

## Sinteza i strukturna karakterizacija polianilina nanovlaknaste morfologije

JANA Ž. MIŠUROVIĆ, Univerzitet u Beogradu,

Fakultet za fizičku hemiju, Beograd

GORDANA N. ĆIRIĆ-MARJANOVIĆ, Univerzitet u Beogradu, DOI: 10.5937/tehnika1804463M

Fakultet za fizičku hemiju, Beograd

Originalni naučni rad

UDC: 678.82.095.21

*Polianilin (PANI) nanovlaknaste morfologije sintetisan je oksidacijom monomera anilina u vodi, bez dodatka kiseline, uz primenu oksidacionog sredstva (smeša amonijum peroksidisulfata i H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) u višku. Tok reakcije je praćen merenjem promene temperature i pH sa vremenom. Ispitan je uticaj vremena reakcije na strukturu, morfologiju i električnu provodljivost proizvoda. Promena molekulske strukture reakcionih intermedijera/produkata sa vremenom reakcije proučena je in situ ramanskom spektroskopijom. Molekulska struktura izolovanih, praškastih produkata je proučena FTIR spektroskopijom, a njihova morfologija skenirajućom elektronskom mikroskopijom. Utvrđeno je da sa povećanjem vremena reakcije provodljivost produkata raste, zbog porasta udela provodne polaronske forme PANI. Duža i bolje definisana nanovlakna veće električne provodljivosti pokazuje PANI dobijen izolovanjem na sredini drugog egzotermnog skoka u odnosu na uzorak koji je izolovan na početku ovog skoka.*

**Ključne reči:** polianilin, nanovlakna, oksidativna polimerizacija, in situ ramanska spektroskopija

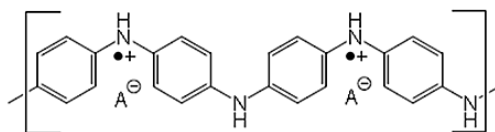
### 1. UVOD

Polianilin (PANI) je jedan od prvih sintetičkih polimera poznat više od 180 godina. Ipak, detaljnije je ispitivan tek od 1980-ih, kada je i otkrivena njegova elektroprovodljivost [1].

Ovaj jedinstveni elektroprovodni polimer nastaje kovalentnim povezivanjem monomera anilina tako da se u konjugovanom  $\pi$ -elektronskom sistemu nalazi azot. Njegova električna provodljivost zavisi i od stepena oksidacije i od stepena protonovanja [1-3]. PANI je specifičan i po tome što može postojati u više oblika različitog oksidacionog stanja, koje je određeno naizmničnim kombinovanjem benzenoidnih (B) i hinooidnih (Q) segmenata, tj. strukturnih jedinica 4-aminodifenilamina i N-fenil-1,4-benzohinondiimina.

Međutim, visoku električnu provodljivost ima samo jedan, poluoksidovani, protonovani i dopirani oblik PANI – emeraldin so (PANI-ES) (slika 1). Na električnu provodljivost ove forme PANI utiče prisustvo polaronskih (radikal katjonskih,  $-\text{NH}^{\bullet+}$ ) struktura.

Zbog jednostavne sinteze, visoke stabilnosti, relativno niske cene, jedinstvenih morfoloških, elektronskih i optičkih karakteristika koje se mogu kontrolisati procesima protonovanja i deprotonovanja, PANI predstavlja jedan od najispitivanih i najznačajnijih provodnih polimera. Električna provodljivost i druga svojstva PANI, kao i ostalih provodnih polimera, zavise od uslova polimerizacije (temperatura, pH, molski odnos oksidaciono sredstvo/monomer, vrsta rastvarača i dr.), strukture makromolekula, (npr. od količine strukturnih jedinica, defekata nastalih zbog sporednih reakcija), vrste dopanta i stepena dopiranja.



Slika 1 – PANI emeraldin so (PANI-ES).

U protekloj deceniji naglo je poraslo interesovanje za istraživanja u oblasti nanostrukturnih provodnih polimera, s obzirom na značajna poboljšanja u pogledu obradivosti, disperzivnosti, kao i performansi u odnosu na provodne polimere granularne morfologije [4-8]. Istraživanja su pokazala da PANI ima osobinu jednodimenzionalnog rasta [9]. Njegova sposobnost da lako formira 1-D nanostrukture (nanovlakna, nanoštapići, nanotube) predstavlja značajnu prednost kod velikog broja primena (pojačana interakcija polimera sa okruženjem, veća osjetljivost i brži odgovor kod senzora,

Adresa autora: Jana Mišurović, Univerzitet u Beogradu, Fakultet za fizičku hemiju, Beograd, Studentski trg 12-16

e-mail: jana@ffh.bg.ac.rs

Rad primljen: 10.05.2018.

Rad prihvaćen: 08.06.2018.

primene u ultra-brzim memorijskim uređajima, brža difuzija molekula u nanostrukture, veći kapacitet punjenja/praznjenja u punjivim baterijama) [10, 11].

