UNIVERZITA KARLOVA V PRAZE

P ř í r o d o v ě d e c k á f a k u l t a

Katedra fyzikální a makromolekulární chemie

NANÁŠENÍ POLYANILINOVÝCH FILMŮ NA EPOXIDOVÉ PRYSKYŘICE

MARTIN PLAČEK

Bakalářská práce

Praha 2008

Prohlašuji, že jsem svou bakalářskou práci vypracoval samostatně na Katedře fyzikální a makromolekulární chemie Přírodovědecké fakulty University Karlovy pod odborným vedením Prof. RNDr. Jiřího Vohlídala, CSc. V případě, že jsem použil cizí nebo již publikované výsledky, uvedl jsem zdroje v seznamu použité literatury.

Souhlasím s případným zapůjčením této práce.

V Praze, dne 5. června 2008.

Děkuji svému školiteli Prof. RNDr. Jiřímu Vohlídalovi, CSc. a konzultantovi Mgr. Michalu Bláhovi za odborné vedení bakalářské práce, trvalý zájem, cenné rady a pomoc při závěrečném vyhodnocování výsledků. Dále děkuji všem ostatním členům Katedry fyzikální a makromolekulární chemie za pomoc při řešení celé řady dílčích problémů a za vytvoření dobré pracovní atmosféry. V neposlední řadě děkuji rodičům za podporu, kterou mi poskytovali během studia.

Obsah

1. ÚVOD 5

1.1 Vodivé polymery 5

1.1.1 Polyaniliny a jejich charakterizace 6

1.1.2 Aplikace a perspektivy užití polyanilinu 9

1.2 Způsoby přípravy polyanilinu 9

1.2.1 Elektrochemická polymerizace 10

1.2.2 Chemická oxidační polymerizace 10

1.2.3 Katalytické způsoby přípravy 12

1.2.4 Disperzní polymerizace 13

1.3 Polyanilinové filmy 15

1.4 Epoxidové pryskyřice 16

2. CÍL PRÁCE 18

3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST 19

3.1 Použité chemikálie 19

3.2 Vzorky – epoxidové destičky 20

3.3 Polymerizace 21

3.3.1 Stechiometrická oxidační polymerizace peroxodisíranem amonným 22

3.3.2 Katalytická oxidační polymerizace systémem $H_2O_2/FeCl_3$ 22

3.4 Metody studia polymerů 23

3.4.1 UV/vis spektroskopie 23

3.4.2 FTIR spektroskopie 23

3.4.3 Měření elektrického odporu 24

4. VÝSLEDKY A DISKUZE 25

4.1 Polyaniliny – příprava a charakterizace 25

4.1.1 Polymerizace stechiometrickým množstvím $(NH_4)_2S_2O_8$ 25

4.1.2 Polymerizace katalytickým systémem $FeCl_3/H_2O_2$ 31

4.2 Charakterizace polyanilinových filmů 35

5. ZÁVĚR 45

6. SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY 46

Seznam použitých zkratek a symbolů

A	průřez polyanilinové vrstvy nanesené na epoxidové vzorky [cm^2]
A_{400}	absorbance při vlnové délce 400 nm
ANI	anilin
d_f	tloušťka filmu [nm]
c	molární koncentrace [$mol \cdot dm^{-3}$]
DRIFT	infračervená difusní reflektanční spektroskopie s Fourierovou transformací
EB	emeraldinová báze
ES	emeraldinová sůl
FTIR	infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací
IR	infračervená spektroskopie
κ	měrná elektrická vodivost [$S \cdot cm^{-1}$]
l	vzdálenost mezi elektrodami při měření elektrického odporu [cm]
LEB	leukoemeraldin
NMP	N-methylpyrrolidon (1-methyl-2-pyrrolidinon)
PANI	polyanilin
PB	pernigranilinová báze
PS	pernigranilinová sůl
PVP	poly(vinylpyrrolidon)
R	elektrický odpor [Ω]
r.t.	laboratorní teplota
s	šířka epoxidového vzorku [cm]
T	reakční teplota [°C]
t	reakční čas [min]
TEA	triethylamin
$\tilde{\upsilon}$	vlnočet [cm^{-1}]
UV/vis	spektroskopie v ultrafialové a viditelné oblasti

1. ÚVOD

1.1 Vodivé polymery

Vodivé polymery jsou látky, které mají elektrické, magnetické a optické vlastnosti podobné kovům či polovodičům, ale zároveň si zachovávají zpracovatelnost a mechanické vlastnosti typické pro běžné polymery. Na rozdíl od ostatních polymerů však vykazují vlastní elektrickou vodivost. Ta je umožněna pravidelným střídáním jednoduchých a dvojných vazeb (konjugací) v molekulární struktuře. Kromě konjugace je dalším nezbytným předpokladem elektrické vodivosti přítomnost pohyblivých nosičů náboje, které transport po řetězci zprostředkovávají. Tyto nosiče vznikají procesem, který je v analogii s klasickými polovodiči nazýván dopováním. Mezi dopováním anorganických a organických polovodičů je ovšem podstatný rozdíl. Zatímco u anorganických látek výrazně ovlivňují vlastnosti již stopové koncentrace dopující látky, u polymerů je třeba dosáhnout koncentrací řádově vyšších, tj. jednotek až desítek procent.

Moderní historie těchto látek začíná v roce 1977, kdy Shirakawa a kol.[1] popsali způsob zvyšování vodivosti *trans*-polyacetylenu jeho vystavením parám jódu. Zejména díky omezené stabilitě polyacetylenu na vzduchu se však později pozornost přesunula na další mnohem stabilnější polymery, polyanilin, polypyrrol, polythiofen, polyfenylen, poly(*p*-fenylenvinylen) a další. Za objev a rozvoj vodivých polymerů byla udělena japonskému chemikovi Shirakawovi, americkému chemikovi MacDiarmidovi a americkému fyzikovi Heegerovi v roce 2000 Nobelova cena za chemii[2].

Díky svým elektrickým, dielektrickým a optickým vlastnostem nalezly vodivé polymery celou řadu aplikací. Původní myšlenka, že by vodivé polymery mohly nahradit kovy, byla záhy opuštěna, protože mechanickými, a tedy konstrukčními vlastnostmi se kovům nevyrovnají. Byly však nalezeny mnohé praktické aplikace v čistě materiálové oblasti (např. antikorozní ochrana kovů, barevné úpravy recyklovaných plastů, antistatické úpravy fotografických filmů, podlahových krytin, povrchů, obalů a dalších výrobků) i v mnoha technicky náročnějších oblastech analytické chemie, mikroelektroniky, zobrazovací techniky aj. (např. senzory, fotovoltaické články, elektronické a fotoelektronické prvky, displeje, integrované obvody apod.)[2-6].

1.1.1 Polyaniliny a jejich charakterizace

Mezi nejčastěji studované vodivé polymery patří polyaniliny (PANI). Tato látka, jejíž mnohé vlastnosti ovlivňuje výskyt dusíkových atomů v hlavním řetězci, byla známa již od 19. století jako anilinová čerň. Jedná se tedy o jeden z nejstarších organických polymerů, které člověk vytvořil[2]. PANI existuje v řadě forem, které se liší stupněm oxidace či protonace[7]. Jednotlivé formy uvedené na Schématu 1.1[4] je mezi sebou možné převádět odebíráním nebo dodáváním elektronů chemickou či elektrochemickou oxidací a redukcí a změnou pH prostředí, v němž se nacházejí.

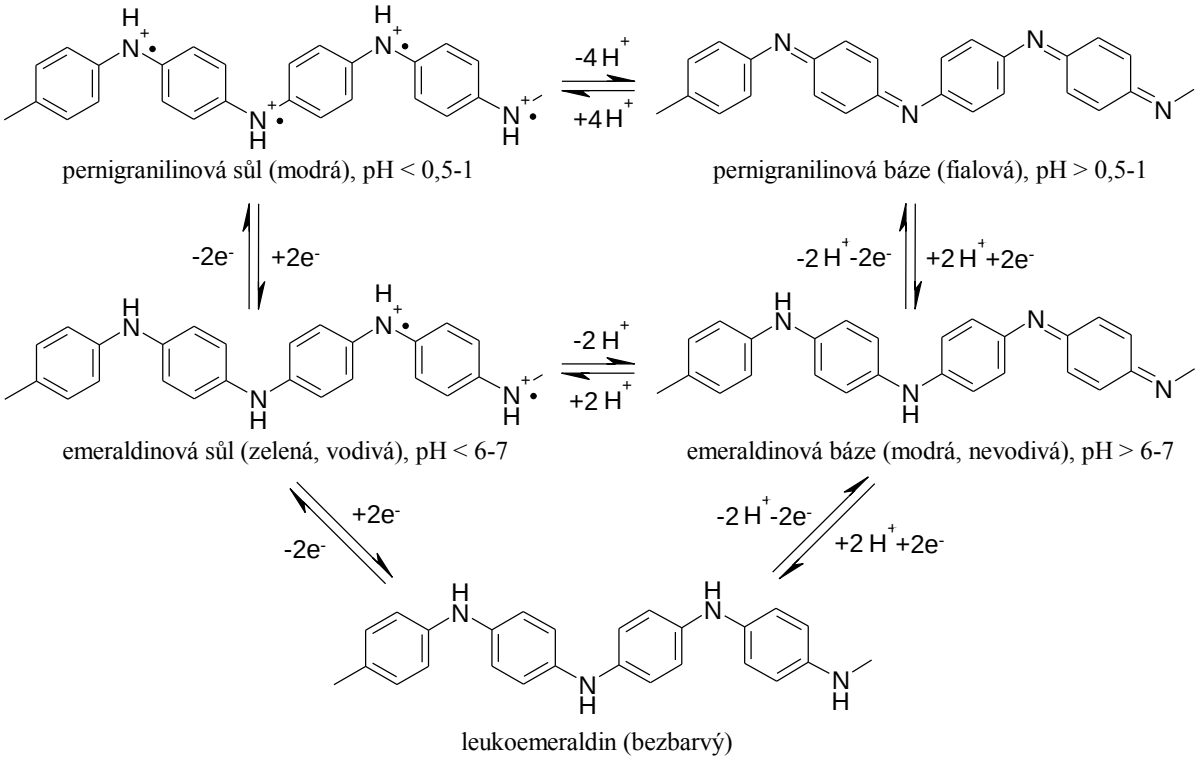


Schéma 1.1: Jednotlivé formy polyanilinu[4]

Jednotlivé formy se navzájem odlišují svou chemickou strukturou, stabilitou, zbarvením a elektrickými vlastnostmi. Nejvíce oxidovanou formou je pernigranilin, středně oxidovanou formou je emeraldin a redukovanou formou je leukoemeraldin. Na rozdíl od většiny ostatních vodivých polymerů, u nichž je dopování čistě redoxním procesem, je v případě polyanilinových polymerů součástí dopování též protonace jejich řetězců. Při reakci emeraldinové báze (EB) či pernigranilinové báze (PB) s kyselinou zůstane zachován počet elektronů v polymerním řetězci, ale změní se jejich rozložení. Použijeme-li jako donor

protonu anorganickou či organickou kyselinu, iminové báze poskytnou reakcí s kyselinou sůl a měrná vodivost polymeru vzroste až o deset řádů[8].

Emeraldinová sůl (ES) může existovat v různých izomerních podobách uvedených na Schématu 1.2. Z energetického hlediska se totiž ukazuje jako výhodný přesun elektronů z volných elektronových párů na dusíku do chinoidních struktur, které se tím změní na aromatické (benzenoidní), a to i za cenu toho, že na dusících zbudou nepárové elektrony. Vzniká tak dikation diradikál (bipolaron). Tato skupina se může přenosem elektronů rovnoměrně rozložit po řetězci a vytvořit kation-radikálovou (polaronovou) strukturu. Nepárové elektrony přebírají roli nosičů náboje. Důkazem je vlastní elektrická vodivost polyanilinu hydrochloridu v rozsahu 5 – 15 $S \cdot cm^{-1}$[4].

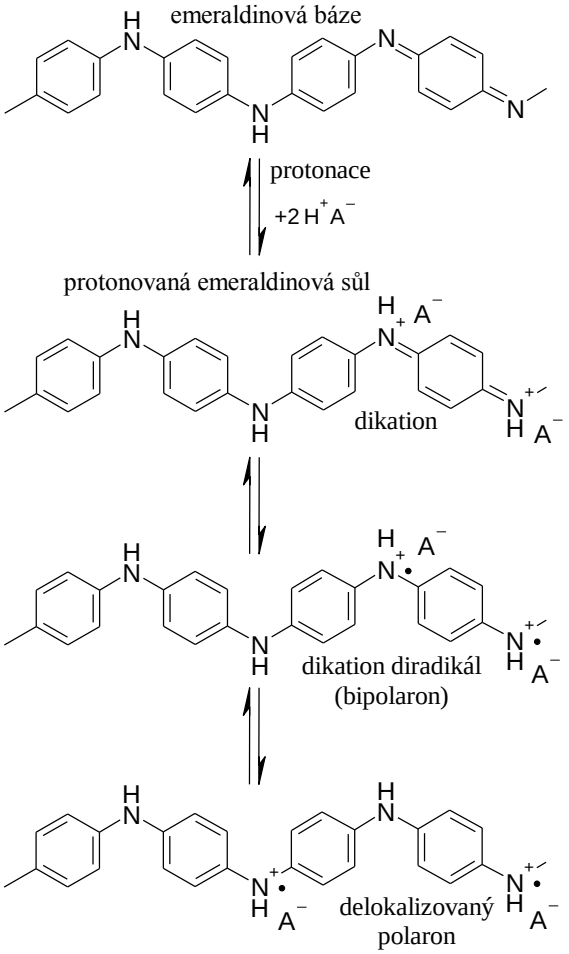
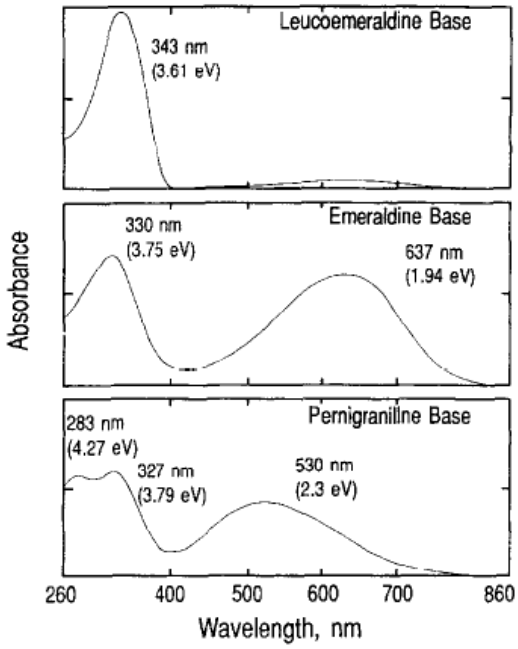


Schéma 1.2: Přechod od nevodivé formy k vodivé a jednotlivé izomery ES[4]

Charakteristické informace o oxidačním stavu polyanilinů poskytují jejich UV/vis spektra. Na rozdíl od většiny jiných látek, u kterých nemůžeme na základě UV/vis spekter usuzovat na detaily jejich struktury, je toto u polyanilinů možné.

Typická UV/vis absorpční spektra leukoemeraldinu, emeraldinové báze a pernigranilinové báze v N-methylpyrrolidonu (NMP) jsou zobrazena na Obr. 1.1[9].



Obr. 1.1: UV/vis absorpční spektra polyanilinových bází v NMP[9]

Leukoemeraldinová forma polyanilinu (LEB) vykazuje pouze jeden pás při 343 nm (3,61 eV)[10], který přísluší π-π* přechodům benzenoidních jednotek, a proto se nazývá B-pás. EB má vedle tohoto pásu, který je posunutý k 330 nm (3,75 eV), ještě též pás u 634 nm (1,96 eV), který přísluší elektronovým přechodům z HOMO (highest occupied molecular orbital) benzenoidních jednotek do LUMO (lowest unoccupied molecular orbital) chinoidních jednotek. K tomuto tzv. Q-pásu excitonového původu přispívají jak intramolekulární, tak i intermolekulární přechody. Poměr intenzit Q-pásu a B-pásu (pro EB roven cca 1,2) je v úzké korelaci s oxidačním stupněm, kvalitou a vlastnostmi PANI. Pokud je EB plně oxidována na PB, Q-pás je nahrazen jiným pásem při 550 nm (2,25 eV), který je přisuzován tzv. „Peierlsovu gapu“ typickému pro konjugované systémy. UV/vis spektrum ES Q-pás neobsahuje, ale obsahuje dva nové pásy v oblastech od 400 do 450 nm a od 700 nm do NIR (near infrared) oblasti, které příslušejí polaronovým přechodům v protonovaných konjugovaných řetězcích[11-14].

Jelikož maxima absorpčních pásů ve viditelné oblasti záleží na pH prostředí, bývají vlastní měření prováděna jednak v dimethylsulfoxidu (DMSO), ve kterém je zachováván protonovaný stav polymeru a jednak v NMP s přídavkem 0,5 obj. % triethylaminu (TEA), ve kterém jsou preferovány bazické formy.

1.1.2 Aplikace a perspektivy užití polyanilinu

Polyanilin, stejně jako ostatní vodivé polymery, v sobě kombinuje elektrické vlastnosti polovodičů s mechanickými a užitnými parametry polymerů. To umožňuje široké spektrum možností jeho využití. V současné době již nalezl uplatnění jako vodivá složka do běžných vodivých kompozitů, jako antistatická vrstva fotografických filmů, podlahových krytin či obalů, jako barevné aditivum do recyklovaných plastů atd. Jednou z nejvýznamnějších současných aplikací polyanilinu je jeho použití v oblasti ochrany kovů proti korozi[4]. V oblasti analytické chemie se využívá pro konstrukci čidel různých senzorů chemických látek, tzv „elektronických nosů či jazyků“[5].

