výbornou tvrdosťou a vyhovujúcou monolitickou konzistenciou. Obe produkty sú zobrazené na obrázku 17.



Obr. 17. Polyanilín po termostatovaní pri 80 °C A) s obsahom 45 % metanolu B) so 63 % obsahom metanolu C) vnútorná štruktúra D) štruktúra povrchu z dna vialky

Do ďalšej fázy práce by boli vhodné polyanilínové náplne kolón pripravené reakciou 1 ml anilínu so sieťovacím činidlom 3,3-metýlendianilínom, 0,6 ml kyseliny chlorovodíkovej, 1 ml a 2 ml metanolu a 1 ml roztoku peroxodisíranu amónneho bez sušenia. Taktiež polyanilíny pripravené reakciou anilínu s tris(4-aminofenyl)amínom, 0,4 ml kyseliny, 1 ml a 2 ml metanolu a 1 ml roztoku peroxodisíranu amónneho bez vysušenia. Rovnako polyanilíny s prídavkom 2 ml a 4 ml metanolu po vysušení v sušiarňi. Na základe výrazne lepšej tvrdosti tepelne upravovaných polymérov boli plnené kapilárne kolóny, v poslednej fáze, primárne týmito polyanilínmi.

4.7. Kapilárne kolóny

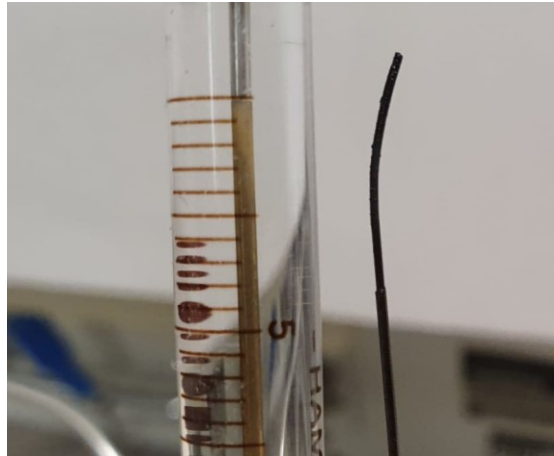
4.7.1. Neupravená kremenná kapilára s I.D. 0,53 mm

Premývaním pripravených kapilár A1 až A4 metanolom boli získané hodnoty maximálne dosiahnutého tlaku a sú uvedené v tabuľke 4.

Tab. 4 Hodnoty zastúpenia porogénu v zmesi, prietoku mobilnej fázy a maximálny dosiahnutý tlak

Kapilára	Porogén v zmesi %	Prietok $\mu\text{l min}^{-1}$	Tlak MPa
A1	32	5	0,0
A2	37	5	7,8
A3	34	5	2,2
A4	38	5	2,6

Vo všetkých takto pripravených kapilárach A1 až A4 boli pozorované priestory v kapiláre nevyplnené polyanilínom. Príčinou mohlo byť nedostatočné chladenie polymerizujúcej zmesi v kapilárach, čo malo za následok vytvorenie vzduchových bublín. Vo všetkých prípadoch došlo po dosiahnutí uvedených hodnôt tlaku k prvotnému vytlačeniu tmavej kvapaliny a následnému vytlačeniu monolitu von z kapilár. Po zapojení kapiláry A1 nedošlo k nárastu tlaku a k okamžitému prietoku mobilnej fázy zrejme vplyvom poškodenej celistvosti monolitu dôsledkom nárastu reakčnej teploty v kapiláre. V prípade kapiláry A2 došlo po dosiahnutí tlaku 7,8 MPa k vzniku čiernej kvapky a s nasledujúcim rastom tlaku bol monolit vytláčaný vid' obrázok 18 až došlo k úplnému vyprázdneniu kapiláry pri tlaku 11,7 MPa.



