

Fakultet za fizičku hemiju, Univerzitet u Beogradu
Master akademske studije, šk. 2016-2017.

Metode i metodologija
fizičkohemijskih istraživanja (MMFHI)

Metode i metodologija u fizičkoj hemiji materijala-2. deo
-polimeri, nanostrukture-

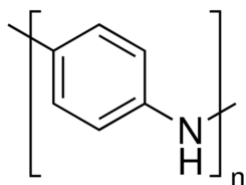
08. 12. 2016.

Prof. dr Gordana Ćirić-Marjanović

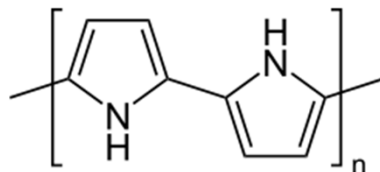
Primeri procesa istraživanja, metoda i metodologija u oblasti fizičke hemije polimera

Definisanje/izbor naučnog problema kome ćemo se posvetiti
(na osnovu pregleda literature i uvida u postojeća znanja u oblasti, procene značaja, aktuelnosti)

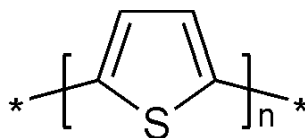
Medju polimerima, klasa **elektroprovodnih polimera (konjugovanih polimera)** je posebno interesantna:



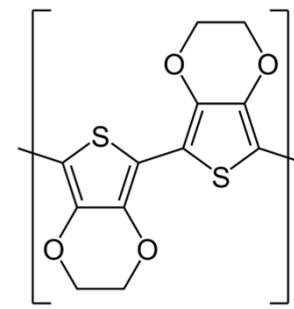
polianilin
(PANI)



polipirol
(PPy)



politiofen
(PT)

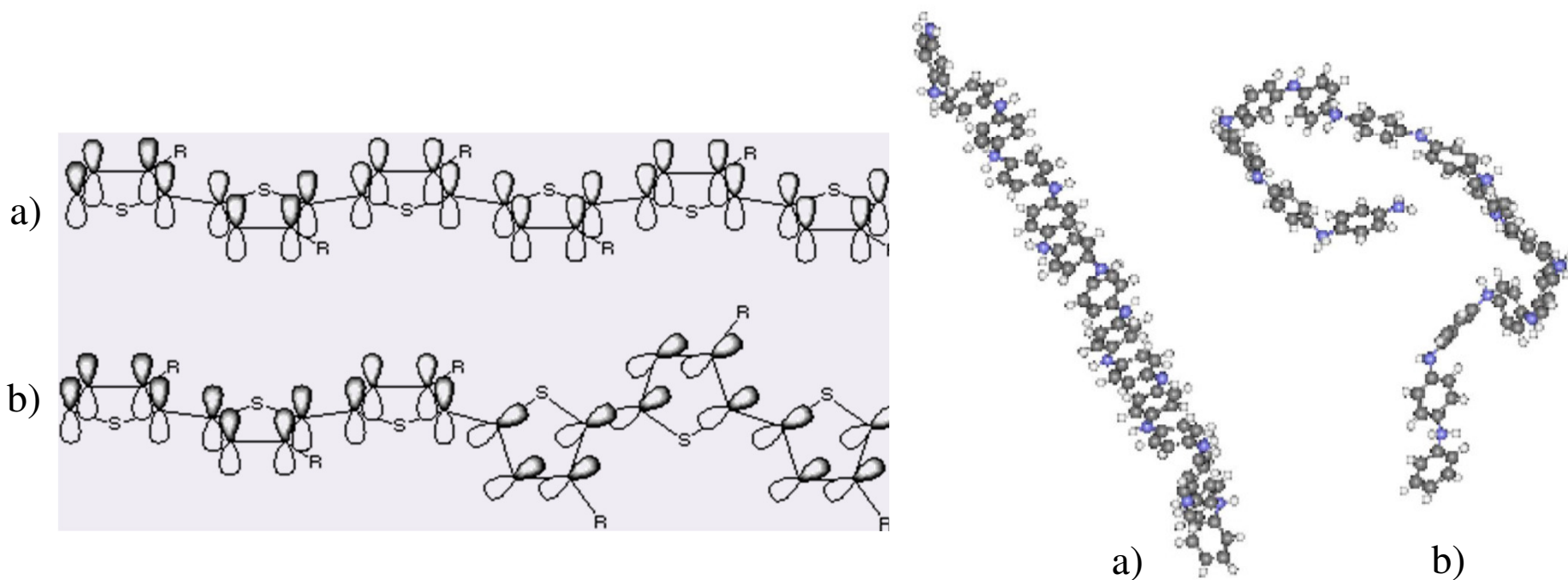


poli (3,4-etilendioksitiofen)
(PEDOT)

- konjugovani polimeri mogu podešavanjem strukture (stanja oksidovanosti i protonovanosti), tzv. dopiranjem, da se dovedu u oblik koji dobro provodi električnu struju (specifična provodljivost najčešće 1-100 S/sm). Osim elektroprovodljivosti, ovi polimeri pokazuju i niz drugih interesantnih svojstava- npr. elektrohromizam, paramagnetizam, redoks aktivnost, itd. koje omogućavaju njihovo korišćenje za različite primene.
- 2000 . godine [Nobel Prize in Chemistry](#) to [Alan J. Heeger](#), [Alan MacDiarmid](#), and [Hideki Shirakawa](#) "for the discovery and development of conductive polymers"

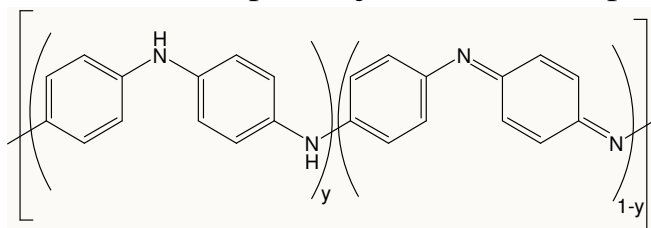
Provodni polimeri su specifični organski sistemi sa **produženom π -elektronskom konjugacijom** koja predstavlja uslov za njihovu **elektronsku provodljivost**, kao i za pojavu niza specifičnih fizičko-hemijskih fenomena (električnih, magnetnih, optičkih). Konjugacija se ostvaruje **preklapanjem π orbitala** (kod politiofena npr. preklapanjem π orbitala aromatičnih prstenova, slika ispod) za koje je **potrebno da aromatični prstenovi budu koplanarni**.

Koplanarnost prstenova u polimernom lancu je jedan od uslova za dobru provodljivost konjugovanog polimera.



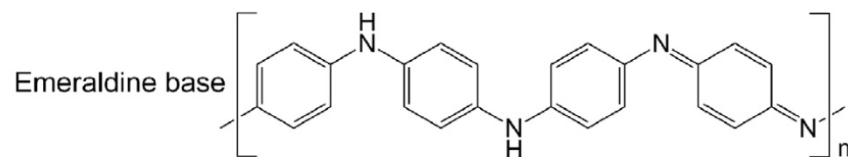
Konjugovane π orbitale kod supstituisanog politiofena (levo) i kod polianilina (desno) [J. Molec. Str. 701 (2004) 13-18:
a) koplanarna forma - veća dužina konjugacije, b) uvrnuta (twisted) forma – smanjena dužina konjugacije.

- Polianilin (PANI) je jedan od najproučavanijih provodnih polimera.
- PANI može da egzistira u velikom broju kiselinsko-baznih i redoks formi od kojih samo jedna, tzv. **emeraldin so**, pokazuje visoku elektroprovodljivost.

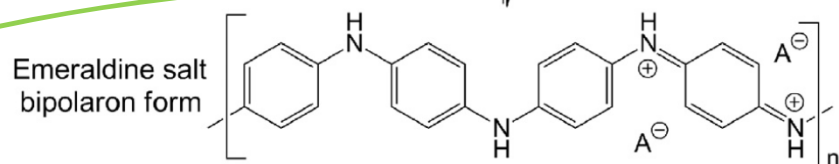


$y=0$ potpuno oksidovano stanje – pernigranilin
 $y=0,25$ 75% oksidovana forma – nigranilin
 $y=0,5$ 50% oksidovana forma – emeraldin
 $y=1$ potpuno redukovano stanje – leukoemeraldin

Opšta formula baznih formi PANI-sve forme su neprovodne

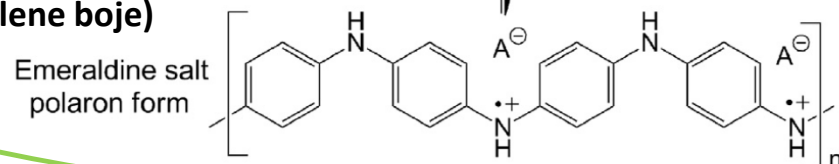


Base dedoping $-2n \text{ HA}$ $\rightleftharpoons$ $+2n \text{ HA}$ Protonic acid doping



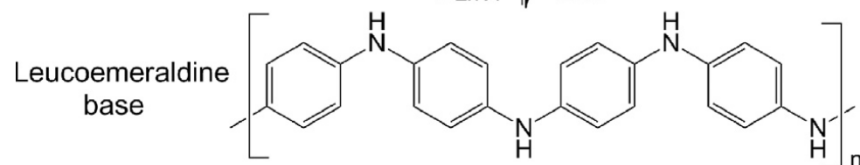
Bipolaronska forma-
dijamagnetna

**Provodna forma PANI-emeraldin so
(zelene boje)**

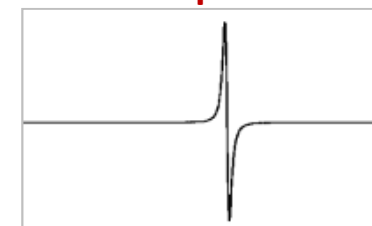


Polaronska forma-
paramagnetna

Oxidative doping $-2n e^-$ $\rightleftharpoons$ $+2n e^-$ Reductive dedoping
 $+2n \text{ A}^-$ $\rightleftharpoons$ $-2n \text{ A}^-$



EPR spektar



Optički (UV-Vis) spektri provodnih polimera

Pri apsorpciji svetlosti u provodnom polimeru može doći do elektronskog prelaza iz valentne trake (VB) u provodnu traku (CB), to je $\pi \rightarrow \pi^*$ prelaz, kao i do prelaza koji uključuju nivoe (polaronske, bipolaronske) u okviru energetske procepe (band gap).