Mezi velice perspektivní oblasti patří tzv. „plastová“ mikroelektronika. V této oblasti již byly zkonstruovány první polymerní tranzistory, čipy a tištěné integrované obvody. Možné uplatnění je i v zobrazovací technice a solárních či palivových článcích[2]. Z dalších aplikací bývají v popularizujících článcích často uváděny tzv. „elektronické tapety“ či „inteligentní okna“, která jsou schopna proměny na přání uživatele. Mnohem odvážnější vize se týkají vývoje „neviditelných“ letadel, která mohou měnit své zbarvení v závislosti na pozadí. V jiných aplikacích může být PANI použit pro izolaci ušlechtilých kovů z odpadních vod nebo také pro zvýšení katalytické účinnosti palladiových a platinových katalyzátorů při hydrogenačních reakcích[4]. V textilním průmyslu se testuje pokrývání tkanin vrstvou PANI. Takovéto látky jsou poté schopny absorbovat elektromagnetické záření, čehož lze využít při vývoji maskovacích sítí či redukci vyzařování elektronickými přístroji. Neméně zajímavou aplikací je konstrukce aktuátorů a umělých svalů pro mikrorobotiku, které jsou schopny převádět změny elektrického napětí na mechanické pohyby, jakými jsou ohyb či kmitání[3]. Určitě ne poslední, ale poměrně málo očekávanou aplikací, je ochrana dřeva proti hoření[15].

1.2 Způsoby přípravy polyanilinu

Polyaniliny se obecně připravují přímou oxidací anilinu (ANI), buďto vhodným chemickým oxidačním činidlem, nebo elektrochemickou oxidací na různých elektrodových materiálech. V poslední letech se pozornost věnuje i katalytickému způsobu oxidace, jehož cílem je zefektivnění přípravy PANI a jeho vysoká čistota, a také disperzním polymerizacím, které umožňují přípravu vodných koloidních disperzí PANI, který je jinak ve vodě nerozpustný.

1.2.1 Elektrochemická polymerizace

Elektrochemická oxidace je vhodná pro přípravu polymerních filmů nanesených na vodivém materiálu anody. Tato metoda je užitečná pro výrobu senzorů pro analytické a diagnostické účely, složených z receptoru pro určitou látku ukotveného na vodivém polymerním filmu. Není však vhodná pro průmyslovou výrobu ve velkém měřítku. Naopak výhodou této metody je, že výsledný produkt vykazuje dostatečnou čistotu a nemusí být nutně purifikován, aby se odstranila případná zbytková množství původní reakční směsi. Nabízí se také snadné propojení se spektroskopickými technikami, jako je UV/vis, IR a Ramanova spektroskopie či konduktometrie, vhodnými pro *in situ* charakterizaci[6].

1.2.2 Chemická oxidační polymerizace

Při chemické oxidační polymerizaci je monomer oxidován stechiometrickým množstvím oxidačního činidla. Tato metoda přípravy PANI již našla řadu uplatnění v průmyslové výrobě, přestože má své podstatné nevýhody. Jelikož počáteční látkové množství oxidantu obvykle převyšuje díky požadované stechiometrii počáteční látkové množství monomeru, zůstane v roztoku po proběhnutí vlastní polymerizační reakce značné množství rozpuštěných anorganických látek, které kontaminují výsledný polymer. Tyto nečistoty mohou různým obvykle nepříliš definovaným způsobem ovlivňovat vlastnosti polymeru, což je důležité zejména pro aplikace v elektronice. V polymerech mohou působit jako dopanty, zhášeče excitovaných stavů, pasti na nosiče náboje nebo jako katalyzátory oxidačních degradací polymerů. Odstraňování těchto nečistot je velmi obtížné, protože polyaniliny jsou obtížně rozpustné, a také zdlouhavé. Obvykle se odstraňují opakovaným srážením, adsorpcí na různých sorbentech nebo promýváním vhodnými rozpouštědly. Žádná z těchto technik se nejeví jako dostatečně účinná. Další nevýhodou je produkování značného objemu odpadních rozpouštědel[16].

Mezi používaná oxidační činidla patří peroxodisíran amonný, chlorid železitý, peroxid vodíku, dichroman draselný, jodičnan draselný[17] aj. Samotná polymerizace se provádí v kyselém prostředí obvykle 0,2 – 2°M kyseliny chlorovodíkové či sírové. Pro přípravu PANI je nejčastěji používána, a tím pádem nejdetailněji prostudována, oxidace peroxodisíranem amonným v kyselém vodném prostředí. Na průběh polymerizace má vliv řada faktorů, např. pH, reakční teplota, zvolená kyselina[18] a také počáteční koncentrace monomeru a molární poměr monomer:oxidant[19].

Prvním krokem při oxidaci anilinu, který v kyselém prostředí existuje převážně jako aniliniový kation, je tvorba kation radikálu anilinu. Tento proces je nezávislý na pH a je rychlost určujícím krokem polymerizační reakce. Kation radikály anilinu dále rekombinují na benzidin nebo 4-aminodifenylamin nebo se podílí na růstu polyanilinového řetězce[6].

V prvotním stádiu polymerizace reakční směs modrá, což odpovídá tvorbě nízkomolekulárních kationtů, jejichž struktura není přesně známa. Později se modrá barva prohlubuje, což indikuje protonovanou pernigranilinovou strukturu ve formě dikation diradikálu. Poté, co se spotřebuje veškeré oxidační činidlo a v reakční směsi zbude ještě nezreagovaný anilin, úlohu oxidantu přebírá pernigranilinová sůl (PS), která se sama redukuje na ES, v důsledku čehož se barva reakční směsi změní na zelenou. Předpokládaný mechanismus reakce je uveden na Schématu 1.3[7].

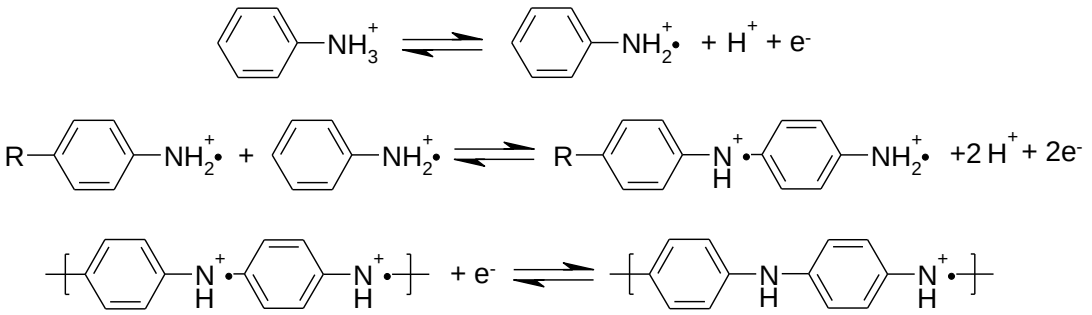


Schéma 1.3: Předpokládaný mechanismu chemické oxidační polymerizace anilinu[7]

Studiem reprodukovatelnosti přípravy PANI chemickou oxidací peroxodisíranem amonným se zabývali Stejskal a kol.[20]. Inspirací jim byla teze, že existuje tolik polyanilinů, jako je počet lidí, kteří je připravovali. Tato skutečnost byla experimentálně potvrzena v rámci studie, během níž osm osob s rozdílnými zkušenostmi z pěti různých institucí v různých zemích provádělo podle jednotného návodu polymerizaci anilinu. Ačkoli by se dalo očekávat, že naměřené elektrické vodivosti jednotlivých vzorků se nebudou příliš lišit, opak byl pravdou. Nejenže tomu tak bylo u vzorků v rámci celého projektu, ale i u vzorků připravených stejnou osobou. Relativní směrodatná odchylka všech hodnot naměřených vodivostí činila 40 %. I když lze zhruba 5 % přičíst chybám vzniklým při lisování tablet a dalších 3,5 % chybám vzniklým při měření elektrické vodivosti v důsledku kolísání teploty, rozdílnost naměřených hodnot je stále velká a neumožňuje přiřadit vzorkům PANI jednotnou hodnotu elektrické vodivosti.

1.2.3 Katalytické způsoby přípravy

Jak již bylo zmíněno, nevýhodou chemické oxidační polymerizace je to, že probíhá jako stechiometrický proces a molární poměr oxidantu ku monomeru bývá větší než jedna, výsledkem čehož je značná kontaminace vzniklého polymeru vedlejšími produkty, jejichž odstraňování je poměrně náročné a drahé[21]. Nedostatečná reprodukovatelnost vlastností polymerů připravených touto metodou je zřejmě důsledkem právě této kontaminace[20]. Proto se od devadesátých let minulého století datuje snaha o vývoj polymerizačních postupů, které by tyto komplikace eliminovaly. Jako velice výhodné se jeví převést tyto polymerizace na katalytické procesy, které pracují s mnohem menšími látkovými množstvími oxidantů.

Jedním z nejstudovanějších je katalytický systém složený z peroxidu vodíku jako oxidantu a chloridu železnatého nebo železitého jako katalyzátoru[22]. Hlavní výhodou je, že redukcí peroxidu vodíku vzniká pouze voda, čímž se velice zjednodušuje další zpracování. Studiem tohoto systému se zabývali Sun a kol.[23]. Bylo zjištěno, že tento systém je efektivní pro polymerizaci polyanilinu za laboratorní nebo snížené teploty a že získaný PANI vykazuje dle autorů stejnou chemickou strukturu a elektrickou vodivost jako PANI připravený oxidací peroxodisíranem amonným. Kombinace peroxidu vodíku a katalytického množství chloridu železitého v prostředí kyseliny chlorovodíkové vedlo k synergickému efektu, tedy jevu, kdy průběh reakce byl výrazně lepší než při odděleném použití Fe^{3+} či H_2O_2.

Stejná skupina se zabývala optimalizací reakčních podmínek[24] pro tento katalytický systém. Výtěžek, elektrická vodivost a limitní viskozitní číslo vzorku závisí na počátečním látkovém množství katalyzátoru, reakční teplotě, počáteční koncentraci anilinu a kyseliny a počátečním poměru látkových množství oxidantu a anilinu. Autoři se domnívají, že rychlost určujícím krokem není reakce peroxidových radikálů s anilinem, ale rozklad peroxidu vodíku na radikály, který je v tomto případě výrazně urychlen katalytickým působením Fe^{2+} iontů. Při nižších teplotách se rozklad H_2O_2 zpomaluje a anilin je polymerizován pomaleji. Naopak při vyšších teplotách reakční rychlost vzrůstá, ale bohužel zároveň vzroste i rychlost bočních (kompetitivních) reakcí, a s tím se zhorší regularita vznikajícího polymeru.

Oproti tomu mechanismus navržený Svobodou a kol.[16] předpokládá dvojí úlohu kationtů Fe^{3+}. Jednak oxidují anilin na PANI, přičemž jsou redukovány na kationty Fe^{2+}, které jsou zpět reoxidovány peroxidem vodíku. Zřejmě se však také podílí na rozkladu H_2O_2 na ·OH radikály, které se rovněž podílejí na polymerizaci anilinu. Volné ·OH radikály jsou pak zodpovědné za bočné reakce, které mají za důsledek tvorbu defektů ovlivňujících vlastnosti katalyticky připraveného PANI. Navržený mechanismus je uveden na Schématu 1.4.

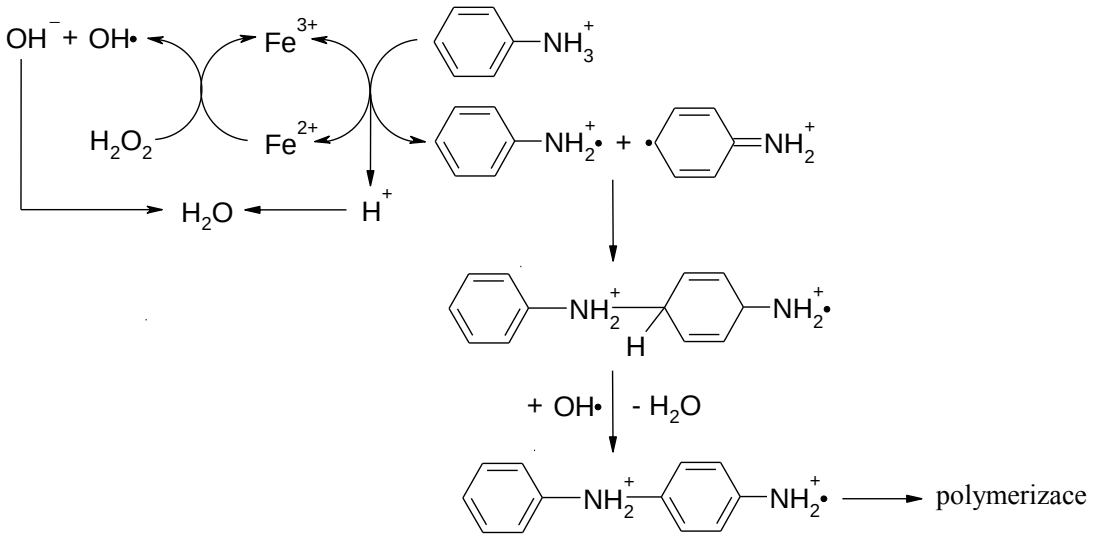


Schéma 1.4: Předpokládaný mechanismus polymerizace anilinu katalytickým systémem Fe^{3+}/H_2O_2[16]

Dosud diskutovaný katalytický systém není jediným katalytickým způsobem přípravy PANI. Polyanilin je možno připravovat také systémem Fe^{3+}/O_3[25] skládajícím se z železitých kationtů a ozónu, který je levnější než peroxid vodíku a je možné jej relativně jednoduše získávat ze vzdušného kyslíku. Jiná studie se zabývá možností použití katalytických systémů obsahujících kyslík jako oxidant a různé soli mědi ($Cu(BF_4)_2$, $Cu(CH_3COO)_2$, $Cu(NO_3)_2$, CuI, $CuBr_2$, CuBr, $CuCl_2$, CuCl a $CuSO_4$) jako katalyzátory[21].

1.2.4 Disperzní polymerizace

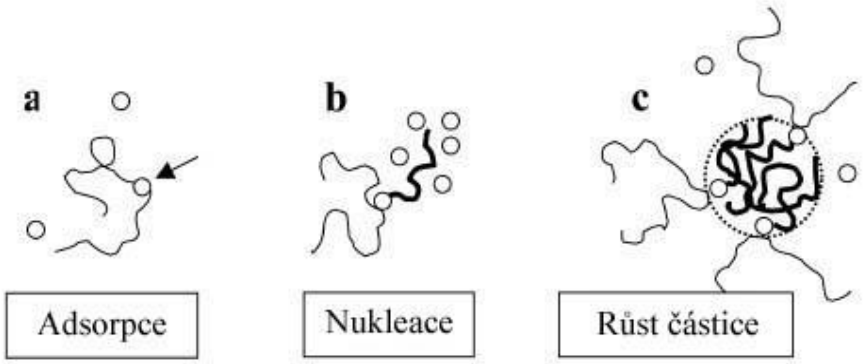
Vodivé polymery jsou oproti jiným polymerním materiálům obtížně zpracovatelné. V běžných rozpouštědlech se nerozpouštějí nebo se rozpouštějí jen velmi obtížně a v omezené míře, nelze je převést do taveniny a manipulace s takovými rozpouštědly, jako je koncentrovaná kyselina sírová, přináší řadu technických potíží. Jedním z možných způsobů, jak zjednodušit následné zpracování, je příprava vodných koloidních disperzí. Obecně, koloidní systém obsahuje pevnou, kapalnou či plynnou složku rozptýlenou v nadbytku druhé složky. Velikost dispergovaných částic je 1 – 1000 nm. V případě vodivých polymerů se jedná o pevné částice polymeru rozptýlené v kapalném rozpouštědle. Tyto koloidy jsou připravovány disperzní polymerizací[3].

Před začátkem polymerizace je v reakční směsi přítomen monomer mísitelný s rozpouštědlem, avšak připravený polymer je v reakční směsi nerozpustný. Když však polymerizace probíhá za přítomnosti sterického stabilizátoru, který je v reakční směsi rozpustný, může být vysrážení polymeru zabráněno a jsou získány dispergované částice sub-mikrometrických rozměrů[26].

V případě disperzní polymerizace anilinu byly studovány oxidace peroxodisíranem amonným za přítomnosti ve vodě rozpustných polymerů jako je poly(vinylalkohol)[27, 28] a poly(vinylpyrrolidon)[26] (PVP), surfaktantu jako je dodecylsíran sodný[29] nebo anorganických mikročástic jako je nanokoloidní silika[30]. Využití disperzní polymerizace bylo testováno i za podmínek oxidace katalytickými systémy Fe^{3+}, Fe^{2+} nebo Cu^{2+}/H_2O_2[31].

Obecně akceptovaný model stabilizace předpokládá, že makromolekuly stabilizátoru jsou adsorbovány na polymeru a vytváří sférické mikročástice, které se skládají z polymerního jádra a z pláště vytvořeného stabilizátorem, který zabraňuje agregaci částic. Stejskal a Sapurina[32] však navrhují alternativní mechanismus. Předpokládají, že stabilizátor, v jejich případě PVP, slouží jako místo pro adsorpci oligomerních iniciačních center.

Na počátku polymerizace se tvoří anilinové oligomery, které jsou hydrofobnější než původní aniliniové kationty, a proto mají snahu se adsorbovat na různé povrchy. Tím získají větší reaktivitu vzhledem k iniciaci růstu polyanilinového řetězce. Toto je principem heterogenní katalýzy, která postuluje, že reaktivita adsorbovaných molekul může být zvětšena díky změnám v distribuci elektronové hustoty. V případě disperzní polymerizace přebírá úlohu povrchu molekula stabilizátoru. Oligomer anilinu se adsorbuje na řetězec stabilizátoru a vytvoří iniciační centrum růstu řetězce PANI. Díky auto-akceleračnímu mechanismu probíhá tvorba dalších oligomerů a samotná polymerizace v blízkém okolí centra. Tato hypotéza byla vyslovena na základě pozorování, kdy byly koloidní částice získány jen v případě, že byl stabilizátor v reakční směsi přítomen ve fázi tvorby oligomerů. Pokud byl přidán později během růstu řetězců, došlo k precipitaci PANI. Občas je také do rostoucí koloidní částice zachycena další molekula stabilizátoru, která vytvoří její plášť, a tím ji chrání před agregací. Nastíněný model je uveden na Obr. 1.2[33].

