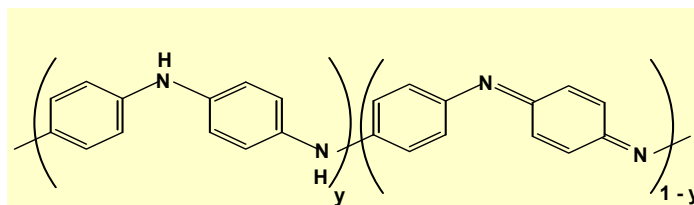


POLIANILIN

Polimeri koje srećemo u svakodnevnom životu (polistiren, polietilen, poli(vinil hlorid), polipropilen) po svojoj prirodi nisu provodnici električne struje. Njihova struktura ne omogućava delokalizaciju valentnih elektrona, odnosno kod njih ne postoje slobodni nosioci naelektrisanja koji bi provodili električnu struju. Provodni polimeri su specifični organski sistemi sa produženom π -elektronskom konjugacijom u osnovnom lancu (backbone) koja predstavlja uslov za njihovu elektronsku provodljivost, kao i za pojavu niza specifičnih fizičko-hemijskih fenomena (električnih, optičkih). Postoji veći broj polimera koji se svrstavaju u klasu provodnih polimera. Među njima je polianilin (PANI) koji nastaje povezivanjem monomernih jedinica anilina u lance polimera. PANI se duže vreme intenzivno proučava, jer predstavlja spoj karakteristika metala (provodljivost) i karakteristika organskih polimera, može se sintetisati na jeftin i jednostavan način u velikim količinama i poseduje niz interesantnih svojstava pogodnih za različite primene (može egzistirati u velikom broju redoks i kiselinsko-baznih oblika, pokazuje redoks-aktivnost, elektrochromizam). Razmak između valentne i provodne trake se može kontrolisati menjanjem hemijske prirode polimernog lanca (npr. oksidacionog stanja), bočnih grupa (supstituenata) ili tipa dopant jona). Zbog svega navedenog, sam ili u kombinaciji sa drugim polimerima, PANI se može koristiti za izradu senzora, veštačkih mišića, zaštitu od korozije, kao nosač za transport lekova i enzima...