Rezultujući UV-Vis spektri su veoma osetljivi na oksidaciono stanje, stanje protonovanosti i konformaciju lanaca.

UV-Vis spektri polianilina (PANI)

Svaka od tipičnih redoks/kiselinsko-baznih formi PANI ima svoj karakteristični **UV-Vis apsorpcioni spektar**.

Tako je UV-Vis spektroskopijom moguće dobiti informacije o **strukturi polimera**, predvideti da li je dobijeni PANI **elektroprovodan ili ne** (to je korisno u slučajevima rastvora PANI- snimanjem UV-Vis spektara rastvora dobijamo indicaciju provodljivosti uzorka bez potrebe izolovanja PANI u formi praha), takodje UV-Vis daje informaciju i o **konformaciji** polimernog lanca (izdužen ili klupko).

Emeraldin baza

~320 nm $\pi \rightarrow \pi^*$
~620 nm intramolekulski transfer elektrona iz B (HOMO) na susedni Q (LUMO) (B $\rightarrow$ Q, ekscitonski prelaz)

Pernigranilin so

~320 nm $\pi \rightarrow \pi^*$
~700 nm

Pernigranilin baza

~320 nm $\pi \rightarrow \pi^*$
~530 nm ^aPeierls gap

^aDistorzija periodičnosti rešetke
1-D kristala (promene u dužini veze,
promene torzionih uglova)

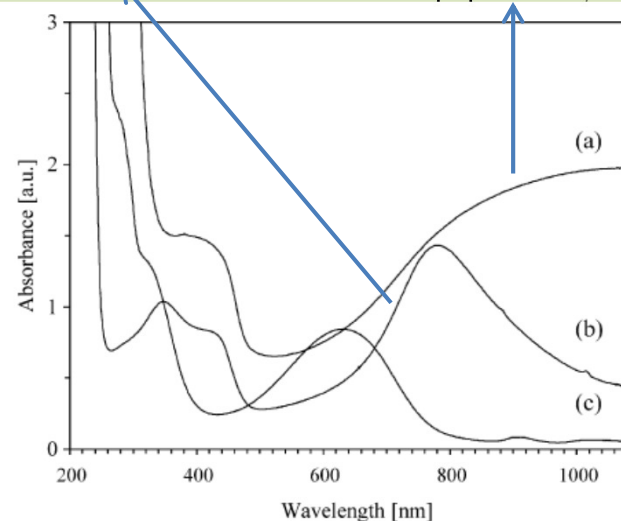
Emeraldin so

Kompaktno klupko (spektar b):
klupko (spektar a)

~330 nm $\pi \rightarrow \pi^*$
~430 nm $\pi \rightarrow$ polaron
~750–900 nm polaron $\rightarrow \pi^*$

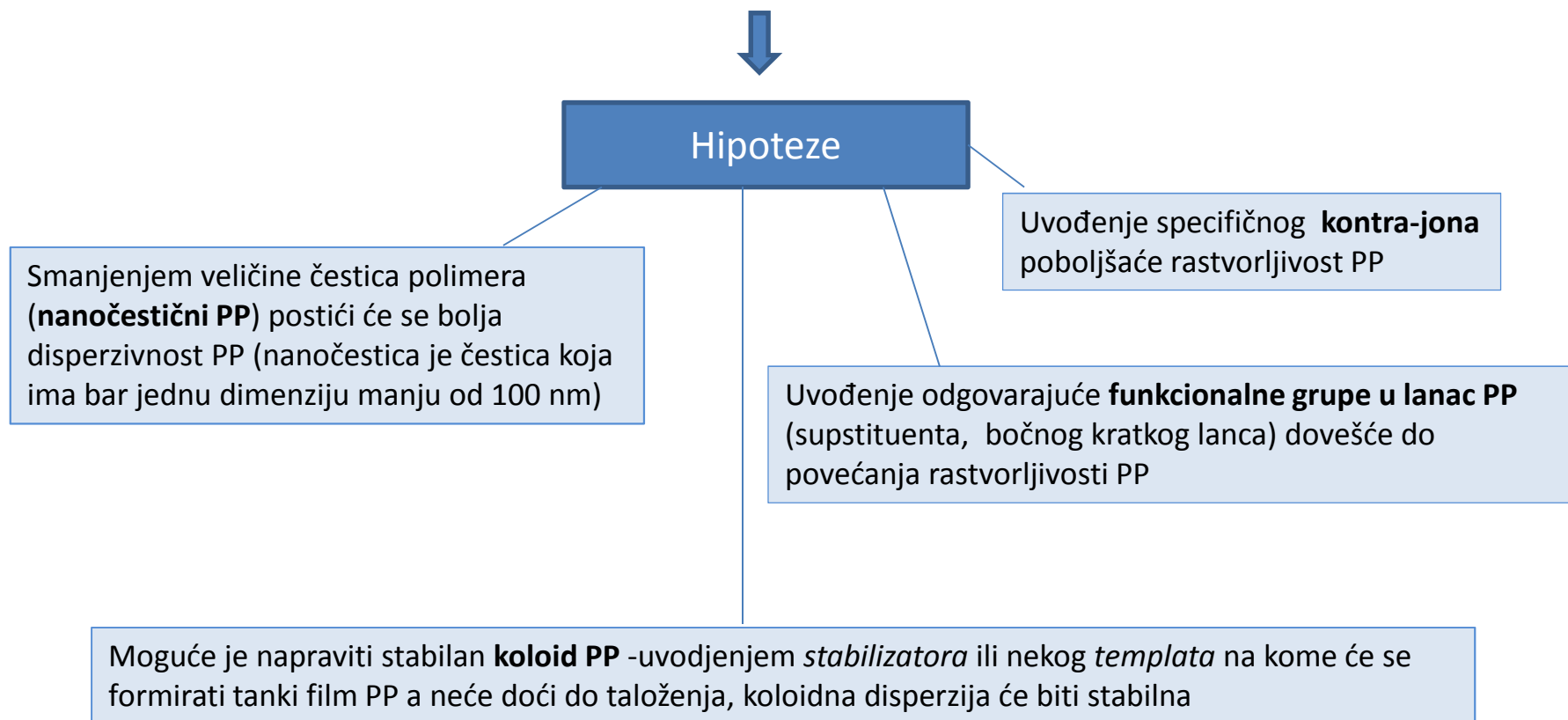
Izduženo

~330 nm $\pi \rightarrow \pi^*$
~430 nm $\pi \rightarrow$ polaron
“free-carrier tail” u NIR oblasti
(>800 nm, $\lambda_{\max}$ = 1500-2500 nm)-
delokalizacija polarona, veća provodljivost



PROBLEM/NEDOSTATAK kod provodnih polimera (**PP**) je njihova generalno slaba rastvorljivost, posebno provodne forme, u uobičajenim rastvaračima- to ograničava mogućnost procesiranja i primene PP

- KAKO PREVAZIĆI TAJ NEDOSTATAK, a pri tome zadržati dobru električnu provodljivost ?

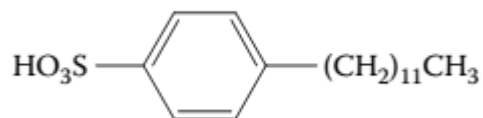


Uvođenjem specifičnog **kontra-jona, dopant-anjona (npr. surfaktantskih karakteristika)** poboljšaće se rastvorljivost provodnog polimera

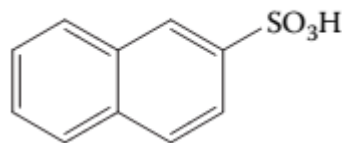
Hipoteza je potvrđena na većem broju primera:

-**dodecilbenzensulfonat** kao dopant anjon iz dodecilbenzensulfonske kiseline, DBSA, sa surfaktantskim karakteristikama, dovodi do dobre rastvorljivosti PPy u nekim organskim rastvaračima (m-krezolu, hloroformu, dihlorometanu); **film PPy** izliven iz rastvora hloroforma pokazuje provodljivost 5 S/cm; pretpostavlja se da je *povećanje rastvorljivosti izazvano dugolančanom dodecil grupom u DBSA koja smanjuje medjusobne interakcije PPy lanaca i, sa druge strane, pomaže solvataciju PPy lanaca organskim rastvaračima* (Synth. Met. 74 (1995) 103)

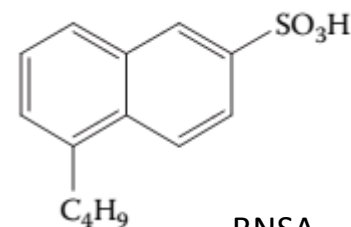
-dobra rastvorljivost PPy u m-krezolu, CHCl₃, DMSO i NMP je postignuta i sa drugim kontra-jonima, anjonima sulfonskih kiselina, **β-naftalensulfonske kiseline (NSA)**, **5-butilnaftalensulfonske kiseline (BNSA)**, ... surfaktantskih svojstava.