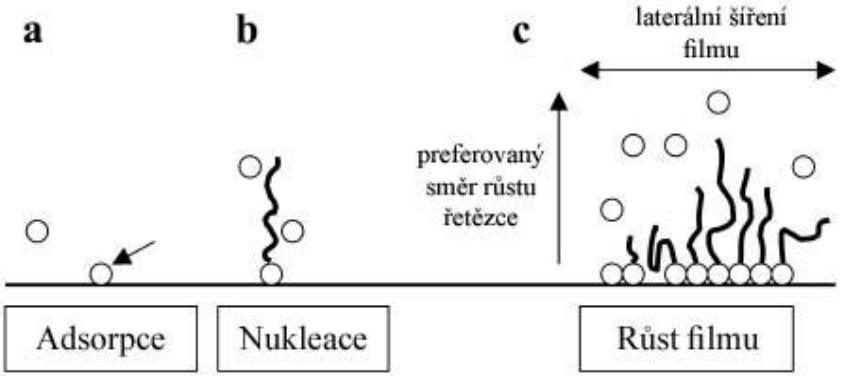


Obr. 1.2: Model formování koloidní částice[33]; (a) adsorpce – oligomery anilinu (prázdná kolečka) adsorbují na řetězci stabilizátoru (tenká čára), (b) nukleace – stávají se reaktivnějšími a iniciují růst polyanilinového řetězce (tlustá čára) (c) růst částice – další oligomery a polyanilinové řetězce jsou vytvářeny v blízkosti centra

1.3 Polyanilinové filmy

Ukazuje se, že prakticky jakýkoli předmět vložený v průběhu polymerizace do reakční směsi se pokrývá vrstvou polyanilinu. Toho se využívá k přípravě tenkých vodivých filmů na nejrůznějších površích[5]. Polyanilinové filmy se tvoří i na stěnách reakčních nádob. Vodivé filmy mohou být také vytvořeny odpařením nebo elektrokoagulací[27] koloidních disperzí PANI nebo elektrochemickou polymerizací.

Model tvorby PANI filmů je podobný výše uvedenému modelu formování koloidních částic. Oligomery anilinu mají tendenci se adsorbovat na různé povrchy, které jsou v kontaktu s reakční směsí. Tím se stávají reaktivnější a iniciují růst polyanilinového řetězce. Díky mechanismu auto-akcelerace se v blízkosti iniciačního centra tvoří další oligomery, které se adsorbují blízko něj a podněcují růst nových řetězců, které se tímto způsobem rozrůstají po celém povrchu a vytváří film. Ze sterických důvodů jsou přednostně orientovány kolmo na podložku. Uvedený model je zobrazen na Obr. 1.3[33].



Obr. 1.3: Model formování filmu[33]; (a) adsorpce – oligomery anilinu (prázdná kolečka) adsorbují na dostupném povrchu, (b) nukleace – stávají se reaktivnějšími a iniciují růst polyanilinového řetězce (tlustá čára), (c) růst filmu – další polyanilinové řetězce rostou v blízkosti centra, film je šířen po celém povrchu

Stejně jako u vzniku koloidních částic i u tvorby filmů bylo pozorováno, že se tvoří pouze v případě, když je vhodný povrch pro jeho tvorbu vložen do reakční směsi v počáteční fázi polymerizace. Z toho je zřejmé, že oba dva procesy, jak tvorba koloidních částic, tak tvorba filmů, jsou analogické a mají společný původ[32].

Studiem tvorby filmů oxidací anilinu peroxodisíranem amonným se zabývali Stejskal a kol.[34] a Sapurina a kol.[35]. Skleněný povrch ponořený do reakční směsi urychloval polymerizaci anilinu, zatímco v ostatním objemu ještě nezačala. Výsledkem byl hladký povrch filmu. V pozdějších fázích byl precipitát PANI tvořící se v reakční směsi zabudován do rostoucího filmu, což mělo za následek zdrsnění filmu a jeho globulární morfologii. Bylo zjištěno, že tloušťka filmů se pohybuje v řádu desítek až stovek nanometrů a při snižující se

teplotě se zvyšuje. Filmy se vytvořily, i když byla reakční směs zmrzlá. Tloušťka filmů se také zvyšuje při rostoucí koncentraci reaktantů. Elektrická vodivost filmů vytvořených v rámci *in situ* polymerizace anilinu byla podobná jako u precipitátu PANI.

Riede a kol.[36] studovali tvorbu filmů během disperzní polymerizace anilinu oxidací peroxodisíranem amonným za přítomnosti stabilizátoru PVP. Zjistili, že když se do reakční směsi přidá PVP, jsou výsledné filmy tenčí než bez jeho přítomnosti. FTIR spektroskopie potvrdila, že makromolekuly stabilizátoru nejsou včleněny do struktury filmu. Elektrická vodivost filmů obecně stoupá s jejich rostoucí tloušťkou a je při srovnatelné tloušťce vyšší než v případě filmů vzniklých za nepřítomnosti stabilizátoru.

UV/vis spektra PANI filmů nanesených na skleněném povrchu během polymerizace anilinu peroxodisíranem amonným jsou charakterizována dvěma maximy, která se nacházejí v blízkosti 400 nm a 800 nm[34]. Filmy připravené za různých teplot se liší intenzitou absorpce. Za nižších teplot je intenzita absorpce vyšší než za vyšších teplot, což koreluje s jejich tloušťkou. Absorpce při vlnové délce 400 nm, A_{400}, byla vybrána pro korelaci s tloušťkou filmu, d_f, stanovenou interferometricky. Na základě proložení závislosti A_{400} na d_f regresní přímkou byl nalezen následující vztah $A_{400} = (5{,}4 \pm 0{,}2) \cdot 10^{-3} d_f$ [nm][34]. Tuto závislost lze použít k určení tloušťky filmu pomocí optické absorpce. Tvar absorpčního pásu a zanedbání rozptylových jevů však mohou být zdrojem jistých chyb.

1.4 Epoxidové pryskyřice

Epoxidové pryskyřice jsou polyethery, které se však od ostatních polyetherů liší tím, že jejich makromolekuly jsou zakončeny oxiranovými (epoxidovými) skupinami a ve svém řetězci obsahují další reaktivní skupiny, hydroxyly. Díky přítomnosti těchto reaktivních polárních skupin vynikají tyto pryskyřice adhezí ke kovům a řadě dalších materiálů s polárním povrchem. Proto jsou nejznámější jako vynikající lepidla, nátěrové hmoty a složky polymerních kompozitů.

Pro praktické účely se zásadně připravují oligomerní až hemipolymerní epoxidové pryskyřice, tzv. „předpolymery“, které se při konečném zpracování chemicky vytvrzují. Způsob vytvrzení závisí na účelu použití. Epoxidové laky, emaily, lepidla apod. se obvykle vytvrzují pomocí vícesytných aminů. Podstatou vytvrzení je otevření koncových oxiranových cyklů bazickou aminoskupinou, tedy dopolymerizování až sesíťování tekuté pryskyřice. Epoxidy pro kompozitní plasty a elektroizolační materiály se kromě aminů vytvrzují též anhydridy vícesytných kyselin. Ty reagují se sekundárními hydroxyly „předpolymeru“ za

vzniku karboxylové skupiny, která v další fázi reaguje s další hydroxylovou nebo i s epoxidovou skupinou. Hustota sesíťování pak bývá vyšší, a vytvrzený epoxid proto tvrdší. Jako výztuže epoxidových kompozitních plastů se používají skleněné tkaniny, kovové kostry, uhlíkaté kostry, kevlarová vlákna apod.[37].

Tyto polymery jsou studovány i ve Výzkumném a zkušebním leteckém ústavu, a.s. v Praze-Letňanech, kde se specializují především na aplikace v oblasti rotujících nosných ploch (vrtulové listy, vrtule).

2. CÍL PRÁCE

Cílem mého bakalářského projektu bylo testování přímého polymerizačního nanášení PANI filmů na různé epoxidové pryskyřice, které jsou využívány jako polymerní matrice kompozitních materiálů s aplikacemi v oblasti letectví. Elektricky vodivé povrchové filmy by se potenciálně mohly stát součástí vodivých systémů pro odstraňování námrazy z vrtulí.

K polymerizačnímu nanášení PANI filmů bylo využito nejrozšířenější metody polymerizace anilinu, kterou je oxidace peroxodisíranem amonným, katalytické metody využívající systém Fe^{3+}/H_2O_2 a dále obou těchto metod v disperzním provedení, k čemuž byl použit poly(vinylpyrrolidon) jako stabilizátor.

3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1 Použité chemikálie

Monomer

- anilin (p.a., 99+ %, Penta, ČR), použit po přečištění vakuovou destilací

Oxidační činidla

- peroxodisíran amonný (98+ %, Sigma-Aldrich, USA)
- hexahydrát chloridu železitého (97 %, Sigma-Aldrich, USA)
- peroxid vodíku (p.a., 30 %, Lach-Ner, ČR)

Rozpouštědla

- deionizovaná voda
- N-methylpyrrolidon (99+ %, spektrofotometrické kvality, Sigma-Aldrich, USA)
- aceton (p.a., 99,5 %, Penta, ČR)

Další chemikálie

- kyselina chlorovodíková (p.a., 35 %, Penta, ČR)
- poly(vinylpyrrolidon) (Sigma-Aldrich, USA)
- triethylamin (p.a., 99,5+ %, Fluka, Švýcarsko)
- amoniak (p.a., 25 %, Lach-Ner, ČR)
- bromid draselný (pro spektroskopii, Merck, Německo)
- oxid fosforečný (purum, Lachema, ČR), jako dehydratační činidlo

3.2 Vzorky – epoxidové destičky

Laboratorní vzorky byly dodány z Výzkumného a zkušebního leteckého ústavu, a.s. v Praze-Letňanech. Složení jednotlivých epoxidových systémů vyrobených firmou Huntsman (USA) je uvedeno v Tab. 3.1.

Tab. 3.1: Složení epoxidových systémů

systém	pryskyřice	tužidlo
1	Araldite LY5052	Aradur 5052
2	MGS L 285	MGS H 285
3	MGS L 285	MGS H 287

Při výrobě epoxidových pryskyřic se postupovalo následovně: Do odváženého množství pryskyřice se přimíchalo tužidlo, směs se pět minut ručně míchala a poté 15 minut odplyňovala pod vakuem. Následně byla směs injektována pod nízkým přetlakem do přípravku, kde došlo k vytvrzení. Takto byly připraveny polotovarové desky o rozměrech 310×240×3 mm. Ty byly dotvrzeny dle požadovaných parametrů (viz Tab. 3.2). Z desek byly potom nařezány vzorky o rozměrech 47×12×3 mm.

Tab. 3.2: Složení jednotlivých vzorků a parametry vytvrzení

vzorek	systém	vytvrzení
1	Araldite LY5052/Aradur 5052	při r.t. po dobu 8 dní
2	Araldite LY5052/Aradur 5052	při 50°C po dobu 17 hodin
3	Araldite LY5052/Aradur 5052	při 100°C po dobu 4 hodin
4	MGS285/H285	při r.t. po dobu 8 dní
5	MGS285/H285	při 50°C po dobu 17 hodin
6	MGS285/H287	při r.t. po dobu 8 dní
7	MGS285/H287	při 50°C po dobu 17 hodin

3.3 Polymerizace

Epoxidové vzorky byly pokrývány polyanilinovým filmem během *in situ* oxidační polymerizace anilinu různými oxidačními činidly. Vzorky byly nejprve zbaveny mastnoty pomocí detergentu a opláchnuty acetonem. Do reakční nádoby byly vkládány ihned po smíchání reakční směsi ve svislé poloze vždy jako celá série upevněné svou kratší stranou ve speciálně zhotoveném držáku. Vzorky byly ponořeny svými cca třemi čtvrtinami povrchu.

Polymerizace byly prováděny na vzduchu v otevřeném míchaném reaktoru, jímž byla kádinka o objemu 150 ml s vloženým magnetickým míchadlem, za laboratorní teploty bez temperování a při 0°C. Temperování reakční směsi na cca 0°C bylo realizováno jejím umístěním do Dewarovy nádoby s lázní tvořenou směsí vody a ledu. Během polymerizace byla sledována a zaznamenávána teplota pomocí teploměru ponořeného do reakční směsi. Celkový objem reakční směsi, jež byla po celý průběh reakce promíchávána, činil 100 ml. Objemové změny způsobené mísením byly zanedbány.

Po proběhnutí reakce byly vzorky vyjmuty, opláchnuty pod tekoucí teplou vodou tak, aby z nich byla odstraněna mechanicky přilnutá vrstva precipitátu, a sušeny za laboratorní teploty na vzduchu. Reakční směs byla kvantitativně převedena do centrifugačních kyvet (o objemu cca 100 ml) a centrifugována (4000 ot·min^{-1}, 15 min). Supernatant byl dekantován a precipitát promýván postupně třikrát ve 100 ml 0,2 M kyseliny chlorovodíkové a třikrát ve 100 ml acetonu. Produkt byl sušen za laboratorní teploty na vzduchu v digestoři a poté v exsikátoru nad oxidem fosforečným do konstantní hmotnosti.

Před měřením FTIR spekter byly vzorky deprotonizovány. Odvážené množství PANI (cca 100 mg) bylo přidáno do 14 ml 0,2 M vodného roztoku amoniaku, což odpovídá šestinásobnému množství vzhledem ke stechiometrii reakce. Reakční směs byla po celou dobu promíchávána. Reakční čas činil 21 hodin.

Reakční směs byla kvantitativně převedena do centrifugačních kyvet (o objemu cca 100 ml) a centrifugována (4000 ot·min^{-1}, 15 min). Supernatant byl dekantován a precipitát promýván postupně třikrát v 75 ml deionizované vody. Produkt byl sušen za laboratorní teploty na vzduchu v digestoři a poté v exsikátoru nad oxidem fosforečným do konstantní hmotnosti.

3.3.1 Stechiometrická oxidační polymerizace peroxodisíranem amonným

Bylo připraveno 50 ml roztoku anilinu ve vodě a kyselině chlorovodíkové a 50 ml vodného roztoku peroxodisíranu amonného. Oba roztoky byly vytemperovány na požadovanou teplotu a poté smíchány v reakční nádobě, což bylo považováno za začátek polymerizační reakce. Nejprve byl sledován nárůst reakční teploty a poté, co došlo k jejímu poklesu, byla reakce považována za kvantitativně proběhnutou.

Počáteční koncentrace jednotlivých složek reakční směsi byly: koncentrace anilinu (monomeru) 0,2 $mol \cdot dm^{-3}$, koncentrace peroxodisíranu amonného (oxidantu) 0,25 $mol \cdot dm^{-3}$ a koncentrace kyseliny chlorovodíkové 0,2 $mol \cdot dm^{-3}$. Molární poměr monomer:oxidant byl roven 4:5, což odpovídá stechiometrii reakce. Reakční čas za laboratorní teploty činil 12 minut, při temperování na 0°C byl prodloužen na 60 minut.

U disperzního provedení byl do reakční směsi navíc přidán sterický stabilizátor – ve vodě rozpustný poly(vinylpyrrolidon). Jeho koncentrace v reakční směsi činila 20 $g \cdot l^{-1}$. Koncentrace ostatních složek zůstaly nezměněny. Reakční čas za laboratorní teploty činil 9 minut, při temperování na 0°C byl prodloužen na 45 minut.

3.3.2 Katalytická oxidační polymerizace systémem $H_2O_2/FeCl_3$

Byl připraven roztok anilinu ve vodě a kyselině chlorovodíkové a zásobní vodný roztok chloridu železitého. Spolu s koncentrovaným peroxidem vodíku byly oba roztoky vytemperovány na požadovanou teplotu. Poté bylo k roztoku anilinu přidáno požadované množství peroxidu vodíku a nakonec určené množství chloridu železitého, což bylo považováno za začátek polymerizační reakce. Za laboratorní teploty, tedy bez temperování, byl nejprve sledován nárůst reakční teploty a poté, co došlo k jejímu poklesu, byla reakce považována za kvantitativně proběhnutou. Při temperování na 0°C reakce probíhala několik hodin, aby byl zaručen kvantitativní průběh reakce, neboť se teplota reakční směsi výrazně neměnila.

Počáteční koncentrace jednotlivých složek reakční směsi byly: koncentrace anilinu (monomeru) 0,5 $mol \cdot dm^{-3}$, koncentrace peroxidu vodíku (oxidantu) 0,375 $mol \cdot dm^{-3}$, koncentrace chloridu železitého (katalyzátoru) 0,005 $mol \cdot dm^{-3}$ a koncentrace kyseliny chlorovodíkové 1,0 $mol \cdot dm^{-3}$. Molární poměry monomer:oxidant:katalyzátor byly rovny 100:75:1, což odpovídá podstechiometrickému množství oxidantu. Reakční čas při temperování na 0°C činil 20,5 hodin.

U disperzního provedení byl do reakční směsi navíc přidán sterický stabilizátor – ve vodě rozpustný poly(vinylpyrrolidon). Jeho koncentrace v reakční směsi činila 33 $g \cdot l^{-1}$. Počáteční koncentrace ostatních složek reakční směsi byly: koncentrace anilinu (monomeru) 1,0 $mol \cdot dm^{-3}$, koncentrace peroxidu vodíku (oxidantu) 0,75 $mol \cdot dm^{-3}$, koncentrace chloridu železitého (katalyzátoru) 0,01 $mol \cdot dm^{-3}$ a koncentrace kyseliny chlorovodíkové 2,0 $mol \cdot dm^{-3}$. Molární poměry monomer:oxidant:katalyzátor byly rovny 100:75:1, což odpovídá podstechiometrickému množství oxidantu. Reakční čas za laboratorní teploty činil 12 minut, při temperování na 0°C byl prodloužen na 17 hodin.

3.4 Metody studia polymerů

3.4.1 UV/vis spektroskopie

UV/vis spektra polymerizačních produktů byla měřena na spektrofotometru Shimadzu UV–2401PC za použití křemenných kyvet o délce 1,0 cm. Jako rozpouštědlo byl použit NMP s přídavkem 0,5 obj. % TEA. Odvážené množství PANI (cca 1 mg) bylo rozpuštěno v 1 ml uvedeného rozpouštědla. Z toho roztoku bylo odebráno požadované množství tak, aby výsledná koncentrace PANI po doplnění rozpouštědlem na objem 2 ml byla cca 0,02 $g \cdot l^{-1}$.

Naměřená spektra poté byla v souladu s literaturou[9] normována na shodnou hodnotu absorbance při vlnové délce 310 nm.