Struktura, svojstva i redoks stanja polianilina

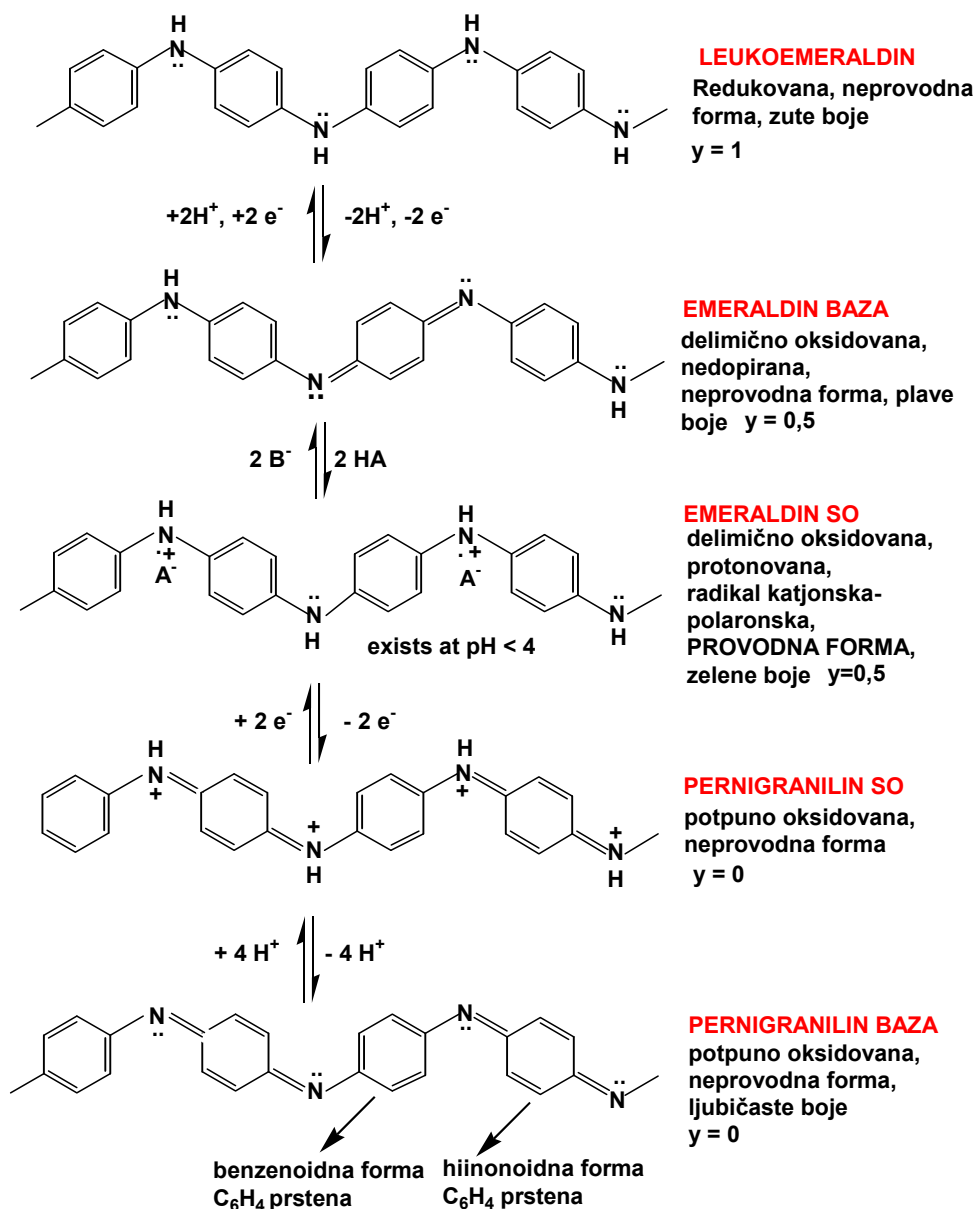
Jedna od najinteresantnijih osobina PANI je da on može postojati u velikom broju unutrašnjih redoks stanja. Oksidaciono stanje je određeno brojem benzenoidnih i hinonoidnih prstena u lancu polianilina. Opšta formula baznih formi PANI prikazana je na slici 1.



Slika 1. Opšta formula baznih formi polianilina.

Vrednost $y=0$ odgovara potpuno oksidovanom stanju PANI koje se naziva pernigranilin. Za $y=1$ PANI je u potpuno redukovanom stanju, leukoemeraldinu; vrednost $y=0.5$ odgovara poluoksidovanoj formi, tzv. emeraldinu. Osim navedenih baznih oblika postoje i protonovani oblici. Najvažnija kiselobazna i redoks stanja PANI prikazana su na slici 2. Različite forme PANI razlikuju se ne samo po elektroprovodljivosti već i po mnogim drugim fizičko-hemijskim osobinama, npr. apsorpciji

elektromagnetnog zračenja. Osobine se takođe menjaju protonovanjem.



Slika 2. Redoks i kiselinsko-bazne forme polianilina.

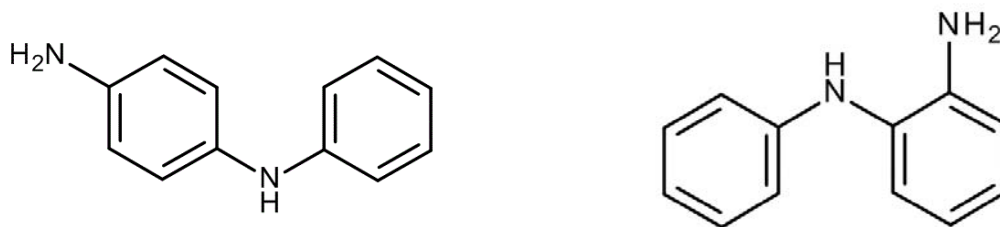
Jedina forma PANI koja ima visoku elektroprovodljivost (najčešće $1\text{--}10\text{ S cm}^{-1}$) je emeraldin so koja je protonovani oblik emeraldina, u polaronskom obliku (slika 2), zelene boje. Emeraldin so je poluoksidovano protonovano, anjonski dopirano stanje PANI. Emeraldinska forma protonovanog PANI ima konjugovane polimerne lance čije se delimično popunjene molekulske orbitale preklapaju da bi formirale delokalizovanu strukturu. Na taj način je omogućeno kretanje elektrona duž polimernog lanca. Emeraldin baza se može protonovati relativno jakim kiselinama zahvaljujući prisustvu baznih mesta (amino, imino grupe) u lancu polimera. Protonovanjem azotovog atoma u

