

Polimerizacija anilina

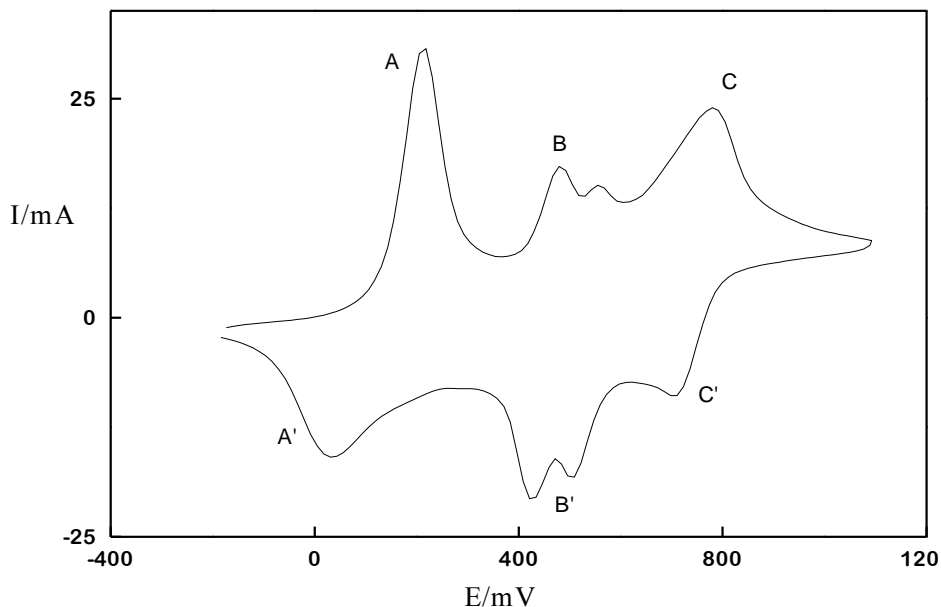
1. POLIANILIN

Polianilin je vodljivi polimer kod kojeg postoje tri osnovna oksidacijska stanja, a to su **leukoemeraldin**, **emeraldin** i **pernigranilin**. Emeraldinsko stanje je stabilan oblik ovog polimera, a protonirani emeraldin je njegov jedini vodljivi oblik. Svaki od ovih oblika drugačije je boje, leukoemeraldin je žuti, emeraldin zeleni, a pernigranilin ljubičasto plavi.

1.1 ELEKTROKEMIJSKA SVOJSTVA I REDOKS MEHANIZMI POLIANILINA

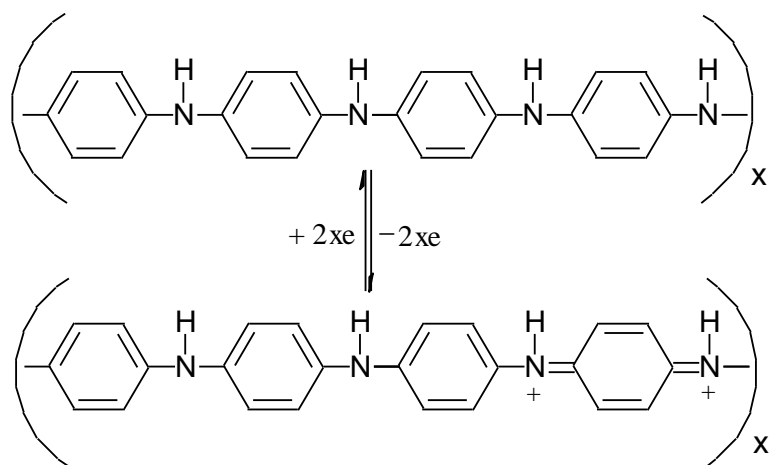
Ovisno o mediju, polianilin pokazuje različit stupanj elektroaktivnosti i nekoliko redoks reakcija s različitim stupnjem reverzibilnosti. Tipičan ciklički voltamogram polianilina prikazan je na slici 1. Iz voltamograma se vidi da su registrirana tri para strujnih vrhova A/A', B/B' i C/C'.

Par strujnih vrhova A/A' predstavlja prijelaz između leukoemeraldinskog i emeraldinskog oblika polianilina (slika 2.).