UV/vis spektra filmů nanesených na vzorky byla měřena na témže spektrofotometru. Vzorky byly umístěny bez dalších úprav přímo do kyvetového prostoru kolmo na směr paprsku. Bylo měřeno proti pozadí, jímž byl příslušný epoxidový vzorek stejného typu nepokrytý filmem polyanilinu.

3.4.2 FTIR spektroskopie

FTIR spektra byla měřena na spektrometru Nicolet Magna 760 metodou difusní reflektance (DRIFT). Při této technice je vzorek rozdrcený s bromidem draselným umístěn v malém kovovém vzorkovacím kelímku a registrováno je odražené záření. Bylo měřeno proti pozadí, jímž byl čistý bromid draselný. Spektra získaná metodou difusní reflektance vypadají odlišně od standardních transmisních spekter. Proto je nutné je transformovat na jednotky Kubelka-Munk, které jsou lineární s koncentrací a odpovídají jednotkám absorbance ve spektru měřeném technikou lisovaných tablet vzorku naředěného bromidem draselným. Jednotlivá spektra byla sbírána po 64 skenech.

3.4.3 Měření elektrického odporu

Měření elektrického odporu povrchové vrstvy PANI na epoxidových vzorcích bylo provedeno na Výzkumném a zkušebním leteckém ústavu, a.s. v Praze-Letňanech. Elektrický odpor byl měřen dvouelektrodovou metodou na digitálním multimetru MASTECH MS–8218. Měření bylo provedeno na obou stranách vzorku na třech místech, tj. celkem na šesti místech. Z naměřených dat byly vypočteny průměrné hodnoty a jim příslušející směrodatné odchylky.

4. VÝSLEDKY A DISKUZE

4.1 Polyaniliny – příprava a charakterizace

V průběhu nanášení polyanilinových filmů na epoxidové vzorky vznikala v objemu reakční směsi sraženina polyanilinu, která byla vyizolována a charakterizována.

4.1.1 Polymerizace stechiometrickým množstvím $(NH_4)_2S_2O_8$

Byla provedena příprava polyanilinu metodou chemické oxidační polymerizace. Oxidací anilinu v kyselém prostředí kyseliny chlorovodíkové stechiometrickým množstvím $(NH_4)_2S_2O_8$ vzniká polyanilin ve formě zelené emeraldinové soli[7]. Souhrnný zápis polymerizační reakce je uveden na Schématu. 4.1.1.

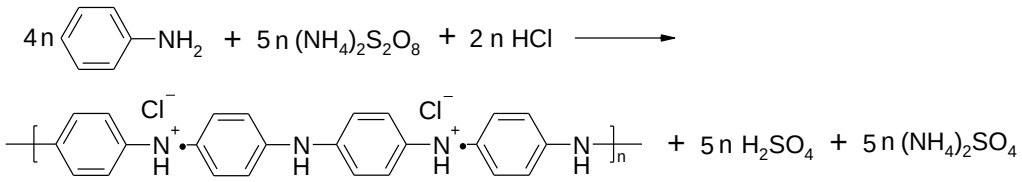


Schéma. 4.1.1: Oxidace anilinu peroxodisíranem amonným za vzniku polyanilinu (emeraldinové soli)

Polymerizace byly provedeny za laboratorní teploty a za teploty cca 0°C realizované v lázni složené ze směsi vody a ledu. Kromě těchto polymerizací byly provedeny polymerizace za přítomnosti sterického stabilizátoru – poly(vinylpyrrolidon)u (PVP). Složení reakčních směsí a dosažené výtěžky jsou uvedeny v Tab. 4.1.1.

Tab. 4.1.1: Složení reakčních směsí a dosažené výtěžky; 0,2 M anilin byl oxidován 0,25 M $(NH_4)_2S_2O_8$ (což odpovídá stechiometrii reakce) v prostředí 0,2 M HCl, celkový objem reakční směsi činil 100 ml

T [°C]	*c*(PVP) [g·l^{-1}]	*t* [min]	výtěžek[a] [%]
20-40	—	12	104
0-10	—	60	99
20-40	20	9	111
0-10	20	45	106

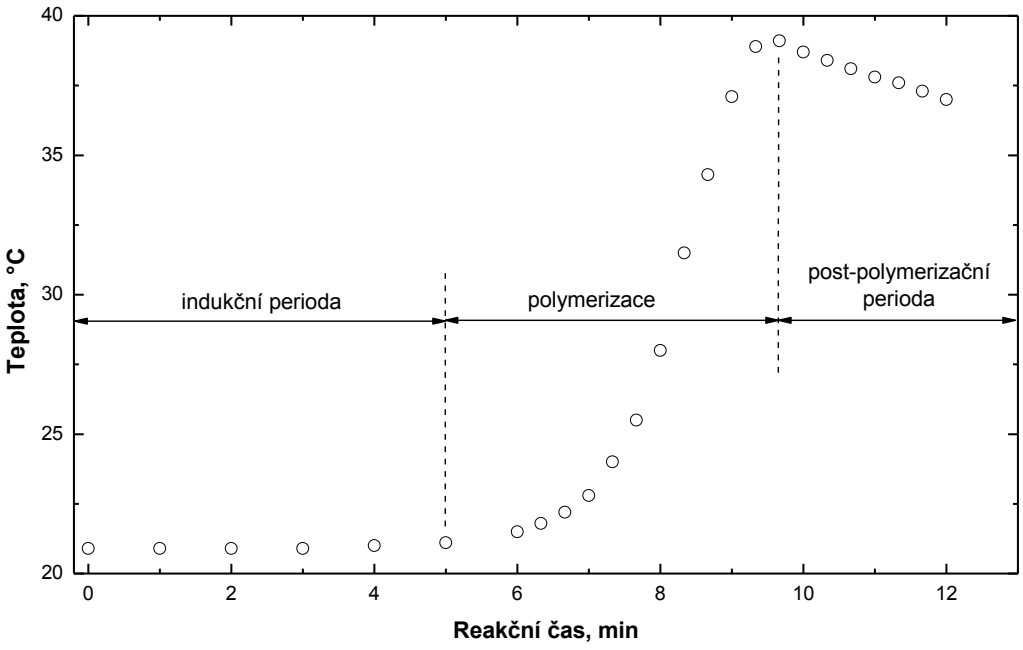
T – reakční teplota, *c* – molární koncentrace, *t* – reakční čas
[a] vypočteno vzhledem k anilinu

Výtěžky polymerů

Dosažené výtěžky odpovídají hodnotám uvedeným v literatuře[20]. Více než 100 % výtěžky lze připisovat: (a) nedostatečným vymytím odpadních látek z vlastního polymeru, (b) případné sulfonaci fenylenových skupin polymeru. V případě polymerizace za přítomnosti PVP jsou dosažené výtěžky vyšší než v případě analogické polymerizace bez jeho přítomnosti. To je možné vysvětlit tím, že část PVP je zabudována do částic polyanilinu.

Teplotní profil reakce

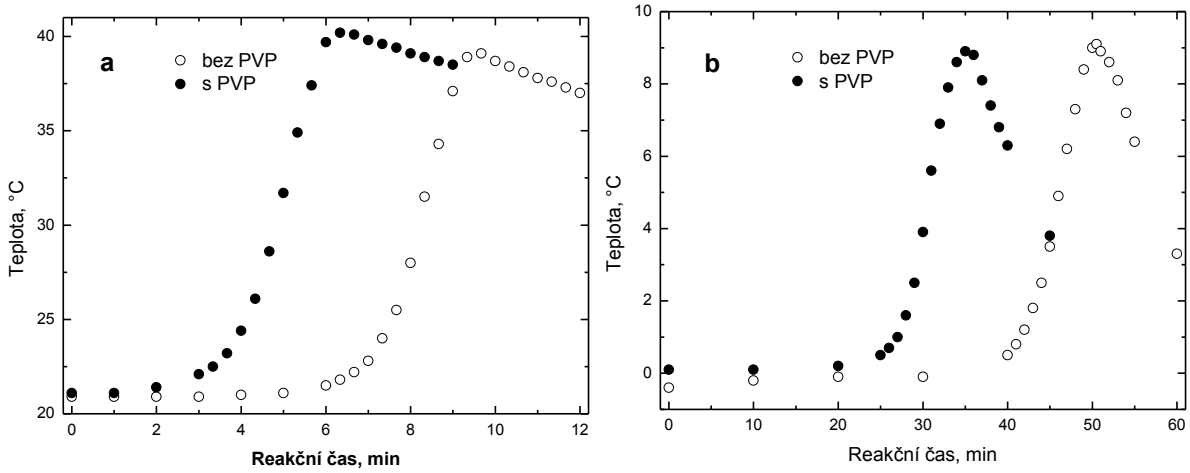
Během polymerizace bylo sledováno, jak se v jejím průběhu mění teplota reakční směsi. Průběh závislosti reakční teploty na reakčním čase je uveden na Obr. 4.1.1. Po smísení reakční směsi probíhá indukční perioda, poté následuje vlastní polymerizace, během níž teplota vzrůstá, neboť polymerizace je exotermní proces, a nakonec se reakční směs ochlazuje, což znamená, že reakce již proběhla.



Obr. 4.1.1: Teplotní profil stechiometrické polymerizace anilinu; podmínky příprava PANI: 0,2 M ANI, 0,25 M $(NH_4)_2S_2O_8$, 0,2 M HCl, ve 100 ml, při začátku reakce za lab. teploty

Z Obr. 4.1.2a a Obr. 4.1.2b je patrné, že při polymerizaci v přítomnosti PVP dochází ke zkrácení reakčního času cca o jednu čtvrtinu, a to jak při polymerizaci za laboratorní teploty, tak i za temperování chladící směsí. Tento jev je vysvětlován tím, že makromolekuly PVP

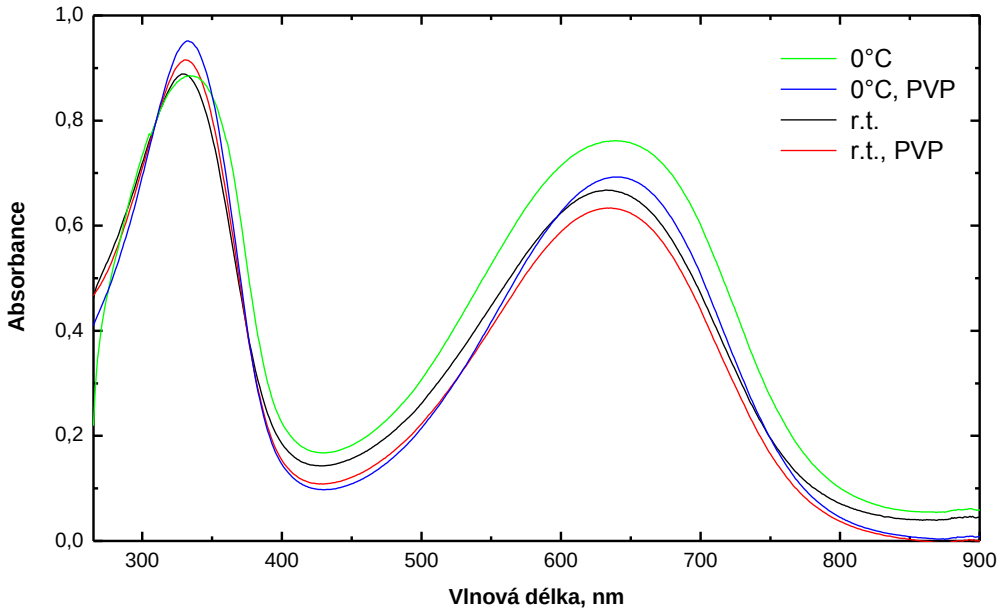
slouží jako místo pro adsorpci oligomerů anilinu, které získají vyšší reaktivitu, a tím urychlují další průběh reakce.



Obr. 4.1.2: Teplotní profily stechiometrické polymerizace anilinu; podmínky přípravy PANI: 0,2 M ANI, 0,25 M $(NH_4)_2S_2O_8$, 0,2 M HCl, popř. 20 $g \cdot l^{-1}$ PVP, ve 100 ml, při začátku reakce za lab. teploty (a) a za 0°C (b)

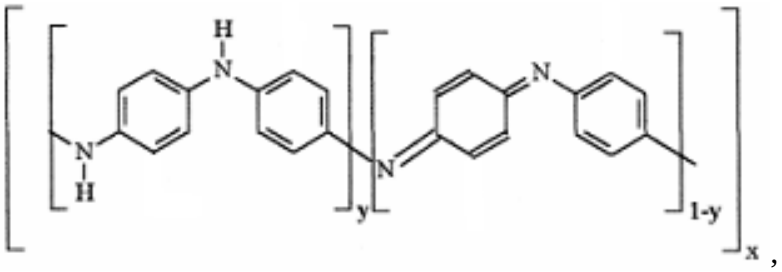
UV/vis spektra

UV/vis spektra polymerů byla naměřena v NMP s přídavkem TEA (0,5 obj. %), čímž se vyizolovaná emeraldinová sůl polyanilinu změnila na emeraldinovou bázi. Jednotlivá absorpční spektra jsou uvedena na Obr. 4.1.3.



Obr. 4.1.3: Srovnání UV/vis absorpčních spekter EB v NMP + TEA (0,5 obj. %); podmínky přípravy PANI: 0,2 M ANI, 0,25 M $(NH_4)_2S_2O_8$, 0,2 M HCl, popř. 20 $g \cdot l^{-1}$ PVP, ve 100 ml

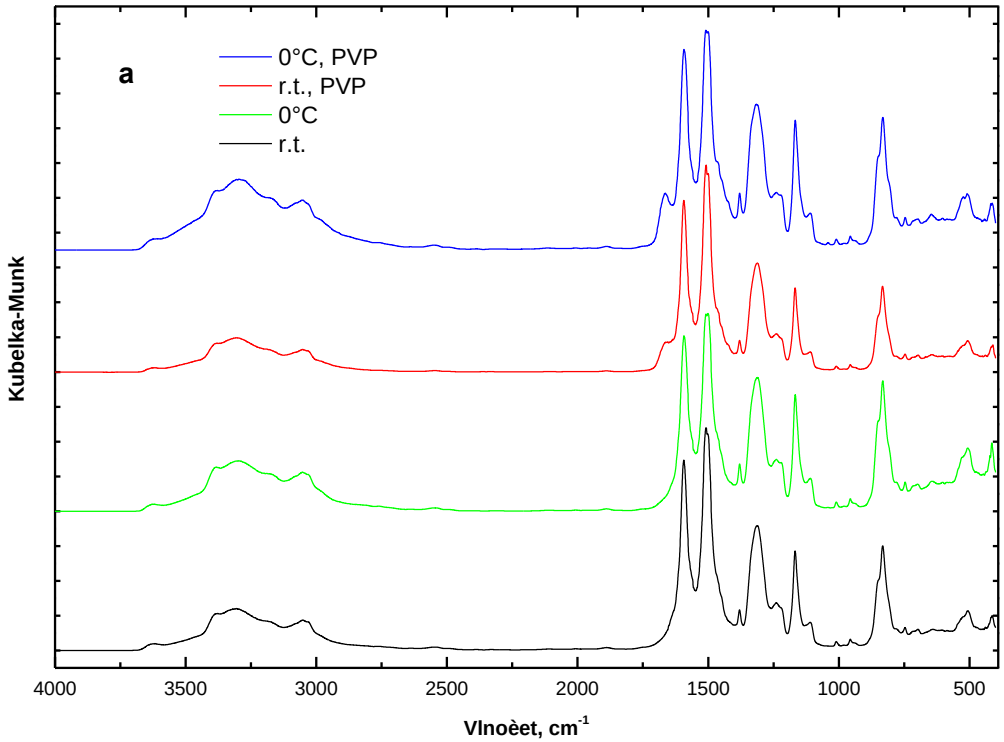
Ze spekter je evidentní, že všechny vzorky jsou ve stavu emeraldinové báze (EB). Podle poměru intenzit B-pásu ku Q-pásu je polymer připravený za teploty na 0°C bez přídavku PVP nejblíže EB o sumárním vzorci

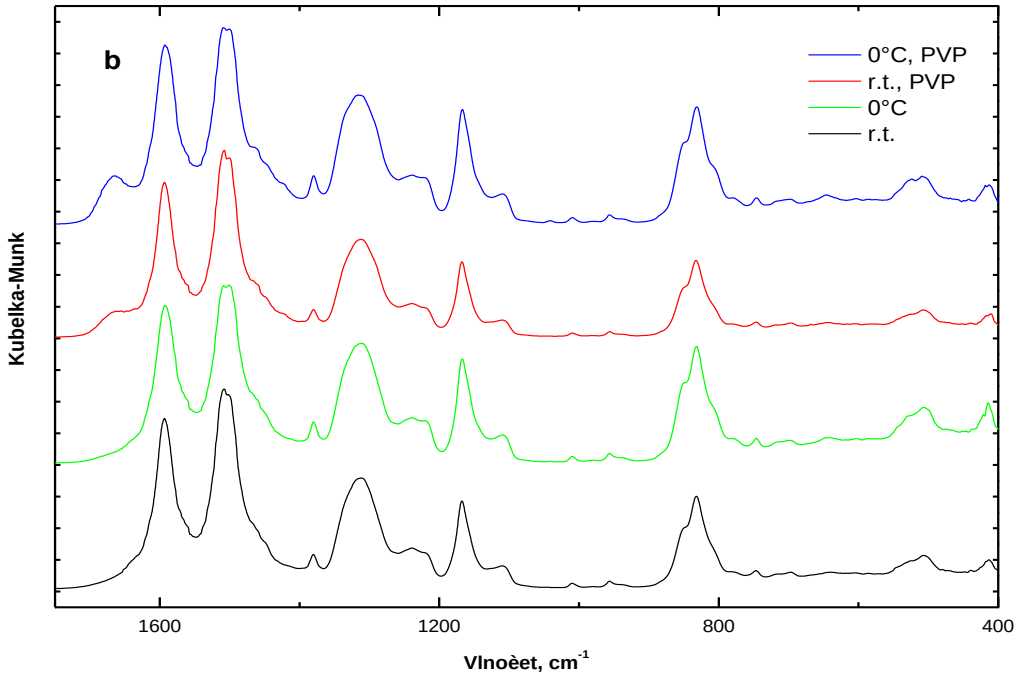


kde y = 0,5. Vzorky připravené bez přídavku PVP jsou výše zmíněnému oxidačnímu stavu blíže než analogické vzorky připravené za účasti sterického stabilizátoru.

