

Univerzitet u Beogradu
Fakultet za fizičku hemiju

Milutin M. Jevremović

Fizičkochemijska karakterizacija polianilina
sintetisanog u mikrotalasnom polju

doktorska disertacija

Beograd, 2014.

University of Belgrade
Faculty of Physical Chemistry

Milutin M. Jevremović

Microwave-Assisted Synthesis and
Physicochemical Characterization of
Polyaniline

doctoral dissertation

Belgrade, 2014.

Mentori:

dr Dragomir Stanisavljev, redovni profesor
Univerzitet u Beogradu - Fakultet za fizičku hemiju

dr Marija Gizdavić-Nikolaidis, docent
The University of Auckland, New Zealand

Članovi komisije:

dr Ljiljana Kolar-Anić, redovni profesor
Univerzitet u Beogradu - Fakultet za fizičku hemiju

dr Gordana Ćirić-Marjanović, vanredni profesor
Univerzitet u Beogradu - Fakultet za fizičku hemiju

dr Branislav Vulević, naučni saradnik
Instituta za nuklearne nauke „Vinča“

Datum odbrane

Doktorska teza je urađena u Laboratorijama Fakulteta za fizičku hemiju u Beogradu, School of Chemical Sciences, the University of Auckland, New Zealand i Campbell Microanalytical Laboratory at the University of Otago, Dunedin, New Zealand.

Za doprinos u realizaciji ove teze najveću zahvalnost dugujem svojim mentorima dr Mariji Gizdavić-Nikolaidis i prof. dr Dragomiru Stanisavljevu. Zahvaljujem se na pomoći prilikom eksperimentalne postavke, kao i na konstantnom praćenju svake istraživačke faze.

Posebnu zahvalnost dugujem dr Zoranu Žujoviću i prof. Graham Bowmakeru na svim savetima, sugestijama i komentarima prilikom analize eksperimentalnih rezultata.

Veliku zahvalnost dugujem dr Nataši Lazarević za sugestije i pomoć pri odabiru i definisanju teze, kao i dr Maji Milenković za pomoć pri eksperimentalnom radu.

Hvala svim dragim kolegama sa Fakulteta za fizičku hemiju u Beogradu. Pravo je zadovoljstvo raditi sa vama.

Ovaj rad posvećujem supruzi Katarini i sinu Kostu čiji osmesi ulepšavaju svaki moj dan.

Naslov disertacije

Fizičko-hemijska karakterizacija polianilina sintetisanog u mikrotalasnom polju.

Rezime

Unapređena mikrotalasna sinteza (UMS) polianilina (PANI) je vršena korišćenjem (a) kalijum jodata (KJO_3) i amonijum peroksidisulfat (APS) kao oksidacionih sredstava u vodenom rastvoru 1,25 M hlorovodonične kiseline (HCl) na različitim primenjenim snagama mikrotalasa; (b) KJO_3 kao oksidacionog sredstva u vodenom rastvoru HCl različitih koncentracija sa primenjenom snagom mikrotalasa od 8 i 93 W, (c) APS kao oksidacionog sredstva u vodenom rastvoru sumporne kiseline (H_2SO_4) različitih koncentracija sa primenjenom snagom mikrotalasa od 93 W; i (d) APS kao oksidacionog sredstva u 0,4 M sirćetnoj kiselini (CH_3COOH) i 0,2 M amonijum hidroksidu (NH_4OH) sa primenjenom snagom mikrotalasa od 8 i 93 W. Sinteze su vršene na konstantnoj temperaturi u reakcionom sistemu od 24 ± 1 °C.

Određivanje molekulskih masa je vršeno pomoću gel propusne hromatografije (GPC) i pokazano je da molekulska masa UMS uzoraka PANI zavisi od primenjene snage mikrotalasa, tako da veća primenjena snaga daje veće molekulske mase. Hemijska struktura uzoraka PANI je ispitivana pomoću infracrvene spektroskopije sa Furijevom transformacijom (FTIR), UV-vis spektroskopijom, elektronskom paramagnetnom rezonancijom (EPR), nuklearnom magnetnom rezonancijom čvrstog stanja (SSNMR) i ramanskom spektroskopijom, dok je morfologija snimana pomoću skenirajuće elektronske mikroskopije (SEM). FTIR i UV-vis spektroskopijom je potvrđeno formiranje PANI, a SEM mikrografije su pokazale mešovitu morfologiju uzoraka, sa preovlađujućom strukturom nanovlakana različitih odnosa dužine i prečnika u uzorku. Zaključeno je da je provodljivost uzoraka relativno nezavisna od primenjene snage mikrotalasa. Merenja specifične površine uzoraka su pokazala da UMS uzorci PANI pokazuju veće specifične površine od klasično hemijski sintetisanih (KHS) u trajanju od 5 h.

Posmatran je uticaj kiseline kao dopanta na koncentracije spinova UMS uzoraka PANI sintetisanih na 8 i 93 W. SEM mikrografije produkata nakon 10 i 20 min sinteze u

mikrotalasnom polju su pokazali postojanje nanožica (u prisustvu CH_3COOH) ili nanosfera (u prisustvu NH_4OH). Na osnovu rezultata SSNMR, FTIR i ramanske spektroskopije je zaključeno da su u uzorcima PANI prisutne razgranate strukture sa benzenoidnim/hinononoidnim segmentima. Podaci XRD su pokazali dobro organizovane strukture (nalik kristalnim). Činjenicu da se UMS može upotrebiti za stvaranje samoorganizovanih nanoštapića i nanosfera treba posebno naglasiti. Ovo je interesantno jer samoorganizovanje u kompleksne strukture podrazumeva duže vreme reakcije.

Može se zaključiti da se UMS sinteza PANI može koristiti, variranjem primenjenih snaga mikrotalasa, za optimizaciju reakcionih uslova za dobijanje PANI nanovlakana sa različitim molekulskim masama. UMS sinteza PANI može omogućiti da se formiranje PANI nanostruktura odvija na niskim temperaturama uz dobijanje uzoraka sa poboljšanim električnim karakteristikama. Činjenica da molekulska masa zavisi od primenjene snage mikrotalasa ukazuje da UMS sinteza može biti korišćena za fino podešavanje reakcionih uslova koje će voditi dobijanju PANI specifičnih osobina. Pored toga, karakterizacija PANI sintetisanog u mikrotalasnom polju može doprineti dubljem poznavanju mehanizma rasta nanovlakana kao i utvrđivanju određenih mikrotalasnih efekata tokom ovih procesa.

Ključne reči: polianilin, mikrotalasno ozračivanje, EPR, HCl dopant, H_2SO_4 dopant, SEM, EPR, nanomaterijali, FTIR

Naučna oblast: Fizička hemija

Uža naučna oblast: Fizička hemija - dinamika nelinearnih procesa, nauka o materijalima

Title

Microwave-Assisted Synthesis and Physicochemical Characterization of Polyaniline

Abstract

The enhanced microwave synthesis (EMS) of polyaniline (PANI) is performed using (a) potassium iodate (KIO_3) and ammonium persulfate (APS) as oxidizing agents in aqueous 1,25 M hydrochloric acid (HCl) at different applied microwave power levels; (b) KIO_3 as oxidizing agent in different concentrations of HCl at 8 and 93 W applied microwave power, (c) APS as oxidizing agent in different concentrations of aqueous sulfuric acid (H_2SO_4) at 93 W applied microwave power; and (d) APS as oxidizing agent in 0,4 M acetic acid (CH_3COOH) and 0,2 M ammonium hydroxide (NH_4OH) at 8 and 93 W applied microwave power. The syntheses were performed at a constant temperature of 24 ± 1 °C.

Molecular weights were determined with gel permeation chromatography (GPC) and showed that the molecular weight of the microwave-generated materials depends on applied power: the higher the power level, the greater the molecular weight. The chemical structure was investigated by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), UV-vis spectroscopy, electron paramagnetic resonance (EPR), Solid-state nuclear magnetic resonance spectroscopy (SSNMR) i Raman spectroscopy, while the morphology was imaged using scanning electron microscopy (SEM). FTIR and UV-vis spectroscopy confirmed the formation of PANI, and SEM indicated the presence of a mixed morphology, with a prevalence of nanofibers with different aspect ratios. The conductivity of the samples was found to be relatively independent of microwave power levels. Surface area measurements of samples synthesized using EMS showing higher surface areas when compared with conventionally synthesized PANI after 5 h of reaction.

The influence of acid dopant on the spin concentration of EMS PANI synthesized at 8 and 93 W are examined. SEM micrographs showed that products obtained after 10 and 20 min consist of either nanorods (in the presence of CH_3COOH) or nanospheres (in the presence of NH_4OH). Based on SSNMR, FTIR and Raman data it was shown that branched structures with the existence of the benzenoid/quinoid segments prevail in the final products. XRD data suggest the presence of well-ordered (crystal-like) structures.

It is worth highlighting the fact that the EMS approach can be used for the formation of self-assembled nanorods and nanospheres. This is interesting as it is well known that self-assembly requires longer reaction times for complex, supramolecular structures to be formed.

Clearly, the EMS method has potential to optimize reaction conditions for the synthesis of PANI nanofibers with specific molecular weight by adjusting microwave power levels. The EMS synthesis is promising in the sense that PANI formation can be carried out at lower temperatures, ultimately leading to materials with enhanced electrical characteristics. The fact that the molecular weight depends on the applied microwave power indicates that EMS synthesis could be used for fine-tuning of reaction conditions leading to the specific properties of obtained PANI. In addition, the characterization of the EMS synthesized PANI can contribute to better understanding of the mechanism of nanofibers growth as well as determination of microwave effects during these processes.

Keywords: Polyaniline, Microwave irradiation, EPR, HCl dopant, H₂SO₄ dopant, SEM, EPR, nanomaterials, FTIR

Scientific field: Physical Chemistry

Field of research: Physical Chemistry - Nonlinear Dynamics, Material Science

S A D R Ź A J :

	Strana
1. UVOD	1
1.1. Cilj i predmet rada	3
2. OPŠTI DEO	6
2.1. Opšte karakteristike elektroprovodnih polimera	6
2.1.1. Elektronska stanja i provodljivost provodnih polimera	6
2.1.2. Dopiranje polimera	10
2.1.2.1. Mehanizam prenosa naelektrisanja	15
2.2. Sinteza i karakteristike polianilina	16
2.2.1. Klasična hemijska sinteza polianilina	19
2.2.2. Elektrohemijska sinteza polianilina	21
2.2.3. Sinteza polianilina drugim metodama	22
2.2.4. Mehanizmi polimerizacije anilina	23
2.2.5. Uticaj pH vrednosti na sintezu polianilina	24
2.2.6. Nanostrukture polianilina	32
2.3. Karakterizacija polianilina	35
2.3.1. Karakterizacija gel - propusnom hromatografijom	36
2.3.2. Spektroskopske metode karakterizacije polianilina	36
2.3.2.1. UV-VIS spektroskopija	36
2.3.2.2. Vibraciona spektroskopija (infracrvena i ramanska)	38
2.3.2.3. Elektronska paramagnetska rezonancija (EPR)	39
2.3.2.4. Nuklearna magnetska rezonancija čvrstog stanja	40
2.3.3. Merenje provodljivosti polianilina	42
2.3.4. Određivanje specifične površine	43
2.3.5. Mikroskopske metode karakterizacije PANI	44
2.3.5.1. Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM)	44
2.3.5.2. Transmisiona elektronska mikroskopija (TEM)	46
2.4. Primena mikrotalasa u organskim sintezama	47
2.4.1. Mikrotalasno zračenje	50
2.4.2. Mikrotalasno zagrevanje	51
2.4.2.1. Efekat dipolarne polarizacije	51
2.4.2.2. Kondukcioni efekat	54
2.4.2.3. Efekat međufazne polarizacije	54
2.4.3. Dielektrične osobine i kvantifikacija apsorpcije mikrotalasa	55
2.4.4. Mikrotalasni efekti	61
2.4.4.1. Termalni mikrotalasni efekti	62
2.4.4.2. Specifični mikrotalasni efekti	63
2.4.4.3. Netermalni efekti	64
2.5. Sinteza polianilina u polju mikrotalasa	66
3. EKSPERIMENT	69
3.1. Sinteza polianilina	69
3.1.1. Opis eksperimentalne procedure sinteze PANI	70
3.1.2. Serija „A“ - sinteza PANI sa KJO3 i APS kao oksidacionim sredstvima u kiseloj 1,25 M HCl sredini, pri različitim snagama MT zračenja	71
3.1.3. Serija „B“ - sinteza PANI sa KJO3 kao oksidacionim sredstvom i različitim koncentracijama HCl	72
3.1.4. Serija „C“ - sinteza PANI sa APS kao oksidacionim sredstvom i različitim koncentracijama H2SO4	72
3.1.5. Serija „D“ - sinteza PANI sa APS kao oksidacionim sredstvom i	73

različitim koncentracijama kiseline CH ₃ COOH i baze NH ₄ OH	
3.2. Karakterizacija sintetisanih polianilina	74
3.2.1. Određivanje molekulskih masa uzoraka	74
3.2.2. Skenirajuća elektronska mikroskopija	75
3.2.3. UV-VIS spektroskopija	75
3.2.4. Infracrvena spektroskopija sa Furijevom transformacijom (FTIR)	76
3.2.5. Ramanska spektroskopija	76
3.2.6. Elektronska paramagnetska rezonancija (EPR)	76
3.2.7. Nuklearna magnetna rezonancija čvrstog stanja (SSNMR)	76
3.2.8. Određivanje specifične površine materijala	77
3.2.9. Merenje difrakcije X-zraka (XRD)	77
3.2.10. Merenje provodljivosti uzoraka polianilina	77
4. REZULTATI I DISKUSIJA	78
4.1. Uticaj mikrotalasnog ozračivanja na prinos reakcije	78
4.2. Određivanje molekulskih masa	78
4.3. Rezultati i analiza SEM	79
4.4. Analiza FTIR i ramanskih	86
4.5. Analiza UV-vis spekt	93
4.6. Analiza EPR spektara i rezultati elementarne analize	95
4.7. Rezultati i analiza SSNMR	101
4.8. Rezultati i analiza XRD	103
4.9. Rezultati i analiza određivanja specifične površine uzoraka	106
4.10. Rezultati i analiza merenja provodljivosti uzoraka	106
4.11. Opšta diskusija o efektima mikrotalasa na UMS PANI	109
5. ZAKLJUČAK	111
6. LITERATURA	114
7. PRILOZI	122

1. UVOD

Polimerni materijali su sastavni deo mnogih proizvoda i lako ih možemo prepoznati kao plastiku, gumu, sintetska vlakna, polimerne prevlake i veziva (razne vrste lakova, lepkova itd.). Polimeri su makromolekulski lanci koji se sastoje od velikog broja ponavljajućih molekulskih jedinica, monomera, u kojima su atomi najčešće snažno povezani kovalentnim jednostrukim σ -vezama, zbog čega polimeri obično imaju elektronsku zonalnu strukturu veoma široke zabranjene zone i veoma niske električne provodljivosti. Međutim, uporedo sa razvojem sintetičkih polimera, početkom prošlog veka je nastala ideja da bi se plastika, poznata kao izolator, mogla učiniti provodnom poput metala kao što je bakar. U ranim 1970-im godinama, jedan student u laboratoriji Instituta za tehnologiju u Tokiju je napravio grešku dodavanjem 1000 puta više od propisane količine katalizatora prilikom sinteze poliacetilena i dobio metalni film nalik aluminijumskoj foliji. Daljim istraživanjima na Univerzitetu u Pensilvaniji je utvrđeno da ova forma poliacetilena postaje veoma provodna kada je dopirana jodom. Shirakawa i saradnici ^[1] su 1977. godine objavili da je provodljivost poliacetilena povećana hemijskim dopiranjem više od 10 puta, što odgovara transformaciji polimera od izolatora do materijala sa provodljivošću metala.

Tokom poslednje decenije, provodni polimeri su postali veoma atraktivan tip materijala za različite napredne tehnologije, uglavnom zbog činjenice da imaju električne, magnetne i optičke karakteristike slične metalima, a da zadržavaju fleksibilnost i lakoću obrade poput konvencionalnih polimera ^[2-4]. Polianilin (PANI), koji pripada grupi konjugovanih polimera, predstavlja jedinstven tip koji, pored svojih odličnih električnih karakteristika, ima značajne prednosti u odnosu na druge provodne polimere. To su, pre svega, njegova jednostavna i laka sinteza, visoka stabilnost u okolini i laka obrada ^[4].

Specifične karakteristike PANI omogućavaju njegovu primenu u različitim oblastima. Moguće upotrebe PANI su u gasnim senzorima ^[5], biosenzorima ^[6], veštačkim mišićima ^[7], materijalima za superhidrofobne ^[8] i antikorozivne ^[9] premaze, baterijama ^[10,11], u separacionim membranama ^[12,13] i u različitim elektronskim uređajima ^[14]. Primetan je izuzetno brz rast istraživanja u oblasti jednodimenzionalnih (1D) nanomaterijala zbog njihovih jedinstvenih električnih, optičkih i magnetnih svojstava, kao i njihove potencijalne primene u sofisticiranim uređajima sa naprednim funkcijama ^[15,16]. Ovo

interesovanje dolazi iz očekivanja da će dimenzije komponentni elektronskih kola ubrzo dostići veličinu u opsegu molekula i atoma.

PANI se tipično sintetise u oksidacionoj polimerizaciji anilina, uz korišćenje jakih oksidacionih agenasa, kao što su amonijum peroksidisulfat (APS) ili kalijum jodat (KJO_3), u jako kiselom rastvoru, kao što je 1 M HCl ^[3,17]. Sintetisan na ovaj način, PANI poseduje granularnu morfologiju i visoku provodljivost. Međutim, pod određenim uslovima sinteze PANI može formirati nanostrukture, kao što su nanocevi, nanožice, nanovlakna i nanosfere - čije su strukturne karakteristike intenzivno proučavane i publikovane ^[18-22]. Bez obzira što su uspostavljeni različite metode sinteze ^[23], sinteza 1D nanostrukturnih formi PANI sa kontrolisanim veličinama i morfologijama za komercijalnu upotrebu je i dalje veliki izazov. Postoje različite metode sinteze koje vode formiranju PANI nanostrukture, ali za sada nijedna nije dovoljno prihvatljiva da bi se obezbedila velika količina kvalitetnog finalnog proizvoda na brz i efikasan način.

Tokom poslednjih nekoliko godina, pojavio se značajan interes za korišćenje mikrotalasa u neorganskim i organskim sintezama ^[24,25]. U mnogim objavljenim publikacijama ^[24-40], mikrotalasno zagrevanje je pokazalo veliko smanjenje vremena trajanja reakcije, povećanje prinosa proizvoda i poboljšanje čistoće proizvoda smanjenjem neželjenih sporednih reakcija u poređenju sa konvencionalnim metodama zagrevanja ^[24]. Reakcije uz upotrebu mikrotalasa su prihvatljivije sa stanovišta zaštite životne sredine i zahtevaju manje energije od konvencionalnih procesa, pa monografija Američkog hemijskog društva ^[26] preporučuje korišćenje katalizatora ili mikrotalasnog zračenja da bi se smanjila energija potrebna za reakciju i potrošnja rastvarača u cilju očuvanja životne sredine.

Istovremenim ozračivanjem mikrotalasima i spoljašnjim hlađenjem reakcionog suda se značajno više mikrotalasne energije može kontinuirano predati reakcionom sistemu. Ovo je suština alternativnog mikrotalasnog metoda pod nazivom *unapređena mikrotalasna sinteza*¹ (UMS) ^[27-31]. U konvencionalnim mikrotalasnim sintezama (KMS), početna snaga mikrotalasa je visoka, veoma brzo povećavajući temperature do zadate. Jednom, kada reakcioni sistem dostigne željenu temepraturu, snaga mikrotalasa

¹ eng. *Enhanced Microwave Synthesis* - EMS

značajno opada ili se u potpunosti isključuje. Ova procedura osigurava da temperatura ne pređe zadanu vrednost (čime se sprečava razlaganje reagenasa i intermedijera/produkata) ali kada se mikrotalasno zračenje smanji redukovaće se i njegov doprinos celom procesu. Mikrotalasno poboljšanje hemijske reakcije će samo imati uticaj tokom primene energije mikrotalasa odnosno u početnom delu procesa. UMS obezbeđuje konstantnu snagu mikrotalasa koja se primenjuje, uz održavanje kontrole temperature. Drugim rečima, simultano hlađenje i ozračivanje mikrotalasima omogućava veliku količinu energije mikrotalasa koja se kontinualno uvodi u reakciju, održavajući željenu temperaturu. Ovo može dovesti do bolje kontrole procesa kao i značajno većih prinosa i čistijih produkata. UMS organskih jedinjenja je uvedena kao najnovije tehnološko rešenje sa primenom u različitim oblastima: farmaceutskoj industriji, biotehnologiji, polimerima, agronomiji itd. [25,27-30,32-40].

1.1. Cilj i predmet rada

Bez obzira na veliki broj publikovanih radova o primeni mikrotalasa u različitim hemijskim i elektrohemijskim sintezama, relativno je mali broj publikovanih radova o uticaju mikrotalasa na sintezu različitih formi PANI. Gizdavić-Nikolaidis i saradnici su 2010. godine publikovali rezultate UMS sinteze PANI [39,41]. Tokom trajanja reakcije održavana je konstantna temperatura i snaga primenjenog mikrotalasnog zračenja pri čemu su ispitivani efekti mikrotalasne energije na morfologiju i strukturne karakteristike PANI. Rezultati su pokazali značajan napredak u brzini polimerizacije i prinosu, koji iznosi oko 80 % za 5 min (nasuprot klasičnoj hemijskoj sintezi (KHS) u trajanju od 5 h). Pored toga, mikrotalasnim ozračivanjem je kod uzoraka favorizovana morfologija nanovlakana. U isto vreme, proizvodi dobijeni sa različitim trajanjem reakcije sinteze, imaju istu molekulsku strukturu. Ova istraživanja su poslužila kao inspiracija i polazna osnova za eksperimente čiji su rezultati dati u ovoj tezi.

Predmet teze je sinteza i fizičkohemijaska karakterizacija PANI koji je sintetisan u polju mikrotalasa različitih primenjenih snaga. Kombinacijom različitih pH vrednosti sredine, oksidacionih sredstava i vremena ozračivanja, uz konstantnu temperaturu, istraživane su različite fizičkohemijske karakteristike dobijenog PANI. Cilj rada je da se utvrdi uticaj mikrotalasnog zračenja na sintezu PANI i uticaj različitih parametara na prinos reakcije i fizičkohemijske karakteristike sintetizovanog PANI. U eksperimentima su

kombinovati različiti reakcioni uslovi. Primenjena snaga mikrotalasa je bila u opsegu od 3 do 93 W, uz vreme ozračivanja od 10 i 20 minuta. Kao oksidaciona sredstva su korišćeni APS i KJO_3 , pri različitim koncentracijama rastvora HCl , H_2SO_4 , CH_3COOH i NH_4OH . Za opravdanost izrade teze su uzeta u obzir dva aspekta: a) izraziti značaj materijala na bazi PANI i njihova primena u različitim oblastima i b) prednosti UMS nad KHS sintezama.

Fizičko-hemijska karakterizacija sintetisanog PANI je vršena u sledećim institucijama: (1) Fakultet za fizičku hemiju u Beogradu, (2) School of Chemical Sciences, the University of Auckland, New Zealand i (3) Campbell Microanalytical Laboratory at the University of Otago, Dunedin, New Zealand. Dobijen PANI je karakterisan sledećim spektroskopskim metodama: UV-vis spektroskopija, infracrvena spektroskopija sa Furijevom transformacijom (FTIR), ramanska spektroskopija, elektronska paramagnetna rezonancija (EPR), i nuklearna magnetna rezonancija čvrstog stanja (SSNMR). Molekulske mase su određivane metodom gel propusne hromatografije (GPC). Određivanje specifične površine materijala je vršeno primenom BET (*Brunauer-Emmett-Teller*) metode. Morfologija je ispitivana skenirajućom elektronskom mikroskopijom (SEM). Vršeno je i merenje provodljivosti dobijenog PANI metodom četiri tačke.

Po prvi put, istražena je povezanost strukturnih i morfoloških karakteristika PANI dobijenog sa UMS uz korišćenje različitih oksidacionih sredstava, APS i KJO_3 . Vršeno je ispitivanje u cilju optimizacije parametara reakcije za dobijanje PANI nanovlakana u zavisnosti od primenjene snage mikrotalasa. Diskutovano je i o mikrotalasnim efektima na formiranje PANI. U tezi je, po prvi put, ispitivan efekat koncentracije HCl na UMS i na karakteristike dobijenog PANI koji je sintetisan sa KJO_3 kao oksidacionim sredstvom uz primenjenu snagu mikrotalasa od 8 i 93 W. Takođe, prvi put je ispitivan odnos nivoa dopiranja i koncentracije spinova mikrotalasno sintetisanog PANI sa različitim koncentracijama HCl . Urađena je i jedna serija eksperimenata gde je korišćena H_2SO_4 kao slabija kiselina od HCl . Cilj eksperimenata sa H_2SO_4 je bio da se uporedi uticaj ove dve kiseline, koje imaju različite pH vrednosti, u zavisnosti od početne koncentracije. Odabrane su odgovarajuće koncentracije H_2SO_4 uz najčešće korišćeno oksidaciono sredstvo APS i najčešće korišćenu snagu mikrotalasa od 93 W. Takođe, da bi se uvidelo da li je moguće dobiti nanostrukture na srednjim i visokim vrednostima

pH uz upotrebu mikrotalasa i da li, i u kojoj meri, mikrotalasi utiču na morfologiju finalnog proizvoda, po prvi put je primenjena UMS PANI oksidativnom polimerizacijom anilina u ovim uslovima pH, sa vremenom ozračivanja 10 i 20 minuta. Za UMS na srednjim i visokim vrednostima pH korišćeni su CH_3COOH (gde se dobijeni produkti sastoje od nanoštapića) i NH_4OH (gde produkti sadrži nanosfere) uz APS kao oksidaciono sredstvo. Sinteza je započeta u uslovima srednjeg i visokog pH, tako da nije neobično što u dobijenom proizvodu preovlađuju razgranate strukture sa benzenoidnim i hinonoidnim segmentima. S obzirom da je potrebno dugo vreme reakcije za proces formiranja nanostrukture, važno je istaći činenicu da se UMS u ovim pH uslovima može koristiti za veoma brzo samoorganizovanje i formiranje nanoštapića i nanosfera. Samoorganizovanje produkata oksidacije anilina (PANI i oligoanilina) je samo po sebi veoma komplikovana tema, posebno u prisustvu mikrotalasa, pa je za potpuno razumevanje kompleksnog mehanizma formiranja nanostrukture pri UMS potrebno dodatno istraživanje.

2. OPŠTI DEO

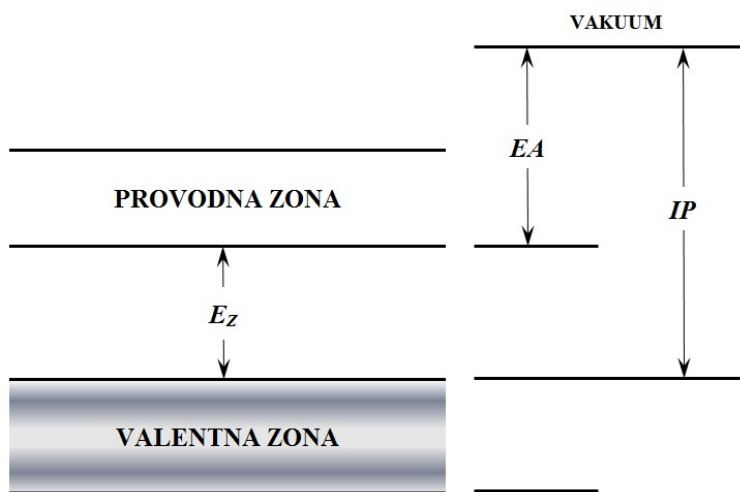
2.1. Opšte karakteristike elektroprovodnih polimera

Elektroprovodni polimerni materijali se mogu podeliti u dve osnovne grupe: polimerni materijali sa elektronskom provodljivošću i polimerni materijali sa jonskom provodljivošću. U grupu materijala sa elektronskom provodljivošću spadaju polimeri kod kojih je električna provodljivost posledica njihove molekulske strukture i elektroprovodni kompoziti, koji predstavljaju smeše termoplastičnih i termoreaktivnih polimera sa elektroprovodnim puniocima. Od svih elektroprovodnih polimernih materijala čija je električna provodljivost posledica njihove strukture za sada najveći fundamentalni i praktični značaj imaju *elektroprovodni polimeri sa nizom konjugovanih dvostrukih veza*. Neki polimeri sa konjugovanim (jednostrukim i dvostrukim) vezama koje se naizmenično ponavljaju u lancu polimera se mogu učiniti provodnijim dopiranjem. Kada se polimeri, koji pored lokalizovanih σ -elektronskih stanja sadrže i π -elektronska stanja delokalizovana duž polimernog lanca, dopiraju donorskim ili akceptorskim primesama π -elektroni počinju slobodno da se kreću duž lanca, povećavajući provodljivost i do ranga provodljivosti metala ^[42].

2.1.1. Elektronska stanja i provodljivost provodnih polimera

Provodljivost provodnih polimera potiče od konjugovanih π -elektrona raspoređenih duž polimernog lanca. Međutim, konjugovani polimeri u čistom stanju imaju osobine izolatora ili poluprovodnika jer nemaju slobodne nosioce naelektrisanja. Prema zonskoj teoriji dva osnovna uslova za elektronsku provodljivost su kontinualni sistem velikog broja snažnih interakcija atomskih orbitala, koje dovode do formiranja elektroprovodnih zona i prisustvo nedovoljnog broja elektrona za popunu ovih zona. U slučaju tradicionalnih provodnika kao što su neorganski poluprovodnici ili metali, atomske orbitale svih atoma se organizuju u niz energetskih zona sastavljenih od gusto raspoređenih energetskih stanja. Najviša popunjena energetska zona se naziva valentna zona (VZ), dok se najniža nepopunjena zona naziva provodna zona (PZ). Ove dve zone su kod izolatora i poluprovodnika razdvojene međusobno zabranjenom zonom tj. energetskim procepom koji predstavlja opseg zabranjenih energija u kome elektroni ne egzistiraju. U slučaju metala kao provodnika energetski procep između VZ i PZ je nula,

VZ (koja je ujedno i PZ) je delimično popunjena i elektroni prisutni u ovoj zoni su slobodni da se kreću pod dejstvom primenjenog električnog polja. Kada je VZ potpuno popunjena, provodljivost se može desiti samo kada elektroni dovođenjem energije pređu preko zabranjene zone, ostavljajući slobodan prostor u VZ i dodajući slobodne elektrone u prethodno praznoj PZ. Na slici 1. su prikazane elektronske zone provodnih polimera gde je E_z energija zabranjene zone, EA afinitet elektrona (energija vezivanja jednog elektrona) i IP jonizacioni potencijal (energija jonizacije). Mali jonizacioni potencijal je uslov dobre provodljivosti, a da bi se konjugovani polimer preveo u provodno stanje, u polimer se mora uvesti slobodni nosilac naelektrisanja, koji zavisi od vrste polimera ^[43]. Slobodni nosioci naelektrisanja se prenose kretanjem duž segmenata konjugovanog polimernog lanca i tako se ostvaruje električna provodljivost.



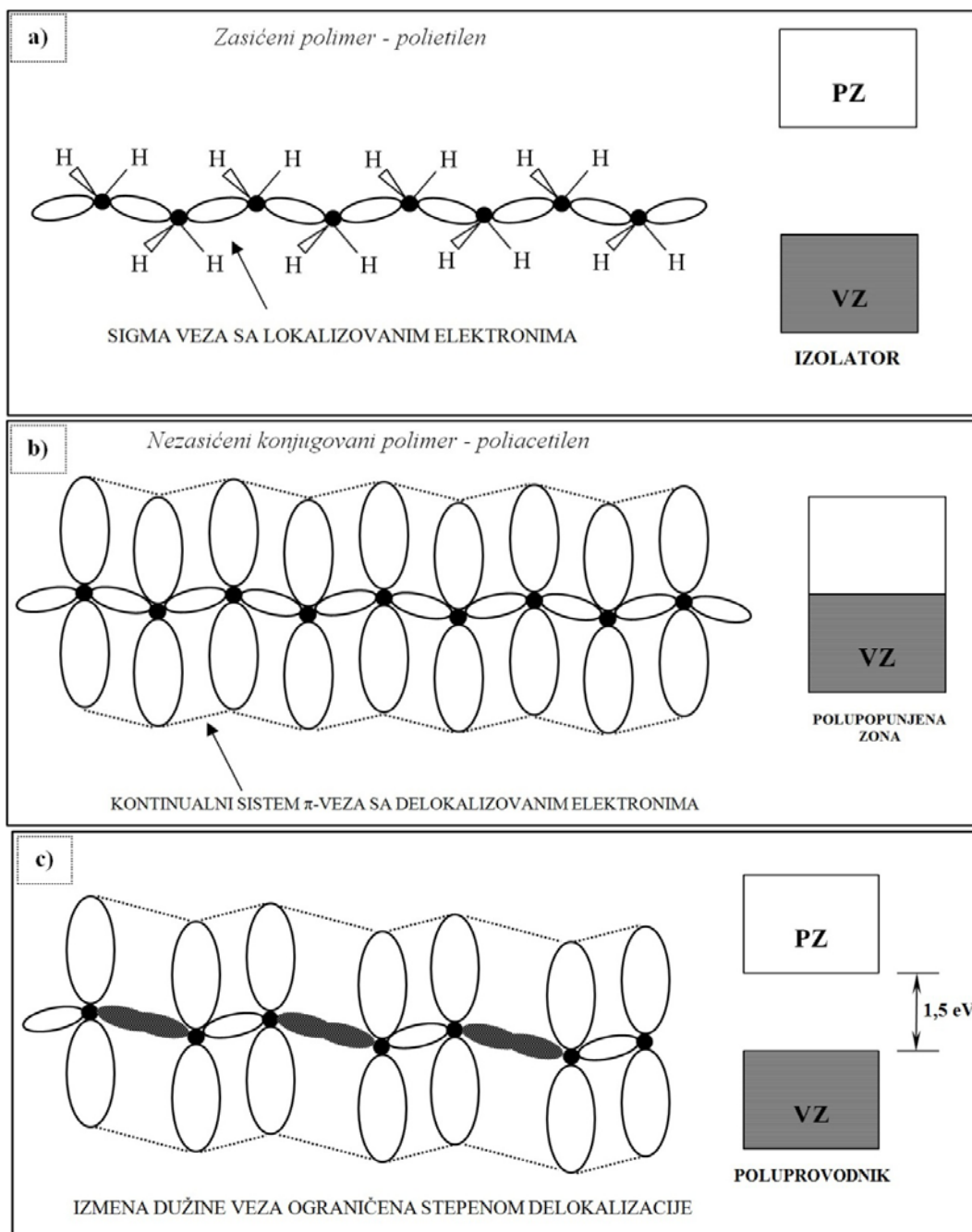
Slika 1. Elektronske zone konjugovanih polimera.

Jačina interakcije između preklapljenih orbitala određuje obim delokalizacije koji je moguć za dati sistem što dovodi do širenja energetske oblasti dostupnih za elektrone unutar svake zone (širina zone). Veći stepen delokalizacije elektrona, sa širom elektronskom zonom, znači i veću pokretljivost unutar zone. Električna provodljivost u čvrstom stanju se najlakše ostvaruje uz prisustvo kontinualnog sistema preklapanja atomskih orbitala koji je uspostavljen delokalizovanim elektronskim stanjima potrebnim za lako kretanje elektrona u električnom polju. Molekulske orbitale odgovorne za vezivanje atoma ugljenika u lanac “klasičnog” zasićenog polimera kakav je npr. polietilen su sp^3 hibridizovane σ orbitale, koje prostorno nisu pogodne za široko preklapanje i time se isključuje mogućnost značajne elektronske delokalizacije.

Elektroni uključeni u vezu su snažno lokalizovani između atoma ugljenika i ne mogu da doprinesu procesu provodljivosti. Svaki pokušaji da se ovi elektroni pobude do viših energetskih stanja gde je provodljivost moguća bi sigurno zahtevao rizik promene molekulske strukture polimera. Kada je reč o zonskoj teoriji, tip vezivanja kod zasićenog osnovnog polimernog niza (polietilena) daje široku zabranjenu zonu, tako da ovaj polimer ima osobine dobrog izolatora (slika 2a). Stvaranje električno provodnih polimera zahteva razvoj sistema vezivanja takvog da obezbedi kontinualni sistem atomskih orbitala koje se mogu približiti jedna drugoj dovoljno da se stvori formacija koja omogućava delokalizovana elektronska stanja. Ovaj tip molekulskog grupisanja se može naći kod polimera koji sadrže konjugovane veze odnosno naizmeničnih jednostrukih i dvostrukih veza u osnovnom lancu. U takvom sistemu vezivanja, svaki atom ugljenika ima p_z orbitalu, koja je orijentisana vertikalno u odnosu na osnovni niz i može da se preklapa sa susednim orbitalama. Na primer, nezasićeni strukturni niz konjugovanog polimera poliacetilena (slika 2b) je linearni polimerni niz koji se sastoji od velikog broja snažno interagujućih p_z orbitala, od kojih u svakoj učestvuje samo jedan elektron u rezultujućem kontinualnom π -sistemu ^[288]. Elektronske talasne funkcije su kompletno delokalizovane duž čitavog lanca ako su sve veze duž osnovnog niza polimera iste dužine. Promena dužina veza duž konjugovanih polimera (naizmenično duge i kratke veze) rezultuje dobijanjem polimera sa širokom zabranjenom zonom od 1,5 eV kao kod poluprovodnika (slika 2c). Pored toga, elektronski prelazi između VZ i PZ zahtevaju energiju koja se može uporediti sa energijom vidljive svetlosti, pa su konjugovani polimeri intenzivno obojeni materijali, obično plave ili crvene boje. Kvazi-jednodimenzionalna priroda ovih materijala znači da će, za sistem potpuno usklađenih lanaca, optičke i električne karakteristike biti veoma anizotropne, tj. da će snažno zavisiti od pravca u kome je primenjena svetlost ili električno polje ^[44,288].

Razlikuju se dva tipa osnovnog energetskog stanja konjugovanih polimera: degenerisano i nede degenerisano. Kao najčešći primer degenerisane strukture konjugovanog polimera se obično uzima *trans*-poliacetilen. Kriva ukupne energije kod degenerisane strukture (*trans*-poliacetilena) ima dva identična minimuma, tj. postoje dve stabilne strukture sa naizmeničnim C–C i C=C vezama. Ove strukture su međusobno jednake i imaju istu ukupnu energiju, pa se kaže da su degenerisane (u ovom slučaju dvostruko degenerisane). Struktura sa jednakim dužinama C–C veza je

nestabilna, iako elektronska struktura ima širinu zabranjene zone jednaku nuli što odgovara metalima. Za razliku od degenerisane, kod nedegenerisane strukture (gde se kao primer uzima poli(*p*-fenilen)) ne postoje dve identične strukture u osnovnom stanju. Kriva ukupne energije poli(*p*-fenilena) ima samo jedan minimum ^[44,289].



Slika 2. a) zasićen polimer - polietilen; b) nezasićeni konjugovani polimer - poliacetilen; c) promene dužine veza u konjugovanim polimerima.

2.1.2. Dopiranje polimera

Po analogiji sa dopiranjem kod neorganskih poluprovodnika, reakcija oksidacije/redukcije konjugovanih polimera se u literaturi naziva dopiranje. Prikladniji naziv za ovaj proces bi bio kompleksiranje, jer se za, npr. dopiranje silicijuma, troši oko milion puta više dopanta nego u slučaju dopiranja konjugovanih polimera. Ipak, naziv dopiranje je odomaćen u literaturi. Pri dopiranju dolazi do prelaza elektrona sa nekog redukcionog sredstva na polimer (*n*-dopiranje) ili sa polimera na oksidaciono sredstvo (*p*-dopiranje). Istovremeno se dešava i difuzija odgovarajućeg katjona ili anjona u masu polimera radi postizanja elektroneutralnosti. Dopiranje može biti hemijsko gde se polimer u praškastoj formi ili film tablete polimera izlažu gasu ili rastvoru sa određenim sadržajem dopanta. Hemijskim dopiranjem se nivo dopiranja i količina dopanta koji interaguje sa uzorkom teško može kontrolisati. Elektrohemijsko dopiranje se sprovodi elektrohemijskom sintezom u rastvaraču koji sadrži dopant. U elektrohemijskom dopiranju se lakše može kontrolisati nivo dopiranja i količina dopanta, promenom potencijala elektrode. Glavna mana ovog dopiranja je što se ne može primeniti na uzorke film tableta. Suština redoks dopiranja je redoks reakcija između polimernih lanaca i akceptora ili donora. Izvodi se izlaganjem polimera elektron-akceptoru (J_2 , AsF_5 , H_2SO_4 , itd.) ili elektron-donoru (alkalni metali, natrijum naftalen, itd.). Redoks dopiranje može biti: *p*-tipa (akceptorsko dopiranje) ili *n*-tipa (donorsko dopiranje). Kod dopiranja *p*-tipa se formira jonski kompleks koga čine pozitivno naelektrisan lanac polimera i dopant anjoni, tj. kontra-joni (J_3^- , AsF_6^- , itd.), koji nastaju redukcijom akceptora. Kod dopiranja *n*-tipa je obrnut slučaj, tj. formira se jonski kompleks koga čine negativno naelektrisan lanac polimera i dopant katjoni (Na^+ , K^+ , itd.) nastali oksidacijom donora. Pri foto dopiranju polimer je izložen zračenju energije veće od energije energetskog procepa. Elektron prelazi preko zabranjene zone i polimer prolazi foto-doping. Tokom procesa dopiranja, organski polimeri, koji na početku imaju provodljivost poput izolatora ili poluprovodnika (u opsegu od 10^{-10} do 10^{-5} Scm^{-1}) se konvertuju u polimere sa provodnim karakteristikama poput metala (u opsegu 1 do 10^4 Scm^{-1}). Stepem ili nivo dopiranja se izražava kao broj jonskih parova (negativno ili pozitivno naelektrisan polimerni lanac uparen sa katjonom ili anjonom) po monomeru. Dopant se normalno nalazi u prostoru između polimernih lanaca. Tip dopanta koji se koristi i način uvođenja dopanta će imati uticaja na neke karakteristike dopiranog

polimera. Proces dopiranja je reverzibilan sa malo ili bez degradacije originalnog lanca polimera. Naelektrisanja generisana u provodnim polimerima su snažno spregnuta u distorzijama polimernog lanca, što rezultira formiranjem samolokalizovanih ekscitacija, odnosno formi polarona, bipolarona ili solitona. Ove ekscitacije naelektrisanja proizilaze iz (kvazi) jednodimenzionalnosti provodnih polimera. Slobodni nosioci naelektrisanja nastaju oksidacijom ili redukcijom polimera, tj. njihovim prevođenjem u polimerni katjon ili anjon. Nastali radikal-jon delokalizovan je preko određenog dela polimernog lanca stvarajući strukturni defekt. Takav defekt koji ima spin i pozitivno naelektrisanje se naziva *polaron*. Najjednostavnije rečeno, polaron u smislu čvrstog stanja predstavlja elektron ili šupljinu lokalizovanu u deformisanom području kristalne rešetke. Daljom oksidacijom polaron se može oksidovati u dikatjon koji se naziva *bipolaron*. U slučaju dopiranja poliacetilena, smatra se da nastaje *soliton*, koji je u suštini karbo-katjon (HC^+). Ovako stvoreni solitoni su nosioci naelektrisanja koje se prenosi duž segmenta polimernog lanca. Međutim, topološki defekti većine drugih polimera ne mogu rezultovati stvaranjem solitona, nego dopiranjem nastaju polaroni i bipolaroni kao nosioci naelektrisanja. Relativno visoka provodljivost ovih polimera se pripisuje oscilacijama bezspinskih bipolarona.

