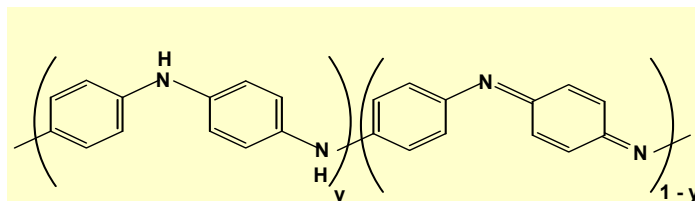


ПОЛИАНИЛИН

Полимери које срећемо у свакодневном животу (полистирен, полиетилен, поли(винил хлорид), полипропилен) по својој природи нису проводници електричне струје. Њихова структура не омогућава делокализацију валентних електрона, односно код њих не постоје слободни носиоци наелектрисања који би проводили електричну струју. Проводни полимери су специфични органски системи са продуженом π -електронском коњугацијом у основном ланцу (бацкбоне) која представља услов за њихову електронску проводљивост, као и за појаву низа специфичних физичкохемијских феномена (електричних, оптичких). Постоји већи број полимера који се сврставају у класу проводних полимера. Међу њима је полианилин (ПАНИ) који настаје повезивањем мономерних јединица анилина у ланце полимера. ПАНИ се дуже време интензивно проучава, јер представља спој карактеристика метала (проводљивост) и карактеристика органских полимера, може се синтетисати на јефтин и једноставан начин у великим количинама и поседује низ интересантних својстава погодних за различите примене (може егзистирати у великом броју редокс и киселинско-базних облика, показује редокс-активност, електрохромизам). Размак између валентне и проводне траке се може контролисати мењањем хемијске природе полимерног ланца (нпр. оксидационог стања), бочних група (супституената) или типа допант јона). Због свега наведеног, сам или у комбинацији са другим полимерима, ПАНИ се може користити за израду сензора, вештачких мишића, заштиту од корозије, као носач за транспорт лекова и ензима...