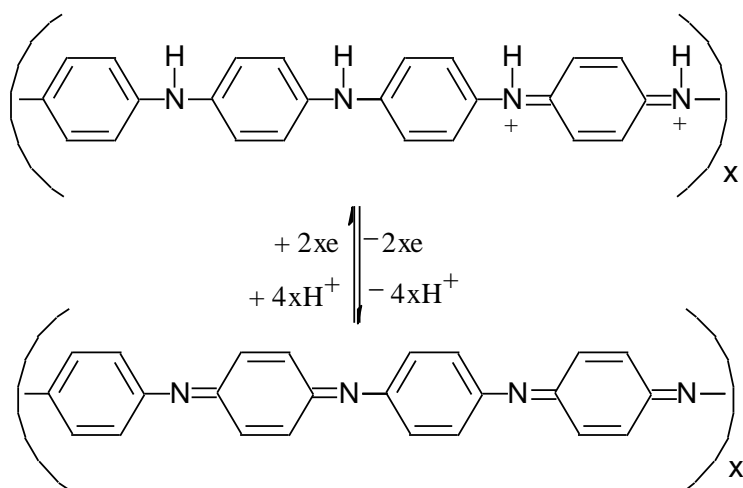
Slika 1. Ciklički voltamogram polianilina s karakterističnim parovima strujnih vrhova, snimljen za PANI elektrodu u H_2SO_4 osnovnom elektrolitu.

Par strujnih vrhova C/C' predstavlja prijelaz između emeraldinskog i pernigranilinskog oblika polianilina (slika 3.).



Slika 2. Reakcijski mehanizam redoks reakcije koja se odvija na potencijalima strujnih vrhova A/A'.

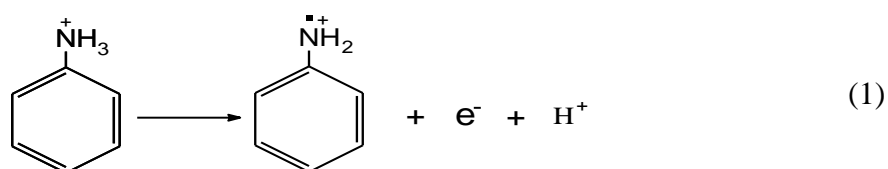
Par strujnih vrhova B/B', koji se javljaju na potencijalima između vrhova A i C pripisuje se oksidaciji i redukciji *para*-aminodifenilamina, odnosno produktu hidrolize koji nastaje u procesu polimerizacije anilina.



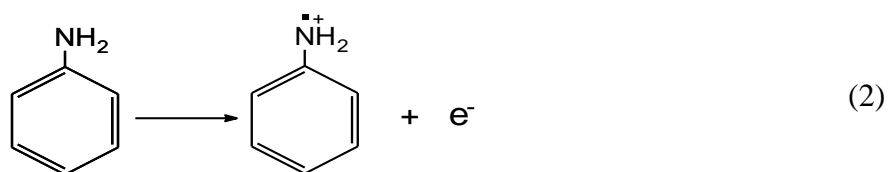
Slika 3. Reakcijski mehanizam redoks reakcije na potencijalima strujnih vrhova C/C'.

Polianilin se može sintetizirati na različite načine, a njegova svojstva ovise o načinima i uvjetima pripreve. Sinteza se provodi oksidacijom anilina u vodenim ili nevodenim medijima kemijskim ili elektrokemijskim putem.

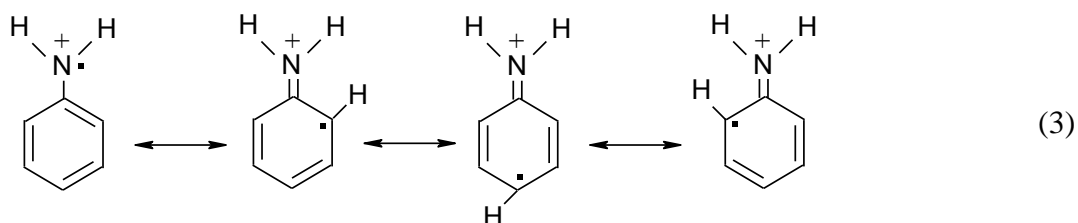
Prvi korak u reakciji polimerizacije u kiselom mediju je oksidacija anilina uz izdvajanje protona i nastajanje radikal-kationa prema jednadžbi 1.