Obr. 18 Polyanilín vytlačaný z kapiláry A2

V kapiláre A3 bol po dosiahnutí hodnoty 2,2 MPa obsah vytlačný vo forme tvar udržujúceho monolitu zobrazeného na obrázku 19, ktorý sa po dotyku pastovito roztieral. Na konci poslednej kapiláry A4 pri tlaku 2,6 MPa sa vytvorila čierna kvapka a obsah bol vystrelený. Možným riešením problémov spojených s homogenitou monolitu v kapiláre by mohlo byť upravenie plniacej aparatúry tak, aby bolo možné chladenie kapiláry počas polymerizácie.



Obr. 19 Tvar polyanilínu vytlačeného z kapiláry A3

4.7.2. Neupravená kremenná kapilára s I.D. 0,32 mm

Kapiláry pripravené pomocou ich chladenia počas polymerizácie nemali viditeľne pozorovateľné vzduchové bubliny a javili sa homogénne. Po pripojení na pumpu s mobilnou fázou metanolom boli získané pre jednotlivé kapiláry hodnoty tlakov uvedené v nasledujúcej tabuľke 5.

Tab. 5 Hodnoty zastúpenia porogénu v zmesi, prietoku mobilnej fázy a maximálny dosiahnutý tlak

Kapilára	Porogén v zmesi %	Prietok $\mu\text{l min}^{-1}$	Tlak MPa
B1	32	5	5,2
B2	37	5	1,0
B3	34	5	2,3
B4	38	5	3,1

Vo všetkých prípadoch B1 až B4 došlo po dosiahnutí tlaku na konci kapilár k vzniku čiernej kvapky za ktorou nasledoval polyanilín obsiahnutý v kapilárach. Ako je možné vidieť na obrázku 20, polyanilín si aj po opustení kapiláry držal svoj tvar, no jeho konzistencia po kontakte s kovovou špachtličkou bola v skutočnosti jemná a pastovitá.



Obr. 20 Tvar polyanilínu vyplňujúceho vnútro kapiláry s priemerom 0,32 mm

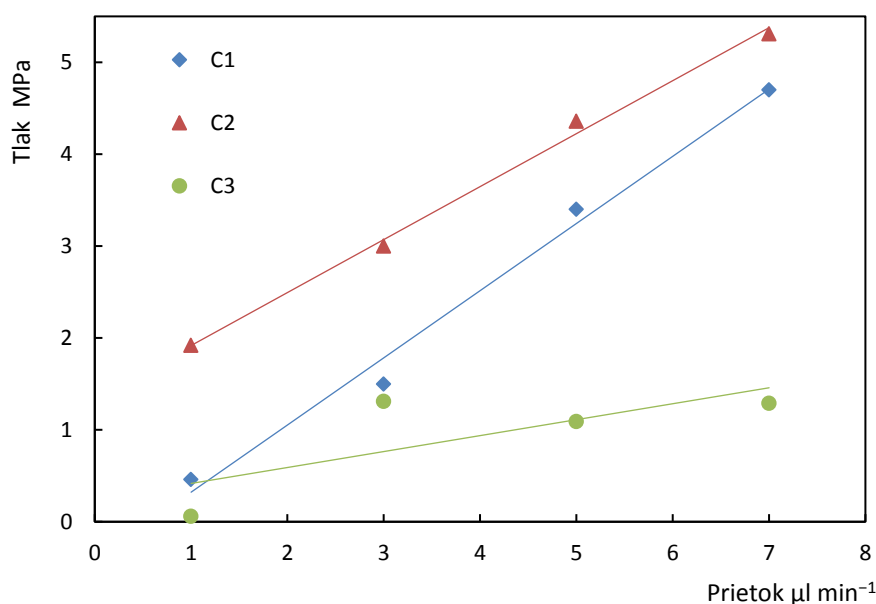
V dôsledku zistených problémov s tvrdosťou boli v poslednej fáze práce použité polyanilíny s obsahom metanolu vďaka ich veľmi dobrým vlastnostiam získaným po usušení a stena kapilár bola upravená silanizačným roztokom. Taktiež v dôsledku zložitej manipulácie s plniacimi aparatúrami A aj B, bola vyvinutá nová jednoduchšia aparatúra C.