Структура, својства и редокс стања полианилина

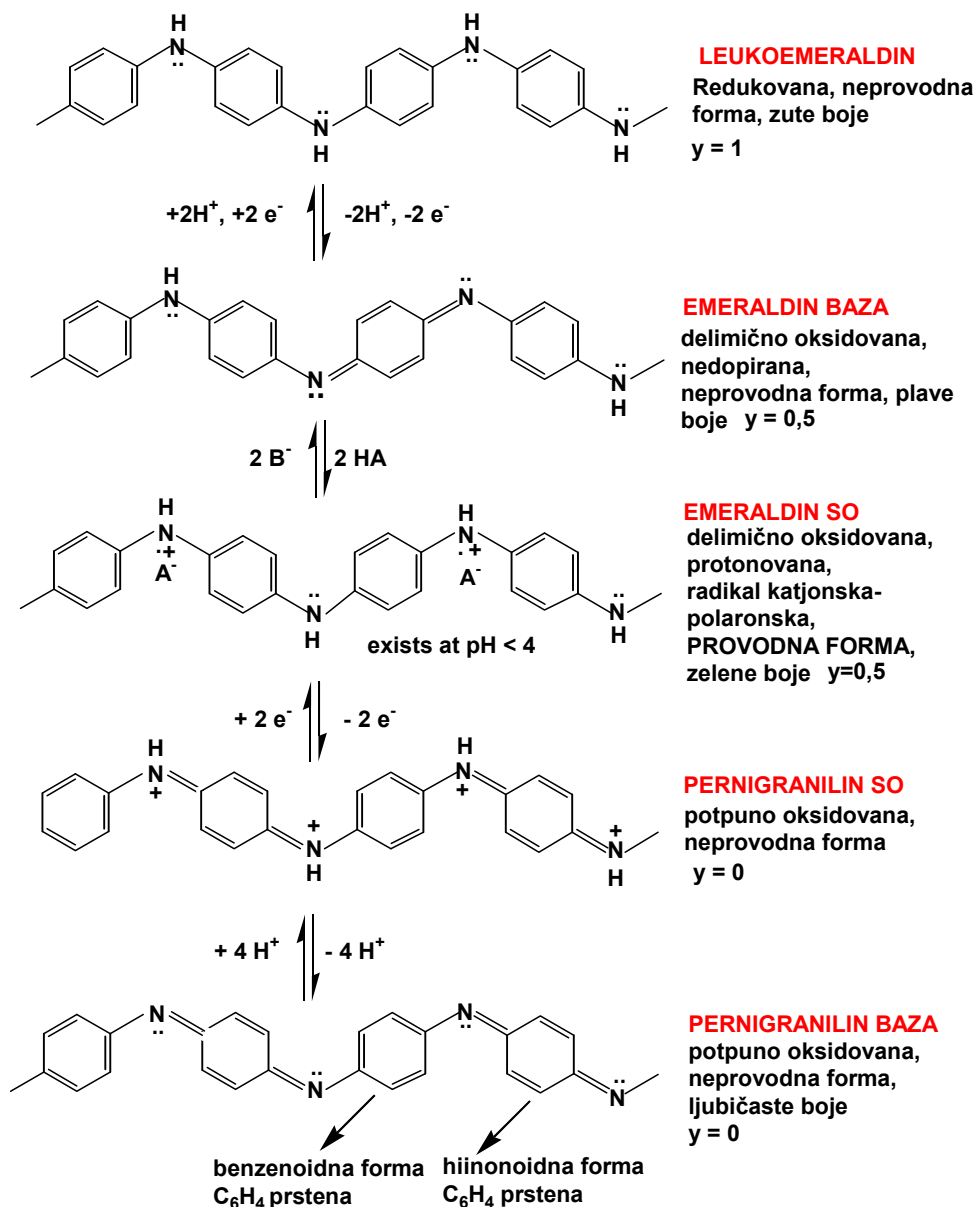
Једна од најинтересантијих особина ПАНИ је да он може постојати у великом броју унутрашњих редокс стања. Оксидационо стање је одређено бројем бензеноидних и хиноноидних прстена у ланцу полианилина. Општа формула базних форми ПАНИ приказана је на слици 1.



Слика 1. Општа формула базних форми полианилина.

Вредност $y=0$ одговара потпуно оксидованом стању ПАНИ које се назива пернигранилин. За $y=1$ ПАНИ је у потпуно редукованом стању, леукоемералдину; вредност $y=0.5$ одговара

полуоксидованој форми, тзв. емералдину. Осим наведених базних облика постоје и протоновани облици. Најважнија кисело-базна и редокс стања ПАНИ приказана су на слици 2. Различите форме ПАНИ разликују се не само по електропроводљивости већ и по многим другим физичкохемијским особинама, нпр. апсорпцији електромагнетног зрачења. Особине се такође мењају протоновањем.



Слика 2. Редокс и киселинско-базне форме полианилина.

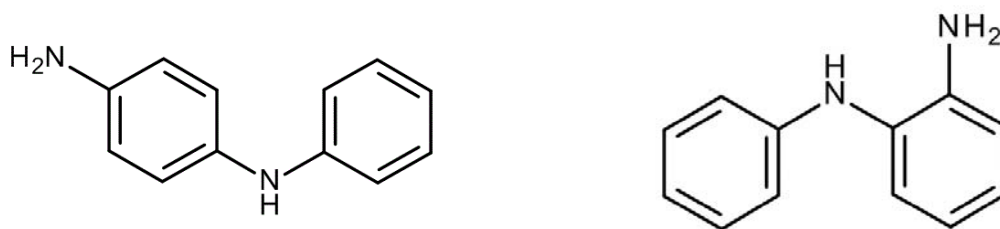
Једина форма ПАНИ која има високу електропроводљивост (најчешће $1\text{--}10\text{ S cm}^{-1}$) је емералдин со која је протоновани облик емералдина, у поларонском облику (слика 2), зелене боје. Емералдин со је полуоксидовано протоновано, анјонски допирано стање ПАНИ.