imino grupama azotov atom i njemu susedni hinonoidni prsten postaju semihinonoidni katjon radikal ($C_6H_5-NH^+$). Protonacija ne uključuje samo vezivanje protona već i propratni ulaz anjona (hloridni, hidrohensulfatni joni) u strukturu, kontra jona (dopant anjona, A^- na slici 2), koji održavaju elektroneutralnost celog materijala tj. kompenzuju pozitivno naelektrisanje osnovnog lanca PANI. Karakteristike dopant anjona imaju direktan uticaj na provodljivost polianilina.

Zahvaljujući sposobnosti da brzo i sa lakoćom prolazi kroz veliki broj oksidacionih i kiselo-baznih stanja, PANI može reverzibilno menjati svoju provodljivost od $\sim 10^{-8}$ S/cm karakteristične za izolatore do nivoa provodljivosti poluprovodnika (~ 1 S/cm). U zavisnosti od uslova i načina sinteze PANI može dostići i nivo provodljivosti metala ($\sim 10^3$ S/cm). Potapanjem emeraldin bazne forme PANI u rastvor kiseline polimerni lanci veoma brzo za sebe vezuju protone preko imino azota i istovremeno dopant anjone (kontra jone), i PANI prelazi u formu emeraldin soli. Boja PANI se tada menja iz plave (emeraldin baza) u zelenu (emeraldin so). Ovaj proces se naziva dopiranje u toku koga se povećava provodljivost PANI. Odstranjivanje protona i dopant anjona sa polimernih lanaca, odnosno proces dedopiranja, se odigrava kada se PANI emeraldin so potopi u veliki višak rastvora baze.

Promena boje polianilina se može izvršiti i kontrolisati takođe električnim putem, promenom napona na elektrodama, tj. menjanjem potencijala elektrode prevučene PANI filmom. Ova pojava se naziva elektrochromizam. Sa povećavanjem napona i primenom sve pozitivnijeg potencijala na PANI film-elektrodu PANI menja boju iz bezbojne/žute (leukoemeraldin) preko zelene (emeraldin so) u plavu (pernigranilin), a sa smanjenjem napona PANI (primenom sve negativnijeg potencijala na PANI-film elektrodu) dešava se obrnuta promena boje.