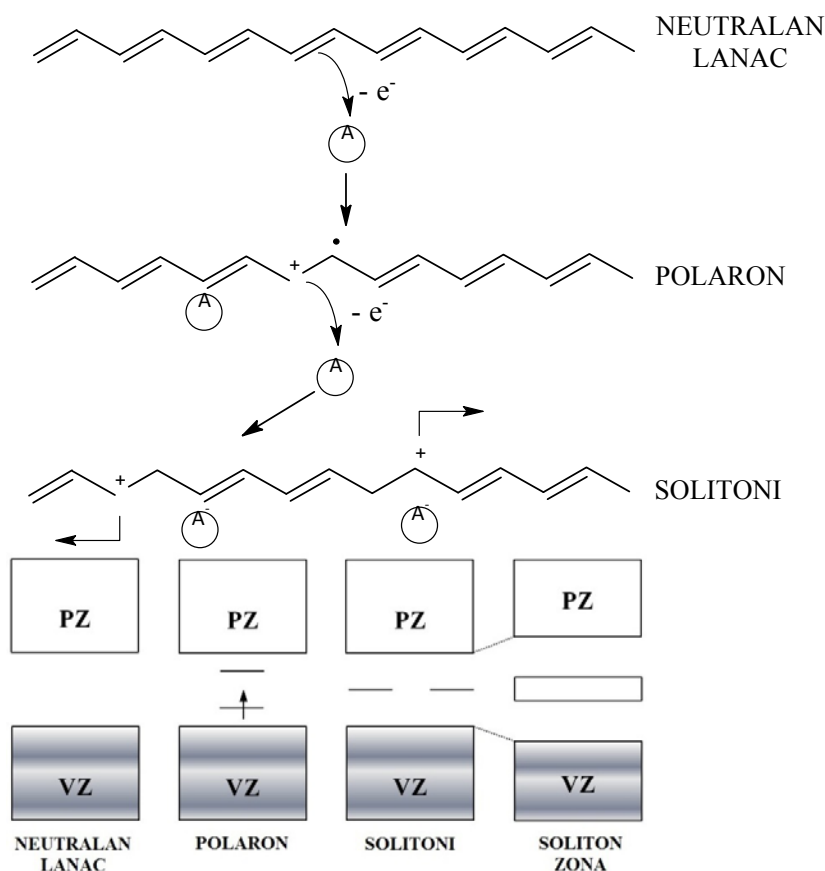
Ovo je samo jedna od teorija o poreklu provodljivosti kod provodnih polimera, razvijena za polipirrol i neke druge polimere, i publikovana od strane Bredasa i saradnika ^[45]. Iako su teorijski proračuni predviđali da je bipolaronsko stanje energetski povoljnije od polaronskog stanja, široko je prihvaćeno stanovište da su polaroni glavni nosioci naelektrisanja odgovorni za visoku provodljivost PANI ^[282-285]. Bipolaroni mogu koegzistirati sa polaronima u datom uzorku PANI u izvesnoj meri, međutim pokazano je da bipolaroni ne odgovaraju provodnim regionima u PANI ^[286,287].

Novija otkrića o provodljivosti dopiranog poliizoprena koji nije konjugovan polimer mogla bi rezultirati novom teorijom o provodljivosti polimera po kojoj dopant elektron-akceptor izvlači elektron iz izolovane dvostruke veze ostavljajući šupljinu koja može preskakati sa lanca na lanac ^[43]. Samolokalizovana ekscitacija može, pored hemijskog dopiranja, biti generisana i svetlosnim zračenjem. U Tabeli 1 su prikazane strukturne forme samolokalizovanih ekscitacija.

Tabela 1. Samolokalizovana ekscitovana stanja konjugovanih polimera

Samolokalizovana ekscitacija	Hemijski oblik	Naelektrisanje	Spin
pozitivan polaron	radikal katjon	+ e	$\frac{1}{2}$
negativan polaron	radikal anjon	- e	$\frac{1}{2}$
pozitivan bipolaron	dikatjon	+ 2e	0
negativan bipolaron	dianjon	- 2e	0
neutralan soliton	neutralni radikal	0	$\frac{1}{2}$
pozitivan soliton	katjon	+ e	0
negativan soliton	anjon	- e	0

Početna oksidacija konjugovanog polimera sa *degenerisanom strukturom* osnovnog elektronskog stanja, *trans*-poliacetilena, stvara polarone koji se pojavljuju kao lokalizovana elektronska stanja simetrično locirana unutar zabranjene zone ^[288,290]. Dalja oksidacija ovog polimera stvara dikatjone. Pošto je osnovna struktura *trans*-poliacetilena dvostruko degenerisana, katjoni nisu snažno vezani jedni za druge i mogu slobodno da se kreću duž lanca polimera (uz pretpostavku da je lanac beskonačne dužine).



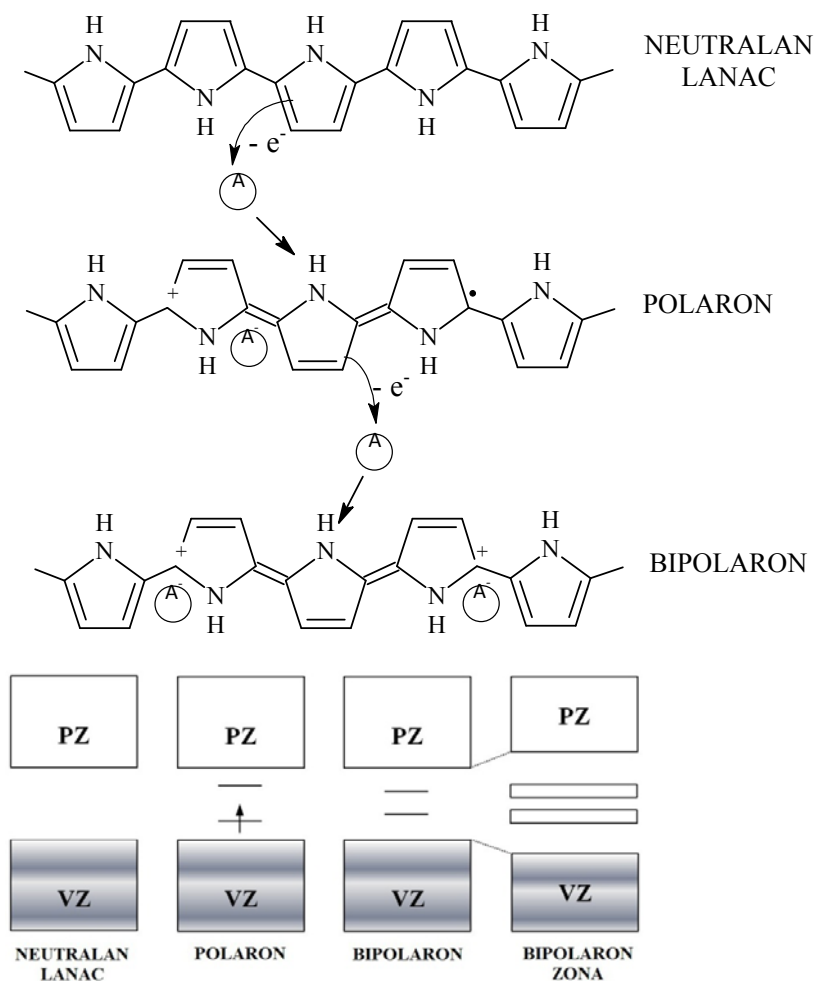
Slika 3. Oksidacija *trans*-poliacetilena i formiranje polarona i solitona.

Neinteragujući naelektrisani defekti koji imaju dva stanja suprotne orijentacije, ali iste energije, predstavljaju solitone. Formacija solitona rezultuje kreiranje novih lokalizovanih elektronskih stanja koja se sada pojavljuju na sredini zabranjene zone (energetskog procepa). Na dovoljno visokim nivoima dopiranja, naelektrisani solitoni međusobno interaguju formirajući soliton zonu, koja može eventualno da se spoji sa ivicama zona i na taj način se dobija formacija prave metalne provodljivosti. Na slici 3 je šematski prikazana oksidacija *trans*-poliacetilena i formiranje polaron i soliton stanja [44,290].

Kod dopiranja konjugovanih polimera sa *nedegenerisanom strukturom* osnovnog elektronskog stanja (kao što je polipirrol) elektron se uklanja iz sistema π veza kreirajući slobodan radikal i pozitivno naelektrisanje (katjon bez spina). Radikal i katjon su međusobno spojeni preko lokalne rezonance naelektrisanja i radikala (kao deo hinonoidnog prstena). Distorzije u elektronskoj strukturi proizvedene ovim putem imaju višu energiju od energije preostalog dela lanca (na kreiranje i odvajanje ovih defekata se troši značajna količina energije). Ovo ograničava broj hinonoidnih prstena koje povezuju ove dve formacije zajedno, što nije slučaj kod degenerativno konjugovanih polimera kao što je *trans*-poliacetilen. Distorziono istezanje rešetke se događa preko četiri pirolova prstena u polipirrolu [45,288]. Ova kombinacija naelektrisane rešetke i radikala se naziva polaron. Polaron može imati formu radikal katjona (hemijska oksidacija) ili radikal anjona (hemijska redukcija). Formiranje polarona rezultuje kreiranjem novih lokalizovanih elektronskih stanja u zabranjenoj zoni. Energetsko stanje polarona kod polipirola se simetrično nalazi oko 0,5 eV od ivice zona [45]. Na slici 4 je prikazana oksidacija polipirola i formiranje polaron i bipolaron stanja.

Nakon dalje oksidacije slobodnih radikala dolazi do uklanjanja polarona i kreiranja novog defekta nazvanog bipolaron. S druge strane, uklanjanjem dodatnog elektrona iz neutralnog dela lanca se mogu stvoriti dva polarona. Termodinamički je proces formiranja bipolarona povoljniji od formiranja dva polarona. Na višim nivoima dopiranja, energetski gledano je moguće da se dva polarona istog lanca kombinuju i formiraju bipolaron. Dodatna oksidacija je praćena eliminacijom polarona i pojavom novih lokalizovanih bipolaron stanja. Ovo novo prazno stanje bipolarona je takođe smešteno simetrično unutar zabranjene zone na oko 0,75 eV od ivica zone u slučaju

polipirola. Nastavkom dopiranja polimera se stvara dodatno lokalizovano stanje bipolarona gde, na dovoljno visokom nivou dopiranja, dolazi do preklapanja i do stvaranja kontinualne bipolaron energetske zone. Širina zabranjene zone kod polimera takođe raste tokom ovog procesa jer se formiranje novih stanja bipolarona dešava na račun ivica zona. Kod veoma visokog nivoa dopiranja polimera, teorijski je moguće da će se gornje i donje bipolaron zone spojiti sa VZ i PZ i formirati zone kao kod provodljivosti metala ^[44].



Slika 4. Oksidacija polipirola i formiranje polarona i bipolarona.

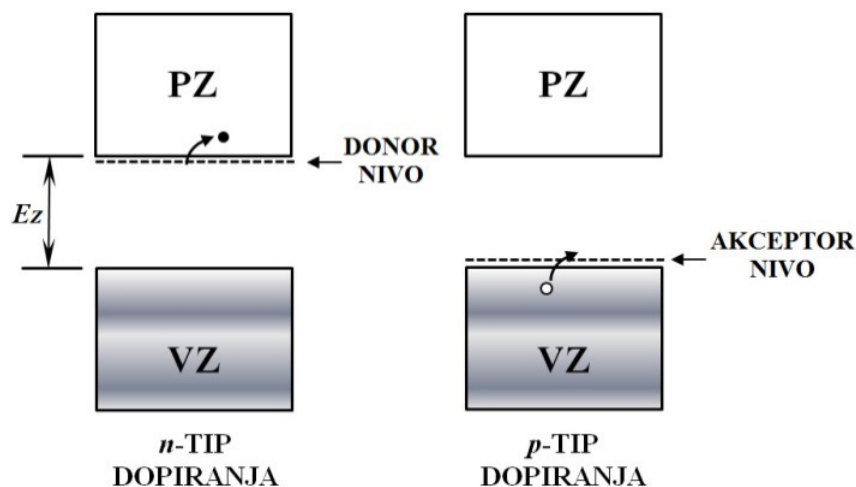
Konačno se može zaključiti da su kod dopiranja konjugovanih polimera dodatna naelektrisanja, kreirana oksidacijom ili redukcijom, na lancu konjugovanih polimera smeštena u lokalizovanim elektronskim stanjima unutar zabranjenih zona češće nego u okviru postojećih energetskih zona u formi slobodnih nosilaca naelektrisanja.

Na nižim nivoima dopiranja, defekti stvoreni prenosom naelektrisanja su u formi polarona, koji se sastoje od neuparenih elektrona lokalizovanih u deformisanom području kristalne rešetke. Kada se proces dopiranja nastavi, slobodni radikali se eliminišu direktnom jonizacijom polarona ili reakcijom dva polarona koja se nalaze na istom lancu. Kod nedegenerativnih konjugovanih polimera, dva polarona se međusobno spajaju u parove i formiraju bipolarone. U slučaju degenerativnih konjugovanih polimera, formiraju se solitoni, koji se ne povezuju međusobno duž lanca polimera i jedina međusobna interakcija se dešava na veoma visokim nivoima dopiranja.

Energetsko stanje bipolaron zona kreira defekte simetrično locirane iznad valentne i ispod provodne zone dok forme solitona rezultuju stvaranjem strukturnih defekata smeštenih u sredinu zabranjene zone.

2.1.2.1. Mehanizam prenosa naelektrisanja

Prema jednom od koncepata, razvijenom za polipirol, poliparafenilen i poliacetilen, solitoni i bipolaroni su glavni nosioci naelektrisanja odgovorni za elektroprovodljivost, dok su prema drugom stanovištu, široko prihvaćenom za PANI, polaroni glavni nosioci naelektrisanja odgovorni za visoku električnu provodljivost ovog provodnog polimera. Precizan mehanizam provođenja još uvek nije dovoljno jasan. Problem leži u pokušaju da se prati putanja nosilaca naelektrisanja kroz polimer.



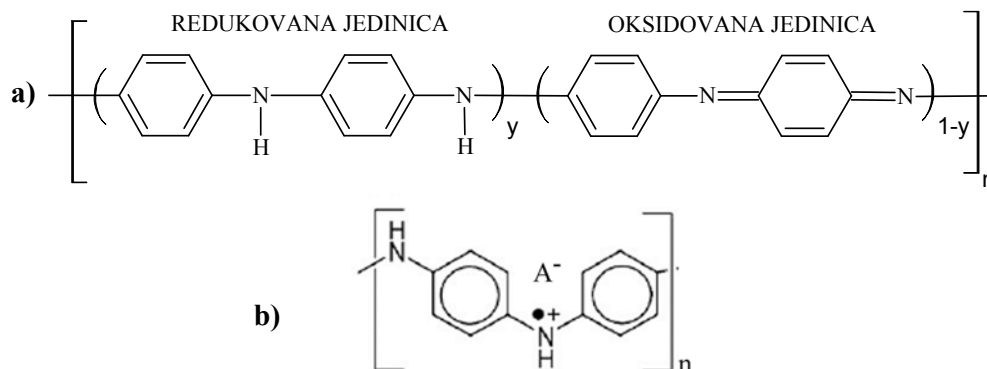
Slika 5. *n-tip dopiranja (dodavanje elektrona u PZ) i p-tip dopiranja (uklanjanje elektrona iz VZ).*

Na nižim nivoima dopiranja, defekti naelektrisanja polimernog lanca su ograničeni na lokalizovana stanja. Kako se nivo dopiranja povećava, ta stanja se preklapaju do formiranja zona solitona ili polarona. One će biti u potpunosti popunjene (*p*-tip dopiranja) ili u potpunosti prazni (*n*-tip dopiranja) (slika 5) ^[45]. Samo na veoma visokim nivoima dopiranja će se ove zone u krajnjem stadijumu spojiti sa valentnom i provodnom zonom i stvoriti strukturu provodljivosti kao kod metala. Poznato je da se ovaj krajnji stadijum javlja samo kod malog broja provodnih polimera ^[44].

Svi ovi polimeri sadrže mešavinu kristalne i amorfne strukture. Potrebno je razmotriti prenos naelektrisanja duž i između polimernih lanaca kao i veza formiranih u višefaznom sistemu. Glavni mehanizam uključuje kretanje nosilaca naelektrisanja između solitona, polarona ili bipolaron stanja. S druge strane, u slučaju nehomogenog dopiranja se proizvode regioni koji imaju provodljivosti kao kod metala, rasuti po izolovanom matriksu. U tom slučaju, kretanje nosilaca naelektrisanja između visoko provodnih oblasti obezbeđuje provodljivost ^[45]. Transfer naelektrisanja između ovih visokoprovodnih oblasti nastaje i termalnom aktivacijom. Ovo je u saglasnosti sa činjenicom da je provodljivost funkcija temperature. Veliki broj modela transporta naelektrisanja je opisan u poslednjih dvadesetak godina. Ovo uključuje, na primer, intersoliton skokove ^[291], skokove između lokalizovanih stanja uz vibracije rešetke ^[292], međulančane skokove kod bipolarona ^[293], trodimenzionalne skokove različitih opsega, tunelovanje između provodnih oblasti.

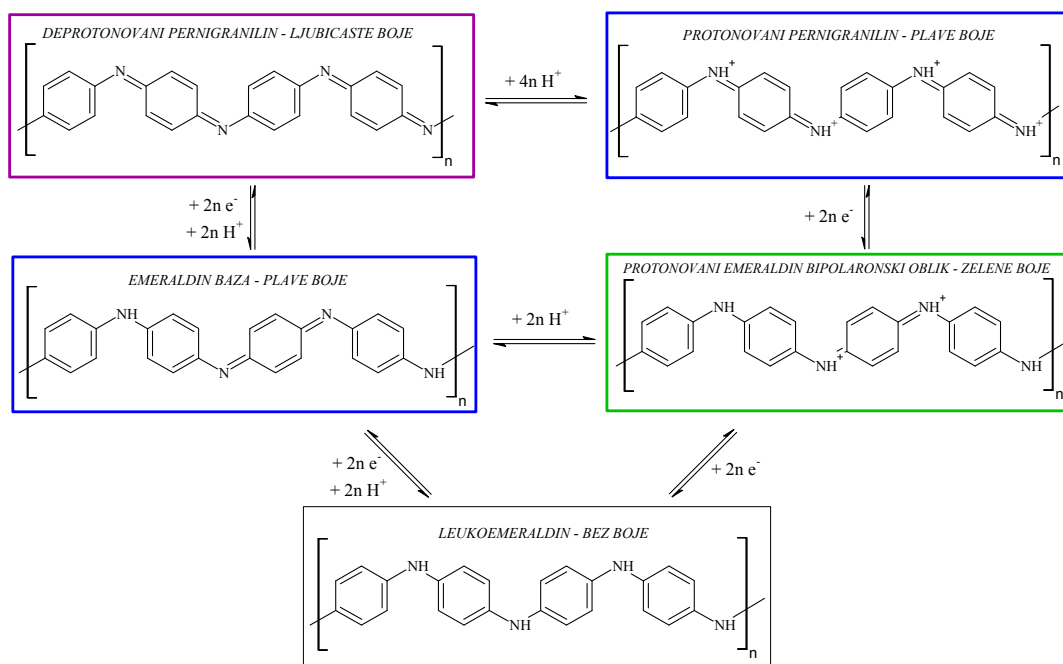
2.2. Sinteza i karakteristike polianilina

Polianilin spada u poliaminoaromate. U zavisnosti od uslova sinteze i dopiranja PANI može da se dobije u različitim oblicima. Na slici 6a je data osnovna struktura PANI. Kada se PANI sastoji od potpuno redukovanih jedinica tj. nalazi se u potpuno redukovanom obliku ($y = 1$), naziva se *leukoemeraldin*. U potpuno oksidovanom obliku ($y = 0$) se naziva *pernigranilin*, a kada je 50% oksidovan ($y = 0,5$) naziva se *emeraldin* ^[46]. Polianilin se dopira protonacijom i anjonima (kontra-jonima). Elektroprovodni oblik polianilina je predstavljen na slici 6b.



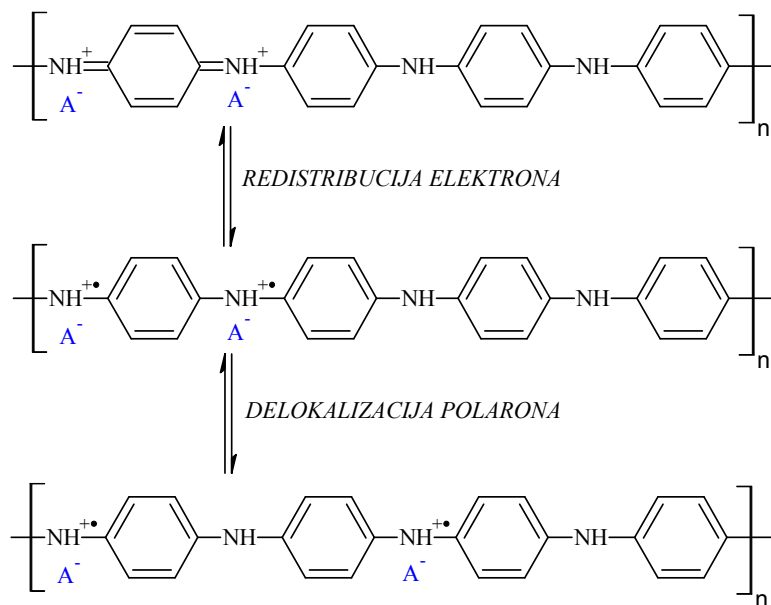
Slika 6. a) osnovna struktura baznih, neprovodnih formi polianilina; b) elektroprovodni oblik polianilina: emeraldin so u polaronskoj formi (A^- označava dopant anjon).

Provodni protonovani emeraldin se dobija kao proizvod polimerizacije. Njegova konverzija u neprovodni oblik emeraldin baze (EB-PANI) posle tretmana alkalnim rastvorima (npr. NH_4OH) je jedna od najpoznatijih reakcija PANI. Redukcija emeraldina do leukoemeraldina i oksidacija do pernigranilina je povezana sa smanjenjem provodljivosti. Sve ove transformacije se manifestuju promenama boje i prikazane su na slici 7 [47,48].



Slika 7. Protonovani emeraldin (bipolaronska forma) dobijen nakon polimerizacije anilina može biti oksidovan do pernigranilina ili redukovano do leukoemeraldina. Emeraldin i pernigranilin mogu biti deprotonovani do odgovarajućih baza.

Preuzeto i prilagođeno uz odobrenje iz [48] Copyright © 1996, Elsevier.



Slika 8. Različite forme protonovanog emeraldina (emeraldin soli).

Preuređivanja elektrona u strukturi emeraldin soli su prikazana na slici 8. To pomaže da se razume zašto protonovani emeraldin, PANI „emeraldin so“ (ES-PANI), sadrži frakciju nesparenih elektrona, stabilnih katjon-radikala. Dva elektrona, svaki iz elektronskih parova na azotovim atomima iminohinonoidnih grupa, formiraju „treću dvostruku vezu“ za kompletiranje benzenoidnog prstena. Pojedinačni neupareni elektroni preostali na azotovim atomima predstavljaju katjon-radikale u hemijskoj terminologiji, tj. polarone u domenu fizike. Polaroni se raspodeljuju duž PANI lanaca formirajući polaron rešetku odgovornu za provodljivost PANI^[49]. Formiranje bilo kog lanca polimera ima tri važne faze: (1) inicijalnu fazu formiranja, (2) rast lanca (propagaciju) i (3) prekid rasta lanca. Ovo važi i za PANI. PANI se uglavnom dobija direktnom oksidacijom anilina pomoću odgovarajućeg hemijskog oksidacionog agensa ili elektrohemijom oksidacijom na različitim elektrodama. Prvi rad u vezi oksidacije aromatičnih amina je napisan pre skoro 150 godina. Kada u prisustvu H₂SO₄ ili HCl anilin oksidiše na platinskoj elektrodi uočava se formiranje tamnog, crnkastog taloga^[50]. Prvi proces, koji je uočio Lightfoot^[51], pretrpeo je brojne promene. Volkov^[52] smatra da je neverovatno da produkti dobijeni elektrolizom predstavljaju istovetne strukture poput onih dobijenih hemijskom oksidacijom u rastvoru. U prvom slučaju, mehanizam bi bio posledica radikala adsorbovanih na površini elektrode, dok bi u drugom slučaju to bilo zbog radikala distribuiranih u rastvoru.

Povrh toga, Bard sa saradnicima ^[53] i Genies sa saradnicima ^[54] su primetili da prvi „slojevi“ PANI deponovani na elektrodi imaju različite karakteristike od narednih „slojeva“. Većina autora se slaže sa tim da karakteristike polimera zavise od načina sinteze. Dva najčešća načina sinteze su klasična hemijska sinteza i elektrohemijska sinteza.

2.2.1. Klasična hemijska sinteza polianilina (KHS)

Pri mnogobrojnim istraživanjima sinteze PANI korišćena su različita hemijska oksidaciona sredstva: $K_2Cr_2O_7$ ^[55-57], $(NH_4)_2S_2O_8$ ^[56-61], H_2O_2 , $Ce(NO_3)_3$ i $Ce(SO_4)_4$ ^[62,63], KJO_3 ^[17,64]. Hand i Nelson ^[62,63] su koristili količine hemijskog oksidacionog sredstva koje su u višku u odnosu na stehiometrijske ekvivalente, MacDiarmid i saradnici ^[58,59] su koristili stehiometrijski ekvivalentne količine oksidacionog sredstva, dok su Genies i saradnici češće koristili količine u manjku u odnosu na stehiometrijske ekvivalente. Ukoliko se koristi prevelika količina oksidacionog sredstva može se uočiti degradacija polimera ^[55-57].

Reakcija se uglavnom odvija u kiseljoj sredini, posebno u prisustvu H_2SO_4 , pri pH vrednosti između 0 i 2 ^[55-57,62]. Dok je MacDiarmid sa saradnicima ^[58,59] koristio HCl na pH 1, Genies i saradnici ^[65] su koristili eutektičku smešu HF i NH_3 , čija je opšta formula NH_4F , 2.3 HF (tzv. BN rastvor), gde je pH vrednost verovatno manja od 0. Ponekad autori dodaju alkalne ili amonijum soli u rastvor koje deluju kao pufer, povećavaju provodljivost rastvora, prinos polimerizacije i poboljšavaju kvalitet dobijenih polimera. Jedan od kriterijuma koji regulišu kvalitet materijala je njegova molekulska masa. Svi autori se slažu oko toga da su karakteristike materijala, naročito stabilnost, izraženije kada su molekulske mase veće. Takođe, polimerizacija anilina je proučavana u neutralnoj i baznoj sredini i acetonitrilnom (sa i bez piridina) i vodenom rastvoru pri pH vrednostima u opsegu od 9 do 10 ^[66,67]. Koncentracije korišćenog monomera znatno variraju kod raznih autora i kreću se od 0,01 do 1 mol dm⁻³.

Kada se anilin u reakcionoj posudi pomeša sa hemijskim oksidacionim sredstvom, i ostavi da stoji određen vremenski period (koji zavisi od temperature i koncentracije aktivnih vrsta), rastvor postepeno postaje obojen i zapaža se pojavljivanje crnog taloga ^[60]. Boja rastvora potiče od formiranja oligomera rastvorljivih u primenjenom rastvaraču. Genies i saradnici ^[54,55] su primetili da se ovaj fenomen javlja u većini

primenjenih rastvarača, osim u slučaju BN rastvora. Evidentno je da su parametri prinosa polimerizacije od primarnog značaja, naročito kada su manji od 100 %, što je najčešći slučaj. U tom slučaju, loše definisani proizvodi mogu prouzrokovati da karakterizacija, određivanje strukture i mehanizam polimerizacije ne mogu biti pravilno ocenjeni.

Jozefowicz i saradnici ^[60] su pokazali da se oksidacija anilina hemijskim oksidacionim sredstvom može odigravati na sobnoj temperaturi. U svakom slučaju, reakcija se dešava sa brzinom koja postaje zavisna od temperature u opsegu od 0 do 80 °C. Entalpija reakcije je visoka ($\Delta H = - 372 \text{ kJ mol}^{-1}$) i ne varira u zavisnosti od inicijalne temperature u opsegu od 0 do 77 °C ili sa koncentracijom anilina, ali se linerano menja u zavisnosti od koncentracije oksidacionog sredstva. Osim toga, oni navode energiju aktivacije $44,3 \pm 2,1 \text{ kJ mol}^{-1}$ koja ne zavisi od reakcionih uslova. Konačno, autori su zaključili da se reakcija oksidacije anilina može posmatrati u dve faze:

- 1) Spora „netermička“ faza koja zavisi od pH, temperature i koncentracije reaktanata. Ova faza je u skladu sa Arenijusovim zakonom za temperature između 0 do 50 °C;
- 2) Brza egzotermna faza kod koje temperatura zavisi i neznatno varira od koncentracije oksidacionog sredstva.

U opštem slučaju, polimer sintetizovan navedenim metodama se odvaja od reakcione smeše procesom filtracije. Talog se zatim ispira i stabilizuje korišćenjem odgovarajućeg rastvarača u zavisnosti od prirode istraživanja. Odvajanje taloga se može vršiti i centrifugiranjem. Četiri glavna faktora koji utiču na reakciju polimerizacije i prirodu finalnog produkta su: priroda i pH sredine, koncentracija oksidacionih sredstava, trajanje reakcije i temperatura sredine. Najpogodnija oksidaciona sredstva za polimerizaciju su APS i KJO_3 . Kada se APS koristi kao oksidaciono sredstvo, elementarni sastav, provodljivost i stepen oksidacije nastalog polimera ne zavise od vrednosti početnog odnosa broja molova anilina/APS, r , kada je $r \leq 1,15$ ^[277]. KJO_3 je pogodan jer daje dobar kvalitet uzorka za širok opseg parametara sinteze ^[44,68,279]. Prinos PANI raste sa vremenom reakcije (0 - 2 h), kada je $r \leq 1,15$ ^[280]. Nakon toga, vreme reakcije ima samo ograničen uticaj na produkt reakcije, provodljivost i elementarni sastav polimera. Brzina polimerizacije zavisi od temperature, pa je minimalno vreme reakcije na -15 °C oko 15 h, dok je oko 4 h dovoljno na 0 °C ili 6 h na

-3 °C ^[277]. Niže reakcione temperature uslovljavaju duže vreme reakcije ^[44,68]. Viskoznost PANI (soli ili baze) raste sa smanjenjem temperature polimerizacije do -5 °C ^[281].

Ispitivan je uticaj temperature polimerizacije na molekulsku masu i električnu provodljivost PANI kod KHS sinteze ^[69,70]. Ustanovljeno je da molekulska masa PANI raste kada reakciona temperatura opada. Molekulska masa PANI naglo opada sa porastom temperature reakcije zbog kondenzacije radikal katjona, koji gube proton predajući ga protonovanoj emeraldin formi PANI. Polimerizacija katjonskog lanca se obično izvodi na nižim temperaturama u rastvaraču sa visokom dielektričnom konstantom, što favorizuje inicijalnu fazu i rast lanca dovodeći do većih molekulskih masa. Dakle, niske temperature povećavaju dipolni momenat i to favorizuje produkciju viših molekulskih masa PANI u poređenju sa PANI koji se dobija na sobnoj temperaturi. Takođe je utvrđeno da će mehaničke i termičke karakteristike PANI pripremljenog na nižoj temperaturi biti bolje zbog većih molekulskih masa produkata ^[71,72].

2.2.2. Elektrohemijska sinteza polianilina

Anodna oksidacija anilina na inertnoj metalnoj elektrodi je najčešće primenjen metod za elektrohemijsku sintezu PANI. Ovaj metod se koristi od kada se primetilo da elektrohemijske metode imaju određene prednosti u odnosu na standardne hemijske metode. Rezultujući produkt je „čist“ i nije obavezno da bude ekstrahovan iz smeše rastarača, oksidacionog sredstva i monomera. Ovaj metod nudi mogućnost korišćenja fizičkih spektroskopskih tehnika, kao što su vidljiva, IC, i ramanska spektroskopija, elipsometrija i konduktometrija za karakterizaciju „*in situ*“.

Anodna oksidacija anilina se u opštem slučaju vrši na materijalu inertne elektrode koja je obično platina ^[54,55,67,73-82]. Ipak, nekoliko studija je sprovedeno sa drugim materijalima elektrode, kao što su gvožđe, bakar, cink, hrom-zlato, olovo, paladijum, i različiti tipovi ugljenika (staklasti, pirolitički i grafit) ili na poluprovodnicima. Deponovanje PANI je vršeno i na optički transparentnim elektrodama (OTE), uglavnom formirani od stakla ili filmova polimera, koje su postale provodne depozicijom platine ili oksidima zlata, indijuma ili kalaja. Bacon ^[74] pretpostavlja da anodna oksidativna polimerizacija u kiseloj sredini, pored produkata deponovanih na elektrodi, proizvodi i

rastvorljive benzidine. Ovaj fenomen pokazuje uticaj na prijanjanje i homogenost taloženja PANI. Pod ovim uslovima je prinos polimerizacije manji od 100%. Anodna oksidacija anilina se obično vrši na sobnoj temperaturi. Brzina reakcije je proporcionalna temperaturi u opsegu od 0 do 60 °C ^[81]. Mohilner i saradnici ^[73] su pokazali da se reakcija dešava bimolekulskim procesima koji uključuju radikal katjone, i ima ukupnu entalpiju $\Delta H = -121 \text{ kJ mol}^{-1}$; u ovom slučaju broj elektrona, n , je proračunat i iznosi 1,2 - 1,3, dok je Bacon ^[74] dobio vrednost $n = 2$. Teoretski, za polimerizaciju anilina su neophodna dva elektrona i određeni broj dodatnih elektrona da bi se polimer oksidovao.

Elektrohemijska sinteza PANI anodnom oksidacijom na inertnoj elektrodi ima nekoliko prednosti u odnosu na KHS. Dopiranje je homogeno, moguće je kontrolisati parametre polimerizacije (gustina struje, napon itd.), a posebno je pogodna ukoliko je potrebna dalja elektrohemijska analiza. Ipak, produkti polimerizacije su ograničeni na oblast radne elektrode ^[68]. Istraživanja od strane različitih autora ^[83] dovela su do zaključka da na elektrodepoziciju PANI u vodenom rastvoru ima uticaj koncentracija anjona, a ne koncentracija kiseline, iako je kisela sredina uslov za polimerizaciju.

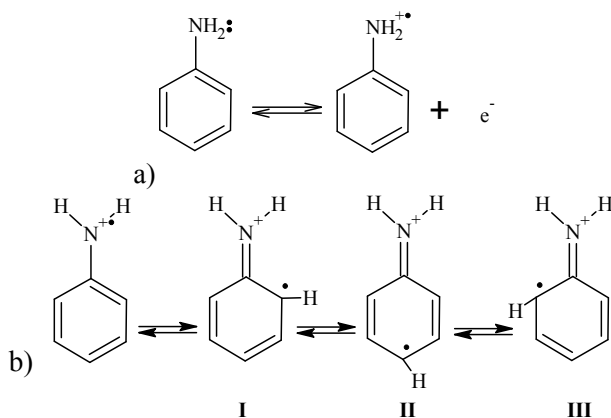
2.2.3. Sintaza polianilina drugim metodama

Millard ^[84] i Shen ^[85] su razvili metod polimerizacije u gasnoj fazi pomoću plazme. Diaz i saradnici ^[86] su koristili ovaj metod za sintezu različitih vrsta provodnih polimera. Ovaj metod je uglavnom korišćen za oksidaciju anilina i nekoliko njegovih supstituisanih derivata. Prednost ovog procesa leži u činjenici da se polimerizacija monomera vrši u odsustvu i oksidacionog sredstva i rastvarača. Krajnji produkt je ekstremno „čist“, dobija se u nedopiranom stanju i ne zahteva se razdvajanje od drugih vrsta. Osim toga, nije potrebno da materijal bude provodan. S druge strane, energija koja prati plazmu je često veoma visoka i dovodi do degradacije polimera. Nayak i Bhakta ^[87], kao i Nedungadi sa saradnicima ^[88] su pokazali da je polimerizacija anilina moguća u dvofaznom sistemu. Polarna faza se sastoji od vodenog rastvora FeCl_2 i 0,1 M H_2SO_4 , dok nepolarna faza sadrži anilin i smešu toluena i benzena. PANI se formira na granici faza dva rastvora. Elektrohemijska metoda takođe može biti povezana sa dvofaznim sistemima. Salaneck i saradnici ^[89] su uspešno deponovali pare PANI na kvarcu zagrevanjem neutralog emeraldina na 350 °C. Rezultujući produkt je sadržao

nešto kraće lance ali sa dosta manjim sadržajem kiseonika. Takođe, supstituisani anilin je predmet mnogih istraživanja, može biti pripremljen različitim metodama i korišćen za formiranje interesantnih „poluprovodnih polimera“. Posebnu metodu sinteze PANI čini sinteza uz korišćenje mikrotalasa. Unapređena mikrotalasna sinteza PANI je korišćena u eksperimentalnom radu u ovoj tezi za dobijanje PANI i detaljnije je objašnjena u poglavlju 2.5.

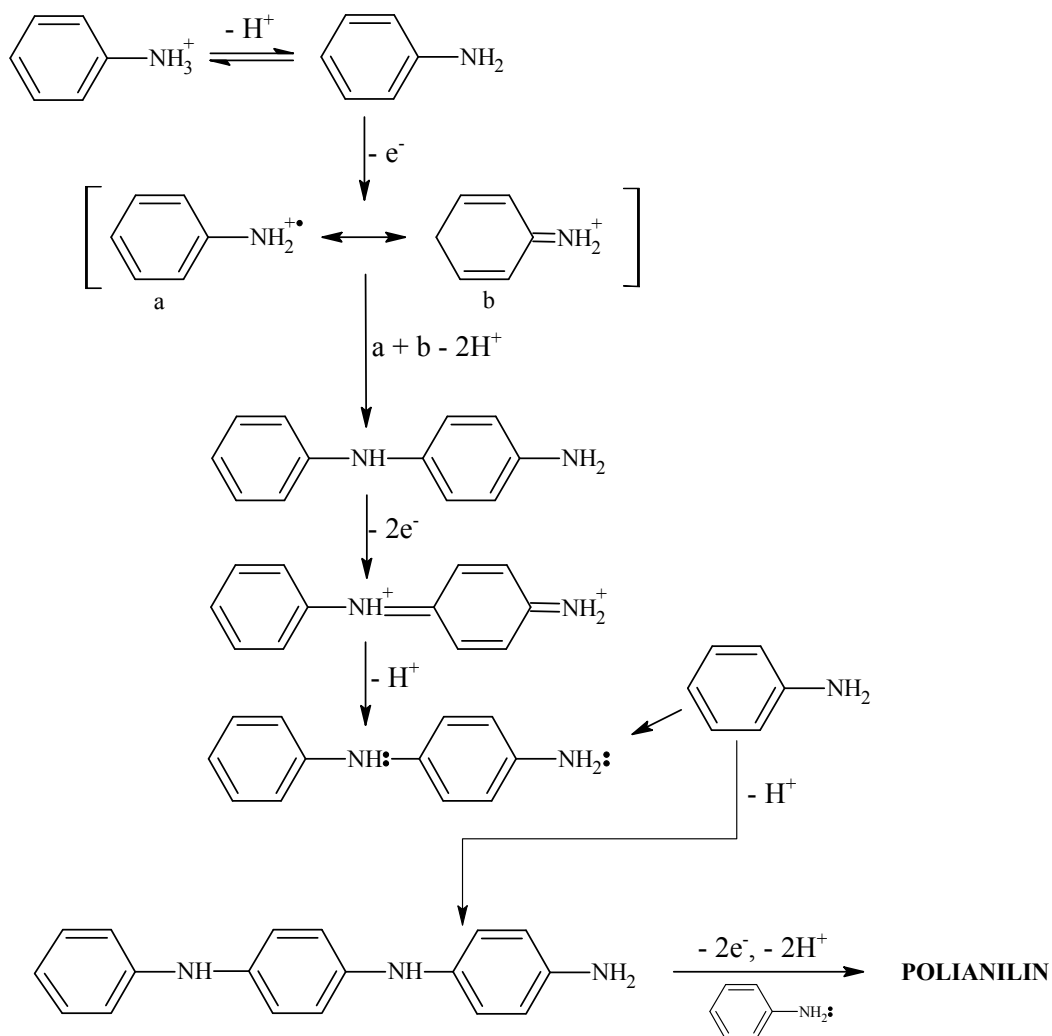
2.2.4. Mehanizmi polimerizacije anilina

Širok opseg različitih metoda koje se koriste za pripremu PANI dovodi do formiranja produkta čija se priroda i karakteristike veoma razlikuju. Kao rezultat mnogih studija objavljenih o PANI i njegovim derivatima, autori su predložili veliki broj različitih mehanizama polimerizacije. Prema većini autora, prvi korak oksidacije anilina je formiranje katjon radikala (slika 9a), koji je nezavistan od pH vrednosti sredine (bilo da je kisela ili bazna), i preovladavajući je kriterijum za reakciju polimerizacije. Ovaj katjon radikal je rezonantno stabilizovan i može se predstaviti rezonantnim kanoničnim formama (slika 9b).



Slika 9. a) formiranje katjon radikala; b) rezonantne kanonične forme katjon radikala.

Mehanizam oksidativne polimerizacije anilina, preporučen od strane Wei sa saradnicima ^[91] je prikazan na slici 10. Najsporiji stupanj polimerizacije anilina je oksidacija monomera anilina do forme dimera, zbog toga što je oksidacioni potencijal anilina viši od oksidacionog potencijala dimera i kasnije formiranih oligomera. Dimeri se odmah oksiduju a zatim elektrofilni aromatični prsten dimera reaguje sa monomerom anilina, što je praćeno daljom oksidacijom i deprotonovanjem gde kao rezultat nastaju trimeri. Ovaj proces se ponavlja i dovodi do formiranja PANI.



Slika 10. *Mehanizam oksidativne polimerizacije anilina.*

Preuzeto i prilagođeno uz odobrenje iz [91] Copyright © 1990, American Chemical Society.

2.2.5. Uticaj pH vrednosti na sintezu polianilina

PANI se obično sintetishe hemijskom oksidacijom anilina ili njegovih soli (anilin hlorida ili anilin sulfata) u kiselim vodenim sredinama sa KJO_3 i APS kao najčešće korišćenim oksidacionim sredstvima ^[49,92-95].

Proń i saradnici ^[275] su publikovali da se KJO_3 u vodenom rastvoru HCl može upotrebiti za sintezu PANI dobrog kvaliteta na temperaturi od 0 °C. Oni su tvrdili da JO_3^- anjon deluje kao šest-elektron akceptor prema sledećoj jednačini:



Navodi se i alternativna polu-reakcija u kojoj JO_3^- anjon reaguje kao pet-elektron receptor, iako se redoks potencijal za ove dve polu-reakcije gotovo ne razlikuje ^[276]:



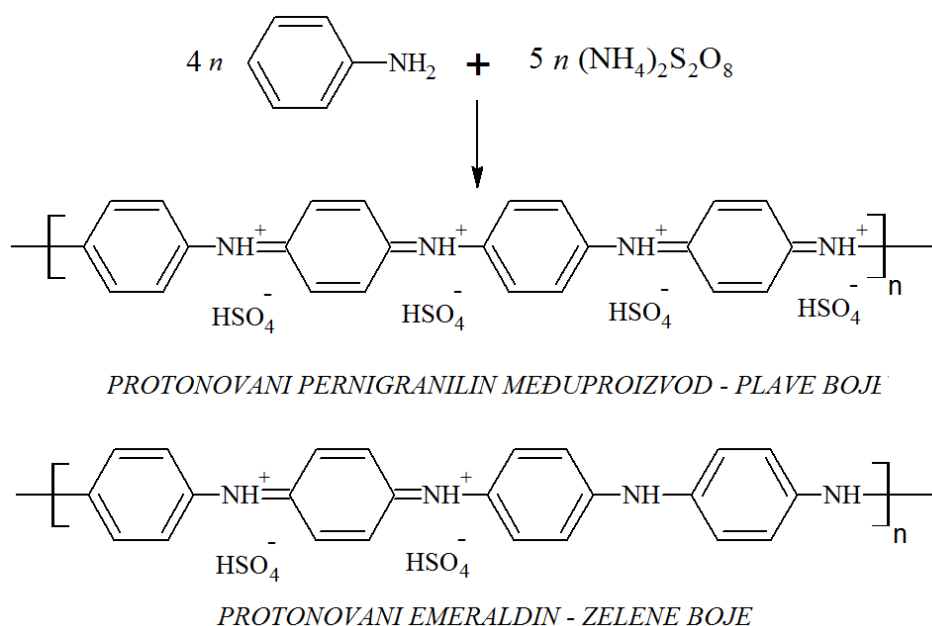
U daljim analitičkim metodama je pokazano da je sadržaj joda u PANI gotovo zanemarljiv (ispod detekcionog limita od 0,3 %), za početni odnos molova KJO_3 /anilin od 0,065. Armes i Aldissi ^[17] su istraživali polimerizaciju anilina na 25 °C koristeći KJO_3 kao oksidaciono sredstvo, uz dopiranje sa HCl, u širokom opsegu eksperimentalnih uslova. Prinos reakcije na 25 °C je postao konstantan nakon 6 h, ukazujući na to da je polimerizacija završena. Za vremena reakcije veća od 1 h provodljivost PANI je bila u konstantna, ali je za kraće vreme reakcije provodljivost PANI bila viša. Jasno je da jod potiče od KJO_3 oksidacionog sredstva koji reaguje u skladu sa jednačinama (1) i (2) ili nekoj kombinaciji ova dva procesa. Bez obzira na mehanizam, u kratkom vremenu reakcije većina JO_3^- anjona ostaje neizreagovana a samim tim je i koncentracija jodnih vrsta u reakcionom rastvoru relativno niska. Kada se polimerizacija nastavlja količina JO_3^- anjona se smanjuje, jodne vrste se generišu i postaju ugrađene u PANI produkt ^[17].