FTIR spektra polymerů

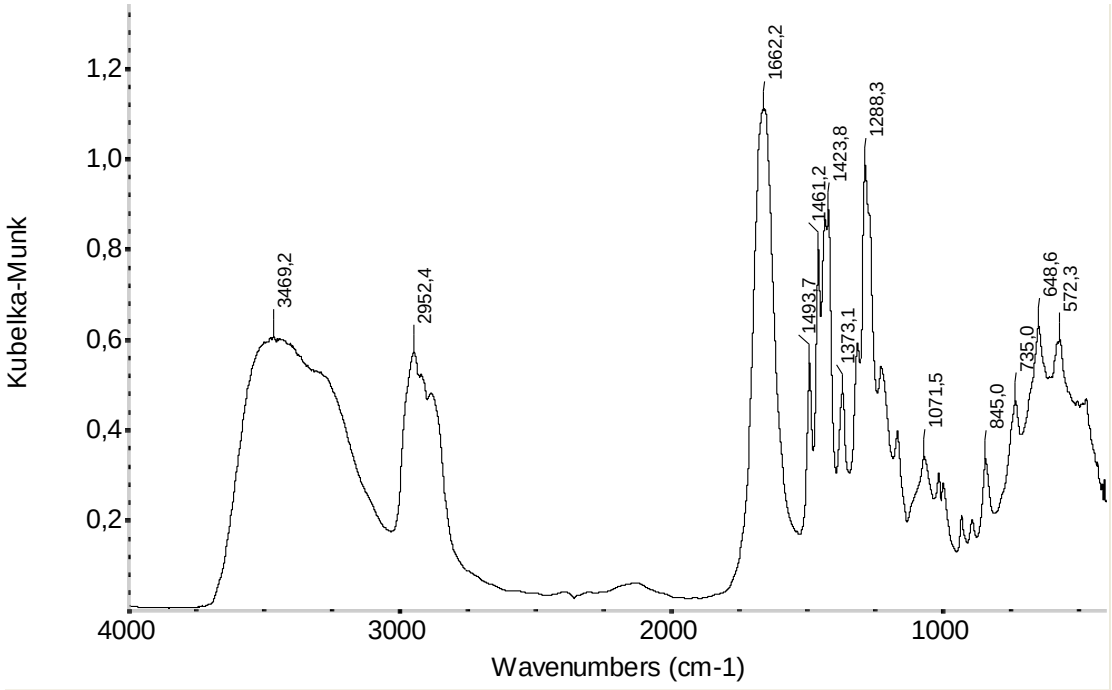
FTIR spektra deprotonizované formy polyanilinu naměřená metodou difuzní reflektance jsou uvedena na Obr. 4.1.4a a Obr. 4.1.4b.





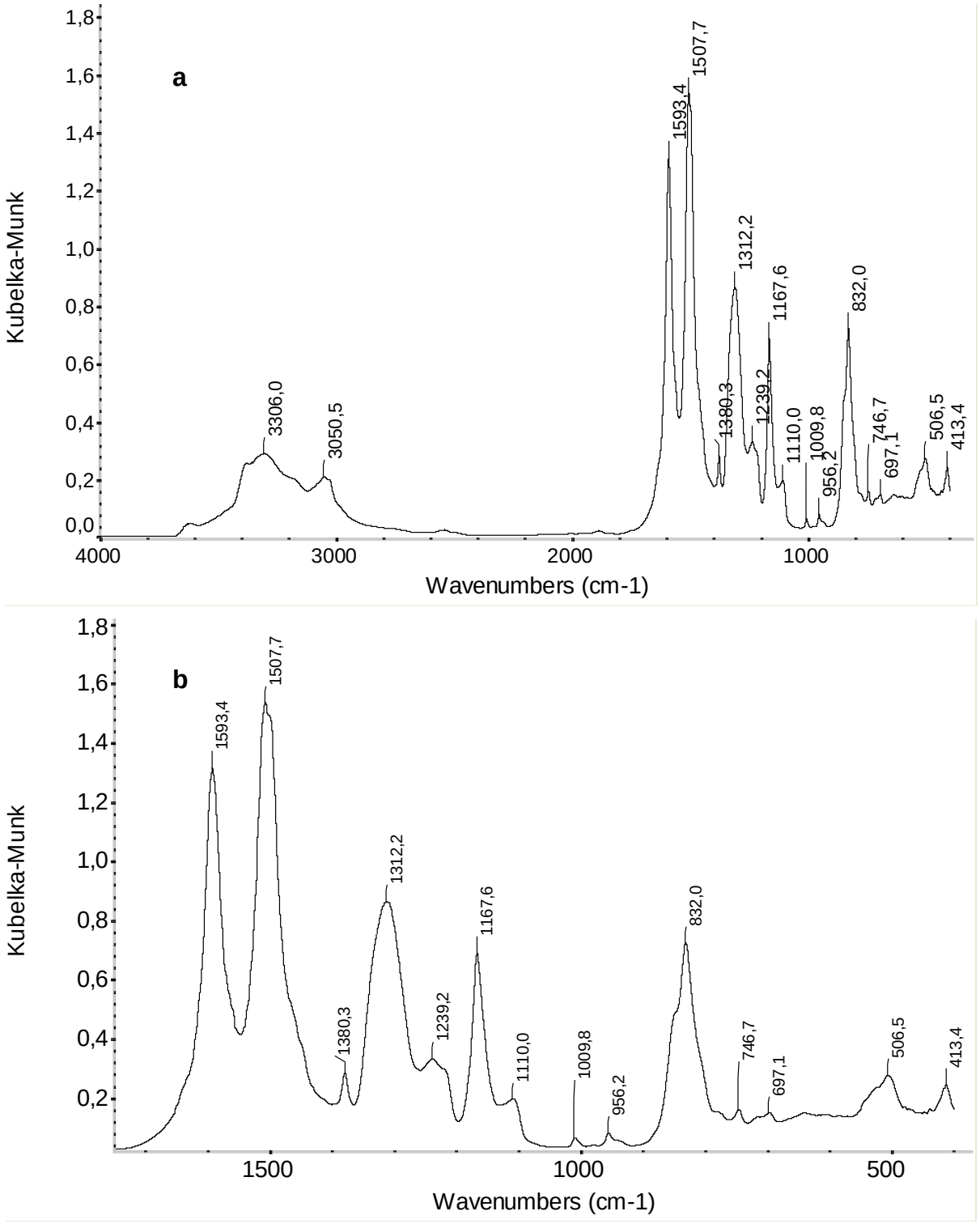
Obr. 4.1.4: Srovnání FTIR spekter EB připravených za různých podmínek; podmínky přípravy PANI: 0,2 M ANI, 0,25 M $(NH_4)_2S_2O_8$, 0,2 M HCl, popř. 20 $g \cdot l^{-1}$ PVP, ve 100 ml, v rozsahu 4000 – 400 cm^{-1} (a) a v rozsahu 1750 – 400 cm^{-1} (b)

Z totožného charakteru všech FTIR spekter lze usuzovat, že připravené vzorky vykazují obdobnou strukturu, což je v souladu s UV/vis absorpčními spektry. V případě provádění disperzní polymerizace za přítomnosti PVP se v FTIR spektru uvedeném na Obr. 4.1.4 objevuje navíc vibrační pás u 1660 cm^{-1} příslušející karbonylové skupině PVP.



Obr. 4.1.4: FTIR spektrum poly(vinylpyrrolidon)u

Podle literatury[10, 38, 39] lze jednotlivé pásy přiřadit jednotlivým vibračním modům. Vzhledem k totožnému charakteru spekter bude diskutováno přiřazení pásů pouze pro polymer připravený polymerizací 0,2 M ANI oxidací 0,25 M $(NH_4)_2S_2O_8$ v prostředí 0,2 M HCl za laboratorní teploty. Naměřené spektrum je uvedeno na Obr. 4.1.5a a Obr. 4.1.5b.



Obr. 4.1.5: Označení polohy pásů ve FTIR spektru EB PANI;
v rozsahu 4000 – 400 cm^{-1} (a) a v rozsahu 1750 – 400 cm^{-1} (b)

Vzhledem k tomu, že veškeré práce zabývající se vibračními mody PANI jsou psané anglicky, byla v Tab.4.1.2 týkající se přiřazení hlavních pásů použita anglická terminologie.

Tab. 4.1.2: Přiřazení hlavních pásů v FTIR spektru

$\tilde{\upsilon}$ [cm^{-1}]	přiřazení
3310	H-bonded NH stretching
3050	C–H stretching on aromatic ring
1590	quinoid ring vibration
1505	benzenoid ring vibration
1380	C–N stretching in base
1315	C–N stretching
1240	C–N·$^{+}$ stretching
1163	–NH^{+}= stretching
1115	1,4-ring
1010	C–H in-plain bending
957	C–H in-plain bending
833	C–H out-of-plain bending of 1,4-ring
745	C–H out-of-plain bending of 1,4-ring
697	ring deformation vibration
506	ring deformation vibration
413	ring deformation vibration

4.1.2 Polymerizace katalytickým systémem $FeCl_3/H_2O_2$

Byla také vyzkoušena příprava polyanilinu oxidací anilinu katalytickým systémem $FeCl_3/H_2O_2$, kde chlorid železitý je katalyzátor a peroxid vodíku oxidant. Polymerizace byly prováděny v kyselém prostředí kyseliny chlorovodíkové. Předpokládaný mechanismus již byl uveden na Schématu 1.4 (str. 15).

Polymerizace byly provedeny za laboratorní teploty a za teploty cca 0°C realizované v lázni složené ze směsi vody a ledu. Byly rovněž testovány polymerizace v přítomnosti sterického stabilizátoru PVP. Složení reakčních směsí a dosažené výtěžky jsou uvedeny v Tab. 4.1.3.

Tab. 4.1.3: Složení reakčních směsí a dosažené výtěžky; anilin byl oxidován $FeCl_3$ a H_2O_2 (molární poměry ANI:$FeCl_3$:H_2O_2 činily 100:1:75, jednalo se tedy o podbytek oxidačního činidla vzhledem k monomeru) v prostředí HCl, celkový objem reakční směsi činil 100 ml

T [°C]	*c*(ANI) [mol·dm^{-3}]	*c*($FeCl_3$) [mol·dm^{-3}]	*c*(H_2O_2) [mol·dm^{-3}]	*c*(HCl) [mol·dm^{-3}]	*c*(PVP) [g·l^{-1}]	*t* [min]	výtěžek[a] [%]
0-3	0,5	0,005	0,375	1,0	—	1230	70
0-3	1,0	0,01	0,75	2,0	33	1020	72
25-70	1,0	0,01	0,75	2,0	33	12	73

T – reakční teplota, *c* – molární koncentrace, *t* – reakční čas

[a] vypočteno vzhledem k peroxidu vodíku, jenž byl v 0,6-násobku vůči stechiometrii reakce

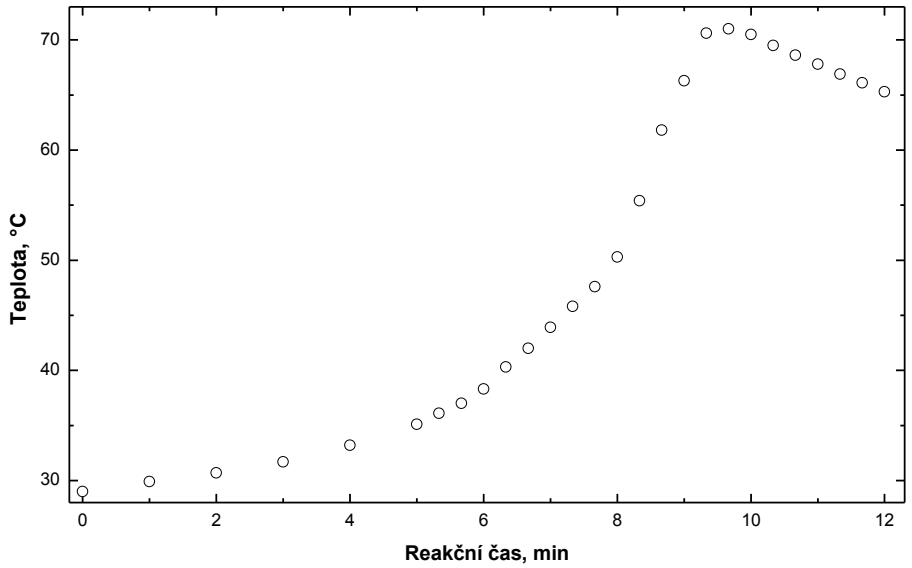
Výtěžky polymerů

Vypočtené výtěžky provedených polymerizací jsou v rámci experimentální chyby srovnatelné.

Teplotní profil reakce

Zatímco za temperování na 0°C se teplota prakticky neměnila, při polymerizaci za lab. teploty došlo k výraznému nárůstu teploty. Teplotní profil reakce je uveden na Obr. 4.1.6.

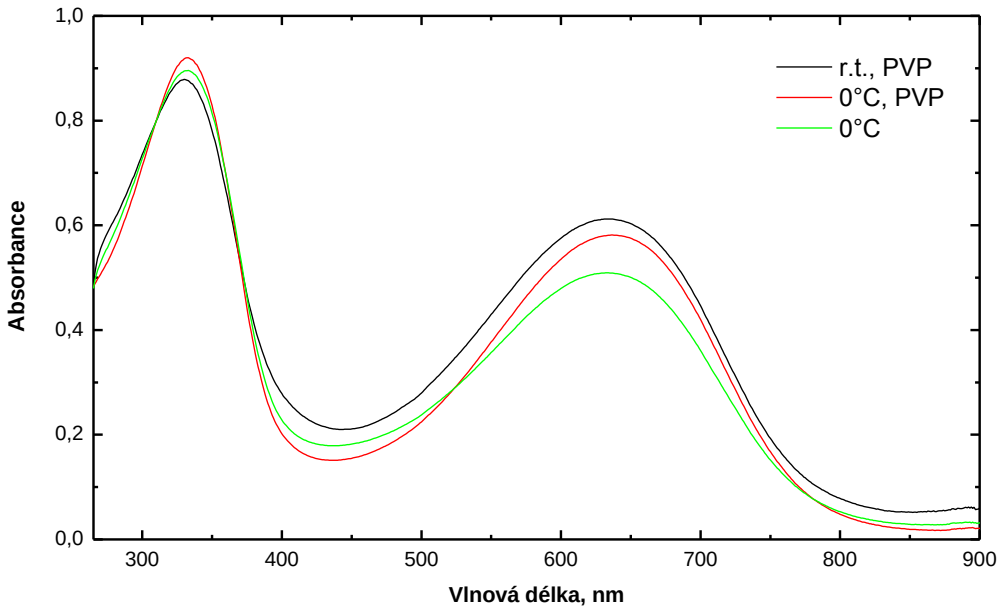
Tento teplotní profil je nutné brát pouze jako orientační, neboť v průběhu polymerizace došlo s nárůstem konverze a teploty k nárůstu viskozity polymerizační směsi na takovou úroveň, že došlo k zónovému zgelovatění, nerovnoměrnému míchání a nedostatečnému odvodu tepla z reakční směsi.



Obr. 4.1.6: Teplotní profil katalytické polymerizace anilinu; podmínky přípravy PANI: 1,0 M ANI, 0,75 M H_2O_2, 0,01 M $FeCl_3$, 2,0 M HCl, 33 g·l^{-1} PVP, ve 100 ml, při začátku reakce za lab. teploty

UV/vis spektra

UV/vis spektra polymerů byla naměřena v NMP s přídavkem TEA (0,5 obj. %), čímž se emeraldinová sůl polyanilinu změnila na emeraldinovou bázi. Jednotlivá absorpční spektra jsou uvedena na Obr. 4.1.7.

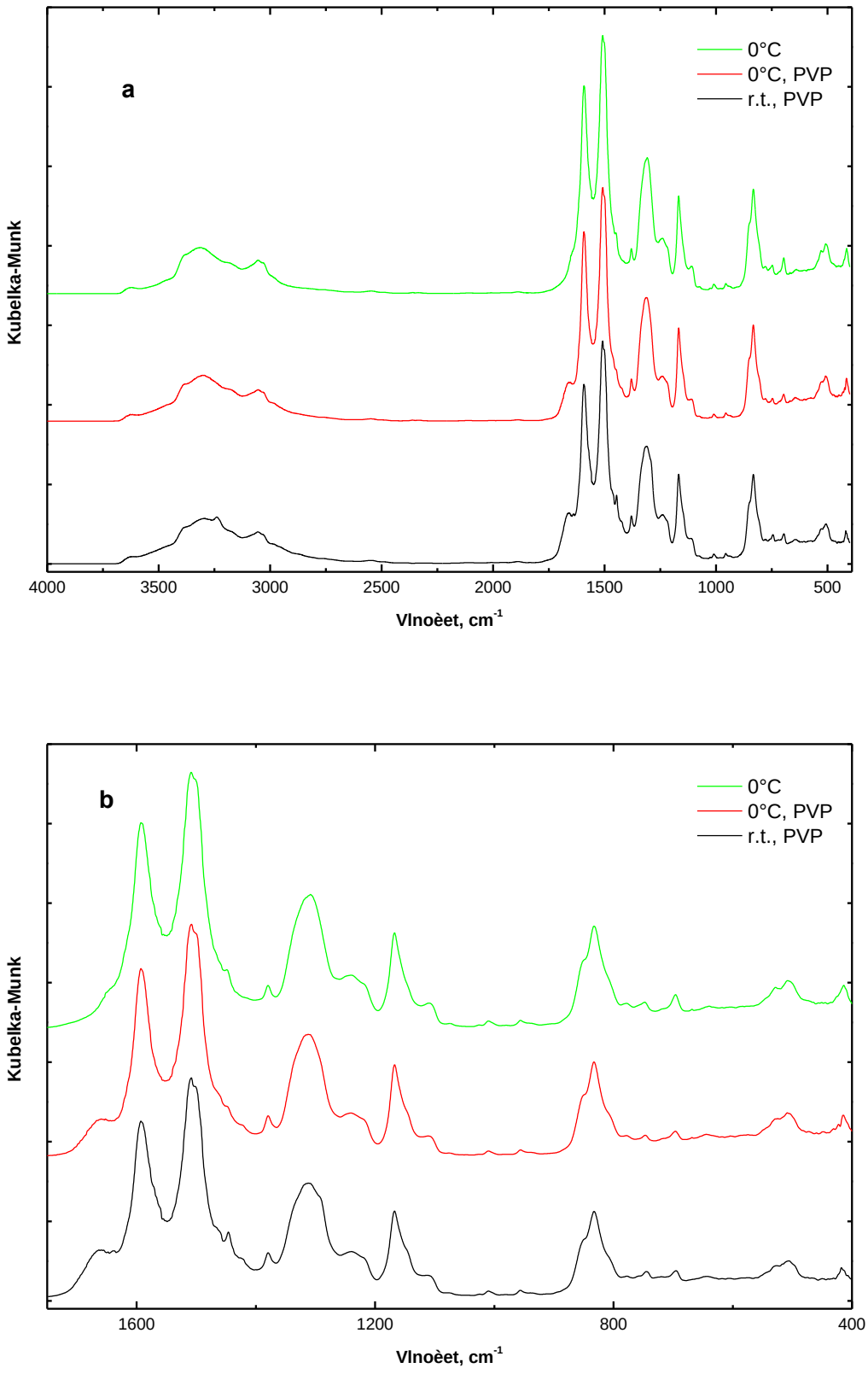


Obr. 4.1.7: Srovnání UV/vis absorpčních spekter EB v NMP + TEA (0,5 obj. %); počáteční koncentrace složek reakčních směsí viz Tab. 4.1.3 (str. 34)

Ze spekter je evidentní, že všechny vzorky jsou ve stavu emeraldinové báze (EB). Podle poměru intenzit B-pásu ku Q-pásu je polymer připravený za laboratorní teploty při přehřátí reakční směsi oproti očekávání nejblíže EB o sumárním vzorci uvedeném výše. To je možné vysvětlit tím, že přidaný PVP chránil řetězce PANI před atakem peroxidových radikálů, které jsou pravděpodobně zodpovědné za narušení regularity polymeru.