DBSA

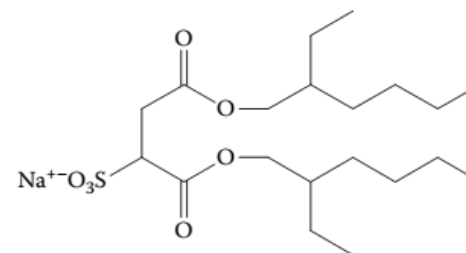


NSA



BNSA

-prvi put je postignuta dobra rastvorljivost PPy *u alkoholu* korišćenjem **Na soli di (2-etilheksil) sulfosukcinata (NaDEHS, AOT)** kao dopanta; on sadrži nepolarne alkil lance i *polarne kiseonične centre koji najverovatnije formiraju vodonične veze sa molekulima alkohola*, olakšavajući rastvaranje PPy (Synth. Met. 119 (2001) 107).



NaDEHS

Napraviti stabilan **koloid PP** -uvodjenjem *stabilizatora* ili *templata* na kome će se formirati tanki film PP ali neće doći do taloženja, dobiće se stabilna koloidna disperzija

Hipoteza je potvrđena na većem broju primera:

Oksidacija Py sa FeCl_3 u prisustvu vodorastvornih **sternih stabilizatora**:

-metilceluloze

-polivinilalkohola (PVA)

-poli(etilenoksida) (PEO)

-poli(vinilpiridina) (PVP)

-katjonskih i anjonskih polielektrolita

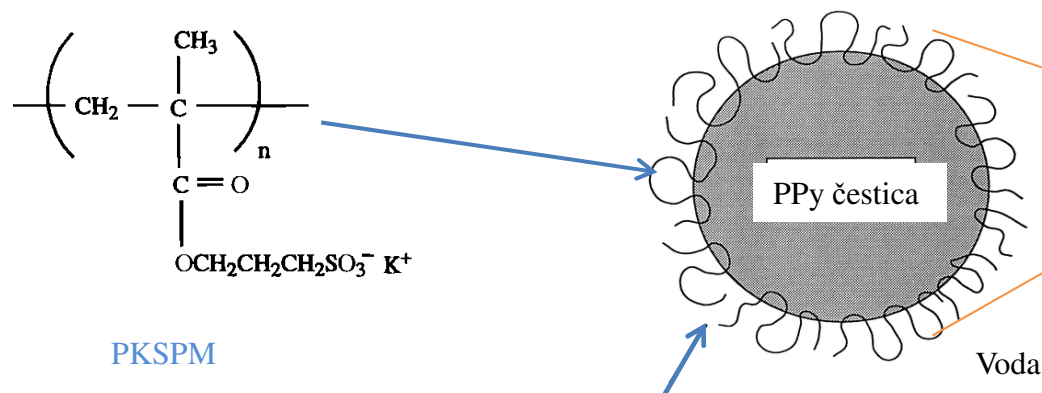
vodila je dobijanju **stabilnih koloida polipirola (PPy)**.

J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1987, 288.

→ *Langmuir* 1996, 12: 1784.

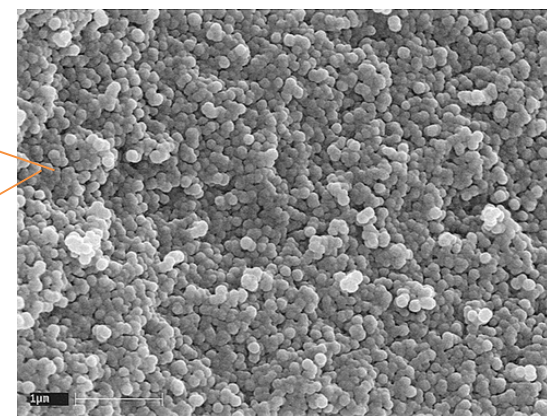
-Pokazalo se da veličina koloidnih čestica PPy zavisi od molarne mase i prirode stabilizatora, koncentracije i tipa oksidacionog sredstva.

-Zbog izolatorske prirode stabilizatora električna provodljivost ovako dobijenih PPy koloida je manja u odnosu na standardno sintetisan, istaloženi PPy.



Adsorbovani spoljni sloj polimernog sternog stabilizatora (npr. PKSPM)

Voda



Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM)

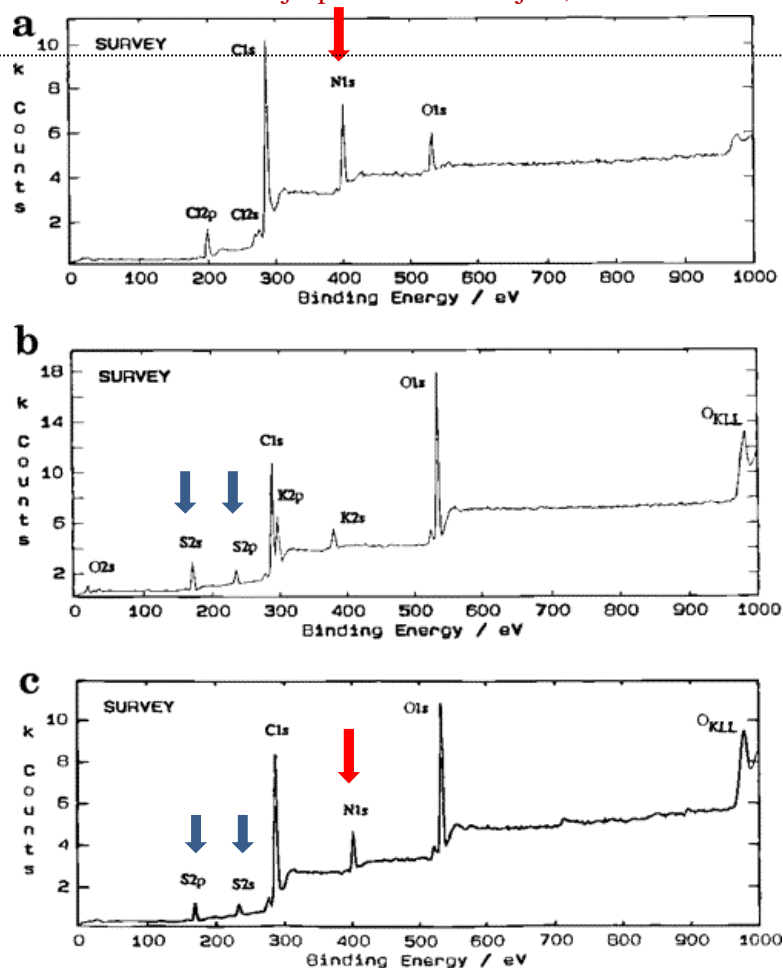
PKSPM-stabilisanih čestica PPy

[Slika preuzeta/adaptirana sa dozvolom iz *Langmuir* 12 (1996) 1784, Copyright 1996, American Chemical Society].

Osim **odredjivanja oblika** čestica, SEM omogućava odredjivanje **dimenzija čestica** (ovde $d \sim 100\text{--}150\text{ nm}$) i **raspodele veličine čestica**.

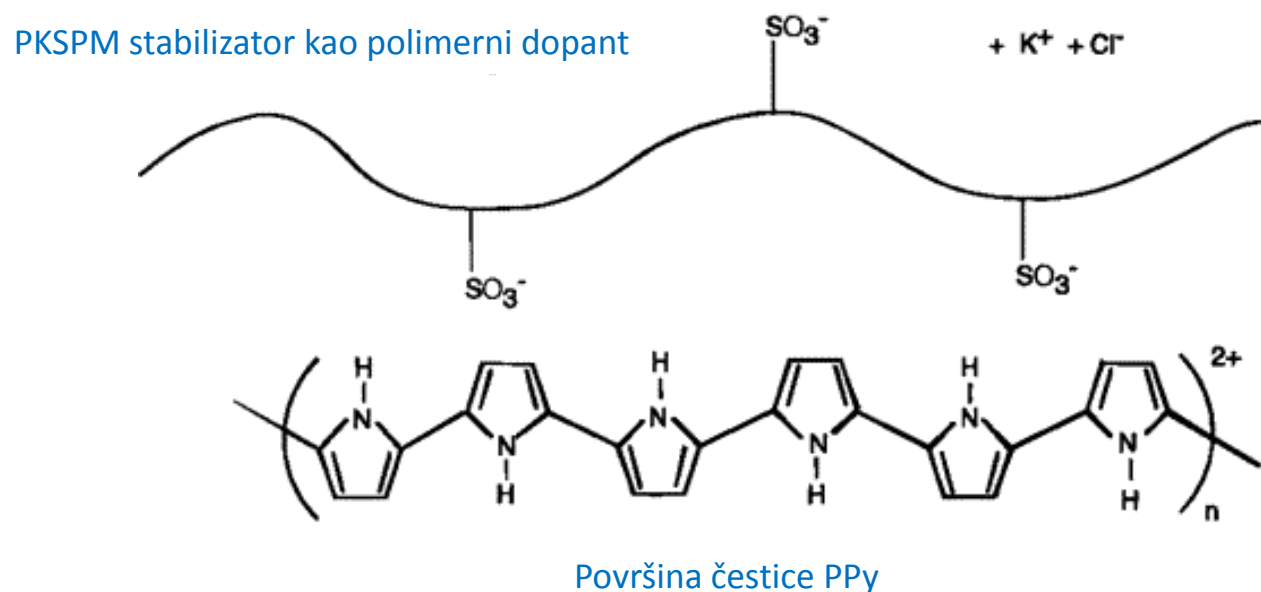
-**Površinski sastav** sterno-stabilisane koloidne čestice PPy određen je metodom **rendgenskom fotoelektronskom spektroskopijom (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)** [Langmuir 12 (1996) 1784]. Atomi sumpora iz polielektrolita-stabilizatora, poli(kalijum 3-sulfopropil metakrilata), PKSPM, i atomi azota iz PPy su korišćeni kao element-markeri svake komponente. **Atomski odnos S/N** na površini koloidne čestice određen pomoću XPS bio je znatno veći od odgovarajućeg 'makroskopskog' S/N atomskog odnosa izračunatog iz klasične elementarne mikroanalize ('bulk' elementarni sastav). To je bio dokaz da se na površini čestice provodnog polimera PPy nalazi sloj polimernog stabilizatora.