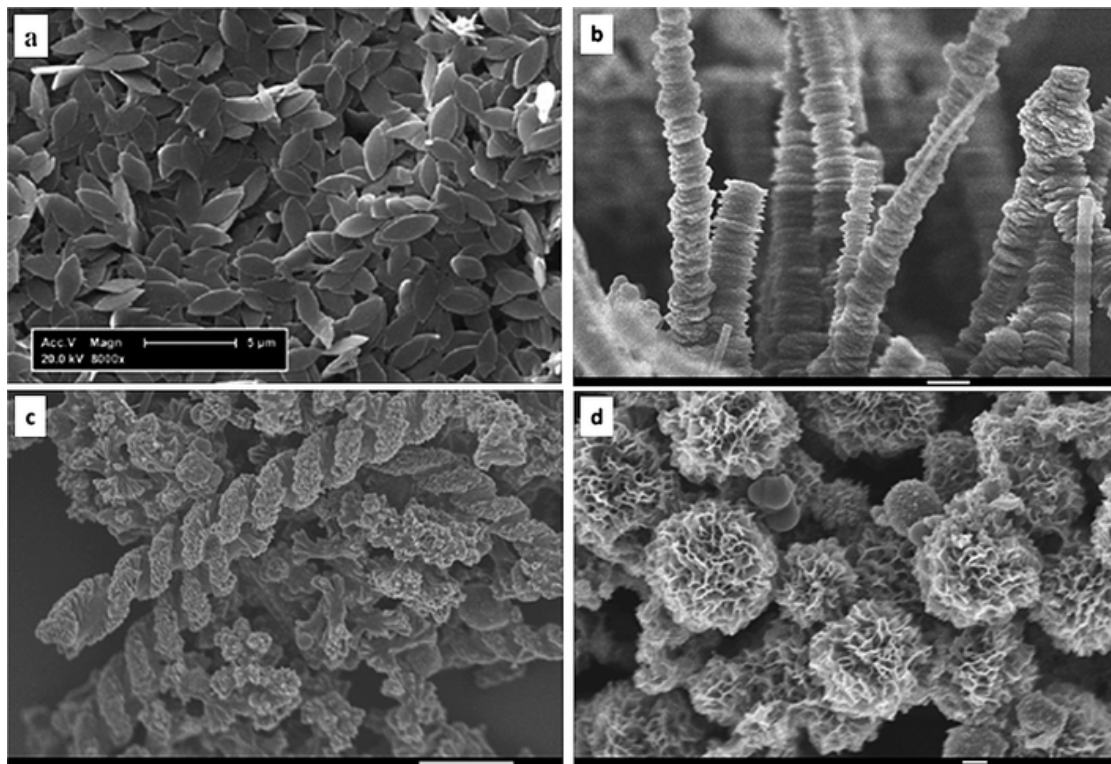
Struktura, konformacija, morfologija i na kraju karakteristike PANI zavise od načina povezivanja monomernih jedinica u lanac PANI, odnosno od načina i uslova polimerizacije. Na slici 3 prikazana su dva tipa glava-rep povezivanja monomernih jedinica anilina: levo je jedan od najčešće predominantnih dimera anilina, 4-aminodifenilamin, nastao N-C4 povezivanjem (para-povezivanjem), a desno je dimer 2-aminodifenilamin, nastao N-C2 povezivanjem (orto-povezivanjem).



Slika 3. Dimeri anilina: 4-aminodifenilamin (levo) i 2-aminodifenilamin (desno)

Para supstituisani (povezani) anilini grade dugačke linearne PANI lance visoke provodljivosti i granularne morfologije. Grananje lanaca (npr. prisustvo 1,2,4 trisupstituisanih monomernih jedinica) i prisustvo posebnih strukturnih jedinica (npr. fenazinskog tipa) u lancima je takođe moguće i može se

u određenim sintezama povezati sa nastankom različitih supramolekulskih struktura oligoanilina i PANI, od kojih su neke prikazane na slici 4.



Slika 4. Neke od mogućih supramolekulski struktura PANI.

Sinteza PANI oksidativnom polimerizacijom anilina

Reakcija hemijske ili elektrohemijske oksidativne polimerizacije anilina može se izvoditi u vodi ili nekom organskom rastvaraču. Prilikom elektrohemijske polimerizacije prisustvo oksidacionog sredstva nije potrebno, jer tu ulogu obavlja pozitivna elektroda. Za odvijanje elektrohemijske sinteze neophodni su monomer, elektrolit i elektrode. Elektrohemijski način polimerizacije omogućava bolju kontrolu morfologije, provodljivosti i drugih osobina polianilina (PANI). Elektrohemijski se mogu dobiti adhezivni PANI filmovi na elektrodi. Tako modificovane elektrode mogu se odmah koristiti za elektrokatalizu, u elektrohemijskim senzorima, ili polimerni film može služiti kao antikorozivna prevlaka. Neke prednosti hemijske oksidativne polimerizacije anilina u odnosu na elektrohemijsku su mogućnost preparativnog dobijanja većih količina PANI kao i efikasno prevlačenje neprovodnih materijala polianilinskim filmovima.

