

Beata FRYCZKOWSKA

INSTYTUT INŻYNIERII TEKSTYLÓW I MATERIAŁÓW POLIMEROWYCH
AKADEMIA TECHNICZNO-HUMANISTYCZNA W BIELSKU-BIAŁEJ

MEMBRANY KOMPOZYTOWE PAN+PANI

COMPOSITE MEMBRANES PAN+PANI

Methods of modifying polyacrylonitrile (PAN) membranes have been known and used for many years. An interesting solution seems to be to give the sensory properties to this type of membranes. A perfect polymer for this purpose is polyaniline (PANI) as it can conduct electrical current when oxidized. Changing the degree of oxidation affects proportionally to the conductivity while the polymer itself changes its colour from green to blue. The paper presents the results of a study on producing PAN+PANI membranes from a solution in N,N-dimethylformamide (DMF) by two methods. One was to dissolve both polymers in DMF and then coagulate them in water or in an aqueous solution of camphorsulfonic acid (CSA). In the other method, the membranes were formed from a solution of polyacrylonitrile, coagulated in water and then coated with a PANI solution in 2,2,2-trichloroethanol (TFE). The membranes obtained in both experiments were tested for the degree of dispersion of their components and their sensitivity to the presence of diluted acids and bases. For the physicochemical properties there were used FTIR infrared spectroscopy coupled with a microscope, and electron microscopy. The sensory properties of membranes that are inherently colored was determined by UV-Vis spectrophotometer. The study shows that the best method of producing PAN+PANI membranes is the use of a common solvent – DMF– and phase inversion with water as the coagulant. Membranes produced from a homogeneous solution of the two polymers exhibit high uniformity of composition and very high sensitivity, and because of it they can work in both: acid and base environment.

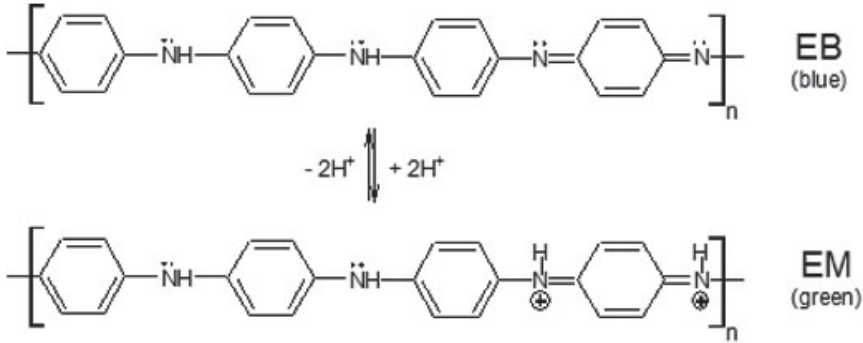
1. Wprowadzenie

Poliakrylonitryl (PAN) został po raz pierwszy zsyntezowany w 1929 r. przez Herberta Reina. W 1942 r. w firmie DuPont otrzymano włókna (Orlon) metodą przedzenia z roztworu tego polimeru w dimetyloacetamidzie [1]. Włókna poliakrylonitrylowe zajmują trzecie miejsce pod względem produkcji wśród wszystkich włókien syntetycznych [2]. Duże zainteresowanie tymi włóknami wynika z ich właściwości użytkowych, takich jak: wysoka przewodność cieplna, odporność na promieniowanie UV, wytrzymałość mechaniczna i wysoka odporność chemiczna [2].

PAN jest niedrogim i popularnym polimerem inżynierskim, który oprócz przemysłu tekstylnego znajduje szerokie zastosowanie w: wysokiej wydajności filtrach do usuwania związków toksycznych [3], urządzeniach elektrycznych [4], odzieży specjalnej dla wojska [5], superhydrofobowych wykończeniach powierzchni [6], jako składnik różnego rodzaju kompozytów [7], w odzieży medycznej i antybakteryjnej [8], w urządzeniach optoelektronicznych, fonicznych [9] oraz systemach magazynowania energii [10]. Poliakrylonitryl posiada silnie elektrostatyczne właściwości, które ułatwiają przyciąganie mikroorganizmów oraz cząstek kurzu [11]. W celu zwiększenia właściwości hydrofilowych oraz zmniejszenia foulingu poliakrylonitryl można stosunkowo łatwo modyfikować chemicznie działając np. aminami pierwszorzędowymi, wodorotlenkiem sodu lub stosując obróbkę powierzchni w plazmie [12-13].

PAN ma szerokie zastosowanie w technikach membranowych: ultrafiltracji (UF), nanofiltracji (NF), odwróconej osmozie (RO) i perwaporacji (PV) [13-16]. Ponieważ polimer ten jest rozpuszczalny w wielu rozpuszczalnikach, można go łatwo formować z roztworu, a wytworzone membrany charakteryzują się dużą wytrzymałością mechaniczną. Wśród czynników, które podczas formowania metodą inwersji faz, wpływają na morfologię membrany, a tym samym na jej właściwości, z pewnością można wyróżnić m.in. stężenie polimeru, rodzaj zastosowanego rozpuszczalnika oraz koagulanta, czas odparowania rozpuszczalnika [15,17-18]. Poza wymienionymi czynnikami istotny wpływ na właściwości otrzymywanych membran odgrywa także zastosowanie różnego rodzaju dodatków organicznych bądź nieorganicznych [19]. Ciekawym rozwiązaniem wydaje się wzbogacenie poliakrylonitrylu polimerem przewodzącym prąd, w celu odprowadzenia gromadzących się na membranie ładunków oraz zmniejszenia foulingu.

Polimery przewodzące, do których zaliczamy poliacetylen, polipirol, polianilinę, czy poliotiofen cieszą się ogromnym zainteresowaniem ze względu na ciekawe właściwości fizyczne, przez co znajdują zastosowanie w: diodach elektroluminescencyjnych, tranzystorach polowych, ogniwach fotowoltaicznych [20-21], sensorach [22], oczyszczaniu ścieków [23-24] separacji jonów [25-26], etc. Pierwszym polskim polimerem przewodzącym jest otrzymana na przełomie 1974-1975 roku przez J. Langerę polianilina (PANI). Charakteryzuje się ona łatwą i taną metodą otrzymywania [27] oraz dobrymi właściwościami elektrycznymi, stabilnością chemiczną oraz termiczną, dzięki czemu jest stosowana w bateriach, kondensatorach, powłokach antykorozyjnych oraz antystatycznych [28-30]. Polianilina wykazuje również zdolność do zmiany przewodnictwa oraz koloru pod wpływem działania różnych czynników chemicznych. Cecha ta powoduje, iż doskonale nadaje się ona do produkcji detektorów, sensorów oraz biosensorów, za pomocą których można wykrywać m. in. cukry redukujące, ureazę, amoniak oraz wiele innych związków [30-33]. W przypadku sensorów optycznych, w których wykorzystuje się PANI, szczególne znaczenie odgrywa odwracalna reakcja protonowania/deprotonowania polianiliny, która przebiega wg schematu zamieszczonego na Rys. 1.



