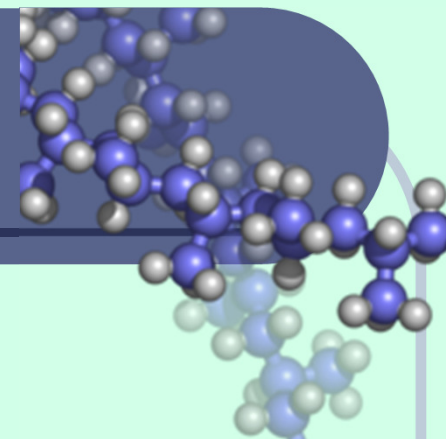


Fizička hemija makromolekula



Šk. 2017/2018

4. Predavanje

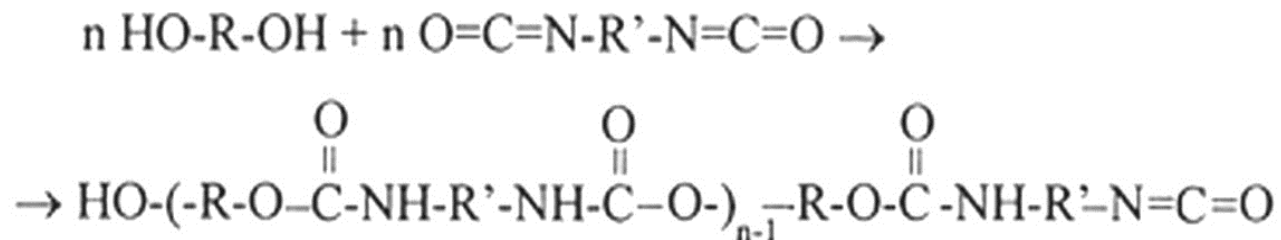
Prof. dr Gordana Ćirić-Marjanović

Adiciona polimerizacija

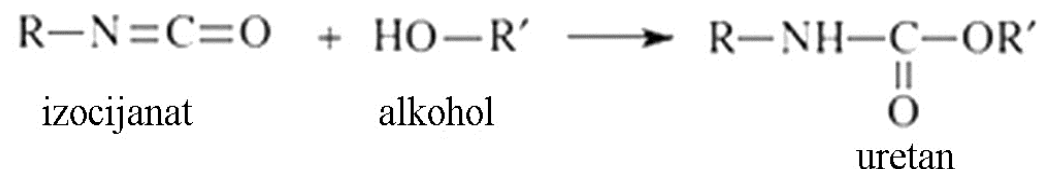
Poliadicije su stupnjevite reakcije polimerizacije koje se odvijaju kroz **adiciju jedne funkcionalne grupe na drugu**, ali za razliku od polikondenzacija **bez uklanjanja malih molekula** (H₂O, HCl).

Sve poliadicione reakcije su **neravnotežne – ireverzibilne**.

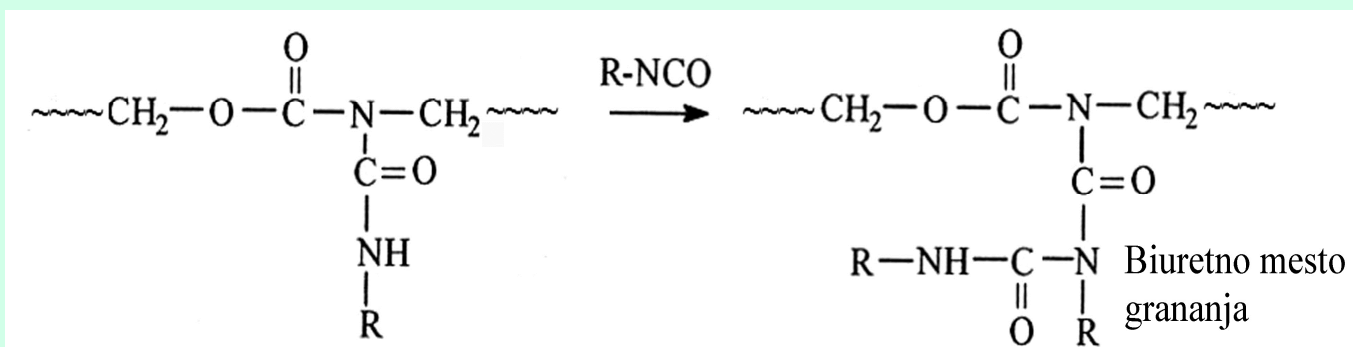
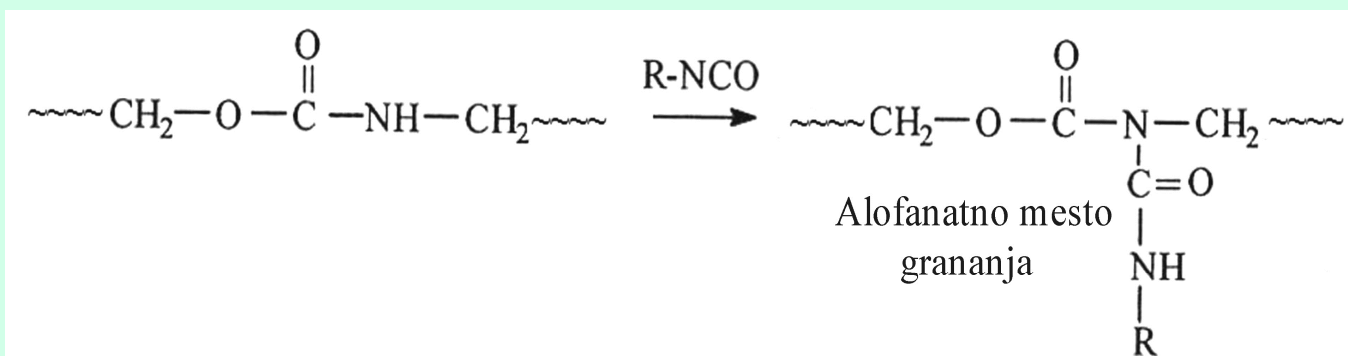
Primer: sinteza poliuretana - reakcija adicije **hidroksilne grupe (iz diola)** na **izocijanatnu grupu (iz diizocijanata)**:



***Uretan** je naziv za funkcionalnu grupu koja nastaje reakcijom adicije hidroksilne grupe na izocijanatnu grupu:



Sporedne reakcije pri sintezi poliuretana: adicija izocijanatne grupe na već postojeću uretansku vezu (alofanatna veza) ili na urea vezu (biuretna grupa). Ove reakcije vode grananju i umrežavanju poliuretana:



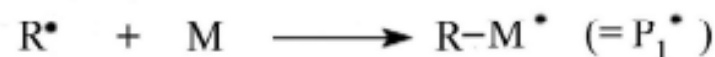
Nestandardne reakcije polimerizacije

Polimerizacija transferom atoma

Razni koncepti/metode **kontrolisane radikalske polimerizacije** imaju za cilj da **se favorizuje propagacija u odnosu na terminaciju kako bi se postigla potpuna potrošnja monomera za relativno kratko vreme reakcije** (omogućiti istovremeno kratak period inicijacije u odnosu na propagaciju i minimiziranje reakcija terminacije, tj. cilj je da se generišu lanci za kratko vreme i da se pri tome održi takva koncentracija slobodnih makroradikala $[P_n^\bullet]$ koja omogućava da propagacija bude favorizovana u odnosu na terminaciju.

Polimerizacija transferom atoma (atoma $X = \text{Cl}, \text{Br} \dots$) je **kontrolisana radikalska polimerizacija** u kojoj je inicijator neki alkilhalogenid, a katalizator kompleks jona prelaznog metala (npr. jednovalentnog bakra kompleksiranog sa ligandom, npr. 2,2'-bipiridinom (Cu^+L)). **Mehanizam** →

Inicijacija



Propagacija



Terminacija



U fazi propagacije reakcija se nastavlja adicijom molekula monomera na monomer-radikal, $\text{R-M}^\bullet$, nastao u fazi inicijacije (kao i kod standardne radikalske polimerizacije). Prekid rasta makromolekulskog lanca odigrava se uglavnom putem reakcija **rekombinacije i disproporcionacije**.