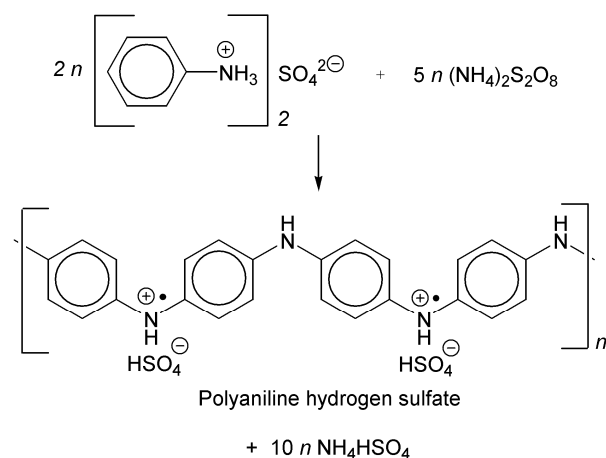
Hemijska oksidaciona polimerizacija je relativno jednostavna, izvodi se najčešće na sobnoj temperaturi, uključuje monomer i oksidaciono sredstvo u odgovarajućem rastvaraču, najčešće vodi.

Polimerizacijom anilina na niskim temperaturama, $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$, dobija se PANI velikih molekulskih masa i povećane kristaliničnosti.

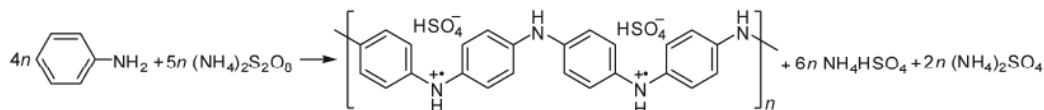
Oksidaciona sredstva korišćena u hemijskoj oksidativnoj polimerizaciji anilina mogu se svrstati u tri grupe:

1. Jednoelektronska oksidaciona sredstva (Ag^+ , Cu^{2+} , Fe^{3+} , Ce^{4+})
2. Dvoelektronska oksidaciona sredstva ($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, MnO_2 , PbO_2 , NH_4VO_3)
3. Višeelektronska oksidaciona sredstva ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, KMnO_4 , KJO_3 , KClO_3 , KBrO_3)

Najčešće se kao oksidaciona sredstva koriste amonijum peroksidisulfat $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (APS), (slike 5 i 6), Fe^{3+} jon i dihromatni anjon. Optimalni odnos oksidaciono sredstvo/anilin za dobijanje elektroprovodne forme PANI je 1,25 : 1 u slučaju dvoelektronskog oksidacionog sredstva (slike 5 i 6). Nastali polimer (PANI dopiran jonima kiseline) je nerastvoran u vodi i izdvaja se kao talog. Amonijum sulfat i/ili amonijumhidrogensulfat nastaju kao sporedni proizvodi.



Slika 5. Reakcija oksidativne polimerizacije anilinjum sulfata sa APS.