U ovom radu je sintetisan nanovlaknasti PANI metodom hemijske oksidativne polimerizacije monomera anilina u vodi, bez dodatka kiseline i templata, uz primenu oksidacionog sredstva u višku. U ranijim radovima pokazano je da metodom bez templata i dopant kiseline korišćenje oksidanta u višku, amonijum peroksidisulfata (APS) [12] ili smeše APS i vodonik peroksida ( $H_2O_2$ ) [13] vodi dobijanju uniformnijih i dužih nanovlakana/nanotuba PANI. Kao oksidaciono sredstvo ovde je korišćena smeša APS i  $H_2O_2$ . Uvođenjem  $H_2O_2$  kao oksidansa teži se jednostavnijem i ekološki prihvatljivijem načinu sinteze, s obzirom da njegovom redukcijom nastaje voda.

Cilj ovog rada je ispitivanje uticaja vremena reakcije na osobine produkata. U odnosu na rad [13] ovde su izolovani i produkti u prvoj egzotermnoj fazi reakcije (oligomerni), a strukturna karakterizacija produkata nastalih u različitim fazama reakcije (oligomernih i polimernih) po prvi put je izvršena metodama FTIR i *in situ* ramanske spektroskopije. Takođe, uzorci su okarakterisani i skenirajućom elektronskom mikroskopijom (SEM) i merenjem električne provodljivosti.

## 2. EKSPERIMENTALNI DEO

Za sintezu PANI korišćeni su anilin (p.a. min 99,5% Centrohem, Srbija), APS,  $(NH_4)_2S_2O_8$ , (p.a. >

98 %, Centrohem, Srbija), APS,  $(NH_4)_2S_2O_8$ , (p.a. > 98 %, Centrohem, Srbija) i  $H_2O_2$  (p.a. 30 %, Centrohem, Srbija).

Anilin je pre upotrebe prečišćen destilacijom. Dobijeni produkti su ispirani sumpornom kiselinom,  $H_2SO_4$ , (p.a. > 95 %, Centrohem, Srbija) i etanolom,  $C_2H_5OH$ , (p.a. > 99,5 %, Centrohem, Srbija).

Sinteze su rađene prema proceduri opisanoj u literaturi (procedura III u referenci [13]). 100 ml vodenog rastvora koji sadrži 6,85 ml APS i 8,17 ml 30 %  $H_2O_2$  dodato je odjednom, uz mešanje, u 100 ml 0,3 M rastvora anilina. Temperatura početnih rastvora iznosi je  $\sim 22$  °C.

Nakon 30 s mešanje je zaustavljeno i reakcija je nadalje tekla bez mešanja. Sa ciljem da se utvrdi uticaj vremena reakcije na osobine produkata, vršeno je izolovanje dobijenih taloga filtriranjem nakon 34 min (uzorak OLIGO), 55 min (uzorak PANI1) i 62 min (uzorak PANI2). Taloci su isprani sa 0,5 l destilovane vode, 0,5 l 1 M  $H_2SO_4$ , 0,5 l etanola, 100 ml 1M  $H_2SO_4$ , 100 ml etanola, i na kraju potopljeni u 100 ml etanola. Nakon 24 h taloci su filtrirani i isprani sa još 100 ml etanola.

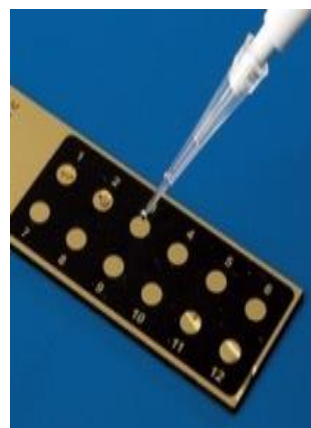
Tako su ostavljeni da se suše preko noći na vazduhu, a zatim i u vakuumu, 3h na temperaturi 60 °C. U tabeli 1. naveden je pregled oznaka svih uzoraka koje će se u daljem tekstu koristiti, kao i odgovarajući uslovi sinteze.

Tabela 1. Pregled oznaka sintetisanih uzoraka koje će se koristiti u daljem tekstu i odgovarajući uslovi sinteze (broj molova anilina, APS i  $H_2O_2$ , molski odnosi  $[APS]/[anilin]$  i  $[H_2O_2]/[anilin]$ , vreme polimerizacije)

Oznaka uzorka	Reakcioni uslovi					
	$n_{anilin}$ [mol]	$n_{APS}$ [mol]	$n_{H_2O_2}$ [mol]	$[APS]/[anilin]$	$[H_2O_2]/[anilin]$	$t_{pol}$ [min]
OLIGO	0.03	0.03	0.08	1	2.67	34 (sredina atermalnog perioda)
PANI1	0.03	0.03	0.08	1	2.67	55 (početak II skoka)
PANI2	0.03	0.03	0.08	1	2.67	62 (sredina II skoka)

Morfologija sintetisanih uzoraka ispitana je metodom SEM, na uređaju TESCAN MIRA3 XMU. Fino sprášeni uzorci naneti su na adhezivnu grafitnu traku i fiksirani na nosače, a zatim su jonskim naparavanjem prevučeni tankim slojem zlata koristeći uređaj POLARON SC502 Sputter Coater.