U eksperimentima Armes i Aldissi ^[17] su dobijeni dobri prinosi PANI (~ 1 g), uz dovoljno dobru provodljivost (veću od 1 S cm⁻¹) pri dopiranju u opsegu koncentracija 0,5 - 2 M HCl. Niska kiselost (0,1 M HCl) prouzrokovala je dramatično smanjenje u prinosu PANI, koncentracije sa velikom kiselošću (3 M HCl) su imale loš uticaj na provodljivost, dok je npr. koncentracija 4 M HCl imala loš uticaj i na prinos i na provodljivost ^[17]. Sadržaj joda u uzorcima PANI pripremljenim sa 2 M HCl je značajno veći od onih koji su pripremljeni sa 0,5 M, 1 M ili 1,25 M. Uzorci PANI sintetisani sa 1,25 M HCl su pokazali najveću provodljivost, pa se ova koncentracija kiseline smatra najpogodnijom ^[17]. Rezultati masene spektrometrije ^[17] su pokazali prisustvo kovalentne veze između ugljenika i joda u produktima PANI. Poznato je da se oksidativna polimerizacija anilina odvija preko svetlo ljubičasto obojenog intermedijera, anilin radikal katjona ^[277]. Kada se u ovom procesu KJO_3 koristi kao oksidaciono sredstvo tada J_2 može biti generisan ili kroz reakciju (2) ili iz reakcije viška JO_3^- sa J^- ^[278]:



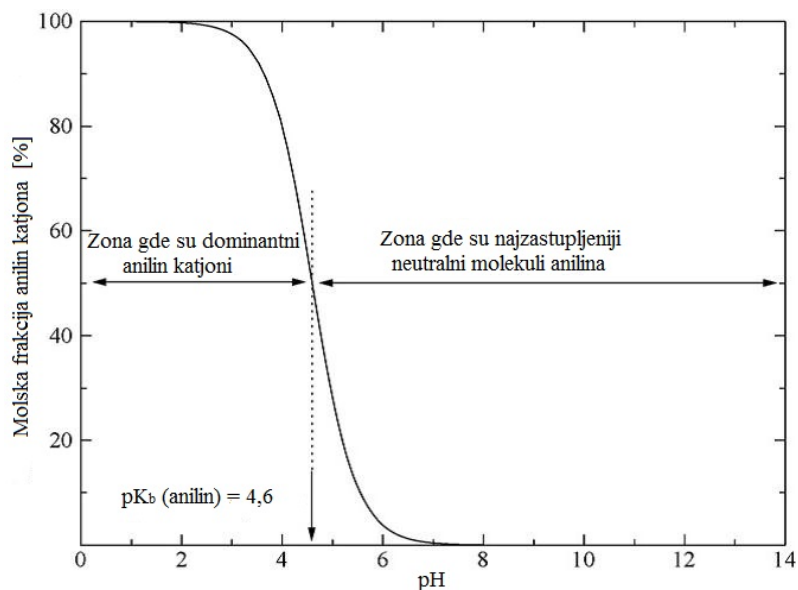
Može se reći da je hemijska priroda jednih vrsta u uzorcima PANI prilično složena, sa J_2 , J^- , J_3^- i najverovatnije kovalentno vezanim jodom u svim vrstama, ali u nepoznatim proporcijama.

Oksidacija anilina sa APS kojom se dobija zeleno obojeni PANI u emeraldin formi, dok se kao intermedijer javlja plavo obojeni protonovani pernigranilin, je prikazana na slici 11. Atom vodonika iz anilina u toku spajanja sa oligomernom ili polimernom strukturom se oslobađa kao proton. Na taj način se pH vrednost smanjuje u toku oksidacije anilina ^[96-102]. Takav proces se često naziva „pad pH“ prilikom pripreme PANI ^[101-103].

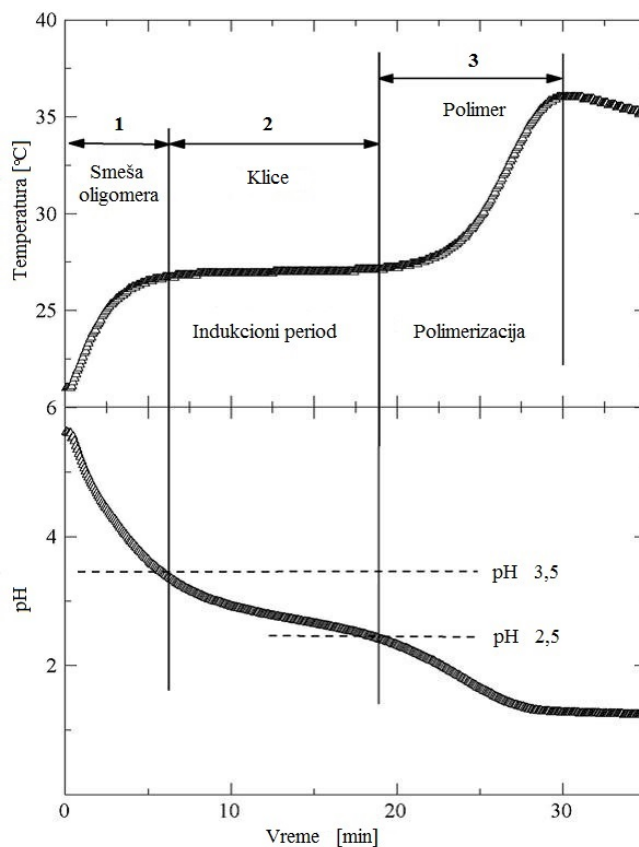


Slika 11. Oksidacija anilina sa APS u kiselj sredini.
Preuzeto i prilagođeno uz odobrenje iz [49] Copyright © 2010, Elsevier.

U zavisnosti od kiselosti reakcionog medijuma, odnos između neutralnog molekula anilina i anilin katjona varira. Na pH vrednosti 4,6 obe ove vrste postoje u jednakom odnosu. Na višim vrednostima pH dominiraju neutralni molekuli anilina, dok su anilin katjoni preovlađujuća vrsta na nižim vrednostima pH (slika 12). Anilin katjoni imaju veći oksidacioni potencijal od molekula aniline, teže se oksiduju i mehanizam njihove oksidacije je različit ^[104]. U eksperimentima sinteze se ispoljavaju različiti tipovi oksidacije u zavisnosti od vremena i pH vrednosti ^[96,97,99-102,105-107].



Slika 12. Konvertovanje neutralnog anilin molekula u anilin katjon pri određenoj pH vrednosti. Preuzeto i prilagođeno uz odobrenje iz [49] Copyright © 2010, Elsevier.



Slika 13. Faze oksidacije anilina za različite vrednosti pH . 0,2 M anilin oksiduje sa 0,25 M APS u vodenom rastvoru.

Preuzeto i prilagođeno uz odobrenje iz [49] Copyright © 2010, Elsevier.

Kada bi, pojednostavljeno, oksidacija anilina započela u vodi, tj. u blago kiseloj sredini zbog prisustva APS, mogu se razlikovati tri faze oksidacije u odnosu na vrste koje se oksiduju i produkte oksidacije (slika 13):

1) Brza egzotermna oksidacija neutralnog molekula anilina koja se ispoljava naglim povećanjem temperature i odgovarajućim padom pH vrednosti. Ova faza se odvija na $\text{pH} > 3,5$ pri čemu se formira smeša oligomera ^[49]. Temperatura prestaje da raste na nekom nivou isključivo zato što količina molekula anilina postaje sve manja, a koncentracija manje reaktivnih anilin katjona raste i postaje dominantna. U ovoj fazi nastaju neprovodni oligomeri anilina, u znatnoj meri razgranati, uključujući različite dimere i trimere anilina. Ovi dimeri i trimeri se delimično dalje oksiduju zajedno sa ostatkom anilina do većih oligomera. Sulfonacija/sulfatacija, se takođe može zapaziti u ovoj fazi oksidacije ^[49].

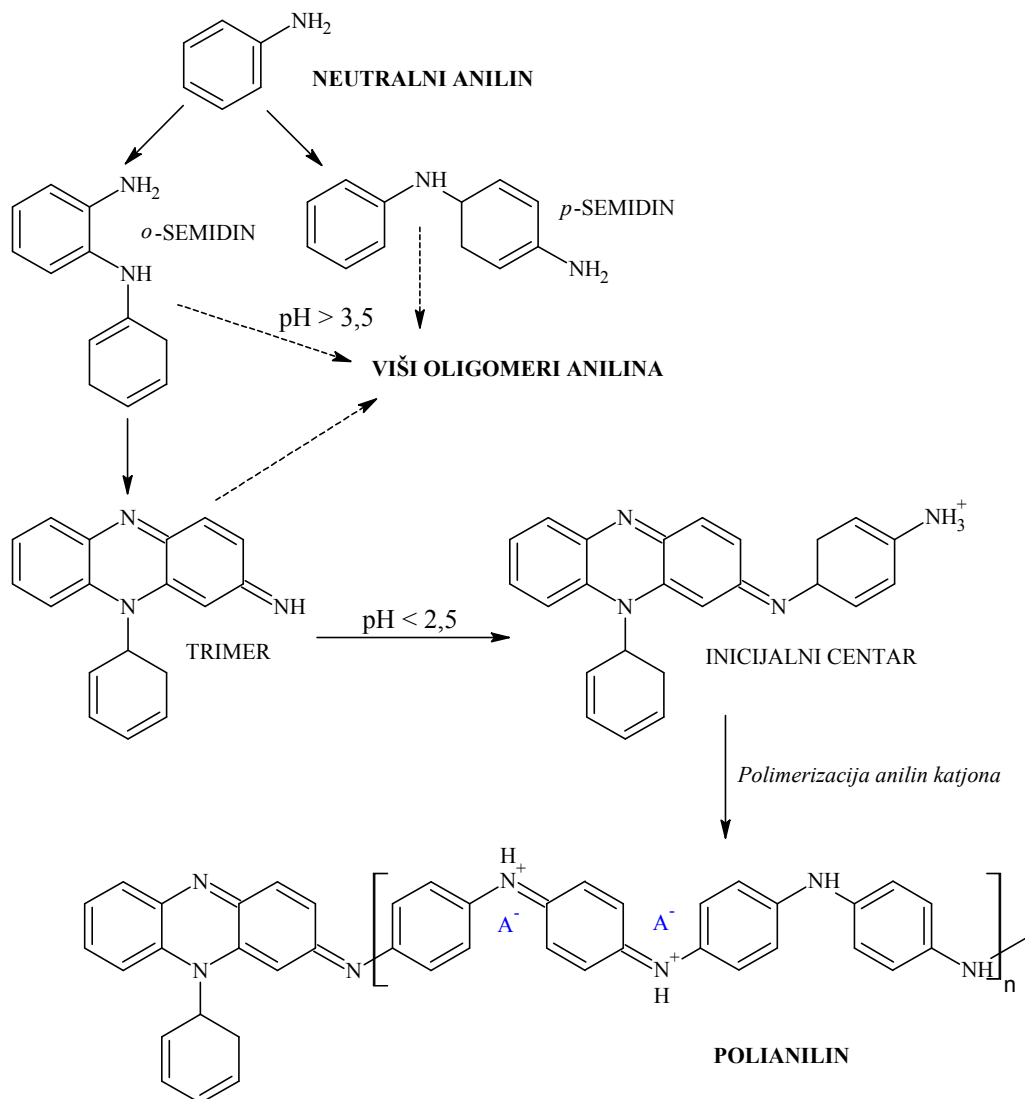
2) Faza koja sledi je tzv. indukciona faza. Mnogo niži nivo promena temperature u ovoj fazi je rezultat kompenzacije gubitaka temperature u interakciji sa okolinom. Vrednost pH se i dalje umereno smanjuje, što znači da se oksidacija nastavlja. Molekuli anilina su, bez obzira što su u ovoj fazi u velikom manjku, i dalje glavni reaktanti zbog njihove lakoće oksidacije. Pretpostavka je da takva oksidacija dovodi do proizvodnje kratkih formi oligomera nivoa dimera i trimera anilina, koji dalje ne rastu ^[108].

3) Polimerizacija anilin katjona odvija se predominantno na pH vrednostima manjim od 2,5 kada ova vrsta preovlađuje u odnosu na neutralni anilin. Tokom ove faze se uočava tipičan protonovani pernigranilin plave boje. Nagli toplotni rast je praćen masivnim generisanjem protona i brzim spajanjem molekula anilina u lance PANI. Krajnji proizvod oksidacije anilina u vodi se sastoji od komponenata oligomera i polimera. Mora se naglasiti da prelazna vrednost pH od 3,5 i 2,5 nije strogo fiksna, i mogu se razlikovati za $\pm 0,5$ u zavisnosti od uslova reakcije ^[49].

Oksidacija anilina može početi u baznoj ili kiseloj sredini. U procesu oksidacije mogu nedostajati pojedine faze, što zavisi od početne vrednosti pH reakcione smeše. Kada oksidacija počne pod alkalnim uslovima u 0,2 M NH_4OH , oligomeri anilina se ubrzano stvaraju i reakciona smeša postaje braon boje. Kratki oligomeri, čak i u stanju dimera, postaju rastvorni u vodi i stvaraju kristale. Posebno je površina kristala izložena APS i prisutni oligomeri se oksiduju do viših anilin oligomera braon boje, sastavljenih od

nekoliko desetina monomerskih jedinica anilina ^[98,105]. Oligomeri unutar kristala su zaštićeni od ovakvih oksidacija. Vrednost pH opada usled oslobađanja protona sa anilinskih jedinica i amino grupe pri reakciji povezivanja monomernih jedinica, ali ne ispod nivoa gde bi polimerizacija anilin katjona bila moguća. Proizvod oksidacije je samo smeša različitih oligomera. pK_a H_2SO_4 je oko 2, tako da na pH iznad 2 preovladjuju SO_4^{2-} joni u odnosu na HSO_4^- jone. Na vrednosti pH ispod 2 se dešava protonacija oksidovanih oligomera pernigranilinskog tipa koji kada su protonovani dobijaju veću oksidacionu moć i preuzimaju ulogu oksidacionog sredstva u redoks reakcijama sa anilin katjonom u toku faze akceleracije (drugog egzotermnog skoka u slučaju polazno slabo kisele sredine) ^[104].

PANI se pretežno sintetiše u kiseloj sredini, u rastvoru jakih kiselina. Kada se oksidacija anilina vrši u kiseloj sredini, npr. 0,1 M H_2SO_4 , egzotermna reakcija formiranja braon oligomera nije primetna zbog male količine koja se stvara. Mali početni porast temperature je posledica toplote mešanja. Kratki oligomeri, uglavnom semidin dimeri, se sporo proizvode zbog veoma niske koncentracije neutralnih molekula anilina. Svetlo plava boja koja se uočava u ovoj fazi potiče od oksidovanog anilin dimera, *N*-fenil-*p*-benzohinonodimina. Semidini postepeno učestvuju u formiranju trimer klica, koje se formiraju u tzv. inicijalne centre počevši da rastu u lance polianilina (slika 14). Suštinski, polimer je jedini produkt, dok se oligomeri pojavljuju samo u tragovima. Dužina perioda indukcije, odnosno stvaranje klica, i kasnije polimerizacije zavisi od eksperimentalnih uslova. Kod dužeg indukcionog perioda temperatura oksidacije anilina u kiseloj sredini počinje da opada. Egzotermna polimerizacija, okarakterisana povećanjem temperature, je sporija na nižim temperaturama. Produkti pripremani na nižim temperaturama imaju veću molekulsku masu i veći stepen kristaličnosti ^[70,109]. Generalno, kada se radi u rastvoru kiselina, indukcion period se skraćuje sa porastom koncentracije kiseline ^[110].



Slika 14. Reakcioni putevi pri oksidaciji anilina.
Preuzeto i prilagođeno uz odobrenje iz [49] Copyright © 2010, Elsevier.

Brzina polimerizacije, proporcionalna nagibu temperaturne krive, se blago povećava. Indukcioni period takođe postaje kraći kada se u reakcionu smešu uvode čvrsti materijali sa velikim aktivnim površinama, kao na primer silika gel ^[111,112], grafit ili ugljenikove nanocevi ^[113]. Ovo je povezano sa adsorpcijom oligomera na takvim podlogama. Provodljivost podloge nije važna, već samo njegova aktivna površina i hidrofilnost. Na slici 11 su predstavljene različite forme PANI koje se mogu sresti u reakciji oksidacije anilina. Ipak, proces oksidacije je mnogo kompleksniji i uključuje reakcione puteve koji stvaraju različite varijacije oligomera anilina.

Svi reakcioni putevi vode do anilin dimera, *N*-fenil-*p*-feniendiamina (*p*-semidin), i/ili analogno oksidovanog, *N*-fenil-*p*-benzohinonodimina, kao prvog produkta oksidacije (slika 14) ^[114]. U literaturi se obično daje primer vezivanja u *para* položaju, ali očekivanja organskih hemičara je da se veza ostvaruje i u *orto* položaju. Semidini dalje reaguju sa molekulima anilina i proizvode se oligomeri koji sadrže fenazin, uključujući i pseudomovein. Kada se oksidacija anilina odvija u blago kiseloj sredini, pH > 3,5, oligomeri, koji nisu protonovani pod ovim uslovima, su slabo rastvorljivi i odvajaju se u vidu kristala. Oligomeri sadrže obe anilin jedinice, i *orto*- i *para*-povezane ^[104,115]. Kada se koristi jako oksidaciono sredstvo, kao što je APS, u strukturu oligomera su, pored atoma ugljenika i azota, uključeni i kiseonik i sumpor. Oligomeri ne sadrže bilo kakav produženi π -konjugovani sistem dvostrukih veza, i samim tim, oni su neprovodni, te će provodljivost biti ispod $10^{-10} \text{ Scm}^{-1}$ ^[98]. Ne samo polimeri, već i dimeri, trimeri i tetrameri mogu biti slabo rastvorljivi u vodenom rastvoru i odvojeni od reakcione smeše u toku oksidacije anilina, naročito kada nisu protonovane. Njihova morfologija, kao što su nanoploče, nanolistovi i kvadratni oblici, odgovara kratkim oligomerima koji su u stanju da kristališu i organizuju se ^[101,102,105,116-121]. Viši oligomeri daju amorfnu fazu zbog svoje male regularne molekularne strukture. Druge morfologije, kao što su šuplje mikrosfere, često se mogu uočiti kada se oksidacija anilina odvija u alkalnim uslovima i kapi anilina deluju kao kalupi za njihovo formiranje ^[98,118].

Među oligomerima su veoma važni trimeri koji sadrže fenazin u svojoj strukturi. Oni se nazivaju klice (*engl. nucleates*), i iako je njihova detaljna hemijska struktura još uvek otvorena za diskusiju, oni pokazuju neke specifične osobine: (1) imaju relativno ravnu molekulsku strukturu i u stanju su da proizvedu jednodimenzionalnu skupinu π - π veza; (2) hidrofobni su i u vodi su slabo rastvorljivi; (3) u stanju su da se adsorbuju na različitim, prvenstveno hidrofobnim, površinama koje su u kontaktu sa reakcionom smešom ^[49]. Suprotno od rastvorljivih oligomera, klice ne sadrže kvaternerni amonijum atom azota. Očekuje se da će samostalne ili adsorbovane klice biti sposobne da se kasnije formiraju u inicijalne centre za budući rast lanaca PANI (slika 14) koji se odvija samo na vrednostima pH < 2,5, tj. u kiseloj sredini potrebnoj za protonaciju intermedijera pernigranilina. Model fenazinskih klica pretpostavlja da organizacija klica predodređuje buduće morfologije PANI kasnije proizvedenog kada pH vrednost postane dovoljno niska, tj. manja od 2,5. Nasumično međusobno spajanje klica dovodi do

granularne strukture praškastog PANI, dok organizovano naslagane klice proizvode nanovlakna. Adsorpcija klica na površini uronjenoj u reakcionu smešu dovodi do stvaranja tankih filmova ili prevlaka. Šabloni (templati) predstavljeni pomoću različitih kristala dovode do proizvodnje nanocevi, dok adsorpcija na lancima polimera rastvorljivih u vodi stimuliše rast koloidnih čestica. Nadmetanje između individualnih procesa, neorganizovanog međusobnog spajanja, organizovanog slaganja, adsorpcije na naslaganim klicama, adsorpcije na uronjenim površinama, ili adsorpcije na rastovorenim lancima polimera se javlja u zavisnosti od eksperimentalnih uslova ^[49].

2.2.6. Nanostrukture polianilina

Nastanak pojedinačnih PANI nanostrukture se sastoji od tri uzastopna koraka: (1) generisanje klica, (2) njihova organizacija ili međusobno okupljanje i (3) rast lanca PANI iz klica. Model fenazinskih klica pretpostavlja da pri formiranju PANI nanostrukture anilin oligomeri, klice, mogu biti organizovani na dva načina: (1) međusobnim okupljanjem ili (2) organizacijom koja je omogućena adsorpcijom na različitim površinama. Oba mehanizma se mogu odvijati istovremeno ^[98,122,123]. Precizna molekulska struktura klica je još uvek predmet naučnih diskusija. Značaj modela fenazinskih klica se vidi u ravnoj molekulskoj strukturi sa molekulima koji π - π interakcijama dovode do samoorganizacije i u predloženoj hidrofobnosti neprotonovanog fenazin radikala, koji je odgovoran za njihovo odvajanje od vodene sredine. Ovaj model ne zahteva objašnjavanje prisustva kiseline, oksidacionog sredstva, surfakanata, ili bilo kog drugog dodatka u procesu samoorganizovanja.

Sjedinjene *granularne (zrnaste) strukture* su najčešća morfologija PANI proizvedenog polimerizacijom kada se koristi jako oksidaciono sredstvo i velike koncentracije anilina u jako kiselom medijumu pri pH vrednostima ispod 2,5 ^[124,125]. Pretpostavlja se da se formiranje nanogranula dešava nasumičnim grupisanjem klica. Takva situacija se može desiti pri visokim koncentracijama klica koje se proizvode tokom kratkog indukcionog perioda. Ovo su uslovi koji se najčešće primenjuju za dobijanje provodnog PANI i iz tog razloga se ove strukture najčešće susreću. Ova morfologija se proizvodi i raste direktno tokom sinteze, a ne predstavlja rezultat međusobnog privlačenja već formiranih čestica ^[126].

Nanovlakna su jednodimenzionalne strukture sa prečnikom od 20-100 nm i dužinom od nekoliko mikrometara. Nanovlakna često formiraju razgranate strukture i proizvode mreže, nizove, snopove ili neke još složenije strukture. Strukture nanovlakana su srodne sa nanocevima, a za sagledavanje razlika između ovih struktura potrebno je primeniti transmisioni elektronski mikroskop (TEM) ^[127]. Pretpostavka je da pri povoljnim uslovima anilin klice proizvode gomile stabilisane π - π interakcijama između fenazinskog tipa oligomera. PANI lanci rastu pod pravim uglom iz jedne gomile klica i proizvode telo nanovlakna. Dalji rast nanovlakana je više verovatan u odnosu na produkciju novog nanovlakna u homogenoj sredini. Nove klice se verovatno proizvode direktno na hidrofobnim prednjim delovima nanovlakana, čime se proširuje dužina stuba u jednodimenzionalnoj strukturi nanovlakana. Adsorpcija bilo koje slobodne klice na nanovlaknu rezultuje njihovo grananje ^[119,128,129]. Logična pretpostavka je da je prečnik nanovlakana proporcionalan dužini PANI lanaca koji rastu iz centara vlakana. Iz tog razloga se prečnik nanovlakana smanjuje sa povećanjem temperature na isti način na koji se smanjuje molekulska masa, odnosno dužina PANI lanaca ^[130,131]. Postoje četiri osnovna načina za pripremu nanovlakana pri hemijskoj oksidaciji anilina: metoda razblaženja, reakcija brzog mešanja, polimerizacija i metoda zasejavanja.

Nanocevi su jednodimenzionalne strukture koje se razlikuju od nanovlakana zbog šupljine u unutrašnjosti prečnika desetak do stotinak nanometara. Nanocevi imaju ograničenu dužinu od nekoliko mikrometara. Za razliku od nanovlakana za rast nanocevi je neophodno prisustvo određenog šablona (templata). Kao što je pomenuto, za dokazivanje strukture nanocevi, tj. uočavanje šupljina, potreban je transmisioni elektronski mikroskop. Prečnik šupljine kod nanocevi PANI se može naglo menjati ili periodično varirati, a obično iznosi 10-150 nm ^[122,132]. S druge strane debljina zidova nanocevi PANI je konstantna pod određenim eksperimentalnim uslovima i kreće se od 50 do 200 nm. Zidovi mogu imati granularnu strukturu ili mogu biti kompaktni (glatki) što se jasno može uočiti metodom skenirajuće elektronske mikroskopije (SEM) ^[133,134]. U slučaju granularne strukture zidova nanocevi često se može videti usmereni rast od šupljine ka spoljašnjosti zida cevi. Nanocevi se protežu do dužine od nekoliko mikrometara i najčešće su pravolinijske ili samo blago zakrivljene, dok su u izuzetnim slučajevima razgranate ^[96,133,135]. One su često praćene nanoštapićima kod kojih se ne uočava šupljina ^[96]. U suštini, dobijen produkt PANI može biti sastavljen od više

različitih nanostrukture, koji mogu uključivati šuplje i pune nanosfere. U literaturi se može sresti nekoliko modela koji objašnjavaju rast nanocevi od kojih većina pretpostavlja prisustvo nekog šablona koji usmerava formiranje strukture nanocevi i razlikuju se u detaljima.

Nanocevi se, po pravilu, formiraju u oksidaciji anilina, koja počinje u slabo kiseloj sredini, pri vrednosti $\text{pH} > 3,5$. Prvi uslov omogućava da se na početku oksidacije u dovoljnoj količini proizvode oligomeri koji kasnije imaju ulogu u rastu nanocevi. Kada se čvrsti oligomeri filtracijom odvoje pre narednog stupnja polimerizacije tada ne dolazi do formiranja nanocevi ^[136]. Jako kiseli uslovi na kraju su neophodni za formiranje PANI. Ako se ova kiselost ne postigne, oksidacija se zaustavlja u fazi kada su u reakcionoj smeši prisutni samo oligomeri i nanocevi neće biti formirane. Od ključnog značaja za formiranje nanocevi je faza u kojoj je vrednost pH od 2,5 do 3,5 ^[96-98,102]. Iz tog razloga se u reakcionu smešu dodaju slabe kiseline. One omogućavaju željenu početnu pH vrednost i kasnije deluju kao pufer koji se odupire smanjenju pH usled uticaja H_2SO_4 , koja se formira kada je oksidaciono sredstvo APS. U literaturi se mogu naći primeri gde su primenjene kiseline kao što su sirćetna ^[96-97,133], sulfosalicilna ^[137], limunska ^[138], fosforna ^[139], stearinska ^[140] itd. U svakom slučaju, pH vrednost je odlučujući faktor u formiranju nanocevi, dok je hemijska priroda kiselina manje značajna ^[98,101]. Međutim, dimenzija i struktura nanocevi može zavisi od individualnih karakteristika kiseline, posebno kada se formiraju nerastvorne soli sa anilinom koje služe kao šabloni. Smanjena količina oksidacionog sredstva ispod stehiometrijskog molskog odnosa peroksidisulfat: anilin (1,25) može imati povoljan uticaj na formiranje nanocevi iz razloga što se proizvodi manja količina H_2SO_4 i što se jedan njen deo koristi za neutralizaciju viška anilina. U tom slučaju pH sporije pada prema vrednosti 2,5 i oligomerni produkti se nagomilavaju u povoljne grupacije za formiranje nanocevi. Pad pH vrednosti u toku oksidacije se može kontrolisati dodavanjem pufera ili baza ^[101,134]. Konačno, razblaženje sistema je povoljno jer su sve promene pH vrednosti manje izražene ^[141].

U literaturi se mogu naći česti komentari koji upoređuju formiranje nanovlakana i nanocevi, kao što su: (1) Rast nanovlakana počinje u jako kiselom medijumu iz klica okupljenih u jednu gomilu ^[126,142,143]. Stoga se nanovlakna i nanocevi ne formiraju u isto vreme; (2) Prema opšte prihvaćenoj teoriji polimerizacije u dvofaznom sistemu

nemešljive organske i vodene faze, oligomeri su rastvorljivi u organskoj fazi, što znači da su oni odvojeni od granične površine organske i vodene faze gde se polimerizacija anilina odvija. Shodno ovome, nanocevi se ne proizvode međufaznom polimerizacijom zbog odsustva pogodnog šablona i nanovlakna su jedini produkt u ovom slučaju ^[126]; (3) Između nanovlakana i nanoštapića treba napraviti razliku. Nanoštapići su kraće strukture, nisu razgranate i proizvode se u uslovima slabije kiselosti, pod sličnim uslovima u kojima se dobijaju nanocevi ^[144].

Jedna od struktura koja se često može pojaviti, je struktura PANI *nanosfera* koje imaju prečnik manji od 200 nm ^[97]. Pri oksidaciji anilina koje je započeta u baznoj sredini često se proizvode strukture *mikrosfera* prečnika nekoliko mikrometara. U uslovima kada vrednost pH ostaje na baznoj strani tokom sinteze dolazi do formiranja mikrosfera sastavljenih od anilin oligomera. Podešavanjem pH vrednosti tokom oksidacije anilina ili kombinovanjem uslova reakcije oksidacije anilina mogu se formirati mnoge dodatne morfologije, uključujući strukture pahuljica, trake, nanokaiševe ^[101,145-147]. Korišćenjem niskih koncentracija reaktanata tokom polimerizacije dobijene su morfologije PANI u formi nanoiglica ^[148]. Nanočetkice mogu biti sastavljene od radijalno orjentisanih nanovlakana i dlakastih nanosfera ^[149] i njihovo formiranje je uz poštovanje odgovarajućeg šablona. Često se mogu javiti i dvodimenzionalne strukture u formi nanolistića i nanopločica, kao i trodimenzionalne kocke ^[150]. Strukture koje se mogu sresti često su dobijale imena po elementima prirode. Tako se mogu zapaziti strukture koje liče na cvetove hrizanteme, suncokreta, pustinjačke ruže, karfiola, stonoge, nanizanih bisera, ježa, bundeve i sl.

2.3. Karakterizacija polianilina

Struktura, karakteristike i morfologija PANI se mogu ispitati različitim tehnikama. Najčešće korišćene metode karakterizacije PANI su:

- o gel propusna hromatografija (GPC),
- o spektroskopske metode:
 - UV-VIS spektroskopija,
 - vibraciona spektroskopija (FTIR i ramanska spektroskopija),

- metode magnetne rezonance (EPR i NMR),
- rendgenska fotoelektronska spektroskopija (XPS),
- o merenje provodljivosti,
- o mikroskopske metode (SEM i TEM),
- o određivanje specifične površine (BET metoda) i dr.

2.3.1. Karakterizacija gel - propusnom hromatografijom

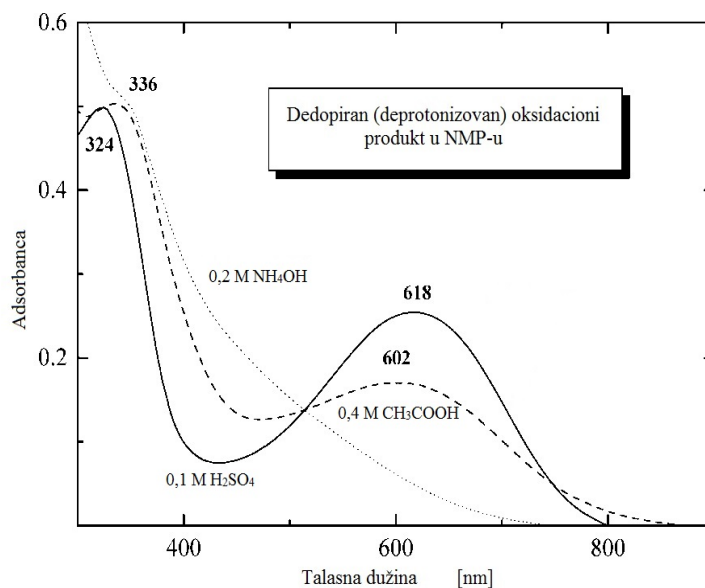
Molekularna masa KHS uzoraka PANI sa APS kao oksidacionim sredstvom, određena hromatografski, iznosi nekoliko hiljada, tako da ovi uzorci sadrže više desetina anilin monomerskih jedinica ^[97,98,105,151]. Oni često prate prave frakcije polimera. Ovom metodom se retko uočavaju kratki oligomeri, koji se obično odvoje od produkata u procesu obrade, kao što je ispiranje organskim rastvaračima ^[151]. Gel - propusna hromatografija (GPC) predstavlja osnovnu tehniku za karakterizaciju polimera. To je brza i relativno ekonomična tehnika za određivanje molarnih masa polimera. Kod ove metode, rastvor uzorka polimera se filtrira kroz kolone. Mali molekuli koji mogu proći u poroznu strukturu gela imaju dugo vreme eluiranja, tj. vreme koje je potrebno da pređu određenu dužinu kolone, dok veći molekuli koji nisu zahvaćeni poroznom strukturom gela prolaze brže. Prosečna masena molarna masa (M_w) i prosečna brojna molarna masa (M_n) makromolekula se određuju posmatranjem vremena elucije u koloni kalibrisanoj prema standardnim uzorcima. Vreme eluiranja zavisi kako od mase tako i od strukture polimera ^[152]. Polistiren gelovi se koriste za istraživanja nepolarnih polimera u nepolarnim rastvaračima, dok se kolone punjene poroznim staklom koriste za polarnije sisteme. *N*-metil-2-pirolidon (NMP) predstavlja najčešće korišćen rastvarač za karakterizaciju EB-PANI ^[153].

2.3.2. Spektroskopske metode karakterizacije polianilina

2.3.2.1. UV-VIS spektroskopija

Optičke osobine imaju važnu ulogu u objašnjavanju osnovne elektronske strukture provodljivih polimera. Promene u optičkoj apsorpciji povezane su sa promenama u lancu, usaglašenosti oksidacionog stanja i stepena protonacije polianilina u formi EB-PANI ^[154-157]. Pri tipičnoj oksidaciji anilina u kiseloj sredini, npr. 0,1 M H₂SO₄ ^[98],

postoje dva karakteristična pika UV-VIS spektra EB-PANI u rastvoru NMP: pik na 324 nm talasne dužine (B pik), koji odgovara $\pi \rightarrow \pi^*$ prelazu benzenoidnog prstena i pik na 618 nm talasne dužine (Q pik), koji je posledica prelaza elektrona iz najviše popunjene molekulske orbitale (HOMO, π_b) benzenoidnog dela EB na najnižu nepopunjenu molekulsku orbitalu (LUMO, π_q) hinonoidnog prstena. Odnos intenziteta pikova na 630 nm i 330 nm zove se Q/B (hinonoidno-benzenoidni) odnos i proporcionalan je odnosu broja hinonoidnih i benzenoidnih jedinica duž glavnog lanca EB ^[158-160].



Slika 15. UV-VIS spektar produkta oksidacije anilina nakon dedopiranja i rastvaranja u NMP. PANI je sintetisan u 0,1 M H_2SO_4 (puna linija) i 0,4 M CH_3COOH (isprekidana linija), dok je oligoanilin sintetisan u 0,2 M NH_4OH (tačkasta linija). Prva dva produkta su karakteristično plave boje, a poslednji je braon obojen.

Preuzeto i prilagođeno uz odobrenje iz [98] Copyright © 2008, American Chemical Society.

Tipične vrednosti Q/B odnosa u UV-VIS spektru gde je maseni odnos EB-PANI/NMP manji od 0,1 mas. % su u opsegu 0,8 - 0,9 ^[161,162]. U slučaju kada je oksidacija započeta u blago kiselim uslovima, npr. u 0,4 M CH_3COOH , prvi apsorpcioni maksimum je pomeren na 336 nm a drugi na 602 nm, u skladu sa redukovanom provodljivošću i prisustvom frakcija oligomera. U uslovima kada oksidacija počinje u baznoj sredini, npr. 0,2 M NH_4OH , dobija se neprovođan PANI sa jednim apsorpcionim maksimumom na 336 nm, koji odgovara braon obojenom rastvoru i dokazuje odsustvo konjugovanih veza ^[98]. UV-vis spektar smeše oligomera sadrži apsorpcione trake u opsegu 320-350 nm i one se donekle razlikuju u zavisnosti od uslova oksidacije. U tom slučaju apsorpcioni maksimum na 630 nm, tipičan za plavu EB-PANI se uopšte ne uočava ^[154].

Na slici 15. su prikazani spektri produkata oksidacije anilina u 0,1 M H₂SO₄, 0,4 M CH₃COOH i 0,2 M NH₄OH.

2.3.2.2. Vibraciona spektroskopija (infracrvena i ramanska)

Metode vibracione spektroskopije, kao što su infracrvena spektroskopija sa Furijevom transformacijom (FTIR) i ramanska, daju veoma korisne informacije u ispitivanju struktura provodnih polimera u dopiranom stanju. U *FTIR spektru* hemijski dopiranih polimera posmatraju se novoformirane veze karakteristične za dopirano stanje. Intenzitet traka je znatno veći od onih u neutralnim polimera ^[163].

U literaturi se mogu naći različiti rezultati karakterizacije PANI primenom FTIR metode ^[164-171]. PANI-ES ima jake apsorpcione pikove na oko 1585, 1494, 1305, 1150 i 827 cm⁻¹. Ovi pikovi su posledica C=C istezanja hinonoidnog prstena (u bipolaronskoj formi)/C-C istezanja semihinonoidnog prstena (u polaronskoj formi), C-C istezanja benzenoidnog prstena, C-N istezanja sekundarnog amina, istezanja -NH⁺- strukture (u segmentima Q=NH⁺-B i B-NH⁺-B) i savijajuće vibracije C-H veze na *para*-supstituisanom prestenu (van ravni prstena), respektivno. Tokom oksidacije je posmatrano kako apsorpcija od benzenoidnih jedinica na 1490-1500 cm⁻¹ opada, dok se intenzitet trake od hinonoidnih prstenova na 1585-1595 cm⁻¹ povećava ^[170]. Nakon protonovanja uočavaju se vibracije -NH⁺ strukture, koja je formirana tokom protonovanja. Ovo ukazuje na postojanje pozitivnih naelektrisanja na lancu, koja se povećavaju sa stepenom dopiranja na osnovnom lancu polimera ^[172]. Laslau i saradnici ^[101] su ispitivali uticaj pH vrednosti na FTIR spektar produkata oksidacije anilina za šest nezavisnih eksperimenata gde je pH vrednost održavana konstantnom (za pH vrednosti od 1 do 6). Primećeno je da se vibracije -NH⁺ strukture, formirane tokom protonovanja, javljaju za pH vrednosti 1,2 i 3, dok se kod viših vrednosti pH ne uočavaju.

Ramanska spektroskopija se uglavnom koristi za kvalitativno određivanje različitih PANI formi ^[172]. Energetska razlika između ulazne svetlosti (E_i) i ramanski rasute svetlosti (E_s) jednaka je energiji koja učestvuje u promeni vibracionog stanja molekula (E_v). Ova energetska razlika naziva se ramanski pomak. Dijagram intenziteta rasute svetlosti u odnosu na Ramanov pomak predstavlja *ramanski spektar*. Većina neutralnih konjugovanih polimera pokazuje π - π^* elektronske prelaze vidljive u ultraljubičastoj i vidljivoj oblasti. Posle dopiranja, stvaraju se nove apsorpcije povezane sa

naelektrisanjem ekscitacija (polarona i bipolarona) koje su uočavaju u vidljivoj i bliskoj infracrvenoj oblasti. Vibracioni spektri koji proizilaze iz naelektrisanih ekscitacija se mogu posmatrati rezonantnom ramanskom spektroskopijom sa širokim opsegom talasnih dužina od vidljive do infracrvene oblasti. To uključuje i dokaze o konformacionim promenama i uticaj različitih vrsta dopinga van vibracionih ravni [173,174].

2.3.2.3. Elektronska paramagnetska rezonancija (EPR)

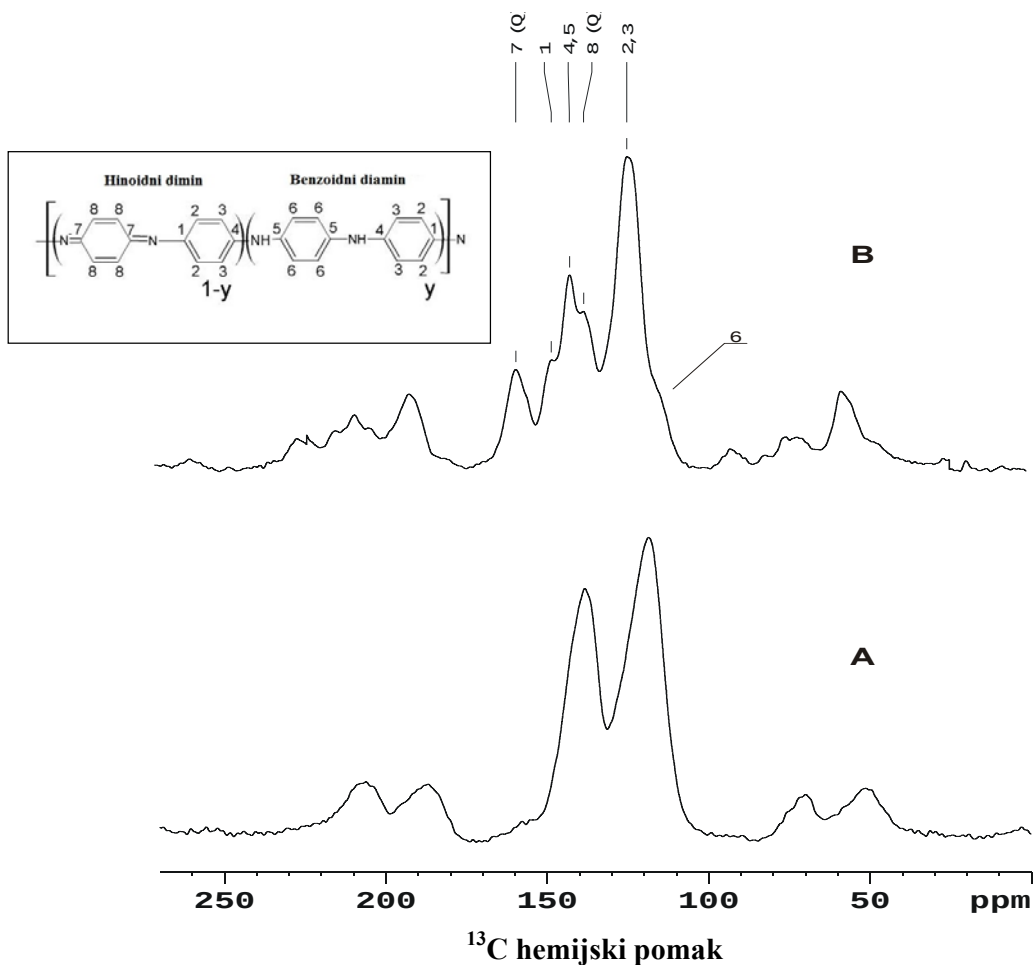
Elektronska paramagnetna rezonancija (EPR), takođe poznata kao elektronska spinska rezonancija (ESR) ili elektronska magnetna rezonancija (EMR), je rezonantna spektroskopska metoda kojom se detektuje proces rezonantne apsorpcije mikrotalasnog zračenja u homogenom magnetnom polju, u sistemima koji poseduju najmanje jedan nespareni elektron. Ti sistemi mogu biti molekuli, joni, intermedijeri, radikali, različiti tačkasti defekti u kristalima itd. Spareni elektroni poništavaju svoje magnetne momente, pa elektronsku spinsku rezonanciju pokazuju samo molekuli koje imaju nesparene elektrone. Kako elektroni imaju mnogo veći magnetni moment od jezgara, potrebno je slabije magnetno polje i veća frekvencija. Ako atom ili molekul poseduje ukupni elektronski ugaoni (mehanički) moment, J , (koji je jednak zbiru orbitalnog, L , i spinskog, S , ugaonog momenta), tada će posedovati i magnetni moment, μ . Spoljašnje magnetno polje, B , u koje se unosi uzorak generiše nastanak $2J+1$ Zemanovih nivoa različite energije između kojih se mogu odigravati prelazi indukovani apsorpcijom kvanta zračenja čija se energija poklapa sa razlikom u energijama nastalih nivoa. Bez spoljašnjeg magnetnog polja, nivoi su istih energija (degenerisani) te nikakav prelaz nije moguć. Činjenica da magnetni moment elektrona najčešće potiče od spinskog ugaonog momenta sa malim doprinosom orbitalnog momenta je razlog zašto se ova tehnika zove elektronska spinska rezonancija (ESR). Za razliku od nemagnetnih spektroskopija gde je položaj linije dat kao frekvencija ili grupa frekvencija, položaj EPR linije se navodi kao g -vrednost. Sličan fenomen rezonantnih prelaza postoji i pri reorijentaciji nuklearnih magnetnih momenata u homogenom magnetnom polju, pri čemu se razmenjuje vrlo mala energija koja spada u radiotalasno područje, ali to je oblast nuklearne magnetne rezonantne spektroskopije (NMR). EPR metoda se bazira na istraživanju tri glavna parametra: intenziteta EPR apsorpcije, g - vrednost i širine EPR

linije ^[175]. EPR je metoda koja može detektovati relativno niske koncentracije slobodnih radikala i veoma je korisna tehnika za istraživanje formiranja polarona i bipolarona nakon dopiranja, kao i zavisnosti njihove koncentracije od nivoa dopiranja. U konjugovanim sistemima π -veze dovode do delimično popunjene elektronske strukture. Paramagnetizam se u ovim strukturama pojavljuje zbog neuparenih π -elektrona na lancu polimera. Dopiranje izaziva hemijsku modifikaciju sistema rezultujući stvaranje naelektrisanja duž lanca polimera sa tranzicijom do metalnog stanja ^[44].

