



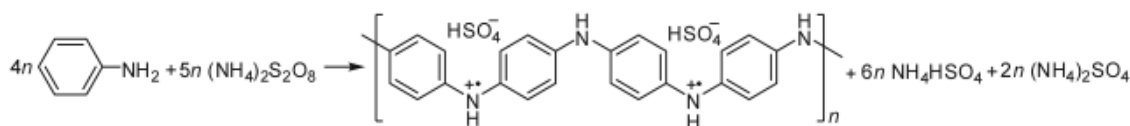
Predmet: **Fizička hemija makromolekula**

Vežba br. 2. SINTEZA POLIANILINA HEMIJSKOM OKSIDATIVNOM POLIMERIZACIJOM ANILINA

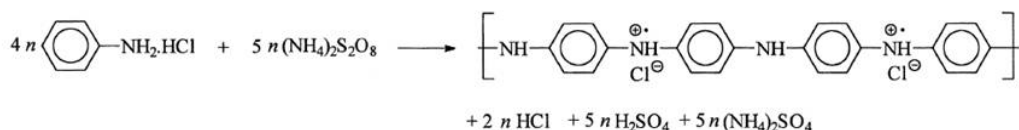
CILJ VEŽBE

1. Sintetisati polianilin (PANI) sulfat/hidrogen sulfat hemijskom oksidativnom polimerizacijom monomera anilina u vodi, bez dodate kiseline, pomoću amonijum peroksidisulfata (APS) kao oksidacionog sredstva (slika 1).
2. Sintetisati polianilin hidrohlorid (PANI·HCl) hemijskom oksidativnom polimerizacijom monomera anilina u rastvoru HCl (tj. polimerizacijom *in situ* formirane soli anilinium hlorida), pomoću APS kao oksidacionog sredstva (slika 2).
3. Tokom polimerizacije, koja je egzotermna, pratiti promenu temperature **T** sa vremenom **t** i promenu boje reakcionog sistema. Prepoznati indukcion, oligomerizacioni, atermalni, polimerizacioni i postpolimerizacioni period; odrediti vreme i temperaturu prvog i drugog temperaturskog maksimuma i veličinu temperaturskih skokova.
4. Zapaziti uticaj uslova polimerizacije (koncentracija reaktanata i početno pH) na tok polimerizacije.

Koristi se moljski odnos **anilin : APS = 1 : 1,25** koji treba da omogući dobijanje elektroprovodne forme PANI, emeraldinske soli (slike 1 i 2), zelene boje. Takođe, da bi se *in situ* formirao anilinium hlorid, potrebno je da moljski odnos HCl i anilina bude 1 : 1.



Slika 1. Reakcija hemijske oksidativne polimerizacije anilina pomoću APS u vodi bez dodatka dopant kiseline. Reakcijom nastaje PANI sulfat/hidrogensulfat u kome su dopant joni HSO_4^- i SO_4^{2-} (na slici je prikazana samo polaronska, paramagnetna forma u kojoj su dopant joni HSO_4^-).



Slika 2. Reakcija hemijske oksidativne polimerizacije anilina pomoću APS u vodenom rastvoru HCl u svojstvu dopant kiseline (tj. polimerizacija *in situ* stvorenog anilinium hlorida). Reakcijom nastaje PANI hidrohlorid.



HEMIKALIJE, POSUĐE I LABORATORIJSKI PRIBOR

Hemikalije: rastvor 0,8 M HCl (aq), rastvor 5×10^{-3} M H₂SO₄ (aq), amonijum peroksidisulfat (APS), anilin (tečan, $\rho = 1,02 \text{ g/cm}^3$, $M_r = 93.13 \text{ g/mol}$), 35% ili 37% HCl, apsolutni etanol, destilovana voda

Posude: normalna suda od 50 ml (2 komada), graduisana laboratorijska čaša od 10 ml, 25 ml (3 komada), 100 ml i 150 ml, guč boca od 500 ml, porcelanski bihnerov levak sa odgovarajućim gumenim zaptivačem, pipeta od 25 ml, pipeta od $2 \pm 0.01 \text{ ml}$, stakleni štapić, Pasterova pipeta, kašika i špatula za odmeravanje masa većih od 1 g i masa manjih od 1 g, termometar $0-60 \text{ }^\circ\text{C} \pm 0.2 \text{ }^\circ\text{C}$.

Pribor: magnetna mešalica, magnet, vaga na tri decimale, štoperica, stalak, klema, paus papir, kvantitativni filter papir (plava traka), propipeta, makaze, ubrus, flomaster.