Elektroprovodljivost uzoraka izmerena je mostom naizmenične struje, Wayne Kerr B224, na sobnoj temperaturi, pri konstantnoj frekvenciji struje 1 kHz. Prilikom merenja provodljivosti uzorci se presuju u vidu tablete na konstantnom pritisku od  $\sim 120$  MPa. Tako napravljena tableta predstavlja nepoznati otpornik u grani mosta. Infracrveni spektri uzoraka snimljeni su pomoću instrumenta Thermo Nicolet Avatar 370 FT-IR spektrometar, sa rezolucijom  $2\text{ cm}^{-1}$ , u opsegu talasnih brojeva  $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ . Svi spektri su snimani tehnikom KBr pastile.



Slika 2 – Inertna podloga od zlata korišćena za *in situ* Raman merenja

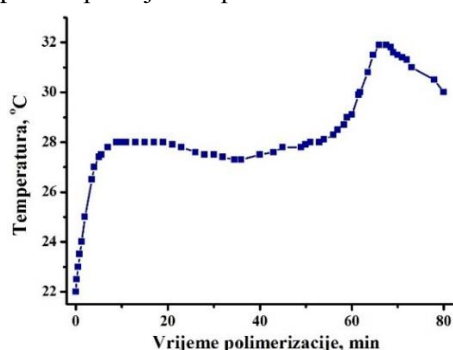
Radi proučavanja molekulske strukture reakcionih intermedijera/produkata urađena je *in situ* ramanska

spektroskopija na način koji su Janošević Ležaić i saradnici nedavno prikazali [14].

Male zapremine reakcionog sistema (po 5  $\mu$ l) uzimane su pipetom u različitim reakcionim vremenima, nakapavane na inertnu podlogu od zlata (Gold EZ – Spot Micro Mount sample slide, Thermo Scientific, slika 2), a zatim je vršeno snimanje spektara. Svaka nova kap reakcione smeše uneta je u zaseban čist kružni odeljak nosača, sa zlatnim dnom. Ramanski spektri snimani su upotrebom lasera talasne dužine 633 nm i snage 4 mW na uzorku, objektivom uvećanja  $\times 10$ , korišćenjem rešetke sa 600 ureza/mm. Spektri su korišćeni u fluorescenciji u softverskom paketu OMNIC.

### 3. REZULTATI I DISKUSIJA

Reakcija oksidacije anilina sa APS i  $H_2O_2$  je egzoterman proces i može se pratiti promenom temperature reakcione smeše sa vremenom (slika 3). Dobijeni temperaturni profil pokazuje da oksidacija teče u dva egzotermna procesa koja su odvojena atermalnim periodom. Odmah po dodavanju oksidansa u rastvor monomera temperatura počinje naglo da raste (prva egzotermna faza), zatim usporava rast (javlja se plato), ponovo beleži nagli skok (druga egzotermna faza), a zatim polako počinje da opada.



Slika 3 – Promena temperature sa vremenom u toku oksidativne polimerizacije anilina

Na početku reakcije pH je  $\approx 6$ , što ukazuje na to da je prisutan višak neutralnih molekula anilina u odnosu

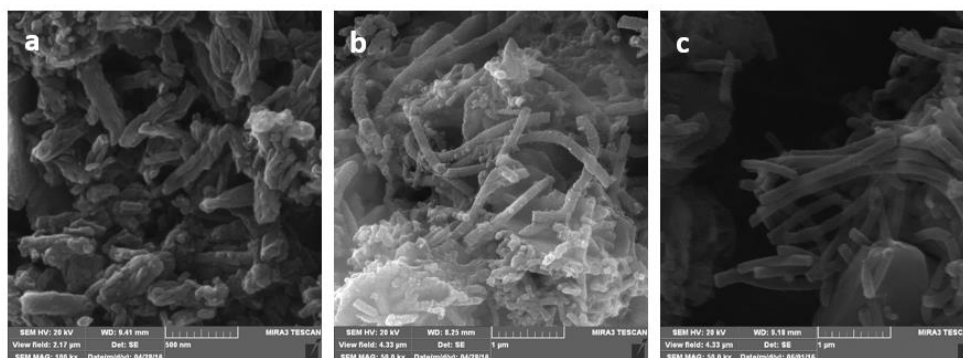
na anilinium katjone ( $pK_a$  anilinium katjona je 4,6) [3]. Neutralni anilin se lako oksiduje sa APS i  $H_2O_2$  i temperatura naglo raste. Iz literature je poznato da u toku prve egzotermne faze oksidacije anilina u vodi nastaju neprotonovani oligoanilini malih molekulskih masa [15].

Prekid rasta temperature tokom atermalnog perioda dešava se zbog promene mehanizma reakcije [3]. Naime, usled konstantnog pada pH, jer se protoni oslobađaju pri povezivanju monomernih jedinica, teže oksidabilni anilinium katjon sada prevladuje u odnosu na neutralni anilin, a koncentracija APS i  $H_2O_2$  naglo se smanjuje. U ovoj fazi dešavaju se spori procesi redoks reakcija oligomera višeg oksidacionog stanja sa anilinom i oligomerima nižeg oksidacionog stanja [15].

