



Предмет: **Физичка хемија макромолекула**

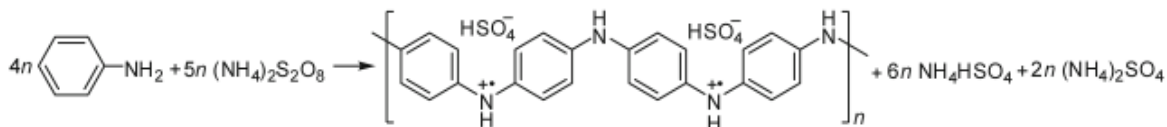
### Вежба бр. 3.

## СИНТЕЗА ПОЛИАНИЛИНА ХЕМИЈСКОМ ОКСИДАТИВНОМ ПОЛИМЕРИЗАЦИЈОМ АНИЛИНА

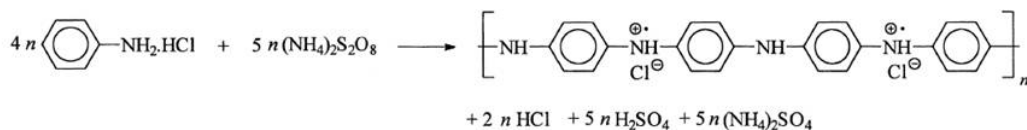
### ЦИЉ ВЕЖБЕ

1. Синтетисати полианилин (ПАНИ) сулфат/хидроген сулфат хемијском оксидативном полимеризацијом мономера анилина у води, без додате киселине, помоћу амонијум пероксидисулфата (АПС) као оксидационог средства (слика 1).
2. Синтетисати полианилин хидрохлорид (PANI·HCl) хемијском оксидативном полимеризацијом мономера анилина у раствору HCl (тј. полимеризацијом *in situ* формиране соли анилинијум хлорида), помоћу АПС као оксидационог средства (слика 2).
3. Током полимеризације, која је егзотермна, пратити промену температуре **T** са временом **t** и промену боје реакционог система. Препознати индукциони, олигомеризациони, атермални, полимеризациони и постполимеризациони период; одредити време и температуру првог и другог температурског максимума и величину температурских скокова.
4. Запазити утицај услова полимеризације (концентрација реактаната и почетно pH) на ток полимеризације.

Користи се молски однос **анилин: АПС = 1 : 1,25** који треба да омогући добијање електропроводне форме ПАНИ, емералдинске соли (слике 1 и 2), зелене боје. Такође, да би се *in situ* формирао анилинијум хлорид, потребно је да молски однос HCl и анилина буде 1 : 1.



**Слика 1.** Реакција хемијске оксидативне полимеризације анилина помоћу АПС у води без додатка допант киселине. Реакцијом настаје ПАНИ сулфат/хидрогенсулфат у коме су допант јони  $\text{HSO}_4^-$  и  $\text{SO}_4^{2-}$  (на слици је приказана само поларонска, парамагнетна форма у којој су допант јони  $\text{HSO}_4^-$ ).



**Слика 2.** Реакција хемијске оксидативне полимеризације анилина помоћу АПС у воденом раствору HCl у својству допант киселине (тј. полимеризација *in situ* створеног анилинијум хлорида). Реакцијом настаје ПАНИ хидрохлорид.

### ХЕМИКАЛИЈЕ, ПОСУЂЕ И ЛАБОРАТОРИЈСКИ ПРИБОР

**Хемикалије:** раствор 0,8 М HCl (aq), раствор  $5 \times 10^{-3}$  М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (aq), амонијум пероксидисулфат (АПС), анилин (течан,  $\rho = 1,02 \text{ g/cm}^3$ ,  $M_r = 93.13 \text{ g/mol}$ ), 35% или 37% HCl, апсолутни етанол, дестилована вода

**Посуђе:** нормална суда од 50 ml (2 комада), градуисана лабораторијска чаша од 10 ml, 25 ml (3 комада), 100 ml и 150 ml, гуч боца од 500 ml, порцелански бихнеров левак са одговарајућим гуменим запушачем, пипета од 25 ml, пипета од  $2 \pm 0.01 \text{ ml}$ , стаклени штапић, Пастерова пипета, кашика и шпатула за одмеравање маса већих од 1g и маса мањих од 1 g, термометар  $0-60 \text{ }^\circ\text{C} \pm 0.2 \text{ }^\circ\text{C}$ , стаклене бочице за узорке са затварачем.

Прибор: магнетна мешалица, магнет, вага на три децимале, штоперица, сталак, клема, паус папир, квантитативни филтер папир (плава трака), пропипета, маказе, убрбус, фломастер, етикете.