- XPS je jedna od najpoznatijih metoda za **karakterizaciju površine materijala, sa analizu sastava površina** (polimera, ugljeničnih i drugih materijala).



XPS spektri za (a) PPy bulk-praškasti uzorak, (b) PKSPM stabilizator, i (c) PKSPM-stabilisan PPy. Primetiti da u spektru a) nema pika sumpora, a u spektru b) nema pika azota [Slika preuzeta/adaptirana sa dozvolom iz Langmuir 12 (1996)1784, Copyright 1996, American Chemical Society].

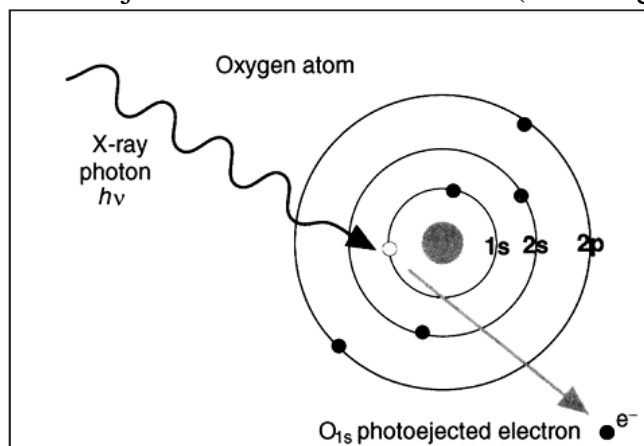
Hipoteza: ako sulfonatne grupe PKSPM imaju ulogu dopant anjona za polikatjonske lance PPy, onda se može očekivati značajno smanjenje površinske koncentracije kalijumovih jona. Analizom K 2p core-line XPS spektara ova hipoteza je potvrđena. Kalijumov 2p pik koji se javlja na 292.9 eV u spektru stabilizatora PKSPM je potpuno nestao u odgovarajućem spektru PPy koloida. Zaključeno je da XPS podaci daju jaku evidenciju da PKSPM stabilizator deluje kao **polimerni dopant** na površini PPy čestica, uz istovremeno istiskivanje (izbacivanje) K^+ i Cl^- jona (Cl^- su konkurentski anjoni, poreklom iz HCl u kojoj je sintetisan PPy). Tako je zaključeno da postoji direktna elektrostatička interakcija (Kulonova) između stabilizatora i površine čestice, pre nego fizička adsorpcija (slika ispod).



Shematska ilustracija površinske interakcije između PKSPM stabilizatora i čestica polipirola (PPy). Polielektrolitski stabilizator deluje kao *polimerni dopant anjon* za katjonski lanac PPy, zbog čega dolazi do istiskivanja (expulsion) K^+ jona i Cl^- kontra-jona [Slika preuzeta/adaptirana sa dozvolom iz Langmuir 12 (1996)1784, Copyright 1996, American Chemical Society].

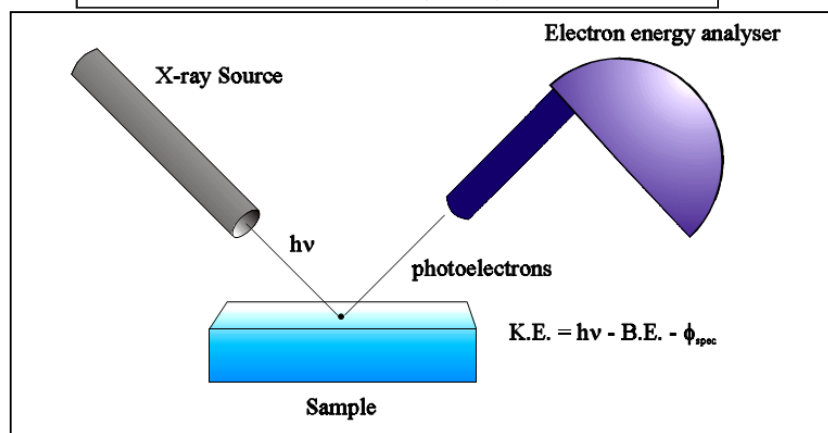
Osnove rendgenske fotoelektronske spektroskopije (XPS) (drugi naziv ESCA-Electron Spectroscopy for Chemical Analysis)

- Fotoelektrični efekat (Einstein, Nobelova nagrada 1921.)
- Fotoemeisija kao analitičko sredstvo (Kai Siegbahn, Nobelova nagrada 1981.)

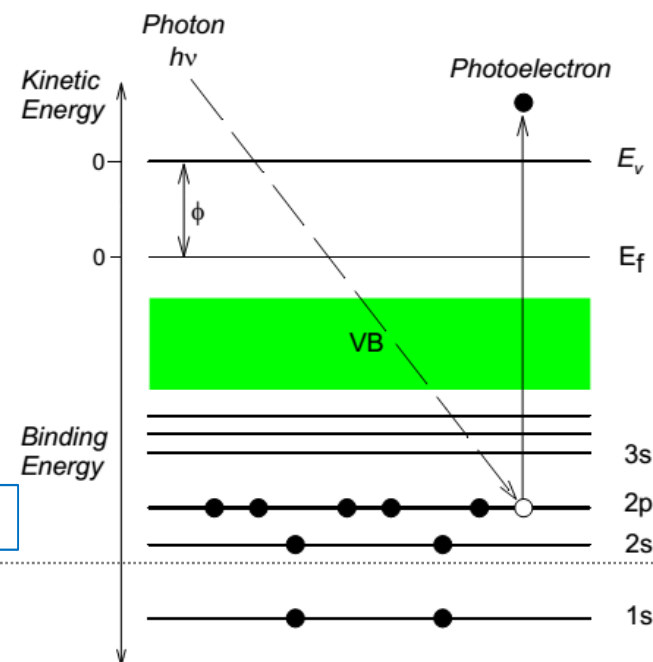


Energija upadnih fotona (X zračenja)
 Kinetička energija izbačenog fotoelektrona
 Energija vezivanja elektrona
 Izlazni rad elektrona

$$E_k = h\nu - (E_B + \phi)$$



XPS spektar: intenzitet (broj detektovanih) fotoelektrona prema E_B ili E_K



XPS je metoda površinske hemijske analize koja omogućava

- Identifikaciju elemenata i određivanje hemijskog stanja elemenata na površini
- Relativni sastav elemenata u površinskom sloju materijala (debljine 0,5-10 nm) jer se fotoelektroni emituju sa površinskih slojeva do dubine 10 nm

Smanjenjem veličine čestica polimera (**nanočestični PP**) postići će se bolja disperzivnost PP

Nanočestica je čestica koja ima bar jednu dimenziju manju od 100 nm:

"O-D"- čvrste nanosfere

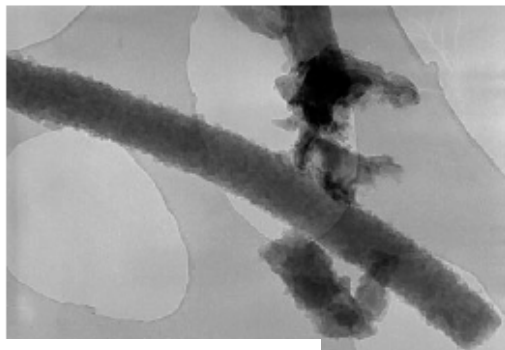
1-D nanostrukture: nanotube (nanotubes), nanoštapići (nanorods), nanovlakna (nanofibers)...

2-D nanostrukture: nanolistovi (nanosheets), nanotrake (nanobelts)

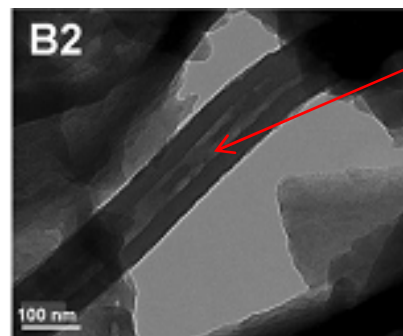
3-D nanostrukture: šuplje nanosfere, dendritske nanočestice, poledarske nanočestice, oblika cveta, zvezde itd.

Nanoštapići, nanovlakna i nanotube su najčešće cilindrične nanočestice čiji je prečnik <100 nm.

Nanotube imaju unutrašnju šupljinu koju nanoštapići i nanovlakna nemaju. Nanoštapić je kraći i prav, dok je nanovlakno generalno iskrivljenije i duže, može imati dužinu i nekoliko mikrometara.

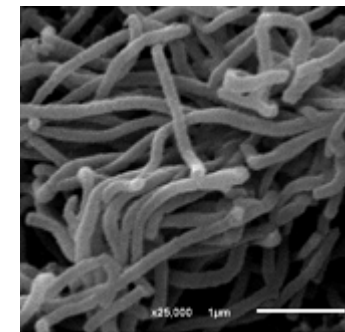


PANI nanoštapić



PANI nanotuba

Unutrašnji kanal
nanotube



PANI nanovlakna

TEM

SEM

Transmisiona skenirajuća mikroskopija (TEM): oblik i veličina čestica, ima prednost u odnosu na skenirajuću elektronsku mikroskopiju (SEM) jer se može detektovati šupljina (svetliji kanal na slici b) u čestici.