Razvojem ove metode prvi put je omogućena:

- potpuna **kontrola svih elementarnih reakcija radikalske polimerizacije vinilnih monomera**
- **sinteza polimera sa željenom molarnom masom i raspodelom molarnih masa,**
- **sinteza blok kopolimera sa tačno definisanom dužinom blokova.**

Polimerizacije u stanju plazme ili inicirane plazmom

Gasna plazma je jonizovano gasno stanje koje se sastoji od **elektrona, jona, radikala, atoma i molekula u osnovnom ili pobuđenom stanju**.

Za polimerizacije se koristi **neravnotežna plazma**, koja se može dobiti električnim »**tinjajućim**« **pražnjenjem** (mali pritisak gasa, mali napon električnog polja), u kojoj su temperature elektrona 10 do 100 puta veće od temperature gasa.

Pri sudaru sa neutralnim molekulima u gasnom stanju **energija elektrona se prenosi na neutralne molekule**. Usled primljene energije dolazi do raskidanja kovalentnih veza u molekulima pri čemu nastaju fragmenti ovih molekula, tj. **reaktivne vrste - slobodni radikali ili joni koje dalje mogu učestvovati u reakciji polimerizacije**.

Ako nastali radikali ili joni učestvuju samo u iniciranju polimerizacije monomera tada se radi o **polimerizaciji iniciranoj plazmom**, a ako učestvuju i u reakcijama propagacije, transfera i terminacije tada se radi o **polimerizaciji u stanju plazme**.

Polimerizacije u stanju plazme ili inicirane plazmom

U svojstvu monomera se mogu koristiti sve niskomolekulske organske supstance, čiji je napon pare pri sobnoj temperaturi manji od 1 mbar. Polimerizacija se izvodi u vakuumu. Zbog velikog sadržaja energije u poređenju sa klasičnom radikalskom polimerizacijom, dolazi do **nespecifičnog povezivanja monomera**. Nastali polimeri su uglavnom **umreženi** i po sastavu se razlikuju od polaznih monomera.

Na primer, polimerizacijom etana (C_2H_6) dobija se polimer sa formulom $(\text{C}_2\text{H}_3)_n$.

Mehanizmi plazma-polimerizacije još uvek nisu potpuno razjašnjeni .

Oksidaciona polimerizacija

Pod pojmom oksidacione polimerizacije podrazumevaju se one reakcije polimerizacije kod kojih se u prvoj fazi dešava **oksidacija monomera pogodnim oksidacionim sredstvom do reaktivnih vrsta** (kao što su radikal-jonske ili jonske vrste). **Nastala reaktivna vrsta, npr. radikal katjon monomera, dalje reaguje sa neutralnim molekulom monomera ili radikal katjonom monomera gradeći dimer koji se dalje takođe oksiduje, generalno lakše od monomera zbog nižeg jonizacionog potencijala.** Oksidovani dimer učestvuje u daljoj reakciji sa monomernom vrstom dajući trimer i propagacija se na ovaj način nastavlja.

Mehanizam polimerizacije je složen (pored elektrofilne aromatske supstitucije i radikal-radikal rekombinacije može uključivati i redoks reakcije između nastalih reaktivnih vrsta) i nije do danas potpuno razjašnjen.

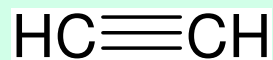
Određeni monomeri (npr. heterociklični aromatični amini) mogu se u prisustvu oksidacionih sredstava aktivirati za reakcije polimerizacije.

Oksidaciono sredstvo može biti hemijsko, kao npr. FeCl_3 ili amonijum peroksidisulfat $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (**hemijaska oksidaciona polimerizacija**) ili električna struja (**elektrohemijska oksidaciona polimerizacija**).

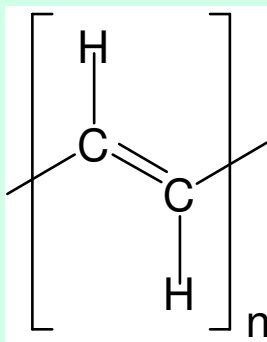
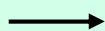
Monomeri koji se najčešće polimerizuju na ovaj način su **pirol, tiofen i anilin.**

Oksidaciona polimerizacija

Polimeri koji se na ovaj način dobijaju sadrže **sistem konjugovanih dvostrukih veza** u glavnom makromolekulskom lancu. Kada se nalaze u određenom oksidacionom stanju i/ili stanju protonacije (kada su dopirani) mogu biti dobri provodnici električne struje, to su **elektroprovodni polimeri** (sintetički metali).



Acetilen (etin)



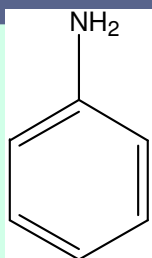
Poliacetilen, PAc



π -konjugacija u poliacetilenu

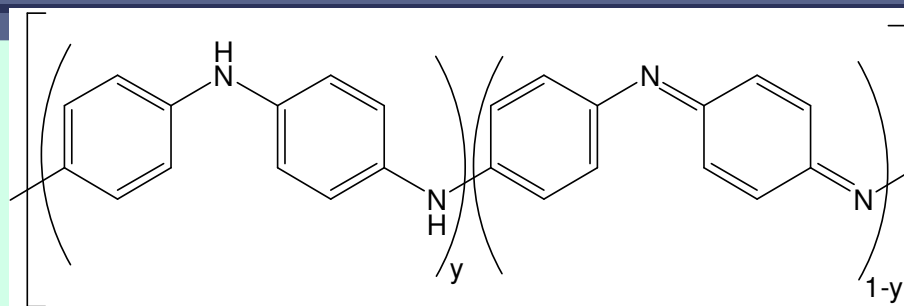
Kada se sintetise pomoću Ziegler-Natta katalizatora, poliacetilen je srebrnast i neprovodan. Otkriveno je ~**1977.god.** da se **dopiranjem** filmova PAc **elektron-donorima** (alkalni metali) ili **elektron akceptorima** (jod, AsF_5) povećava njegoa provodljivost od $< 10^{-9} \text{ S/cm}$ do preko $2 \times 10^3 \text{ S/cm}$.

Polianilin (PANI)



anilin

polimerizacija



Opšta formula baznih (neprotonovanih), neprovodnih oblika PANI

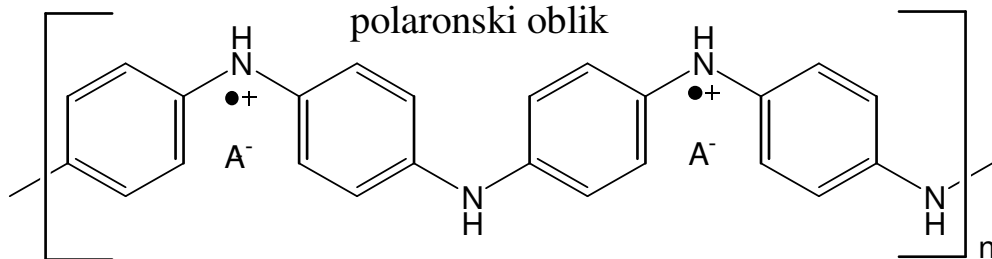
$y=0$ potpuno oksidovano stanje – **pernigranilin**

$y=0,5$ 50% oksidovana forma – **emeraldin**

$y=1$ potpuno redukovano stanje – **leukoemeraldin**

protonovani emeraldin so

polaronski oblik



Doping nivo =

Broj dopant jona / broj monomernih jedinica

Emeraldin so:

2 A^- na 4 anilinske jedinice = 0,5, doping nivo = 50 %

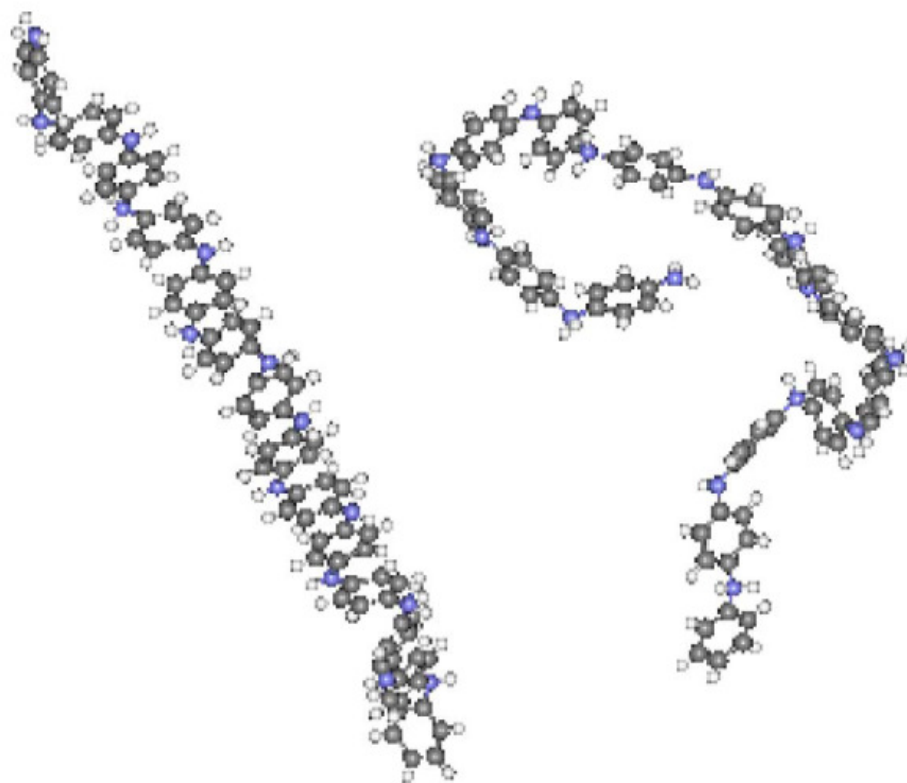
Elektroprovodni oblik PANI-emeraldin so (zelene boje)

-sadrži radikal katjone (polarone),

-pozitivno naelektrisanje na polimernom lancu

kompenzuju anjoni (kontra-joni, dopant joni) A^-

Uticaj konformacije lanca provodnog polimera na provodljivost



Različite konformacije polianilina: a) koplanarna, izdužena (*expanded coil*) forma (konformacija) polimernog lanca - veća dužina konjugacije, veća električna provodljivost, b) uvrnuta (*twisted, coil*) forma – smanjena dužina konjugacije, smanjena električna provodljivost [J. Molec. Str. 701 (2004) 13-18] .

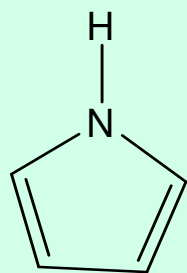
Koplanarnost prstenova u lancu je jedan od uslova za dobru provodljivost konjugovanog polimera

Električna provodljivost nekih polimera u odnosu na druge materijale

Materijal	Provodljivost σ (S/cm)
Bakar	10^6
Grafit	10^4
Poliaceten (dopiran)	$1-10^4$
Polipirol (dopiran)	max 500–7500
Polianilin (dopiran)	max ~1000
Germanijum	10^{-2}
Silicijum	10^{-6}
Polistiren	10^{-18}

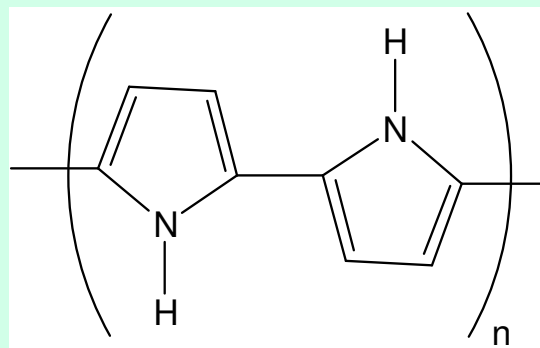
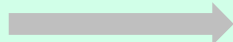
Većina dopiranih provodnih polimera ima $\sigma = 10^{-2} - 10^2$ S/cm

POLIPIROL i POLITIOFEN

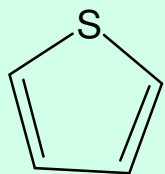


pirol

polimerizacija

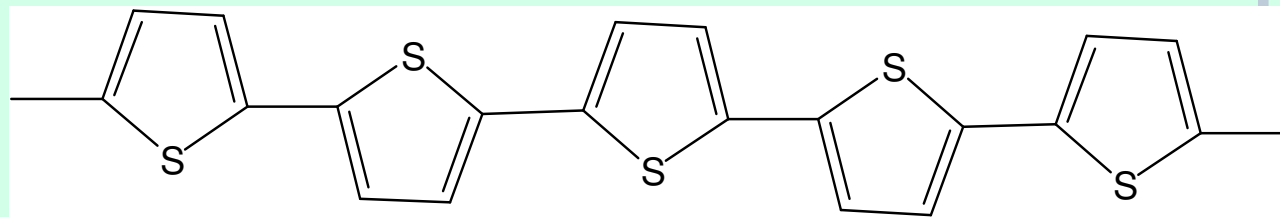
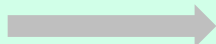


Polipirol PPy



tiofen

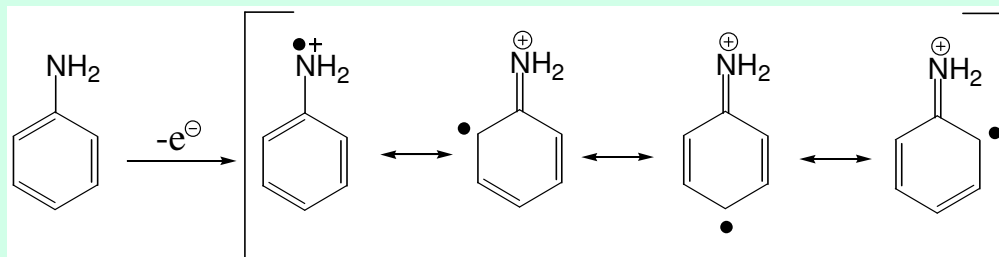
polimerizacija



Politiofen PT

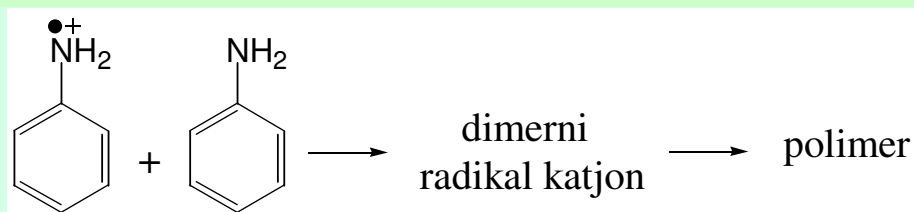
Mehanizam oksidativne polimerizacije anilina

Strukturne razlike poli(aromatičnih amina) dobivenih hemijskom i elektrohemijskom sintezom u najvećoj meri posledica su različitih mehanizama polimerizacije. U oba slučaja (kada se koristi jednoelektronsko oksidaciono sredstvo, npr. FeCl_3) početni korak je stvaranje delokalizovanog **radikal katjona**:

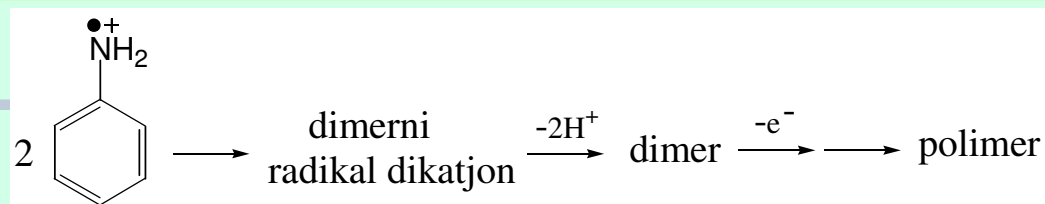


Prema mnogim studijama, sledeći korak je onaj po kojem se elektrohemijska i hemijska oksidativna polimerizacija razlikuju.