**НАПОМЕНА:** За извођење ове вежбе неопходно је коришћење рукавица и мантила. Полазне растворе правити у капели (дигестору). Сви судови у којима је био ПАНИ или анилин се обавезно на крају рада перу најпре водом и детерџентом, а затим хромсумпорном киселином у капели.



### ПОСТУПАК

**Припрема раствора за синтезу ПАНИ сулфата/хидрогенсулфата из воде, без додате киселине**

**Раствор 1:** 0,5 М раствор АПС у дестилованој води

У чаши од 25 ml растворити 5,705 g АПС у што мањој количини дестиловане воде. Овај раствор АПС квантитативно пренети у нормални суд од 50 ml. Квантитативно преношење АПС подразумева да се након сипања раствора АПС из чаше у нормални суд изврши испирање чаше малим количинама дестиловане воде (пар пута са по око 5 ml дестиловане воде) при чему се ови раствори добијени испирањем чаше сипају такође у нормални суд. Затим допунити нормални суд дестилованом водом до 50 ml. Растварање АПС у води је ендотермно. Сачекати да раствор постигне собну температуру.

**Раствор 2:** 0,4 М раствор анилина у дестилованој води

На дну нормалног суда од 50 ml сипати мало дестиловане воде, додати 1,82 ml анилина, затим допунити дестилованом воде до 50 ml и лагано мућкати да се анилин раствори.



Мешањем ова два раствора добија се реакциони систем сачињен од 0,2 М анилина и 0,25 М АПС у дестилованој води. Полианилин синтетисан из ових раствора носиће ознаку **PANI-H<sub>2</sub>O-0.2**.

## **Припрема раствора за синтезу ПАНИ хидрохлорида из раствора HCl**

### **Основни раствор 0,8 М HCl у води:**

Овај раствор се прави тако што се сипа отприлике 45 ml дестиловане воде у нормални суд од 50 ml, затим додати 3,53 ml HCl (35 w%,  $\rho = 1,18 \text{ g/cm}^3$ ) или 3,31 ml HCl (37 w%,  $\rho = 1,19 \text{ g/cm}^3$ ). Допунити до 50 ml дестилованом водом.

### **Раствор 1: 0.5 М (или 0.25 М, друга група студената) водени раствор АПС-а**

У чашу од 50 ml растворити 5,705 g АПС (или 2,8525 g АПС, друга група студената) у што мањој количини дестиловане воде. Тако растворени АПС квантитативно пренети у нормални суд од 50 ml и допунити дестилованом водом до 50 ml. Квантитативно преношење АПС, поред сипања раствора АПС, подразумева и пребацивање из чаше у нормални суд дестиловане воде којом је поменута чаша испирана од трагова АПС. Растварање је ендотермно. Сачекати да раствор постигне собну температуру.

### **Раствор 2: 0.4 М (или 0.2 М за другу групу студената) анилин у воденом раствору 0.4 М HCl (или 0.2 М HCl за другу групу студената).**

У нормални суд од 50 ml сипати 25 ml (12,5 ml, друга група студената) воденог раствора 0,8 М HCl, додати 1,82 ml (0,91 ml, друга група студената) анилина, затим допунити дестилованом водом до 50 ml и лагано мућкати да се анилин раствори.

Мешањем ова два раствора добија се реакциони систем од 0.2 М (0.1 М) анилина, 0.2 М (0.1 М) HCl и 0.25 М (0.125 М) АПС у коме долази до синтезе полимера, полианилина који ће носити назив PANI-HCl-0.2 (PANI-HCl-0.1).

### **Раствор за испирање талога, $5 \times 10^{-3}$ М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:**

Већи део запремине нормалног суда напунити дестилованом водом, затим додати 2,77 ml H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (96 w%,  $\rho = 1,84 \text{ g/cm}^3$ ,  $M_r = 98,079 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ). Допунити дестилованом водом до марке како би се добио 0.1 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Одмерити 25 ml 0.1 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> у нормални суд од 500 ml и допунити дестилованом водом до марке како би се добио  $5 \cdot 10^{-3}$  М раствор H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. За испирање талога у чаши од 100 ml припремити 75 ml  $5 \cdot 10^{-3}$  М раствор H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

**Корисни савети:** Сви раствори се морају припремати у капели. Допуњавање нормалног суда дестилованом водом до марке је згодно урадити помоћу чашице од 10 ml и Пастерове пипете. За одмеравање 25 ml раствора HCl користити пипету од 25 ml. Треба врло пажљиво одмеравати количину анилина, АПС и HCl приликом припреме раствора. 0,4 М раствор анилина у дестилованој води је на граници растворљивости, па га треба дуже и одлучније мућкати. **Никада се не сипа вода у концентровану киселину, већ се искључиво сипа концентрована киселина у воду.**