2.3.2.4. Nuklearna magnetska rezonancija čvrstog stanja (SSNMR)

Nuklearna magnetna rezonancija čvrstog stanja (SSNMR), posebno NMR spektroskopija unakrsne polarizacije spinovana pod magičnim uglom (*engl. cross polarization magic angle spinning, CP MAS*) i slične tehnike mogu se koristiti za proučavanje polianilina ^[176-182]. Ove tehnike imaju osetljivost na međusobne interakcije spinova i njihove interakcije sa spoljašnjim magnetnim poljem, tako da su veoma korisne u ispitivanjima struktura nerastvornih čvrstih materija kao što je polianilin i drugi provodni polimeri ^[44]. Međutim, postoje određena ograničenja u SSNMR tehnici strukturne analize provodnih polimera. Prisustvo paramagnetnih polarona može raširiti signal izvan granica detekcije. Takođe, lokalne fluktuacije u geometrijskoj konformaciji, konfiguraciji ili rasporedu lanaca doprinosi širenju linija. Ovo proizvodi nehomogeno proširenu rezonancu (širine ≈ 10 ppm), koja sadrži superponirana preklapanja uskih pikova. Podaci dobijeni iz ¹³C NMR spektroskopije polimera pružaju veoma značajne informacije o hemijskoj strukturi polimera. Spektar ¹³C CP MAS NMR pokazuje signale od lokalizovanih struktura benzenoidnih i hinonoidnih prstenova u polianilinu ^[181,183]. Žujović i saradnici ^[184] su vršili karakterizaciju PANI dobijenog oksidacijom anilina sa APS kao oksidacionog sredstva u prisustvu HCl pomoću ¹⁵N i ¹³C CP MAS NMR. Rezultati ukazuju da EB-PANI u formi nanovlakana postoji uglavnom kao naizmenični kopolimer sa oksidacionim i redukcionim ponavljajućim jedinicama. Rašireno rame (*engl. shoulders*) između 80 i 150 ppm kod ¹⁵N spektra se pripisuje prisustvu pozitivno naelektrisanih centara koji se nalaze raspoređeni duž osnovnog lanca polimera. Uklanjanje ove izbočine nakon dedopiranja sa LiOH potvrđuje da je ona bila posledica protonovanih pozitivno naelektrisanih imin azota. Izostajanje kvaternernog azota kod ¹⁵N NMR eksperimenata ukazuje na unakrsno

povezivanje i prisustvo tercijarnih azota u nanovlaknima. Odnos imino i amino struktura dobijen u eksperimentu iznosi 0,8. Sintetisan EB-PANI pokazuje šest širokih i dobro definisanih pikova na 113,7 (rame), 123,7, 137,0, 141,4, 147,1 i 158,1 ppm^[44]. Tipični spektri ¹³C CP MAS NMR PANI uzoraka (PANI redukovan sa hidrazinom - R-PANI i sintetisan EB-PANI) i pretpostavljena struktura EB-PANI sa obeleženim položajima ugljenika su predstavljeni na slici 16.



Slika 16. ¹³C CP MAS NMR spektar (A) R-PANI i (B) sintetisanog EB-PANI.

Asignacija ovih pikova u skladu sa prethodno publikovanim radovima^[176-184] je data u Tabeli 2. Pik na 123,7 ppm je širok i sastoji se od nekoliko rezonanci koje ukazuju na razlike u hemijskom okruženju protonovanog C-2,3. Rame na 113,7 ppm se dodeljuje C-6. Pikovi na 137,0 i 158,1 ppm potiču od protonovanog C-8 i neporotonovanog C-7 u hinonoidnom delu EB-PANI strukture. Pikovi na 141,7 i 147,1 ppm su dodeljeni neporotonovanom C-4 i C-1.

Tabela 2. Dodeljivanje pikova u CP MAS spektru EB-PANI [44]

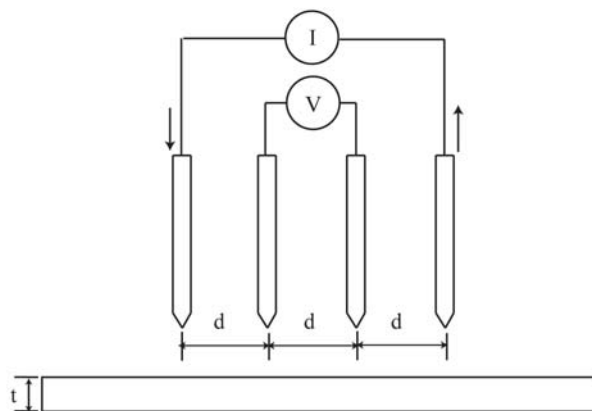
¹³ C hemijski pomak	Dodeljivanje (broj ugljenika sa slike 16)
158,1 ppm	7 (Q)
147,1 ppm	1
141,4 ppm	4, 5
137,0 ppm	8 (Q)
123,7 ppm	2, 3
113,7 ppm	6

2.3.3. Merenje provodljivosti polianilina

Provodljivost je jedna od najvažnijih fizičkih karakteristika polianilina. PANI je polimer kod koga provodljivost zavisi od dve promenljive: oksidacionog stanja polimera i stepena protonacije atoma azota u osnovnom lancu polimera ^[185,186]. Pokazano je da protonovanje polianilina do emeraldin oksidacionog stanja dovodi do dramatične promene u provodljivosti, od oko 10⁻¹⁰ S cm⁻¹ za neprotonovane polimere do maksimalne provodljivosti 10¹-10² S cm⁻¹ kod dopiranja do ravnoteže sa vodenim rastvorom kiselina ^[187,188]. Električni otpor (*R*) je definisan kao odnos primenjenog napona (*U*) na električnu struju (*I*) koja protiče. Ako je otpor konstantan u određenom opsegu napona, onda se Omov zakon, $I=U/R$, može koristiti za predviđanje ponašanja materijala koji se ispituje. Uzimajući u obzir prirodu materijala, otpornost se može izraziti kao

$$R = \frac{\rho l}{S} \quad (4)$$

gde *l* predstavlja dužinu, *S* površina poprečnog preseka, dok je ρ specifična otpornost materijala (u Ω cm). Električna provodljivost se može meriti korišćenjem metode dve tačke ili metode četiri tačke. Metod pomoću dve tačke primenjuje se uobičajeno na uzorcima velikog otpora, kao što je nedopirani polimer. Postoji smetnja u kontaktu sonde i uzorka s obzirom na visoku otpornost. Da bi se zaobišao ovaj problem, primenjuje se metoda sa četiri tačke, prikazana šematski na slici 17. Tehnika je uglavnom korišćena za merenje provodljivosti u čvrstom stanju, tj. čvrstih filmova provodnih polimera ili izrađenih tableta.



Slika 17. *Merenje provodljivosti metodom četiri tačke.*

U ovom slučaju, četiri metalne sonde koje su pravilno raspoređene u liniji imaju električni kontakt sa tabletom polimera na izolacionoj podlozi. Spoljašnjim parom sondi se obezbeđuje električnu struju (I), dok unutrašnji par sondi meri napon (U). Kada je debljina filma (t) manja od polovine rastojanja između sondi ($d/2$), provodljivost (σ , S cm⁻¹) se dobija iz izraza

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{1}{\frac{\pi}{\ln 2} t \left(\frac{U}{I} \right)} \quad (5)$$

2.3.4. Određivanje specifične površine materijala

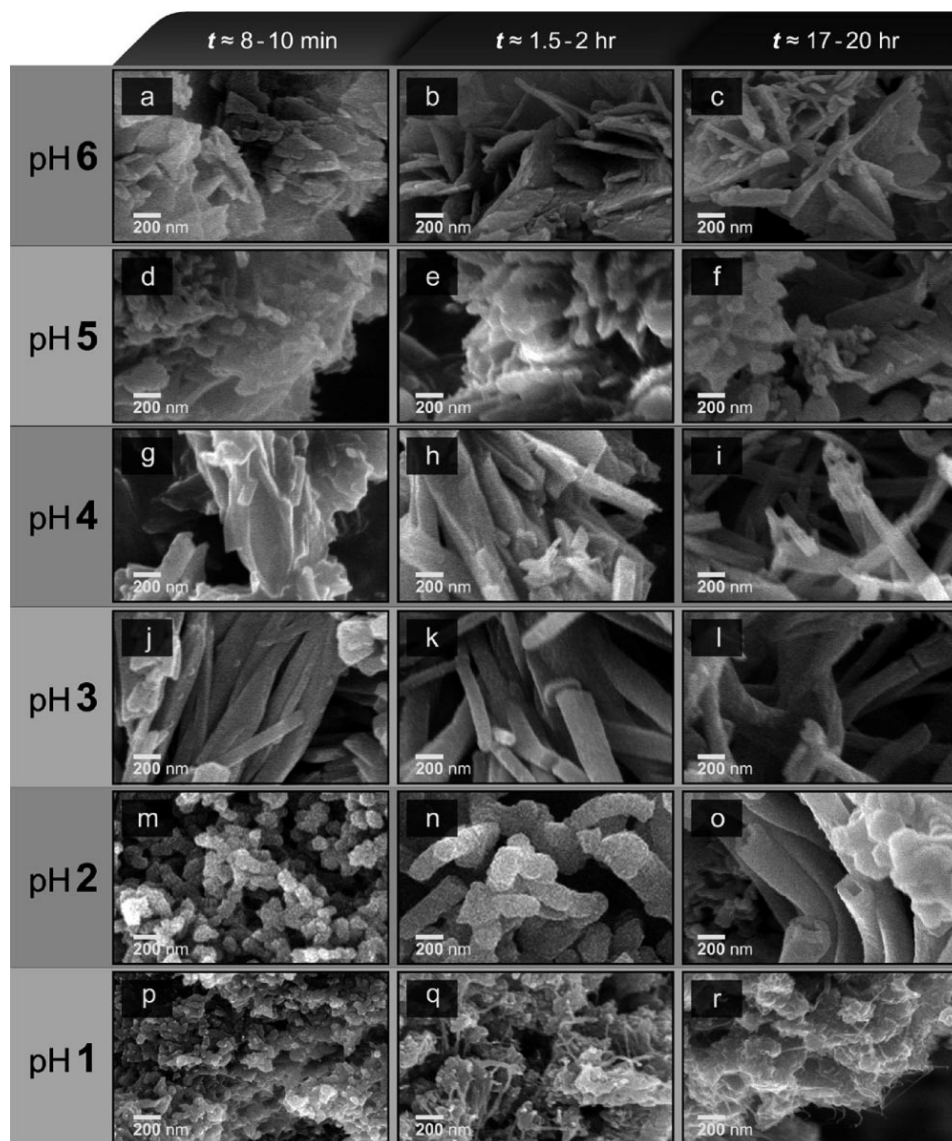
Specifična površina čvrstih materijala se procenjuje iz količine adsorbovanog azota u odnosu na njegov pritisak ili koncentraciju iznad površine, na temperaturi ključanja tečnog azota pod uslovima normalnog atmosferskog pritiska. Za određivanje specifične površine materijala se primenjuje tzv. BET (*Brunauer-Emmett-Teller*) metoda. BET teorija se primenjuje za opis fizičke adsorpcije molekula gasa (N₂) na čvrstu površinu. Koncept ove teorije je proširenje Langmirove teorije (koja objašnjava jednoslojnu molekulsku adsorpciju) na višeslojne adsorpcije uz sledeće pretpostavke: (1) molekuli gasa se beskonačno u slojevima fizički adsorbuju na čvrstim materijalima; (2) ne postoji međusobna interakcija između adsorpcionih centara; (3) Langmirova teorija se može pojedinačno primeniti na svaki sloj. Korišćenjem BET analize specifične površine nanomaterijala i nanokompozita se često dobijaju znatno veće površine nego korišćenjem tehnika transmisiona elektronske mikroskopije ^[189]. BET analiza zbog svojih karakteristika služi kao osnova za merenje specifične površine nanomaterijala.

2.3.5. Mikroskopske metode karakterizacije PANI

2.3.5.1. Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM)

Metoda skenirajuće elektronske mikroskopije (SEM) koristi dobro fokusirani snop brzih elektrona koji klizi po površini uzorka „skenira” je i daje trodimenzionalnu sliku topografije površine, kao i informaciju o hemijskom sastavu ispitivanog dela površine. U tipičnom SEM eksperimentu generiše se snop primarnih elektrona fokusiran u finu tačku prečnika oko 5 nm, sa energijama elektrona koje variraju od 100 eV do 50 keV. U slučaju neelastičnog rasejanja primarni elektroni predaju deo svoje energije elektronima u materijalu, čime se stvaraju uslovi za njihovu emisiju u vidu sekundarnih elektrona koji obično imaju energiju manju od 50 eV. Deo neelastično predate energije primarnih elektrona dovodi i do pobuđivanja elektrona iz elektronskih ljuski atoma, a tako pobuđeni atomi deeksituju se u osnovno stanje ili emisijom fotona karakterističnog X-zračenja ili emisijom Ožeevih elektrona. Deo elastično rasejanih primarnih elektrona vraća se iz materijala kroz površinu kao kontrarasejani elektroni sa verovatnoćom proporcionalnom atomskom broju posmatranog atoma. SEM sistem formira sliku detektovanjem svih pomenutih tipova zračenja koji se javljaju kao rezultat interakcije primarnog elektronskog snopa sa materijalom. Pošto elektroni uzorka mogu da emituju i X-zrake vraćajući se iz pobuđenog u osnovno stanje, to je osnova metode energetske disperzije X-zraka (eng. *Energy-Dispersive X-Rays Spectroscopy*, EDX ili EDS), koja je često moguća u sklopu samog elektronskog mikroskopa. Emitovani X-zraci se analiziraju i daju podatke o hemijskom sastavu površine uzorka na osnovu činjenice da su karakteristični za svaki element. Skenirajući elektronski mikroskop može imati rezoluciju i manju od 1 nm, pri čemu ima spektar uvećanja od 10 puta do više od 500 000 puta i kao takav je jedan od najčešće korišćenih uređaja za karakterizaciju nanomaterijala. Ipak, veličina tačke i obim interakcije su oboje suviše veliki u odnosu na rastojanja između atoma, tako da rezolucija SEM nije dovoljna za individualno snimanje atoma, kao što je to moguće kod kraćih talasnih dužina, tj. viših energija, u metodama transmisiona elektronske mikroskopije ^[190].

Laslau i saradnici ^[101] su, korišćenjem SEM, vršili snimanje uzoraka samoorganizovanih PANI nanostruktura sintetisanih pri različitim pH vrednostima i u različitim vremenima reakcije. Na slici 18 se jasno vidi zavisnost morfologije sintetisanih uzoraka u odnosu na pH vrednost.



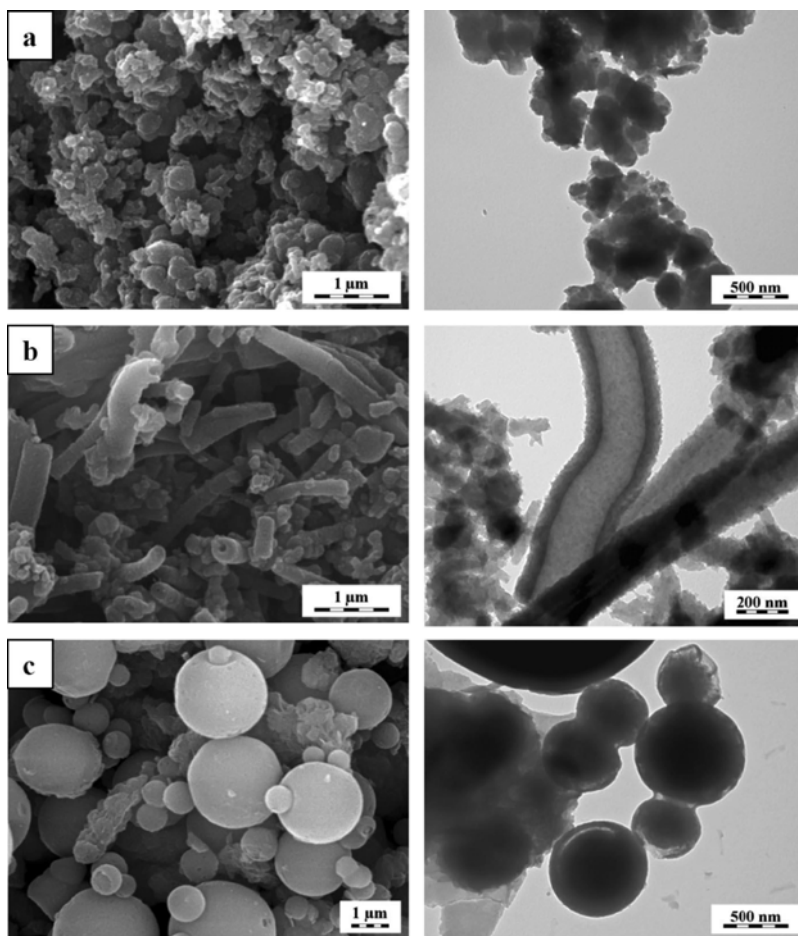
Slika 18. SEM mikrofotografije u eksperimentima šest različitih pH vrednosti koje su održavane konstantnim, u zavisnosti od vremena reakcije. Sve slike su prikazane sa istim uveličanjem.

Preuzeto i prilagođeno uz odobrenje iz [101] Copyright © 2009, American Chemical Society.

Ovi eksperimenti daju objašnjenje zašto tipični eksperimenti sa padom pH pri sintezi PANI daju mešavinu različitih morfologija nanovlakna, nanocevi, nanogranula i nanopahulje. Dobijeni podaci mogu poslužiti sa definisanje karakterističnih struktura za određenu oblast pH vrednosti i usmeriti eksperimente ka poboljšanju čistoće nanostrukture.

U slučaju oksidacije anilina koja je započeta u kiselj sredini, npr. u 0,1 M H_2SO_4 karakterizacijom pomoću SEM se može dokazati prisustvo morfologije spojenih

granula, kao što je prikazano na slici 19a ^[98]. Kada je oksidacija započeta u blago kiseljoj sredini, npr. u 0,4 M CH₃COOH, na SEM mikrografu se mogu uočiti pretežno strukture nanocevi (slika 19b). SEM mikrograf produkata oksidacije anilina koja započinje u baznoj sredini, 0,2 M NH₄OH, pokazuje prisustvo mikrosfera (slika 18c).



Slika 19. Mikrografi SEM (levo) i TEM (desno): (a) granularna morfologija (0,1 M H₂SO₄); (b) nanocevi (0,4 M CH₃COOH); (c) mikrosfere oligomera (0,2 M NH₄OH).

Preuzeto i prilagođeno uz odobrenje iz [98] Copyright © 2008, American Chemical Society.

2.3.5.2. Transmisijona elektronska mikroskopija (TEM)

Transmisijona elektronska mikroskopija (TEM) ima izuzetno veliki opseg uvećanja i mogućnost dobijanja slike unutrašnjosti tankih uzoraka materijala u veoma visokoj rezoluciji, zajedno sa elektronskim difrakcionim podacima. U tipičnom TEM eksperimentu primarni elektroni se ubrzavaju do energija od 100 keV do 1 MeV ($\lambda_e \geq 0,1$ nm) i usmeravaju na tanak uzorak materijala (do 200 nm) ^[191]. Transmitovani snop se detektuje pomoću fluorescentnog ekrana, fotofilma ili CCD kamere. Neelastično

rasejanje dela primarnih elektrona na nehomogenostima u materijalu (granice zrna, dislokacije, defekti, prisustvo druge faze, i sl.) proizvodi lokalne prostorne varijacije u intenzitetu transmitovanog elektronskog snopa i omogućava dobijanje klasične elektronske transmisiona slike materijala. Elastično rasejanje dela primarnih elektrona na kristalnoj rešetki materijala odgovorno je za nastanak difrakcionih slika materijala. Slika 19b jasno pokazuje činjenicu da je za sagledavanje razlika između nanovlakana i nanocevi mnogo bolje koristiti TEM, koji preciznije pokazuje šupljine i dokazuje prisustvo nanocevi u ovom uzorku.

2.4. Primena mikrotalasa u organskim sintezama

U poslednjih nekoliko godina, zagrevanje hemijskih reakcija pomoću mikrotalasa je sve popularnija metoda u istraživačkom radu. Nakon publikovanja prvog rada o korišćenju mikrotalasa pri organskim sintezama, 1986 ^[192], više od 3500 naučnih članaka su objavljeni u narednih 20 godina ^[193,194]. U mnogim naučnim člancima, mikrotalasno zagrevanje je pokazalo znatno smanjenje trajanja reakcije, povećanje prinosa proizvoda i bolju čistoću proizvoda. Ovo je postignuto smanjenjem nepoželjnih procesa koji se javljuju kod konvencionalnih metoda zagrevanja. Prednosti ovog načina zagrevanja se koriste u raznim oblastima nauke i tehnologije: istraživanjima u medicini, farmaciji ^[195,196], sintezi polimera ^[197], istraživanjima materijala ^[35], nanotehnologiji ^[199] i biohemijskim procesima ^[200]. Upotreba mikrotalasnog ozračivanja u hemiji je već postala toliko značajna da se može reći da predstavlja osnovni način zagrevanja u velikom broju laboratorija. Pored toga, mikrotalasna sinteza veoma često omogućava otkrivanje novih reakcionih puteva, dajući veliki doprinos razvoju hemije, posebno farmacije. U prvim danima razvoja mikrotalasne sinteze, eksperimenti su se obično sprovodili u zatvorenim teflonskim ili staklenim posudama u mikrotalasnim pećima za kućnu upotrebu bez kontrole temperature i pritiska ^[192]. Kućne mikrotalasne peći nisu konstruisane i namenjene za stroge laboratorijske uslove. Kod ovih peći nema kontrole sigurnosti pa kiseline i rastvori mogu veoma brzo prouzrokovati koroziju unutrašnjosti. Pri upotrebi kuhinjskih pećnica često se dešavalo da dođe do eksplozije usled nekontrolisanog zagrevanja rastvarača u zatvorenom reakcionom sudu.

Devedesetih godina prošlog veka nekoliko istraživača je počelo da razvija tzv. suve reakcije, gde se sinteza odvija bez prisustva rastvarača i time eliminiše opasnost od

eksplozije a ujedno i smanjuje zagađenje životne sredine ^[201]. U ovom slučaju, reagensi su prethodno apsorbirani na više ili manje transparentnom neorganskom nosaču (npr. silika gel ili glina) ili na grafitu, koji dodatno mogu biti dopirani katalizatorom ili reagensom. Ovaj metod sinteze bez rastvarača je posebno bio popularan u početku jer je omogućavao korišćenje kuhinjskih peći. Iako je objavljeno dosta radova bazirano na “suvim reakcijama” ^[201], ostale su nerešene tehničke poteškoće oko neuniformnog zagrevanja, mešanja i preciznog određivanja temperature reakcije.

U prošlosti je mikrotalasna sinteza često obavljana korišćenjem standardnih organskih rastvarača u uslovima otvorenog reakcionog sistema. Ako se rastvarač zagreje usled ozračivanja mikrotalasima na atmosferskom pritisku u otvorenom sistemu, tačka ključanja rastvarača obično ograničava temperaturu reakcije koja se može postići. Da bi se ipak postigao odgovarajući efekat, u otvorenim sistemima pri mikrotalasnom ozračivanju korišćeni su rastvarači sa visokom tačkom ključanja ^[202]. Međutim, glavni razlog za brigu su bili rizik usled zapaljivosti organskih rastvarača pri ozračivanju mikrotalasima i nedostatak odgovarajućih mikrotalasnih reaktora koji obezbeđuju adekvatnu temperaturu i pritisak. Sporo prihvatanje mikrotalasne tehnike u kasnim 80-tim i početkom 90-tih godina prošlog veka često se pripisuje nedostatku kontrole procesa i reproduktivnosti, zajedno sa opštim problemom zbog nerazumevanja dielektričnog zagrevanja mikrotalasima. Posebno je upotreba kuhinjskih peći u kombinaciji sa nepouzdanim uređajima za kontrolu temperature dovela do značajne pometnje krajem 90-tih i dala lošu reputaciju mikrotalasnim sintezama dajući im nazive „crna kutija“ nauke. Stalne diskusije i prepiranja oko mikrotalasnih efekata su verovatno doprinele ovoj situaciji ^[203]. Istorijski gledano, od prvih dana mikrotalasne sinteze, primećeno je izvesno ubrzanje u stvaranju produkata u odnosu na eksperimente sa uljanim kupatilom, što je dovelo do nagađanja o postojanju „posebnih“ ili „netermalnih“ mikrotalasnih efekata ^[204]. Takvi efekti su pretpostavljeni jer je ishod sinteze uz mikrotalasno zagrevanje bio različit od konvencionalnog načina zagrevanja na istim temperaturama. Uvidom u literaturu se zaključuje da se većina naučnika danas slaže da su, u većini slučajeva, razlozi uočenog povećanja brzine reakcije čist termokinetički efekti, tj. posledica visoke reakcione temperature koja brzo može biti dostignuta prilikom ozračivanja polarnih materijala u mikrotalasnom polju. Ipak, jasno je da se efekti koji su nastali usled jedinstvenog mikrotalasnog dielektričnog mehanizma

zagrevanja moraju uzeti u obzir. Usled dostupnosti modernih namenskih mikrotalasnih reaktora sa preciznim praćenjem temperature i pritiska u realnom vremenu, početne nejasnoće u vezi mikrotalasnih efekata se polako smanjuju. Ovo takođe može biti pripisano tome da se danas mikrotalasna sinteza najčešće izvodi u tečnoj fazi uz korišćenje organskih rastvarača gde temperatura reakcije smeše može biti adekvatno kontrolisana.

Kontrolisana sinteza upotrebom mikrotalasa u zatvorenim sudovima uz korišćenje organskih rastvarača, koju je uspostavio Strauss sredinom 90-tih ^[205], je oživela posle 2000. godine i danas predstavlja najčešći odabir pri mikrotalasnoj sintezi. Oko 850 originalnih naučnih članaka koji su se pojavili u 2007. godini opisuju mikrotalasne metode pod kontrolisanim uslovima. U 90 % radova je rađeno u zatvorenim posudama (autoklavima) sa reaktorima u „single modu” režimu rada koji podrazumeva odsustvo interferencionih pojava u prostoru u kome se nalazi ozračivani uzorak. Poslednje inovacije u tehnologiji mikrotalasnih reaktora sada omogućavaju paralelnu ili automatizovanu sekvencijalnu kontrolu radnih uslova i korišćenje reaktora sa kontinualnom ili isprekidanom emisijom zračenja. Pored toga, razvijene su i posebne posude za obavljanje transformacija korišćenjem nadpritiska i za različite specijalne namene. Danas postoje četiri glavna proizvođača mikrotalasnih instrumenata koji se koriste pri organskim sintezama. Svi ovi instrumenti imaju senzore temperature i pritiska, ugrađenu magnetnu mešalicu, regulaciju snage zračenja, softver za praćenje i obradu podataka i sofisticirane bezbednosne kontrole.

U prošlosti se mikrotalasna hemija koristila samo kada klasične metode nisu mogle da daju zadovoljavajuće rezultate zbog izuzetno dugog vremena potrebnog za reakciju ili zbog veoma visokih temperatura potrebnih za potpunu reakciju. Zbog sve veće dostupnosti mikrotalasnih reaktora ova praksa se polako menja, tako da se sada i pri rutinskim sintezama koriste mikrotalasi. Jedan od glavnih nedostataka ove relativno nove tehnologije je cena opreme. Iako su cene mikrotalasnih reaktora dosta pale od kada su uvedeni, trenutna cena mikrotalasnih reaktora je i dalje mnogo puta veća od konvencionalne opreme za zagrevanje. Kao i u slučaju svake nove tehnologije, očekuje se da će u narednih nekoliko godina ova oprema biti daleko jeftinija i dostupnija svim laboratorijama. Nakon toga, može se očekivati da će mikrotalasni reaktor postati “Bunsenov gorionik dvadeset prvog veka” i biti standardna oprema svake laboratorije.

2.4.1. Mikrotalasno zračenje

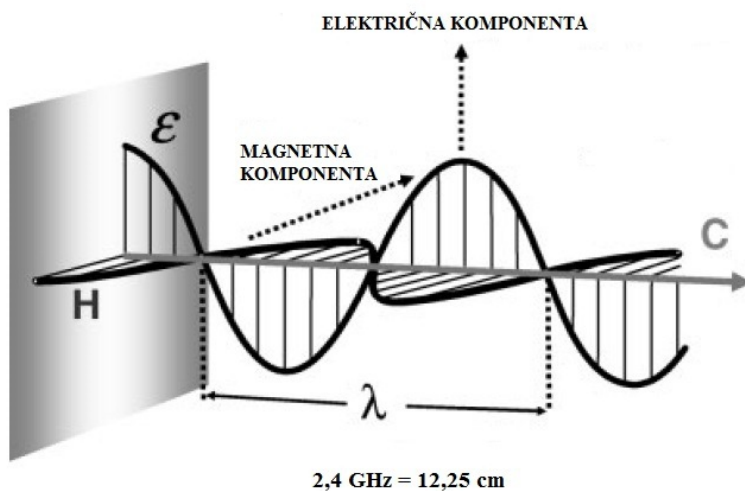
Mikrotalasno zračenje predstavlja elektromagnetno zračenje u opsegu frekvencije od 0,3 do 300 GHz, što odgovara opsegu talasnih dužina od 1 mm do 1 m. Na elektromagnetnom spektru zračenja, oblast mikrotalasa je između infracrvene oblasti i radio talasa. Glavna upotreba mikrotalasa je u bežičnom prenosu informacija (tzv. „wireless“ telekomunikacione tehnologije), vojnim tehnologijama i prenosu energije. Talasne dužine između 1 i 25 cm se intenzivno koriste u radarskoj tehnici, dok se preostale talasne dužine koriste u telekomunikacionim tehnologijama. Da bi se izbegla interferencija talasa sa telekomunikacionim uređajima, „wireless“ mrežama (posebno na frekvencijama javne mobilne telefonije), sve kuhinjske mikrotalasne peći i svi komercijalni mikrotalasni reaktori za hemijske sinteze koji su danas dostupni rade na frekvenciji od 2,45 GHz (što odgovara talasnoj dužini od 12,25 cm). Postoje i druge frekvencije koje su izdvojene za izučavanje mikrotalasnih efekata (frekvencije za industrijske, naučne i medicinske primene), ali one generalno nisu u oblasti rada mikrotalasnih reaktora za hemijske sinteze ^[206]. Radovi koji predstavljaju upotrebu mikrotalasnih reaktora za hemijsku sintezu koji rade na frekvencijama različitim od 2,45 GHz su veoma retki ^[207]. U Tabeli 3 su dati podaci o frekvencijama različitih tipova zračenja i energija veza ^[208]. Očigledno je energija fotona mikrotalasa na frekvenciji od 2,45 GHz (0.0016 eV) suviše mala da raskine molekulsku vezu. Na osnovu toga je jasno da mikrotalasi ne mogu da podstaknu hemijsku reakciju direktnom apsorpcijom energije, za razliku od ultraljubičastog i vidljivog zračenja (u fotohemiji).

Tabela 3. Poređenje različitih tipova zračenja i energija veza
Preuzeto i prilagođeno uz odobrenje iz [206] Copyright © 2004, Royal Society of Chemistry.

Tip zračenja	Frekvencija (MHz)	Energija kvanta (eV)	Tip veze	Energija veze (eV)
Gama zračenje	$3,0 \times 10^{14}$	$1,24 \times 10^6$	C – C	3,61
X-zraci	$3,0 \times 10^{13}$	$1,24 \times 10^5$	C = C	6,35
Ultraljubičasto	$1,0 \times 10^9$	4,1	C – O	3,74
Vidljiva svetlost	$6,0 \times 10^8$	2,5	C = O	7,71
Infracrveno	$3,0 \times 10^6$	0,012	C – H	4,28
Mikrotalasno	2450	0,0016	O – H	4,80
Radio talasi	1	$4,0 \times 10^{-9}$	vodonična veza	0,04 - 0,44

2.4.2. Mikrotalasno zagrevanje

Zagrevanje mikrotalasima zavisi od sposobnosti određenog materijala (npr. rastvarača ili reagensa) da apsorbira energiju mikrotalasa i pretvori ga u toplotu uglavnom preko dielektričnog i kondukcionog efekta ^[209,210]. Mikrotalasi su elektromagnetni talasi koji se sastoje od komponenata električnog i magnetnog polja (slika 20). U većini sinteza mikrotalasima, za interakciju talasa i materijala koji se ozračuje je bitna električna komponenta, mada u nekim slučajevima i magnetna komponenta može biti od značaja (npr. sa oksidima prelaznih metala) ^[211]. Električna komponenta mikrotalasnog polja dovodi do zagrevanja pomoću dva pomenuta mehanizma: dipolarne polarizacije i kondukcije.

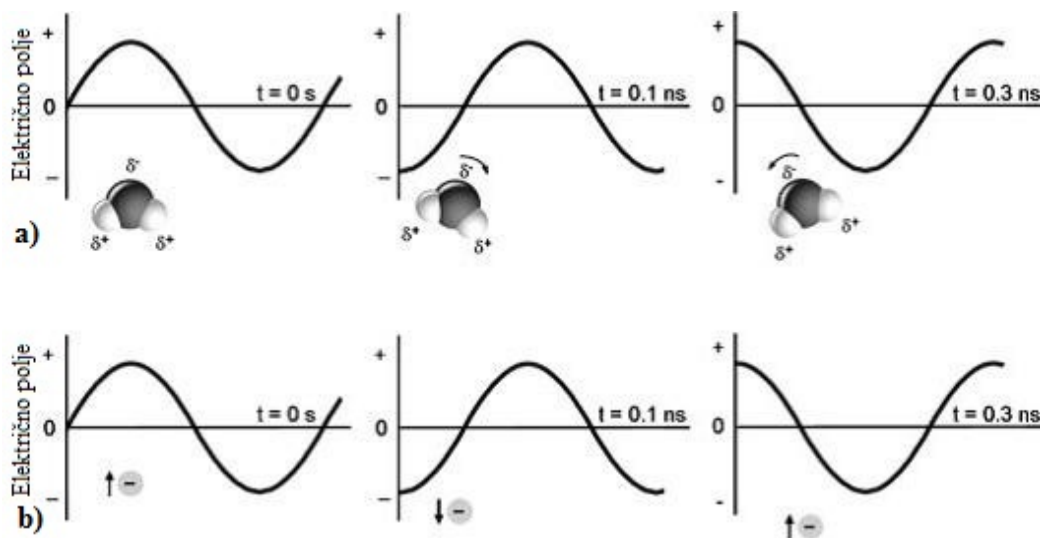


Slika 20. Komponente električnog i magnetnog polja u mikrotalasima (ϵ - električno polje, H - magnetno polje, c - brzina svetlosti, λ - talasna dužina).

Preuzeto i prilagođeno uz odobrenje iz [221] Copyright © 2009 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

2.4.2.1. Efekat dipolarne polarizacije

Interakcija komponente električnog polja sa permanentnim dipolima u materijalu koji se ozračuje naziva se mehanizam *dipolarne polarizacije* i prikazan je na slici 21a ^[209,210]. Da bi supstanca bila sposobna da generiše toplotu ovim mehanizmom kada je ozračena mikrotalasima mora posedovati dipolni momenat. Kada su izloženi mikrotalasima, dipoli uzorka koji se ozračuje se usmeravaju u primenjenom električnom polju. Kada električno polje osciluje, dipol pokušava da se pregrupiše i uskladi sa naizmeničnim električnim spoljašnjim poljem i u tom procesu se energija u vidu toplote gubi kroz međusobno trenje molekula odnosno dolazi do disipacije mikrotalasne energije.

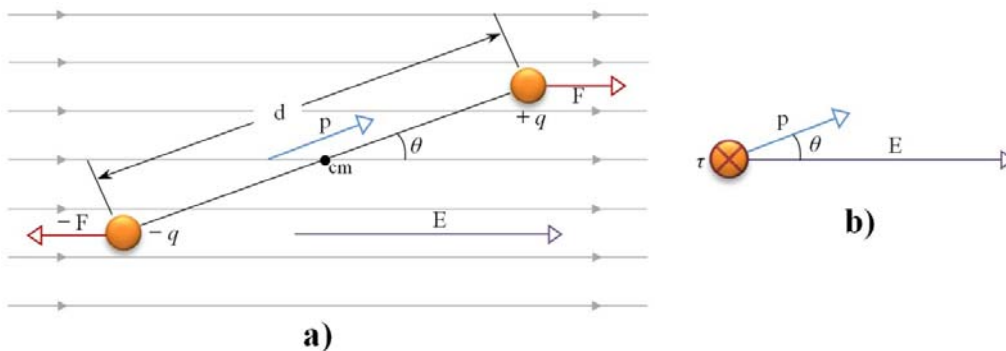


Slika 21. (a) Mehanizam dipolarne polarizacije. Dipolarni molekuli pokušavaju da se usklade sa oscilacijama električnog polja. (b) Kondukcioni efekat. Joni u rastvoru će se kretati u električnom polju.

Preuzeto i prilagođeno uz odobrenje iz [221] Copyright © 2009 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

Količina toplote koja se stvara tokom ovog procesa je direktno povezana sa sposobnošću matriksa da se uskladi sa frekvencijom primenjenog polja. Ukoliko dipol nema dovoljno vremena da se uskladi sa visokom frekvencijom polja ili se reorganizuje suviše brzo u odnosu na nisku frekvenciju polja, do zagrevanja neće doći. Može se reći da do zagrevanja uzorka dolazi samo ako ukupna polarizacija uzorka (a koja je posledica parcijalnog uređivanja dipola u polju) kasni u odnosu na primenjeno polje. Kako je i primećeno, do kašnjenja u fazi imedju ovih makroskopskih veličina neće doći pri jako niskim i jako visokim frekvencijama.

Dodeljena frekvencija od 2,45 GHz, korišćena u svim komercijalnim sistemima, se nalazi između ova dva ekstrema i optimizovana je za dovoljno kašnjenje polarizacije odnosno efikasno zagrevanje vodenih uzoraka. Ova fazna razlika je rezultat gubitka energije dipola molekulskim trenjima i sudarima, što na makroskopskom nivou posmatranja dovodi do dielektričnog zagrevanja. Mikroskopski posmatrano, glavni uzrok trenja predstavljaju slabe međumolekulske veze, odnosno vodonične veze između molekula (i jona) i okružujuće vode.



Slika 22. (a) Dipol p u električnom polju E , (b) ugaoni moment τ (normalan na ravan papira) koji dipol p dobija u električnom polju jačine E . (q - naelektrisanje dipola; F - Kulonova sila).

Iako kvanti mikrotalasnog zračenja nisu dovoljni za raskidanje međumolekulskih veza, potencijalna energija dipola u spoljašnjem električnom polju može biti dovoljno velika za njihovo raskidanje. To ukazuje da mikrotalasno zagrevanje nije kvantni efekat već se može posmatrati preko jednačina klasične fizike. Usled dejstva električnog polja E na naelektrisanje dipola q nastaje Kulonova sila F koja dovodi do rotacije dipola p i stvaranja ugaonog momenta $\tau = p \times E$ (slika 22b) tako da se potencijalna energija dipola u električnom polju može predstaviti skalarnim proizvodom vektora dipolnog momenta i električnog polja ^[212,213]:

$$U = -pE \cos \theta \quad (6)$$

Iz jednačine (6) se može videti da dipol u jakom električnom polju može imati veliku energiju bez obzira na male energije kvanata samog polja. Ukoliko među polarnim molekulima postoje međumolekulske sile, energija dipola usled rotacije može biti dovoljna za kidanje ovih veza. Zbog toga je postojanje međumolekulskih veza od suštinskog značaja za mikrotalasno zagrevanje dipolarnim efektom. Proces transformacije mikrotalasne energije u toplotu se može razumeti preko kidanja i reformiranja ovih međumolekulskih veza ^[214,215]. U prisustvu mikrotalasnog zračenja velike gustine, jačina električnog polja može biti dovoljno velika da rotirajući dipol raskine vodonične veze sa susednim molekulima na račun energije mikrotalasa. S obzirom da dipol teži da se uskladi sa spoljašnjim poljem, koje osciluje sa frekvencijom od 2,45 GHz, on će pri ovim naizmeničnim rotacijama sigurno doći u neposrednu blizinu drugog molekula koji takođe ima raskinutu vodoničnu vezu. U tom trenutku će se formirati nova vodonična veza uz oslobađanje „energije formiranja veze“ ^[213]. Na taj način se energija mikrotalasa konstantno, na molekulskom nivou, prevodi u masu

tečnosti što dovodi do njenog efikasnog zagrevanja. Uopšteno, može se reći da mikrotalasno zagrevanje dipolarnim efektom potiče od molekularnog trenja izazvanog međumolekulskim silama. Energija polja koja se dobije trenjem molekula ireverzibilno se prenosi u materijal koji se ozračuje. Na taj način energija mikrotalasa se pretvara u kinetičku, odnosno toplotnu. Iz ovoga se može zaključiti da će zagrevanje gasovite vode biti vrlo malo jer su molekuli na velikim rastojanjima pa stoga među njima postoje samo zanemarljive međumolekulske sile. Takođe je slabo i zagrevanje leda ali iz razloga što su međumolekulske veze suviše jake, pa ne dozvoljavaju rotacije molekula.

2.4.2.2. *Kondukcioni efekat*

Drugi važan mehanizam zagrevanja je predstavljen *kondukcionim efektom* i prikazan je na slici 21b ^[209,210]. Tokom kondukcije, kada rastvorene naelektrisane čestice u uzroku (najčešće solvatisani joni u vodenom rastvoru) osciluju napred i nazad pod dejstvom mikrotalasnog polja, pri čemu takođe dolazi do trenja sa susednim molekulima rastvarača. Solvatisani joni su vezani preko vodoničnih veza sa ostatkom vode tako da kretanje jona ponovo dovodi do kidanja i formiranja ovih veza što dovodi do efikasnog pretvaranja mikrotalasne energije u toplotnu. I u ovom slučaju trenje je posledica prisustva vodoničnih veza. Zbog prisustva kondukcioni efekata, efikasnije će se zagrevati jonski rastvori od destilovane vode. U odnosu na kapacitet generisanja toplotne, jonska provodljivosti ima veći udeo u odnosu na dipolarnu polarizaciju.

2.4.2.3. *Efekat međufazne polarizacije*

Susptance koje su sastavljene od dipolarnih molekula i one koje imaju pokretna naelektrisanja će apsorbovati mikrotalase dovoljno da dođe do njihovog zagrevanja. Ipak, neki slučajevi zagrevanja čvrstih smeša komponenti koji nisu dobri apsorberi mikrotalasa (sitnih metalnih čestica koje reflektuju mikrotalase i dielektrika koji ne apsorbuju mikrotalase) se mogu obasniti i *efektom međufazne polarizacije* ^[216]. Generalno, otpor za kretanje elektrona u velikim komadima metala, izazvan električnim poljem, je jako mali, tako da elektroni mogu pratiti promene električnog polja mikrotalasa bez kašnjenja u fazi. To znači da će ubrzani elektroni emitovati elektromagnetske talase odnosno biće efikasni reflektori mikrotalasnog zračenja. Pošto kod metala nema fazne razlike između polja i polarizacije materijala, oni su efikasni reflektori mikrotalasa. Drugim rečima, prodiranje mikrotalasa u metale je izuzetno malo

tako da se polarizacija materijala dešava samo u veoma tankom površinskom sloju. Izuzetak čine jako tanki i sitni metalni komadi kod kojih je odnos površine i zapremine znatan. Ukoliko se u smeši sitnih metalnih opiljaka nađe neki odgovarajući dielektrik (sumpor) on može dovesti do kašnjenja ove površinske polarizacije u odnosu na spoljašnje električno polje i do neočekivano efikasnog zagrevanja koje dovodi do usijanja ovakve smeše sitnih čestica. Na ovaj način se mogu sprovesti i sinteze u čvrstom stanju ukoliko oprema može da izdrži visoke temperature.