Емералдинска форма протонваног ПАНИ има коњуговане полимерне ланце чије се делимично попуњене молекулске орбитале преклапају да би формирале делокализовану структуру. На тај начин је омогућено кретање електрона дуж полимерног ланца. Емералдин база се може протонвати релативно јаким киселинама захваљујући присуству базних места (амино, имино групе) у ланцу полимера. Протоновањем азотовог атома у имино групама азотов атом и њему суседни хиноноидни прстен постају семихиноноидни катјон радикал ($C_6H_5-NH^{+}$). Протонација не укључује само везивање протона већ и пропратни улаз анијона (хлоридни, хидрохенсулфатни јони) у структуру, контра јона (допант анијона, A^{-} на слици 2), који одржавају електроненутралност целог материјала тј. компензују позитивно наелектрисање основног ланца ПАНИ. Карактеристике допант анијона имају директан утицај на проводљивост полианилина.

Захваљујући способности да брзо и са лакоћом пролази кроз велики број оксидационих и кисело-базних стања, ПАНИ може реверзибилно мењати своју проводљивост од $\sim 10^{-8}$ S/cm карактеристичне за изолаторе до нивоа проводљивости полупроводника (~ 1 S/cm). У зависности од услова и начина синтезе ПАНИ може достићи и ниво проводљивости метала ($\sim 10^3$ S/cm). Потапањем емералдин базне форме ПАНИ у раствор киселине полимерни ланци веома брзо за себе везују протоне преко имино азота и истовремено допант анијоне (контра јоне), и ПАНИ прелази у форму емералдин соли. Боја ПАНИ се тада мења из плаве (емералдин база) у зелену (емералдин со). Овај процес се назива допирање у току кога се повећава проводљивост ПАНИ. Одстрањивање протона и допант анијона са полимерних ланаца, односно процес дедопирања, се одиграва када се ПАНИ емералдин со потопи у велики вишак раствора базе.

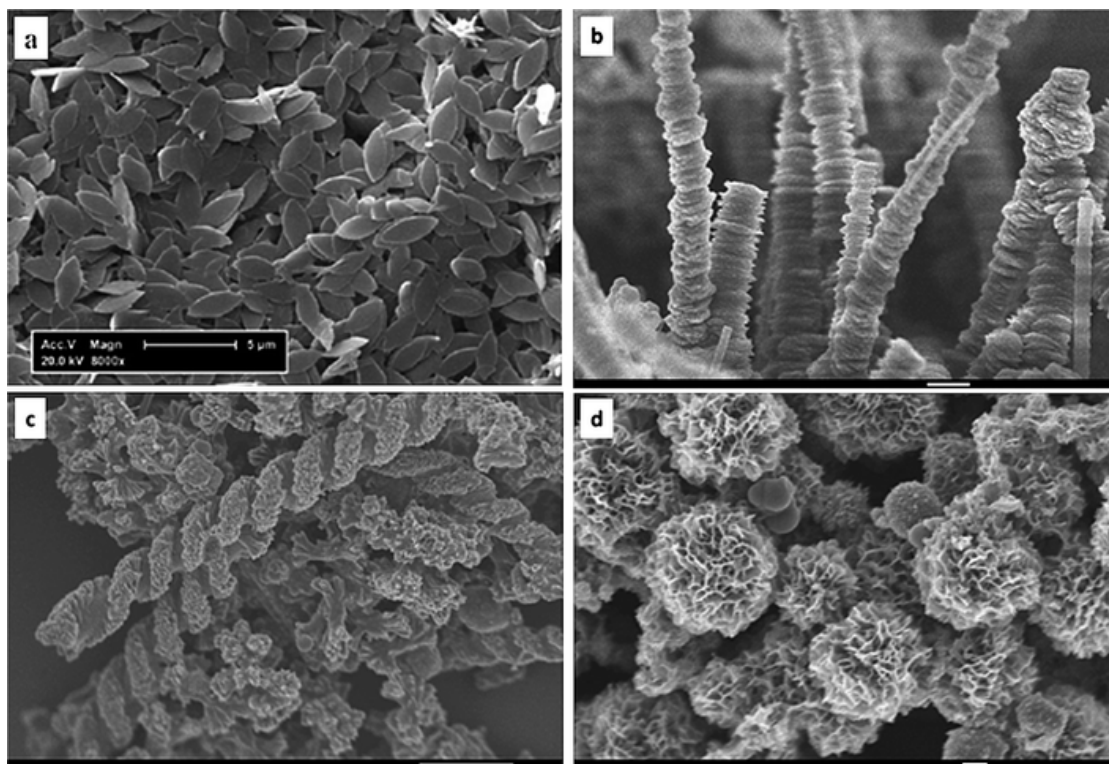
Промена боје полианилина се може извршити и контролисати такође електричним путем, променом напона на електродама, тј. мењањем потенцијала електроде превучене ПАНИ филмом. Ова појава се назива електрохромизам. Са повећавањем напона и применом све позитивнијег потенцијала на ПАНИ филм-електроду ПАНИ мења боју из безбојне/жуте (леукоемералдин) преко зелене (емералдин со) у плаву (пернигранилин), а са смањењем напона ПАНИ (применом све негативнијег потенцијала на ПАНИ-филм электроду) дешава се обрнута промена боје.