Rys. 1. Struktura chemiczna polianiliny

Fig 1. Chemical structure of polyaniline

Przejście z przewodzącej formy PANI (EM) do formy nieprzewodzącej (EB) wiąże się ze zmianami w spektrum UV-VIS-NIR [34]. Zielona sól emeraldyny posiada charakterystyczne piki absorpcji przy 800 oraz 430 nm, natomiast zdeprotonowanie tej formy skutkuje otrzymaniem niebieskiej zasady emeraldynowej, dla której maksimum absorpcji można zaobserwować przy 630 i 330 nm [35].

Literatura podaje różne techniki otrzymywania membran poliakrylonitrylowych z dodatkiem polianiliny. Miao i współ. [36] opisują technikę, w której metodą elektroprzędzenia otrzymuje się nanowłókna PAN, stanowiące nośnik membrany, na który wprowadza się roztwór aniliny i poddaje polimeryzacji. W innych pracach opisana jest technika otrzymywania kompozytu ze sprotonowanej polianiliny, którą rozpuszczano i mieszano z roztworem PAN w dimetylosulfotlenku (DMSO), po czym wylewano film i suszono w podwyższonej temperaturze (60°C) [37] lub z roztworu wytwarzano membrany metodą elektroprzędzenia [38]. Z tego samego rozpuszczalnika (DMSO) Zhai i współ. [39] metodą inwersji faz otrzymywali membranę kompozytową poprzez wylewanie filmu polimerowego PAN+anilina, a następnie polimeryzację PANI i koagulację. W innych pracach homogeniczny roztwór PAN+anilina był wprowadzany do mieszaniny koagulanta z utleniaczem, gdzie równocześnie zachodziła polimeryzacja PANI i koagulacja włókien [40]. Jeszcze inni autorzy opisują metodę, w której na elektrodzie platynowej metodą inwersji faz wytrąca się membranę z PAN, na której elektrochemicznie polimeryzuje PANI [41-42]. Natomiast Bayramoglu i współ. [43] opisali technikę otrzymywania membrany z poliakrylonitrylu, którą zanurzano w roztworze do polimeryzacji PANI.

W niniejszej pracy zaprezentowano nieopisane w literaturze wyniki badań nad otrzymywaniem metodą inwersji faz membran PAN wzbogaconych PANI dwoma różnymi sposobami. Pierwszy z nich polegał na rozpuszczeniu obu polimerów (PAN i PANI) w DMF, a następnie koagulację w wodzie lub w wodnym roztworze kwasu kamforosulfonowego (CSA). Z kolei drugi sposób polegał na przygotowaniu membran z roztworu poliakrylonitrylu w N,N dimetyloformamidzie (DMF), a następnie powlekanii ich roztworem polianiliny w 2,2,2 trichloroetanolu (TFE) [44]. Aby ocenić właściwości sensoryczne, a także stopień zdyspersgowania zastosowanego polimeru przewodzącego, otrzymane membrany przebadano z wykorzystaniem spektroskopii FTIR, UV Vis oraz SEM.

2. Doświadczenie

2.1 Materiały

Poliakrylonitryl-włókna Leacril zakupione w firmie Montefibre. Polianilina ($M_w=50.000$), kwas kamforosulfonowy (CSA), 2,2,2 trichloroetanol (TFE), zakupione w firmie SIGMA–Aldrich. N,N-Dimetyloformamid (DMF) zakupiony w firmie Avantor Performance Materials Poland S.A.

2.2 Formowanie membran

2.2.1. Formowanie membran z PAN

Membrany z poliakrylonitrylu otrzymywano metodą inwersji faz. Na wstępie przygotowano 12% roztwór tego polimeru w dimetyloformamidzie (DMF). Następnie roztwór PAN wylewano na szklanej płytce i rozprowadzono za pomocą aplikatora o szerokości szczeliny 0,1mm, po czym koagulowano w wodzie. Wytracone membrany suszono pod obciążeniem na powietrzu.

2.2.2. Formowanie membran kompozytowych PAN+PANI

W celu wytworzenia membran z poliakrylonitrylu (PAN) zawierających polianilinę (PANI) zastosowano dwie metody ich otrzymywania. Pierwsza metoda polegała na otrzymywaniu roztworu zawierającego obydwa polimery (PAN+PANI), po czym membrany formowano na mokro metodą inwersji faz. Druga metoda polegała na formowaniu membran z poliakrylonitrylu metodą mokrą, które następnie powlekano roztworem polianiliny w TFE.

METODA 1

Przygotowano 1% roztwór PANI w DMF, po czym dodawano do niego poliakrylonitryl w takiej ilości, aby stężenie tego polimeru wynosiło 12% w dimetyloformamidzie (DMF). Z otrzymanego w ten sposób roztworu formowano membrany metodą inwersji faz. W tym celu na płytce szklanej wylewano roztwór polimeru i za pomocą aplikatora o szerokości szczeliny 0,1mm formowano film polimerowy, który następnie koagulowano w trzech różnych kąpielach: a) wodzie (membrana A); b) 0,1M roztworze kwasu kamforosulfonowego (membrana B); c) wodzie, a następnie w 0,1M roztworze kwasu kamforosulfonowego (membrana C). Otrzymane membrany suszono pod obciążeniem na powietrzu.

METODA 2

Przygotowano 12% roztwór PAN w DMF, który wylewano na wypoziomowaną płytkę szklaną i za pomocą specjalnego aplikatora o szerokości szczeliny 0,1mm formowano film polimerowy. Membrany koagulowano w wodzie, a następnie suszono pod obciążeniem na powietrzu. Następnie przygotowano 0,36% roztwór polianiliny w 2,2,2-trichloroetanolu (na każde 2g PANI dodawano 2,2g CSA), w którym zanurzano czyste membrany poliakrylonitrylowe, po czym suszono na powietrzu (membrana D).