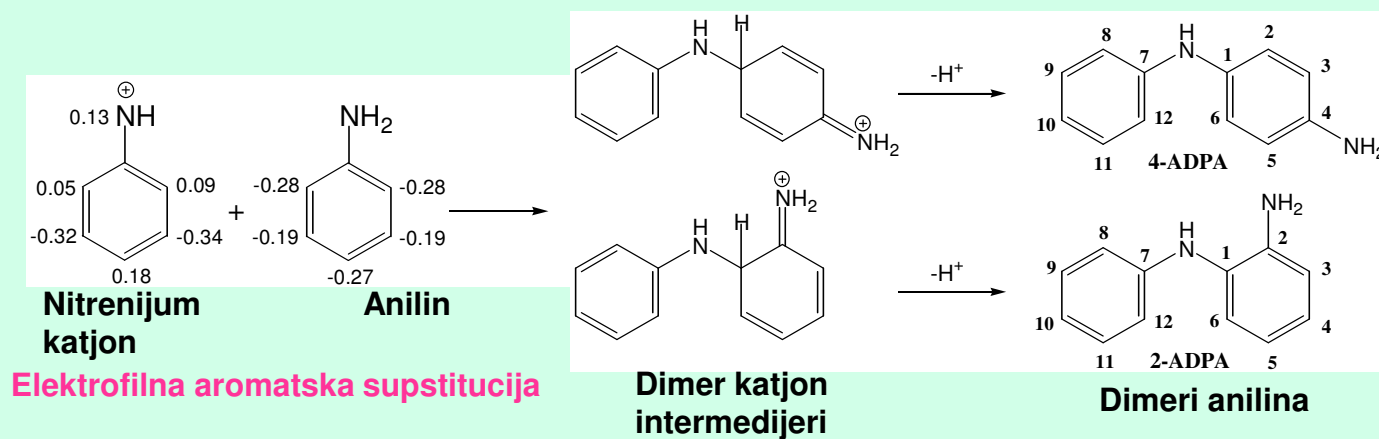
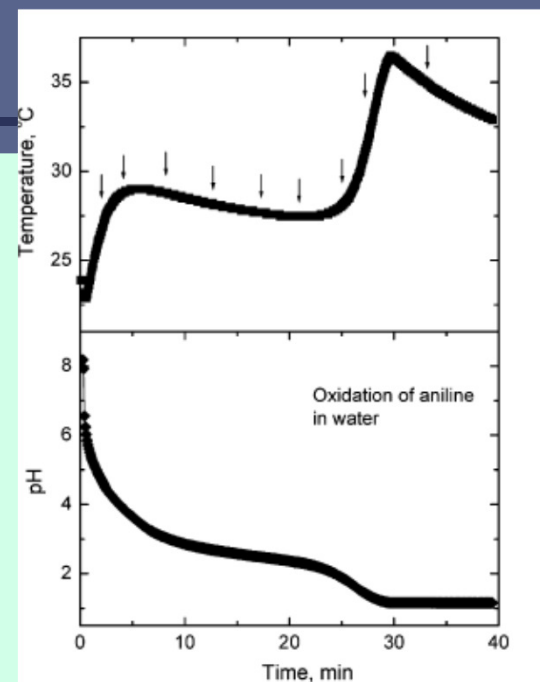
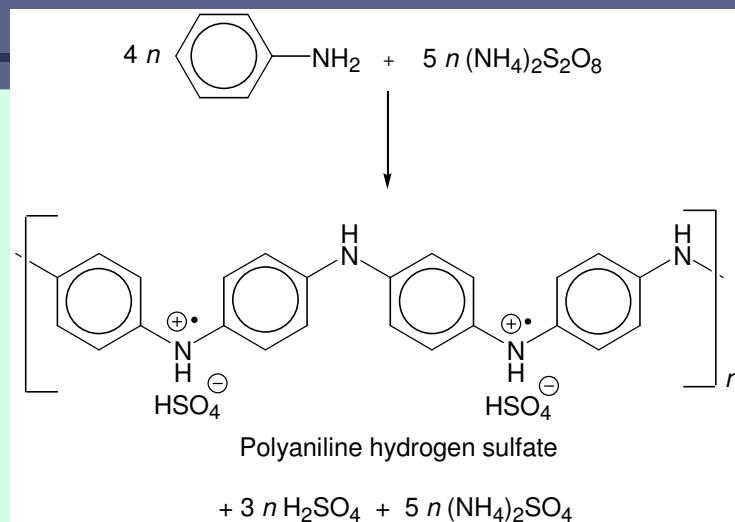
U slučaju **hemijske polimerizacije radikal katjon reaguje sa drugim molekulom monomera**, koji preovlađuje u reakcionoj sferi, u reakciji **aromatske supstitucije**, stvarajući dimerni radikal katjon. Polimerni lanac raste na ovaj način do terminacije i formiranja polianilina (PANI):



Kod **elektrohemijske polimerizacije**, koncentracija radikal katjona u blizini elektrode gde se reakcija odigrava mnogo je veća od koncentracije neutralnog monomera tako da se odigrava reakcija **radikal – radikal kuplovanja** koja dovodi do stvaranja radikal dikatjona:



Oksidativna hemijska polimerizacija- sinteza PANI



Amino grupa anilina determiniše da se reakcija sa elektrofilnim vrstama (nitrenijum katjon) odvija prvenstveno u para- i orto- položajima, usled toga što je slobodni elektronski par azota u anilinu rezonantno stabilisan u ovim položajima.

Hemijska oksidaciona polimerizacija anilina - sinteza PANI



Rastvor anilina u vodi

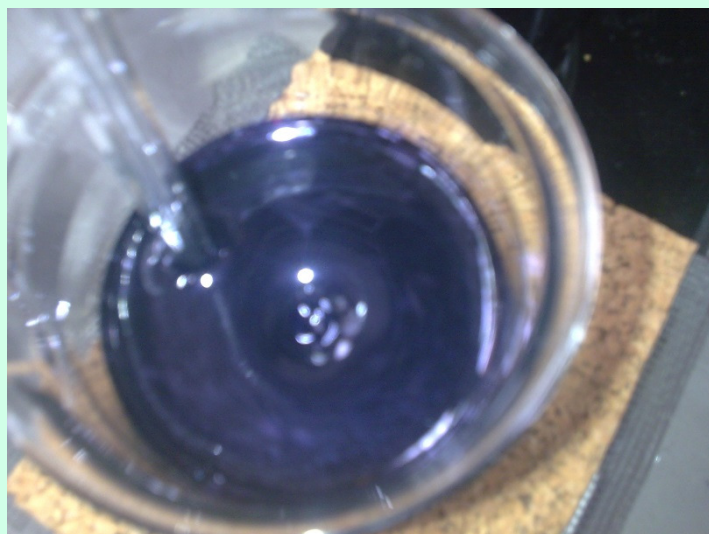


Neposredno po dodatku APS



1. min

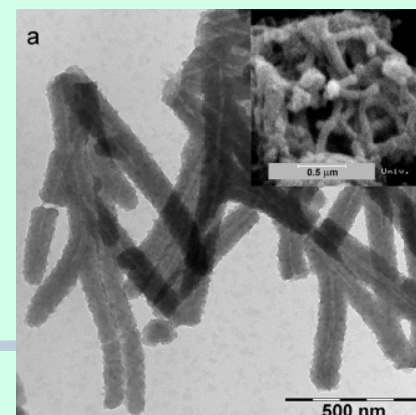
Hemijska oksidaciona polimerizacija anilina