Daljim padom pH (ispod 2,5), počinje druga egzotermna faza polimerizacije, koja se naziva i autoakceleracija, s obzirom da dolazi do povećanja oksidacione moći pernigranilinskih oligomernih lanaca njihovim protonovanjem [15]. Izmereni pH na kraju reakcije je  $\approx 1$ .

SEM fotografije sintetisanih uzoraka (slika 4) pokazale su da vreme polimerizacije ima presudan uticaj na morfologiju produkata. Uzorak OLIGO (slika 4a), za koji se pretpostavlja da se sastoji iz dužih oligomera i koji je izolovan u toku atermalnog perioda, morfološki je prilično neuniforman, odlikuje se izraženom aglomeracijom nanoštapića i različitim precipitovanih čestica.

Za razliku od njega, uzorci sintetisani sa dužim vremenima polimerizacije, PANI1 i PANI2, imaju morfologiju sačinjenu od nanoštapića i nanovlakana. Najbolje definisana nanovlakna, dužine i do 3  $\mu$ m, sa najmanje aglomerisanih i nedefinisanih struktura, karakterišu uzorak PANI2, izolovan na sredini drugog temperaturnog skoka (slika 4c). Uzorak PANI1, izolovan na samom početku drugog temperaturnog skoka, takođe sadrži nanovlakna, ali se uz njih javlja i veliki udeo nedefinisane morfologije i aglomerisanih čestica (slika 4b).



Slika 4 – SEM fotografije uzoraka: a) OLIGO, uvećanje:  $\times 100000$ ; b) PANI1, uvećanje:  $\times 50000$  i c) PANI2, uvećanje:  $\times 50000$

Tabela 2. Vrednosti električne provodljivosti sintetisanih uzoraka

Uzorak	$t_{pol}$ [min]	Provodljivost [S cm <sup>-1</sup> ]
OLIGO	34 (sredina platoa)	$4,7 \cdot 10^{-7}$
PANI1	55 (početak II skoka)	$3,6 \cdot 10^{-3}$
PANI2	62 (sredina II skoka)	$7,8 \cdot 10^{-3}$

Rezultati merenja električne provodljivosti sintetisanih uzoraka pokazali su da ona takođe zavisi od vremena reakcije. Sa porastom reakcionog vremena raste i provodljivost uzoraka (tabela 2). Provodljivost uzoraka PANI1 i PANI2 je za čak četiri reda veličine veća u odnosu na uzorak OLIGO koji je praktično neprovodan. To se može objasniti porastom udela linearnih lanaca u odnosu na razgranate i druge atipične strukture, kao i porastom stepena protonovanja lanaca zbog pada pH u toku reakcije.

Molekulska struktura izolovanih, praškastih produkata ispitivana je FTIR spektroskopijom. FTIR spektar uzorka OLIGO razlikuje se od spektara polimernih uzoraka, a odlikuje se oštrijim i izraženijim trakama. U oblasti velikih talasnih brojeva (4000-2000 cm<sup>-1</sup>) traka na 3199 cm<sup>-1</sup> mnogo je jače izražena u odnosu na spektre uzoraka PANI1 i PANI2. Ona se pripisuje istežućoj N-H vibraciji sekundarnog aromatičnog amina i ukazuje na vodonične veze NH grupe. U FTIR spektru uzorka OLIGO javlja se nekoliko traka koje ukazuju na prisustvo razgranatih i supstituisanih fenazinskih jedinica koje nastaju na početku reakcije. To su trake na 902 cm<sup>-1</sup> i 850 cm<sup>-1</sup> koje odgovaraju deformacionoj vibraciji van ravni C-H grupe,  $\gamma$ (C-H), u 1,2,4-trisupstituisanom prstenu.