2.4.3. Dielektrične osobine i kvantifikacija apsorpcije mikrotalasa

Kao što je rečeno, otežano kretanje naelektrisanja u nekom materijalu kao i otežana rotacija dipola (usled postojanja međumolekulskih sila) dovode do kašnjenja u uspostavljanju polarizacije, P , u materijalu u odnosu na električno polje, E , mikrotalasa:

$$E = E_{\max} \cos \omega t; \quad P = P_{\max} \cos(\omega t - \delta) \quad (7)$$

gde ω predstavlja ugaonu frekvenciju mikrotalasnog polja a δ kašnjenje u fazi između polja polarizacije. Pošto je struja u uzorku određena promenom polarizacije u vremenu:

$$I = \frac{dP}{dt} = -\omega P_{\max} \sin(\omega t - \delta) \quad (8)$$

oslobođena toplota u uzorku u jedinici vremena određena je srednjom vrednosti snage, IE , i data je izrazom:

$$W = \frac{1}{T} \int_0^T E I dt = 0,5 \omega P_{\max} E_{\max} \sin \delta \quad (9)$$

Iz jednačine (9) se vidi da oslobođena toplota zavisi od fazne razlike, δ . Kada je frekvencija zračenja suviše velika, dipoli tečne vode uopšte ne stignu da se pomeraju, pa su polarizacija u uzorku i oslobođena toplota jednake nuli (nema zagrevanja). Takođe, za suviše niske frekvencije polja, molekuli imaju dosta vremena da slede promene polja pa je fazna razlika između polarizacije i polja nula, odnosno opet nema zagrevanja. Ovo ukazuje na postojanje optimalne frekvencije za apsorpciju mikrotalasa ^[212].

Veličina fazne razlike zavisi od samog uzorka i primenjene frekvencije zračenja i može se predvideti na osnovu merljivih veličina. Ovo se može pokazati ako se primenjeno polje i polarizacija u uzorku predstave kompleksnim veličinama:

$$E = E_{\max} e^{-i\omega t}, \quad P = \varepsilon_r^* \varepsilon_0 E \quad (10)$$

gde je i imaginarna jedinica ($i = \sqrt{-1}$), ε_0 dielektrična konstanta materijala, ε_r^* kompleksna relativna dielektrična konstanta koja je povezana sa „običnom“ dielektričnom konstantom, ε_r , relacijom:

$$\varepsilon_r^* = \varepsilon_r - iL_f \quad (\text{često se može naći i izraz } \varepsilon_r^* = \varepsilon' - i\varepsilon'') \quad (11)$$

U jednačini (11) figuriše veličina L_f (odnosno ε'') koji se zove faktor gubitka. Na osnovu uvedenih veličina u jednačinama (10) i (11), relacija koja povezuje faznu razliku sa ε_r i L_f dobija se iz realnog dela polarizacije (jednačina (11)) i poznata je pod imenom „tangens gubitaka“², $\tan \delta$

$$\tan \delta = \frac{L_f}{\varepsilon_r} \quad (12)$$

Karakteristike zagrevanja određenog materijala (npr. rastavarača) u polju mikrotalasnog zračenja zavise od njegovih dielektričnih svojstava. Tangens gubitaka predstavlja sposobnost supstance da pretvori elektromagnetnu energiju u toplotu pri datoj frekvenciji i temperaturi. Iz relacije (12) vidi se da fazna razlika (koja određuje veličinu mikrotalasnog zagrevanja, jednačina (9)) zavisi ne samo od polarnosti materijala (relativne dielektrične konstante) već i od faktora gubitaka. Dok dielektrična konstanta opisuje stepen polarizovanosti molekula u električnom polju, faktor gubitaka ukazuje na efikasnost sa kojom se elektromagnetno zračenje pretvara u toplotu. Za kvantifikaciju apsorpcije mikrotalasa u literaturi je uobičajeno da se koristi $\tan \delta$ (ili L_f) pošto je eksperimentalno nađeno je ε_r skoro konstantna veličina do frekvencije 2,45 GHz, na kojima rade komercijalni uređaji. Voda, iako ima najveću relativnu dielektričnu konstantu, ne spada u grupu rastvarača sa najvećom apsorpcijom mikrotalasa, odnosno $\tan \delta$ (ili L_f).

Frekvencija od 2,45 GHz odabrana je za konstrukciju uređaja, jer je masovna proizvodnja magnetrona (koji rade na ovoj frekvenciji) namenjena prvenstveno za mikrotalasne pećnice u domaćinstvima za grejanje hrane sa velikim sadržajem vode. Zbog masovne proizvodnje komercijalnih magnetrona, čak i istraživački reaktori

² loss tangents (eng.)

uglavnom rade na ovoj frekvenciji, iako su frekvencije pri kojima su dielektrični gubici L_f najveći, različite za različite materijale. Slika 22 pokazuje kako se menja relativna dielektrična konstanta ϵ' i faktor gubitaka ϵ'' sa frekvencijom za čistu vodu (bez prisutnih jona) ^[217,218]. Sa slike 23 se vidi i da je ϵ' praktično konstanta do 2,45 GHz za čistu vodu.

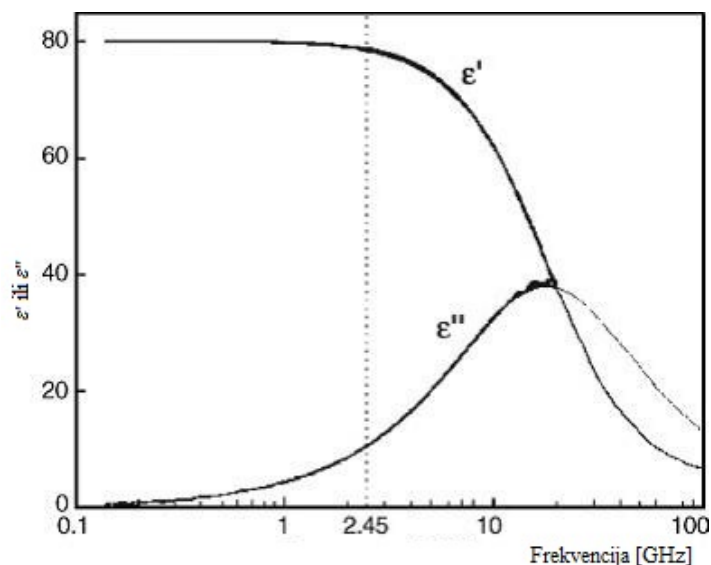
Reakcioni medijum sa visokom vrednošću $\tan \delta$ je uslov za efikasnu apsorpciju i samim tim za brzo zagrevanje. Materijali sa visokom dielektričnom konstantom, kao što je voda (ϵ' na 25 °C = 80,4), ne moraju nužno imati visoku vrednost $\tan \delta$. U stvari, etanol ima znatno manju dielektričnu konstantu (ϵ' na 25 °C = 24,3) ali se u mikrotalasnom polju zagreva mnogo brže od vode zbog visokog tangensa gubitaka ($\tan \delta$: etanol = 0,941, voda = 0,123). Tangens gubitaka za neke uobičajene organske rastvarače su dati u Tabeli 4 ^[219].

Tabela 4. Tangens gubitaka ($\tan \delta$) različitih rastvarača (2,45 GHz, 20°C [219])

Rastvarač	$\tan \delta$	Rastvarač	$\tan \delta$	Rastvarač	$\tan \delta$
Etilen glikol	1,350	2-butanol	0,447	Hloroform	0,091
Etanol	0,941	1,2-dihlorbenzen	0,280	Acetonitril	0,062
Dimetilsulfoksid	0,825	1-metil-2-pirolidon	0,275	Etil acetat	0,059
2-propanol	0,799	Sirćetna kiselina	0,174	Aceton	0,054
Mravlja kiselina	0,722	N,N-dimetilformamid	0,161	Tetrahidrofuran	0,047
Metanol	0,659	1,2-dihloroetan	0,127	Dihlorometan	0,042
Nitrobenzen	0,589	Voda	0,123	Toluen	0,040
1-butanol	0,571	Hlorobenzen	0,101	Heksan	0,020

Uopšteno, rastvarači se mogu klasifikovati kao visoko ($\tan \delta > 0,5$), srednje ($0,1 < \tan \delta < 0,5$) i nisko ($\tan \delta < 0,1$) apsorbujući za mikrotalase. Drugi slični rastvarači bez stalnog dipolnog momenta, kao što su ugljenik tetrahlorid, benzen i dioksan, su manje ili više transparentni za mikrotalase. Mora se istaći da niska vrednost $\tan \delta$ ne isključuje upotrebu nekog rastvarača u reakcijama koje se zagrevaju mikrotalasima. S obzirom da su reagensi ili katalizatori koji učestvuju u reakciji najčešće polarni, ukupna dielektrična svojstva reakcionih medijuma će, u najvećem broju slučajeva, omogućiti dovoljno zagrevanje pomoću mikrotalasa. Osim toga, polarni aditivi (kao što su alkoholi ili jonske tečnosti) mogu biti dodati u nisko apsorbujuću reakcionu smešu u cilju povećanja nivoa apsorpcije medijuma. Vrednost tangensa gubitaka je funkcija

frekvencije i temperature. Slika 23 pokazuje dielektrična svojstva destilovane vode u zavisnosti od frekvencije na temperaturi od 25 °C [209,210,220].



Slika 23. Dielektrična svojstva destilovane vode kao funkcija frekvencije na temperaturi od 25 °C.

Preuzeto i prilagođeno uz odobrenje iz [221] Copyright © 2009 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

Jasno se može primetiti da se vrednost faktora gubitaka, ϵ'' , javlja u širokom opsegu. Vrednost ϵ'' prolazi kroz maksimum kada dielektrična konstanta, ϵ' , pada. Zagrevanje, mereno pomoću ϵ'' , dostiže svoj maksimum oko 18 GHz, dok sve kućne mikrotalasne pećnice i mikrotalasni reaktori sa hemijske sinteze rade na mnogo nižoj frekvenciji, od 2,45 GHz. Praktični razlozi za upotrebu niže frekvencije su potreba za zagrevanjem hrane (ili odgovarajućih uzoraka) efikasno kroz celu unutrašnjost. Ako bi frekvencija bila optimalna za maksimalni nivo zagrevanja, mikrotalasi bi se u tom slučaju apsorbirali u spoljašnjim oblastima (efekat „površine“) [209]. Tako bi se površina mogla pregrijati (ugljenisati) dok bi unutrašnjost ostala relativno nezagrejana.

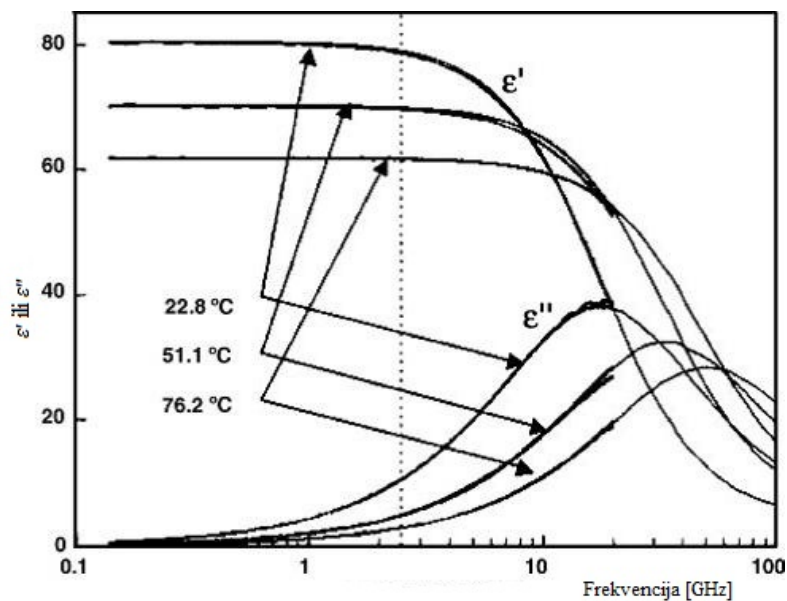
Prema definiciji, dubina penetracije je tačka gde je 37 % ($1/e$) od primenjene snage mikrotalasa i dalje prisutno [206]. Dubina penetracije je obrnuto proporcionalna vrednosti $\tan \delta$ i najviše zavisi od faktora kao što su temperatura i frekvencija zračenja. Materijali sa relativno velikom vrednošću $\tan \delta$ se karakterišu niskim dubinama penetracije i zato mikrotalasna zračenja mogu biti potpuno apsorbirana u spoljašnjim slojevima ovih materijala. Za rastvarače kao što je voda ($\tan \delta = 0,123$ za 25 °C i 2,45 GHz), dubina penetracije na sobnoj temperaturi je reda samo nekoliko centimetara (Tabela 5).

Tabela 5. Dubina penetracije nekih materijala (podaci iz lit. [216])

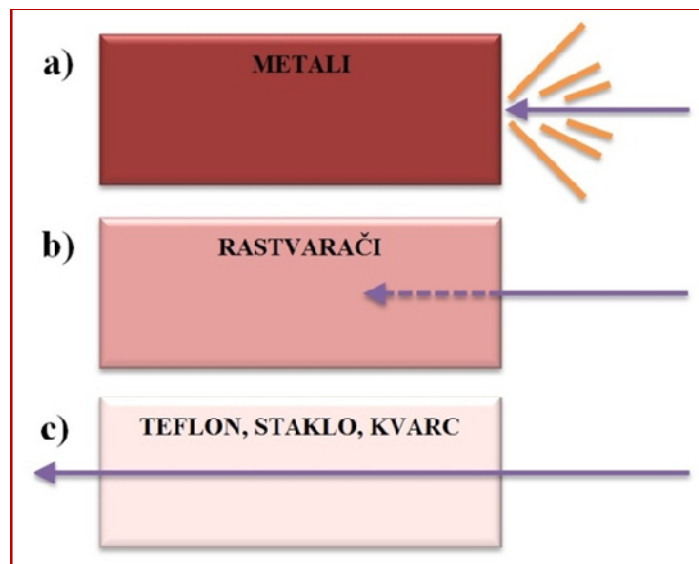
Materijal	Temperatura (°C)	Dubina penetracije (cm)
Voda	25	1.4
Voda	95	5.7
Led	- 12	1 100
Polivinilhlorid (PVC)	20	210
Staklo	25	35
Teflon	25	9 200
Kvarcno staklo	25	16 000

Nakon ove dubine penetracije, zapreminsko zagrevanje usled apsorpcije mikrotalasnog zračenja postaje zanemarljivo. To znači da se, tokom eksperimenata sa većim zapreminama, samo spoljašnji slojevi reakcione smeše mogu direktno zagrejati mikrotalasnim zračenjem putem mehanizma dielektričnog zagrevanja. Unutrašnji delovi reakcione smeše će, u velikoj meri, biti zagrejani konvekcijom i/ili kondukcionim mehanizmima. Pitanja koja se odnose na dubinu penetracije su od presudnog značaja prilikom proučavanja sinteza uz primenu mikrotalasa.

Faktor gubitaka i tangens gubitaka čiste vode i većine drugih organskih rastvarača opada sa porastom temperature (Slika 24). Dakle, apsorpcija mikrotalasnog zračenja u vodi se smanjuje na višim temperaturama. Iako je relativno lako zagrejati vodu od sobne temperature do 100 °C pomoću mikrotalasnog zračenja frekvencije 2,45 GHz, znatno je teže zagrejati vodu do 200 °C i više u zatvorenoj posudi. Ustvari, superkritična voda ($T > 374$ °C) je transparentna za mikrotalasna zračenja. Većina organskih materijala i rastvarača se ponašaju slično vodi, u smislu da će faktor gubitaka ϵ'' opadati sa porastom temperature ^[209,210]. Sa praktične tačke gledišta to može biti prilično nezgodno, jer zagrevanje mikrotalasima do viših temperatura može biti dovedeno u pitanje. Sa druge strane, sa stanovišta sigurnosti, treba naglasiti da obrnut slučaj može dovesti do situacije gde će materijal postati jači apsorber mikrotalasa sa povećanjem temperature. Ovo je slučaj kod nekih organskih/neorganskih polimernih materijala ^[209] i može dovesti do opasnosti od nekontrolisanog pregrevanja usled mikrotalasnog zagrevanja. Ukratko, interakciju mikrotalasnog zračenja sa materijom karakterišu tri različita procesa: refleksija, apsorpcija i transmisija (Slika 25).



Slika 24. Dielektrična svojstva vode u funkciji temperature i frekvencije.
Preuzeto i prilagođeno uz odobrenje iz [221] Copyright © 2009 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.



Slika 25. Interakcija mikrotalasa sa različitim materijalima. (a) električni provodnici, (b) apsorbujući materijali ($0,05 < \tan \delta < 1$), (c) izolatori ($\tan \delta < 0,01$).

Visoko dielektrični materijali, kao organski polarni rastvarači, dovode do jake apsorpcije mikrotalasa i, usled toga, do brzog zagrevanja reakcione smeše ($0,05 < \tan \delta < 1$, Tabela 4). Napolarni, mikrotalasno transparentni materijali ispoljavaju samo male interakcije sa prodirajućim mikrotalasima ($\tan \delta < 0,01$, Tabela 6) i mogu se koristiti kao konstrukcioni materijali (izolatori) reaktora zbog svojih visokih vrednosti dubina penetracije (Tabela 6). Ako je mikrotalasno zračenje reflektovano od površine

materijala, u tom slučaju nema ili ima veoma malo prenosa energije u reakcioni sistem. Temperatura u materijalu raste samo na rubovima. To naročito važi za materijale sa velikom provodljivošću, iako u nekim slučajevima može da dođe do znatnijeg zagrevanja tankih profila usled povećanog omskog otpora.

Tabela 6. Tangens gubitaka ($\tan \delta$) slabo-apsorbirajućih materijala (2,45 GHz, 20 °C [216])

Materijal	$\tan \delta (\times 10^{-4})$	Materijal	$\tan \delta (\times 10^{-4})$
Kvarc	0,6	Pleksiglas	57
Keramika	5,5	Poliester	28
Porcelan	11	Polietilen	31
Fosfatno staklo	46	Polistiren	3,3
Borsilikatno staklo	10	Teflon	1,5

2.4.4. Mikrotalasni efekti

Uprkos velikom broju radova o upotrebi mikrotalasa u hemiji, osnovnog razumevanja visokofrekventnog elektromagnetnog zračenja i interakcija mikrotalasa sa materijom, tačni razlozi zašto i kako mikrotalasi unapređuju hemijski proces još uvek nisu u potpunosti jasni. Kao što je već pomenuto, mikrotalasno zagrevanje dovodi u velikom broju slučajeva do velikog ubrzavanja hemijskih procesa. Objašnjenje ovakvih efekata nije lako naći zbog posebnog načina predavanja toplote reakcionom sistemu. Generalno, mogu se odvojiti tri mogućnosti za objašnjene stope poboljšanja brzine hemijskih reakcija pri upotrebi mikrotalasa i da postoje tri vrste mikrotalasnih efekata [204, 217,222,223].

- termalni efekti (kinetički),
- specifični mikrotalasni efekti i
- netermalni (atermalni) mikrotalasni efekti.

Mikrotalasni efekti mogu u suštini biti rezultat dva ili tri doprinosa, što čini istraživanje mikrotalasnih efekata još složenijim. Mikrotalasni efekti su predmet značajnih debata i kontraverzi i evidentno je da su veliki naponi neophodni da bi se ovi i slični fenomeni zaista razumeli. Pre detaljnije analize navedenih efekata, važno je razumeti kako se može adekvatno utvrditi temperatura reakcije pri zagrevanju mikrotalasima. U cilju dobijanja reproduktivnih i pouzdanih rezultata, apsolutno je neophodno imati precizan

način direktnog merenja temperature reakcione smeše tokom procesa ozračivanja mikrotalasima. Ovo je još značajnije ukoliko se vrši poređenje sa konvencionalnim načinom zagrevanja.

2.4.4.1. Termalni mikrotalasni efekti

U nekim slučajevima, ubrzanje procesa se može pripisati izuzetno brzom dostizanju visokih temperatura u reakcionom sudu u poređenju sa konvencionalnim zagrevanjem difuzijom toplote kroz zidove suda. Kao što je dobro poznato u fizičkoj hemiji ^[224-227], odnosno hemijskoj kinetici, da bi došlo do hemijske reakcije mora se sistemu predati energija veća od energije aktivacije za dati proces. Ukoliko mikrotalasno zagrevanje ne menja samu energiju aktivacije za neku reakciju, onda se efekat ubrzanja može objasniti veoma brzim transferom energije u sistem. Ovakva situacija se može ilustrovati na primeru karakterističnom za farmaceutske sinteze ^[228] sa energijom aktivacije, E_a , od 200 kJmol^{-1} i količinom reaktanata, m , od 30 mg, koji daju 30 mg produkta srednje molekulske mase, M , od 300 g mol^{-1} . Potrebna energija za odvijanje procesa je:

$$E_u = \frac{mE_a}{M} = \frac{0,03 \times 2 \times 10^5}{300} = 20 \text{ J} \quad (13)$$

Istovremeno, reaktor snage 300 W (pod uslovom da je iskorišćenje mikrotalasne energije 100 %) isporučuje $E = 300 \text{ Js}^{-1}$, iz čega se vidi da se sva potrebna energija za odvijanje procesa isporuči u veoma kratkom vremenu. Prethodni primer je ilustrovao sintezu u otvorenom reaktoru gde su maksimalne temperature određene tačkom ključanja korišćenog rastvarača. Često se procesi izvode u zatvorenim reaktorima gde se, zbog povećanog pritiska, mogu ostvariti mnogo više temperature, a samim tim i enormno ubrzanje procesa. Na osnovu Arenijusovog izraza za konstantu brzine reakcije $k = A \exp(-E_a/RT)$, može se predvideti brzina procesa na raznim temperaturama (A - predeksponencijalni faktor, E_a - energija aktivacije, R - gasna konstanta, T - apsolutna temperatura). Za tipične parametre hemijske reakcije prvog reda po komponenti B (brzina reakcije $k[B]$), $A = 4 \times 10^{10} \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ i $E_a = 100 \text{ kJmol}^{-1}$, može se izračunati potrebno vreme za određeni stepen konverzije reaktanta B (Tabela 7). Kao što se vidi iz Tabele 7, zahvaljujući efikasnoj predaji toplote reakcionoj smeši u mikrotalasnom polju, moguće je postići visoke temperature u kratkom vremenu i enormno ubrzanje hemijskih procesa.

Tabela 7. Vreme 90 %-ne konverzije reaktanta B na raznim temperaturama
za reakciju prvog reda

Preuzeto i prilagođeno uz odobrenje iz [209] Copyright © 1969, Royal Society of Chemistry.

t [°C]	k [s ⁻¹]	Vreme za 90 %-nu konverziju
27	$1,55 \times 10^{-7}$	68 dana
127	$3,49 \times 10^{-3}$	11,4 min
227	1,43	1,61 s

U slučaju da rastvarač ima nižu tačku ključanja od potrebne temperature za brzo odvijanje procesa, procesi se mogu izvoditi u specijalnim zatvorenim sudovima gde se tačka ključanja, zbog visokih pritisaka, znatno povišava. Na ovaj način se može izbeći korišćenje specijalnih rastvarača i raditi sa lako dostupnim i jeftinim komponentama.

2.4.4.2. Specifični mikrotalasni efekti

Efekti koji su u suštini termalne prirode, ali se ne mogu reprodukovati konvencionalnim zagrevanjem, dobili su ime specifični mikrotalasni efekti. Postoji više uzroka za nastajanje ovih efekata i nije ih uvek lako uočiti, što dovodi do toga da je teško interpretirati dobijene rezultate.

Pregrevanje rastvarača. - Na osnovu objašnjenja termalnih efekata moglo bi se zaključiti da će procesi izvedeni u otvorenim sudovima na tački ključanja rastvarača (tipično za sinteze u Soksletovim aparaturama sa refluksom rastvarača) imati istu brzinu odvijanja nezavisno od načina grejanja, jer je temperatura u sistemu određena temperaturom ključanja rastvarača. Međutim, u određenim slučajevima moguće je da se javi velika razlika. Ovaj efekat moguće je objasniti preko pojave pregrevanja rastvarača ukoliko se greju mikrotalasima ^[229,230]. Neki rastvarači mogu da pokažu i do 26 °C višu tačku ključanja u mikrotalasno grejanim otvorenim sudovima, što predstavlja znatan termalni efekat koji nije moguće reprodukovati klasičnim zagrevanjem. Razlog ovakvog pregrevanja leži u otežanoj nukleaciji mehurova gasa u mikrotalasno grejanim rastvorima. Pri klasičnom zagrevanju, toplota se predaje preko zidova suda gde se na nepravilnostima materijala ili ogrebotinama lako stvaraju centri nukleacije. Pri mikrotalasnom zagrevanju toplota se direktno predaje masi rastvarača a zidovi suda koji olakšavaju nukleaciju ostaju hladni. Zbog toga će pri mikrotalasnom grejanju doći do težeg stvaranja nukleusa a samim tim i do pregrevanja rastvarača iznad uobičajene tačke ključanja.

Efekti vezani za različit transfer toplote. - Prilikom mikrotalasnog zagrevanja, zidovi suda su obično od transparentnih materijala pa se ne zagrevaju direktno, s obzirom na to da se energija oslobađa tek u masi rastvora. Nasuprot ovome, pri klasičnom zagrevanju zidovi suda su na visokoj temperaturi i toplota difunduje ka hladnijoj unutrašnjosti (slika 26). Primećene razlike u prinosu mogu se povezati sa visokom temperaturom na zidovima suda pri konvencionalnom zagrevanju, gde može doći do razgradnje formiranih proizvoda i smanjivanja prinosa.



Slika 26. Difuzija toplota pri klasičnom i mikrotalasnom zagrevanju.

Tamnijom nijansom su predstavljene oblasti viših temperatura.

Preuzeto i prilagođeno uz odobrenje iz [221] Copyright © 2009 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

Efekti vezani za različito zagrevanje u heterogenim hemijskim reakcijama. - Efekat koji, takođe, ne može biti reprodukovano klasičnim grejanjem je selektivno zagrevanje pojedinih faza u sistemu. Ovo može biti značajno u reakcijama čvrsto-tečno ili čvrsto-gas ukoliko jedna faza jako apsorbuje mikrotalase a nalazi se na višoj temperaturi u odnosu na neapsorbujuću fazu. U sistemima sa čvrstim katalizatorom, temperatura na površini katalizatora može biti mnogo viša nego u okolnom rastvoru što može da ima dvostruku korist za odvijanje procesa. Sa jedne strane, reakcija na površini katalizatora je ubrzana, a sa druge formirani produkti se desorbuju u fazu sa nižom temperaturom i time sprečava njihova degradacija.

2.4.4.3. Netermalni efekti

Još od prvih dana upotrebe mikrotalasa, uočena odstupanja od klasično sprovedenih reakcija su pripisivana netermalnim efektima mikrotalasa, odnosno efektima koji se ne mogu objasniti povećanjem temperature. Veliki broj ovih eksperimenata je kasnije

ponovljen sa finijom opremom pri čemu se prethodno uočene razlike, u odnosu na klasično grejanje, nisu mogle reprodukovati. Analizom podataka je utvrđeno da se veliki broj ovih rezultata ipak mogao objasniti specifičnim mikrotalasnim efektima koji su previđani usled nedostatka odgovarajuće opreme. Najveći problem u mikrotalasnim eksperimentima je merenje temperature koje se ne može jednostavno obaviti živinim termometrima (zbog intenzivnog isparavanja žive i pucanja staklenog kućišta) ni termoparovima (zbog interakcije sa mikrotalasnim poljem i pojave varničenja). Poseban problem je bilo i merenje temperature na površini mikrotasno grejanih katalizatora. Zbog svih ovih teškoća kao i naknadne reinterpretacije starijih eksperimenata, postoji veliki broj protivnika postojanju netermalnih mikrotalasnih efekata. Danas je pouzdano merenje temperature u reaktorima omogućeno specijalnim fiber optičkim senzorima, ali i dalje postoji niz eksperimenata koji se ne mogu lako objasniti. Tako je naučna javnost podeljena po ovom pitanju. Protivnici netermalnih efekata smatraju da su polja koja se koriste u komercijalnim reaktorima suviše mala da bi došlo do struktuiranja rastvarača (usled poravnavanja dipola sa spoljašnjim poljem) i mogućeg uticaja na hemijske procese ^[231]. Na osnovu relativne energije dipola u odnosu na energiju termalnog kretanja kT (0,025 eV na 25 °C), procenjeno je da je samo oko 1 % molekula uređeno u polju. Takođe je procenjeno da bi bilo potrebno polje od 100 kV m^{-1} da bi došlo do promene termodinamičkih parametara hemijske reakcije, što je suviše velika vrednost u odnosu na polja u komercijalnim reaktorima. Sa druge strane, pristalice netermalnih efekata smatraju da procesi u mikrotalasnom polju mogu imati promenjene aktivacione parametre. Autori smatraju da rotacija dipola može znatno da poveća verovatnoću za povoljnu orijentaciju molekula pri reaktivnim sudarima, smanjujući na taj način entropiju aktiviranja odnosno predeksponencijalni faktor. Jedan od značajnih primera koji se ne mogu objasniti termalnim efektima je i mutarotacija α -D-glukoze u β -D-glukozu ^[232], koja je u mikrotalasima pokazala ne samo veću energiju aktivacije već i promenjen ravnotežni sastav. Moguća objašnjenja netermalnih efekata pri organskim sintezama dao je Loupy sa saradnicima ^[204]. Oni smatraju da se polarno prelazno stanje u hemijskim reakcijama može stabilizovati u mikrotalasnom polju, usled poravnavanja sa poljem, što bi smanjivanjem slobodne energije aktiviranja omogućilo bržu reakciju. Na ovaj način se može objasniti i različita kompozicija produkata u mikrotalasnim sintezama jer će mikrotalasi više favorizovati reakcioni put sa polarnim prelaznim

stanjem. Još nedovoljno ispitan efekat mikrotalasa vezan je i za postojanje neravnotežnih raspodela energije na malim vremenskim skalama. Kao što je objašnjeno ^[228], mikrotalasi prenose energiju u svakom ciklusu elektromagnetskog zračenja odnosno $\approx 10^{-9}$ s dok je translaciona relaksacija molekula $\approx 10^{-5}$ s što znači da se energija oslobađa brže nego što je molekuli disipiraju. Ovakvo gledanje na problem može biti važno za vodene rastvore jer mnogi autori u posebno publikovanim edicijama i časopisima o vodi smatraju da je tečna voda struktuirana kao vrlo fleksibilna mreža vodoničnih veza pri čemu je broj nevezanih molekula vode mali ^[214,215,233,234]. U neravnotežnim uslovima ovakva mreža bi mogla imati drugačiju raspodelu normalnih modova, u odnosu na ravnotežu, menjajući energetska stanja molekula koji su prisutni u vodi a samim tim i tok reakcije. Iako je količina energije koja se na ovaj način može preneti kroz mrežu relativno mala, određena energijom vodonične veze $\approx 20 \text{ kJmol}^{-1}$, u osetljivim bifurkacionim tačkama sistema ^[212,235,236], ona može biti od velikog značaja za vođenje procesa. Pojačanje efekta mikrotalasa u vodenim sredinama moguće je i zbog kooperativnog efekta vezivanja, i raskidanja, vodoničnih veza ^[237-242]. Mogućnost uticaja mikrotalasima na dinamiku procesa u vodenim sredinama je od posebnog značaja u biološkim sistemima u kojima voda predstavlja jednu od najzastupljenijih komponenti.

Postojanje netermalnih efekata mikrotalasnog zračenja je posebno značajno u današnjim uslovima kad mikrotalarno zračenje od telekomunikacionih i radarskih sistema postaje sve intenzivnije. Iako su snage zračenja pri kojim se vide efekti u hemijskim procesima relativno velike u odnosu na elektromagnetsko zagađenje životne sredine, važno je dalje ispitivanje ovih fenomena zbog mogućih uticaja na fine regulacione procese u živim sistemima.

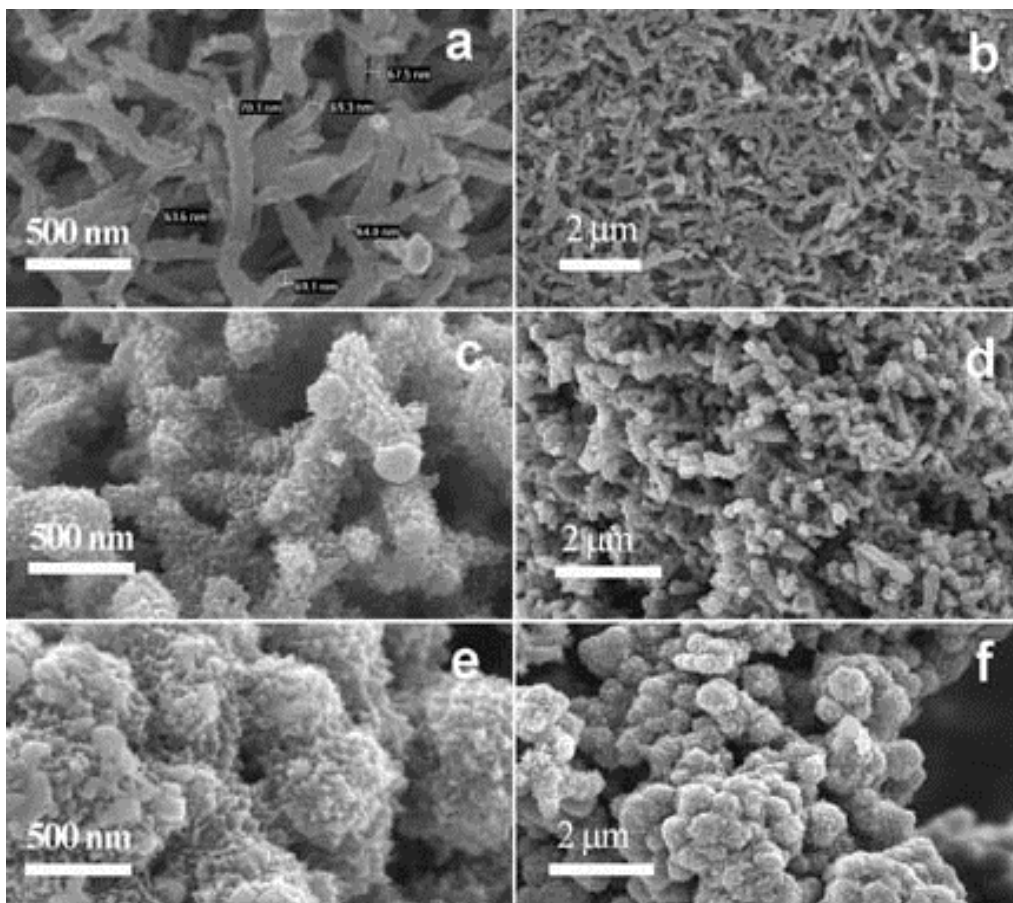
2.5. Sinteza polianilina u polju mikrotalasa

Sve izraženiji značaj mikrotalasnog zagrevanja pri hemijskim sintezama, sa jedne strane, i sve šira mogućnost primene PANI u različitim oblastima, sa druge strane, dovela je do ideje da se istraži sinteza PANI uz upotrebu mikrotalasa. Gizdavić-Nikolaidis i saradnici su 2010. godine objavili radove ^[39,41] sa istraživanjima iz ove oblasti.

U eksperimentima je korišćena unapređena mikrotalasna sinteza koja je obezbedila kontinuirani tok primenjene mikrotalasne energije, snage 93 W (proračunate apsorbovane snage $(6,6 \pm 0,4 \text{ W})$, uz održavanje konstantne temeperature $(24 \pm 1) ^\circ\text{C}$. Metoda je veoma pogodna i pruža ekološki prihvatljiv način da se proizvedu nanostrukture PANI. PANI je pripreman oksidacijom anilina sa KJO_3 kao oksidacionog sredstva u vodenom rastvoru 1,25 M HCl uz različito vreme izlaganja mikrotalasima. U slučaju UMS polimerizacija je suštinski završena posle 5 do 10 min ^[39]. Prvi put su dobijena PANI nanovlakna u relativno visokom prinosu od 76,2 % i prosečne molekulske mase $M_w = 18\,689 \text{ g mol}^{-1}$, nakon samo 5 minuta izlaganja mikrotalasima ^[41]. U eksperimentima je dato poređenje između UMS i KHS sinteze PANI. Morfologija PANI dobijenog pomoću UMS (slika 27a-d) i KHS (slika 27e,f) je poređena uz pomoć SEM. U slučaju UMS struktura nanovlakana se može primetiti nakon 5 minuta. Nanovlakna su relativno uniformna i isprepletana, sa prečnikom između 60 i 70 nm i dužinom 1 μm .

Pored nanovlakana, mogu se uočiti i sferne nanostrukture, od kojih neke i šuplje. Ovo ukazuje na heterogenost u morfologiji. S obzirom da porozni materijali imaju veće specifične površine, od ovog materijala se može očekivati da ima upotrebu kao katalizator ili u hemijskim senzorima. Pored toga, uzorak dobijen nakon 20 minuta mikrotalasnog ozračivanja i dalje pokazuje nanostrukturnu morfologiju (delom izdužene strukture). Međutim, površina nanovlakana nije tako glatka kao u uzorcima nakon 5 minuta, već je prekrivena sitnim česticama formiranim daljom polimerizacijom. Nanovlakna postaju deblja i kraća što bi moglo podrazumevati drugačiji reakcioni mehanizam u kasnijoj fazi polimerizacije ^[41,101,134]. Kod KHS uzorci PANI pokazuju granularnu strukturu bez isprepletanih struktura, što je zajednička karakteristika konvencionalno sintetisanog PANI. Karakterizacijom pomoću UV-vis, FTIR i ramanske spektroskopije je utvrđeno da se molekulska struktura PANI uzoraka nije značajno promenila usled mikrotalasnog ozračivanja, tj. da je molekulska struktura približno ista kao kod PANI sintetisanih klasičnim sintezama ^[39,41].

Zaključak eksperimenata sinteze PANI u mikrotalasnom polju je da su prodiranja mikrotalasa po celoj dubini rastvora i specifičan mehanizam zagrevanja rezultovali menjanjem kinetike reakcije.



Slika 27. SEM mikrografi: uzorci iz UMS uzeti nakon 5 min (a,b); uzorci iz UMS uzeti nakon 20 min (c,d); uzorci iz KHS uzeti nakon 5 h (e,f).

Preuzeto uz odobrenje iz [41] Copyright © 2010 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

Iako su efekti mikrotalasa na hemijske procese još uvek predmet mnogih debata, pretpostavljeno je da su i termalni i netermalni efekti mikrotalasnog zagrevanja odgovorni za bržu kinetiku reakcije i efekte koji su uticali na morfologiju dobijenih produkata ^[39,41]. Dobijanje optimalnih uslova UMS za formiranje nanostrukture PANI su osnovni zadaci i tema ove teze.

3. EKSPERIMENT

Eksperimentalni rad se može podeliti u dve celine:

- o Sinteza PANI, koja je vršena u laboratorijama Fakulteta za fizičku hemiju u Beogradu i
- o Fizičko-hemijska karakterizacija sintetisanog PANI, koja je vršena na tri lokacije: (1) Fakultetu za fizičku hemiju u Beogradu, (2) School of Chemical Sciences, the University of Auckland, New Zealand i (3) Campbell Microanalytical Laboratory at the University of Otago, Dunedin, New Zealand.

3.1. Sinteza polianilina

Sinteza PANI je vršena reakcijom oksidacije anilina (anilin, ACS reagent, $\geq 99.5\%$, C_6H_7N , CAS: 62-53-3, Sigma-Aldrich Chemie GmbH) uz upotrebu mikrotalasnog ozračivanja i u uslovima kada je mikrotalasno zračenje isključeno. Sve supstancije, koje su neposredno korišćene u sintezi PANI, pripremi uzoraka za karakterizaciju i karakterizaciji su bile *p.a.* čistoće i nisu naknadno prečišćavane. Kao oksidaciona sredstva su korišćeni:

- kalijum jodat (KJO_3), for analysis EMSURE® ACS, ISO, Reag. Ph Eur, CAS: 7681-11-0, Merck KGaA, i
- amonijum peroksidisulfat (APS), $(NH_4)_2S_2O_8$, ACS reagent, $\geq 98.0\%$, CAS: 7727-54-0, Sigma-Aldrich Chemie GmbH.

U sintezi su korišćene različite koncentracije rastvora sledećih kiselina i baza:

- hlorovodonična kiselina (HCl), *p.a.*, konc. 36,2%, CAS: 7647-01-0, Zorka, Šabac,
- sumporna kiselina (H_2SO_4), for analysis, ca. 96%, CAS: 7664-93-9, Acros Organic
- amonijum hidroksid (NH_4OH), ACS reagent, 28.0-30.0% NH_3 basis, CAS: 1336-21-6, Sigma-Aldrich Chemie GmbH, i
- sirćetna kiselina (CH_3COOH), Acetic acid - Glacial acetic acid, 99.7+%, ACS reagent, CAS: 64-19-7, Acros Organic.

3.1.1. Opis eksperimentalne procedure sinteze PANI

Sinteza PANI je vršena u staklenoj reakcionoj posudi zapremine 20 mL. U 12 mL rastvora definisane koncentracije kiseline (HCl , H_2SO_4 i CH_3COOH) ili baze (NH_4OH) je dodavano oksidaciono sredstvo. Nakon rastvaranja oksidacionog sredstva, reakciona posuda (sa smešom oksidacionog sredstva i kiseline ili baze) je uvođena u mikrotalasni reaktor gde su vršene KHS i UMS sinteze PANI. Mikrotalasno ozračivanje je vršeno u savremenom monomodalnom mikrotalasnom reaktoru (Model CEM Discover, CEM Co. Matthew, NC) koji radi na frekvenciji od 2,45 GHz i ima mogućnost kontrole izlazne snage (slika 28).



Slika 28. Postavka eksperimenta sinteze PANI u mikrotalasnom polju

Temperatura u sistemu je merena specijalnim temperaturskim senzorom sa optičkim vlaknom. Ovaj temperaturski senzor koji ne interaguje sa mikrotalasnim zračenjem, naročito je pogodan, jer je drugačije praćenje temperature (termometrima ili termoparovima) bilo onemogućeno zbog interakcije metalnih delova sa mikrotalasnim poljem. Prilikom mikrotalasnog ozračivanja termostat je predstavljao hladnjak, koji je odvodio višak toplote oslobođene u mikrotalasnom polju. U eksperimentu bez mikrotalasnog ozračivanja, termostat je održavao konstantnu temperaturu dovođenjem toplote reakcionoj smeši usled gubitka toplote zračenjem u okolni prostor. Ukoliko se mikrotalasnom uređaju softverski zada dovoljno visoka temperatura, uz intenzivno hlađenje reakcione smeše spoljnim termostatom se ova temperatura ne može dostići, čime je postignuto da uređaj emituje uvek istu zadatu snagu mikrotalasnog zračenja. Na ovaj način, pažljivim izborom temeprature rashladne tečnosti, sistem je doveden u termički stacionarno stanje sa održavanjem konstantne temeprature reakcione smeše od

(24 ± 1 °C) uz održavanje konstantne snage mikrotalasa koja je bila odabrana za dati eksperiment. Održavanje konstantne temperature i konstantne snage mikrotalasnog zračenja je od ključnog značaja za upoređivanje rezultata. Reakciona smeša je mešana magnetnom mešalicom brzinom od 400 rpm. Nakon stavljanja reakcione posude u ležište mikrotalasnog reaktora vršeno je uključanje mikrotalasa odabrane snage. Anilin je mikropipetom dodavan u reakcionu smešu oksidacionog sredstva i kiseline/baze u trenutku kada je, pri mikrotalasnom ozračivanju, uspostavljena konstantna temperatura od oko 22 °C. Nakon dodatka anilina primećen je porast temperature do 24 ± 1 °C. Oscilacije temperature u toku sinteze su zavisile od primenjene snage mikrotalasa, ali i od primenjenog oksidacionog sredstva i kiseline/baze. U eksperimentima su kombinovati različiti reakcioni uslovi, tako da je primenjena snaga mikrotalasa bila u opsegu od 3 do 93 W. Vreme ozračivanja je bilo 10 i 20 minuta. Nakon ozračivanja, tj. završetka reakcije oksidacije anilina, vršeno je presipanje reakcione smeše u kivete i odvajanje taloga centrifugiranjem u trajanju od 5-7 minuta na 3000 obrtaja u minuti. Nastali talog je ispiran 3 do 4 puta dejonizovanom vodom i poslednji put acetonom, da bi se iz rastvora eliminisali oligomeri anilina ^[44]. Talog je kvantitativno prenet u odgovarajuće petri šolje, nakon čega se sušio 16 h na temperaturi od 40 °C. Posle sušenja je vršeno merenje mase uzoraka PANI radi određivanja prinosa reakcije. Sinteza PANI je vršena u četiri serije eksperimenata („A“, „B“, „C“ i „D“) u kojima su kombinovani različitih reakcioni uslovi.