Структура, конформација, морфологија и на крају карактеристике ПАНИ зависе од начина повезивања мономерних јединица у ланац ПАНИ, односно од начина и услова полимеризације. На слици 3 приказана су два типа глава-реп повезивања мономерних јединица анилина: лево је један од најчешће преобладајућих димера анилина, 4-аминодифениламин, настао N-C4 повезивањем (пара-повезивањем), а десно је димер 2-аминодифениламин, настао N-C2 повезивањем (орто-повезивањем).



Слика 3. Димери анилина: 4-аминодифениламин (лево) и 2-аминодифениламин (десно)

Пара супституисани (повезани) анилини граде дугачке линеарне ПАНИ ланце високе проводљивости и грануларне морфологије. Гранање ланаца (нпр. присуство 1,2,4 трисупституисаних мономерних јединица) и присуство посебних структурних јединица (нпр. феназинског типа) у ланцима је такође могуће и може се у одређеним синтезама повезати са настанком различитих супрамолекулских структура олигоанилина и ПАНИ, од којих су неке приказане на слици 4.



Слика 4. Неке од могућих супрамолекулски структура ПАНИ.

Синтеза ПАНИ оксидативном полимеризацијом анилина

Реакција хемијске или електрохемијске оксидативне полимеризације анилина може се изводити у води или неком органском растварачу. Приликом електрохемијске полимеризације

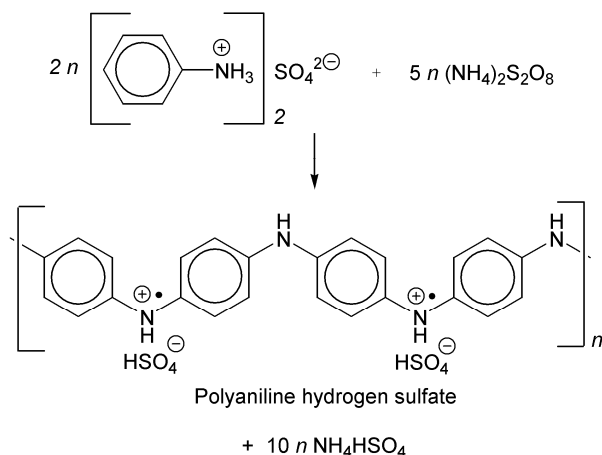
присуство оксидационог средства није потребно, јер ту улогу обавља позитивна електрода. За одвијање електрохемијске синтезе неопходни су мономер, електролит и електроде. Електрохемијски начин полимеризације омогућава бољу контролу морфологије, проводљивости и других особина полианилина (ПАНИ). Електрохемијски се могу добити адхезивни ПАНИ филмови на електроди. Тако модификоване електроде могу се одмах користити за електрокатализу, у електрохемијским сензорима, или полимерни филм може служити као антикорозивна превлака. Неке предности хемијске оксидативне полимеризације анилина у односу на електрохемијску су могућност препаративног добијања већих количина ПАНИ као и ефикасно превлачење непроводних материјала полианилинским филмовима.