NAPOMENA: Za izvođenje ove vežbe neophodno je korišćenje rukavica i mantila. Polazne rastvore praviti u kapeli (digestoru). Svi sudovi u kojima je bio PANI ili anilin se obavezno na kraju rada peru najpre vodom i deterdžentom, a zatim hromsumpornom kiselinom u kapeli.



POSTUPAK

Priprema rastvora za sintezu PANI sulfata/hidrogensulfata iz vode, bez dodate kiseline

Rastvor 1: 0,5 M rastvor APS u destilovanoj vodi

U čaši od 25 ml rastvoriti 5,705 g APS u što manjoj količini destilovane vode. Ovaj rastvor APS kvantitativno preneti u normalni sud od 50 ml. Kvantitativno prenošenje APS podrazumeva da se nakon sipanja rastvora APS iz čaše u normalni sud izvrši ispiranje čaše malim količinama destilovane vode (par puta sa po oko 5 ml destilovane vode) pri čemu se ovi rastvori dobijeni ispiranjem čaše sipaju takođe u normalni sud. Zatim dopuniti normalni sud destilovanom vodom do 50 ml. Rastvaranje APS u vodi je endotermno. Sačekati da rastvor postigne sobnu temperaturu.

Rastvor 2: 0,4 M rastvor anilina u destilovanoj vodi

Na dnu normalnog suda od 50 ml sipati malo destilovane vode, dodati 1,82 ml anilina, zatim dopuniti destilovanom vodom do 50 ml i lagano mućkati da se anilin rastvori.

Mešanjem ova dva rastvora dobija se reakcioni sistem sačinjen od 0,2 M anilina i 0,25 M APS u destilovanoj vodi. Polianilin sintetisan iz ovih rastvora nosiće oznaku **PANI-H₂O-0.2**.

Priprema rastvora za sintezu PANI hidrohlorida iz rastvora HCl

Osnovni rastvor 0,8 M HCl u vodi:

Ovaj rastvor se pravi tako što se u normalni sud od 50 ml sipa do polovine zapremine destilovane vode, zatim se doda koncentrovana HCl. U zavisnosti od masene koncentracije HCl koja je naznačena na boci, dodati 3,53 ml HCl (35 mas. %, $\rho = 1,18 \text{ g/cm}^3$) ili 3,31 ml HCl (37 mas.%, $\rho = 1,19 \text{ g/cm}^3$). Dopuniti do 50 ml destilovanom vodom.

Rastvor 1: 0.5 M (ili 0.25 M, druga grupa studenata) vodeni rastvor APS-a

U čašu od 50 ml rastvoriti 5,705 g APS (ili 2,8525 g APS, druga grupa studenata) u što manjoj količini destilovane vode. Tako rastvoreni APS kvantitativno preneti u normalni sud od 50 ml i dopuniti



destilovanom vodom do 50 ml. Kvantitativno prenošenje APS, pored sipanja rastvora APS, podrazumeva i prebacivanje iz čaše u normalni sud destilovane vode kojom je pomenuta čaša ispirana od tragova APS. Rastvaranje je endotermno. Sačekati da rastvor postigne sobnu temperaturu.

Rastvor 2: 0.4 M (ili 0.2 M za drugu grupu studenata) anilin u vodenom rastvoru 0.4 M HCl (ili 0.2 M HCl za drugu grupu studenata).

U normalni sud od 50 ml sipati 25 ml (12,5 ml, druga grupa studenata) vodenog rastvora 0,8 M HCl, dodati 1,82 ml (0,91 ml, druga grupa studenata) anilina, zatim dopuniti destilovanom vodom do 50 ml i lagano mućkati da se anilin rastvori.

Mešanjem ova dva rastvora dobija se reakcioni sistem od 0.2 M (0.1 M) anilina, 0.2 M (0.1 M) HCl i 0.25 M (0.125 M) APS u kome dolazi do sinteze polimera, polianilina koji će nositi naziv PANI-HCl-0.2 (PANI-HCl-0.1).

Rastvor za ispiranje taloga, 5×10^{-3} M H_2SO_4 :

Veći deo zapremine normalnog suda napuniti destilovanom vodom, zatim dodati 2,77 ml H_2SO_4 (96 mas. %, $\rho = 1,84 \text{ g/cm}^3$, $M_r = 98,079 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$). Dopuniti destilovanom vodom do crte kako bi se dobio 0.1 M H_2SO_4 . Odmeriti 25 ml 0.1 M H_2SO_4 u normalni sud od 500 ml i dopuniti destilovanom vodom do crte kako bi se dobio $5 \cdot 10^{-3}$ M rastvor H_2SO_4 . Za ispiranje taloga u čaši od 100 ml pripremiti 75 ml $5 \cdot 10^{-3}$ M rastvor H_2SO_4 .