FTIR spektra

FTIR spektra deprotonizované formy polyanilinu naměřená metodou difuzní reflektance jsou uvedena na Obr. 4.1.8a a Obr. 4.1.8b. Z totožného charakteru všech FTIR spekter lze usuzovat, že připravené vzorky vykazují obdobnou strukturu, což je v souladu s UV/vis absorpčními spektry. V případě provádění disperzní polymerizace za přítomnosti PVP se v FTIR spektru uvedeném na Obr. 4.1.8 objevuje navíc vibrační pás u 1660 cm^{-1} příslušející karbonylové skupině PVP. Přiřazení vibračních modů odpovídá již uvedenému příkladu podle Tab. 4.1.2 (str. 33).



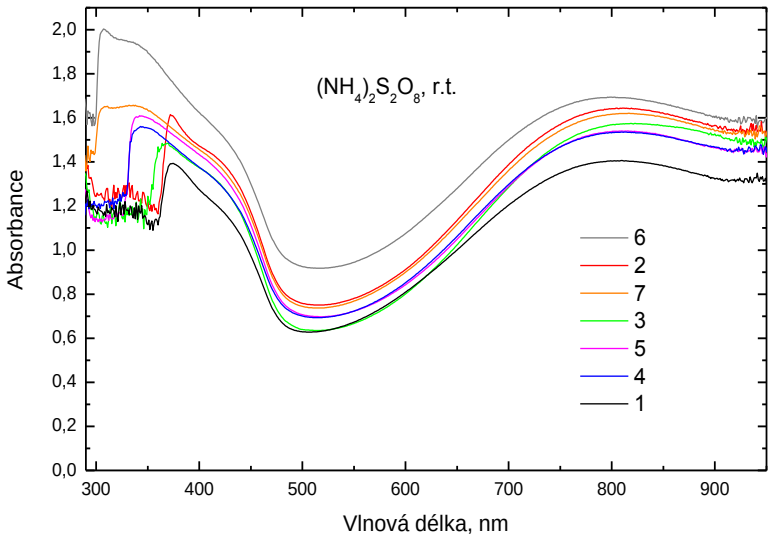
Obr. 4.1.4: Srovnání FTIR spekter EB připravených za různých podmínek; podmínky přípravy PANI jsou uvedeny v Tab. 4.1.3 (str. 34), v rozsahu 4000 – 400 cm^{-1} (a) a v rozsahu 1750 – 400 cm^{-1} (b)

4.2 Charakterizace polyanilinových filmů

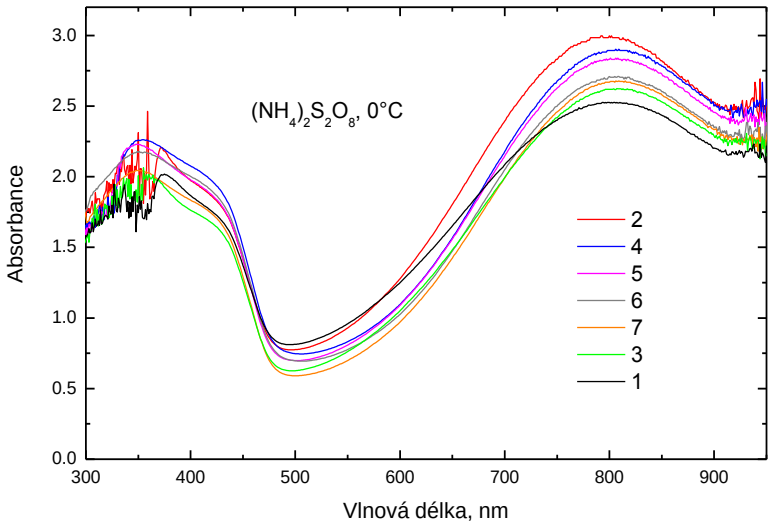
Polyanilinové filmy připravené *in situ* nanášením PANI na různé epoxidové vzorky byly charakterizovány měřením elektrického odporu naneseného filmu a pomocí UV/vis absorpční spektroskopie.

UV/vis spektra

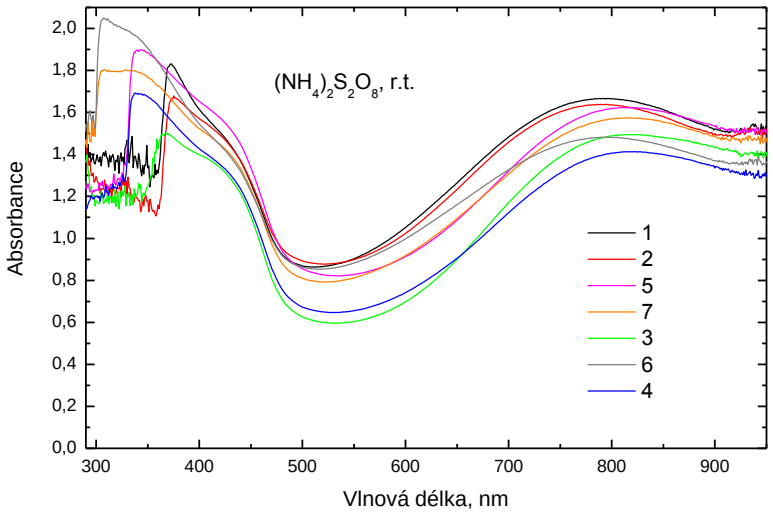
Naměřená UV/vis spektra PANI filmů jsou uvedena na Obr. 4.2.1 až 4.2.7.



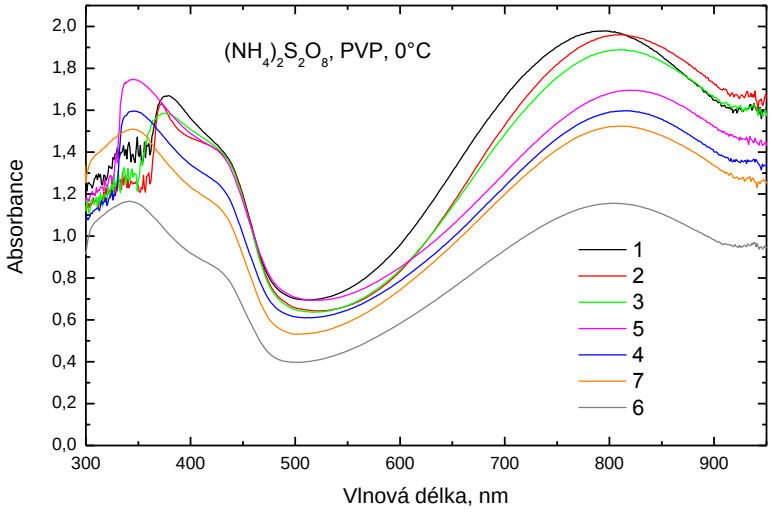
Obr. 4.2.1: Srovnání UV/vis absorpčních spekter PANI filmu naneseného na různé epoxidové vzorky (viz Tab. 3.2, str. 22); podmínky přípravy PANI: 0,2 M ANI, 0,25 M $(NH_4)_2S_2O_8$, 0,2 M HCl, ve 100 ml, lab. teplota



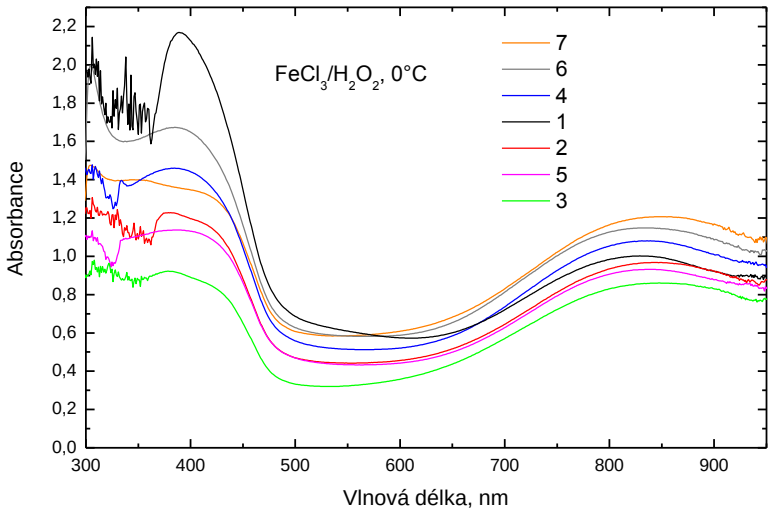
Obr. 4.2.2: Srovnání UV/vis absorpčních spekter PANI filmu naneseného na různé epoxidové vzorky (viz Tab. 3.2, str. 22); podmínky přípravy PANI: 0,2 M ANI, 0,25 M $(NH_4)_2S_2O_8$, 0,2 M HCl, ve 100 ml, 0°C



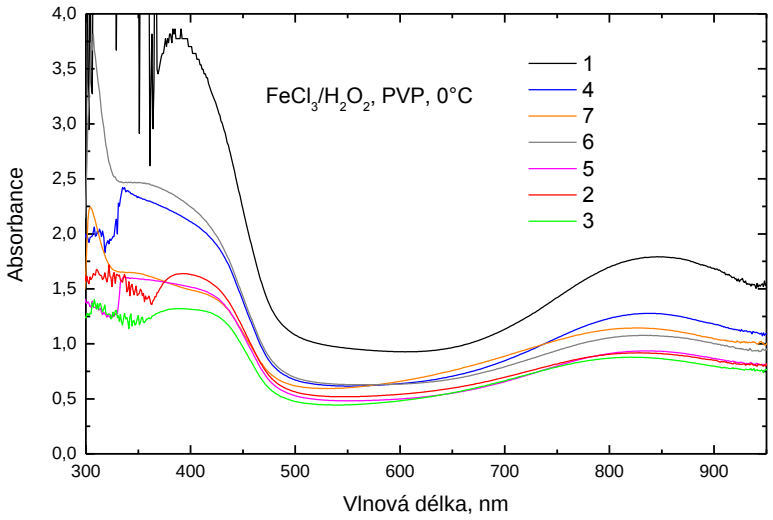
Obr. 4.2.3: Srovnání UV/vis absorpčních spekter PANI filmu naneseného na různé epoxidové vzorky (viz Tab. 3.2, str. 22); podmínky přípravy PANI: 0,2 M ANI, 0,25 M $(NH_4)_2S_2O_8$, 0,2 M HCl, 20 g·l^{-1} PVP, ve 100 ml, lab. teplota



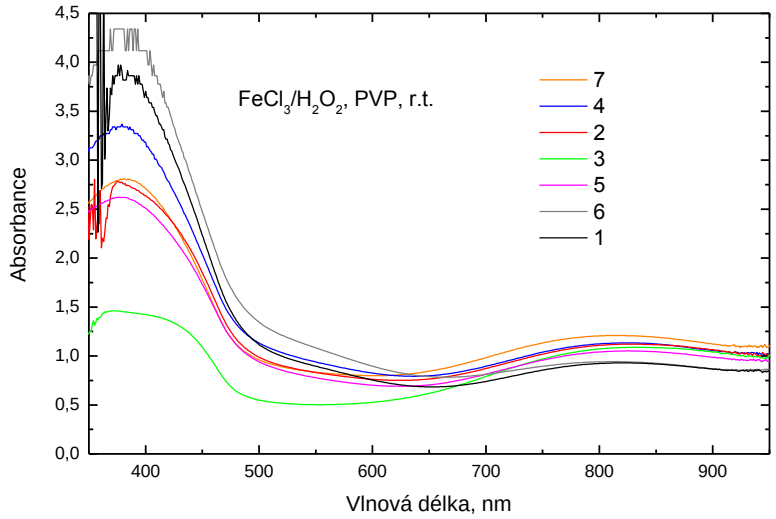
Obr. 4.2.4: Srovnání UV/vis absorpčních spekter PANI filmu naneseného na různé epoxidové vzorky (viz Tab. 3.2, str. 22); podmínky přípravy PANI: 0,2 M ANI, 0,25 M $(NH_4)_2S_2O_8$, 0,2 M HCl, 20 g·l^{-1} PVP, ve 100 ml, 0°C



Obr. 4.2.5: Srovnání UV/vis absorpčních spekter PANI filmu naneseného na různé epoxidové vzorky (viz Tab. 3.2, str. 22); podmínky přípravy PANI: 0,5 M ANI, 0,375 M H_2O_2, 0,005 M $FeCl_3$, ve 100 ml, 0°C

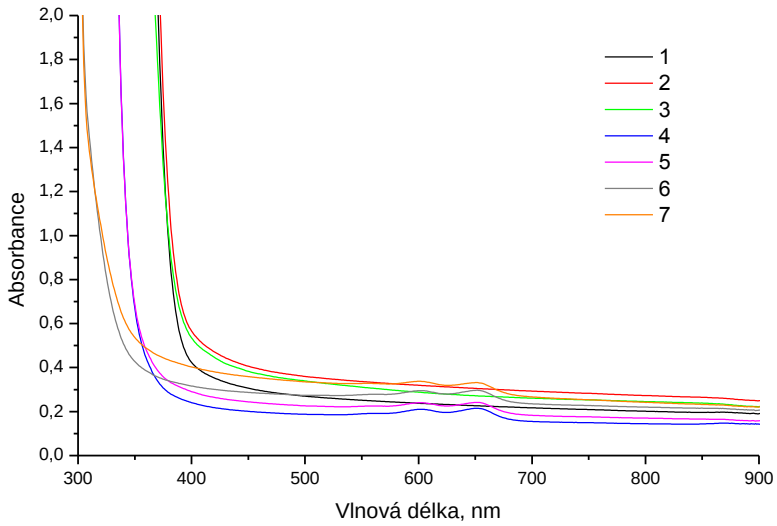


Obr. 4.2.6: Srovnání UV/vis absorpčních spekter PANI filmu naneseného na různé epoxidové vzorky (viz Tab. 3.2, str. 22); podmínky přípravy PANI: 1,0 M ANI, 0,75 M H_2O_2, 0,01 M $FeCl_3$, 33 $g \cdot l^{-1}$ PVP ve 100 ml, 0°C



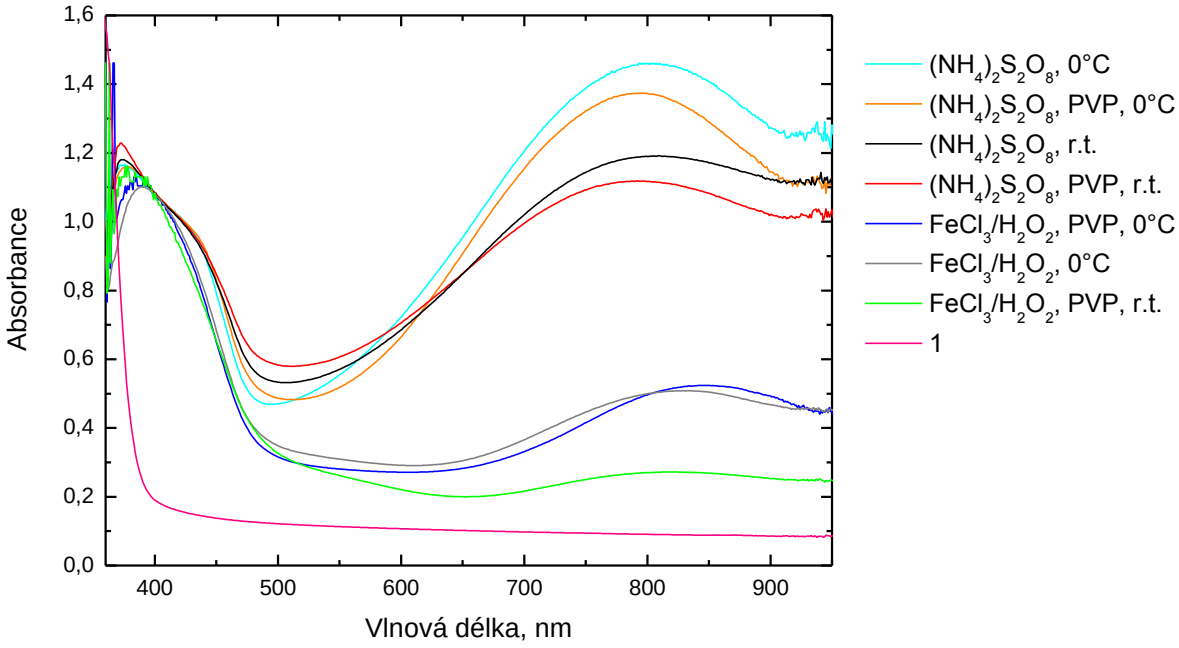
Obr. 4.2.7: Srovnání UV/vis absorpčních spekter PANI filmu naneseného na různé epoxidové vzorky (viz Tab. 3.2, str. 22); podmínky přípravy PANI: 1,0 M ANI, 0,75 M H_2O_2, 0,01 M $FeCl_3$, 33 $g \cdot l^{-1}$ PVP ve 100 ml, lab. teplota

Z naměřených spekter vyplývá, že všechny nanesené PANI filmy jsou ve stavu emeraldinové soli, jejíž spektrum vykazuje charakteristické absorpční maximum u 800 nm, což je v souladu s literaturou[34]. V případě PANI připravených katalytickou oxidací je ovšem tento pás, který odpovídá polaronovým přechodům, méně intenzivní než u PANI připravených stechiometrickou oxidací. Navíc se jeho maximum posouvá k vyšším vlnovým délkám okolo 850 nm. Absorpční spektrum samotných epoxidových vzorků je uvedeno na Obr. 4.2.8. Absorpční hrany byly určeny při absorbanci překračující hodnotu rovnu jedné. Korekce všech spekter byla provedena softwarově při měření proti pozadí.