4.7.3. Rozpustnosť polyanilínu v rôznych mobilných fázach

Po 24 hodinách došlo vo vialkách s deionizovanou vodou a isopropanolom k vzniku sýtočerveného roztoku a rozpusteniu pôvodného produktu na jemný čierny práškovitý polyanilín. V prípade metanolu bol pôvodný tvar zachovaný, ale tvrdé produkty sa zmenili na husté pastovité konzistencie. V prípade acetonitrilu došlo taktiež k úbytku tvrdosti pôvodného polyméru a v poslednom prípade tetrahydrofuránu došlo k vzniku tmavočerveného roztoku ale tvrdosť zostala zachovaná. Najnepolárnejšie n-hexán a izooktán nemali na tvrdosť polyméru vplyv a taktiež sa nezmenila ani pôvodná farba látok. S rastúcou nepolárnosťou rozpúšťadla bol teda pozorovaný pokles rozpustnosti produktu. Zo zistení vyplýva, že takto pripravený polyanilín by mohol byť vhodnou stacionárnou fázou skôr pre normálnu chromatografiu. Z technických obmedzení používanej pumpy je ako mobilná fáza zvolený tetrahydrofurán.

4.7.4. Upravená kremenná kapilára s I.D. 0,32 mm

Takto pripravené silanizované kapiláry C1 až C3 vykazovali celistvý obsah bez vzduchových bublín. Počas premývania mobilnou fázou bola prietoková rýchlosť menená a odpovedajúce hodnoty tlakov sú zobrazené na obrázku 21.



Obr. 21 Graf závislosti tlaku mobilnej fázy od prietokovej rýchlosti

Z nameraných hodnôt vynesných do grafu na obrázku 21 nie je viditeľný očakávaný trend klesajúcich tlakov s rastúcim množstvom porogénneho činidla v polyanilíne. Najnižšie hodnoty dosahovala kapilára C3 s obsahom 63 % (*obj./obj.*) metanolu. Najvyššie hodnoty dosahovala kapilára C2 s 45 % (*obj./obj.*) metanolu. Kapilára C1 s očakávanými najvyššími hodnotami tlakov s obsahom metanolu 30 % (*obj./obj.*) dosahovala stredné hodnoty. Opakovanou prípravou a meraniami mali získané výsledky zlu opakovateľnosť a líšili sa v niektorých prípadoch až o 20 MPa pre rovnaký typ kapiláry. Priemerné tlaky pre prietok $5 \mu\text{l min}^{-1}$ sú uvedené v tabuľke 6.

Tab. 6 Namerané hodnoty tlakov pre kapiláry typu C1 až C3

Kapilára	Porogén v zmesi %	Prietok $\mu\text{l min}^{-1}$	Priemerný tlak MPa
C1	30	5	6,0
C2	45	5	8,7
C3	63	5	0,6

Vo všetkých silanizovaných kapilárach C1 až C3 bolo pozorovateľné výrazné zlepšenie uchytenia monolitu v kapilárach a taktiež jeho priepustnosť pre mobilnú fázu. Premývaním kapilár dochádzalo k postupnému odfarbovaniu prechádzajúcej mobilnej fázy až na bezfarebný tetrahydrofurán. Po ustálení tlaku v niektorých prípadoch došlo samovoľne k opätovnému nárastu alebo poklesu až k hodnotám blízkym 0 MPa. Navzdory snahe o rovnaké podmienky prípravy monolitických kapilár, stále pomerne rýchly priebeh polymerizácie zrejme spôsobuje pozorovanú nekonzistenciu meraných hodnôt.

5. ZÁVER

V tejto diplomovej práci bol pravdepodobne prvýkrát vyvíjaný polyanilín s konzistenciou monolitckej stacionárnej fázy pre kapilárne kolóny. V prvom kroku boli zisťované rozpustnosti a hľadané spoločné solvatačné činidlá pre jednotlivé anilínové monoméne jednotky, často využívané oxidačné činidlá a potencionálne organické oxidačné činidlá a taktiež bežne využívané ale aj potencionálne sieťovacie činidlá.