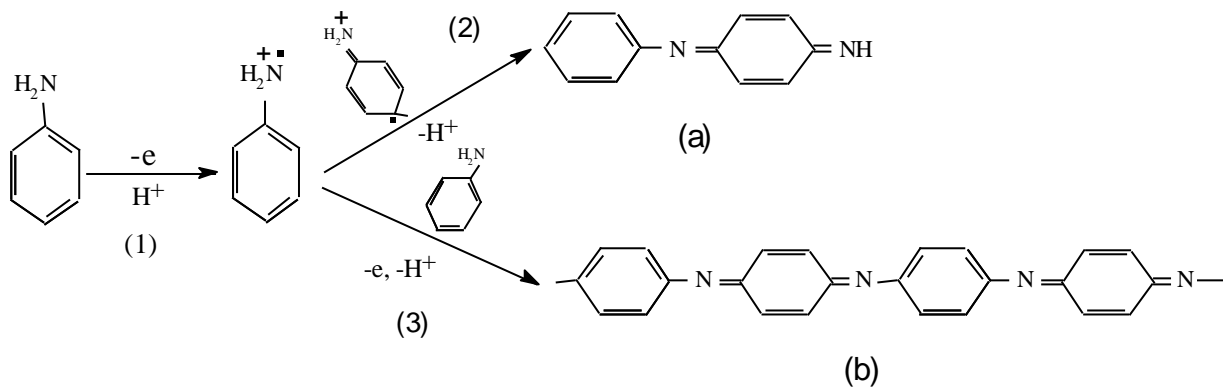
U lužnatom mediju se oksidira neprotonirani anilin, a rezultirajući produkt je također radikal-kation:



Radikal kation je rezonantno stabiliziran i može se predočiti sljedećim oblicima:

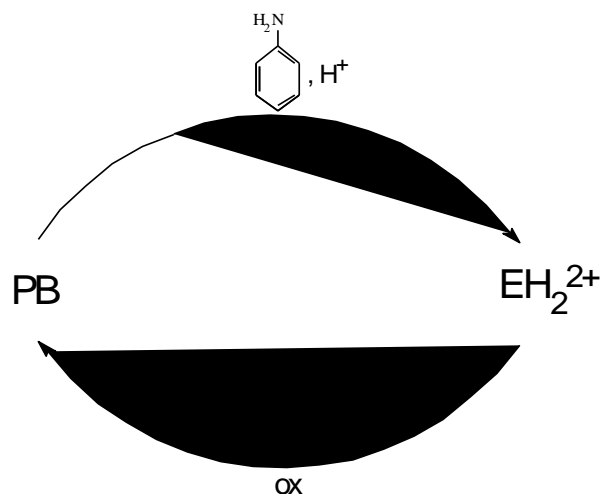


Nastali radikal kationi su vrlo reaktivne vrste pa mogu međusobno reagirati dajući različite produkte ovisno o mediju u kojem se reakcija odvija. Najčešće dva radikala reagiraju u poziciji glava-rep uz nastajanje *para*-aminodifenilamina kao konačnog produkta (slika 4, produkt a). Radikal-kationi mogu napasti i neutralnu molekulu anilina dajući dimerni radikal kation koji, ovisno o uvjetima može, nastaviti rasti reakcijom sa novim radikalima ili molekulama anilina u otopini (slika 4 produkt b).



Slika 4. Reakcijska shema nastajanja produkata oksidacijom anilina u kiselom mediju.

Slika 5. prikazuje daljnji rast PANI sloja na već formiranoj strukturi polimera. Reakcija predstavlja autokatalitički rast polimernih lanaca koji se temelji na oksidaciji anilina prethodno nastalim pernigranilinskim oblikom polianilina. Budući da je pernigranilin najviše oksidacijsko stanje PANI, za odvijanje navedene reakcije neophodno je održavati potencijal iznad 750 mV prema z.k.e. Na taj način posredstvom redoks reakcije emeraldin/pernigranilin, omogućen je prijelaz elektrona s anilina na elektrodu. Opisana reakcija se odvija sve dok se potencijal elektrode održava u području nastajanja pernigranilina (oznaka PB na slici 5. predstavlja pernigranilinsku bazu, EH₂²⁺ protonirani emeraldin, a E_C je potencijal na kojem polianilin egzistira u pernigranilinskom obliku.