2.3 Badanie czułości membran kompozytowych PAN+PANI na pH roztworu

Zastosowanie polianiliny, jako polimeru przewodzącego prąd elektryczny podyktowane było możliwością łatwej obserwacji wizualnej zmian barwy tego polimeru w formie sprotonowanej – przewodzącej (barwa zielona) oraz niesprotonowanej – nieprzewodzącej (barwa niebieska).

W celu sprawdzenia czułości otrzymanych membran na środowisko zewnętrzne przygotowano po 10 rozcieńczeń roztworów: HCl (od 0,1M do 0,00001M) oraz NH₄OH (od 0,1M do 0,00001M). Następnie z każdego rodzaju membrany wycięto próbki o wymiarach 1x2cm. Próbki zanurzone na 10 s w kolejnych roztworach. Membrany ze sprotonowaną formą polianiliny (kolor zielony) zanurzone w roztworach amoniaku. Membrany z niesprotonowaną formą polianiliny (kolor niebieski) zanurzone w roztworach kwasu solnego. Po czym wszystkie próbki wysuszono na powietrzu.

2.4 Techniki badawcze

Mapowanie powierzchni membran wykonano z zastosowaniem mikroskopu „Continuum” sprzężonego ze spektrofotometrem FTIR 6700 Nicolet w zakresie 7500-600cm⁻¹, z rozdzielczością połową 5x5 mm i krokiem liniowym 3 mm.

Widma absorpcyjne wykonano na spektrofotometrze UV-VIS PerkinElmer Lambda 35 w zakresie od 1100-190nm i prędkością skanowania 240 nm/min.

Morfologię przekrojów poprzecznych membran obserwowano za pomocą elektronowego mikroskopu skaningowego SEM JSM 5500LV firmy JEOL.

3. Wyniki badań i ich omówienie

3.1 Stopień zdyspergowania polianiliny w matrycy poliakrylonitrylowej

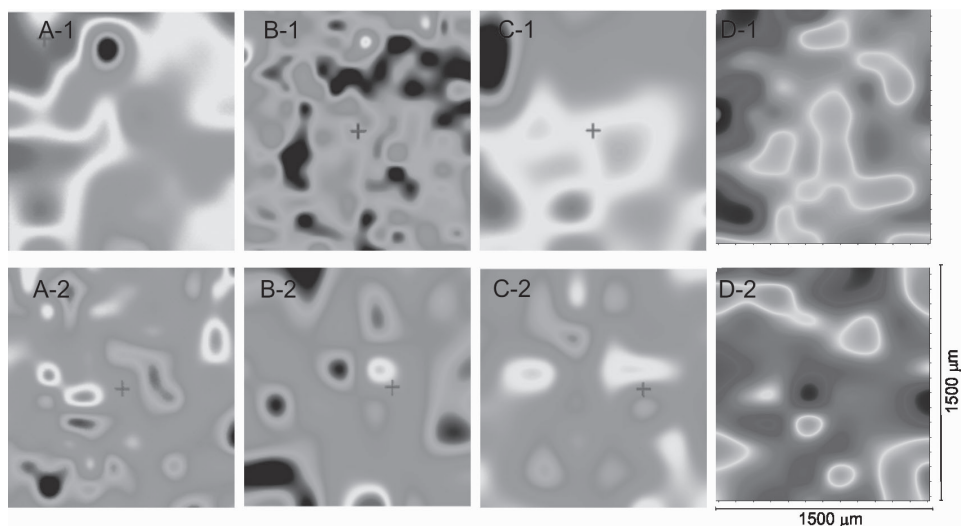
Membrany poddano badaniom w celu określenia stopnia zdyspergowania polianiliny w poliakrylonitrylu. Wykorzystano do tego celu spektroskopię w podczerwieni z możliwością mapowania powierzchni. Na podstawie rozkładu na powierzchni membrany charakterystycznych pasm dla poszczególnych składników mieszaniny możemy określić ich udział w całej objętości (Rys 2.)

W przypadku membran A (Rys 2. A-1 i A-2) oraz membran C (Rys 2. C-1 i C-2) obserwuje się intensywne pasma polianiliny w warstwie naskórkowej, natomiast w warstwie nośnej pasma PANI są mniej intensywne, ale nadal obecne. Zatem mieszanie obu polimerów w roztworze, a następnie ich koagulacja w wodzie prowadzi do otrzymania membran, w których polianilina aglomeruje w warstwie naskórkowej. Zastosowanie CSA do dodatkowego płukania wytworzonych już membran nie zmienia charakteru widma, co sugeruje, że nie nastąpiło protonowanie PANI.

Otrzymywanie membran PAN+PANI z zastosowaniem roztworu kwasu CSA jako koagulantu (membrany B) prowadzi do powstania powierzchni, na której obserwuje się zanikanie charakterystycznego dla polianiliny pasma przy długości fali 1503 cm⁻¹. Efekt ten jest wyraźny do zaobserwowania w warstwie naskórkowej membrany (Rys 2. B-1) i jest prawdopodobnie skutkiem wypłukania polianiliny, która w obecności kwasu kamforosulfonowego przechodzi w formę rozpuszczalnej w wodzie soli. Inny jest obraz widma warstwy nośnej (Rys 2. B-2), który wskazuje na to, iż podczas koagulacji w pierwszym etapie penetruje woda.

Natomiast membrany D, które były powlekane roztworem polianiliny zgodnie z założeniem wykazują dużą ilość pasm charakterystycznych dla polimeru przewodzącego po obu stronach membrany.

Metoda mapowania powierzchni (FTIR) wykazała, że w trakcie formowania membran z jednorodnego roztworu PAN+PANI metodą inwersji faz na mokro otrzymuje się niejednorodnie zdyspergowane membrany. Aglomeracja polimeru przewodzącego następuje w warstwie naskórkowej.