Skúmaním možnosti kopolymerizácie polyanilínu s už existujúcou butyl-metakrylátovou monolitckou stacionárnou fázou, ku kopolymerizácii nedošlo a výsledkom boli roztoky. Boli hľadané vhodné oxidačné činidlá pri rôznych molárnych pomeroch s anilínom. Produkty a priebeh reakcií chloramínov T aj B a taktiež samotného peroxidu vodíka neboli vyhovujúce. Naopak použitie katalytického oxidačného systému železitých iónov s peroxidom vodíka aj využitie peroxodisíranu amónneho viedlo k lepším výsledkom, ale nevyhovujúcim reakčným rýchlostiam.

Vplyvom sieťovacích činidiel na konzistenciu polyméru neboli pozorované výrazné jednoznačné rozdiely medzi polyanilínom s prídavkom sieťovadla a polyanilínom bez sieťovacieho činidla. Ako najlepšie výsledky boli vybrané produkty, v ktorých boli použité tris(4-aminofenyl)amín a 3,3'-metyléndianilín.

Korekciou objemov prídavkom porogénnych činidiel resp. zakoncentrovaním zložiek reakčnej zmesi pre používané oxidačné činidlá bola zlepšená rýchlosť polymerizácie jej spomalením a v prípade peroxodisíranu amónneho zlepšené konzistenčné vlastnosti. Katalytickým oxidačným systémom železitých katiónov s peroxidom vodíka aj po tejto korekcii boli získavané len roztoky polyanilínu.

Optimalizáciou pomerov a množstiev reakčných zložiek boli s použitím vybraných porogénnych činidiel bután-1,4-diolu a metanolu pripravené produkty s konzistenciou takmer totožnou s butyl-metakrylátovými monolitmi. Po tepelnej úprave polyanilínu s metanolom ako porogénnym činidlom bola tvrdosť polyanilínu ešte viac zlepšená a výsledné produkty boli naplnené do kapilár.

Naplnené neupravené kremenné kapiláry s vnútorným priemerom 0,53 mm a 0,32 mm polyanilínom s obsahom bután-1,4-diolu premývané mobilnými fázami metanolom a acetonitrilom vykazovali slabé schopnosti zotrvania v kapilárach a boli

tlakom mobilnej fázy vytlačené z kapilár. Bola zistená polárna povaha takto pripraveného polyanilínu. Upravené kapiláry so silanizovanou vnútornou stenou plnené zmesou s obsahom metanolu ako porogénneho činidla a následne tepelne upravené, boli premývané tetrahydrofuránom. Výsledkom boli kapiláry s pórovitým monolitickým polyanilínom s dobrou schopnosťou zotrvania v kapiláre aj pri vyšších prietokových rýchlostiach mobilnej fázy, ale s nekonzistentnými výsledkami hodnôt tlaku prechádzajúcej mobilnej fázy a slabou opakovateľnosťou. Pravdepodobnou príčinou môže byť stále rýchla polymerizácia na pomery monolitických polymérov.