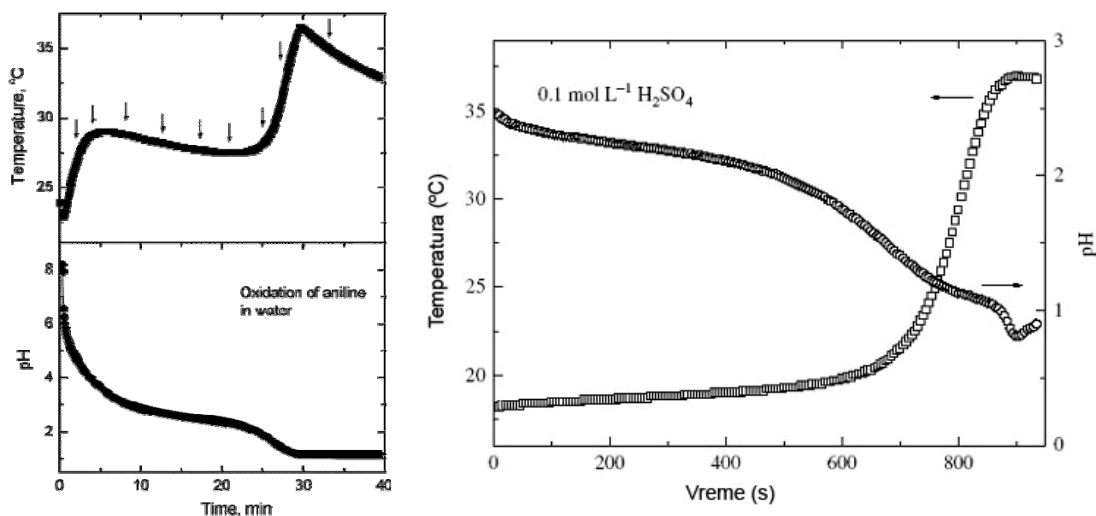


Slika 6 . Reakcija oksidativne polimerizacije anilina pomoću APS

Tok procesa polimerizacije i karakteristike sintetisanog PANI zavise od uslova sinteze: prirode oksidacionog sredstva, njegove koncentracije, pH na početku reakcije, vremena dodavanja oksidacionog sredstva, ukupnog vremena reakcije, temperature, primenjene metode,... Reakcija je obično praćen vidljivim promenama boje reakcione smeše. Oksidacija anilina sa APS je egzoterman proces. Temperaturski profil polimerizacije je lako pratiti merenjem temperature reakcione smeše.

Dok se molekuli anilina spajaju u polimerni lanac, atomi vodonika iz amino grupa anilina i iz *para*-pozicije ili *orto*-pozicije benzenovog prstena se oslobađaju u vidu protona usled čega dolazi do porasta kiselosti reakcione smeše. Tok reakcije polimerizacije se iz tog razloga takođe može pratiti merenjem pH reakcione smeše.

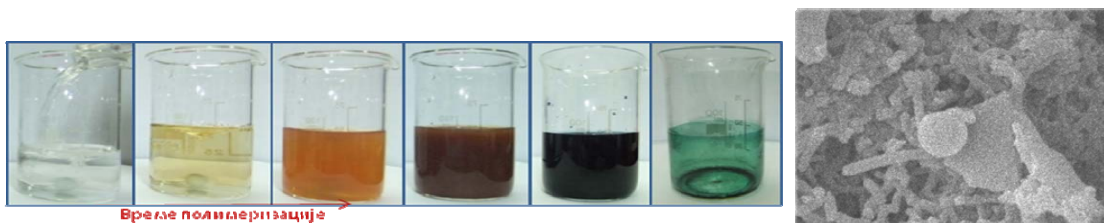
Jedan od najznačajnijih faktora osim tipa metode sinteze i oksidacionog sredstva je početna pH reakcione smeše. Od pH reakcione sredine zavisi protonovanje anilina do anilinium katjona i protonovanje anilinskih oligomera (primarnih odnosno sekundarnih amino grupa u njima). Reaktivnost protonovanog i neprotonovanog oblika je različita i njihovom oksidacijom nastaju različiti produkti pri različitim reakcionim uslovima.



Slika 7. Promene temperature i pH sa vremenom tokom oksidacije 0,2 M anilina sa rastvorom 0,25 M amonijum peroksidisulfata u vodi (levo) i u rastvoru 0,1 M sumporne kiseline (desno).

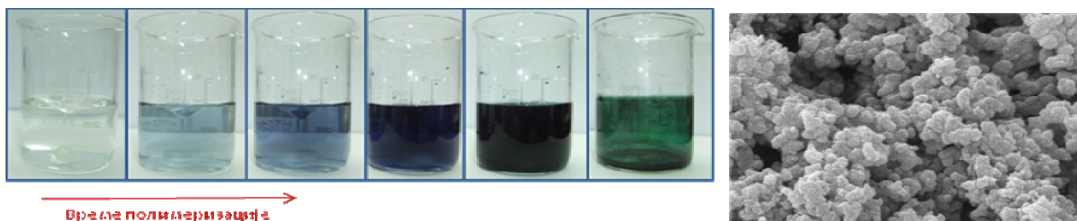
Temperaturni i pH profili hemijske oksidativne polimerizacije anilina sa APS u vodi bez dodate kiseline, kada je početni sistem nakon mešanja APS i anilina slabo kiseo, prikazan je na slici 7 levo. Na temperaturnom profilu se mogu razlikovati četiri perioda odnosno dve egzotermne faze (dva temperaturna skoka). Pošto pK_a anilinium katjona ($C_6H_5NH_3^+$) iznosi 4,6, u slučajevima kada reakcija kreće na pH > 4,6, kao što je pomenuti sistem, na početku reakcije preovlađuju neutralni molekuli anilina ($C_6H_5NH_2$) koji se lako oksiduju do nitrenijum katjona, $C_6H_5NH^+$. Nitrenijum katjoni dalje u reakciji sa molekulima anilina grade dimere, a zatim nastaju oligomeri. Prvi egzotermni skok odgovara nastanku neprovodnih oligomera. Vreme do postizanja prvog temperaturnog maksimuma se naziva oligomerizacioni period. Kada pH padne ispod 3,5 reakcija se naglo usporava, i temperatura počinje polako da opada jer preovlađujuća vrsta postaje anilinium katjon kojeg je mnogo teže oksidovati od neutralnog anilina. Ovaj period stagnacije se naziva atermalni period. Intenzivan proces polimerizacije se odvija kada pH vrednost padne ispod 2,5. Vremenski period drugog temperaturnog skoka do dostizanja drugog temperaturnog maksimuma možemo nazvati polimerizacioni period. Prema jednom od predloženih mehanizama, tada dolazi do protonovanja oligomera pernigranilinskog