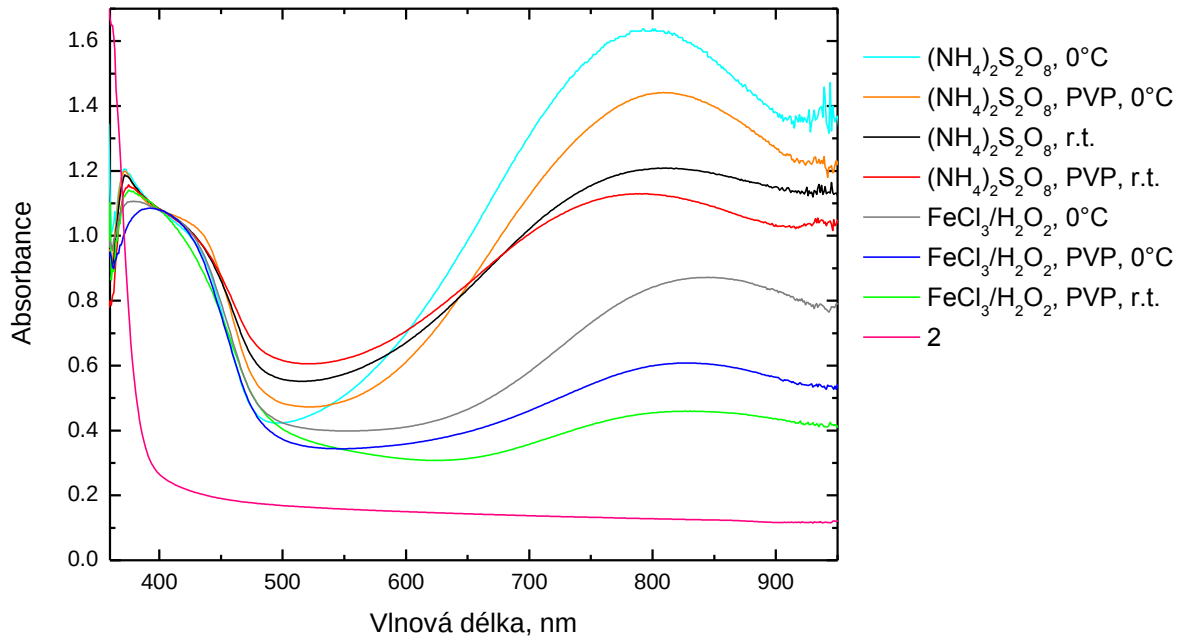


Obr. 4.2.8: Srovnání UV/vis absorpčních spekter jednotlivých epoxidových vzorků 1–7 (viz Tab. 3.2, str. 22); absorpční hrany vzorků v nm: 1 (380), 2 (383), 3 (380), 4 (344), 5 (344), 6 (320), 7 (322)

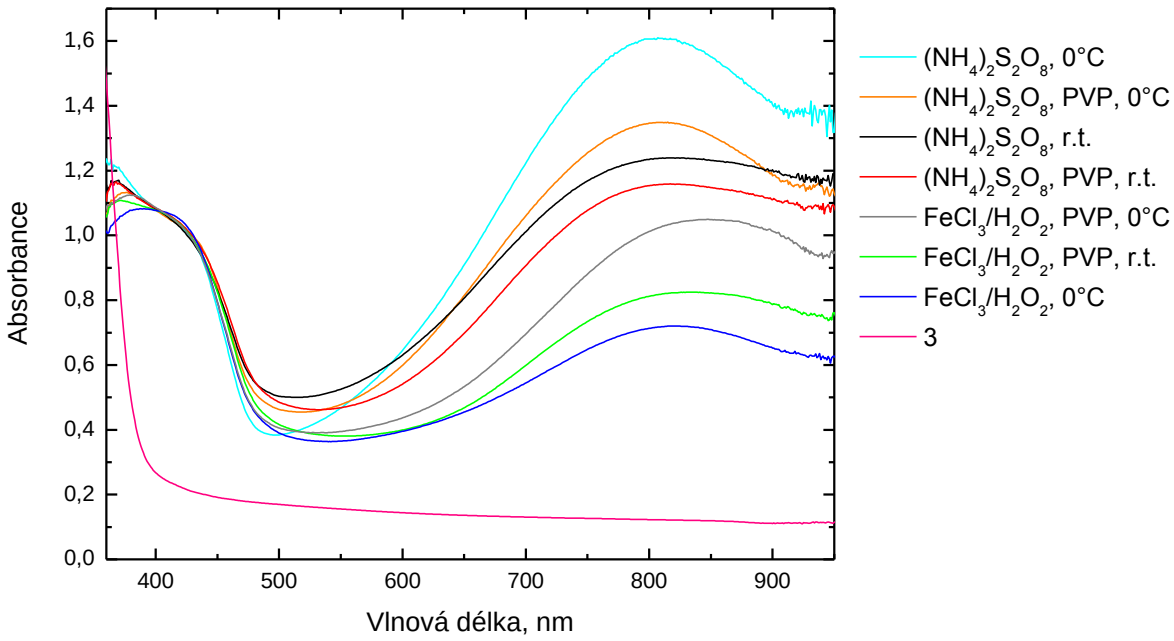
Dále byla jednotlivá spektra normována na shodnou hodnotu absorbance při vlnové délce 400 nm, která odpovídá jednotné tloušťce filmu 100 nm. Normovaná spektra různě připravených PANI filmů jsou uvedena na Obr. 4.2.9 až Obr. 4.2.15. Z porovnání intenzit pásu u 800 nm lze usuzovat na kvalitu připraveného polymeru.



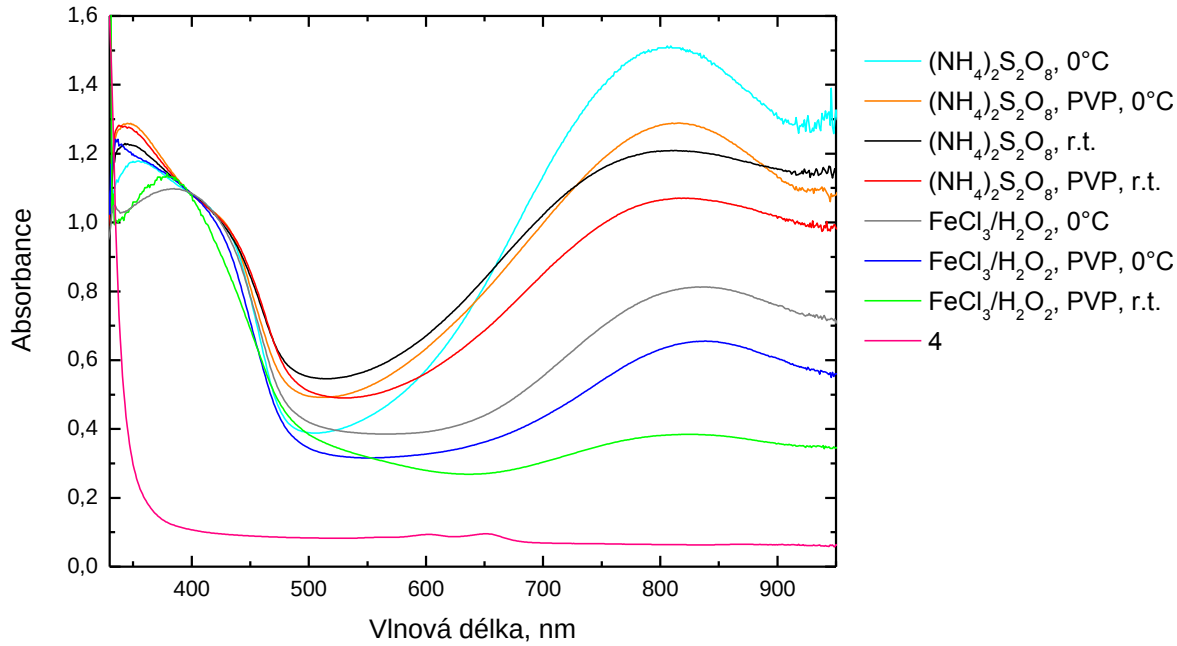
Obr. 4.2.9: Srovnání UV/vis absorpčních spekter různě připravených PANI filmů nanesených na epoxidový vzorek 1 (viz Tab. 3.2, str. 22); podrobnější podmínky přípravy PANI uvedeny v Tab. 4.1.1 (str. 27) a Tab. 4.1.3 (str. 34)



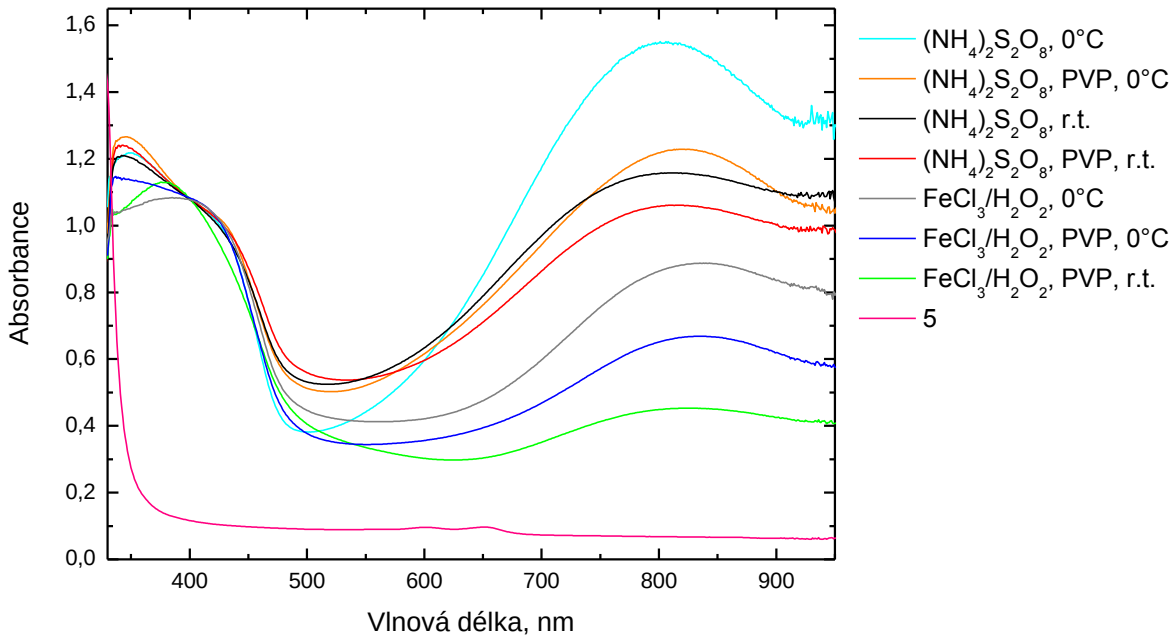
Obr. 4.2.10: Srovnání UV/vis absorpčních spekter různě připravených PANI filmů nanesených na epoxidový vzorek 2 (viz Tab. 3.2, str. 22); podrobnější podmínky přípravy PANI uvedeny v Tab. 4.1.1 (str. 27) a Tab. 4.1.3 (str. 34)



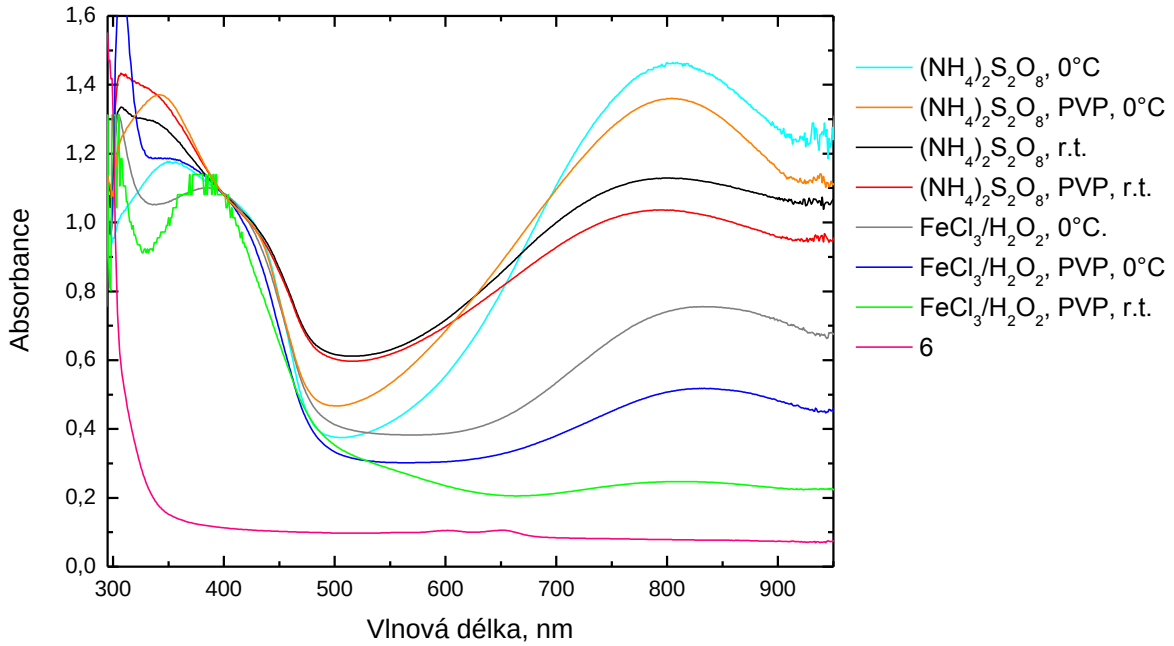
Obr. 4.2.11: Srovnání UV/vis absorpčních spekter různě připravených PANI filmů nanesených na epoxidový vzorek 3 (viz Tab. 3.2, str. 22); podrobnější podmínky přípravy PANI uvedeny v Tab. 4.1.1 (str. 27) a Tab. 4.1.3 (str. 34)



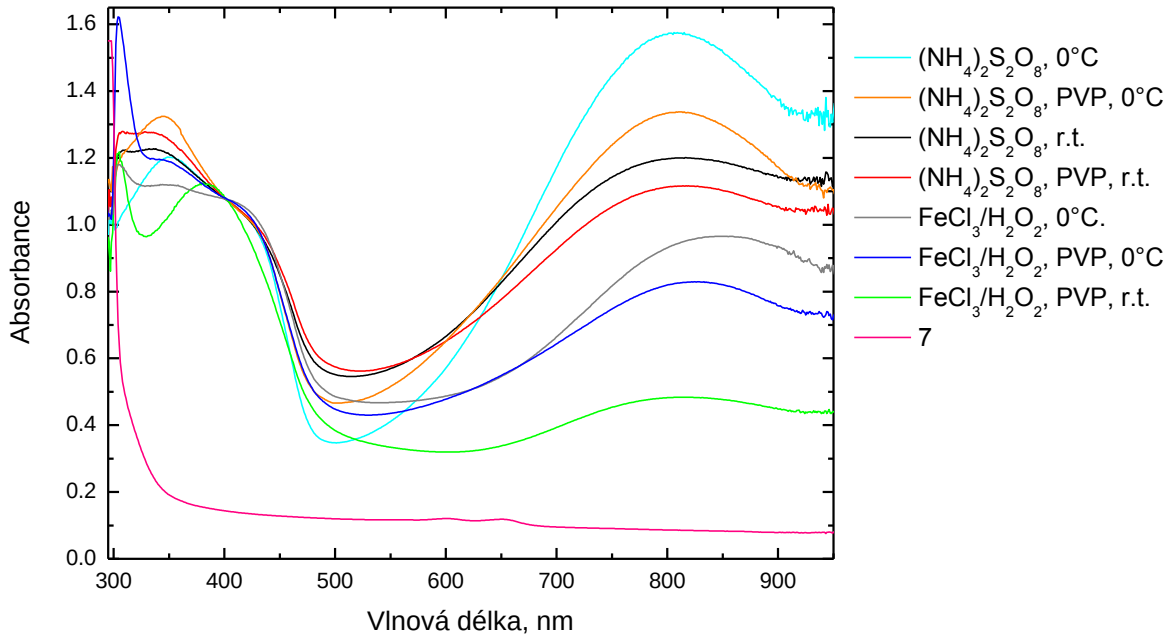
Obr. 4.2.12: Srovnání UV/vis absorpčních spekter různě připravených PANI filmů nanesených na epoxidový vzorek 4 (viz Tab. 3.2, str. 22); podrobnější podmínky přípravy PANI uvedeny v Tab. 4.1.1 (str. 27) a Tab. 4.1.3 (str. 34)



Obr. 4.2.13: Srovnání UV/vis absorpčních spekter různě připravených PANI filmů nanesených na epoxidový vzorek 5 (viz Tab. 3.2, str. 22); podrobnější podmínky přípravy PANI uvedeny v Tab. 4.1.1 (str. 27) a Tab. 4.1.3 (str. 34)



Obr. 4.2.14: Srovnání UV/vis absorpčních spekter různě připravených PANI filmů nanesených na epoxidový vzorek 6 (viz Tab. 3.2, str. 22); podrobnější podmínky přípravy PANI uvedeny v Tab. 4.1.1 (str. 27) a Tab. 4.1.3 (str. 34)



Obr. 4.2.15: Srovnání UV/vis absorpčních spekter různě připravených PANI filmů nanesených na epoxidový vzorek 7 (viz Tab. 3.2, str. 22); podrobnější podmínky přípravy PANI uvedeny v Tab. 4.1.1 (str. 27) a Tab. 4.1.3 (str. 34)

Určení tloušťky filmů

Tloušťka jednotlivých filmů byla určena podle vztahu $A_{400} = (5{,}4 \pm 0{,}2) \cdot 10^{-3} d_f$ [nm] uvedeného v literatuře[34], který byl zjištěn na základě interferometrické kalibrace. Vypočtené hodnoty je poté nutno za předpokladu stejnoměrného nanesení PANI filmu na obou stranách vzorku vydělit dvěma, neboť výše uvedený vztah byl odvozen pro pokrytí pouze jedné strany. Vypočtené hodnoty tloušťky filmů jsou uvedeny v Tab. 4.2.1.