Хемијска оксидациона полимеризација је релативно једноставна, изводи се најчешће на собној температури, укључује мономер и оксидационо средство у одговарајућем растварачу, најчешће води. Полимеризацијом анилина на ниским температурама, $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$, добија се ПАНИ великих молекулских маса и повећане кристаличности.

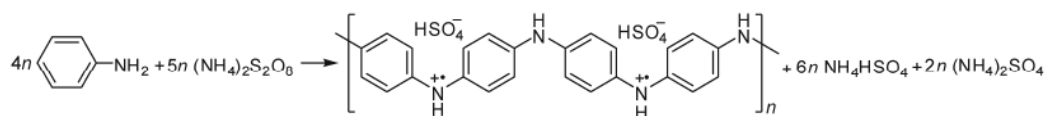
Оксидациона средства коришћена у хемијској оксидативној полимеризацији анилина могу се сврстати у три групе:

1. Једноелектронска оксидациона средства (Ag^+ , Cu^{2+} , Fe^{3+} , Ce^{4+})
2. Двоелектронска оксидациона средства ($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, MnO_2 , PbO_2 , NH_4VO_3)
3. Вишеелектронска оксидациона средства ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, KMnO_4 , KJO_3 , KClO_3 , KBrO_3)

Најчешће се као оксидациона средства користе амонијум пероксидисулфат $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (APS), (слике 5 и 6), Fe^{3+} јон и дихроматни анјон. Оптимални однос оксидационо средство/анилин за добијање електропроводне форме ПАНИ је 1,25 : 1 у случају двоелектронског оксидационог средства (слике 5 и 6). Настали полимер (ПАНИ допиран јонима киселине) је нерастворан у води и издваја се као талог. Амонијум сулфат и/или амонијумхидрогенсулфат настају као споредни производи.



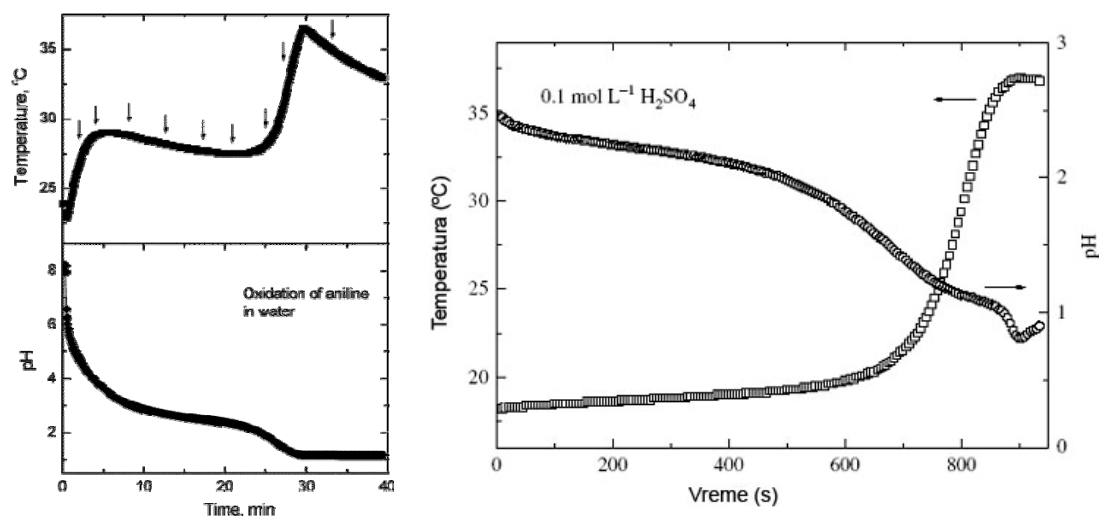
Слика 5. Реакција оксидативне полимеризације анилинијум сулфата са АПС.