Reakciona smeša u odmakloj fazi polimerizacije
13. min

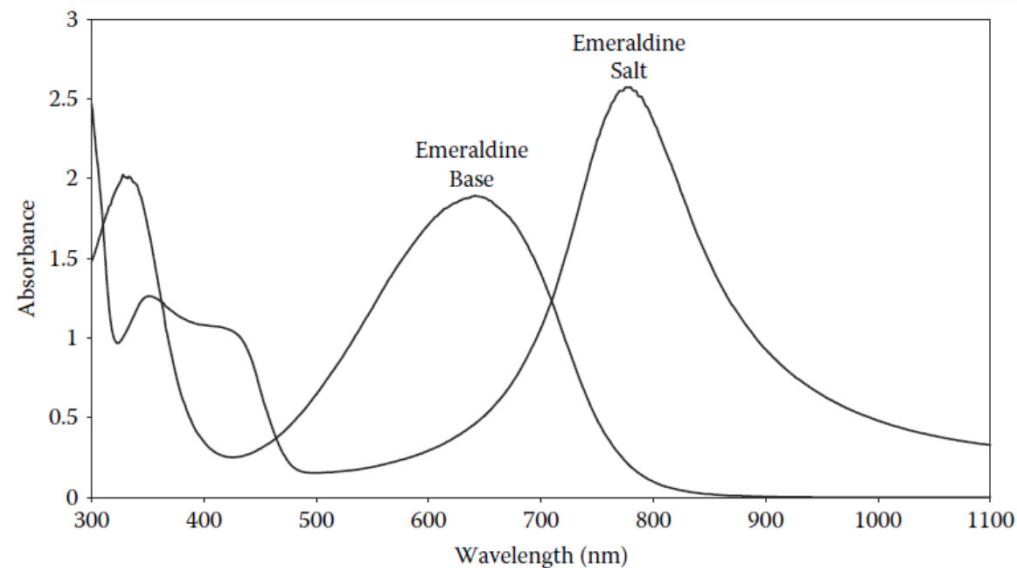
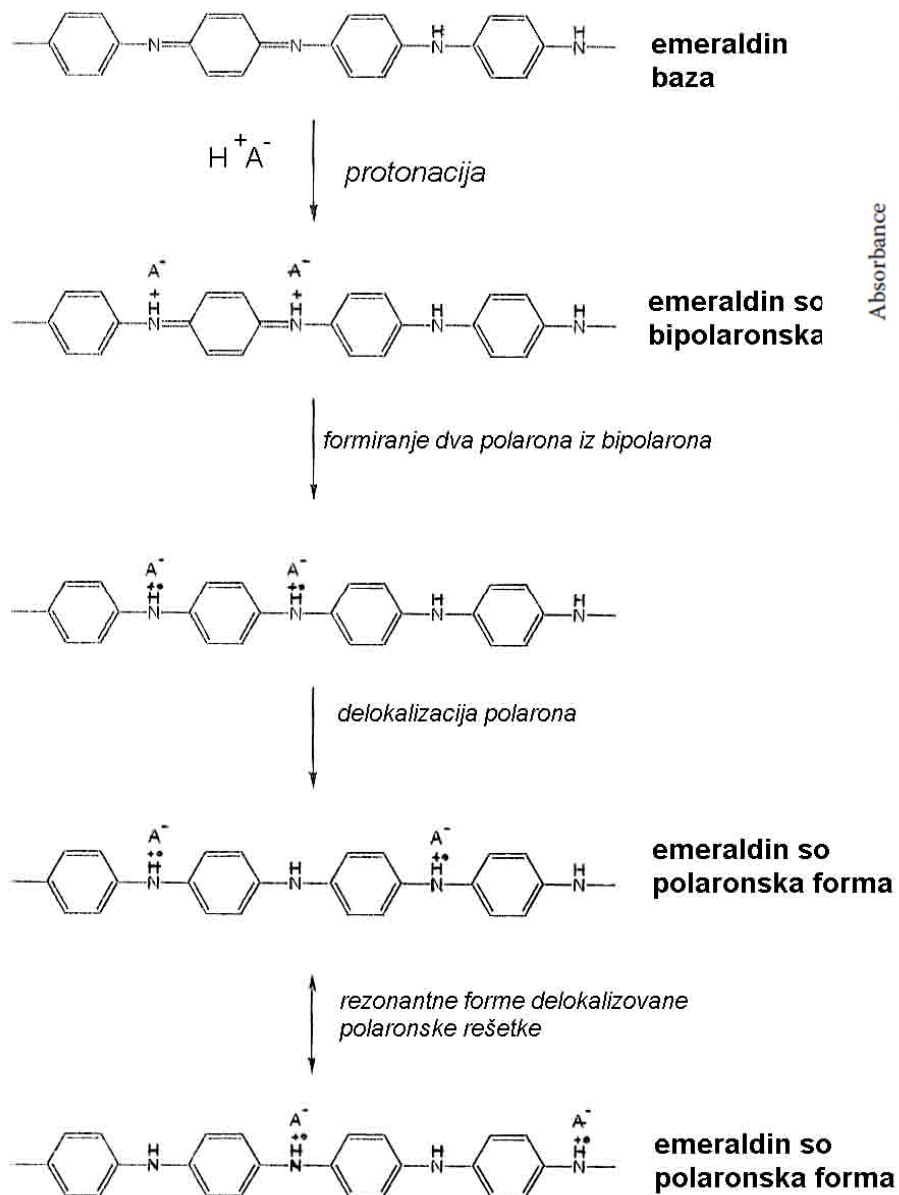


Talog PANI nakon filtriranja



SEM slika PANI

Prelaz emeraldin baza- emeraldin so PANI



Emeraldin baza

~320 nm $\pi \rightarrow \pi^*$ prelaz u benzenovom (B) prstenu

~620 nm intramolekulski transfer elektrona iz HOMO orbitale B na LUMO susednog hinonoidnog (Q) prstena (B $\rightarrow$ Q "ekscitonski" prelaz)