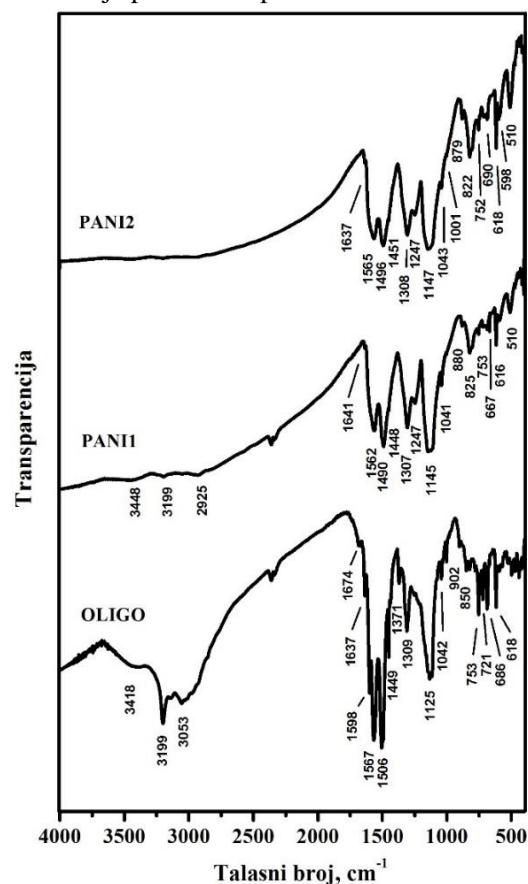
U spektrima polimera ove trake bivaju prekrivene jačom trakom novoformiranih *para*-kuplovanih lanaca na ~822 cm<sup>-1</sup> [16]. Traka na 1674 cm<sup>-1</sup>, koja se uočava samo u spektru uzorka OLIGO, pripisuje se istežućoj vibraciji C=O veze, i indikacija je da se odigrala delimična hidroliza iminohinonoidnih C=N veza i izvesna strukturalna oksidativna degradacija lanaca zbog preoksidacije (što se i moglo očekivati s obzirom na korišćeni višak oksidacionog sredstva).

Spektar oligomernog uzorka pokazuje traku srednjeg intenziteta na 1637 cm<sup>-1</sup> koja se može pripisati C=C istežućoj vibraciji u segmentima fenazinskog tipa, koji nastaju intramolekulskom oksidativnom ciklizacijom razgranatih oligomera [17]. Ova traka je kod polimernih uzoraka vrlo slaba, jer postaju dominantne trake standardne provodne forme PANI.

Karakteristične trake PANI u FTIR spektrima javljaju se kod uzoraka PANI1 i PANI2 na ~1560 cm<sup>-1</sup> i ~1490 cm<sup>-1</sup>, dok su kod uzorka OLIGO pomerene ka većim talasnim brojevima, 1567 cm<sup>-1</sup> i 1506 cm<sup>-1</sup>. One se pripisuju vibracijama hinonoidnog (Q) i benzenoidnog (B) prstena, respektivno. Odnos intenziteta

ovih traka ukazuje na prisustvo provodne forme PANI-ES.

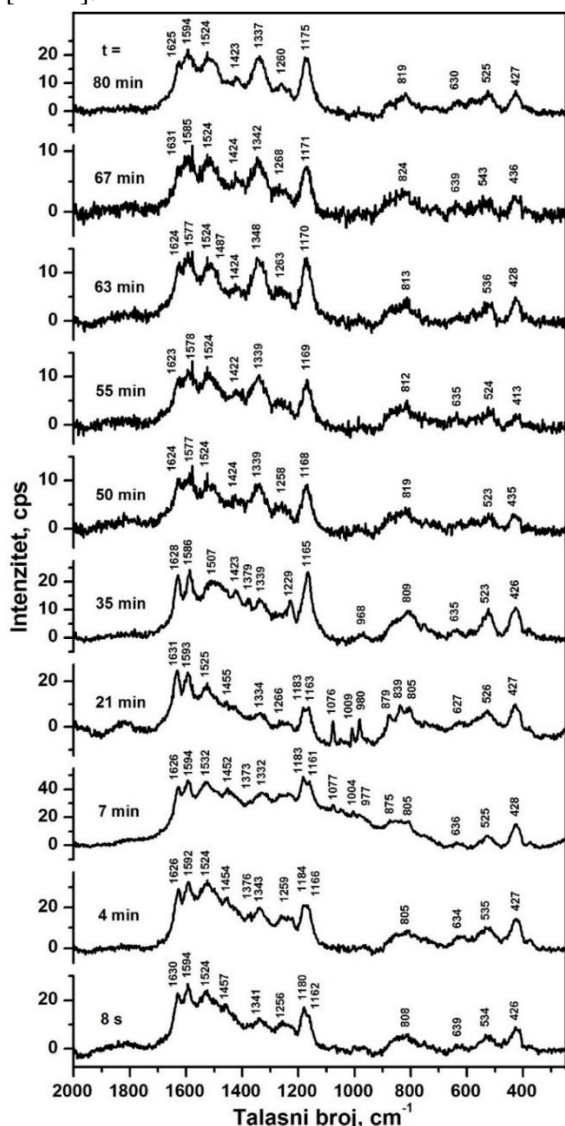
Vrlo jaka traka na ~1145 cm<sup>-1</sup> u FTIR spektrima uzoraka PANI1 i PANI2 je karakteristična za provodne forme PANI i pripisuje se istežućem modu strukturalnih jedinica Q=NH<sup>+</sup>-B i B-NH<sup>+</sup>-B [17, 18]. Ova traka se povezuje sa visokim stepenom delokalizacije elektrona u PANI lancu, kao i sa jakim NH<sup>+</sup>...N vodoničnim vezama između lanaca [19, 20]. To je u skladu sa izmerenim vrednostima elektroprovodljivosti ova dva uzorka. U FTIR spektru uzorka OLIGO ova traka je pomerena na ~1125 cm<sup>-1</sup> što se može pripisati deprotonovanim strukturama i modu B-N-B. Osim toga ona je i relativno znatno slabija kod ovog uzorka u odnosu na PANI1 i PANI2. U spektrima uzoraka PANI1 i PANI2 se javlja i traka na 1247 cm<sup>-1</sup> koja se pripisuje C-N<sup>+</sup> istežućoj vibraciji naelektrisanih strukturalnih jedinica iz provodne polaronske forme PANI-ES [21]. Ova traka nije prisutna u spektru uzorka OLIGO.