6. POUŽITÁ LITERATÚRA

- [1] Unverdorben, O.: Ueber das Verhalten der organischen Körper in höheren Temperaturen. *Annals of Physics* **84**, 397–410 (1826).
- [2] Fritzsche, J.: Ueber das Anilin, ein neues Zersetzungsproduct des Indigo. *Bulletin Scientifique* **7**:12, 161–165 (1840).
- [3] Green, A.G.; Woodhead, A.E.: CCXLIII.—Aniline-black and allied compounds. Part I. *Journal of the Chemical Society, Transactions* **97**, 2388–2403 (1910).
- [4] Green, A.G.; Woodhead, A.E.: CXVII.—Aniline-black and allied compounds. Part II. *Journal of the Chemical Society, Transactions* **101**, 1117–1123 (1912).
- [5] Nešpůrek, S.; Prokeš, J.; Stejskal, J.: Vodivé polymery. *Vesmír* **80**:35, (2001).
- [6] Bláha, M.: Katalytická příprava polyanilinů. Disertační práce. Univerzita Karlova v Praze, Přírodovědecká fakulta. Praha. (2012).
- [7] Stejskal, J.; Kratochvíl, P.; Jenkins, A. D.: The formation of polyaniline and the nature of its structures. *Polymer* **37**:2, 367–369 (1996).
- [8] Sapurina, I.; Shishov, M.: Oxidative Polymerization of Aniline: Molecular Synthesis of Polyaniline and the Formation of Supramolecular Structures. In: *New Polymers for Special Applications*. A. S. Gomes (Ed.). London: IntechOpen, 2012, p. 252–312.
- [9] Stejskal, J.; Gilbert, R. G.: Polyaniline, Preparation of a Conducting Polymer (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry* **74**:5, 857–867 (2002).
- [10] Hopkins, A. R.; Rasmussen, P. G.; Basheer, R. A.: Characterization of Solution and Solid State Properties of Undoped and Doped Polyanilines Processed from Hexafluoro-2-propanol. *Macromolecules* **29**:24, 7838–7846 (1996).
- [11] Albuquerque, J.E.; Mattoso, L.H.C.; Balogh, D.T.; Faria, R.M J.; Masters, G.; MacDiarmid, A.G.: A simple method to estimate the oxidation state of polyanilines. *Synthetic Metals* **113**:1–2, 19–22 (2000).
- [12] Mav, I.; Žigon, M.; Vohlídal, J.: Oxidation state and proton doping level in copolymers of 2-aminobenzoic acid and 2-methoxyaniline. *Macromolecular Symposia* **212**, 307–314 (2004).

- [13] Albuquerque, J.E.; Mattoso, L.H.C.; Faria, R.M J.; Masters, G.; MacDiarmid, A.G.: Study of the interconversion of polyaniline oxidation states by optical absorption spectroscopy. *Synthetic Metals* **146**:1, 1–10 (2004).
- [14] Prakash, R.; Santhanam, K.: Electrochromic window based on polyaniline. *Journal of Solid State Electrochemistry* **2**, 123–125 (1998).
- [15] Jang, J; Ha, J; Kim, K.: Organic light-emitting diode with polyaniline-poly(styrene sulfonate) as a hole injection layer. *Thin Solid Films* **516**:10, 3152–3156 (2008).
- [16] Li, Q.; Wu, J.; Tang, Q.; Lan, Z.; Li, P.; Lin, J.; Fan, L.: Application of microporous polyaniline counter electrode for dye-sensitized solar cells. *Electrochemistry Communications* **10**:9, 1299–1302 (2008).
- [17] Wang, X.; Deng, J.; Duan, X.; Liu, D.; Guo, J.; Liu, P.: Crosslinked polyaniline nanorods with improved electrochemical performance as electrode material for supercapacitors. *Journal of Material Chemistry A* **2**:31, 12323–12329 (2014).
- [18] Zhang, K.; Zhang, L. L.; Zhao, X. S.; Wu, J.: Graphene/Polyaniline Nanofiber Composites as Supercapacitor Electrodes. *Chemistry of Materials* **22**:4, 1392–1401 (2010).
- [19] Atoufi, Z.; Zarrintaj, P.; Motlagh G. H.; Amiri A.; Bagher Z.; Kamrava S. K.: A novel bio electro active alginate-aniline tetramer/ agarose scaffold for tissue engineering: synthesis, characterization, drug release and cell culture study. *Journal of Biomaterials Science, Polymer Editio* **28**:15, 1617–1638 (2017).
- [20] Caldon, E. B.; Leon, A. C. C.; Pajarito, B. B.; Advincula, R. C.: Novel anti-corrosion coatings from rubber-modified polybenzoxazine-based polyaniline composites. *Applied Surface Science* **422**, 162–171 (2017).
- [21] Liao, C.; Gu, M.: Electroless deposition of polyaniline film via autocatalytic polymerization of aniline. *Thin Solid Films* **408**:1–2, 37–42 (2002).
- [22] Morales, J.; Olayo, M. G.; Cruz, G. J.; Olayo, R.: Synthesis by plasma and characterization of bilayer aniline–pyrrole thin films doped with iodine. *Journal of Polymer Science, Part B Polymer Physics* **40**, 1850–1856 (2002).
- [23] Rao, P.; Swapna, R. P.; Subrahmanya, S.; Sathyanarayana, D.N.: Inverse emulsion polymerization: A new route for the synthesis of conducting polyaniline. *Synthetic Metals* **128**, 311–316 (2002).