Tab. 4.2.1: Vypočtené hodnoty tloušťky PANI filmů d_f [nm] nanesených na jednotlivých vzorcích pro jednotlivé způsoby polymerizace; podrobnější podmínky přípravy PANI uvedeny v Tab. 4.1.1 (str. 27) a Tab. 4.1.3 (str. 34)

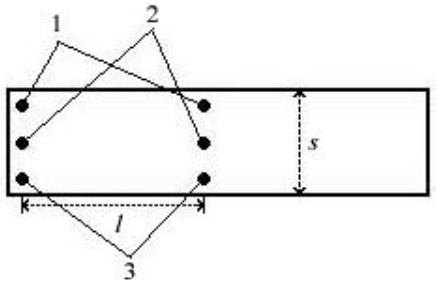
vzorek	$(NH_4)_2S_2O_8$ r.t. d_f [nm]	$(NH_4)_2S_2O_8$ PVP, r.t. d_f [nm]	$(NH_4)_2S_2O_8$ 0°C d_f [nm]	$(NH_4)_2S_2O_8$ PVP, 0°C d_f [nm]	$FeCl_3/H_2O_2$ 0°C d_f [nm]	$FeCl_3/H_2O_2$ PVP, r.t. d_f [nm]	$FeCl_3/H_2O_2$ PVP, 0°C d_f [nm]
1	118	149	173	144	197	342	342
2	136	145	183	136	111	244	151
3	127	129	163	140	82	132	122
4	127	132	192	124	133	295	195
5	133	153	183	138	105	232	140
6	150	143	185	85	152	381	208
7	135	141	170	114	125	250	138

Tyto hodnoty byly dále využity k určení měrné elektrické vodivosti jednotlivých filmů. K výpočtu byl použit i průměrný elektrický odpor jednotlivých filmů uvedený v Tab. 4.2.2, který byl vypočten ze série šesti měření pro každý vzorek s naneseným filmem. Hodnota relativní směrodatné odchylky se pohybuje v rozmezí 20 – 40 %.

Tab. 4.2.2: Průměrné hodnoty elektrického odporu PANI filmů R [kΩ] nanesených na jednotlivých vzorcích (viz Tab. 3.2, str. 22) pro jednotlivé způsoby polymerizace; podrobnější podmínky přípravy PANI uvedeny v Tab. 4.1.1 (str. 27) a Tab. 4.1.3 (str. 34), relativní směrodatná odchylka v rozmezí 20 – 40 %

vzorek	$(NH_4)_2S_2O_8$ r.t. R [kΩ]	$(NH_4)_2S_2O_8$ PVP, r.t. R [kΩ]	$(NH_4)_2S_2O_8$ 0°C R [kΩ]	$(NH_4)_2S_2O_8$ PVP, 0°C R [kΩ]	$FeCl_3/H_2O_2$ 0°C R [kΩ]	$FeCl_3/H_2O_2$ PVP, r.t. R [kΩ]	$FeCl_3/H_2O_2$ PVP, 0°C R [kΩ]
1	1299	2344	788	584	1471	168	7922
2	480	1169	183	451	646	193	16019
3	379	187	135	552	974	75	9905
4	308	820	47	6234	287	174	6136
5	239	434	70	6208	690	145	4561
6	613	2757	118	25538	579	317	21333
7	350	1674	101	7670	803	163	25300

Orientační nákres způsobu měření je uveden na Obr. 4.2.16. Hodnoty odporu naměřené při přiložení elektrod na kraji destičky (1, 3) byly až na výjimky vždy větší než hodnoty naměřené uprostřed (2).



Obr. 4.2.16: Nákres parametrů měření elektrického odporu; l – vzdálenost mezi elektrodami (l = 2,5 cm), s – šířka vzorku (s = 1,2 cm), 1, 2, 3 – způsoby přiložení elektrod (totéž platí pro druhou stranu vzorku)

Orientační hodnota měrné elektrické vodivosti κ jednotlivých PANI filmů byla vypočtena ze vztahu

$$\kappa = \frac{l}{A}\frac{1}{R}, \text{ přičemž } A = s \cdot d_f ,$$

kde l je vzdálenost mezi elektrodami (l = 2,5 cm), A je průřez naneseného filmu, který je vypočten jako součin šířky vzorku s (s = 1,2 cm) a tloušťky filmy d_f a R je průměrná hodnota elektrického odporu vypočtená ze šesti měření pro jeden vzorek.

Při výpočtu měrné elektrické vodivosti bylo pro zjednodušení uvažováno, že film nanesený na povrch epoxidového vzorku má tvar kvádru o rozměrech $s \times d_f \times l$ a že elektrody byly přiloženy na stěny o rozměrech $d_f \times s$. Dále byla předpokládána homogenita filmu a neexistence přechodových odporů. Vzhledem k tomu, že rozměry elektrod byly zanedbatelné oproti šířce vzorku, lze vypočtené hodnoty uvedené v Tab. 4.2.3 považovat za dolní odhad měrné elektrické vodivosti naneseného filmu.

Tab. 4.2.3: Vypočtené hodnoty měrné elektrické vodivosti PANI filmů κ [S·cm^{-1}] nanesených na jednotlivých vzorcích (viz Tab. 3.2, str. 22) pro jednotlivé způsoby polymerizace; podrobnější podmínky přípravy PANI uvedeny v Tab. 4.1.1 (str. 27) a Tab. 4.1.3 (str. 34)

vzorek	$(NH_4)_2S_2O_8$ r.t. κ [S·cm^{-1}]	$(NH_4)_2S_2O_8$ PVP, r.t. κ [S·cm^{-1}]	$(NH_4)_2S_2O_8$ 0°C κ [S·cm^{-1}]	$(NH_4)_2S_2O_8$ PVP, 0°C κ [S·cm^{-1}]	$FeCl_3/H_2O_2$ 0°C κ [S·cm^{-1}]	$FeCl_3/H_2O_2$ PVP, r.t. κ [S·cm^{-1}]	$FeCl_3/H_2O_2$ PVP, 0°C κ [S·cm^{-1}]
1	0,136	0,060	0,153	0,247	0,072	0,361	0,008
2	0,319	0,123	0,624	0,340	0,291	0,443	0,009
3	0,433	0,863	0,946	0,271	0,260	2,116	0,017
4	0,531	0,192	2,319	0,027	0,545	0,408	0,017
5	0,657	0,314	1,621	0,024	0,289	0,618	0,033
6	0,226	0,053	0,957	0,010	0,236	0,173	0,005
7	0,442	0,088	1,210	0,024	0,208	0,511	0,006
průměr	0,392	0,242	1,119	0,135	0,272	0,661	0,013
směrodatná odchylka	0,179	0,289	0,699	0,144	0,142	0,656	0,010
rel. směr. odchylka	46 %	119 %	63 %	107 %	52 %	99 %	73 %

Nejvyšší měrnou elektrickou vodivost vykazuje PANI film připravený stechiometrickou oxidační polymerizací peroxodisíranem amonným za temperování na 0°C. Oproti očekávání velice dobrých hodnot dosahuje PANI film připravený katalytickou oxidační polymerizací systémem Fe^{3+}/H_2O_2 při přehřátí reakční směsi za laboratorní teploty a za přítomnosti PVP.

5. ZÁVĚR

1) Na sedm různých typů destiček z vytvrzených epoxidových pryskyřic byly metodou přímé oxidační polymerizace naneseny polyanilinové filmy vznikající sedmi rozdílnými polymerizačními postupy.

2) Jako vedlejší produkt nanášení bylo získáno sedm různých vzorků polyanilinu, které byly převedeny do formy EB a charakterizovány UV/vis a FTIR spektroskopickými metodami.

3) Filmy nanesené na destičky z vytvrzených epoxidových pryskyřic byly charakterizovány ve formě ES pomocí UV/vis spektroskopie a byly změřeny jejich odporové charakteristiky. Tloušťka nanesených filmů byla určena metodou UV/vis spektroskopie s využitím kalibračního vztahu Stejskala a kol.[34].

4) Podle poměru intenzit B-pásu ku Q-pásu v UV/vis spektrech EB, normované intenzity absorpčního pásu ES u 800 nm a orientační hodnoty měrné elektrické vodivosti PANI filmů bylo stanoveno pořadí kvality PANI vzorků a filmů uvedené v Tab. 5.1.

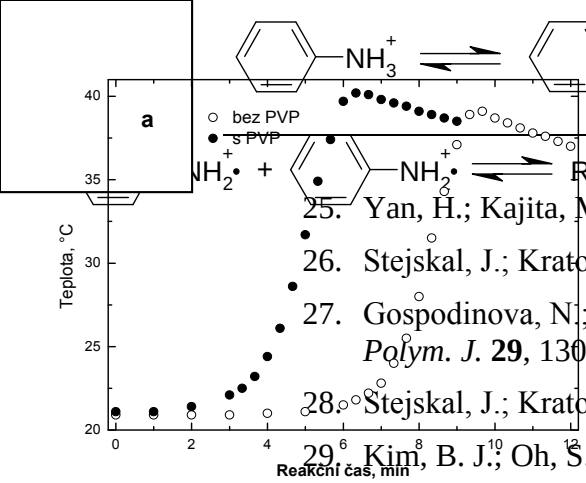
Tab. 5.1: Pořadí kvality PANI stanovené na základě UV/vis spektroskopie a hodnoty měrné elektrické vodivosti

pořadí	B-pás/Q-pás EB	intenzita pásu ES u 800 nm	měrná el. vodivost
1.	$(NH_4)_2S_2O_8$, 0°C	$(NH_4)_2S_2O_8$, 0°C	$(NH_4)_2S_2O_8$, 0°C
2.	$(NH_4)_2S_2O_8$, PVP, 0°C	$(NH_4)_2S_2O_8$, PVP, 0°C	$FeCl_3/H_2O_2$, PVP, r.t.
3.	$(NH_4)_2S_2O_8$, r.t.	$(NH_4)_2S_2O_8$, r.t.	$(NH_4)_2S_2O_8$, r.t.
4.	$(NH_4)_2S_2O_8$, PVP, r.t.	$(NH_4)_2S_2O_8$, PVP, r.t.	$FeCl_3/H_2O_2$, 0°C
5.	$FeCl_3/H_2O_2$, PVP, r.t.	$FeCl_3/H_2O_2$, 0°C	$(NH_4)_2S_2O_8$, PVP, r.t.
6.	$FeCl_3/H_2O_2$, PVP, 0°C	$FeCl_3/H_2O_2$, PVP, 0°C	$(NH_4)_2S_2O_8$, PVP, 0°C
7.	$FeCl_3/H_2O_2$, 0°C	$FeCl_3/H_2O_2$, PVP, r.t.	$FeCl_3/H_2O_2$, PVP, 0°C

5) Jako polymer s nejvyšší dosaženou kvalitou a požadovanými vlastnostmi se jeví PANI připravený stechiometrickou oxidační polymerizací peroxodisíranem amonným za temperování na 0°C. Další pořadí se již ve všech třech kategoriích neshoduje. Avšak ani PANI připravený katalytickou oxidační polymerizací systémem Fe^{3+}/H_2O_2 nevykazuje podstatně horší parametry. Jako zajímavý se jeví PANI připravený oxidací katalytickým systémem za přítomnosti PVP za laboratorní teploty, který dosahuje druhé nejvyšší hodnoty měrné elektrické vodivosti. Různé pořadí kvality PANI stanovené na základě měření elektrických vlastností a UV/vis spektroskopie je pravděpodobně dáno tím, že určitou roli zde hrají další efekty, které nelze z daných měření bez další studie vysvětlit.

6. SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

1. Shirakawa, H.; Louis, E. J.; MacDiarmid, A. G.; Chiang, C. K.; Heeger, A. J.: *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 578-580 (1977).
2. Prokeš, J.; Nešpůrek, S.; Stejskal, J.: *Vesmír* **80**, 35-38 (2001).
3. Skotheim, T. A.; Elsenbaumer, R. L.; Reynolds, J. R. (eds.): *Handbook of Conducting Polymers*. 2nd ed., New York, Marcel Dekker, INC. 1998.
4. Prokeš, J.; Stejskal, J.; Omastová, M.: *Chem. Listy* **95**, 484-492 (2001).
5. MacDiarmid, A. G.: *Synth. Met.* **84**, 27-34 (1997).
6. Geniès, E. M.; Boyle, A.; Lapkowski, M.; Tsintavis, C.: *Synth. Met.* **36**, 139-182 (1990).
7. Stejskal, J.; Kratochvíl, P.; Jenkins, A. D.: *Collect. Czech. Chem. Commun.* **60**, 1747-1755 (1995).
8. MacDiarmid, A. G.; Epstein, A. J.: *Synth. Met.* **65**, 103-116 (1994).
9. Masters, J. G.; Sun, Y.; MacDiarmid, A. G.; Epstein, A. J.: *Synth. Met.* **41**, 715-718 (1991).
10. Kang, E. T.; K.G.Neoh; K.L.Tan: *Prog. Polym. Sci.* **23**, 277-324 (1998).
11. Mav, I.; Žigon, M.; Vohlídal, J.: *Macromol. Symp.* **212**, 307-314 (2004).
12. Albuquerque, J. E.; Mattoso, L. H. C.; Balogh, D. T.; Faria, R. M.; Masters, J. G.; MacDiarmid, A. G.: *Synth. Met.* **113**, 19-22 (2000).
13. Albuquerque, J. E.; Mattoso, L. H. C.; Faria, R. M.; Masters, J. G.; MacDiarmid, A. G.: *Synth. Met.* **146**, 1-10 (2004).
14. Duke, C. B.; Conwell, E. M.; Paton, A.: *Chem. Phys. Lett.* **131**, 82-86 (1986).
15. Stejskal, J.; Trchová, M.; Brodinová, J.; Sapurina, I.: *J. Appl. Polym. Sci.* **103**, 24-30 (2007).
16. Svoboda, J.; Bláha, M.; Sedláček, J.; Vohlídal, J.; Balcar, H.; Mav-Golež, I.; Žigon, M.: *Acta Chim. Slov.* **53**, 407-416 (2006).
17. Pron, A.; Genoud, F.; Menardo, C.; Nechtschein, M.: *Synth. Met.* **24**, 193-201 (1988).
18. Neoh, K. G.; Kang, E. T.; Tan, K. L.: *Polymer* **34**, 3921-3928 (1993).
19. Armes, S. P.; Miller, J. F.: *Synth. Met.* **22**, 385-393 (1988).
20. Stejskal, J.; Gilbert, R. G.: *Pure Appl. Chem.* **74**, 857-867 (2002).
21. Toshima, N.; Hara, S.: *Prog. Polym. Sci.* **20**, 155-183 (1995).
22. Moon, D. K.; Osakada, K.; Maruyama, T.; Yamamoto, T.: *Makromol. Chem.* **193**, 1723-1728 (1992).
23. Sun, Z.; Geng, Y.; Li, J.; Jing, X.; Wang, F.: *Synth. Met.* **84**, 99-100 (1997).
24. Sun, Z.; Geng, Y.; Li, J.; Wang, X.; Jing, X.; Wang, F.: *J. Appl. Polym. Sci.* **72**, 1077-1084 (1999).



25. Yan, H.; Kajita, M.; Toshima, N.: *Macromol. Mater. Eng.* **287**, 503-508 (2002).
26. Stejskal, J.; Kratochvíl, P.; Helmstedt, M.: *Langmuir* **12**, 3389-3392 (1996).
27. Gospodinova, N.; Terlemezyan, L.; Mokreva, P.; Stejskal, J.; Kratochvíl, P.: *Eur. Polym. J.* **29**, 1305-1309 (1993).
28. Stejskal, J.; Kratochvíl, P.; Radhakrishnan, N.: *Synth. Met.* **61**, 225-231 (1993).
29. Kim, B. J.; Oh, S. G.; Han, M. G.; Im, S. S.: *Synth. Met.* **122**, 297-304 (2001).
30. Stejskal, J.; Kratochvíl, P.; Armes, S. P.; Lascelles, S. F.; Riede, A.; Helmstedt, M.; Prokeš, J.; Křivka, I.: *Macromolecules* **29**, 6814-6819 (1996).
31. Liu, C. F.; Moon, D. K.; Maruyama, T.; Yamamoto, T.: *Polym. J.* **25**, 775-779 (1993).
32. Stejskal, J.; Sapurina, I.: *J. Colloid Interf. Sci.* **274**, 489-495 (2004).
33. Stejskal, J.; Sapurina, I.: *Pure Appl. Chem.* **77**, 815-826 (2005).
34. Stejskal, J.; Sapurina, I.; Prokeš, J.; Zemek, J.: *Synth. Met.* **105**, 195-202 (1999).
35. Sapurina, I.; Riede, A.; Stejskal, J.: *Synth. Met.* **123**, 503-507 (2001).
36. Riede, A.; Helmstedt, M.; Sapurina, I.; Stejskal, J.: *J. Colloid Interf. Sci.* **248**, 413-418 (2002).
37. Vohlídal, J.: *Makromolekulární chemie*. Praha, Karolinum 1995.
38. Trchová, M.; Stejskal, J.; Prokeš, J.: *Synth. Met.* **101**, 840-841 (1999).
39. Trchová, M.; Šeděnková, I.; Tobolková, E.; Stejskal, J.: *Polym. Degrad. Stab.* **86**, 179-185 (2004).