Slika 5 – FTIR spektri uzoraka OLIGO, PANI1 i PANI2



In situ ramanskom spektroskopijom praćene su promene u strukturi intermedijera i produkata nastalih u toku reakcije oksidacije anilina. Od početka reakcije prisutna je traka na  $1623\text{--}1631\text{ cm}^{-1}$  koja se pripisuje istežućim C~C vibracijama („~“ označava hemijsku vezu koja je između jednostruke i dvostruke veze) B prstena i istežućim C~C vibracijama prstena u strukturnim jedinicama tipa fenazina, safranina i fenoksazina. Jaka traka na  $\sim 1590\text{ cm}^{-1}$  javlja se u svim spektrima a pripisuje se istežućim C=C vibracijama u Q prstenu i istežućim C~C vibracijama u semihinonoidnom (SQ) prstenu polaronske provodne forme [22–24].



Slika 6 – Promene u in situ ramanskim spektrima snimljenim u različitim vremenima tokom oksidacije anilina sa smešom APS i  $\text{H}_2\text{O}_2$  u vodi

Odnos intenziteta ovih traka se menja u toku reakcije. Traka na  $\sim 1625\text{ cm}^{-1}$  je u toku prvog egzotermnog procesa i do sredine atermalnog perioda mnogo oštrija i jača, a nakon 35. minuta počinje da opada i do

kraja reakcije javlja se kao rame, dok traka na  $\sim 1590\text{ cm}^{-1}$  zadržava svoj intenzitet. Na  $\sim 1525\text{ cm}^{-1}$  prisutna je, od početka do kraja reakcije, traka koja se može pripisati deformacionim N–H vibracijama povezanim sa SQ strukturama. U spektrima snimljenim u toku prvih 25 minuta reakcije javlja se traka na  $\sim 1455\text{ cm}^{-1}$  koja ukazuje na istežuće C=N vibracije u Q jedinicama i na prisustvo fenazinskih struktura, a zatim dolazi do njenog pomeranja na  $\sim 1425\text{ cm}^{-1}$  sredinom atermalnog perioda i tako ostaje sve do kraja reakcije. Traka na  $\sim 1425\text{ cm}^{-1}$  se pripisuje istežućim C~C vibracijama u fenazinskom, safraninskom i fenoksazinskom tipu prstena [24].

Tokom reakcije dolazi do jačanja traka koje se pripisuju provodnim strukturama PANI. Široka traka koja ukazuje na prisustvo C–N<sup>+</sup> istežućih vibracija u delokalizovanim polaronskim strukturama javlja se na  $\sim 1340\text{ cm}^{-1}$ . Na početku reakcije prisutna je kao slaba traka, ali joj relativni intenzitet raste sa vremenom i na kraju je jedna od najjačih u spektru. Od 4. do 35. minuta prisutna je i slaba traka na  $\sim 1379\text{ cm}^{-1}$  koja se krajem atermalne faze gubi i prelazi u široku jaku traku na  $1340\text{ cm}^{-1}$  (spektre za 50. min i kasnije). Traka na  $\sim 1379\text{ cm}^{-1}$  se pripisuje lokalizovanim polaronima [25] te se ove promene mogu objasniti formiranjem delokalizovanih polaronskih struktura sa porastom vremena polimerizacije, i ukazuju na dobru električnu provodljivost krajnjih proizvoda, PANI1 i PANI2. Od početka reakcije prisutna je traka na  $\sim 1260\text{ cm}^{-1}$  koja u 35-om minutu prelazi u oštru traku na  $\sim 1230\text{ cm}^{-1}$  i nakon toga se ponovo pomera ka većim talasnim brojevima. Pripisuje se C–N istežućim vibracijama u B prstenu. Dublet traka na  $1183/1162\text{ cm}^{-1}$  javlja se u toku prvog egzotermnog procesa, a nakon 21. minuta prelazi u jaku, široku traku na  $\sim 1170\text{ cm}^{-1}$  koja se pripisuje deformacionim C–H vibracijama u ravni B i SQ prstena [25, 26]. Do kraja reakcije ona ostaje kao jedna od dominantnih traka u spektrima.

#### 4. ZAKLJUČAK

Oksidacija anilina u vodi, bez dodatka kiseline, uz primenu oksidansa  $\text{APS} + \text{H}_2\text{O}_2$  u višku, dešava se kroz dva razdvojena egzotermna procesa. Prvi egzotermni proces odgovara nastanku oligomera anilina, a tokom drugog nastaje polimer većih molekularnih masa, PANI. U ovom radu je ispraćen uticaj vremena polimerizacije na strukturne osobine oligomernih i polimernih produkata. Bolje definisana i duža nanovlakna dobijena su pri dužim vremenima polimerizacije. Električna provodljivost sintetisanih uzoraka raste sa porastom vremena reakcije. Najveću provodljivost,  $7,8 \cdot 10^{-3}\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ , ima uzorak PANI2 koji je izolovan sredinom drugog temperaturnog skoka, dok je uzorak OLIGO, izolovan u toku atermalnog perioda, neprovodan.