Slika 5. Shematski prikaz autokatalitičkog rasta PANI sloja.

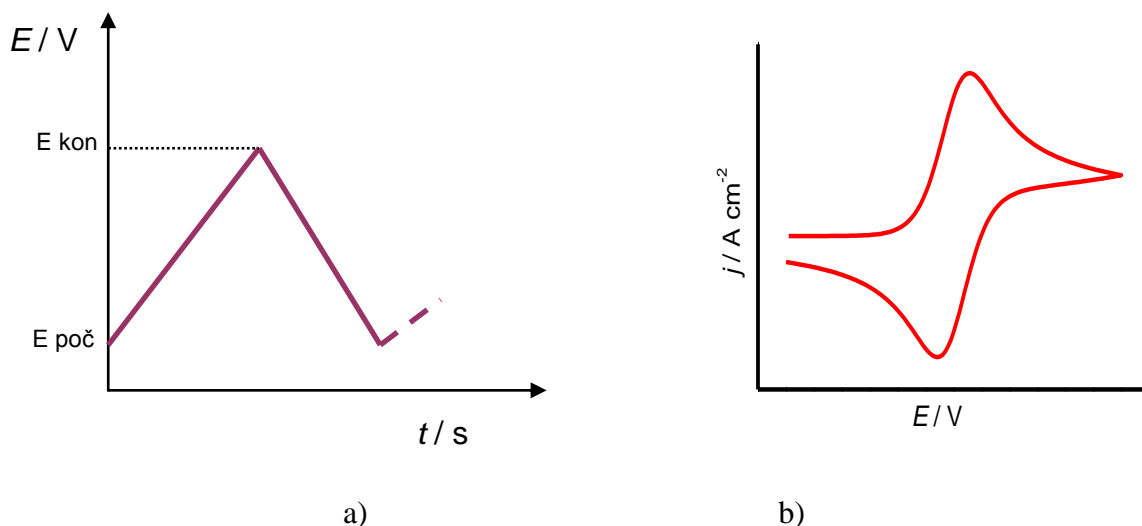
VJEŽBA 3: DOBIVANJE POLIANILINA ELEKTROKEMIJSKIM PUTEM

Sinteza polianilina elektrokemijskim putem provodi se anodnom oksidacijom anilina iz kiselih vodenih otopina na elektrodi od inertnog materijala. Prednost elektrokemijske sinteze prema kemijskoj sintezi je u tome što se polianilin sintetizira kao vodljivi sloj direktno na podlozi pri čemu mu se debljina može kontrolirati putem količine propuštenog električnog naboja. Ovakav način sinteze pruža različite mogućnosti pripreme elektroda modificiranih vodljivim polimerima za primjenu u različitim djelatnostima znanosti i tehnike.

Anodna oksidacija anilina odvija se na potencijalima višim od 750 mV prema z.k.e pa je za provedbu reakcije potrebno namjestiti potencijal elektrode na tu ili višu vrijednost. Ovdje su od koristi tzv. potencio-dinamičke metode kod kojih se potencijal linearno mijenja između početne i konačne vrijednosti. Najčešće korištena potencio-dinamička metoda je ciklička voltometrija. Cikličkom voltametrijom se istovremeno sa oksidacijom anilina prate debljina i elektrokemijska svojstva nastalog polimernog sloja. Također, uzastopnom oksidacijom i redukcijom nastalog polimera omogućuje se nastaje kompaktnijeg sloja na elektrodi.

2. CIKLIČKA VOLTAMETRIJA

Ciklička voltometrija pripada skupini elektroanalitičkih tehnika mjerenja, u kojima je signal pobude linearno promjenljivi potencijal. Signal odziva je struja, koja se mjeri kao funkcija narinutog potencijala. Osnovni je princip, da se potencijal radne elektrode linearno mijenja s vremenom i to od početnog potencijala, $E_{poč}$, do konačnog potencijala, E_{kon} , i natrag (slika 8).



Slika 8. Signal a) pobude i b) odziva u cikličkoj voltametriji.