3.1.2. Serija „A“ - sinteza PANI sa KJO_3 i APS kao oksidacionim sredstvima u kiseloj 1,25 M HCl sredini, pri različitim snagama MT zračenja

U seriji „A“ eksperimenata uzorci PANI su pripremani oksidacijom anilina sa KJO_3 i APS. KJO_3 (0,432 g) i APS (0,4606 g) su dodavani u vodeni rastvor 1,25 M HCl kiseline (12 mL). Po dostizanju željene temperature od oko 22 °C, u smešu je dodato 0,480 mL anilina. Odabrane količine oksidacionih sredstava (2 mmol) i kiseline (5 mmol) su u saglasnosti sa ranije publikovanim radovima ^[17]. Vršena je KHS bez mikrotalasnog ozračivanja i UMS uz ozračivanje u širem opsegu snaga mikrotalasa: 3, 10, 40 i 70 W. Vreme ozračivanja, tj. trajanja reakcije je iznosilo 10 minuta. Isto vreme trajanja reakcije je održavano u UMS i KHS sintezama PANI. Uslovi sinteze uzoraka iz serije „A“ su prikazani u Tabeli 8.

Tabela 8. *Uzorci PANI sintetisani u seriji „A“ eksperimenata*

Oznaka uzorka	Oksidaciono sredstvo	Snaga mikrotalasa	Koncentracija kiseline	Vreme ozračivanja
A1	KJO ₃ (0,4320 g)	0 W	12 mL 1,25 M HCl	10 min
A2		3 W		
A3		10 W		
A4		40 W		
A5		70 W		
A6	APS (0,4606 g)	0 W		
A7		3 W		
A8		10 W		
A9		40 W		
A10		70 W		

3.1.3. Serija „B“ - sinteza PANI sa KJO₃ kao oksidacionim sredstvom i različitim koncentracijama HCl kiseline

U seriji „B“ eksperimenata uzorci PANI su pripremani oksidacijom anilina sa 2 mmola oksidacionog sredstva (kao u prethodnoj seriji) KJO₃, pri čemu je varirana koncentracija HCl kiseline. Vršeno je dodavanje KJO₃ (0,432 g) u vodene rastvore 1 M, 1,5 M, 2 M, 2,5 M i 3 M HCl (12 mL). Po dostizanju željene temperature od oko 22 °C, u smešu je dodato 0,480 mL anilina. Vršena je KHS i UMS uz ozračivanje pri maloj snazi mikrotalasa od 8 W i relativno velikoj snazi 93 W. Odabir ovih snaga je proistekao iz rezultata dobijenih u eksperimentima serije „A“, a ujedno da bi se videle razlike u dobijenom proizvodu u graničnim oblastima ispitivanih snaga. Vreme ozračivanja, tj. trajanja reakcije je iznosilo 10 minuta. Uslovi sinteze uzoraka iz serije „B“ su prikazani u Tabeli 9.

3.1.4. Serija „C“ - sinteza PANI sa APS kao oksidacionim sredstvom i različitim koncentracijama H₂SO₄ kiseline

U seriji „C“ eksperimenata uzorci PANI su pripremani oksidacijom anilina sa 2 mmola oksidacionog sredstva (kao u prethodne dve serije) uz variranje koncentracije H₂SO₄ kiseline. Vršeno je dodavanje APS (0,4606 g) u vodene rastvore 0,5 M, 1 M, 1,5 M, 2 M i 2,5 M H₂SO₄ (12 mL). Po dostizanju željene temperature od oko 22 °C, u smešu je dodato 0,480 mL anilina. Vršena je KHS i UMS uz ozračivanje sa snagom mikrotalasa

od 93 W. Zbog poređenja sa prethodno publikovanim radovima, za eksperimente sa H_2SO_4 su uzeti najčešće korišćeno oksidaciono sredstvo APS i najčešće korišćena snaga od 93 W. S obzirom da je HCl (za čistu koncentrovanu HCl $\text{p}K_a = -7,0$) jača kiselina od H_2SO_4 (za čistu koncentrovanu H_2SO_4 $\text{p}K_a = -5,2$), cilj ove serije eksperimenata je bio da se uporedi uticaj ove dve kiseline, koje imaju različite pH vrednosti u zavisnosti od početne koncentracije. Vreme ozračivanja, tj. trajanja reakcije je iznosilo 10 minuta. Uslovi sinteze uzoraka iz serije „C“ su prikazani u Tabeli 10.

Tabela 9. Uzorci PANI sintetisani u seriji „B“ eksperimenata

Oznaka uzorka	Oksidaciono sredstvo	Snaga mikrotalasa	Koncentracija kiseline	Vreme ozračivanja
B1	KJO ₃ (0,4320 g)	0 W	0,5 M 12 mL HCl	10 min
B2		8 W		
B3		93 W		
B4		0 W	1,0 M 12 mL HCl	
B5		8 W		
B6		93 W		
B7		0 W	1,5 M 12 mL HCl	
B8		8 W		
B9		93 W		
B10		0 W	2,0 M 12 mL HCl	
B11		8 W		
B12		93 W		
B13		0 W	2,5 M 12 mL HCl	
B14		8 W		
B15		93 W		
B16		0 W	3,0 M 12 mL HCl	
B17		8 W		
B18		93 W		

3.1.5. Serija „D“ - sinteza PANI sa APS kao oksidacionim sredstvom i različitim koncentracijama kiseline CH_3COOH i baze NH_4OH

U seriji „D“ eksperimenata uzorci PANI su pripremani oksidacijom anilina sa APS. Vršeno je dodavanje APS (1,3704 g, odnosno 6 mmol) u 12 mL vodenih rastvora 0,4 M CH_3COOH ($\text{p}K_a = 4,76$) i 0,2 M NH_4OH . U smešu je dodato 0,4369 mL anilina (4,8 mmol). Odabrane su takve koncentracije da odnos molova APS/anilin iznosi 1,25 kao u prethodno publikovanim radovima ^[70,98,105]. Vršena je KHS i UMS uz ozračivanje sa snagama mikrotalasima 8 i 93 W. Vreme ozračivanja, tj. trajanja reakcije je iznosilo 10

minuta za 0,4 M CH₃COOH i 20 minuta za 0,2 M NH₄OH. U slučaju sinteze sa NH₄OH, vreme od 20 minuta je odabrano zbog malog prinosa reakcije. Uslovi sinteze uzoraka iz serije „D“ su prikazani u Tabeli 11.

Tabela 10. Uzorci PANI sintetisani u seriji „C“ eksperimentata

Oznaka uzorka	Oksidaciono sredstvo	Snaga mikrotalasa	Koncentracija kiseline	Vreme ozračivanja
C1	APS (0,4606 g)	0 W	0,5 M	10 min
C2		93 W	12 mL H ₂ SO ₄	
C3		0 W	1 M	
C4		93 W	12 mL H ₂ SO ₄	
C5		0 W	1,5 M	
C6		93 W	12 mL H ₂ SO ₄	
C7		0 W	2 M	
C8		93 W	12 mL H ₂ SO ₄	
C9		0 W	2,5 M	
C10		93 W	12 mL H ₂ SO ₄	

Tabela 11. Uzorci PANI sintetisani u seriji „D“ eksperimentata

Oznaka uzorka	Oksidaciono sredstvo	Snaga mikrotalasa	Koncentracije kiseline/baze	Vreme ozračivanja
D1	APS (1,3704 g)	0 W	12 mL 0,4 M CH ₃ COOH	10 min
D2		8 W		
D3		93 W		
D4		0 W	12 mL 0,2 M NH ₄ OH	20 min
D5		8 W		
D6		93 W		

3.2. Karakterizacija sintetisanih polianilina

3.2.1. Određivanje molekulskih masa uzoraka

Molekulske mase uzoraka su određivane gel propusnim hromatografom. Za karakterizaciju su korišćene PolyPore (*Polymer Laboratories Ltd, UK*) kolone visoke rezolucije za organska GPC ispitivanja dimenzija 300 × 7,5 mm. GPC sistem se sastoji od:

- pumpe, model 515 HPLC (*Waters Corporation, USA*),

- integrisanog četvorokanalnog vakuum degasera, model Degassex DG-4400 (*Phenomenex, USA*) povezanog sa serijom od tri GPC kolone (jedna kolona Waters Styrogel HR6 i dve PolyPore kolone) sa kolonom PolyPore Guard,
- manuelnog injektora, model Rheodyne, sa zapreminom porcije od 200 μL i
- sušnica za kolone (*Waters Corporation, USA*).

UMS ili KHS uzorci PANI, pripremljeni sa KJO_3 i APS kao oksidacionim sredstvima su rastvoreni u 5 mL NMP do koncentracije od 3 mg mL^{-1} . Mobilna faza (eluent) je bio NMP čija je brzina protoka bila 0,3 mL min^{-1} . Pre uvođenja u set kolona svi rastvori su filtrirani kroz filter brizgaljke debljine 0,45 μm . Kolone i refraktometar su održavane na 35 °C. Akvizicija i obrada podataka je vršena sa softverom ASTRA 4 (*Wyatt Technologies Corporation, USA*). Set od deset polistiren standarda, model EasiCal PS-1 (*Polymer Laboratories Ltd, UK*), je rastvoren u istoj mobilnoj fazi (NMP) u koncentraciji od 2 mg mL^{-1} i korišćen za snimanje kalibracione krive pod istim uslovima kao kod ispitivanja uzoraka. Polistiren standard EasiCal PS-1 se koristi za molekulске mase u opsegu 580-7 500 000.

3.2.2. Skenirajuća elektronska mikroskopija

Za SEM snimanja korišćen je skenirajući elektronski mikroskop, model *Philips XL30S FEG* sa spregnutim Si(Li) energodisperzivnim spektroskopskim detektorom X-zraka sa ultra tankim prozorom. Uzorci PANI, prečnika 10 mm, su pričvršćeni na aluminijumski nosač adhezivnom grafitnom trakom i na njih je nanešen tanak sloj platine pomoću raspršivača visoke rezolucije tipa *Polaron Emitech SC7640* na 5-10 mA i 1.1 kV u trajanju od 5 min.

3.2.3. UV-VIS spektroskopija

Pre snimanja UV-vis spektra, vršeno je dedopiranje uzoraka PANI. Dedopiranje PANI je vršeno tako što se uzorak meša sa 15 ml 6 % NH_4OH i ostavi da stoji preko noći. Dobijeni talog dedopiranog PANI se centrifugira, ispira dejonizovanom vodom i acetonom i suši na temperaturi od 40 °C preko noći. Posle sušenja uzorak se rastvara u NMP u koncentraciji 0,01 g L^{-1} . UV-vis spektar rastvorenih dedopiranih uzoraka PANI je sniman sa “Agilent 8453 Diode Array“ spektrometrom u opsegu talasnih dužina od 250 do 1000 nm na sobnoj temperaturi.

3.2.4. Infracrvena spektroskopija sa Furijevom transformacijom (FTIR)

Za snimanje FTIR spektra sa rezolucijom od 2 cm^{-1} korišćen je „Nicolet 8700 FT-IR” spektrometar sa tabletama KBr. Za svaki uzorak je urađeno prosečno 100 skeniranja.

3.2.5. Ramanska spektroskopija

Ramanski spektar je sniman sa rezolucijom od 1 cm^{-1} korišćenjem „Renishaw Raman System-Model 1000” spektrometra sa laserskim zračenjem talasne dužine 785 nm.

3.2.6. Elektronska paramagnetska rezonancija (EPR)

EPR spektri za KHS uzorke (7,9 mg) i UMS uzorke (10,5 g) u kvarcnim EPR cevima su snimani na sobnoj temperaturi korišćenjem „JEOL JES-FA 200” EPR spektrometra sa amplitudskom modulacijom od 16 mT. Koncentracija spinova je određivana sa $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ kao standardom. Spektri PANI uzoraka i $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ su snimani pod istim uslovima. Koncentracija spinova, N_{uzorka} (spin g^{-1}), je izračunata korišćenjem površine proračunate iz drugog integrala prvog izvoda signala pomoću „Matlab”-a u skladu sa sledećom relacijom:

$$N_{\text{uzorka}} = \frac{\text{površina}_{\text{uzorka}}}{\text{površina}_{\text{standarda}}} \times \frac{m_{\text{standarda}}}{m_{\text{uzorka}}} N_{\text{standarda}} \quad (14)$$

gde je $N_{\text{standarda}} (\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = 2,412 \times 10^{21} \text{ spin g}^{-1}$.

3.2.7. Nuklearna magnetna rezonancija čvrstog stanja (SSNMR)

SSNMR eksperimenti čvrstog stanja su vršeni na suvim praškastim uzorcima korišćenjem „Bruker AVANCE 300” uređaja koji funkcioniše na frekvenciji od 300,13 MHz sa snagom magneta od 7,05 T. Spektar je dobijen korišćenjem CP MAS NMR tehnike. Korišćena je „Bruker” sonda sa cilindričnim rotorom prečnika 7 mm od cirkonijum oksida (ZrO_2) i Kel-F poklopcima. Magični ugao je bio prilagođen maksimalnim povećanjem bočnih traka ^{79}Br signala uzoraka KBr. Eksperimenti su rađeni sa 5000 skeniranja na sobnoj temperaturi koristeći uzorke zabravljene u rotoru. ^{13}C hemijsko pomeranje NMR signala je određeno u odnosu na tetrametilsilan (TMS). Uzorci su rotirani na $7000 \pm 1 \text{ Hz}$.

3.2.8. Određivanje specifične površine materijala

N₂ adsorpcione izoterme su određivane u tečnom azotu temperature -195 °C korišćenjem instrumenta „Micromeritics Tristar 3000“. Specifična površina je izračunata iz podataka N₂ adsorpcije upotrebom BET metode. Ukupna zapremina i prečnik pora su izračunati iz adsorpcione izoterme Barrett-Joyner-Halenda (BJH) metodom. Pre N₂ adsorpcionih merenja uzorci su degasirani (oslobođeni gasovitih „džepova“) 2 časa na 150 °C uz pročišćavanje suvim gasovitim azotom.

3.2.9. Merenje difrakcije X-zraka (XRD)

Za određivane kristalne strukture i promena u kristalnoj rešetki korišćena je metoda difrakcije X-zraka. Merenja su vršena na sobnoj temperaturi na „PANalytical Empyrean“ difraktometru praškastih supstanci sa izvorom X zračenja Cu K α (40 kV, 40 mA) u transmisionom modu. Intenzitet difrakcije se merio sa „PIXcel^{3D}“ čvrstim poluprovodničkim detektorom skeniranjem od 6 do 50° (2 θ) sa pojedinačnim korakom od 0.02° (2 θ) i 0,25 sekunde po koraku.

3.2.10. Merenje provodljivosti uzoraka polianilina

Električna provodljivost kompresovanih tableta PANI (mikrotalasno i konvencionalno sintetisanih) je merena korišćenjem metode četiri tačke (*Jandal Multi Height Four-Point Probe*) sa izvorom jednosmerne struje, na sobnoj temperaturi.

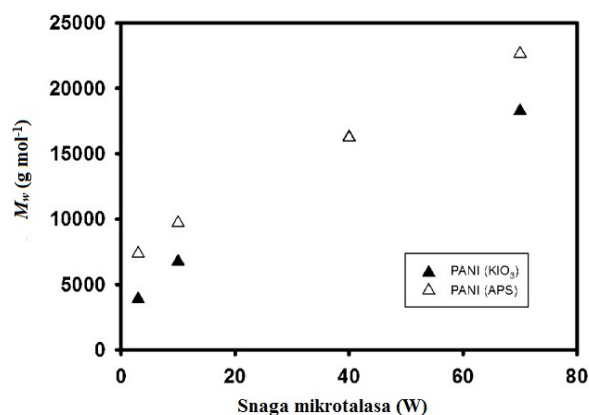
4. REZULTATI I DISKUSIJA

4.1. Uticaj mikrotalasnog ozračivanja na prinos reakcije

Prinos reakcije za UMS uzorke PANI serije „A“, koji su ozračivani snagama mikrotalasa 3, 10, 40 i 70 W, se kretao u opsegu 60 - 80 %. Može se zaključiti da ovaj procenat samo blago raste u zavisnosti od primenjene snage mikrotalasa. Na osnovu toga se može pretpostaviti da je u ovim reakcionim uslovima reakcija završena pre nego što su uzorci uzeti (nakon 10 minuta ozračivanja). S druge strane, prinos KHS uzoraka je bio samo oko 25 %. Ovim se proverila tvrdnja prethodnih istraživanja da mikrotalasi ubrzavaju reakciju polimerizacije, što rezultuje povećanjem prinosa. Dobijeni rezultati prinosa UMS i KHS uzoraka PANI su u saglasnosti sa ranije publikovanim radovima gde su korišćeni isti reakcioni uslovi ^[17,39,41].

4.2. Određivanje molekulskih masa

Na slici 29 su prikazane molekulske mase uzoraka PANI, dobijenih korišćenjem UMS uz upotrebu KJO_3 i APS kao oksidacionih sredstava u vodenom rastvoru 1,25 M HCl, u funkciji od primenjene snage mikrotalasa. Jasno se može uočiti da molekulske mase finalnog proizvoda značajno zavise od primenjene snage mikrotalasa.



Slika 29. Varijacije molekulskih masa UMS PANI uzoraka sa KJO_3 i APS kao oksidacionim sredstvima. Vrednosti za uzorke ozračivane sa 40 W su bliske, pa se simboli na slici preklapaju. Preuzeto i prilagođeno uz odobrenje iz [243] Copyright © 2012, American Chemical Society.

U Tabeli 12 su date vrednosti određenih molekulskih masa sa uzorke PANI koji su grafički prikazani na slici 29.

Tabela 12. Molekulske mase UMS uzoraka PANI u zavisnosti od primenjene snage mikrotalasa

Snaga mikrotalasa	M_w [g mol ⁻¹] PANI (KJO ₃)	M_w [g mol ⁻¹] PANI (APS)
3 W	3 888	7 370
10 W	6 759	9 715
40 W	16 276	16 221
70 W	18 264	22 652

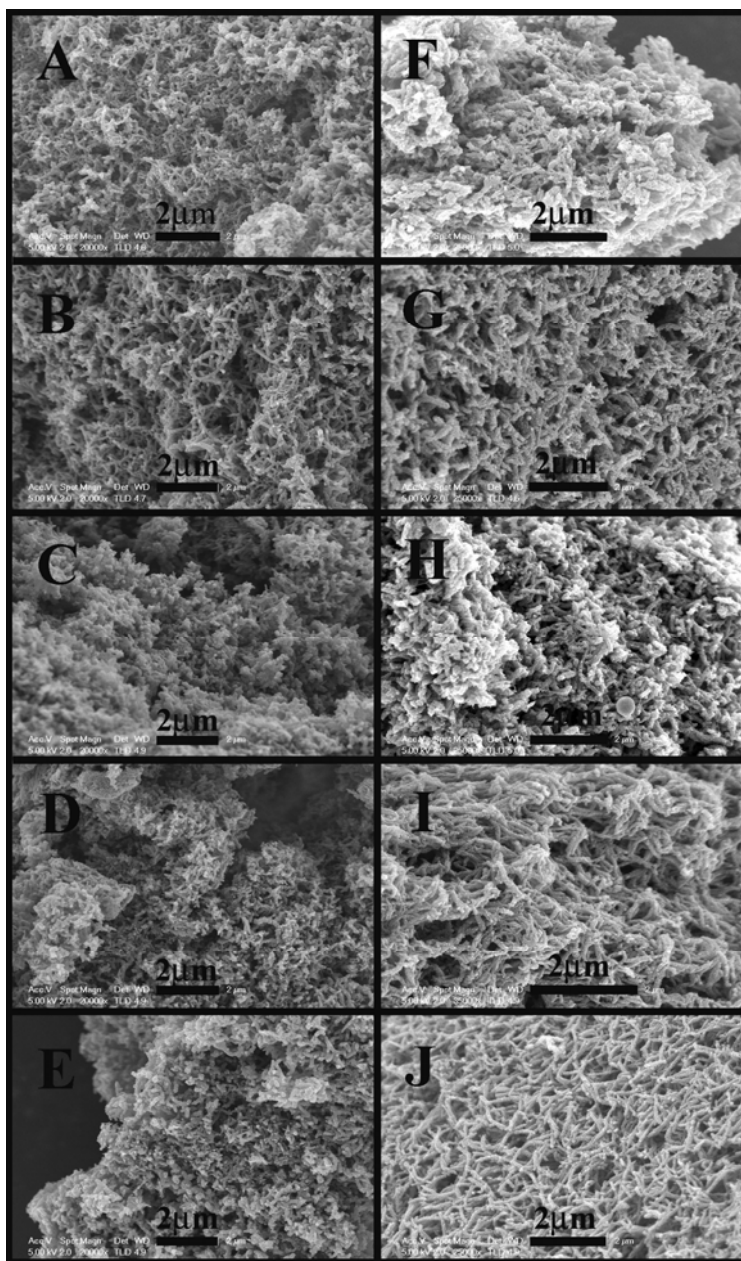
Molekulske mase uzoraka UMS PANI sa KJO₃ su bile u opsegu od oko 3 900 g mol⁻¹ (3 W) do oko 18 300 g mol⁻¹ (70 W). Vrednost dobijena za uzorke sa KJO₃, uz ozračivanje sa snagom mikrotalasa od 70 W, je u saglasnosti sa prethodno publikovanim rezultatima za uzorke ozračivane sa 93 W ^[39,41], gde je molekulska masa bila u opsegu 17 500 - 18 700 g mol⁻¹. Ovo može ukazati na mogućnost da M_w vrednost dostiže maksimum i da se javlja određeni plato na snagama mikrotalasa višim od 70 W, mada je za ove tvrdnje potrebno još dodatnih istraživanja o uticaju primenjene snage mikrotalasa i vremena trajanja reakcije na molekulske mase sintetisanog PANI. Ukoliko zagrevanje predstavlja glavni efekat, molekulska masa bi se smanjivala sa povećanjem snage (jer je viša temperatura), što je saglasno rezultatima KHS sinteze PANI ^[70]. S obzirom da to nije slučaj u UMS sintezama (kao što se vidi na slici 29), pretpostavka je da drugi efekti, različiti od zagrevanja, utiču na UMS sintezu PANI.

S druge strane, vrednosti molekulskih masa UMS uzoraka PANI sintetisanih sa APS kao oksidacionim sredstvom su veće i nalaze se u opsegu od oko 7 400 g mol⁻¹ (3 W) do oko 22 700 g mol⁻¹ (70 W) ^[41]. Molekulska masa KHS uzoraka PANI je bila oko 26 200 g mol⁻¹ sa korišćenjem KJO₃ i malo veća, oko 30 400 g mol⁻¹, sa korišćenjem APS, što je u saglasnosti sa prethodno publikovanim rezultatima ^[69-71]. Na osnovu ovoga se može zaključiti da zavisnost molekulskih masa u odnosu na oksidaciona sredstva (KJO₃ ili APS) u UMS sintezama PANI prati isti trend kao u KHS sintezama.

4.3. Rezultati i analiza SEM

SEM mikrografi UMS i KHS uzoraka PANI serije „A“ dopiranih sa 1,25 M HCl su prikazani na slici 30. Na slici 30 su prikazani mikrografi A - E uzoraka sintetisanih uz upotrebu KJO₃, dok su na mikrografima F - J prikazani uzorci sa APS.

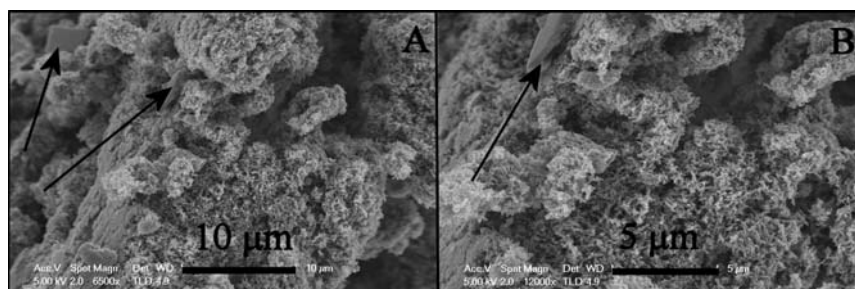
Svi mikrografi pokazuju mešovitu strukturu nanovlakana, praćenu različitim odnosima određenih oblika, što ukazuje na zavisnost morfologije od primenjene snage mikrotalasa. Uprkos određenim sličnostima, morfologije uzoraka sintetisanih korišćenjem APS i KJO_3 se razlikuju kada se detaljnije analiziraju sa slike 30.



Slika 30. SEM mikrografi KHS i UMS uzoraka PANI uz korišćenje APS na različitim primenjenim snagama mikrotalasa: (A) 0 W; (B) 3 W; (C) 10 W; (D) 40 W; (E) 70 W. SEM mikrografi KHS i UMS uzoraka PANI uz korišćenje KJO_3 na različitim primenjenim snagama mikrotalasa: (F) 0 W; (G) 3 W; (H) 10 W; (I) 40 W; (J) 70 W.

Preuzeto i prilagođeno uz odobrenje iz [243] Copyright © 2012, American Chemical Society.

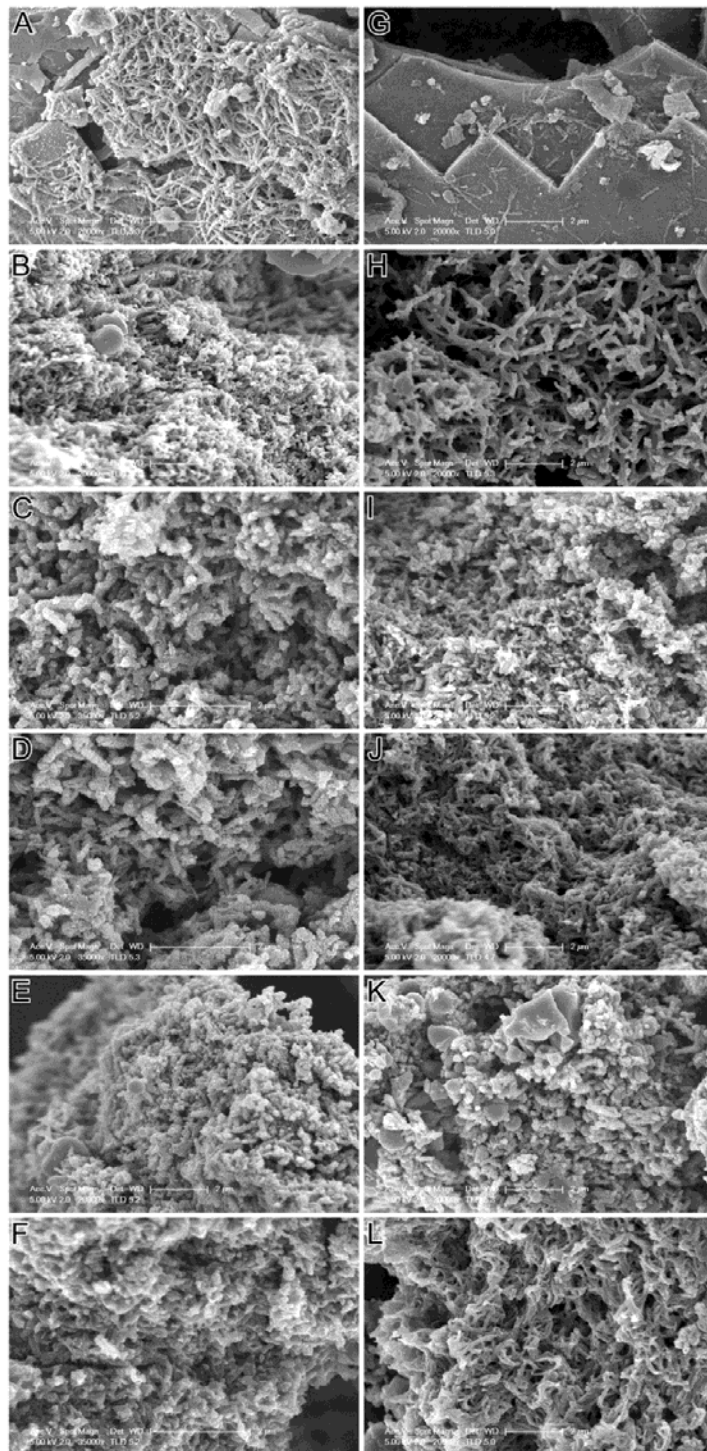
Uopšteno, morfologije uzoraka sintetisanih korišćenjem KJO_3 na višim snagama mikrotalasa (Slika 30I i 30J) u poređenju sa uzorcima gde je korišćen APS (Slika 30D i 30E) deluju kompaktnije i bolje definisane, sa morfologijom nanovlakana u velikom odnosu. Sa druge strane, SEM mikrografi uzoraka PANI gde je korišćen APS pokazuju da se ti uzorci zapravo sastoje od manjih supramolekulskih struktura nalik štapićima (Slika 30C - 30E) koji su pomešani sa pločastim strukturama, što se jasno može videti na slici 31. U isto vreme, uzorak PANI gde je korišćen APS na manjoj snazi mikrotalasa (3 W) pokazuje bolje definisanu nanovlaknastu strukturu (Slika 30B) u poređenju sa uzorkom gde je korišćen KJO_3 a koji je ozračivan sa istom snagom mikrotalasa (Slika 30G). Pokazano je da morfologija zavisi od procesa rasta i nukleacije [255] i mehanizam nukleacije i rast PANI zavisi od tipa anjona [256]. UMS uzorci PANI pokazuju uglavnom vlaknaste ili štapićaste morfologije, bez obzira na primenjene snage mikrotalasa tokom sinteze, iako kvalitet (visok odnos određenih oblika) i homogenost morfologije materijala zavise od primenjene snage i primenjenog oksidacionog sredstva.



Slika 31. SEM mikrografi UMS uzoraka PANI sintetisanih uz upotrebu APS i ozračivanog snagom mikrotalasa od 70 W. Pločaste strukture su označene sa strelicom.

Preuzeto i prilagođeno uz odobrenje iz [243] Copyright © 2012, American Chemical Society.

SEM mikrografi UMS uzoraka PANI ozračivanih sa mikrotalasima snage 8 i 93 W uz upotrebu KJO_3 i sa različitim koncentracijama HCl su prikazani na slici 32. Analizom mikrografa se vidi da postoje razlike u morfologiji u zavisnosti od pH vrednosti (tj. koncentracije HCl) na kojima su ovi uzorci sintetisani. Uzorci sintetisani na višim vrednostima pH uz ozračivanje od 8 W pokazuju pločastu, odnosno strukturu nalik kriškama prekrivenih nanovlaknima (Slika 32A). To podrazumeva dva različita mehanizma za formiranje struktura pod ovim uslovima: a) onaj koji favorizuje unakrsno povezivanje i grananje gde je dominantno vezivanje u *orto* položaju i b) onaj koji favorizuje izdužene strukture i gde preovlađuje povezivanje oligomera analina u *para* položaju [19,20,257,258].



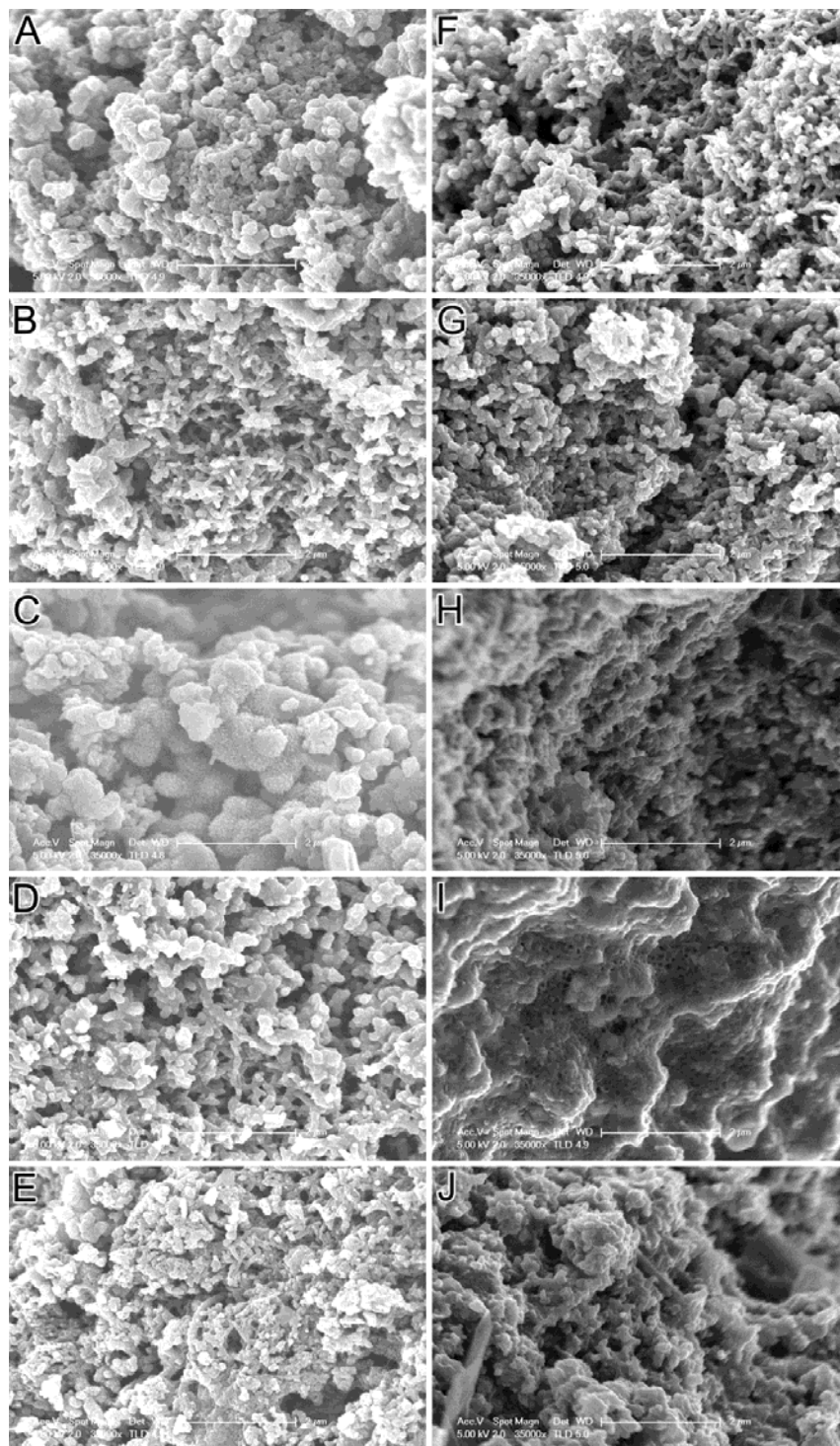
Slika 32. SEM mikrografi UMS uzoraka PANI serije „B“ sa KJO_3 , ozračivanih sa 8 W u zavinosti od koncentracije HCl: A) 0,5 M; B) 1M; C) 1,5 M; D) 2M; E) 2,5 M i F) 3M. SEM mikrografi UMS uzoraka PANI serije „B“ sa KJO_3 , ozračivanih sa 93 W u zavinosti od koncentracije HCl: G) 0,5 M; H) 1M; I) 1,5 M; J) 2M; K) 2,5 M i L) 3M.

Preuzeto uz odobrenje iz [254] Copyright © 2014, Elsevier.

Sa povećanjem koncentracije HCl menja se i morfologija, što dovodi do uglavnom poroznih produkata koji se sastoje od struktura nalik kratkim štapićima ^[41,254]. Dalje povećanje koncentracije HCl dovodi ka više kompaktnim a manje poroznim strukturama nalik onima koje se dobijaju sa KHS sintezom PANI. Kada uporedimo mikrografe uzoraka serije „B“ dopiranih sa 0,5 M HCl, vidi se da uzorak ozračivan snagom od 93 W (slika 32G) pokazuje vrlo jasnu pločastu (nalik kriškama) morfologiju, ali sa dosta manjim količinama vlaknastih struktura u poređenu sa uzorkom koji je ozračivan snagom mikrotalasa od 8 W (slika 32A). Ovo ukazuje na veća primenjena snaga mikrotalasa kod ozračivanja favorizuje unakrsno povezivanje i stvaranje pločastih i kriškastih struktura ^[19,20,257,258]. Dalje povećanje kiselosti, kod uzoraka ozračivanih snagom mikrotalasa od 93 W, dovodi do formiranja upetljanja i do izduženih struktura koje je jasno mogu videti na slici 32H. Dalje smanjivanje vrednosti pH, odnosno povećanje kiselosti, dovodi do formiranja više kompaktnih i manje poroznih struktura (slike 32I - 32L). Sličan trend u odnosu na povećanje kiselosti se može videti i kod uzoraka koji su ozračivani snagom mikrotalasa od 8 W (slike 32D - 32F).

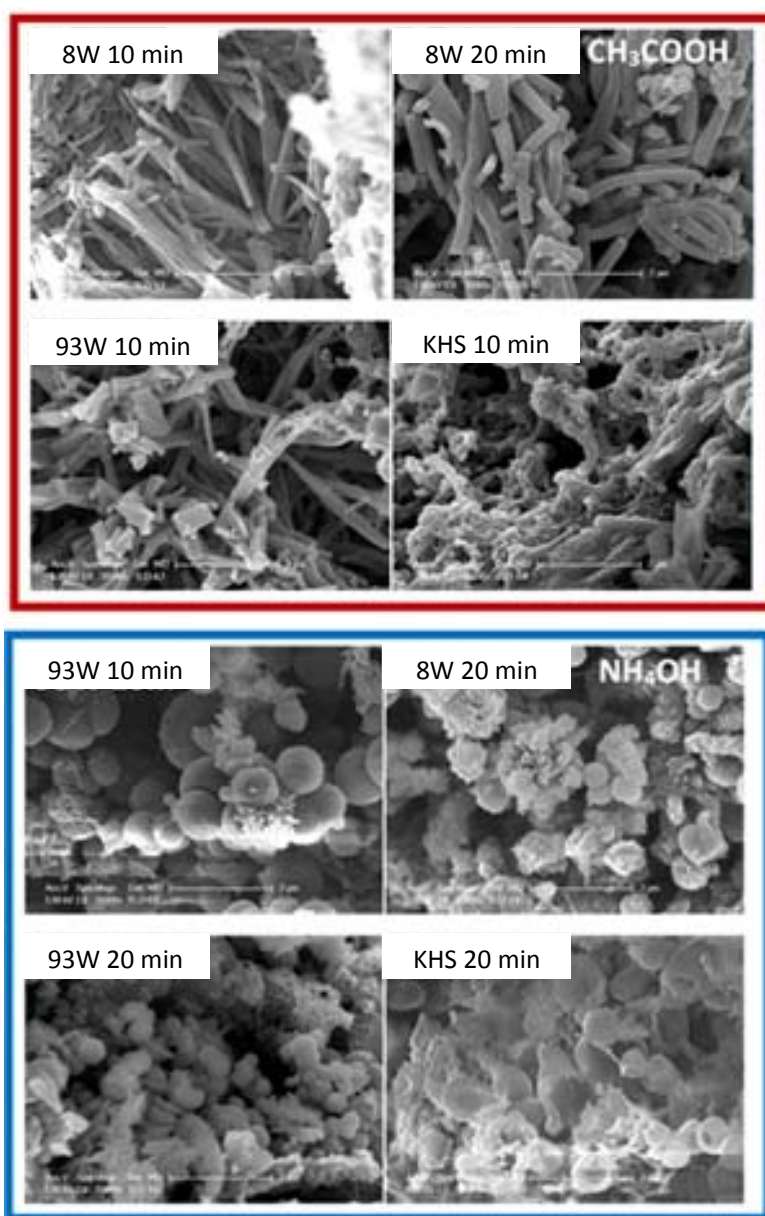
SEM mikrografi UMS uzoraka PANI serije „C“ koji su ozračivani sa mikrotalasima snage 93 W su prikazani na slici 33 (A-F). SEM mikrografi KHS uzoraka PANI serije „C“ dopirani sa različitim koncentracijama H₂SO₄ su prikazani na slici 33 (F-J). SEM mikrografi UMS uzoraka PANI dopiranih sa H₂SO₄ pokazuju da ovi uzorci imaju mešovitu nanoporoznu/vlaknastu morfologiju sa česticama nepravilnog oblika. Sa druge strane, za KHS uzorke PANI je uočena pločasta struktura sa određenom mešovitom nanovlaknastom morfologijom za uzorke pri 0,5 i 1 M H₂SO₄. Rezultati zavisnosti morfologije PANI od koncentracije kiseline se mogu potencijalno koristiti za podešavanje i optimizaciju uslova za formiranje poroznih uzoraka pogodnih za odgovarajuće senzore i filtere.

SEM mikrografi KHS i UMS uzoraka serije „D“ dobijenih uz upotrebu slabe kiseline CH₃COOH (crveno) i baze NH₄OH (plavo), sa različitim vremenima reakcije i primenjenim snagama mikrotalasa su prikazani na slici 34. SEM mikrografi UMS uzorka sintetisanih sa CH₃COOH ($pK_a = 4,76$) i snagom ozračivanja od 8W pokazuju uglavnom izdužene, trakaste strukture. Uzorak dobijen nakon 20 min reakcije deluje morfološki mnogo homogenije od uzoraka čija je sinteza trajala 10 min i pokazuje prisustvo nanoštapića.



Slika 33. SEM mikrografi UMS uzoraka PANI serije „C“ ozračivanih sa 93 W u zavivosti od koncentracije H_2SO_4 : A) 0,5 M; B) 1M; C) 1,5 M; D) 2M i E) 2,5 M.
SEM mikrografi KHS uzoraka PANI serije „C“ u zavivosti od koncentracije H_2SO_4 : F) 0,5 M; G) 1M; H) 1,5 M; I) 2M i J) 2,5 M.

Morfologija uzoraka sintetisanih uz upotrebu CH_3COOH zavisi od primenjene snage mikrotalasa i to se može primetiti iz mikrografa za UMS uzorke ozračivane sa 8 i 93 W u trajanju od 10 min. Uzorak ozračivan sa 93 W pokazuje veću heterogenost, iako sadrži izdužene nanostrukture. U isto vreme, KHS uzorak je loše definisanog oblika i mikroporozan.



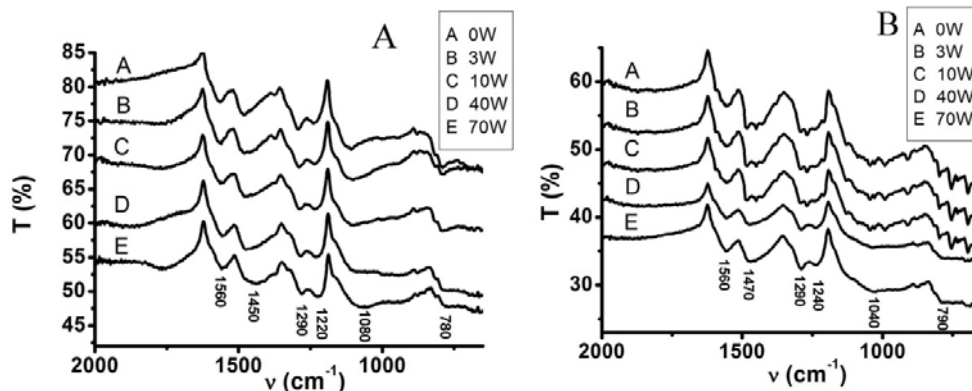
Slika 34. SEM mikrografi KHS i UMS uzoraka dobijenih uz upotrebu CH_3COOH (crveno uokvireni mikrografi) i NH_4OH (plavo uokvireni mikrografi), sa različitim vremenima reakcije i primenjenim snagama mikrotalasa. Mikrografi su dati sa uvećanjem od $2\ \mu\text{m}$.