tipa čime se znatno pojačava njihova oksidaciona moć, odnosno oni dobijaju ulogu oksidacionog sredstva u redoks reakcijama sa oligomerima nižeg oksidacionog stanja i zaostalim anilinijskim katjonima, pri čemu se formira emeraldinska forma PANI. U ovoj fazi dolazi i do protonovanja sulfatnih jona do hidrogensulfatnih jona (pK_{a2} sumporne kiseline je ~ 2) koji promovišu razdvajanje naelektrisanja u emeraldinskoj soli i nastanak polaronске forme. Sa krive pH u funkciji od vremena na slici 7 levo se može videti da pH neprekidno opada, i da se opadanje pH vrednosti znatno povećava tokom dva navedena temperaturska skoka. Nakon završetka polimerizacije, postpolimerizacioni period, temperatura reakcione smeše počinje da opada do sobne. Po promeni boje tokom sinteze PANI pri visokom početnom pH reakcione smeše, takođe se može razlikovati period sinteze oligomera anilina (prelaz iz bezbojne u žutu, narandžastu i braon) od perioda formiranja polimera anilina (ljubičasta, plava i zelena boja) (slika 8).



Slika 8. Promena boje (levo) reakcione smeše prilikom sinteze PANI sulfata/hidrogen sulfata iz 0,1 M anilina i 0,125 M APS-a u vodi bez dodatka kiseline. Morfologija (desno) dobijenog PANI se sastoji iz nanotuba, nanoštapića, nanoravni i submikrosfera.

Temperaturski profil oksidacije anilina je drugačiji u rastvorima jakih kiselina ($pH < 3,5$ (slika 7 desno), pokazuje samo jedan egzotermni skok. Na ovim pH vrednostima preovlađuje anilinijski katjon koji se teško (sporo) oksiduje, zbog čega temperaturski profil pokazuje najpre relativno dugačak tzv. indukcionni period, približno plato sa blagim porastom temperature. Temperaturski profil ima izgled sličan delu temperaturskog profila polimerizacije pri visokim pH vrednostima počevši od atermalnog perioda pa nadalje. Nakon indukcionog perioda sledi egzotermni proces koji se manifestuje naglim skokom temperature, koji se pripisuje procesu polimerizacije anilina. Po završetku polimerizacije temperatura sistema opada, to je tzv. postpolimerizacioni period. Na početku reakcije pH je 2,5, a zatim opada u toku cele reakcije. Tokom indukcionog perioda pH sporo opada, što ukazuje da se i za to vreme odvija neki hemijski proces- spora oligomerizacija. Veća brzina opadanja pH se zapaža pri skoku temperature, tokom egzotermnog procesa. Poslednji pad pH događa se nakon dostizanja maksimuma na krivoj. Po promeni boje tokom sinteze PANI pri visokom početnom pH reakcione smeše od bezbojne do plave i zelene, vidi se prisustvo polimerizacionog perioda (slika 9).



Slika 9. Promena boje (levo) reakcione smeše prilikom sinteze PANI iz 0,2 M anilina i 0,25 M APS u vodenom rastvoru 0,2 M HCl. Nastali PANI hidrohlorida ima granularnu morfologiju (desno) i visoku provodljivost, značajno veću od PANI sintetisanog iz vode bez dodatka kiseline (primer sa slike 8).