Korisni saveti: Svi rastvori se moraju pripremati u kapeli. Dopunjavanje normalnog suda destilovanom vodom do crte je zgodno uraditi pomoću čašice od 10 ml i Pasterove pipete. Za odmeravanje 25 ml rastvora HCl koristiti pipetu od 25 ml. Treba vrlo pažljivo odmeravati količinu anilina, APS i HCl prilikom pripreme rastvora. 0,4 M rastvor anilina u destilovanoj vodi je na granici rastvorljivosti, pa ga treba duže i odlučnije mućkati. **Nikada se ne sipa voda u koncentrovanu kiselinu, već se isključivo sipa koncentrovana kiselina u vodu.**

Polimerizacija i ceđenje:

Postupak je isti za sva tri reakciona sistema (sinteze polianilina **PANI- H_2O -0.2**, **PANI-HCl-0.2** i **PANI-HCl-0.1**). Reakcioni sistem se dobija kada se pomešaju odgovarajući rastvori anilina i APS. Rastvor 2 (odgovarajući rastvor anilina) prebaciti u čašu od 150 ml i u nju staviti magnet. Mešati rastvor na magnetnoj mešalici do potpunog rastvaranja anilina. Uroniti termometar u rastvor. Zatim, u rastvor 2, uz mešanje, odjednom sipati celu količinu rastvora 1 (rastvor APS) i pratiti promenu temperature sa vremenom do kraja polimerizacije. Štopericu uključiti u momentu kada prve kapi rastvora APS padnu u rastvor anilina. Uočiti i zapisati promene boje reakcionog sistema, kao i vremena kada su se one desile. Nakon postizanja maksimalne temperature, reakciona smeša počinje da se hladi. Sintezu PANI prekinuti kada prođe vreme koje je za oko 30 % veće od vremena temperaturnog maksimuma (PANI-HCl-0.2 i PANI-HCl-0.1), odnosno koje je za oko 30% veće od vremena drugog temperaturnog maksimuma (PANI- H_2O -0.2). Talog PANI odvojiti filtriranjem na vodenom vakuumu i dok se nalazi na filter papiru u levku isprati ga sa po 3 porcije od po 25 ml vodenog rastvora 5×10^{-3} M H_2SO_4 . Zatim ga sušiti talog na vazduhu preko noći i konačno na vakuumu 3 h na 60 °C. Nacrtati krive **$T = f(t)$** na jednom grafiku i na njima obeležiti indukcionu, oligomerizacionu, atermalnu, polimerizacionu i postpolimerizacionu period, kao i temperaturske maksimume. Zapisati vreme trajanja indukcionog (Δt_{ind}), oligomerizacionog (Δt_{oligo}), atermalnog ($\Delta t_{\text{atermal}}$), polimerizacionog (Δt_{pol}) i postpolimerizacionog ($\Delta t_{\text{postpol}}$) perioda, zatim vremena dostizanja prvog (t_{imax}) i drugog (t_{IImax}) temperaturnog maksimuma, zatim vrednost temperature koja odgovara prvom (T_{Imax})



odnosno drugom ($T_{II\max}$) temperaturskom maksimumu, kao i veličinu prvog ($\Delta T_{I\max}$) i drugog ($\Delta T_{II\max}$) temperaturskog skoka. Prodiskutovati o tome šta se dešavalo tokom reakcija polimerizacije.

РЕЗУЛТАТИ I ДИСКУСИЈА

Podaci za sintezu uzorka PANI-H₂O-0.2:

Δt_{oligo} = _____; $t_{I\max}$ = _____; $T_{I\max}$ = _____; $\Delta T_{I\max}$ = _____; $\Delta t_{\text{atermal}}$ = _____;

Δt_{pol} = _____; $t_{II\max}$ = _____; $T_{II\max}$ = _____; $\Delta T_{II\max}$ = _____; $\Delta t_{\text{postpol}}$ = _____

Podaci za sintezu uzorka PANI-HCl-0.2:

Δt_{ind} = _____; Δt_{pol} = _____; t_{\max} = _____; T_{\max} = _____; ΔT_{\max} = _____; $\Delta t_{\text{postpol}}$ = _____

Podaci za sintezu uzorka PANI-HCl-0.1:

Δt_{ind} = _____; Δt_{pol} = _____; t_{\max} = _____; T_{\max} = _____; ΔT_{\max} = _____; $\Delta t_{\text{postpol}}$ = _____

Zapažanja o uticaju polaznog pH i koncentracija reaktanata:

Grafik promene temperature reakcionih sistema sa vremenom sinteze PANI. Na grafiku je označeno na sintezu kojih uzoraka se odnose prikazane krive.