Uzorci sintetisani u baznoj sredini korišćenjem NH_4OH pokazuju drugačiju zavisnost od primenjene snage mikrotalasa i vremena trajanja reakcije. Najpre se može primetiti da su glavne supramolekulske strukture u uzorcima nanosfere. Uzorci sintetisani ozračivanjem sa 93 W su morfološki mnogo uniformniji u poređenju sa uzorcima ozračivanim sa 8 W. Takođe, stiče se utisak da u ovom slučaju kraće trajanje reakcije dalje bolje definisane nanostrukture. Uopšteno, uzorci serije „D“ sintetisani pod uslovima srednjih do visokih vrednosti pH pokazuju kompaktne i definisane nanostrukturne morfologije. Uzorci serije „D“ su pokazali određene različitosti u odnosu na primenjene snage mikrotalasa i vremena trajanja reakcija. Morfologije dobijene u ovom slučaju su slične onima dobijenim standardnim postupkom ^[136]. Međutim, UMS omogućava brže reakcije i fino podešavanje oksidacione polimerizacije anilina ^[39,41]. Zbog njihovih posebnih morfoloških karakteristika, za dalju strukturalnu analizu su izabrani uzorci koji su sintetisani 10 min sa CH_3COOH i 20 min sa NH_4OH .

4.4. Analiza FTIR i ramanskih spektara

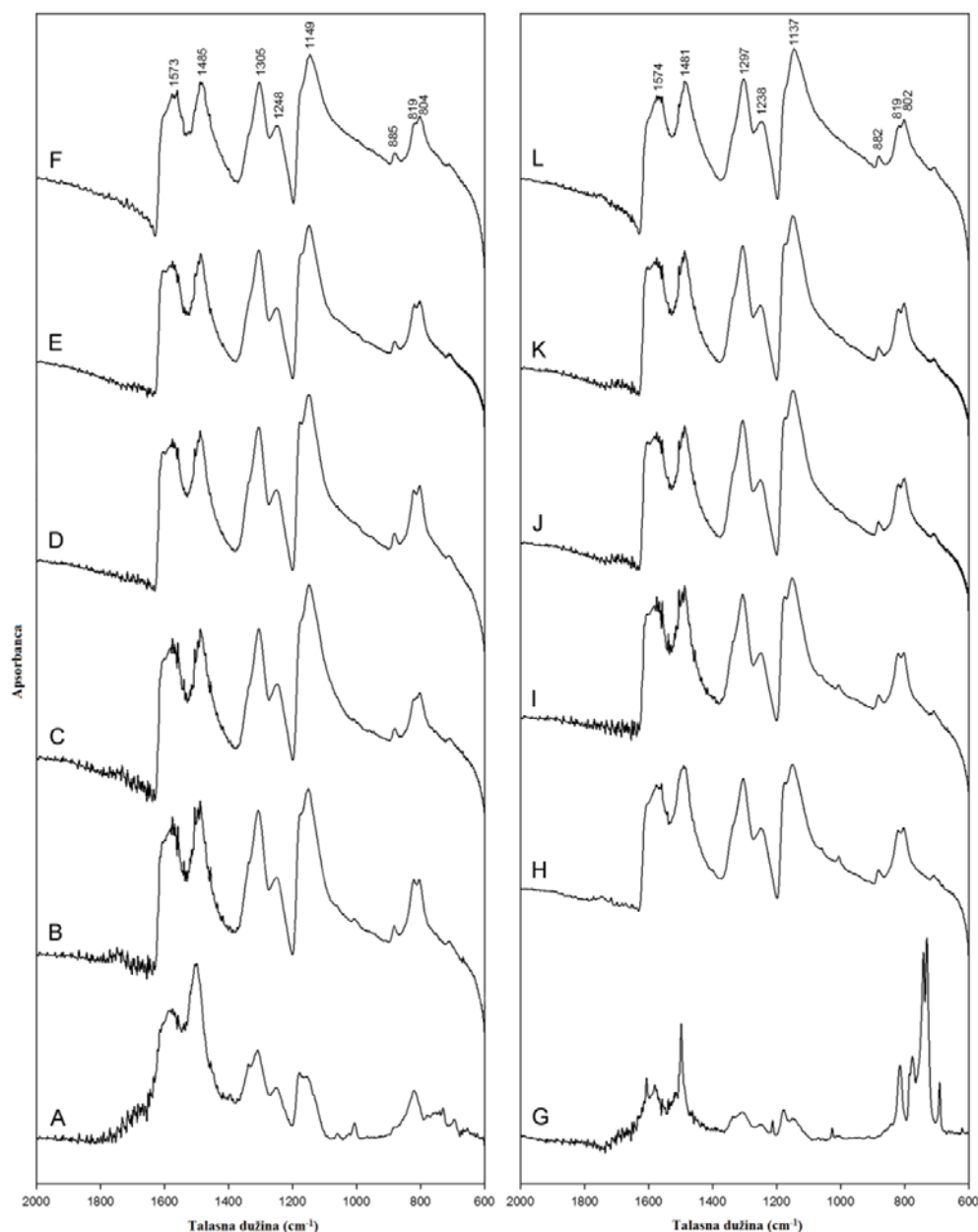
FTIR spektri UMS i KHS uzoraka PANI serije „A“ dopiranih sa 1,25 M HCl su prikazani na slici 35. Na slici 35A su prikazani spektri uzoraka sintetisanih uz upotrebu KJO_3 , dok su na slici 35B prikazani uzorci sa APS. Mala transparentija uzorka označuje visoku apsorpciju zračenja i obrnuto. Jak apsorpcioni pik na oko 1560 cm^{-1} se može pripisati C–C istezanjima u hinonoidnom, odnosno rame u regionu $1450\text{--}1470\text{ cm}^{-1}$ benzenoidnom prstenu ^[169,249]. Pik na oko 1290 cm^{-1} potiče od C–N istezanja sekundarnog aromatičnog amina, dok je rame na oko 1240 cm^{-1} povezano sa protonovanom C–N grupom. Jak i veoma širok apsorpcioni pik koji se pojavljuje oko $1080\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$ je pripisan istezanjima $-\text{NH}^+$ strukture (u saglasnostima sa vibracijama u segmentima $\text{Q}=\text{NH}^+-\text{B}$ i $\text{B}-\text{NH}^+-\text{B}$) ^[294]. Pik na oko 800 cm^{-1} potiče od deformacione C–H vibracije na *para*-supstituisanom prstenu (van ravni prstena), što ukazuje na prisustvo „glava na rep“ (head-to-tail) povezivanja u toku polimerizacije ^[169,249]. Mali pikovi na oko 700 cm^{-1} su obično povezani sa asimetričnim C–C vibracijama i C–H deformacione vibracije u monosopstituisanom aromatičnom prstenu ^[169,249]. S obzirom da su monosupstituisani prstenovi uvek poslednji u lancu, pikovi koji ih reprezentuju su jasno vidljivi samo u spektrima sa kratkim lancima oligoanilina, koji ovde pokazuju slab intenzitet za obe primenjene sinteze, u saglasnosti sa navedenim

rezultatima određivanja molekulskih masa (Tabela 12). Nisu primećene razlike među spektrima u zavisnosti od primenjene snage mikrotalasa. Pik na 1040 cm^{-1} na slici 35B je povezan sa istežanjima S=O veze ^[21,105].



Slika 35. FTIR spektri UMS i KHS sintetisanih uzoraka PANI uz korišćenje (A) KJO₃ i (B) APS, prikazani kao funkcija od primenjene snage mikrotalasa pri ozračivanju.
Preuzeto uz odobrenje iz [243] Copyright © 2012, American Chemical Society.

FTIR spektri UMS i KHS sintetisanih uzoraka PANI serije „B“ dopirani sa 0,5 - 3 M HCl i ozračivani sa snagama 8 i 93 W, prikazani na slici 36. FTIR spektri uzoraka PANI dobijenih korišćenjem 1 - 3 M HCl (slika 36B-H sa 8 W i 36H-L sa 93W), pokazuju karakteristične pikove za KHS uzorke PANI dopirane sa HCl (ES-PANI) u skladu sa rezultatima serije „A“ i prethodno publikovanim rezultatima ^[41]. Prisutni su pikovi koji potiču od C–C istežanja na hinonoidnom (1574 cm^{-1}) i na benzenoidnom prstenu ($1481 - 1485\text{ cm}^{-1}$), od C–N istežanja sekundarnog amina ($1297 - 1305\text{ cm}^{-1}$), od deprotonovanog PANI i od deformacione C–H vibracije na *para*-supstituisanom prstenu, van ravni prstena (819 cm^{-1}). Ne uočavaju se značajne razlike u FTIR spektrima sa povećanjem koncentracije HCl. Iako su FTIR spektri prilično nezavisni od primenjene snage mikrotalasa, što je uočeno i kod uzoraka prethodne serije, kada se vrši dopiranje sa 1 - 3 M HCl, primećen je veliki pomak u piku deprotonovanog PANI sa standardne pozicije koja se nalazi na 1162 cm^{-1} . Za protonovanu formu uz najvišu primenjenu snagu mikrotalasa od 93 W taj pomak je do 1137 cm^{-1} , dok je za uzorke ozračivan sa snagom mikrotalasa od 8 W taj pomak do 1149 cm^{-1} . Iz FTIR spektara (slika 36A i 36G) deluje da je ovaj uticaj primenjene snage mikrotalasa još jači kod uzoraka koji su dopirani sa 0,5 M HCl. Oba uzorka pokazuju pikove oligomera u oblasti $800\text{--}600\text{ cm}^{-1}$ ^[19,250], ali uzorak ozračivan snagom od 8 W pokazuje više PANI struktura sa slabim pikovima oligomera u ovoj oblasti.



Slika 36. FTIR spektri UMS uzoraka PANI serije „B“ ozračivanih sa 8 W sa KJO_3 , u zavisnosti od koncentracije HCl: A) 0,5 M; B) 1M; C) 1,5 M; D) 2M; E) 2,5 M i F) 3M. FTIR spektri UMS uzoraka PANI serije „B“ ozračivanih sa 93 W sa KJO_3 , u zavisnosti od koncentracije HCl: G) 0,5 M; H) 1M; I) 1,5 M; J) 2M; K) 2,5 M i L) 3M.

Preuzeto i prilagođeno uz odobrenje iz [254] Copyright © 2014, Elsevier.

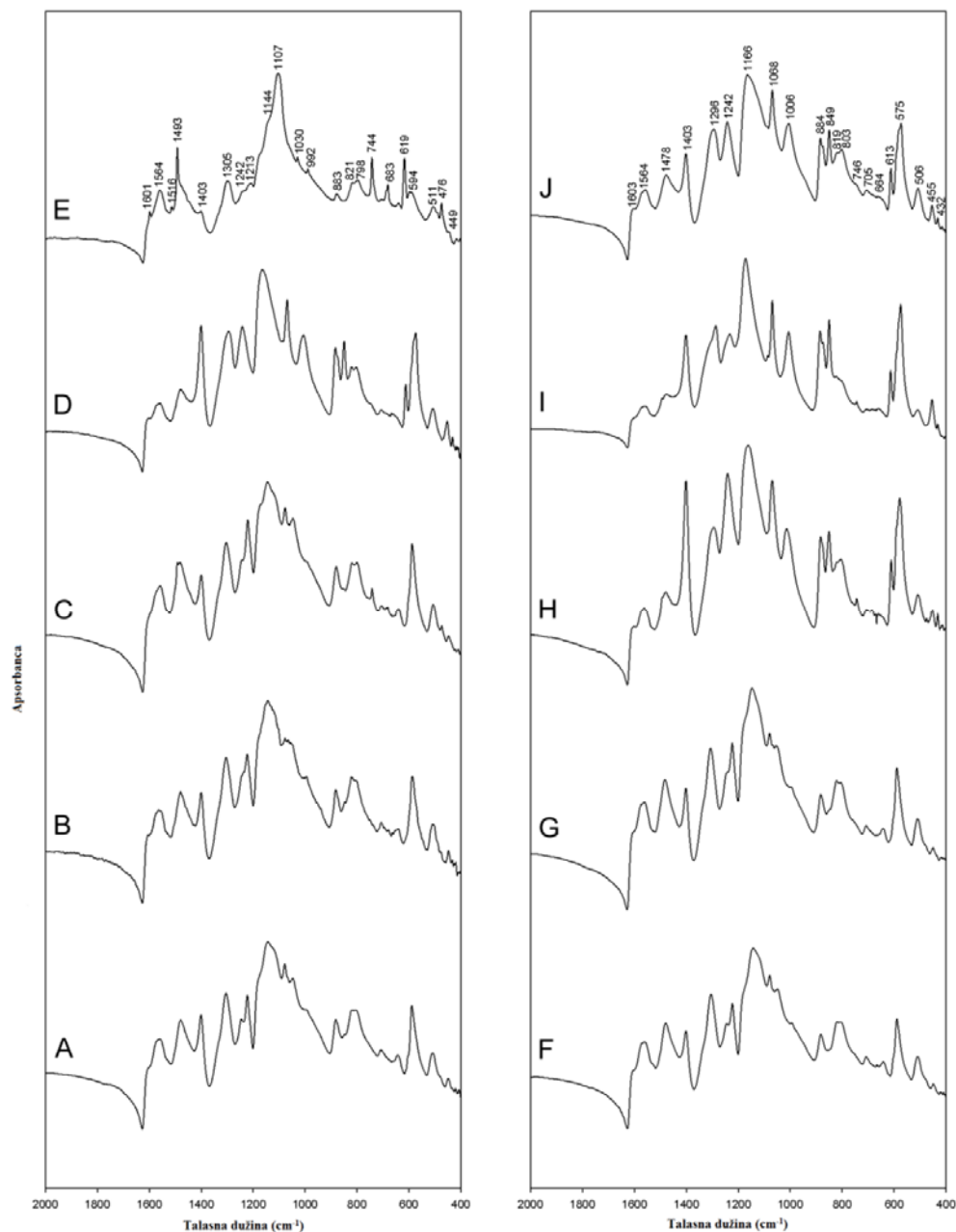
Ovo je u dobroj korelaciji sa posmatranim morfologijama ovih uzoraka dobijenih sa 0,5 M HCl (slika 32A i 32F), gde uzorak sintetisan pri ozračivanu sa 8 W pokazuje više vlaknastu morfologiju tipičnu za PANI dok je kod uzorka sintetisanog sa ozračivanjem od 93 W više izražena pločasta struktura tipična za anilin oligomere. Takođe, oštri i

jako izraženi pikovi na 725 cm^{-1} i 686 cm^{-1} [19,250] kao i jak pik C–C istezanja na benzenoidnom prstenu (1493 cm^{-1}) tipičan za strukture oligomera [19] su prisutni u uzorku dopiranom sa 0,5 M HCl i ozračivanom sa 93 W.

FTIR spektri UMS i KHS uzoraka PANI serije „C“ dopiranih sa različitim koncentracijama H_2SO_4 (0,5 - 2,5 M) su prikazani na slici 37. FTIR spektri UMS i KHS uzoraka serije „C“ su pokazali karakteristične pikove za KHS uzorke dopirane sa H_2SO_4 (ES-PANI) u skladu sa rezultatima serije „A“ i „B“, kao i prethodno publikovanim radovima [98,251]. Pik na 1564 cm^{-1} odgovara C–C istežućim vibracijama na hinonoidnom delu strukture, dok pik u opsegu $1481 - 1493\text{ cm}^{-1}$ sa ramenom na 1402 cm^{-1} odgovara C–C istežućim vibracijama na benzenoidnom prstenu. Pik na oko 1305 cm^{-1} potiče od C–N istezanja sekundarnog aromatičnog amina, dok je pik na oko 1223 cm^{-1} povezan sa protonovanom C–N grupom [98,251]. Širok i preklapajući pik koji se pojavljuje u opsegu oko $1100 - 1170\text{ cm}^{-1}$ je posledica istezanja $-\text{NH}^+$ strukture (u saglasnostima sa vibracijama u segmentima $\text{Q}=\text{NH}^+-\text{B}$ i $\text{B}-\text{NH}^+-\text{B}$) [294]. Pomak pika deprotonovanog PANI je posmatran sa povećanjem koncentracije H_2SO_4 za UMS i KHS uzorke PANI. Karakteristični pikovi povezani sa istezanjima S=O veza se pojavljuju na oko 1049 cm^{-1} i $570 - 620\text{ cm}^{-1}$ [98,251]. Poreklo pikova na oko 800 cm^{-1} je već opisano u rezultatima serije „A“. FTIR spektri uzoraka serije „A“, „B“ i „C“, prikazani na slikama 35, 36 i 37 ukazuju na prisustvo PANI struktura gde u svim uzorcima preovladavaju naizmenični benzenoidni/hinonoidni segmenti.

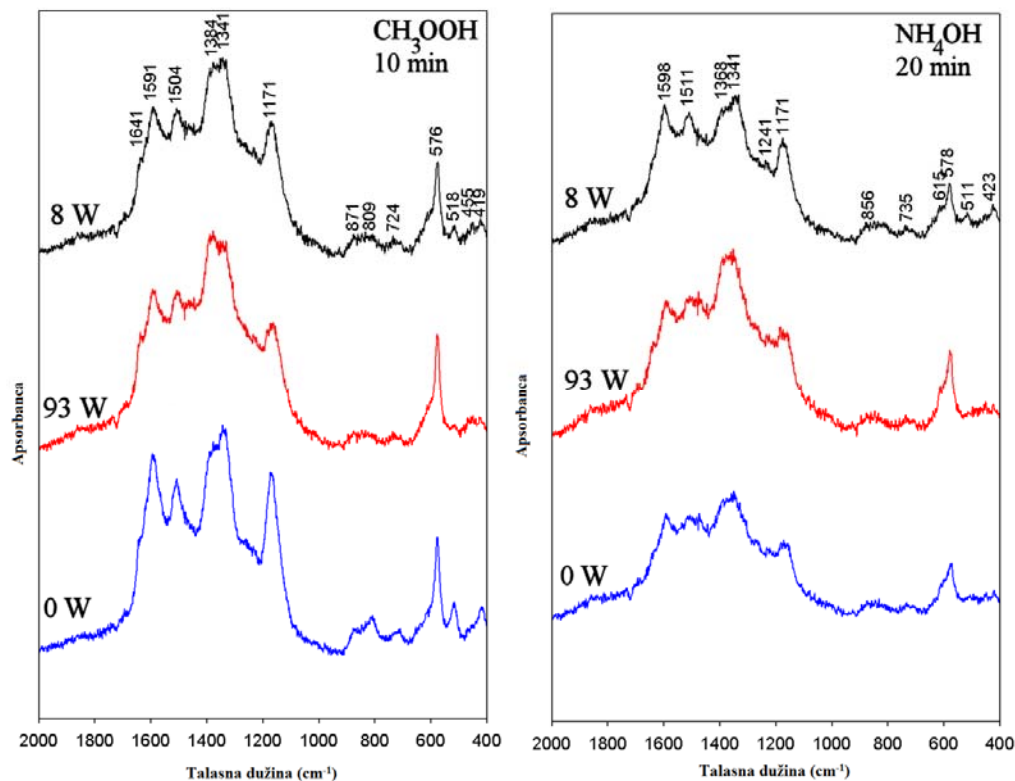
FTIR spektar UMS i KHS uzoraka PANI serije „D“ dobijenih uz slaboj kiseloj sredini CH_3COOH ili baznoj NH_4OH su prikazani na slici 38. Na spektru se može videti rame na 1641 cm^{-1} za CH_3COOH odnosno 1640 cm^{-1} za NH_4OH koje se može pripisati vodoničnoj vezi C–C istezanja, tj. $-\text{C}=\text{O}\cdots\text{H}-\text{N}-$ [103]. Izraženi pikovi i ramena na 1591 cm^{-1} (CH_3COOH) / 1598 cm^{-1} (NH_4OH) i 1504 cm^{-1} (CH_3COOH) / 1511 cm^{-1} (NH_4OH) su prisutni na svim spektrima i mogu biti posledica C=C istezanja na hinonoidnom i benzenoidnom prstenu [249]. Pik na 1341 cm^{-1} (CH_3COOH) / 1341 cm^{-1} (NH_4OH) može biti posledica C–N istezanja (uz C–C istezanje) [169] ili C–H distorzija u benzenoidnom delu [249]. Pik na 1170 cm^{-1} (CH_3COOH) / 1171 cm^{-1} (NH_4OH) koji se može pripisati C–H istezanju u benzenoidnim strukturama [169,252].

Ovaj pik je značajno intenzivniji u poređenju sa odgovarajućim pikovima u uzorcima dobijenih UMS sintezom što dovodi do zaključka o većem nivo delokalizacije elektrona [252] u ovim uzorcima.



Slika 37. FTIR spektri UMS uzoraka PANI serije „C“ ozračivanih sa snagom mikrotalasa 93 W sa APS, u zavisnosti od koncentracije H_2SO_4 : A) 0,5 M; B) 1M; C) 1,5 M; D) 2M; E) 2,5 M. FTIR spektri KHS uzoraka PANI serije „C“ sa APS, u zavisnosti od koncentracije H_2SO_4 : F) 0,5 M; G) 1M; H) 1,5 M; I) 2M; J) 2,5 M.

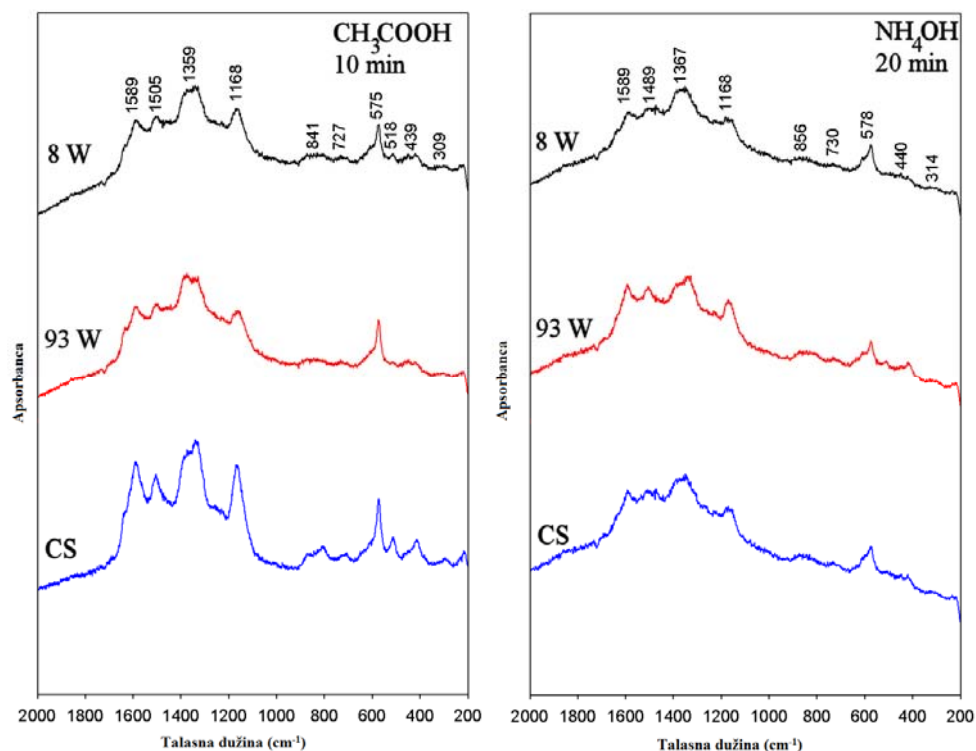
Pik na 871 cm^{-1} (CH_3COOH) / 856 cm^{-1} (NH_4OH) potiče od C–H asimetričnih distorzija na tri supstituisanom prstenu ^[169]. Pik na 809 cm^{-1} može da se pripiše C–H asimetričnim distorzijama na benzenoidnom delu ^[253]. Pik na 724 cm^{-1} (CH_3COOH) / 735 cm^{-1} (NH_4OH) potiče od C–N=C distorzija ^[249], ili od C–H asimetričnih distorzija na benzenoidnom prstenu ^[169]. Pikovi u opsegu od oko $500 - 600\text{ cm}^{-1}$ su posledica deformacija aromatičnog prstena u benzenoidnim i hinonoidnim jedinicama ^[169,249]. Pik na 419 cm^{-1} (CH_3COOH) / 423 cm^{-1} (NH_4OH) potiče od asimetričnih deformacija benzenoidnog prstena.



Slika 38. FTIR spektri produkata UMS i KHS dobijenih u seriji „D“ eksperimenta, sa APS kao oksidacionim sredstvom, dopirani sa $0,4\text{ M CH}_3\text{COOH}$ (10 min) i $0,2\text{ M NH}_4\text{OH}$ (20 min) na različitim snagama mikrotalasa.

FTIR spektri UMS i KHS uzoraka PANI serije „D“ sa APS kao oksidacionim sredstvom pri $0,4\text{ M CH}_3\text{COOH}$ (10 min) i $0,2\text{ M NH}_4\text{OH}$ (20 min) otkrivaju prisustvo hinonoidnih/benzenoidnih segmenata u svim uzorcima bez obzira na način sinteze i primenjenu snagu mikrotalasa.

Ramanski spektri UMS i KHS uzoraka PANI dobijenih uz upotrebu CH_3COOH i NH_4OH su prikazani na slici 39. Pik na 1589 cm^{-1} (CH_3COOH) / 1589 cm^{-1} (NH_4OH) potiče od C–C istezanja hinonoidnog dela ^[249]. Pik na 1511 cm^{-1} (CH_3COOH) / 1489 cm^{-1} (NH_4OH) je karakterističan za C=N istezanja i C–H asimetrične distorzije benzenoidnog dela ^[249]. Pik na 1368 cm^{-1} (CH_3COOH) / 1367 cm^{-1} (NH_4OH) može poticati od C–C istezanja u hinonoidnom delu. Pik na 1511 cm^{-1} (CH_3COOH) / 1489 cm^{-1} (NH_4OH) je karakterističan za C=N istezanja i C–H asimetrične distorzije benzenoidnog dela ^[249]. Pik na 1341 cm^{-1} je posledica C–H distorzija benzenoidnog dela ^[249] dok je pik na 1231 cm^{-1} (NH_4OH) pripada C–N⁺ + C–C istezanjima ^[169]. Pikovi na 1171 cm^{-1} (CH_3COOH) / 1168 cm^{-1} (NH_4OH), 856 cm^{-1} (CH_3COOH) / 856 cm^{-1} (NH_4OH) i 735 cm^{-1} (CH_3COOH) / 730 cm^{-1} (NH_4OH) se pripisuju C–H distorzijama hinonoidnog prstena, deformacijama prstena na benzenoidnom i deformacijama prstena na hinonoidnom delu ^[249]. Pik na 578 cm^{-1} je posledica deformacija na hinonoidnom prstenu ^[249].



Slika 39. Ramanski spektri UMS i KHS produkata dobijenih u seriji „D“ eksperimenta, sa APS kao oksidacionim sredstvom, uz dopiranje sa 0,4M CH_3COOH (10 min) i 0,2 M NH_4OH (20 min) na različitim primenjenim snagama mikrotalasa. (CS = 0 W ili KHS).

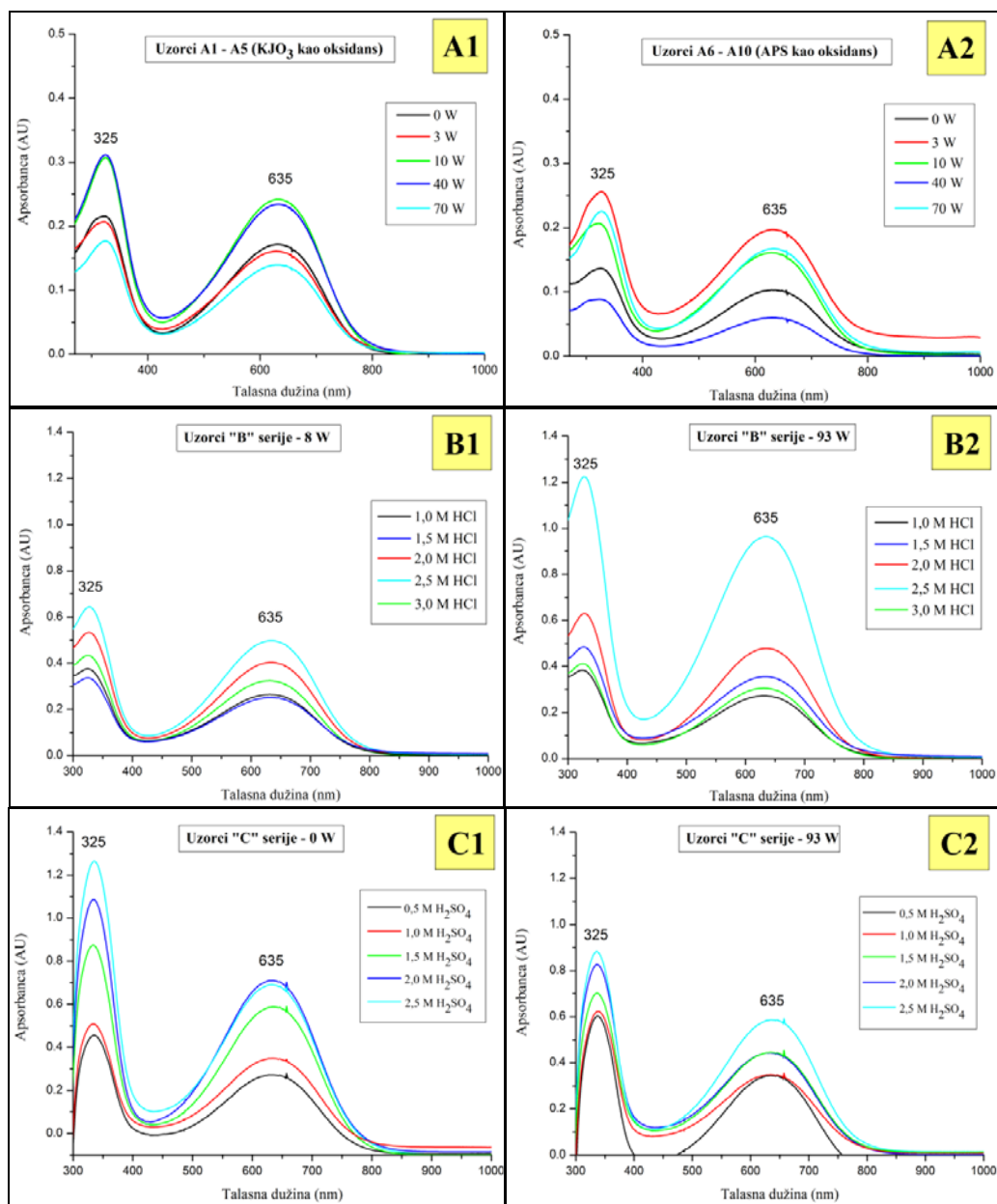
Ramanski spektri UMS i KHS uzoraka PANI serije „D“, kao i FTIR spektri, dokazuju prisustvo hinonoidnih/benzenoidnih segmenata u svim uzorcima bez obzira na način sinteze i primenjenu snagu mikrotalasa.

4.5. Analiza UV-vis spektara

Rezultati UV-vis spektroskopije su potvrdili da sintetizovani uzorci u serijama „A“, „B“ i „C“ eksperimentata strukturno predstavljaju PANI. UV-vis spektri UMS i KHS uzoraka PANI su prikazani na slici 40. Uzorci serije „A“ eksperimentata su prikazani na slikama 40A1 (KHS i UMS uz KJO_3 kao oksidaciono sredstvo) i 40A2 (KHS i UMS uz APS kao oksidaciono sredstvo), uzorci serije „B“ na slikama 40B1 (UMS uz primenjenu snagu od 8 W) i 40B2 (UMS uz primenjenu snagu od 93 W) i uzorci serije „C“ na slici 40C1 (KHS) i 40C2 (UMS uz primenjenu snagu od 93 W).

UV-vis spektar EB-PANI ima dva jasno izražena pika, sa maksimumom na oko 325 nm i 635 nm. Pik na 325 nm talasne dužine (B pik), odgovara $\pi \rightarrow \pi^*$ ekscitaciji p-supstituisanog benzenoidnog segmenta ($-\text{B}-\text{NH}-\text{B}-\text{NH}-$), dok sledeći pik na 635 nm (Q pik) odgovara ekscitaciji hinonoidnog segmenta ($-\text{N}=\text{Q}=\text{N}-$)^[154,162]. Pik u opsegu 635-640 nm se može pripisati prelazu ($n-\pi^*$) između HOMO benzenoidnog prstena i LUMO hinonoidnog prstena, tj. prelazu elektrona iz najviše popunjene molekulske orbitale (HOMO, π_b) benzenoidnog dela EB-PANI na najnižu nepopunjenu molekulsku orbitalu (LUMO, π_q) hinonoidnog prstena^[154,162]. Strukturne karakteristike svih uzoraka otkrivene pomoću UV-vis spektroskopije su u saglasnosti sa FTIR spektrima i ukazuju na to da se struktura nije značajno izmenila usled izlaganja različitim snagama mikrotalasa.

Odnos intenziteta pikova (Q/B) za uzorke serije „A“, prikazan u Tabeli 13, pokazuje prisustvo više benzenoidnih nego hinonoidnih grupa u strukturi PANI, što znači prisustvo više redukovane forme EB-PANI^[154]. U eksperimentima serije „B“ i „C“ odnos Q/B se nalazio u opsegu 0,7-0,8, što je u saglasnosti sa ranije publikovanim radovima^[154,161,162].



Slika 40. UV-vis spektar UMS i KHS uzoraka PANI.
A1 i A2 - uzorci serije „A“. B1 i B2 - uzorci serije „B“. C1 i C2 - uzorci serije „C“.

Tabela 13. Odnos Q/B uzoraka EB-PANI za različite primenjene snage mikrotalasa

Snaga mikrotalasa	Q/B PANI (KJO ₃)	Q/B PANI (APS)
0 W	0,78	0,77
3 W	0,79	0,78
10 W	0,75	0,67
40 W	0,79	0,74
70 W	0,80	0,75

4.6. Analiza EPR spektara i rezultati elementarne analize

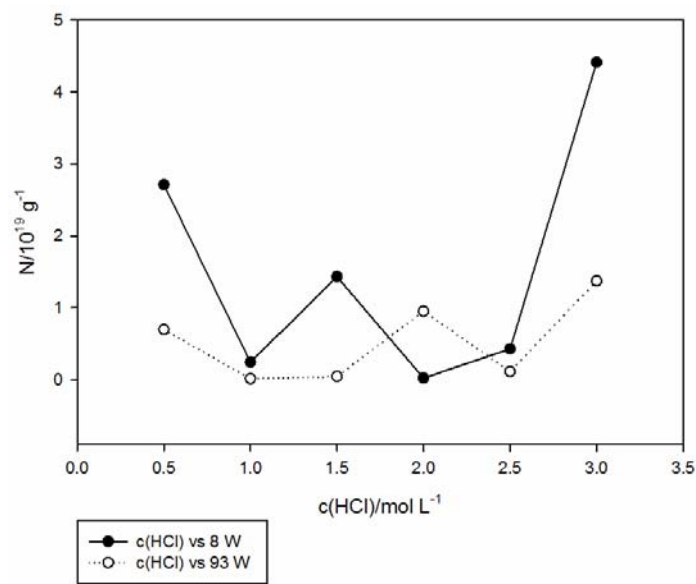
Rezultati elementarne analize UMS uzoraka PANI serije „B“ gde je korišćen KJO₃ kao oksidaciono sredstvo, dopiranje sa različitim koncentracijama HCl uz ozračivanje sa snagom mikrotalasa od 8 i 93 W su prikazani u Tabeli 14. Rezultati detaljnog izučavanja polimerizacije anilina sa KJO₃ kao oksidacionim sredstvom u vodenom rastvoru HCl su prikazali Armes i Aldissi^[17] sugerišući da su J₃⁻ vrsta i J⁻ inkorporirani u produktima PANI dopiranog sa HCl.

Tabela 14. Rezultati elementarne analize UMS uzoraka PANI dopiranih sa 0,5 - 3 M HCl i ozračivanih snagama mikrotalasa od 8 i 93 W

Koncentracija dopanta	Snaga mikrotalasa	C (%)	H (%)	N (%)	J (%)	Cl (%)
0,5 M HCl	8 W	36.73	2.44	7.00	39.33	17.07
1 M HCl		49.40	4.06	9.43	14.80	14.37
1,5 M HCl		47.61	4.12	9.15	15.15	16.68
2 M HCl		48.90	4.18	9.37	14.00	14.94
2,5 M HCl		48.36	4.08	9.33	14.09	15.82
3 M HCl		45.91	3.69	8.83	18.05	17.07
0,5 M HCl	93 W	32.63	2.90	6.22	43.32	12.24
1 M HCl		47.16	3.94	9.06	17.10	15.46
1,5 M HCl		48.41	4.26	9.30	16.07	15.48
2 M HCl		52.30	4.62	10.04	7.25	14.28
2,5 M HCl		46.66	3.84	8.97	15.83	16.54
3 M HCl		48.35	4.12	9.29	14.71	16.00

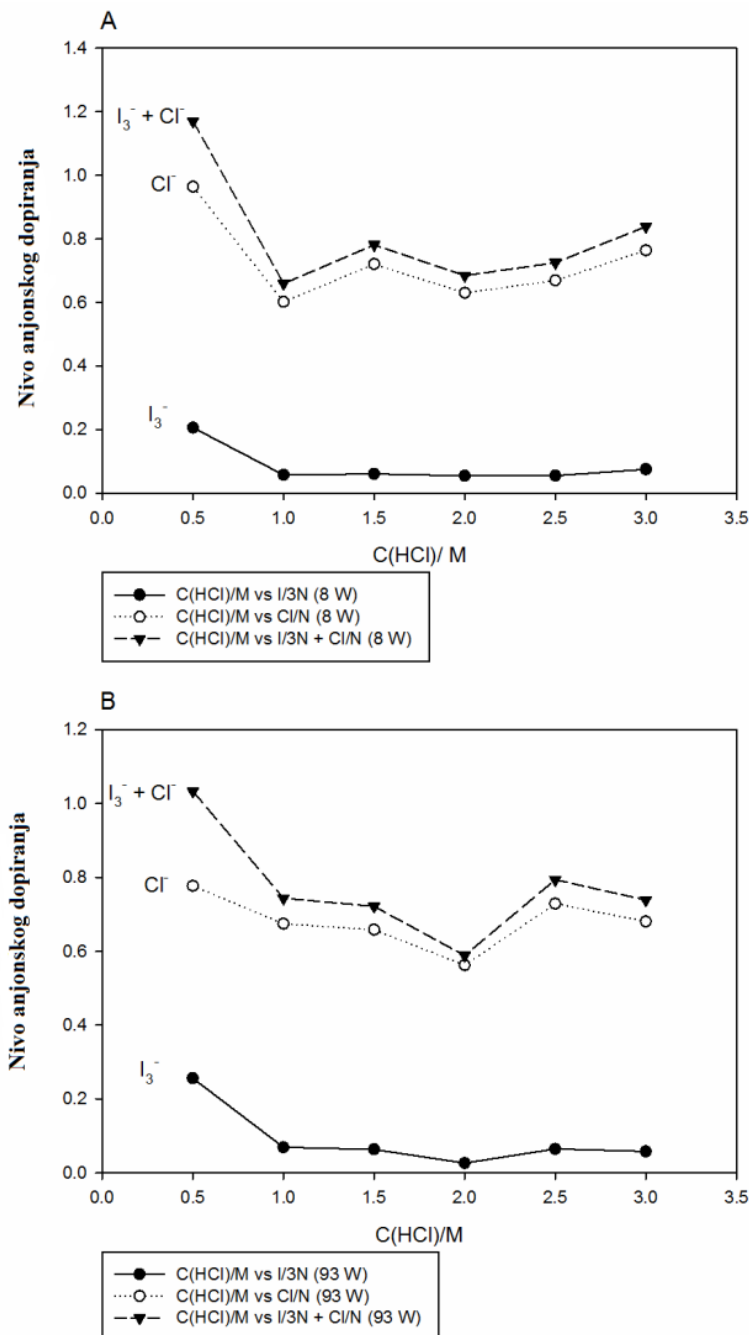
Aktuelni rezultati ukazuju na to da je situacija komplikovana prisustvom najmanje dva različita dopanta (hloridnog/jodidnog) u produktu i/ili upotrebom mikrotalasnog ozračivanja u sintezi. Na osnovu rezultata elementarne analize (Tabela 14) se može videti da je primarni dopant hlorid (Cl⁻), dok je sekundarni dopant jod. Na osnovu ramanske spektroskopije u prethodnim istraživanjima je prezentovano^[17,267] da je jod prisutan u formi trijodid anjona (J₃⁻).

Koncentracije spinova (određenih EPR tehnikom) UMS uzoraka PANI serije „B“ ozračivanih sa snagom mikrotalasa od 8 i 93 W u zavisnosti od koncentracije HCl su prikazane na slici 41.



Slika 41. Koncentracija spinova UMS uzoraka PANI serije „B“ ozračivanih snagom mikrotalasa od 8 i 93 W u zavisnosti od koncentracije dopanta HCl

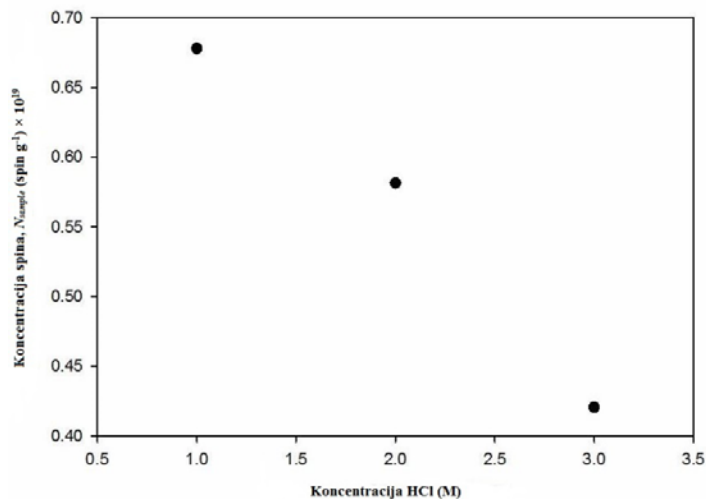
Na slici 42 su prezentovani nivoi anjonskog dopiranja u zavisnosti od koncentracije dopanta HCl za Cl^- , J_3^- i $\text{J}_3^- + \text{Cl}^-$ anjone u slučaju UMS uz ozračivanje snagom mikrotalasa od 8 W (slika 42A) i 93 W (slika 42B). Rezultati pokazuju da potpuni nivo dopiranja ($\text{J}_3^- + \text{Cl}^-$) ima maksimum na najnižoj koncentraciji HCl (0,5 M HCl) i da početno opada za obe primenjene snage mikrotalasa (8 W i 93 W) kada koncentracija HCl raste, ali da raste pri daljem rastu koncentracije HCl. Ovo se grubo odražava na ono što možemo opaziti u podacima koncentracija spinova iz EPR spektra ovih produkata (slika 41) jer su dopiranje PANI i koncentracija spinova u međusobnoj korelaciji. Međutim, iznenađujuće je da su nivoi dopiranja značajno veći od onih za hloridno dopirane uzorke sintetisane KHS uz korišćenje dedopiranja nakon sinteze i nakon toga redopiranje sa HCl radi uklanjanja svih jodidnih anjona. Takođe, koncentracija spinova za UMS uzorke PANI dopirane sa HCl variraju sistematski sa promenama koncentracije HCl. Koncentracija spinova pokazuju rast na niskoj koncentraciji HCl (0,5 M) zbog velikog broja polarona. Veliki broj polarona se može objasniti time što je kod dopiranja sa 0,5 M HCl potvrđeno prisustvo oligomera anilina. Povećanjem koncentracije HCl je primetan rast broja polarona (za koncentracije od 1 M do 1,5 M), nakon čega za koncentracije od 1,5 M do 2 M dolazi do opadanja usled uspostavljanja ravnoteže između polarona i bezspinskih bipolarona ^[268,269]. Rast polarona za koncentracije iznad 2 M još uvek nije objašnjen i biće predmet daljih istraživanja.



Slika 42. Nivo anjonskog dopiranja u zavisnosti od koncentracije dopanta HCl za Cl^- , J_3^- i $J_3^- + Cl^-$ anjone u slučaju ozračivanja sa snagom mikrotalasa od A) 8 W i B) 93 W.