- [24] Kuzmany, H.; Sariciftci, N.: Spectro-electrochemical studies of polyaniline. *Synthetic Metals* **18**:1–3, 353–358 (1987).
- [25] Oyama, N.; Ohnuki, Y.; Chiba, K.; Ohsaka, T.: Selectivity of poly(aniline) film-coated electrode for redox reactions of species in solution. *Chemistry Letters*, **12**:11, 1759–1762 (1983).
- [26] Mondal, S. K.; Prasad, K. R.; Munichandraiah, N.: Analysis of electrochemical impedance of polyaniline films prepared by galvanostatic, potentiostatic and potentiodynamic methods. *Synthetic Metals* **148**:3, 275–286 (2005).
- [27] Gribkova, O.L.; Nekrasov, A.A.; Isakova, A.A.; Ivanov, V. F.; Vannikov, A. V.: Specific features characterizing electrochemical synthesis of polyaniline conducted in the presence of poly(2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid) and the spectroelectrochemical characteristics of the obtained films. *Russian Journal of Electrochemistry* **42**, 1085–1092 (2006).
- [28] Mengoli, G.; Musiani, M. M.: Electrocatalytic reduction of HNO₃ at polyaniline filmed electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **269**:1, 9–111 (1989).
- [29] Malinauskas, A.: Chemical deposition of conducting polymers. *Polymer* **42**:9, 3957–3972 (2001).
- [30] Syed, A. A.; Dinesan, M. K.: Review: Polyaniline - A novel polymeric material. *Talanta* **38**:8, 815–837 (1991).
- [31] Koval'chuk, E. P.; Whittingham, S.; Skolozdra, O. M.; Zavalij, P. Y.; Zavaliy, I. Y.; Reshetnyak, O. V.; Seledets, M.: Co-polymers of aniline and nitroanilines. Part I. Mechanism of aniline oxidation polycondensation. *Materials Chemistry and Physics* **69**:1–3, 154–162 (2001).
- [32] Raczyńska, E. D.; Stępniewski, T. M.; Kolczyńska, K.: Consequence of one-electron oxidation and one-electron reduction for aniline. *Journal of molecular modeling* **17**:12, 3229–3239 (2011).
- [33] Ćirić-Marjanović, G.: Recent advances in polyaniline research: Polymerization mechanisms, structural aspects, properties and applications. *Synthetic Metals* **177**, 1–47 (2013).