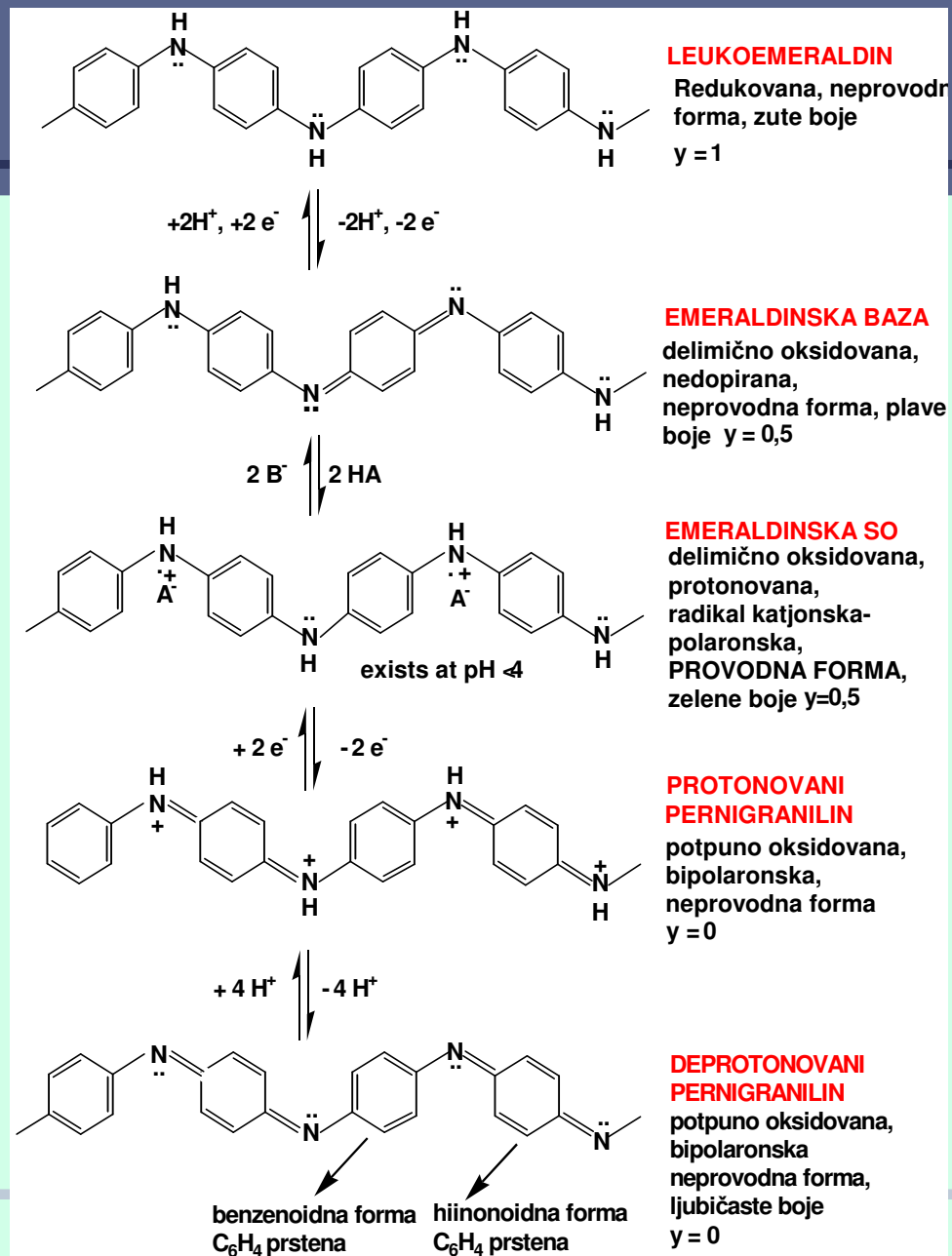
Emeraldin so

~330 nm $\pi \rightarrow \pi^*$ prelaz

~430 nm polaron $\rightarrow \pi^*$ prelaz

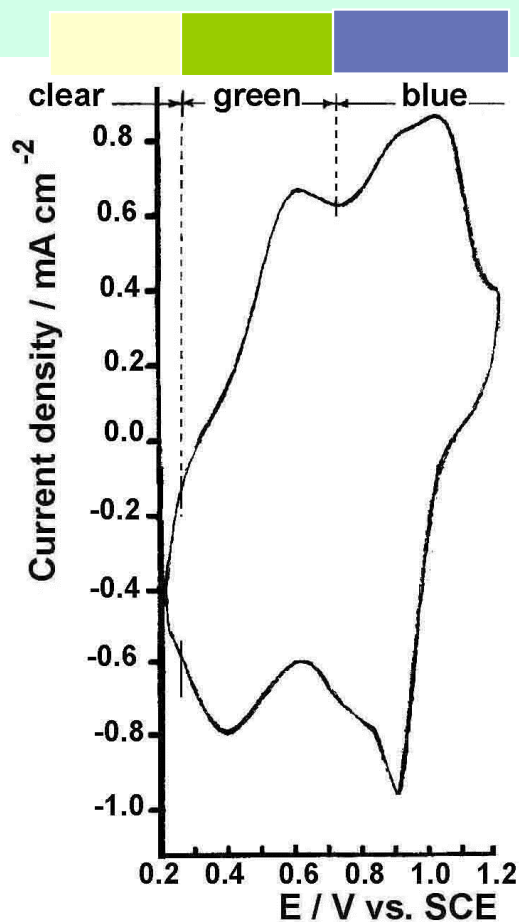
~750–900 nm $\pi \rightarrow$ polaron prelaz

Redoks I kiselinsko-bazne ravnoteže PANI



Redoks aktivnost PANI

- Emeraldin so (zelen, provodan oblik) javlja se na potencijalima +0.2 do + 0,6 V vs Ag/AgCl
- na potencijalima manje pozitivnim od +0,2 V egzistira leukoemeraldin (žut, neprovodan)
- na višim potencijalima od +0,6 V egzistira potpuno oksidovani pernigranilin (ljubičast, neprovodan)



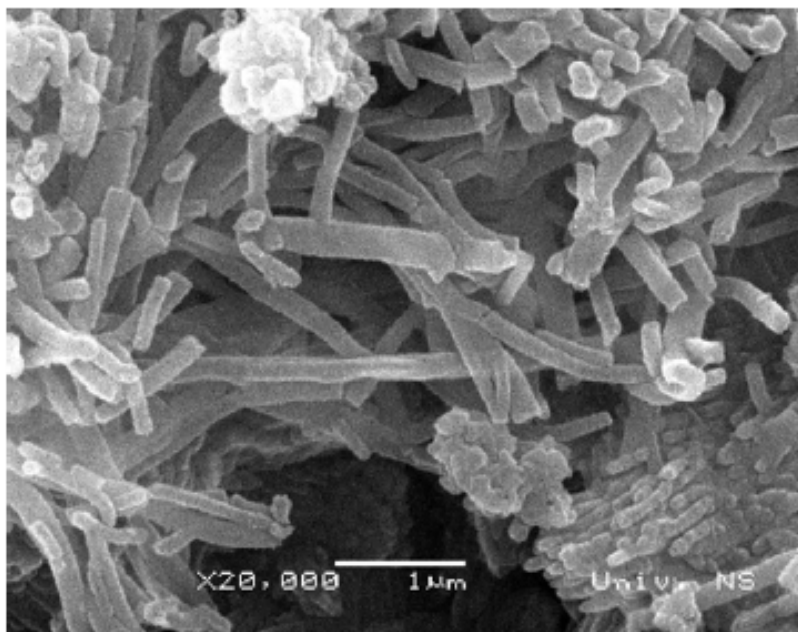
Elektrohromizam PANI

- promena boje sa promenom potencijala

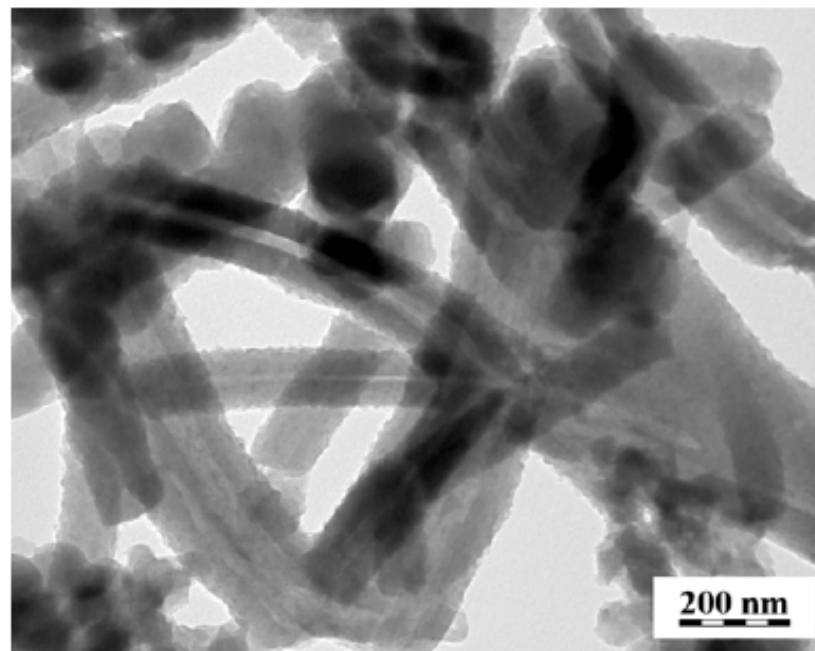
Neke primene provodnih polimera

- u diodama za emisiju svetlosti (OLED, PLED)
- u proizvodnji štampanih ploča (PCB)
- u hemijskim izvorima struje (baterijama)- kao elektrodni materijali
- u senzorima (biosenzori, hemijski senzori...)
- u elektrohromnim uređajima
- u zaštiti elektronskih uređaja od interferirajućeg elektromagnetnog zračenja
- antistatičke prevlake
- transparentne prevlake
- provodne prevlake
- kao materijali koji apsorbuju mikrotalase

Poslednjih godina intenzivno se sintetišu i proučavaju **nanostrukture provodnih polimera: nanotube, nanoštapići, nanovlakna, nanopljosni, nanotrake** i druge. One daju polimeru veliku površinu koja je poželjna za niz primena, kao i mnoga druga specifična svojstva.