Postoji veliki broj metoda i postupaka za dobijanje nanočestica PP

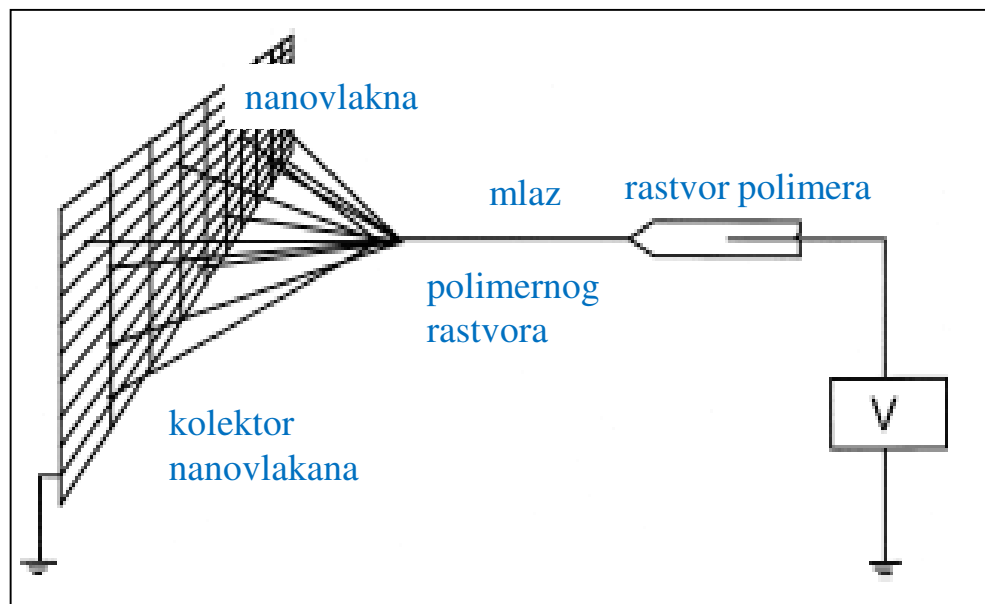
- metode sa templatom
- metode bez templata

Templat je supstancija pogodne strukture, teksturalnih (oblik, veličina pora..) i drugih svojstava, čijim se dodatkom sistemu diktira/usmerava rast (nano)čestica (npr. polimera) i podešava njihov oblik i veličina, a moguće i struktura.

Metode za dobijanje **PANI nanovlakana**

1. **Fizičke metode:** electrospinning, ultrazvučni tretman
2. **Hemijska oksidativna polimerizacija**
 - 2.1. **metode sa templatom**
 - 2.1.1. tvrdi templati: nanoporozni tvrdi templati, nanostrukturno seme kao templat (seeding metod)
 - 2.1.2. meki templati: oligomerni (npr. dimeri i oligomeri anilina), polimerni, surfaktanti (natrijum dodecilsulfat), amfifilne kiseline (azobenzensulfonska kis.)
 - 2.2. **metode bez templata**
 - 2.2.1. metod bez mućkanja- bez mešanja (not shaken-not-stirred); mešanje vodi agregaciji PANI čestica; sporio ukapavanje rastvora oksidacionog sredstva u rastvor anilina
 - 2.2.2. polimerizacija na granici vodene i organske faze (aqueous/organic interfacial polymerization)
 - 2.2.3. brzo mešanje; brza potrošnja reaktanata (anilina i APSA) u toku primarnog rasta nanovlakana, sav oksidant potrošen je u toku stvaranja nanovlakana, čime je sprečen sekundarni rast PANI.
3. **Elektrohemijska oksidativna polimerizacija** (ciklovoltametrijski: anilin, HCl, u prisustvu etanola; ili templat-elektrode od anodnog aluminijum oksida AAO)

1. Electrospinning: elektrostatički metod koji koristi električno polje visokog napona da bi se formirala čvrsta polimerna vlakna iz struje polimernog fluida (npr. rastvora PANI ili rastopa blende PANI i nekog drugog topljivog polimera, npr. poli(etilenoksida)), koji se dostavlja preko kapilare prečnika ~ 1 mm. Pozitivni potencijal primenjuje se na rastvor ili blendu polimera preko bakarne žice koja je uronjena u pipetu sa rastvorom. Nanovlakna se mogu dobiti direktno na željenom supstratu (npr. bakarna ploča koja služi kao katoda). Kada se dostigne kritična vrednost napona, pozitivno naelektrisanje polimera u kapi prevazilazi površinski napon i nastaje mlaz polimernog rastvora koji putuje veoma kratko ka katodi pri čemu rastvarač isparava. Potencijalna razlika ~ 25 kV, razmak između katode i anode 5-30 cm.



Shematski prikaz elektrospinning metode za dobijanje nanovlakana polimera.

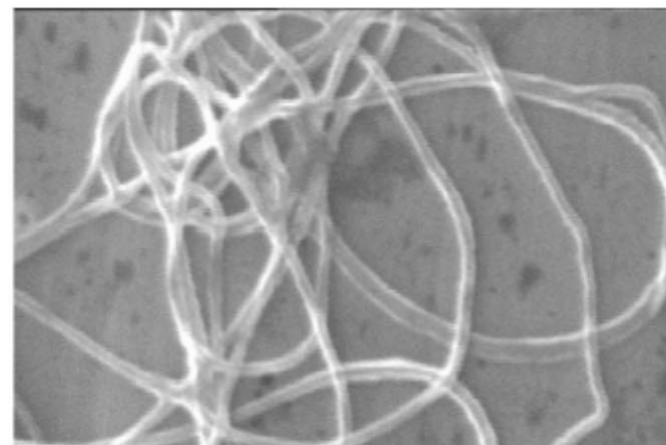


Figure 3. 100% polyaniline fiber with an average diameter of 139 nm.

Norris et al. Synth. Met. 114 (2000) 109.

MacDiarmid et al. Synth. Met. 119 (2001) 27

2. Hemijska oksidativna polimerizacija

2.1.1. Tvrdi templati:

nanoporozni tvrdi templati:

- heksagonalni kanali širine 3 nm alumosilikata MCM-41(npr. najpre adsorpcija pare anilina na dehidratisanom MCM-41, a zatim reakcija sa oksidacionim sredstvom, peroksidisulfatom)
- anodni aluminijum oksid (AAO)
- polikarbonatne membrane

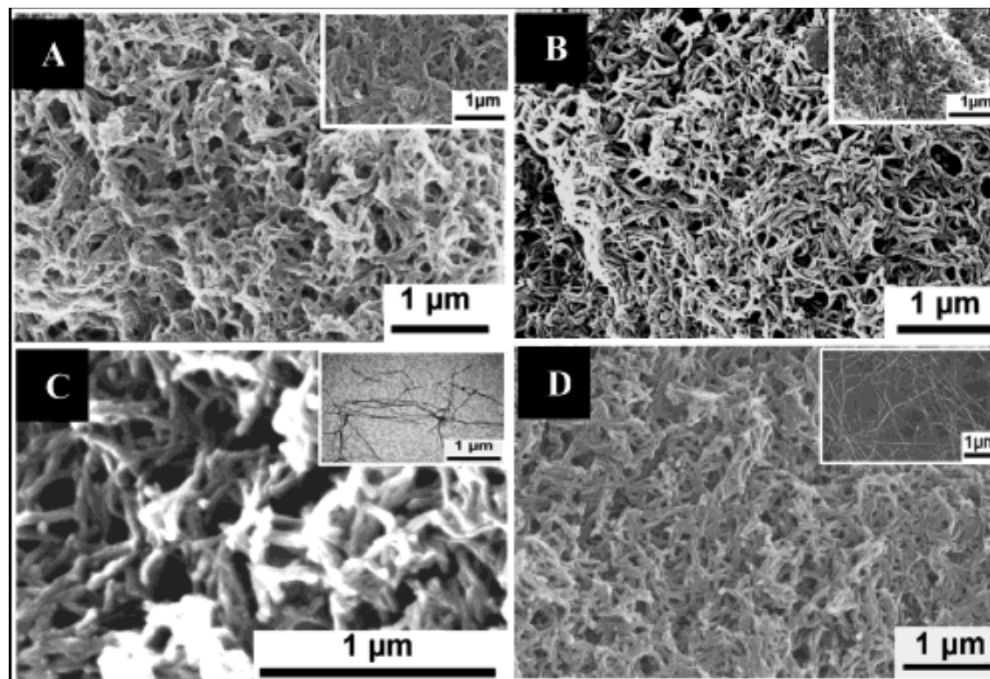
Nedostaci metoda sa tvrdim templatom su relativno zahtevni post-sintetički procesi uklanjanja templata, u toku kojih može doći do destrukcije nanostrukture, i formiranje nepoželjnih agregata nakon uklanjanja templata.

nanostrukturno seme:

- dodaje se vrlo mala količina (1 %) nanovlakana (organskih, neorganskih) ili ugljeničnih nanotuba (SWNT) u reakcionu smešu pri uobičajenoj hem. oksidativnoj polimerizaciji anilina.