FTIR spektri polimernih uzoraka sadrže karakteristične trake PANI u njegovoj provodnoj formi, PANI-ES. Kod uzorka OLIGO javlja se veći broj traka koje ukazuju na prisustvo jedinica atipičnih za standardni PANI – razgranatih i supstituisanih fenazinskih jedinica. FTIR spektri ukazuju i da dolazi do izvesne oksidativne degradacije lanaca, u oligomerizacionoj fazi reakcije. Fenazinske trake su izraženije u spektru uzorka OLIGO, dok u spektrima polimera one bivaju prekrivane dominantnim trakama novoformiranih *para*-kuplovanih lanaca provodne forme PANI-ES.

In situ ramanski spektri snimljeni u različitim vremenima tokom oksidacije anilina pokazuju da u toku reakcije dolazi do jačanja karakteristične trake standardnog provodnog PANI na  $1340\text{ cm}^{-1}$  koja ukazuje na prisustvo delokalizovanih polaronskih struktura. To znači da se sa porastom vremena reakcije povećava udeo provodnih struktura, a samim tim i provodljivost proizvoda, što je u skladu sa rezultatima merenja električne provodljivosti.

## 5. ZAHVALNICA

Autori se zahvaljuju za finansijsku podršku Ministarstvu prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije (projekat OI172043).

## LITERATURA

- [1] G. Ćirić–Marjanović, „Recent advances in polyaniline research: polymerization mechanisms, structural aspects, properties and applications”, *Synthetic Metals* 177, pp. 1–47, 2013.
- [2] A. Pron, P. Rannou, Processible conjugated polymers: from organic semiconductors to organic metals and superconductors, *Prog. Polym. Sci.*, 27, pp. 135–190, 2002.
- [3] J. Stejskal, I. Sapurina, M. Trchová, Polyaniline nanostructures and the role of aniline oligomers in their formation, *Prog. Polym. Sci.*, 35, pp. 1420–1481, 2010.
- [4] J.X. Huang, S. Virji, B.H. Weiller, R.B. Kaner, Polyaniline nanofibers: Facile synthesis and chemical sensors, *J. Am. Chem. Soc.*, 125, pp. 314–315, 2003.
- [5] R. J. Tseng, J. X. Huang, J. Ouyang, R. B. Kaner, Y. Yang, Polyaniline nanofiber/gold nanoparticle non-volatile memory, *Nano Lett.*, 5, pp. 1077–1080, 2005.
- [6] Y. Z. Long, J. L. Duvail, M. M. Li, C. Z. Gu, Z. W. Liu, S. P. Ringer, Electrical conductivity studies on individual conjugated polymer nanowires: Two-probe and four-probe results, *Nanoscale Res. Lett.*, 5, pp. 237–242, 2010.
- [7] Y. Z. Long, L. J. Zhang, Z. J. Chen, K. Huang, Y. S. Yang, H. M. Xiao, M. X. Wan, A. Z. Jin, C. Z. Gu, Electronic transport in single polyaniline and polypyrrole microtubes, *Phys. Rev. B*, 71, pp. 165412:1–165412:7, 2005.
- [8] L. J. Pan, L. Pu, Y. Shi, T. Sun, R. Zhang, Y. D. Zheng, Hydrothermal synthesis of polyaniline mesostructures, *Adv. Funct. Mater.*, 16, pp. 1279–1288, 2006.
- [9] H. D. Tran, Y. Wang, J. M. D’Arcy, R. B. Kaner, Toward an understanding of the formation of conducting polymer nanofibers, *ACS Nano*, 2, pp. 1841–1848, 2008.
- [10] S. Virji, J. Huang, R. B. Kaner, B. H. Weiner, Polyaniline nanofiber gas sensors: examination of response mechanisms, *Nano Lett.*, 4, pp. 491–496, 2004.
- [11] F. Cheng, W. Tang, W. C. Li, J. Chen, H. Liu, P. Shen, S. Dou, Conducting poly(aniline) nanotubes and nanofibers: controlled synthesis and application in lithium/poly(aniline) rechargeable batteries, *Chem. Eur. J.*, 12, 3082–3088, 2006.
- [12] N. R. Chiou, L. J. Lee, A. J. Epstein, Self-assembled polyaniline nanofibers/nanotubes, *Chem. Mater.* 19, pp. 3589–3591, 2007.
- [13] A. Janošević Ležaić, D. Bajuk–Bogdanović, M. Radojičić, V. M. Mirsky, G. Ćirić–Marjanović, Influence of synthetic conditions on the structure and electrical properties of nanofibrous polyanilines and their nanofibrous carbonized forms, *Synth. Met.*, 214, pp. 35–44, 2016.
- [14] A. Janošević Ležaić, S. Luginbuhl, D. Bajuk–Bogdanović, I. Pašti, R. Kissner, B. Rakvin, P. Walde, G. Ćirić–Marjanović, Insight into the template effect on the laccase-catalysed oligomerization of N-phenyl-1,4-phenylenediamine from Raman spectroscopy and cyclic voltammetry measurements, *Sci. Rep.*, 6, 30724, 2016.
- [15] G. Ćirić–Marjanović, M. Trchová, J. Stejskal, Theoretical study of the oxidative polymerization of aniline with peroxydisulfate: Tetramer formation, *Int. J. Quantum Chem.*, Vol 108, Issue 2, pp. 318–333, 2008.
- [16] M. Trchová, J. Stejskal, Polyaniline: The infrared spectroscopy of conducting polymer nanotubes (IUPAC Technical Report), *Pure Appl. Chem.*, Vol 83, No. 10, pp. 1803–1817, 2011.
- [17] M. Trchová, I. Šedenkova, E. N. Konyushenko, J. Stejskal, P. Holler, G. Ćirić–Marjanović, Evolution of Polyaniline Nanotubes: The Oxidation of Aniline in Water, *J. Phys. Chem. B* 110 (19), pp. 9461–9468, 2006.
- [18] A. Rakić, D. Bajuk–Bogdanović, M. Mojović, G. Ćirić–Marjanović, M. Milojević, S. Mentus, B. Marjanović, M. Trchová, J. Stejskal, Oxidation of