## **Полимеризација и цеђење:**



Поступак је исти за сва три реакциона система (синтезе полианилина **PANI-H<sub>2</sub>O-0.2**, **PANI-HCl-0.2** и **PANI-HCl-0.1**). Реакциони систем се добија када се помешају одговарајући раствори анилина и АПС. Раствор 2 (одговарајући раствор анилина) пребацити у чашу од 150 ml и у њу ставити магнет. Мешати раствор на магнетној мешалици до потпуног растварања анилина. Уронити термометар у раствор. Затим, у раствор 2, уз мешање, одједном сипати целу количину раствора 1 (раствор АПС) и пратити промену температуре са временом до краја полимеризације. Штоперицу укључити у моменту када прве капи раствора APS падну у раствор анилина. Уочити и записати промене боје реакционог система, као и времена када су се оне десиле. Након постизања максималне температуре, реакциона смеша почиње да се хлади. Синтезу ПАНИ прекинути када прође време које је за око 30 % веће од времена температурског максимума (PANI-HCl-0.2 и PANI-HCl-0.1), односно које је за око 30% веће од времена другог температурског максимума (PANI-H<sub>2</sub>O-0.2). Талог ПАНИ одвојити филтрирањем на воденом вакууму и док се налази на филтер папиру у левку испрати га са по 3 порције од по 25 ml воденог раствора  $5 \times 10^{-3}$  M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Затим га сушити талог на ваздуху преко ноћи и коначно на вакууму 3 h на 60 °C. Осушене узорке добро иситнити пре убациваја у стаклене бочице и добро затворити. Бочице се обележе тако што се напише име узорка и датум синтезе. Нацртати криве **T = f(t)** на једном графику и на њима обележити индукциони, олигомеризациони, атермални, полимеризациони и постполимеризациони период, као и температурске максимуме. Записати време трајања индукционог ( $\Delta t_{ind}$ ), олигомеризационог ( $\Delta t_{oligo}$ ), атермалног ( $\Delta t_{aternal}$ ), полимеризационог ( $\Delta t_{pol}$ ) и постполимеризационог ( $\Delta t_{postpol}$ ) периода, затим времена достизања првог ( $t_{I_{max}}$ ) и другог ( $t_{II_{max}}$ ) температурског максимума, затим вредност температуре која одговара првом ( $T_{I_{max}}$ ) односно другом ( $T_{II_{max}}$ ) температурском максимуму, као и величину првог ( $\Delta T_{I_{max}}$ ) и другог ( $\Delta T_{II_{max}}$ ) температурског скока. Продискутовати о томе шта се дешавало током реакција полимеризације.

## РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

Подаци за синтезу узорка **PANI-H<sub>2</sub>O-0.2**:

$\Delta t_{oligo} =$  \_\_\_\_\_;  $t_{I_{max}} =$  \_\_\_\_\_;  $T_{I_{max}} =$  \_\_\_\_\_;  $\Delta T_{I_{max}} =$  \_\_\_\_\_;  $\Delta t_{aternal} =$  \_\_\_\_\_;

$\Delta t_{pol} =$  \_\_\_\_\_;  $t_{II_{max}} =$  \_\_\_\_\_;  $T_{II_{max}} =$  \_\_\_\_\_;  $\Delta T_{II_{max}} =$  \_\_\_\_\_;  $\Delta t_{postpol} =$  \_\_\_\_\_

Подаци за синтезу узорка **PANI-HCl-0.2**:

$\Delta t_{ind} =$  \_\_\_\_\_;  $\Delta t_{pol} =$  \_\_\_\_\_;  $t_{max} =$  \_\_\_\_\_;  $T_{max} =$  \_\_\_\_\_;  $\Delta T_{max} =$  \_\_\_\_\_;  $\Delta t_{postpol} =$  \_\_\_\_\_

Подаци за синтезу узорка **PANI-HCl-0.1**:

$\Delta t_{ind} =$  \_\_\_\_\_;  $\Delta t_{pol} =$  \_\_\_\_\_;  $t_{max} =$  \_\_\_\_\_;  $T_{max} =$  \_\_\_\_\_;  $\Delta T_{max} =$  \_\_\_\_\_;  $\Delta t_{postpol} =$  \_\_\_\_\_

Запажања о утицају полазног pH и концентрација реактаната:



Универзитет у Београду  
**ФАКУЛТЕТ ЗА  
ФИЗИЧКУ ХЕМИЈУ**  
[www.ffh.bg.ac.rs](http://www.ffh.bg.ac.rs)

Студентски трг 12-16, п. пр. 47, 11158 Београд 118, ПАК 105305 // тел +381 11 2635-545, тел/факс +381 11 2187-133, [ffh@ffh.bg.ac.rs](mailto:ffh@ffh.bg.ac.rs)

**График промене температуре реакционих система са временом синтезе ПАНИ. На графику је означено на синтезу којих узорака се односе приказане криве.**