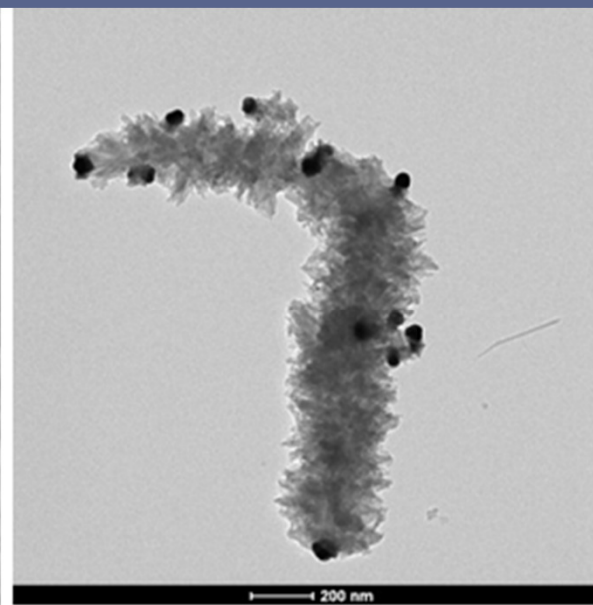
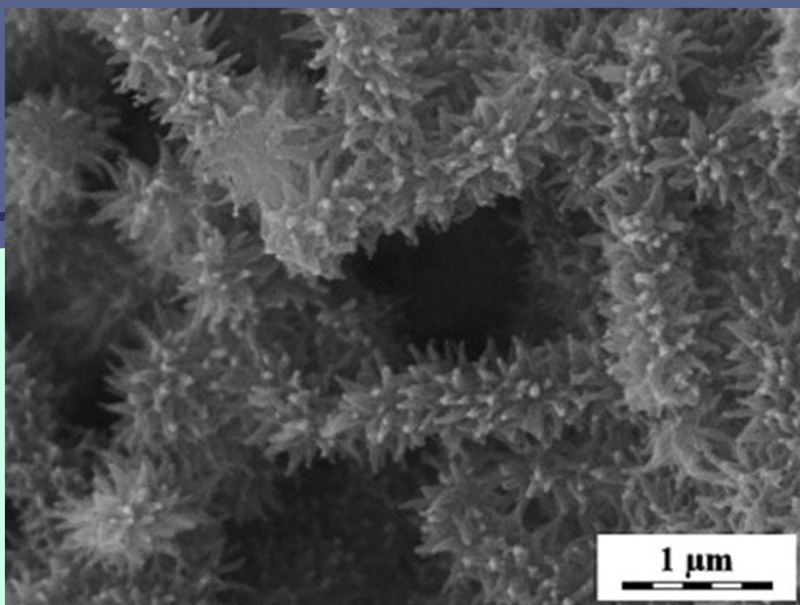


SEM fotografija PANI nanotuba



TEM fotografija PANI nanotuba

**nanotube: spoljašnji prečnik ~100-250 nm
unutrašnji ~10-60 nm
dužina ~0,4-1,5 μm**



PANI nanoštapići u nanokompozitu PANI-Ag, čestice Ag su tamne “tačke” na desnoj (TEM) slici

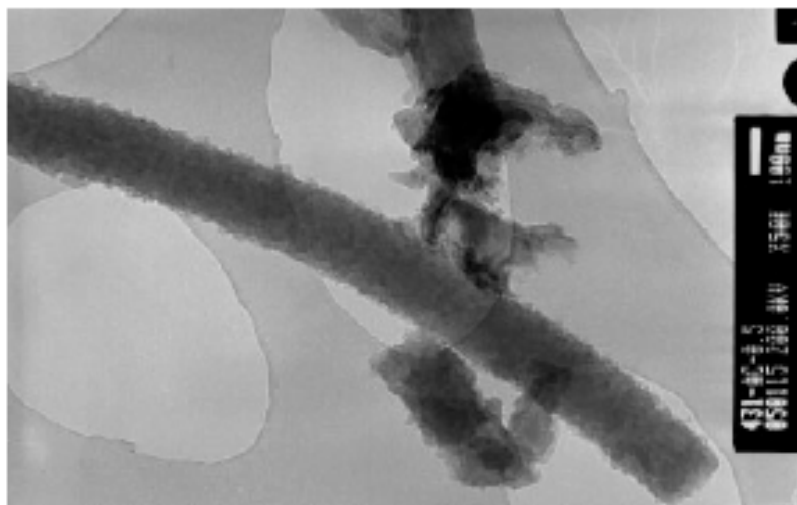
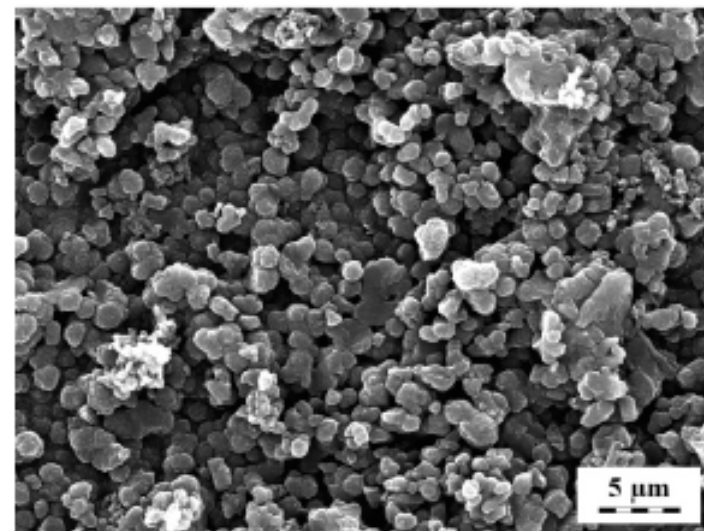


Figure 11. A PANI nanorod.

PANI nanoštap

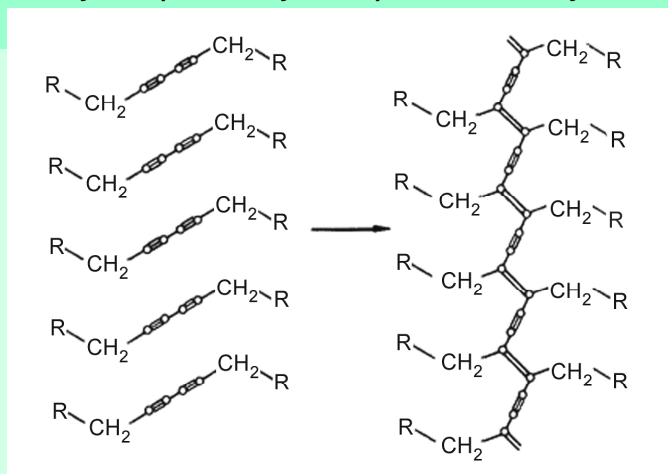


Granularna morfologija PANI

Polimerizacije monomera u uređenom stanju

Polimerizacija monomera u kristalnom stanju – topochemijska polimerizacija

Polimerizacija monomera u kristalnom stanju omogućava dobijanje **polimera sa uređenom strukturom** u slučaju kada je za povezivanje molekula monomera u makromolekule dovoljna samo mala rotacija molekula oko težišta. Za izvođenje topochemijskih polimerizacija koristi se fotochemijska ili radijaciona metoda iniciranja.



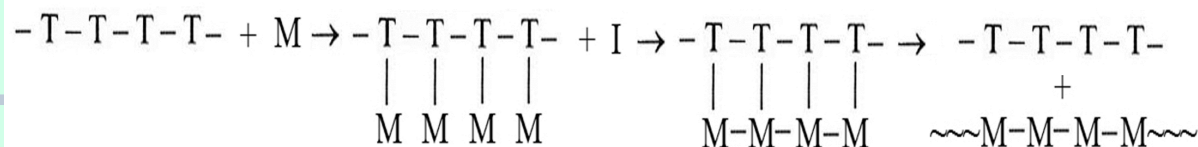
Topochemijska polimerizacija diacetilena

Matrična polimerizacija

U prvom koraku se molekuli monomera (M) vežu za matricu (podlogu, T).