- [34] Stejskal, J.; Kratochvíl, P.; Jenkins, A. D.: Polyaniline: Forms and Formation. *Collection of Czechoslovak Chemical Communications* **60**:10, 1747–1755 (1995).
- [35] Stejskal, J.; Sapurina, I.; Trchová, M.; Konyushenko, E. N.: Oxidation of Aniline: Polyaniline Granules, Nanotubes, and Oligoaniline Microspheres. *Macromolecules* **41**:10, 3530–3536 (2008).
- [36] Stejskal, J.; Sapurina, I.; Trchová, M.: Polyaniline nanostructures and the role of aniline oligomers in their formation. *Progress in Polymer Science* **35**:12, 1420–1481 (2010).
- [37] Sun, Z.; Geng, Y.; Li, J.; Wang, X.; Jing, X.; Wang, F.: Catalytic oxidization polymerization of aniline in an $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ system. *Journal of Applied Polymer Science* **72**, 1077–1084 (1999).
- [38] Svoboda, J.; Bláha, M.; Sedláček, J.; Vohlidal, J.; Balcar, H.; Mav-Golež, I.; Zigon, M.: New Approaches to the Synthesis of Pure Conjugated Polymers. *Acta Chimica Slovenica* **53**, 407–416 (2006).
- [39] Gratz, S.R.; Gamble, B.M.; Stalcup, A.M.: Inclusion complexation: liquid chromatography. In: *Encyclopedia of Separation Science*. I. D. Wilson (Ed.). New York: Academic Press, 2000, p. 3079–3086.
- [40] Kubín, M.; Špaček P.; Chromeček R.: Gel permeation chromatography on porous poly(ethylene glycol methacrylate). *Collection of Czechoslovak Chemical Communications* **32**, 3881–3887 (1967).
- [41] Ross, W. D.; Jefferson, R. T.: Formed Open-Pore Polyurethane as Chromatography Supports. *Journal of Chromatographic Science* **8**:7, 386–389 (1970).
- [42] Siouffi, A.M.: About the C term in the van Deemter's equation of plate height in monoliths. *Journal of Chromatography A* **1126**:1–2, 86–94 (2006).
- [43] Okubo, M.; Wang, Z.; Yamashita, T.; Ise, E.; Minami, H.: Morphology of micron-sized, monomer-adsorbed, crosslinked polymer particles having snowmanlike shapes prepared by the dynamic swelling method . *Journal of Polymer Science, Part A Polymer Chemistry* **39**, 3106–3111 (2001).
- [44] Švec, F.; Frechet, J. M. J.: Continuous rods of macroporous polymer as high-performance liquid chromatography separation media. *Analytical Chemistry* **64**:7, 820–822 (1992).

- [45] Ishizuka, N.; Minakuchi, H.; Nakanishi, K.; Soga, N.; Nagayama, H.; Hosoya, K.; Tanaka, N.: Performance of a Monolithic Silica Column in a Capillary under Pressure-Driven and Electrodriven Conditions. *Analytical Chemistry* **72**:6, 1275–1280 (2000).
- [46] Chriswanto, H.; Wallace, G. G.: Characterization of polyaniline using chromatographic studies. *Chromatographia* **42**:3-4, 191–198 (1996).
- [47] Taraba, L.; Křížek, T.: Study of polyaniline-coated silica gel as a stationary phase in different modes of capillary liquid chromatography. *Monatshefte für Chemie - Chemical Monthly* **148**, 1605–1611 (2017).
- [48] Liptáková, T.; Alexy, P.; Gondár, E.; Khunová, V.: *Polymérne konštrukčné materiály*. Žilina, EDIS, 2012.
- [49] Yang, Y.; Chen, S.; Xu, L.: Enhanced Conductivity of Polyaniline by Conjugated Crosslinking. *Macromolecular Rapid Communications* **32**:7, 593–597 (2011).
- [50] Ayad, M.; Zaghlol, S.: Nanostructured crosslinked polyaniline with high surface area: Synthesis, characterization and adsorption for organic dye. *Chemical Engineering Journal* **204–206**, 79–86 (2012).
- [51] US Pat 4940517. Wei, Y.: *Polymerization of aniline and its derivatives*. 10.7.1990
- [52] Wang, X.; Deng, J.; Duan, X.; Liu, D.; Guo, J.; Liu, P.: Crosslinked polyaniline nanorods with improved electrochemical performance as electrode material for supercapacitors. *Journal of Material Chemistry A* **2**, 12323–12329 (2014).
- [53] Holdšvendová, P.; Coufal, P.; Suchánková, J.; Tesařová, E.; Bosáková, Z.: Methacrylate monolithic columns for capillary liquid chromatography polymerized using ammonium peroxodisulfate as initiator. *Journal of Separation Science* **26**:18, 1623–1628 (2003).
- [54] Yang, Y.; Chen, S.; Xu, L.: Enhanced Conductivity of Polyaniline by Conjugated Crosslinking. *Macromolecular Rapid Commun* **32**, 593–597 (2011).
- [55] Coufal, P.; Čihák, M.; Suchánková, J.; Tesařová, E.; Bosáková, Z.; Štulík, K.: Methacrylate monolithic columns of 320 μm I.D. for capillary liquid chromatography. *Journal of Chromatography A* **946**:1–2, 99–106 (2002).