Rys. 2. Rozkład pasm absorpcyjnych charakterystycznych dla PANI (1503 cm⁻¹) w zakresie promieniowania w podczerwieni. (1- warstwa naskórkowa, 2- warstwa nośna). Kolor czerwony oznacza bardzo dużą absorpcję w badanym zakresie; kolor niebieski oznacza brak absorpcji
 Fig 2. Distribution of absorption bands characteristic for PANI (1503 cm⁻¹) in the range of infrared radiation. (1 - skin layer, 2 - support layer). Red indicates high absorption in the analysed range; blue means no absorption

3.2 Czulość membran PAN+PANI na zmianę pH

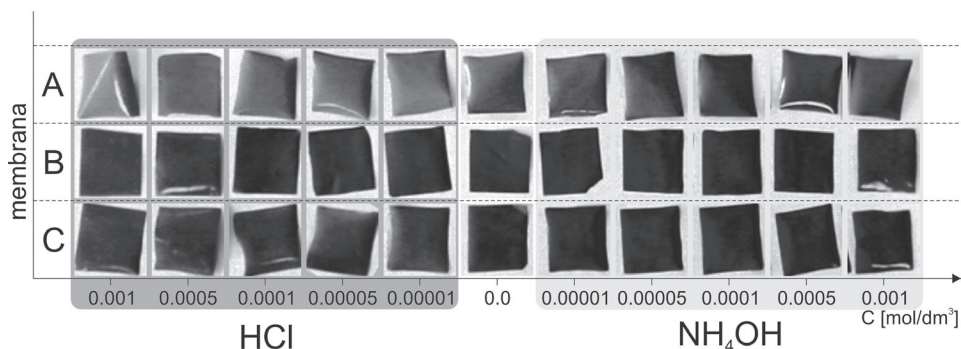
Polianilina dzięki swej strukturze elektronowej posiada ciekawe właściwości optyczne. W wyniku zmiany struktury elektronowej związek ten zmienia swe właściwości optyczne w zakresie światła widzialnego. Objawia się to głównie zmianą koloru roztworu, czy też filmu polianilinowego z granatowego na zielony. Zmiana ta jest wywołana zmianą stopnia utlenienia łańcucha polimerowego pod wpływem związków o charakterze kwasowym bądź zasadowym. Zmiana stopnia utlenienia łańcucha polimerowego wywołuje nie tylko zmianę barwy, ale jak to udowodnił Mc Darimid i współ. [45], zmienia również konformację łańcucha polimerowego polianiliny. Zmiana konformacji łańcucha na bardziej wyprostowany (liniowy) jest wywołana czynnikiem utleniającym - domieszką, którą najczęściej jest kwas dostarczający protonów (zjawisko protonowania). Takie ułożenie polimeru w przestrzeni ułatwia wzbudzenie elektronów i przemieszczanie się ich wzdłuż łańcucha polimerowego. Efekt ten powoduje gwałtowny wzrost przewodnictwa polianiliny. Zjawisko to można obserwować na wiele sposobów. Jednym z nich jest pomiar przewodnictwa, czy to roztworów, czy też filmów zawierających polianilinę. Natomiast w kompozytach, czy też mieszaninach polimerowych pomiar ten jest utrudniony na skutek małej zawartości polianiliny, w wyniku czego nie jest przekroczony tzw. próg perkolacji. Wówczas nie tworzą się w strukturze kompozytu ciągłe ścieżki zawierające fazę przewodzącą. Taki efekt prawdopodobnie jest obserwowany w badanych membranach kompozytowych.

W przypadku badanych membran PAN+PANI jest możliwa obserwacja zmiany ich barwy gołym okiem. Na Rys. 3. zestawiono membrany A, B i C, które były poddane działaniu rozcieńczonych roztworów HCl i NH₄OH o stężeniach odpowiednio: 0,001; 0,005; 0,0001; 0,0005; 0,00001M. Badania te zostały wykonane również dla wyższych stężeń (od 0,1 do 0,005M), ale wizualnie nie różniły się od najwyższych stężeń zaprezentowanych na Rys. 3. W trakcie badań nietrwała powłoka PANI na membranie D uległa rozwarstwieniu i wypłukaniu, co dyskwalifikuje ją jako układ do prowadzenia badań w roztworach.

Ze zdjęć wynika, że membrany A oraz B mają porównywalną czulość na zmianę pH. Membrana A wykazuje wyraźną różnicę w zmianie barwy zarówno w środowisku kwaśnym (zielona), jak i zasadowym (niebieska). Natomiast membrana C, która po koagulacji w wodzie została przepłukana roztworem kwasu (CSA) ma zabarwienie niebiesko-zielone, które w miarę wzrostu stężenia kwasu przechodzi w zielone, natomiast w amoniaku przybiera barwę niebieską.

Membrana B jest najmniej czułą membraną na zmiany pH, zarówno roztworów kwasów, jak i zasad, a barwa niebieska wyjściowej membrany bardzo powoli przechodzi w niebiesko-zieloną. Taki wynik może świadczyć o niewielkiej zawartości polianiliny w warstwie naskórkowej, przez co wizualna ocena sprotonowania PANI jest utrudniona.

Badania wyraźnie wskazują, że najlepszą techniką otrzymywania czułych na zmianę pH membran PAN+PANI, których zmianę barwy można obserwować gołym okiem jest koagulowanie filmu polimerowego w wodzie.

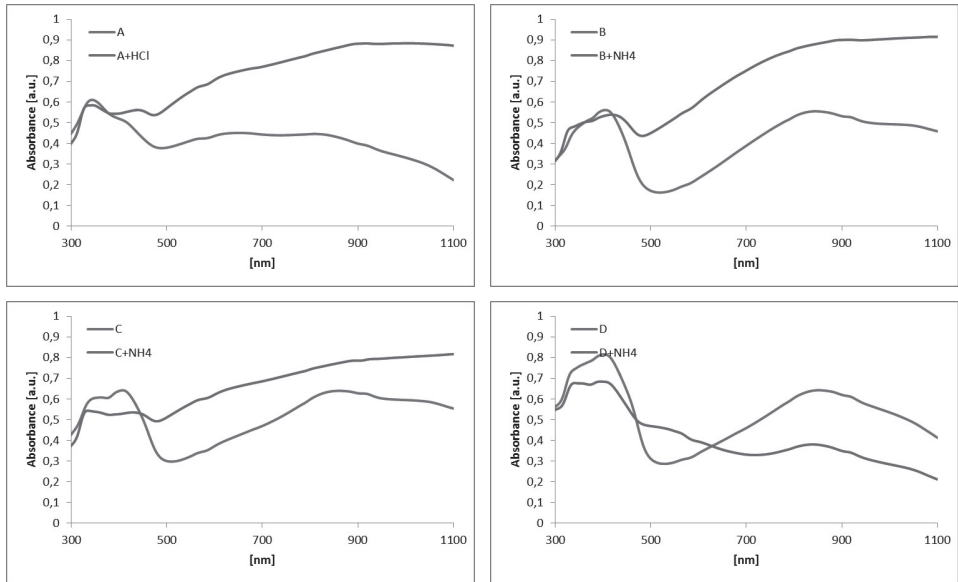


Rys. 3. Wpływ pH roztworu na zabarwienie membran
 Fig 3. Influence of solution's pH on the color of the membranes