Слика 6 . Реакција оксидативне полимеризације анилина помоћу APS

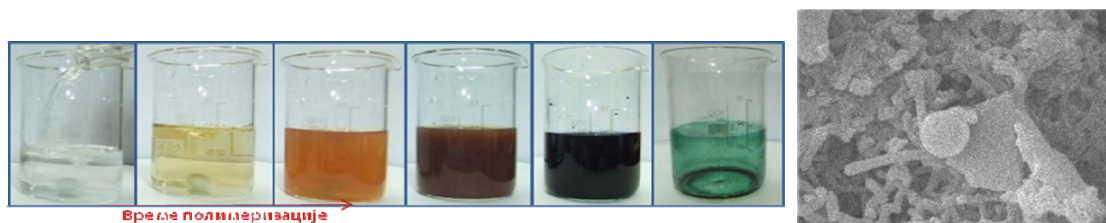
Ток процеса полимеризације и карактеристике синтетисаног ПАНИ зависе од услова синтезе: природе оксидационог средства, његове концентрације, рН на почетку реакције, времена додавања оксидационог средства, укупног времена реакције, температуре, примењене методе,... Реакција је обично праћен видљивим променама боје реакционе смеше. Оксидација анилина са АПС је егзотерман процес. Температурски профил полимеризације је лако пратити мерењем температуре реакционе смеше. Док се молекули анилина спајају у полимерни ланац, атоми водоника из амино група анилина и из *para*-позиције или *orto*-позиције бензеновог прстена се ослобађају у виду протона услед чега долази до пораста киселости реакционе смеше. Ток реакције полимеризације се из тог разлога такође може пратити мерењем рН реакционе смеше.

Један од најзначајнијих фактора осим типа методе синтезе и оксидационог средства је почетна рН реакционе смеше. Од рН реакционе средине зависи протоновање анилина до анилинијум катјона и протоновање анилинских олигомера (примарних односно секундарних амино група у њима). Реактивност протонованог и непротонованог облика је различита и њиховом оксидацијом настају различити продукти при различитим реакционим условима.



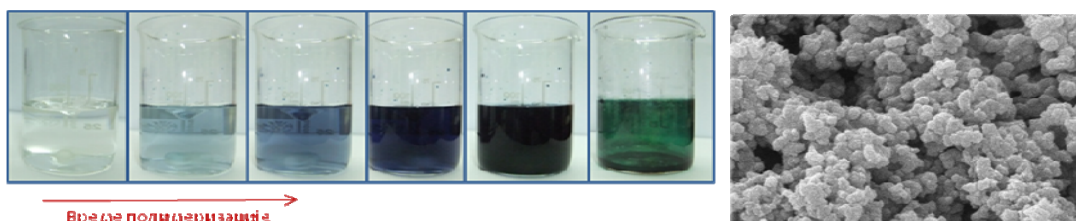
Слика 7. Промене температуре и рН са временом током оксидације 0,2 М анилина са раствором 0,25 М амонијум пероксидисулфата у води (лево) и у раствору 0,1 М сумпорне киселине (десно).