Rezultat ovakve linearne trokutaste pobude (slika 8), elektrokemijska je reakcija na elektrodi, a registrira se kao struja-potencijal krivulja. Brzina promjene potencijala može se mijenjati u širokom opsegu, pa se ovom tehnikom mogu ispitivati kako spore, tako i vrlo brze elektrodne reakcije. Ciklička voltametrija se obično radi u mirujućoj otopini pa se doprema reaktanta do površine elektrode odvija nestacionarnom difuzijom. Ukoliko je brzina prijelaza naboja jako velika tada se koncentracija reaktanta i produkta na površini elektrode pokoravaju Nernstovom zakonu, tj. kod svakog potencijala se nalaze u ravnoteži. Struja će u tom slučaju ovisiti samo o dopremi reaktanta do površine elektrode tj. o brzini difuzije. Za takav proces kažemo da je difuzijski kontroliran i da se odvija reverzibilna elektrokemijska reakcija. Ukoliko je brzina izmjene naboja jako spora proces je kontroliran izmjenom naboja i rezultirajuća struja slijedi Butler-Volmerovu kinetiku. Za takvu elektrokemijsku reakciju kažemo da je ireverzibilna.

Najjednostavniji primjer reverzibilne elektrodne reakcije oksidacije je:



Pri potencijalu radne elektrode koji je znatno negativniji od standardnog elektrodnog potencijala redoks sustava elektroaktivne vrste (E^0) kroz ćeliju protječe osnovna struja. Pozitiviranjem potencijala elektrode raste brzina reakcije oksidacije i počinje teći mjerljiva struja kroz ćeliju i na voltamogramu nastaje ulazni dio krivulje odziva. Kad potencijal elektrode dosegne dovoljno pozitivnu vrijednost dolazi do trenutačne oksidacije svih čestica R, tj. javlja se maksimalni tok čestica R iz otopine i struja odziva postiže maksimalnu vrijednost. Tijekom procesa oksidacije sve se više iscrpljuje elektroaktivna vrsta R iz otopine, s time se smanjuje koncentracijski gradijent i brzina difuzije opada. Postupno se smanjuje i struja odziva. Kada dolazi do promjene smjera signala pobude proces još uvijek traje jer je potencijal elektrode još uvijek pozitivniji od standardnog elektrodnog potencijala redoks-sustava (E^0). Tada počinje proces redukcije i to oksidiranog oblika O što je, uz površinu elektrode, stvoren procesom oksidacije. Pojavljuje se katodna struja, tj. struja redukcije.

ZADATAK: Elektrokemijski sintetizirati polianilin i snimiti cikličke voltamograme za različite koncentracije anilina. Objasniti razliku u cikličkim voltamogramima dobivenih za razne koncentracije aniline. Napisati mehanizam elektrokemijske oksidacije!

IZVEDBA MJERENJA:

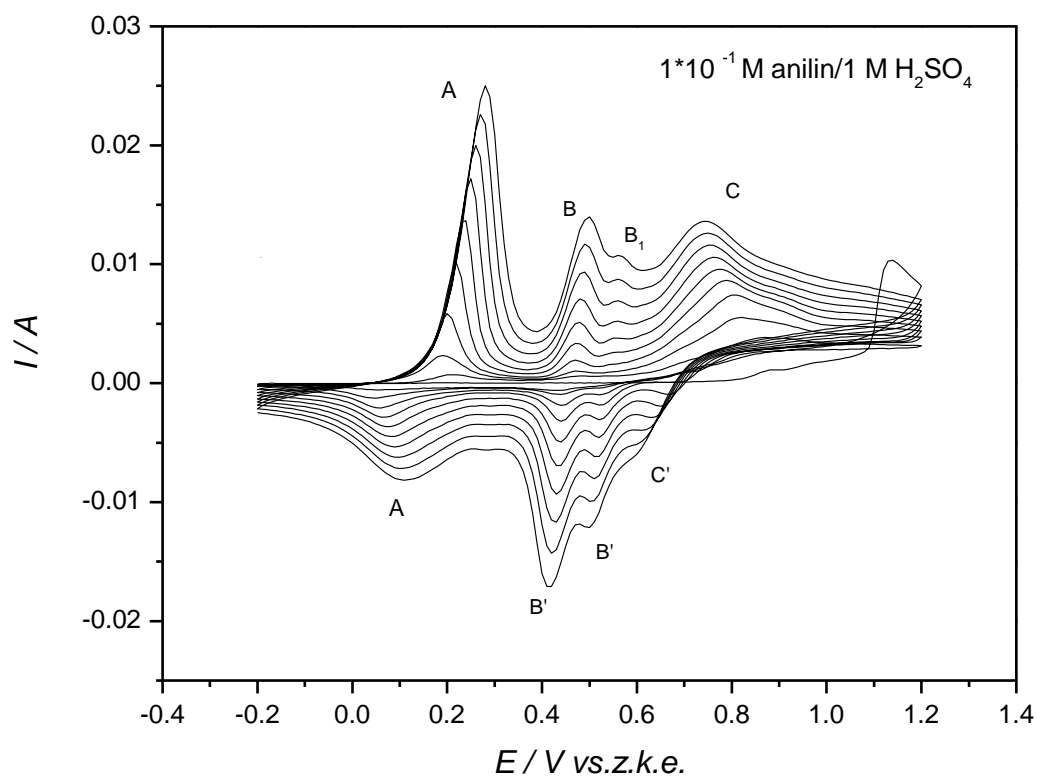
Pripreme se otopine anilina/ $1\text{M H}_2\text{SO}_4$ različitih koncentracija: 10^{-1} mol dm^{-3} i 10^{-2} mol dm^{-3} , . Složi se aparatura prema slici 9. Kao referentna elektroda koristi se zasićena kalomel elektroda a za radnu i protuelektrodu se koriste platinaste elektrode.