Jak już wspomniano działanie kwasów lub zasad na polianilinę zmienia jej właściwości elektryczne, ale również zmienia jej barwę. Ocena organoleptyczna barwy jest najprostszym sposobem sprawdzenia, czy polimer ten jest w formie zasadowej, czy kwasowej, ale pomimo swojej prostoty jest mało wymierna. Wydaje się, że najodpowiedniejszym pomiarem określającym zmiany barwy są pomiary widma elektronowego badanych membran w zakresie światła widzialnego. W przypadku polianiliny, gdzie ilość możliwych do wzbudzenia elektronów jest duża, zakres adsorpcji promieniowania przesunięty jest w kierunku fal o niższej energii tj. w kierunku bliskiej podczerwieni. Dlatego do badań zastosowano spektrofotometr z możliwością pomiaru w zakresie od 190 nm do 1100nm.

Niesprotonowana forma polianiliny posiada w obrazie widma elektronowego dwa charakterystyczne piki tj. przy 330 nm i około 630 nm. Odpowiadają one za przejścia elektronów w układach chinonowych polianiliny. Pod wpływem czynnika protonującego (tj. kwasu) pasma te ulegają przesunięciu w kierunku niższych energii wzbudzenia tj. w kierunku bliskiej podczerwieni. W przypadku dobrego czynnika protonującego obraz widma Vis –NIR dla polianiliny przedstawia dwa piki tj. przy około 440 nm i około 850 nm. W wyniku poprawy konformacji polianiliny na bardziej liniową drugi pik (850 nm) ulega rozciągnięciu do zakresu fal w bliskiej podczerwieni, osiągając często swe maksimum przy długości fali wynoszącej około 2700 nm. Taki obraz widma wskazuje na bardzo dobrą konformację łańcucha i małą energię wzbudzenia elektronów walencyjnych, co powoduje ich bardzo dużą delokalizację wzdłuż łańcuch polimerowego. Makroskopowym efektem tego zjawiska oprócz zmiany barwy jest bardzo duży wzrost przewodnictwa polimeru. Efekt tak korzystniej zmiany struktury elektronowej polianiliny uzyskuje się stosując odpowiednie kwasy protonujące. Najlepszymi domieszkami są kwasy z grupy kwasów sulfonowych, w tym najlepszym kwasem jest zastosowany przez autorów - kwas kamforosulfonowy (CSA).

Badania spektroskopowe UV-Vis wykonano dla wszystkich próbek membran, wytworzonych opisanymi w pracy metodami (Rys 4).



Rys. 4. Widma Vis-NIR membran przed działaniem czynnika analizowanego (kolor niebieski) i po działaniu 0.0001 M roztworu czynnika badanego (kolor czerwony)

Fig 4. Vis-NIR spectra for membranes tested without the factor analysed (blue line) and when affected by 0.0001M solution of it (red line)

W przypadku membran uzyskanych metodą A polianilina występuje w formie zasadowej (niesprotonowanej, kolor niebieski), dlatego przebadano jej czułość na działanie kwasu nieorganicznego (HCl). Zastosowano różne jego stężenia i dla wszystkich badanych próbek (A) zarejestrowano widmo na spektrofotometrze UV-Vis. Dla wszystkich stężeń kwasu (HCl) uzyskano wraz z obserwowaną wizualnie zmianą barwy, diametralnie inny obraz widma elektronowego. Wykazano, że zastosowanie roztworów zawierających bardzo rozcieńczony kwas solny (tj. o stężeniu 0,001 M) powoduje zmianę polianiliny z formy zasadowej (niebieskiej) w formę kwasową (zieloną), co można zaobserwować na widmach Vis-NIR. Wzrost stężenia kwasu nie powoduje dalszych szczególnych zmian w obserwowanym widmie. Przeprowadzone badania wskazują na bardzo dużą czułość badanej membrany (A) na zawartość kwasów w filtrowanym roztworze. Dodatkowo wzrost powierzchni właściwej membran, jak to wykazano w innych badaniach, powoduje znaczny wzrost czułości na kwasy.

W procesie formowania membran PAN+PANI zastosowano DMF, jako wspólny rozpuszczalnik dla obu stosowanych polimerów. W rozpuszczalniku tym rozpuszcza się tylko polianilina w formie niesprotonowanej (niebieska-nieprzewodząca). W celu nadania membranom właściwości sensorycznych w kierunku wykrywania związków o charakterze zasadowym zaproponowano trzy różne drogi protonowania polianiliny. Pierwsza metoda polegała na koagulacji membran w roztworze kwasu - CSA (membrany B), druga na koagulacji membran w wodzie i następnie płukaniu roztworem kwasu - CSA (membrany C). W trzeciej metodzie zastosowano powlekanie wysuszonych membran PAN roztworem sprotonowanej wcześniej polianiliny (membrany D). Tak przygotowane membrany (B, C, D), zawierające polianilinę w formie kwasowej (przewodzącej) poddawano działaniu roztworów zasady (NH_4OH) o różnych stężeniach.

We wszystkich przypadkach zmiany w obrazie widma elektronowego uzyskiwano już po zastosowaniu najmniejszego stężenia amoniaku (tj. 0,001 M). Jednak uzyskane widma nie są jednoznaczne. Najlepszy efekt zmian właściwości PANI z kwasowych na zasadowe uzyskano dla membran powlekanych roztworem polianiliny (membrany D). W tym przypadku reakcja protonowania i jednoczesnej zmiany barwy następuje już pod wpływem działania najmniejszego stężenia amoniaku. Obserwowane zmiany dowodzą dużej dostępności polimeru przewodzącego na powierzchni membrany, skutkiem czego jest łatwość jej protonowania i deprotonowania.