- aniline in dopant free template free dilute reaction media, *Mat. Chem. and Phys.*, 127, pp. 501-510, 2011.
- [19] M. Hasik, C. Paluszkiwicz, E. Wenda. Interactions between polyanilines and platinum(IV) ions: vibrational spectroscopic studies, *Vib. Spectrosc.*, 29, pp. 191-195, 2002.
- [20] P. A. Colomban, A. Cruger, A. Novak, A. Regis, Infrared and Raman study of polyaniline Part I. Hydrogen bonding and electronic mobility in emeraldine salts, *J. Mol. Struct.*, Vol 317, Issue 3, pp. 261-271, 1994.
- [21] E. K. Kang, K. G. Neoh, K. L. Tan, Prog., Polyaniline: A polymer with many interesting intrinsic redox states, *Polym. Sci.*, 23, pp. 277-324, 1998.
- [22] M. Cochet, G. Louarn, S. Quillard, JP. Buisson, S.J. Lefrant, Theoretical and experimental vibrational study of emeraldine in salt form. Part II, *Raman Spectrosc.*, Vol 31, Issue 12, pp. 1041-1049, 2000.
- [23] G. Niaura, R. Mažeikienė, A. Malinauskas, Structural changes in conducting form of polyaniline upon ring sulfonation as deduced by near infrared resonance Raman spectroscopy, *Synth. Met.*, Vol 145, Issues 2-3, pp.105-112, 2004.
- [24] G. Ćirić-Marjanović, M. Trchová, J. Stejskal, the chemical oxidative polymerization of aniline in water: Raman Spectroscopy *J. Raman Spectrosc.* 39, pp. 1375-1387, 2008.
- [25] M.-I. Boyer, S. Quillard, E. Rebourt, G. Louarn, J. P. Buisson, A. Monkman, S. Lefrant, Vibrational Analysis of Polyaniline: A Model Compound Approach, *J. Phys. Chem. B*, 102 (38), pp. 7382-7392, 1998.
- [26] M. L. Boyer, S. Quillard, G. Louarn, G. Froyer, S. Lefrant, Vibrational Study of the FeCl<sub>3</sub>-Doped Dimer of Polyaniline; A Good Model Compound of Emeraldine Salt, *J. Phys. Chem. B*, 104, pp. 8952-8961, 2000.
- [27] G. Socrates. *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies*, John Wiley, New York, 2001.

## SUMMARY

### SYNTHESIS AND STRUCTURAL CHARACTERIZATION OF NANOFIBROUS POLYANILINE

*Nanofibrous PANI was synthesized by the oxidative polymerization of aniline, without the addition of acid, in the presence of oxidants (mixture of ammonium peroxydisulfate and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) in excess. The reaction course was monitored by measuring temperature and acidity changes over time. The influence of reaction time on the structure, morphology and electrical conductivity of the obtained products was examined. Evolution of the molecular structure of the reaction intermediates/products was studied by in situ Raman spectroscopy. The molecular structure of isolated, powdered products was studied by FTIR spectroscopy, and their morphology was characterized by scanning electron microscopy. It has been found that electrical conductivity of products increases with the reaction time due to the increase in amount of the conductive polaron form of PANI. Longer and better defined nanofibers, with higher electrical conductivity are present in PANI isolated during the second exothermic phase in comparison with the one isolated at the beginning of this phase.*

**Key words:** polyaniline, nanofibers, oxidative polymerization, in situ Raman spectroscopy