Uvjeti cikličke voltametrije promjena potencija: od -200 mV do 1200 mV

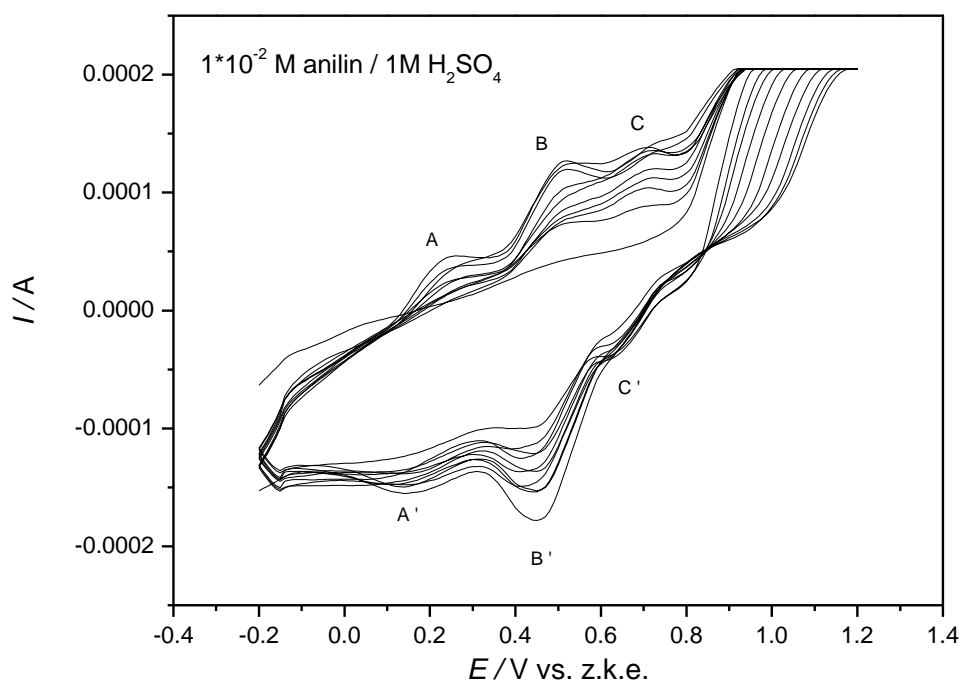
Brzina promjena potencijala: 50 mVs^{-1}