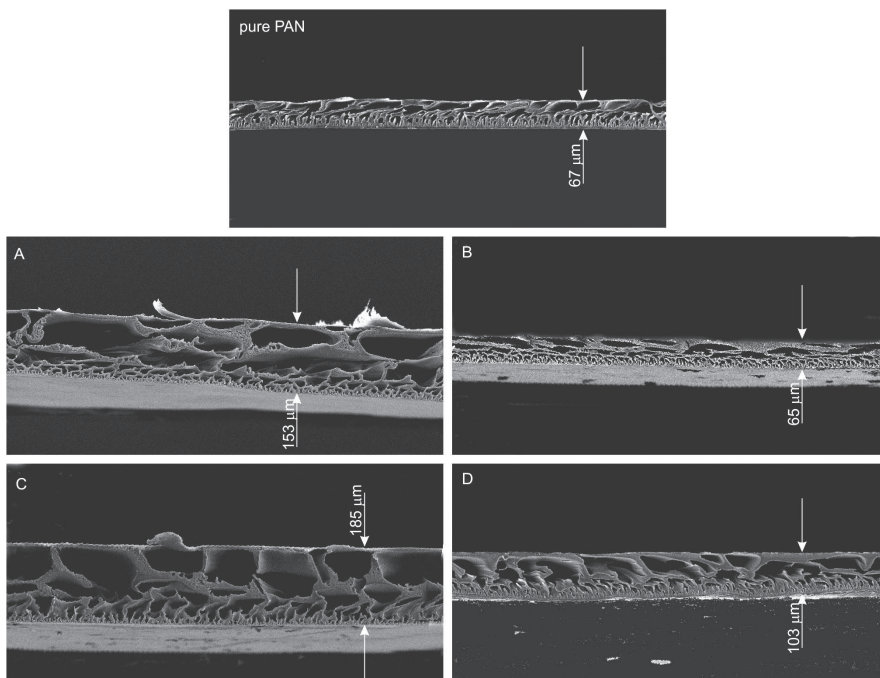
Podobne wyniki uzyskuje się dla membran C, które koagulowano w wodzie, a następnie przepłukiwano kwasem CSA. W procesie ich formowania dostępna na powierzchni membrany polianilina przereagowała z kwasem (CSA), przechodząc w formę przewodzącą (zieloną). Dlatego w wyniku działania nawet małych ilości środka deprotonującego następuje dobra penetracja powierzchni membrany i deprotonowanie polianiliny. Analizując dokładnie widma elektronowe badanych membran (C), zaobserwowano pasma o małej intensywności, które są bardzo przesunięte w kierunku bliskiej podczerwieni. Można zatem wyciągnąć wniosek, że podczas płukania membran kwasem (CSA) następuje jego wnikanie w strukturę matrycy polimerowej i protonowanie PANI, a zakleszczony w polimerze kwas blokuje dostęp zasady (amoniaku).

W przypadku membran B reakcja deprotonowania PANI nie zachodzi całkowicie. W obrazie widma UV-Vis membran poddanych działaniu amoniaku widzimy, że polianilina pozostaje w dużej części w postaci nadal sprotonowanej. Prawdopodobnie jest to związane z tym, że podczas formowania membran na etapie koagulacji kwasem (CSA) część polianiliny ulega protonowaniu, a następnie ulega zaokludowaniu w matrycy poliakrylonitrylowej. Częściowo potwierdzają to badania wykonane spektroskopią FTIR. Tak zamknięta PANI nie ma bezpośredniego kontaktu z czynnikiem deprotonującym, jakim jest amoniak i cały czas pozostaje w formie domieszkowanej. To zjawisko potwierdzają widma membran dla większych stężeń amoniaku. Charakterystyczne pasma przesunięte do bliskiej podczerwieni wskazują na występowanie w membranach sprotonowanej formy polianiliny.

Przeprowadzone badania prowadzą do wniosku, że najlepszą drogą formowania membran PAN+PANI czułych na działanie zarówno kwasów, jak i zasad jest koagulacja w wodzie, podczas której tworzą się struktury bardziej dostępne dla kwasów lub zasad.

3.2 Czulość membran PAN+PANI na zmianę pH

Zdjęcia z mikroskopu elektronowego SEM (Rys. 5) pozwoliły na obserwację przekrojów membran otrzymanych metodami opisanymi w pracy. Wynika z nich, że w procesie formowania powstają membrany asymetryczne. Warstwa naskórkowa membran jest stosunkowo cienka, natomiast warstwa nośna, zbudowana z dużych komór jest gruba.



Rys. 5. Mikrofotografie (SEM) przekrojów membran z czystego PAN oraz modyfikowanych polianiliną
Fig 5. Cross-section micrographs (SEM) of membranes produced from pure PAN and modified with PANI

Badania przekrojów membran z zastosowaniem skaningowej mikroskopii elektronowej (Rys. 5) pozwoliły zaobserwować wpływ warunków ich formowania na strukturę wewnętrzną, grubość i porowatość. Membrana formowana z czystego PAN i koagulowana w wodzie jest zwarta i wykazuje bardzo małą grubość całkowitą (67nm). Dodatek polianiliny w postaci zasadowej (membrana A i C) powoduje gwałtowny wzrost grubości (około 2-3-krotny) otrzymywanych membran koagulowanych w środowisku wodnym. Zastosowanie kwasu (CSA) jako roztworu koagulującego powoduje spadek grubości membran do rozmiarów podobnych, jak w czystym polimerze (membrana B), co może być skutkiem wymywania powstającej w tych warunkach rozpuszczalnej w wodzie soli PANI i powstawania ubogiej w polimer przewodzący, zwartej warstwy PAN. Natomiast otrzymywanie membran metodą powlekania poliakrylonitrylu roztworem polianiliny powoduje ich spęcznienie i nieznaczny wzrost grubości.

Z przeprowadzonych badań nasuwa się wniosek, że formowanie membran kompozytowych PAN+PANI metodą inwersji faz poprzez koagulację w wodzie powoduje otrzymanie membran asymetrycznych, charakteryzujących się cienką warstwą naskórkową i porowatą nośną. Natomiast zastosowanie kwasu (CSA), jako koagulata lub powlekanie membran roztworem PANI obniża wszystkie parametry.