Nanostrukturno seme kao templat kod dobijanja PANI nanovlakana
(*nanostructured seed template method*)

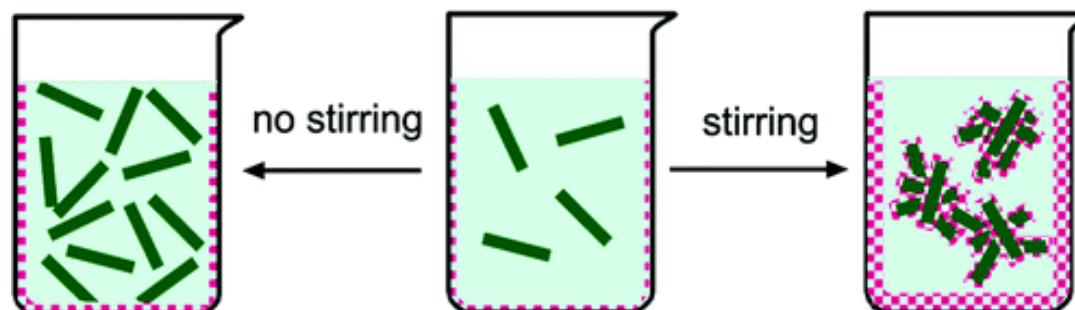
PANI nanovlakna



SEM images of emeraldine-HCl nanofibers synthesized by seeding the reaction using the following: (A) 1.5 mg of emeraldine-HCl nanofibers (SEM image inset), (B) 1.6 mg of HiPco **SWNT** (SEM image inset), (C) 1.0 mg of the **hexapeptide** AcPHF6 (TEM image inset), and (D) 4 mg of **V₂O₅ nanofibers** (SEM image inset). Zhang, X.; Goux, W. J.; Manohar, S. K. J Am Chem Soc 2004, 126, 4502.

Pretpostavljeno je da se **polimerizacija najpre dešava na površini nanofibrilarnog templata** čija se morfologija preslikava pri rastu polimernih PANI lanaca.

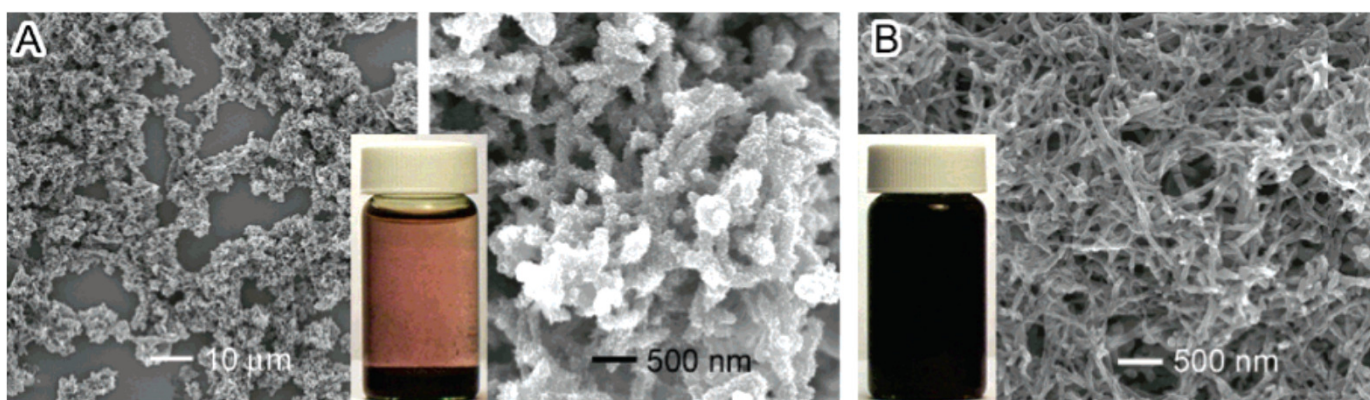
'Not shaken-not-stirred' method dobijanja PANI nanovlakana



Shematska ilustracija formiranja i agregacije PANI čestica.. Zeleno-PANI vlakna, ljubičasta- PANi čestice nastale heterogenom nukleacijom [Li, D.; Kaner, R. B. J. Am. Chem. Soc. 2006, 128, 968].

Smatra se da PANI se tanka nanovlakna PANI prirodno formiraju u toku reakcije hemijske oksidativne polimerizacije anilina u vodenom rastvoru (jako kiselom), čim počne polimerizacija. Pošto su nanovlakna u kontaktu sa anilinom i APS, podložna su sekundarnom rastu. Hipoteza je bila da ako se sekundarni rast (aglomeracija) spreči na neki način, prinos PANI nanovlakana u krajnjem produktu biće značajno veći.

Prilikom mešanja, javlja se **heterogena nukleacija** na površinama čestica uključujući tačke kontakta čestica. Nukleusi u tačkama sudara imaju funkciju lepka na nanoskali koji povezuje čestice zajedno, što prouzrokuje agregaciju čestica. Dalji rast nukleusa i formiranje novih heteronukleusa na njihovim površinama pojačava agregaciju. Suprotno, **u odsustvu mešanja**, **heterogena nukleacija je sprečena i nanovlakna se kontinualno proizvode i dobro su dispergovana**.

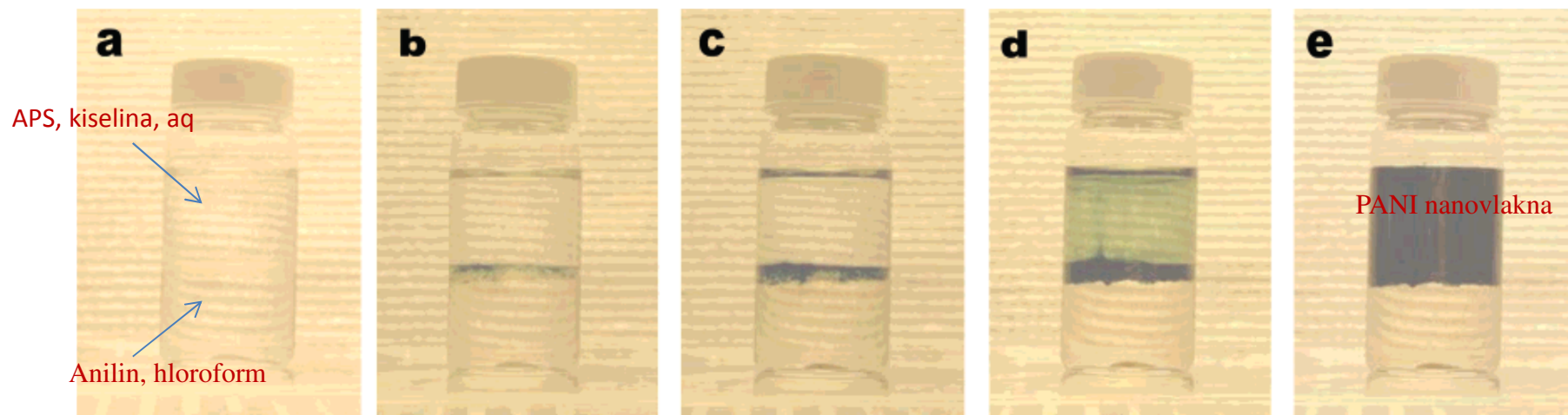


SEM images of PANI synthesized by reacting aniline in 1.0 M HCl with APS in 1.0 M HCl at 25 °C. (A) The APS solution was added dropwise into the stirred aniline solution (B) The APS solution was added dropwise into the aniline solution without stirring. [Li,¹⁷ D.; Kaner, R. B. J. Am. Chem. Soc. 2006, 128, 968].

Polimerizacija na granici vodene i organske faze

Za razliku od klasične homogene polimerizacije anilina, polimerizacija se vrši u organska faza (ugljen tetrahlorid, benzen, toluen)/ vodena faza dvofaznom nemešljivom sistemu, da bi se sporedni proizvodi (neorganske soli, oligomeri) razdvojili prema njihovoj rastvorljivosti u organskoj i vodenoj fazi. PANI nanovlakna imaju dužine 500 nm do nekoliko mikrometara, prosečni prečnik 30-120 nm.

Nizak prinos sinteze (6-10 mas. %).



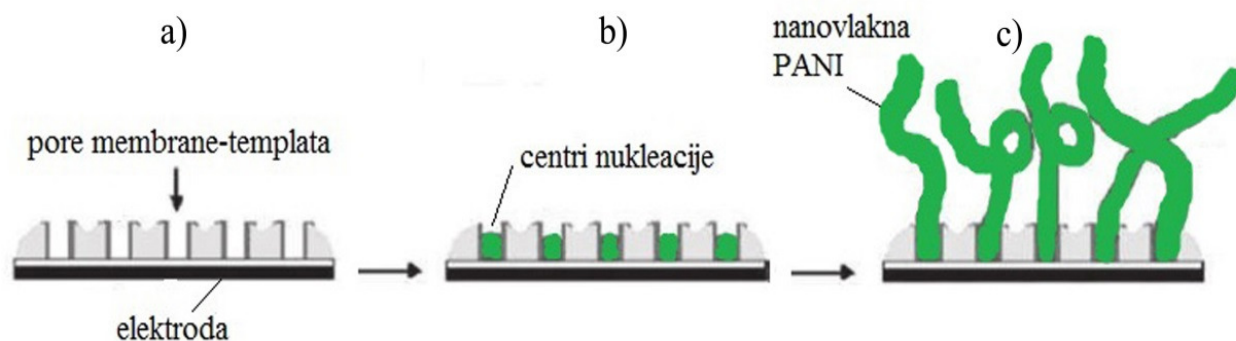
Snapshots showing interfacial polymerization of aniline in a water/chloroform system. From a to e, the reaction times are 0, 1.5, 2.5, 4, and 10 min, respectively. The top layer is an aqueous solution of 1.0 M perchloric acid and APS; the bottom layer is aniline dissolved in chloroform [Huang, J.; Kaner, R. B. J Am Chem Soc 2004, 126, 851].

3. Elektrohemijska oksidativna polimerizacija

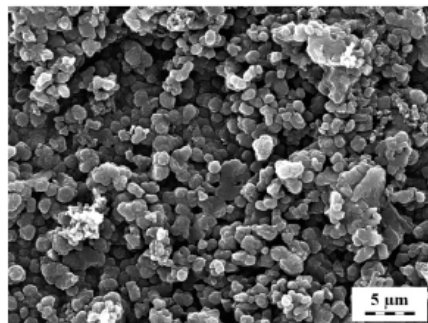
Electrosinteza omogućava takodje dobijanje PANI nanovlakana (i drugih nanostrukture). Rezultujuća vlakna su obično orijentisana na elektrodnoj površini.