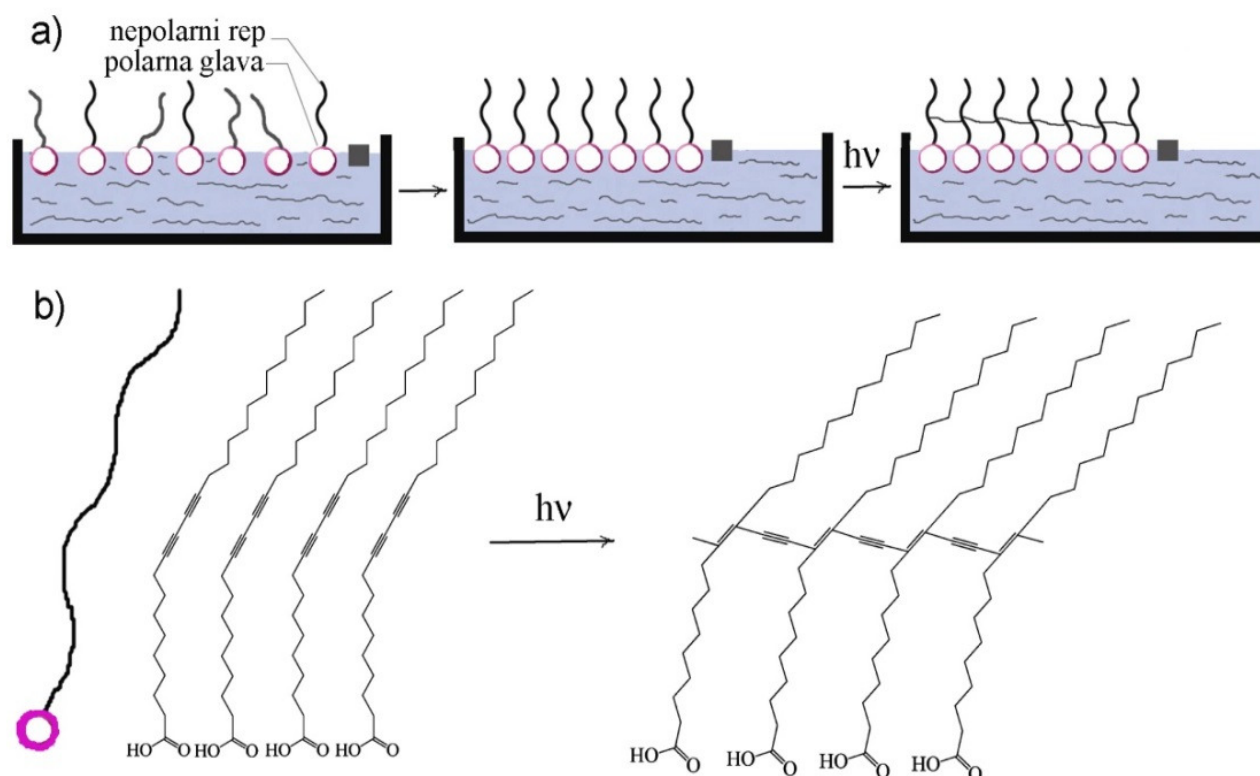
U drugom koraku se pogodnim inicijatorom inicira i završi polimerizacija vezanih monomera.

U trećem koraku novonastali makromolekuli se odvajaju od matrice, i ciklus se ponavlja.



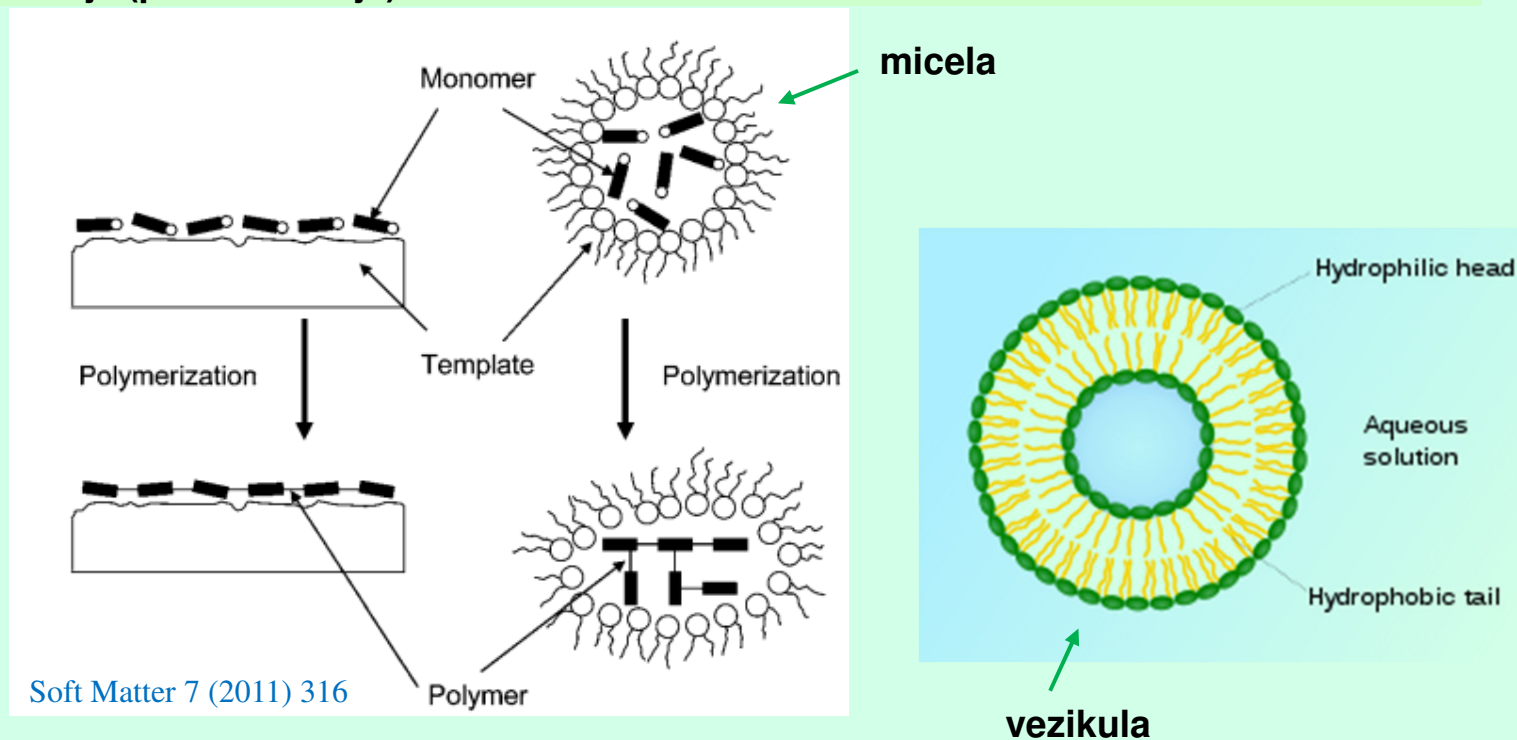
Polimerizacija monomera u monomolekulskom sloju

Rast polimernih lanaca u okviru monomolekulskog sloja može se postići na granici faza tečnost-gas. Površinski aktivni monomer (npr. vinil stearat ili diacetilen masne kiseline) unese se u vodu u kadi sa pregradom (slika ispod) pri čemu dolazi do adsorpcije monomera na granici faza. Formirani film monomera se zatim sažima pomoću pregrade na površini vode usled čega dolazi do orijentacije molekula monomera na površini i formiranja monosloja. Zatim se UV zracima inicira radikalna polimerizacija monomera (fotopolimerizacija). Monomeri se povezuju u polimerne lance bez narušavanja strukture monosloja.



a) Shema formiranja monomolekulskog sloja i polimerizacije površinski aktivnog monomera na površini vode (■ –pregrada, ○~~~ – površinski aktivni monomer), b) polimerizacija diacetilena masne kiseline na površini vode

Površinski aktivni monomeri mogu u vodi ili nekom organskom rastvaraču da formiraju **micele sfernog ili nekog drugog oblika**. Unošenjem odgovarajućeg inicijatora u sistem, u micelama započinje reakcija polimerizacije i povezivanja molekula monomera koji su formirali micelu i nastaje makromolekul specifičnog oblika, koji zavisi od oblika micela. **Micela ovde ima ulogu templata**. **Templat** je naziv za aditiv, supstanciju, koja pomaže kontrolisanje strukture ili morfologije produkta reakcije (polimerizacije)



Vezikule takodje mogu imati ulogu templata. **Vezikule** su micele sa dva monosloja i vodenim jezgrom. Vezikule nakon polimerizacije mogu predstavljati šuplje kuglice nano dimenzija (20-100 nm), koje se npr. mogu koristiti kao nosači aktivne komponente nekog leka i kroz krvotok dopremiti do mesta dejstva.