4. Podsumowanie

W pracy przedstawiono wyniki badań nad otrzymywaniem membran kompozytowych PAN+PANI metodą inwersji faz. Zaproponowano dwie metody domieszkowania polianiliną membran poliakrylonitrylowych. Jedna polegała na przygotowaniu jednorodnego roztworu obu polimerów w DMF. W drugiej metodzie wytwarzano membrany z czystego PAN, po czym powlekano roztworem zawierającym sprotonowaną (rozpuszczalną w wodzie) polianilinę. Z przeprowadzonych badań można wyciągnąć następujące wnioski:

1. Zastosowanie wspólnego rozpuszczalnika (DMF) do otrzymania homogenicznego roztworu poliakrylonitrylu i polianiliny pozwala na proste i jednoetapowe formowanie membran kompozytowych PAN+PANI, których właściwości są zależne od sposobu koagulacji filmu polimerowego.
2. Membrany koagulowane w wodzie (membrany A i C) charakteryzują się wysoką czułością na pH środowiska, którą można określić w dwojaki sposób: organoleptycznie obserwując wizualną zmianę zabarwienia oraz instrumentalnie, poprzez wykonanie widm spektroskopowych UV-Vis. Obserwowane zjawiska świadczą o tym, że zamknięty w matrycy poliakrylonitrylowej polimer przewodzący jest w miarę równomiernie zdyspergowany w całej objętości membrany. Ponadto polianilina korzystnie wpływa na strukturę (zdjęcia SEM) wytwarzanych membran, poprzez wzrost grubości warstwy nośnej, a przez to powierzchni właściwej.
3. Otrzymywanie membran asymetrycznych PAN+PANI poprzez koagulację w roztworze kwasu kamforosulfonowego nie daje oczekiwanych efektów. Powstałe membrany (B) charakteryzuje duża zwartość oraz słabe właściwości sensoryczne, wynikające z nierównomiernego zdyspergowania PANI w całej objętości membrany, szczególnie w warstwie naskórkowej.
4. Membrany kompozytowe PAN+PANI wytwarzane metodą powlekania (membrany D) charakteryzują się największą zawartością polianiliny na powierzchni, zarówno w warstwie naskórkowej, jak i nośnej, a widma UV-Vis wykazują najlepsze jej protonowanie. Jednak dużą wadą tych membran jest nietrwałość połączenia PANI z matrycą poliakrylonitrylową.

Podsumowując można wyciągnąć wniosek, że formowanie membran kompozytowych PAN+PANI z homogenicznego roztworu tych polimerów metodą inwersji faz poprzez koagulację w wodzie, powoduje otrzymanie membran asymetrycznych, charakteryzujących się dużą równomiernością składu i dobrymi właściwościami sensorycznymi.

Bibliografia

- 1) Wypych G. *Handbook of Polymers* (Second Edition), 2016, 271-276
- 2) Bhanu V.A., Rangarajan P., Wiles K., Bortner M., Sankarpandian M., Godshall D., Glass T.E., Banthia A.K., Yang J., Wilkes G., Baird D., McGrath J.E., *Synthesis and characterization of acrylonitrile methyl acrylate statistical copolymers as melt processable carbon fiber precursors*, *Polymers*, 43, (18), (2002), 4841-4850
- 3) Shim W.G., Kim C., Lee J.W., Yun J.J., Jeong J. I., Moon H., Yang K.S., *Adsorption characteristics of benzene on electrospun-derived porous carbon nanofibers*, *J. Appl. Polym. Sci.*, 102 (2006), 2454-2462
- 4) Peng M., Li D., Shen L., Chen Y., Zheng Q., Wang H., *Nanoporous Structured Sub-micrometer Carbon Fibers Prepared via Solution Electrospinning of Polymer Blends*, *Langmuir*, 22(22), (2006), 9368-9374
- 5) Gibson P., Schreuder Gibson H., *Transport properties of porous membranes based on electrospun nanofibres*, *Colloids Surf. A. Physicochem. Eng. Asp.*, 187-188 (2001), 469-481
- 6) Feng I., Li S., Li H., Zhai J., Song Y., Jiang L., Zhu D., *Super-Hydrophobic Surface of Aligned Polyacrylonitrile Nanofibers*, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 41 (2002), 1221-1223
- 7) Kim C., Il Jeong Y., Ngoc B.T.N., Yang K. S., Kojima M., Kim Y.A., Endo M., Lee J.-W., *Synthesis and characterization of porous carbon nanofibers with hollow cores through the thermal treatment of electrospun copolymeric nanofiber webs*, *Small*, 3 (2007), 91-95
- 8) Lala N.L., Ramaseshan R., Bojun L., Sundarrajan S., Barhate R.S., Ying-Jun L., Ramakrishna S., *Fabrication of nanofibers with antimicrobial functionality used as filters: protection against bacterial contaminants*, *Biotechn. Bioenerg.*, 97 (2007), 1357-1365
- 9) Yang Y., Wang H., Lu X., Zhao Y., Li X., Wang C., *Electrospinning of carbon/CdS coaxial nanofibers with photoluminescence and conductive properties*, *Mater. Sci. Eng. B*, 140 (2007), 48-52
- 10) Im J. S., Park S.-J., Kim T. J., Kim Y. H., Le Y.-S., *The study of controlling pore size on electrospun carbon nanofibers for hydrogen adsorption*, *J. Colloid Interface Sci.*, 318 (2008), 42-49
- 11) Hwang J.J., Ma T.-W., *Preparation, morphology, and antibacterial properties of polyacrylonitrile/montmorillonite/silver nanocomposites*, *Mat. Chem. Phys.*, 136 (2012), 613-623
- 12) Lai C.-L., Chao W.-C., Hung W.-S., An Q., De Guzman M., Hu C.-C., Lee K.-R., *Physicochemical effects of hydrolyzed asymmetric polyacrylonitrile membrane microstructure on dehydrating butanol*, *J. Mem. Sci.*, 490 (2015), 275-281
- 13) Tran T. D., Mori S., Suzuki M., *Plasma modification of polyacrylonitrile ultrafiltration membrane*, *Thin Solid Films*, 515 (2007), 4148-4152
- 14) Nouzaki K., Nagata M., Arai J., Idemoto Y., Koura N., Yanagishita H., Negishi H., Kitamoto D., Ikegami T., Haraya K., *Preparation of polyacrylonitrile ultrafiltration membranes for wastewater treatment*, *Desalination*, 144 (2002), 53-59
- 15) Kim I.-C., Yun H.-G., Lee K.-H., *Preparation of asymmetric polyacrylonitrile membrane with small pore size by phase inversion and post-treatment process*, *J. Membr. Sci.*, 199 (2002), 75-84