Elektrohemijske metode sa templatom

Primer formiranja *nanovlakana* elektroprovodnog polimera polianilina (PANI) elektrohemijском sintezom na elektrodi prikazan je na slici ispod. Elektroda na koju je prethodno nanešen porozni templat se uranja u rastvor monomera anilina (slika a). Posle primene anodnog potencijala počinje oksidacija anilina i stvaranje prvih nukleacionih centara iz kojih počinje polimerizacija u porama templata (slika b). Rast polimera se zatim nastavlja i van pora i obrazuju se nanovlakna PANI (c).



Formiranje nanovlakana PANI elektrohemijском metodom sa poroznim templatom.



Granularni PANI

Neke **prednosti PANI nanovlakana** u odnosu na standardni-granularni PANI:

- **poboljšana disperzivnost** PANI nanovlakana u vodi i drugim rastvaračima u odnosu na nefibrilarni, granularni PANI

- **povećana kapacitansa** (primene za superkondenzatore): npr. specifična kapacitansa iznosi 122 F/g za PANI (emeraldin hidrohlorid) nanovlakna dobijena metodom semena, u odnosu na 33 F/g za nefibrilarni PANI (emeraldin hidrohlorid) [J. Am. Chem. Soc. 2004, 126, 4502];

za superkapacitor od kompozita PANI nanovlakana i ugljeničnih nanotuba dobijena je specifična kapacitansa ~600 F/g koja je bila stabilna pri cikliranju [J. Power Sources 171 (2007) 1062.] - nanoporozni kompozit velike površine omogućava lak pristup elektrolitu.

- poboljšana antioksidativna svojstva** (posledica povećane površine)

- kraće vreme odgovora i veća osetljivost filma od PANI nanovlakana u senzorima** u odnosu na film od granularnog PANI (zbog veće efektivne površine i porozne strukture koja omogućava molekulima koji se detektuju da brže difunduju).

Metode za dobijanje PANI nanotuba

1. Metode sa templatom

1.1. Tvrdi templati:

-hemijska i elektrohemijska oksidativna polimerizacija

1.1.1. Nanoporozni tvrdi templati:

polikarbonatna nanoporozna membrana (membrana može da razdvaja rastvor monomera anilina od rastvora oksidacionog sredstva, reakcija polimerizacije odigrava se u porama membrane; [Synth Met 1993, 55, 1165; Delvaux, M. et al., Synth Met 2000, 113, 275])

nanoporozni anodni aluminijum oksid (AAO) (Synth Met 2005, 152, 65.) (membrana se najpre uranja u rastvor anilina i HCl, zatim se dodaje rastvor APS, na kraju polimerizacije membrana sa PANI se izvlači iz reakcionog suda i ispira. AAO se uklanja rastvaranjem sa 6M NaOH. U elektrohemijskom metodu AAO membrana se stavlja pomoću srebrne paste na Pt elektrodu. Vrš se elektroliza rastvora anilina u HCl (na 0,7 V vs. Ag/AgCl).

1.1.2. Nanostrukturni tvrdi templati

-sulfonovane višeslojne ugljenične nanotube (MWNT), MWNT-(OSO₃H)_n
-templati na bazi MnO₂, templat takođe ima i ulogu oksidacionog sredstva

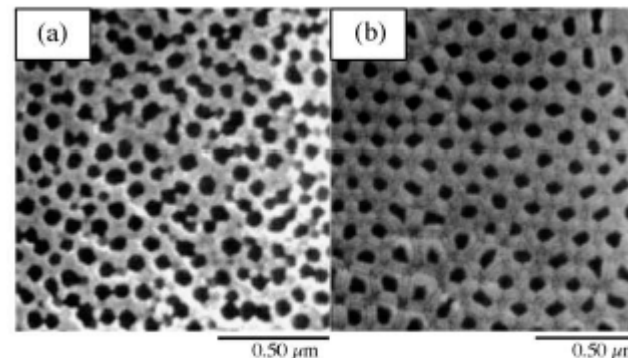


Figure 3. SEM photographs of self-made alumina membrane, (a) side in contact with solution, (b) side in contact with electrode.

Yang, S. M. et al. Synth Met 2005, 152, 65.)

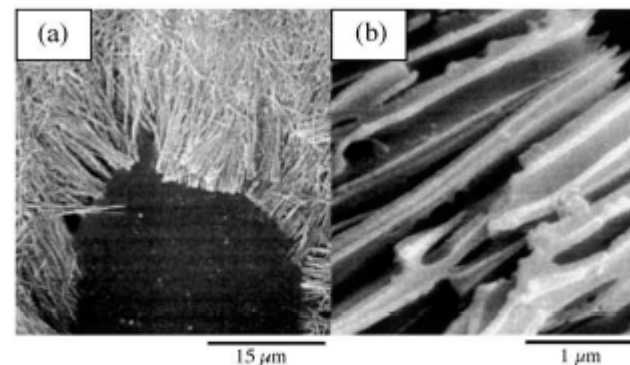


Figure 1. SEM photographs of polyaniline formed in 200 nm anodic alumina membrane by chemical method.

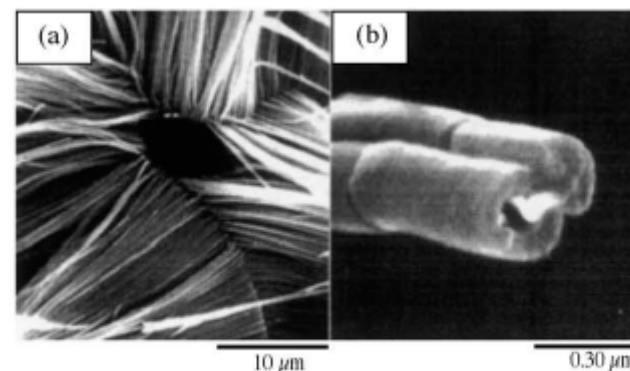


Figure 2. SEM photographs of polyaniline formed in 200 nm anodic alumina membrane by electrochemical method.

Yang, S. M. Synth Met 2005, 152, 65.

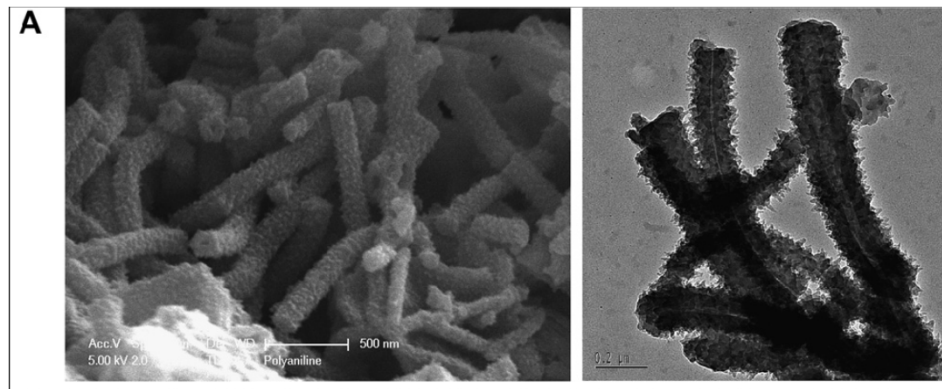
PANI nanotube

1.2. Meki templati

-hemijska oksidativna polimerizacija

- **surfaktanti i amfifilne kiseline kao meki templati**: natrijum dodecilsulfat, natrijum dodecilbenzensulfonat,, **polimerne kiseline** [poly(methyl vinyl ether-alt-maleic acid), poly(3-thiopheneacetic acid), poly(4-styrenesulfonic acid), poly(acrylic acid)], i **amfifilne kiseline**: β -naftalensulfonska, α -naftalensulfonska kiselina, 1,5-naftalendisulfonska kiselina, azobenzensulfonska kiselina, kamforsulfonska kiselina, 2-akrilamido-2-metil-1-propansulfonska kiselina, salicilna kiselina, stearinska kiselina, sirćetna kiselina, dikarboksilne kiseline, amino kiseline...

- pretpostavljeno je da *cilindrične micle* soli anilina i amfifilnih kiselina diktiraju rast PANI nanotuba.
Langmuir, 2002, 18, 917.



SEM (levo) i TEM (desno) slike PANI-nanotuba dobijenih iz rastvora koji sadrži poli(4-stirenesulfonsku kiselinu)
J. Curr Appl Phys 2008, 8, 312

2. Metode bez templata

2.1. *Metod opadajućeg pH (Falling pH method)*

PANI-NT se sintetiše oksidativnom polimerizacijom anilina sa APS u vodenom rastvoru, polazeći od $\text{pH} > 4.0$ i završavajući sa $\text{pH} < 2.0$, u prisustvu neorganskih kiselina .

Model micela: u odsustvu surfaktanta ili amfifilnih kiselina, micelle formirane od anilinium katjona i neorganskih ili hidrofilnih organskih anjona pretpostavljene su od strane Wan i saradnika kao meki templati [Macromolecules 2002, 35, 5937.]

Model oligomera: suprotno modelu micela, pretpostavlja se da samoorganizacija oligomera anilina diktira rast PANI NT pri sintezi metodom opadajućeg pH [Polym Int 2006, 55, 31; Nanotechnology 2008, 19, 135606].

2.2. *Metod bez dopanta i bez templata (Dopant- free template- free)*

PANI-NTs se dobijaju oksidativnom polimerizacijom anilina sa APS u vodi bez dodatka kiseline. Metod je jednostavan jer smanjuje broj korišćenih reagenasa [J Phys Chem B 2006, 110, 9461.]