Температурни и рН профили хемијске оксидативне полимеризације анилина са АПС у води без додате киселине, када је почетни систем након мешања АПС и анилина слабо кисео, приказан је на слици 7 лево. На температурском профилу се могу разликовати четири периода односно две егзотермне фазе (два температурска скока). Пошто рКа анилинијум катјона ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+$) износи 4,6, у случајевима када реакција креће на $\text{pH} > 4,6$, као што је поменути систем, на почетку реакције преовлађују неутрални молекули анилина ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$) који се лако оксидују до нитренијум катјона, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}^+$. Нитренијум катјони даље у реакцији са молекулима анилина граде димере, а затим настају олигомери. Први егзотермни скок одговара настанку непроводних олигомера. Време до постизања првог температурског максимума се назива олигомеризациони период. Када рН падне испод 3,5 реакција се нагло успорава, и температура почиње полако да опада јер преовлађујућа врста постаје анилинијум катјон којег је много теже оксидовати од неутралног анилина. Овај период стагнације се назива атермални период. Интензиван процес полимеризације се одвија када рН вредност падне испод 2,5. Временски период другог температурског скока до достизања другог температурског максимума можемо назвати полимеризациони период. Према једном од предложених механизма, тада долази до протоновања олигомера пернигранилинског типа чиме се знатно појачава њихова оксидациона моћ, односно они добијају улогу оксидационог средства у редокс реакцијама са олигомерима нижег оксидационог стања и заосталим анилинијум катјонима, при чему се формира емералдинска форма ПАНИ. У овој фази долази и до протоновања сулфатних јона до хидрогенсулфатних јона ($\text{pK}_{\text{a}2}$ сумпорне киселине је ~ 2) који промовишу раздвајање наелектрисања у емералдинској соли и настанак поларонске форме. Са криве рН у функцији од времена на слици 7 лево се може видети да рН непрекидно опада, и да се опадање рН вредности знатно повећава током два наведена температурска скока. Након завршетка полимеризације, постполимеризациони период, температура реакционе смеше почиње да опада до собне. По промени боје током синтезе ПАНИ при високом почетном рН реакционе смеше, такође се може разликовати период синтезе олигомера анилина (прелаз из безбојне у жуту, наранџасту и браон) од периода формирања полимера анилина (љубичаста, плава и зелена боја) (слика 8).



Слика 8. Промена боје (лево) реакционе смеше приликом синтезе ПАНИ сулфата/хидроген сулфата из 0,1 М анилина и 0,125 М АПС-а у води без додатка киселине. Морфологија (десно) добијеног ПАНИ се састоји из нанотуба, наноштапића, наноравни и субмикросфера.

Температурски профил оксидације анилина је другачији у растворима јаких киселина $\text{pH} < 3,5$ (слика 7 десно), показује само један егзотермни скок. На овим pH вредностима преовлађује анилинијум катјон који се тешко (споро) оксидује, због чега температурски профил показује најпре релативно дугачак тзв. индукциони период, приближно плато са благим порастом температуре. Температурски профил има изглед сличан делу температурског профила полимеризације при високим pH вредностима почевши од атермалног периода па надаље. Након индукционог периода следи егзотермни процес који се манифестује наглим скоком температуре, који се приписује процесу полимеризације анилина. По завршетку полимеризације температура система опада, то је тзв. постполимеризациони период. На почетку реакције pH је 2,5, а затим опада у току целе реакције. Током индукционог периода pH споро опада, што указује да се и за то време одвија неки хемијски процес- спора олигомеризација. Већа брзина опадања pH са запажа при скоку температуре, током егзотермног процеса. Последњи пад pH догађа се након достизања максимума на кривој. По промени боје током синтезе ПАНИ при високом почетном pH реакционе смеше од безбојне до плаве и зелене, види се присуство полимеризационог периода (слика 9).



Слика 9. Промена боје (лево) реакционе смеше приликом синтезе ПАНИ из 0,2 М анилина и 0,25 М АПС у воденом раствору 0,2 М HCl . Настали ПАНИ хидрохлорида има грануларну морфологију (десно) и високу проводљивост, значајно већу од ПАНИ синтетисаног из воде без додатка киселине (пример са слике 8).