- 16) Tsai H.-A., Ye Y.-L., Lee K.-R., Huang S.-H, Suen M.-C., Lai J.-Y., *Characterization and pervaporation dehydration of heat-treatment PAN hollow fiber membranes*, J. Membr. Sci., 368 (2011), 254–263
- 17) Lohokare H., Bhole Y., Taralkar S., Kharul U., *Poly(acrylonitrile) based ultrafiltration membranes: Optimization of preparation parameters*, Desalination, 282 (2011), 46–53
- 18) Wang P., Wang Z., Wu Z., *Insights into the effect of preparation variables on morphology and performance of polyacrylonitrile membranes using Plackett–Burman design experiments*, Chem. Eng. J. 193–194 (2012), 50–58
- 19) Yang S., Liu Z., *Preparation and characterization of polyacrylonitrile ultrafiltration membranes*, J. Membr. Sci., 222 (2003), 87–98.
- 20) Wang C.O., Too D., Zhou G.G., Wallace, *Novel electrode substrates for rechargeable lithium/polypyrrole batteries*, J. Power Sources, 140 (2005), 162-167
- 21) Bengochea M., Boyano I., Miquel O., Cantero I., Ochoteco E., Pomposo J., Grande H.H., *Chemical reduction method for industrial application of updoped polypyrrole electrodes in lithiumion batteries*, J. Power Sources, 160 (2006), 585-591
- 22) Malhora B.D., Chaubey A., Singh S.P., *Prospect of conducting polymers in biosensors*, Anal. Chim. Acta, 578 (2006), 59-74
- 23) Mansour M.S., Ossman M.E., Farag H.A., *Removal of Cd(II) ion from waste water by absorption onto polyaniline coated on sawdust*, Desaliation, 272 (2011), 301-305
- 24) Karimi M., Moshen-Nia M., Akbari A., *Elektro-separation of synthesis azo dyes from a simulated wastewater using polypyrrole/polyacrylonitrile conductive membranes*, J. Water Proc. Eng., 4 (2014), 6-11
- 25) Khan A.A., Paquiza L., *Charakterization and ion-exchange behavior of thermally stable nanocomposite polyaniline zirconium titanium phosphate: its analitical application in separation of toxic metals*, Desaliation, 265 (2011), 242-254
- 26) Li R., Liu L., Yang F., *Removal of aqueous Hg (II) and Cr(VI) using phytic acid doped polyaniline/cellulose acetate composite membrane*, J. Hazardous Materials, 280 (2014), 20-30
- 27) Lee B.-H., Kim H.-J., Yang H.-S., *Polymerization of aniline on bacterial cellulose and characterization of bacterial cellulose/polyaniline nanocomposite films*, Curr. App.l Phys., 12 (2012), 75-80
- 28) Vulpe S., Nastase F., Nastase C., Stamatin I., *PAN–PAni nanocomposites obtained in thermocentrifugal fields*, Thin Solid Films, 495 (2006), 113–117
- 29) Ciric-Marjanovic G., *Recent advances in polyaniline research: Polymerization mechanisms, structural aspects, properties and applications*, Synth. Metals 177 (2013), 1–47
- 30) Bhadra S., Khastgir D., Singha N.K., Lee J.H., *Progress in preparation, processing and applications of polyaniline*, Prog. Polym. Sci., 34 (2009), 783-810
- 31) Z.M. Tahir, E.C. Alocilja, D.L. Grooms, *Polyaniline synthesis and its biosensor application*, Biosens. Bioelectron., 20 (2005), 1690-1695
- 32) B. Adhikari, S. Majumdar, *Polymers in sensor applications*, Prog. Polym. Sci., 29 (2004) 699–766
- 33) S. Nambiar, J.T.W. Yeow, *Conductive polymerbased sensors for biomedical applications*, Biosens. Bioelectron., 26 (2011), 1825–1832
- 34) Jin Z., Su Y., Duan Y., *An improved optical pH sensor based on polyaniline*, Sens. Actuat. B, 71 (2000), 118-122

- 35) Dutta D, Sarma T.K., Chowdhury D., Chattopadhyay A., *A polyanilinecontaining filter paper that acts as a sensor, acid, base, and endpoint indicator and also filters acids and bases*, J. Coll. Inter. Sci., 283 (2005), 153-159
- 36) Miao F., Shao C., Li X., Lu N., Wang K., Zhang X., Liu Y., *Flexible solid-state supercapacitors based on freestanding electrodes of electrospun polyacrylonitrile@ polyaniline core-shell nanofibers*, *Electrochemica Acta*, 176 (2015), 293-300
- 37) Pan W., Yang S.L., Li G., Jiang J.M., *Electrical and structural analysis of conductive polyaniline/polyacrylonitrile composites*, *European Polymer Journal*, 41 (2005), 2127-2133
- 38) Lee S.J., Oh H.J., Lee H.A., Ryu K.S., *Fabrication and physical properties of conductive polyacrylonitrile-polyaniline derivative fibers*, *Synthetic Metals*, 135-136 (2003), 399-400
- 39) Zhai G., Fan Q., Tang Y., Zhang Y., Pan D., Qin Z., *Conductive composite films composed of polyaniline thin layers on microporous polyacrylonitrile surfaces*, *Thin Solid Films*, 519 (2010), 169-173
- 40) Khan A.A., Khalid M., *Preparation, FTIR spectroscopic characterization and isothermal stability of differently doped conductive fibres based on polyaniline and polyacrylonitrile*, *Synthetic Metals*, 160 (2010), 708-712
- 41) Xue H., Shen Z., *A highly stable biosensor for phenols prepared by immobilizing polyphenol oxidase into polyaniline-polyacrylonitrile composite matrix*, *Talanta*, 57 (2002), 289-295
- 42) Park Y.H., Park C.R., *Preparation of conducting polyacrylonitrile/polyaniline composite films by electrochemical synthesis and their electroactivity*, *Synthetic Metals*, 118 (2001), 187-192
- 43) Bayramoglu G., Metin A.U., Arica M.Y. *Surface modification of polyacrylonitrile film by anchoring conductive polyaniline and determination of uricase adsorption capacity and activity*, *Applied Surface Science*, 2010 (256), 6710-6716
- 44) Fryczkowski R., Gorczowska M., Fryczkowska B., Janicki J., *The effect of solvent on the properties of nanofibres obtained by electrospinning from a mixture of poly(3-hydroksybutyrate) and polyaniline*, *Synth. Metals*, 166 (2013) 14-21
- 45) MacDiarmid A.G., Epstein A.J., *Secondary doping in polyaniline*, *Synth Metals* 69 (1995), 85-92