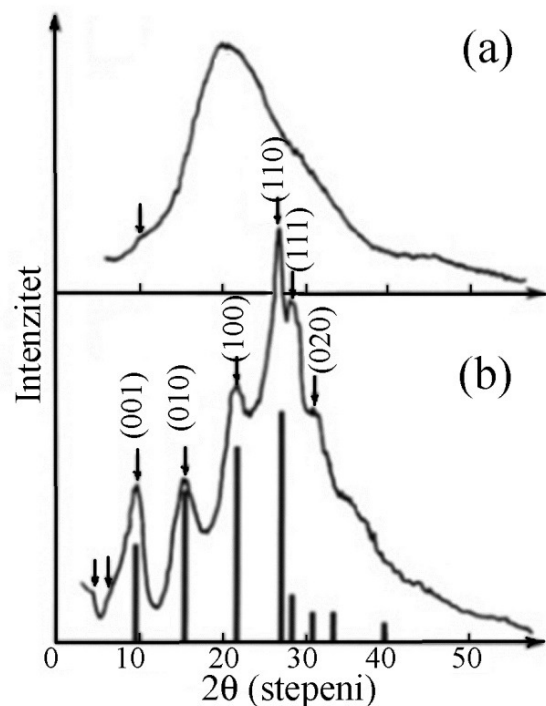
2.3. *Polimerizacija na granici faza*

-rastvor anilina u toluenu / rastvor APS u vodenom rastvoru sirćetne kiseline [React Funct Polym 2007, 67, 476].

Pored pomenutih, vema važne fizičko-hemijske metode u karakterizaciji polimera su:

- FTIR i ramanska spektroskopija, NMR (molekulska struktura)
- Metode za određivanje molarnih masa (npr. gel-propusna hromatografija, rasejanje svetlosti)
- XRD (difrakcija X zraka - određivanje stepena kristaliničnosti polimera)
- Elektrohemijske metode (ciklovoltometrija - ispitivanje redoks aktivnosti polimera)
- Atomic force microscopy (AFM, mikroskopija atomskih sila)
- ...

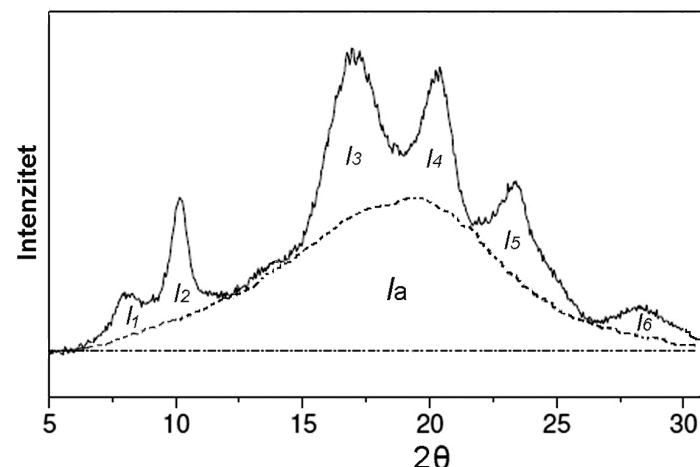
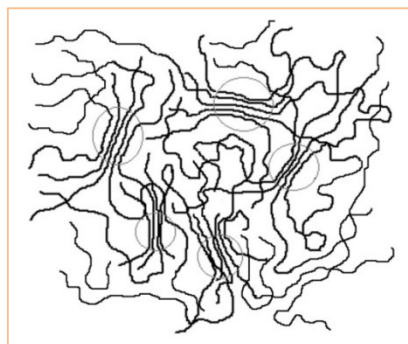
Metoda difrakcije X zračenja se uobičajeno koristi za **određivanje stepena kristaliničnosti polimera**. **Stepen kristaliničnosti** (W_k) polimera se definiše kao udeo kristalne materije u delimično kristalnom (semikristalnom) polimeru. Potpuno amorfne supstancije daju veoma široki maksimum, tzv. *amorfni halo*, u difraktogramu, dok potpuno kristalne supstancije daju oštre (Bragg-ove) pikove sa horizontalnom baznom linijom. Primer difraktograma skoro potpuno amornog oblika PANI prikazan je na slici a). U slučaju semikristalnog polimera, na amorfni halo nadovezuju se (superponiraju) oštri pikovi koji potiču od kristalnih regiona, slika b).



Stepen kristaliničnosti W_k polimera izračunava se deljenjem površine pikova koji potiču od kristalne faze, I_k (integriranog intenziteta iznad amornog haloa, tj. intenziteta svetlosti rasejane na kristalnom delu polimera), sa ukupnim intenzitetom rasejane svetlosti (tj. sa ukupnom površinom ispod krive difraktograma) I_{tot} , prema jednačini:

$$W_k (\%) = \frac{I_k}{I_{tot}} \times 100 \%$$

$$W_k (\%) = \frac{I_{tot} - I_a}{I_{tot}} \times 100 \%$$



Difraktogrami X-zraka a) amornog i b) semikristalnog polianilina. Kistalogrfske ravni su obeleženi na slici b) Milerovim indeksima hkl : (001), (010), (100), (110), (111), (020). Slika preuzeta i adaptirana sa dozvolom iz J. P. Pouget et al., *Macromolecules* 24 (1991) 779.

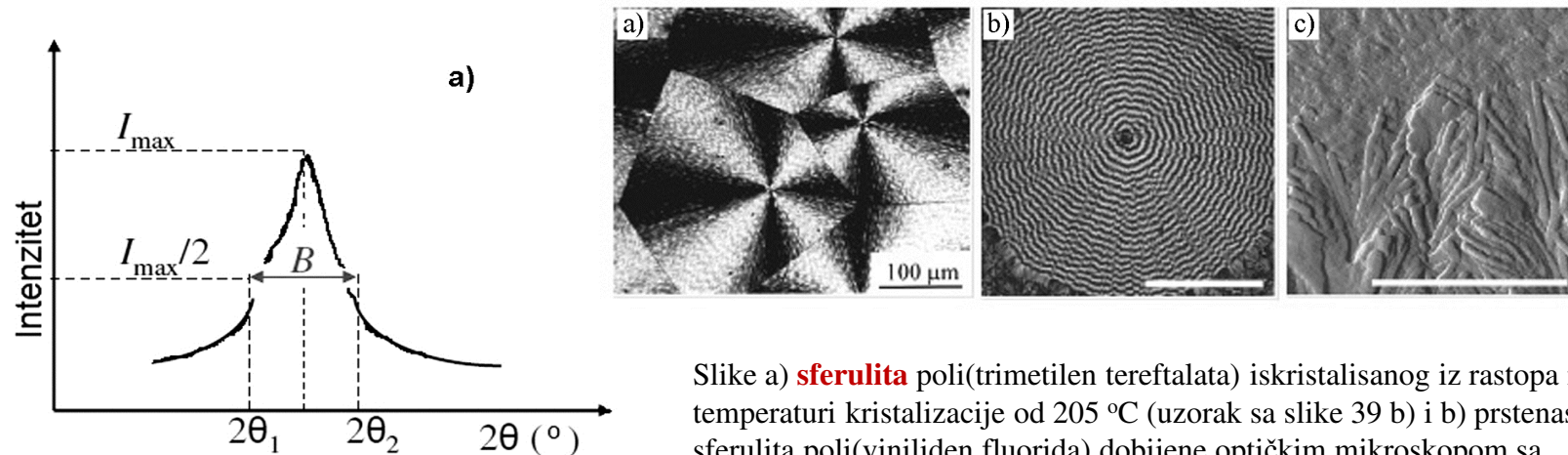
Određivanje stepena kristaliničnosti polimera na osnovu difraktograma: I_k je zbir površina šest oštih pikova kristalne faze, $I_k = I_1 + I_2 + I_3 + I_4 + I_5 + I_6$, dok je I_a površina dela difraktograma ispod isprekidane linije koja odgovara amorfnoj fazi. Bazna linija obeležena je sa $-\bullet--\bullet-$.

Veličina kristalita L_{hkl} u polimeru određuje se *Scherrer*-ovom formulom:

$$L_{hkl} = \frac{K \lambda}{\beta \cos \theta}$$

gde je L_{hkl} dimenzija kristalita (u angstromima) duž pravca normalnog na kristalografsku ravan hkl , β je tzv. **polu-širina pika** (tj. širina pika na polovini visine pika, slika ispod) koja se odnosi na kristalografsku ravan hkl , K je konstanta (obično iznosi 0,89), θ je **difrakcioni ugao za hkl ravan**, a λ je korišćena **talasna dužina** X zračenja (vrlo često je to $\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 1,5418 \times 10^{-10} \text{ m}$).

Polu-širina pika β je posledica širenja pika usled dimenzija kristalita i određuje se tako što se od poluširine pika B sa difraktograma (slika 8.13. a) oduzima širenje pika b usled instrumentalnih efekata, $\beta = B - b$. Manja polu-širina pika odgovara većim kristalitima i obrnuto.



Određivanje polu-širine pika B (tj. širine pika na polovini visine pika $I_{\text{max}}/2$), $B = 2\theta_2 - 2\theta_1$

Slike a) **sferulita** poli(trimetilen tereftalata) iskristalisanog iz rastopa na temperaturi kristalizacije od 205 °C (uzorak sa slike 39 b) i b) prstenastih sferulita poli(viniliden fluorida) dobijene optičkim mikroskopom sa polarizovanom svetlošću. Na slici c) prikazana je **AFM** slika fronta rasta sferulita polibutena. Slike su preuzete sa dozvolom iz a) *Macromolecules* 33 (2000) 7529, b) i c) iz *Polymer* 49 (2008)1685.