Broj ciklusa : 10

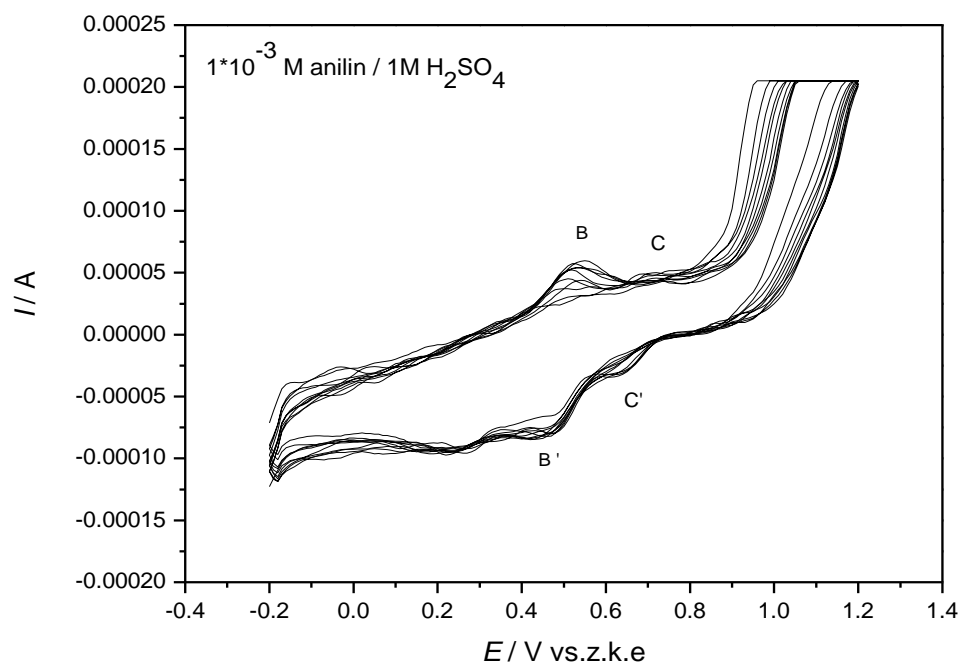
a)



b)

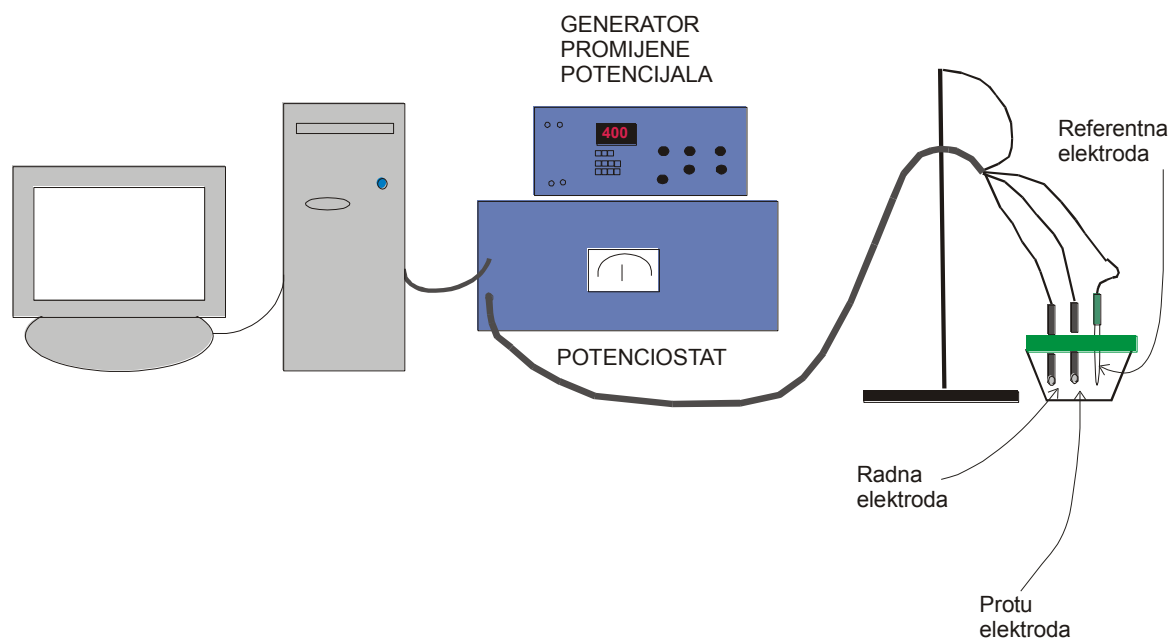


c)



Slika 8. (a-c). Utjecaj koncentracije anilina na razvijanje strujnih vrhova kroz 10 ciklusa linearne promjene potencijala

APARATURA:



Slika 9. Aparatura za provedbu elektrokemijske sinteze polianilina