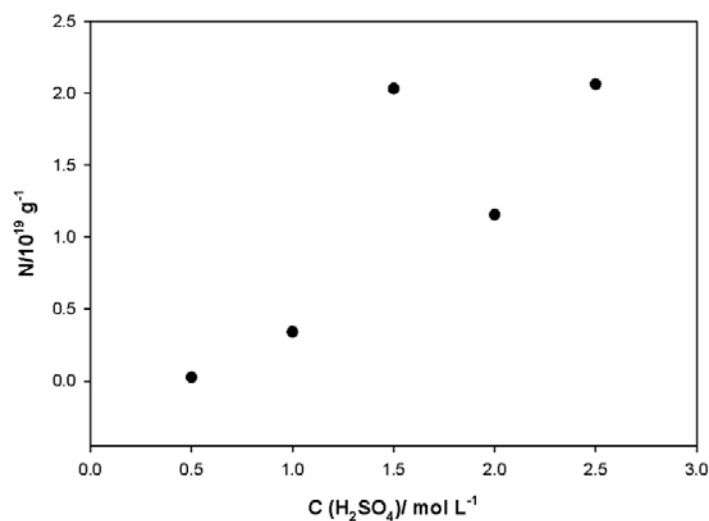
Da bismo isključili bilo kakav uticaj procesa dedopiranja/redopiranja na nivo dopiranja (saglasno referenci ^[268]) pripremljeni su KHS uzorci dopirani sa 1 - 3 M HCl u reakciji koja je trajala 10 min i izračunate su koncentracije spinova u odnosti na koncentraciju HCl koja je korišćena u KHS sintezi kao dopant i prikazane na slici 43. Iz slike se može

jasno videti da se u slučaju KHS uzoraka PANI koncentracije spinova sistematično menjaju (opadaju) sa povećanjem koncentracije HCl, za razliku od UMS uzoraka PANI (slika 41).

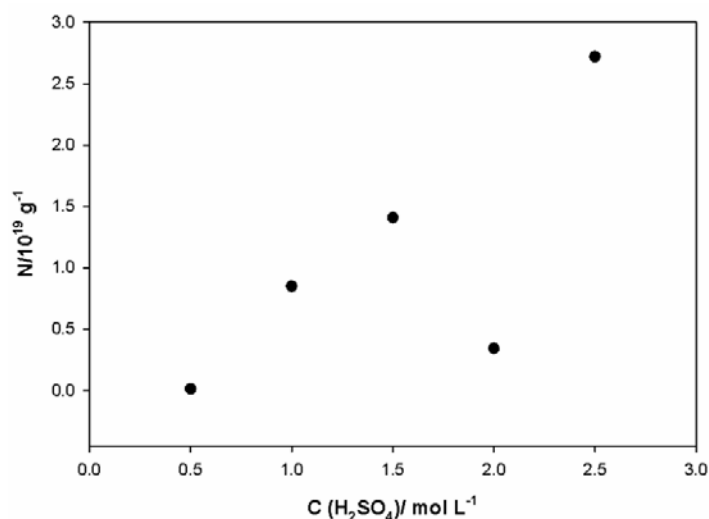


Slika 43. Koncentracija spinova u funkciji od koncentracije HCl dopanta za KHS uzorke PANI sintetisane 10 min.

Koncentracija spinova UMS uzoraka PANI serije „C“ ozračivanih snagom mikrotalasa od 93 W u zavisnosti od koncentracije H_2SO_4 kao dopanta je prikazana na slici 44, dok je na slici 45 prikazana koncentracija spinova KHS uzoraka PANI serije „C“ u zavisnosti od koncentracije H_2SO_4 kao dopanta. U seriji „C“ uzoraka je korišćen APS kao oksidaciono sredstvo.



Slika 44. Koncentracija spinova UMS uzoraka PANI serije „C“ sa APS, ozračivanih snagom mikrotalasa od 93 W u zavisnosti od koncentracije H_2SO_4 .



Slika 45. Koncentracija spinova KHS uzoraka PANI serije „C“ sa APS, u zavisnosti od koncentracije H_2SO_4 .

Koncentracije spinova UMS uzoraka imaju (u delu za koncentracije od 1 do 2,5 M) sličan trend kao kod uzoraka serije „B“ u prethodno publikovanim rezultatima za UMS uzorke PANI, dopirane sa HCl uz korišćenje KJO_3 [254]. Izračunate vrednosti koncentracije spinova KHS uzoraka PANI (slika 45) serije „C“ i UMS uzoraka PANI (slika 44) serije „C“ dopiranih sa H_2SO_4 na 93 W su date u Tabeli 15.

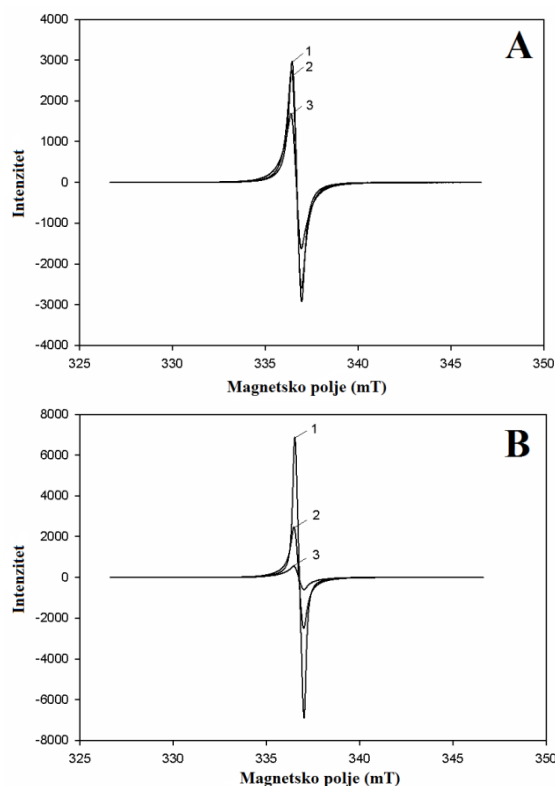
Tabela 15. Koncentracija spinova N_{uzorka} KHS uzoraka PANI serije „C“ i UMS uzoraka PANI serije „C“ dopiranih sa H_2SO_4 na 93 W

Koncentracija dopanta	UMS uzorci Koncentracija spinova, $N_{\text{sample}} (\text{spin g}^{-1}) \times 10^{19}$	KHS uzorci Koncentracija spinova, $N_{\text{sample}} (\text{spin g}^{-1}) \times 10^{19}$
0,5 M H_2SO_4	0,0257	0,0134
1 M H_2SO_4	0,3418	0,8509
1,5 M H_2SO_4	2,0334	1,4092
2 M H_2SO_4	1,1575	0,3443
2,5 M H_2SO_4	2,0652	2,7212

Koncentracija spinova za UMS uzorke PANI dopirane sa H_2SO_4 sistematski varira sa koncentracijom H_2SO_4 . Koncentracije spinova najpre pokazuju rast na koncentracijama H_2SO_4 od 0,5 M do 1,5 M zbog povećanja broja polarona. Nakon toga se javlja opadanje koncentracije spinova (za koncentraciju od 2 M) usled formiranja bezspinskih bipolarona tj. polaron/bipolaron ravnoteže [268,269]. Dakle, kao i kod UMS uzoraka serije

„B“ dopiranih sa HCl. Ipak za razliku od uzoraka serije „B“ dopiranih sa HCl, kod uzoraka serije „C“ dopiranih sa H_2SO_4 trendovi su isti i za UMS i KHS uzorke. I u slučaju dopiranja sa H_2SO_4 , kao i za dopiranja sa HCl, javlja se rast koncentracije spinova iznad koncentracije kiseline od 2 M koji još uvek nije objašnjen i biće predmet daljih istraživanja. Interesantno je uočiti da i UMS i KHS uzorci PANI dopirani sa H_2SO_4 pokazuju neobično visoku vrednost koncentracije spina kod uzorka dopiranog sa 1,5 M H_2SO_4 , sa 1,45 puta višoj vrednosti za UMS uzorak u odnosu na KHS uzorak. Značajna odstupanja se javljaju i na koncentraciji 2 M H_2SO_4 . Za detaljniju analizu odstupanja je neophodno ponoviti određivanja više puta da bi se procenila veličina eksperimentalne greške rezultata što je odloženo zbog skupih analiza.

EPR spektar KHS i UMS uzoraka serije „D“ sintetisanih u prisustvu CH_3COOH je prikazan na slici 46A, dok je EPR spektar KHS i UMS uzoraka serije „D“ sintetisanih u prisustvu NH_4OH prikazan na slici 46B. Kao oksidaciono sredstvo je u oba slučaja korišćen APS.



Slika 46. EPR spektar KHS i UMS uzoraka serije „D“ sintetisanih (A) 10 min u prisustvu CH_3COOH i (B) 20 min u prisustvu NH_4OH . Uzorci su ozračivanih snagom mikrotalasa: 1) 0 W; 2) 93 W i 3) 8 W.

Koncentracije spinova proračunate iz Jednačine (14) su date u Tabeli 16. Za korišćenje CH_3COOH i NH_4OH upotreba mikrotalasa u sintezi je rezultovala povećanjem koncentracije spinova. Koncentracija spinova je malo veća za uzorke ozračivane snagom od 8 W nego za uzorke ozračivane sa 93 W. Mikrotalasno zračenje je blago uticalo i na povećanje širine linije EPR. U slučaju reakcije sa CH_3COOH , ovo rezultuje da se u EPR signalu za UMS uzorke ozračivane sa 8 i 93 W dobio manji intenzitet pika nego za KHS uzorke (slika 46A), uprkos činjenici da KHS uzorci imaju najmanju koncentraciju spina, što se vidi u Tabeli 16. Isti je slučaj i kod uzoraka sa NH_4OH , što se može uočiti poređenjem slike 46B i rezultata u Tabeli 16.

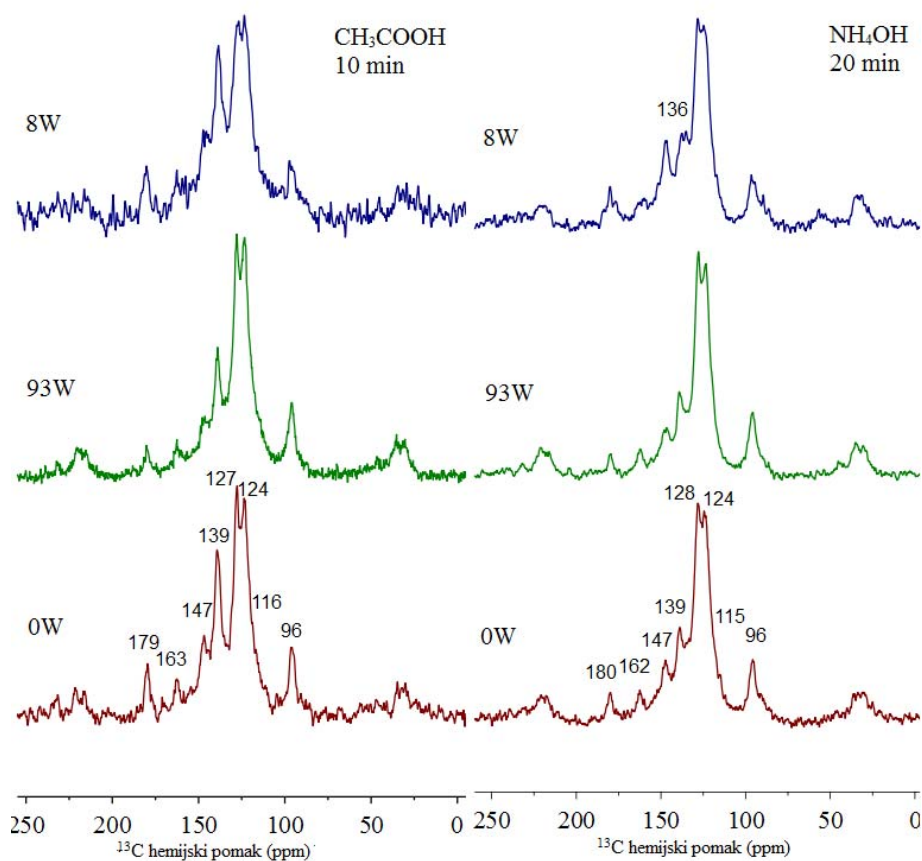
Tabela 16. Koncentracija spinova KHS i UMS uzoraka PANI serije „D“ uz korišćenje 0,4 M CH_3COOH (10 min) i 0,2 M NH_4OH (20 min) na različitim primenjenim snagama mikrotalasa

Koncentracija CH_3COOH odnosno NH_4OH	Snaga mikrotalasa	Koncentracija spinova, $N_{\text{sample}} (\text{spin g}^{-1}) \times 10^{19}$
0,4M CH_3COOH	0 W	1,840
	8 W	2,333
	93 W	2,216
0,2 M NH_4OH	0 W	0,758
	8 W	2,278
	93 W	2,105

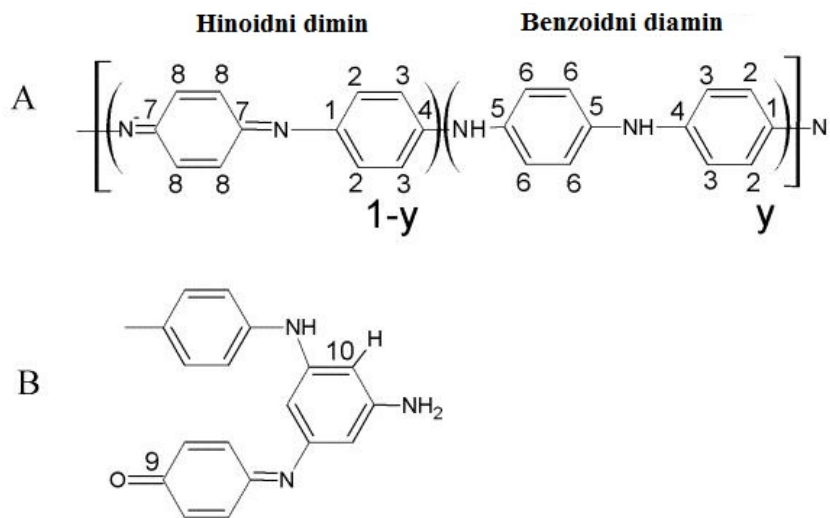
EPR signali u uzorcima PANI serije „D“ su posledica formiranja polarona tokom protonovanja i dopiranja PANI sa CH_3COOH [268], što je verovatno uzrok prisustva signala. U ovom slučaju signal potiče od H_2SO_4 koja nastaje redukcijom APS u toku oksidacije anilina.

4.7. Rezultati i analiza SSNMR

Spektri SSNMR ^{13}C CPMAS UMS i KHS produkata oksidacije anilina dobijenih sa CH_3COOH i NH_4OH kao oksidacionim sredstvima nakon 10 min i 20 min na različitim primenjenim snagama mikrotalasa su dati na slici 48. Odgovarajući pikovi u ^{13}C CPMAS spektru prikazani na slici 47 su na osnovu rezultata dobijenih KHS PANI (slika 48A) [263,264] i iz produkata sintetisovanih pristupom „pada pH“ (slika 48B) [19,21]. Pik na oko 180 ppm (slika 47) se obično ne vidi na NMR spektru KHS PANI.



Slika 47. SSNMR spektri UMS i KHS produkata dobijenih u seriji „D“ eksperimenta uz dopiranje sa 0,4M CH_3COOH (10 min) i 0,2 M NH_4OH (20 min) na različitim primenjenim snagama mikrotalasa.

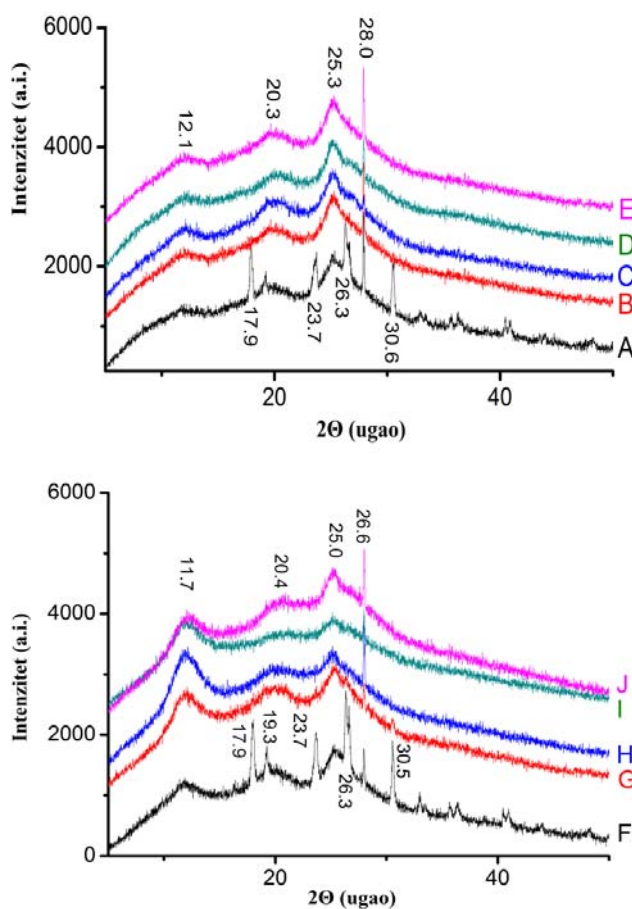


Slika 48. Predložene strukturne jedinice prisutne u nanostrukturiranom produktu oksidacije anilina dobijenog na različitim primenjenim snagama mikrotalasa.

Signal na 181,5 ppm može poticati od prisustva karbonilne grupe na šestom članu prstena (C-9, slika 48B), kao što je predloženo u ranijim istraživanjima produkata oksidativne polimerizacije anilina ^[21,103]. Pikovi na 163 ppm potiču od neprotonovanog imin hinonoidnog ugljenika (C-7, slika 48A) ^[265], dok pikovi na oko 147 ppm potiču od neprotonovanog ugljenika vezanog na imin azota (C-1, slika 48A) ^[21]. Ovim se potvrđuje prisustvo hinonoidnog prstena. Pik na oko 140 ppm potiče od neprotonovanih ugljenika (C-4 i C-5, slika 48A) ^[21] i može biti delimično prekriven sa pikom protonovanog hinonoidnog ugljenika (koji je na oko 139 ppm kod KHS PANI ^[263]). Pik na oko 124 ppm je posledica protonovanog benzenoidnog ugljenika (C-2 i C-3, slika 48A). Rezonanca na 128 ppm može biti posledica protonovanog hinonoidnog ugljenika (C-8, slika 48A) ^[266]. Ovaj pik je delimično pripisan prisustvu bipolarona, tj. pozitivno naelektrisane oblasti ^[178]. Pik na 96 ppm je prisutan u svim spektrima (slika 47) i obično nije karakterističan za KHS PANI. Ovaj pik može predstavljati grananje u polimerne strukture (C-10, slika 48B) ^[19]. Karakteristike prikazanih spektara, tj. razlike u relativnim intenzitetima pikova u SSNMR spektru mogu nagovestiti mešovitu strukturu anilin oligomera sa prisustvom hinonoidnih i benzenoidnih, tj. PANI segmenata.

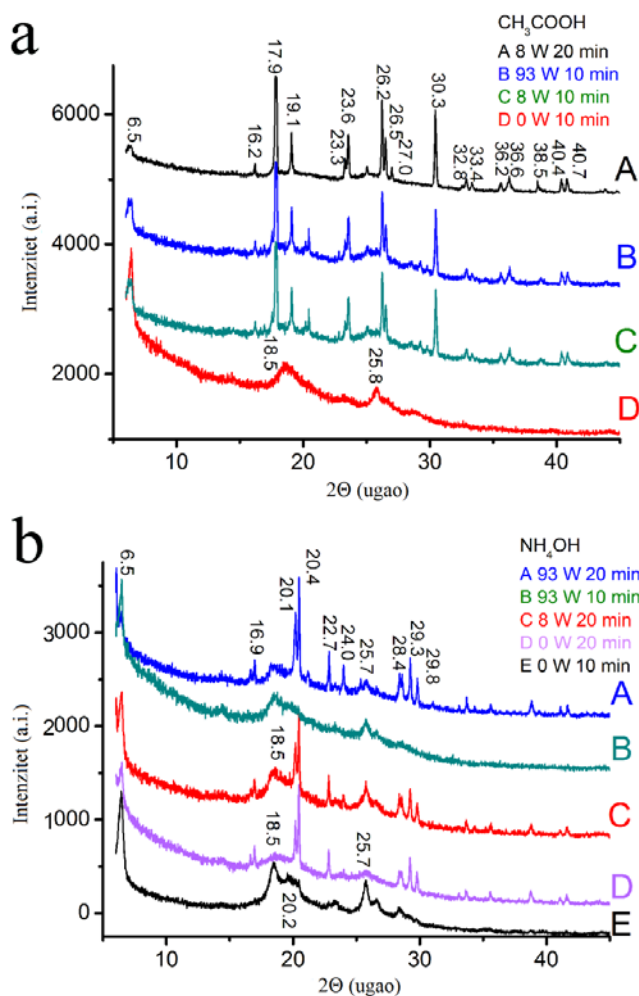
4.8. Rezultati i analiza XRD

Na slici 49 su dati XRD prikazi UMS i KHS uzoraka PANI serije „C“ ozračivanih mikrotalasima snage 93 W u zavisnosti od koncentracije H₂SO₄. Oba prikaza pokazuju veoma slične grafike. Oni pokazuju serije oštih linija za uzorke dobijene pri niskim koncentracijama H₂SO₄ (Slika 49A i 49F) koji se odnose na UMS i KHS uzorke PANI dopirane sa 0,5 M H₂SO₄. Glavni difrakcioni pikovi UMS uzoraka su na 2 θ oko 17,9; 23,7; 26,3; 28,0; 30,6° (Slika 49A) i sličnih vrednosti za KHS uzorke (Slika 49F). Pikovi na 18° i 26° se mogu pripisati bočnim strukturnim jedinicama paralelnim i normalnim u odnosu na osnovni lanac PANI ^[259]. Pikovi na 23° i 28° (što odgovara rastojanju od 3,9 i 3,2 Å) mogli bi biti prouzrokovani π - π slaganjem neelastičnih umreženih struktura ^[260,261]. U svim difraktogramima je prisutna široka refleksija zbog prisustva amorfne faze.



Slika 49. Gornja slika: XRD grafici UMS uzoraka PANI serije „C“ sa APS ozračivani sa snagom mikrotalasa 93 W u zavivosti od koncentracije H_2SO_4 kiseline: A) 0,5 M; B) 1M; C) 1,5 M; D) 2M; E) 2,5 M. Donja slika: XRD grafici KHS uzoraka PANI serije „C“ sa APS u zavivosti od koncentracije H_2SO_4 : F) 0,5 M; G) 1M; H) 1,5 M; I) 2M; J) 2,5 M.

XRD prikazi uzoraka serije „D“ uz upotrebu CH_3COOH kiseline su prikazani na slici 50a. Uzorci pokazuju oštre linije u regionu of $5^\circ < 2\theta < 50^\circ$. Glavni difrakcioni pikovi su na $2\theta = 6,5; 16,2; 17,9; 19,1; 23,3; 23,6; 26,2; 26,5; 27,0$ i $30,3^\circ$ i manje intenzivni pikovi na $32,8; 33,4; 36,6; 36,2; 38,5; 40,4$ i $40,7^\circ$. Pikovi na $2\theta = 6,5$ mogu biti može biti dodeljeni frekvenciji prouzrokovanoj od strane anilin/dopant soli ^[262]. Kao i u slučaju korišćenja H_2SO_4 kiseline, pikovi na $17,9$ i $26,2^\circ$ verovatno potiču od bočnih strukturnih jedinica paralelnih i normalnih u odnosu na osnovni lanac ^[259]. Pikovi na 23 i 26° mogli bi biti prouzrokovani π - π slaganjem neelastičnih fenazin struktura ^[260,261]. U isto vreme KHS uzorci pokazuju široku refleksiju zbog prisustva amorfne faze. Ovo je veoma interesantno jer pokazuje da UMS uzorci imaju znatno uređeniju strukturu.



Slika 50. XRD prikazi UMS i KHS produkata dobijenih u seriji „D“ eksperimenta korišćenjem: a) 0,4M CH_3COOH i b) 0,2 M NH_4OH na različitim primenjenim snagama mikrotalasa.

XRD prikazi uzoraka serije „D“ u sredini sa visokom pH vrednošću, uz upotrebu baze NH_4OH , su prikazani na slici 50b. Svi uzorci su pokazali oštre linije u pomenutom regionu, osim uzorka koji je sintetisan 10 min i ozračivan sa 93 W. Pozicije oštarih pikova su veoma bliske onim na slici 50a, za uzorke sa korišćenjem CH_3COOH . XRD prikaz za KHS uzorak sa NH_4OH je pokazao mešovitu kristaličnost. KHS uzorak gde je reakcija trajala 10 min pokazuje široke pikove, dok KHS uzorak sa trajanjem reakcije od 20 min pokazuje veoma oštre pikove. Ovo može podrazumevati da se u prvih 10 min, bez obzira na mikrotalasno ozračivanje, formira amorfna faza, a da se nakon toga sa povećanjem vremena reakcije formira struktura sa većom kristaličnošću. Ovi rezultati mogu biti veoma korisni sa aspekta da primenjeni mikrotalasi mogu biti upotrebljeni za formiranje veoma dobro organizovanih struktura.

4.9. Rezultati i analiza određivanja specifične površine uzoraka

Rezultati određivanja specifične površine uzoraka serije „A“ su prikazani u Tabeli 17. Iz tabele se vidi da vrednost specifične površine ne zavisi suviše od primenjene snage mikrotalasa kod UMS. Ipak, vrednosti specifične površine dobijene za UMS uzorke PANI su veće (85-95 %) u poređenju sa vrednostima specifične površine za KHS uzorke PANI koji su sintetisani u trajanju od 5 h. Veoma interesantna činjenica je da KHS uzorci PANI sintetisani 10 min imaju vrednosti specifične površine veoma bliske sa UMS uzorcima PANI. Ovo se može objasniti time što KHS uzorci PANI uzeti nakon 5 h imaju više granularnu ili strukturu nepravilnog oblika, pa samim tim pokazuju manje vrednosti specifične površine. S druge strane, KHS uzorci PANI (bez obzira da li je oksidaciono sredstvo KJO_3 ili APS) uzeti nakon 10 min imaju veći broj vlaknastih struktura u morfologiji uzorka što rezultuje i većom vrednošću specifične površine (bliskom sa UMS uzorcima PANI). Činjenica da UMS uzorci PANI imaju veću specifičnu površinu može biti polazna osnova za dalja istraživanja u korišćenju PANI u katalizi i hemijskim senzorima.

Tabela 17. Specifična površina UMS i KHS uzoraka PANI serije „A“ dobijenih sa 1,25 M HCl u zavisnosti od primenjene snage mikrotalasa i primenjenog oksidacionog sredstva, KJO_3 ili APS. U tabeli su date srednje vrednosti merenja.

Snaga mikrotalasa	Specifična površina PANI (KJO_3) [$\pm 0,2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$]	Specifična površina PANI (APS) [$\pm 0,2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$]
3 W	31,9	30,8
10 W	30,0	29,8
40 W	31,0	30,1
70 W	31,7	30,2
0 W (10 min)	31,7	30,0
0 W (5 h)	17,8	16,4

4.10. Rezultati i analiza merenja provodljivosti uzoraka

Vrednosti električne provodljivosti za seriju „A“ eksperimenata su prikazane u Tabeli 18. Jasno se može videti da se vrednosti električne provodljivosti sintetisanog PANI ne menjaju značajno sa promenama primenjenih snaga mikrotalasa. Poređenjem ovih podataka o električnoj provodljivosti sa molekulskim masama (Tabele 18 i 12) pokazuje

da molekulska masa PANI, makroskopski gledano, nema značajnog uticaja na električnu provodljivost u seriji UMS uzoraka sintetisanih uz ozračivanje različitim snagama mikrotalasa, iako se može primeti vrlo mali rast vrednosti električne provodljivosti sa povećanjem molekulske mase PANI. Ovo je u saglasnosti sa teorijskim pretpostavkama o slaboj zavisnosti električnih osobina sa dužinom lanca PANI ^[70]. Takođe, rezultati su u saglasnosti sa prethodnim eksperimentima gde su uzorci oktamer oligoanilina pokazivali istu električnu provodljivost kao uzorci PANI ^[244]. Vrednost električne provodljivosti za KHS uzorke PANI sintetisane u trajanju od 5 h od $\sim 0,5 \text{ Scm}^{-1}$ je u saglasnosti sa prethodno publikovanim radovima ^[245].

Tabela 18. Rezultati električne provodljivosti UMS i KHS uzoraka PANI serije „A“ dobijenih sa 1,25 M HCl u zavisnosti od primenjene snage mikrotalasa i oksidacionog sredstva, KJO₃ ili APS.

Snaga mikrotalasa	Provodljivost PANI (KJO ₃) [S cm ⁻¹]	Provodljivost PANI (APS) [S cm ⁻¹]
3 W	3,29	3,45
10 W	3,37	3,53
40 W	3,41	3,62
70 W	3,51	3,73
0 W (10 min)	2,69	2,86
0 W (5 h)	0,48	0,51

Vrednosti električne provodljivosti za seriju „B“ eksperimenata su prikazane u Tabeli 19. Prikazani su rezultati UMS uzoraka PANI dobijenih ozračivanjem sa 8 i 93 W uz upotrebu različite koncentracije HCl i KJO₃. Uzorci serije „B“ su pokazali potpuno isti trend rasta sa povećanjem primenjene snage kao i uzorci serije „A“, gde je kao dopant korišćena 1,25 M HCl. Iz Tabela 18 i 19 se može zaključiti da je, u slučaju korišćenja HCl kao dopanta, vrednost električne provodljivosti kod UMS uzoraka PANI oko 1,5 puta veća od električne provodljivosti KHS uzoraka PANI (u slučaju kada reakcija sinteze traje 10 min).

Vrednosti električne provodljivosti za seriju „C“ eksperimenata, gde je korišćena H₂SO₄ kiselina u različitim koncentracijama, uz APS kao oksidaciono sredstvo, su prikazane u Tabeli 20. Rezultati su u saglasnosti sa publikovanim rezultatima sa KHS ^[246-248] i pokazuju potpuno isti trend kao za prethodne dve serije, tj. UMS uzorci PANI imaju oko 1,5 puta veće vrednosti električne provodljivosti od KHS uzoraka PANI i kada se

koristi H_2SO_4 kiselina. Vrednosti električne provodljivosti KHS uzoraka su dosta veće u odnosu kad se sinteza odvijala uz prisustvo HCl kiseline što može biti važno u projektovanju različitih proizvoda na bazi polianilina. Primećuje se blagi rast vrednosti električne provodljivosti sa porastom koncentracije H_2SO_4 i za UMS i KHS uzorke PANI, što je opet isti slučaj kao u prethodnim serijama gde je dopiranje vršeno sa HCl .

Tabela 19. Rezultati električne provodljivosti UMS i KHS uzoraka PANI serije „B” sa KJO_3 u zavisnosti od primenjene snage mikrotalasa i koncentracije kiseline

Snaga mikrotalasa	Koncentracija HCl kiseline	Provodljivost [S cm^{-1}]
8 W	0,5 M HCl	2,18
93 W		2,59
<u>0 W</u>		<u>2,57</u>
8 W	1,0 M HCl	3,30
93 W		3,61
8 W		3,54
93 W	1,5 M HCl	3,84
<u>0 W</u>		<u>2,77</u>
8 W		3,79
93 W	2,0 M HCl	4,03
8 W		3,98
93 W		4,34
<u>0 W</u>	2,5 M HCl	<u>2,86</u>
8 W		4,13
93 W		4,51

Tabela 20. Rezultati električne provodljivosti UMS i KHS uzoraka PANI serije „C” sa APS u zavisnosti od primenjene snage mikrotalasa i koncentracije kiseline

Snaga mikrotalasa	Koncentracija H_2SO_4 kiseline	Provodljivost [S cm^{-1}]
0 W	0,5 M H_2SO_4	9,68
93 W		14,66
0 W	1,0 M H_2SO_4	9,76
93 W		14,78
0 W	1,5 M H_2SO_4	9,82
93 W		14,89
0 W	2,0 M H_2SO_4	9,87
93 W		14,97
0 W	2,5 M H_2SO_4	9,92
93 W		15,06

4.11. Opšta diskusija o efektima mikrotalasa na UMS PANI

Bez obzira što je UMS organskih i neorganskih materijala relativno dobro uspostavljena i nalazi sve veću upotrebu u eksperimentima, tačna prirodna interakcije mikrotalasa sa reaktantima i rastvaračima tokom reakcije još uvek nije utvrđena i predmet je mnogih istraživanja ^[222,245,270,271]. Prema istraživanjima Connera sa saradnicima ^[272], naglo lokalno zagrevanje i stvaranje vrućih tačaka su važni faktori povezani sa povećanjem brzine sinteze. Stoga se može pretpostaviti da unutrašnja temperatura lokalizovana oko jona (ili dipola) postaje znatno veća nego ona u masi rastvora. Tako, mikroskopski temperatura brzo raste kada se primenjuje mikrotalasno zračenje. To znači da je unutrašnja temperatura reakcije na ili u okolini površine nanočestice znatno veća od one koja se detektuje instrumentom. Možemo pretpostaviti da je ova faza značajna za proces homogene nukleacije pri formiranju PANI. U poređenju sa konvencionalnim zagrevanjem utvrđeno je da mikrotalasno zračenje ne ubrzava samo nukleaciju, već i rast kristala, mada u manjem obimu ^[35]. Prema istraživanjima Parka sa saradnicima ^[198] mikrotalasno zračenje u sintezama nanoporoznih materijala indukuje homogenu nukleaciju, kao i brzu kristalizaciju. Osim toga, brzina reakcije se povećava usled mikrotalasa zbog povišene brzine difuzije ^[270]. Ovo značajno ubrzava reakciju i sprečava heterogenu nukleaciju favorizujući linearne (morfologija vlakana) u odnosu na granularne strukture ^[273]. Mehanizam brzog formiranja PANI nanovlakana unapređenom mikrotalasnom sintezom još uvek nije potpuno definisan. Pretpostavljamo da se koraci reakcije mogu podeliti u dve faze, obe pod uticajem mikrotalasa: a) nukleacija i b) rast lanca (polimerizacija), u saglasnosti sa tumačenjima Jhunga sa saradnicima ^[35]. Prvi proces se pokreće mikrotalasnim ozračivanjem koje se ogleda u trenutnom zagrevanju i razvoju uslova za homogenu nukleaciju. Drugi proces, takođe brz, je pokrenut drugim efektima (difuzijom ^[270] ili molekulskim pobuđivanjem ^[271]) koji nisu nužno čisto termalni. Ako bi ova faza bila ubrzana samo termalnim efektima, onda se očekuje da se molekulske mase smanjuju sa povećanjem snage mikrotalasa, što nije bio slučaj u eksperimentima koji su prikazani u radu i što se može videti na slici 29. Veća stopa difuzije monomera u polimer zbog mikrotalasnog ozračivanja povećava brzinu polimerizacije i na kraju dovodi do spajanja anilin vrsta u para položaju i

formiranja morfologije vlakana ili štapića. Uslovi za UMS sprečavaju sekundaran rast nepravilnih čestica, u poređenju sa konvencionalnom hemijskom oksidativnom polimerizacijom ^[274]. To je razlog zašto su u ekperimentima dobijene veće molekulske mase produkata, kao i struktura nanovlakana u većem odnosu pri većim primenjenim snagama mikrotalasa. Jasno je da se upotrebom različitih snaga mikrotalasa metod može podesiti za optimizaciju reakcionih uslova za PANI nanovlakna sa specifičnim molekulskim masama.

5. ZAKLJUČAK

Predmet teze je sinteza i fizičkohemijaska karakterizacija PANI koji je sintetisan u polju mikrotalasa različitih primenjenih snaga. Fizičkohemijske karakteristike dobijenog PANI su istraživane kombinovanjem različitih pH vrednosti sredine, oksidacionih sredstava i vremena ozračivanja, uz konstantnu temperaturu (24 ± 1 °C) i konstantno mikrotalasno zračenje definisane snage u opsegu od 3 do 93 W. Dobro definisani uslovi mikrotalasne sinteze PANI omogućili su upredjivanje rezultata i time optimizaciju produkata sa željenim osobinama. Mikrotalasno sintetizovani produkti pod dobro definisanim uslovima (UMS sinteze) su upoređeni sa produktima klasičnih hemijskih sinteza (KHS) PANI. Ispitan je uticaj mikrotalasnog zračenja na sintezu PANI, i proučen uticaj različitih parametara na prinos reakcije i fizičkohemijske karakteristike sintetizovanog PANI.

Prinos reakcije za UMS uzorke PANI se kretao u opsegu 60 - 80 %. Ovaj procenat blago raste sa porastom primenjene snage mikrotalasa, ukazujući da su sinteze efikasne i sa manjim primenjenim snagama. S druge strane, prinos KHS uzoraka je bio samo oko 25 %. Potvrđeni su rezultati prethodnih istraživanja ^[39,41] da mikrotalasi ubrzavaju reakciju polimerizacije, što rezultuje povećanjem prinosa. Rezultati gel - propusne hromatografije (GPC) su pokazali da je molekulska masa uzoraka PANI zavisila od primenjene snage mikrotalasnog zračenja. Pri ozračivanju sa višim vrednostima primenjene snage mikrotalasa dobijeni su uzorci PANI veće molekulske mase. U isto vreme su UMS uzorci PANI dpripremljenih u kiseloj sredini korišćenjem HCl ili H₂SO₄ kiseline pokazali znatno višu električnu provodljivost u odnosu na KHS uzorke PANI. Merenja specifične površine (BET metodom) su pokazala veću specifičnu površinu za UMS uzorke PANI od KHS uzoraka.

Rezultati FTIR, UV-vis i ramanske spektroskopije su potvrdili da se UMS uzorci po svom sastavu sastoje od PANI. Na osnovu rezultata elementarne analize UMS uzoraka PANI dopiranih sa HCl uz korišćenje KJO₃ kao oksidacionog sredstva zaključeno je da je primarni dopant hlorid (Cl⁻), dok je sekundarni dopant J₂ nastao redukcijom KJO₃. Rezultati elektronske paramagnetske rezonancije (EPR) su pokazali da potpuni nivo dopiranja (J₃⁻ + Cl⁻) ima maksimum na najnižoj koncentraciji HCl (0,5 M HCl) i da početno opada za obe primenjene snage mikrotalasa (8 W i 93 W) kada koncentracija

HCl raste, ali da raste pri daljem povećanju koncentracije HCl. Zaključeno je i da koncentracije spinova za UMS uzorke PANI dopirane sa HCl variraju sistematski sa promenama koncentracije HCl. Na osnovu rezultata nuklearne magnetne rezonancije čvrstog stanja (SSNMR) zaključeno je da su u uzorcima PANI prisutne razgranate strukture sa benzenoidnim/hinonoidnim segmentima, karakteristične za PANI. Rezultati merenja difrakcije X-zraka (XRD) su pokazali prisustvo dobro organizovanih struktura (nalik kristalnim) u UMS uzorcima.

Na osnovu analize SEM mikrografa UMS uzoraka PANI dopiranih sa HCl potvrđeno je prisustvo mešovite morfologije sa dominirajućim nanovlaknastim strukturama PANI. Ispitivan je i uticaj različitih koncentracija HCl na karakteristike UMS uzoraka PANI ozračivanih sa relativno malom snagom od 8 W i većom snagom od 93 W da bi se procenili efekti iz ovih graničnih oblasti korišćenih u sintezama. Sa povećanjem koncentracije HCl za obe primenjene snage menja se i morfologija, što dovodi do uglavnom poroznih produkata koji se sastoje od struktura nalik kratkim štapićima. Dalje povećanje koncentracije HCl vodi ka više kompaktnim a manje poroznim strukturama nalik onima koje se dobijaju sa KHS sintezom PANI. Pokazano je da veća primenjena snaga mikrotalasa kod ozračivanja favorizuje unakrsno povezivanje i stvaranje pločastih i struktura kriški. Dalje povećanje kiselosti, kod uzoraka ozračivanih snagom mikrotalasa od 93 W, dovodi do formiranja izduženih struktura. Dalje povećanje kiselosti, odnosno smanjivanje vrednosti pH, dovodi do formiranja kompaktnijih (manje poroznih) struktura. SEM mikrografi UMS uzoraka PANI dopiranih sa H_2SO_4 pokazuju da ovi uzorci imaju mešovitu nanoporoznu/vlaknastu morfologiju sa česticama nepravilnog oblika. Sa druge strane, za KHS uzorke PANI dopiranih sa H_2SO_4 je uočena pločasta struktura sa određenom mešovitom nanovlaknastom morfologijom za uzorke dopirane sa 0,5 i 1 M H_2SO_4 . SEM mikrografi UMS uzoraka PANI pripremljeni sa CH_3COOH su pokazali strukturu nanoštapića za vreme reakcije od 10 min, dok su UMS uzorci PANI dobijeni u baznoj sredini korišćenjem NH_4OH pokazali strukturu nanosfera za vreme reakcije od 20 min. Činjenicu da se UMS može upotrebiti za formiranje samoorganizovanih nanoštapića i nanosfera treba posebno naglasiti jer može da doprinese razvoju novih materijala za izradu različitih tipova senzora. Ovo je interesantno jer samoorganizovanje u kompleksne strukture pri klasičnim sintezama podrazumeva duže vreme reakcije.

Analizom svih dobijenih rezultata se može zaključiti da se UMS sinteza PANI može koristiti, variranjem primenjenih snaga mikrotalasa, oksidacionih sredstava i pH vrednosti sredine, za optimizaciju reakcionih uslova, za dobijanje PANI nanovlakana sa različitim osobinama. Primenjena UMS sinteza PANI omogućuje formiranje PANI nanostruktura na sobnim temperaturama uz dobijanje uzoraka sa poboljšanim električnim karakteristikama. Kompleksan reakcioni mehanizam i mogućnost uticaja mikrotalasa na oksidoredukционе procese, kao i procese rasta nanovlakana, otežavaju dublje razumevanje mikrotalasnih efekata na samu sintezu. Dobijeni rezultati pokazuju da je za potpuno razumevanje mehanizma formiranja PANI pri dejstvu mikrotalasa potrebno dodatno istraživanje, ali takođe ukazuju na mogućnost upravljanja procesom u cilju efikasnijeg dobijanja proizvoda željenih karakteristika.

6. LITERATURA

- [1] Shirakawa, H.; Louis, E. J.; MacDiarmid, A. G.; Chiang, C. K.; Heeger, A. J. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1977**, 16, 578–580.
- [2] Wallace, G. G.; Spinks, G. M.; Kane-Maguire, L. A. P. *Conductive Electroactive Polymers: Intelligent Materials Systems, Second Edition*, **2002**.
- [3] Skotheim, T. A.; Reynolds, J. R.; Editors *Handbook of Conducting Polymers, Third Edition. Conjugated Polymers Processing and Applications*, **2007**.
- [4] MacDiarmid, A. G. *Angewandte Chemie International Edition* **2001**, 40, 2581-2590.
- [5] Huang, J.; Virji, S.; Weiller, B. H.; Kaner, R. B. *Journal of the American Chemical Society* **2003**, 125, 314-315.
- [6] Liu, Y.; Feng, X.; Shen, J.; Zhu, J.-J.; Hou, W. *The Journal of Physical Chemistry B* **2008**, 112, 9237-9242.
- [7] Baker, C. O.; Shedd, B.; Innis, P. C.; Whitten, P. G.; Spinks, G. M.; Wallace, G. G.; Kaner, R. B. *Advanced Materials* **2008**, 20, 155-158.
- [8] Zhu, Y.; Hu, D.; Wan, M. X.; Jiang, L.; Wei, Y. *Advanced Materials* **2007**, 19, 2092-2096.
- [9] Mirmohseni, A.; Oladegaragoze, A. *Synth. Met.* **2000**, 114, 105-108.
- [10] MacDiarmid, A. G.; Somasiri, N. L. D.; Mu, S. L.; Wu, W. Q.; Chiang, J. C.; Huang, W. S.; Halpern, M. J. *J. Electrochem. Soc.* **1984**, 131, 328.
- [11] A. G. MacDiarmid, L. S. Yang, W. S. Huang, B. D. Humphery, *Synth. Met.* **1987**, 18, 393.
- [12] M. R. Anderson, B. R. Mattes, H. Reiss, R. B. Kaner, *Science* 1991, 252, 1412.
- [13] R. B. Kaner, *Synth. Met.* **2001**, 125, 65.
- [14] Tseng, R. J.; Huang, J.; Ouyang, J.; Kaner, R. B.; Yang *Nano Letters* **2005**, 5, 1077-1080.
- [15] Y. N. Xia, P. D. Yang, Y. G. Sun, Y. Y. Wu, B. Mayers, B. Gates, Y. D. Yin, F. Kim, Y. Q. Yan, *Adv. Mater.* **2003**, 15, 353.
- [16] M. H. Huang, S. Mao, H. Feick, H. Q. Yan, Y. Y. Wu, H. Kind, E. Weber, R. Russo, P. D. Yang, *Science* **2001**, 292, 1897.
- [17] Armes, S. P.; Aldissi, M. *Polymer* **1991**, 32, 2043-2048.
- [18] Zujovic, Z. D.; Bowmaker, G. A.; Tran, H. D.; Kaner, R. B. *Synth. Met.* **2009**, 159, 710-714.
- [19] Zujovic, Z. D.; Laslau, C.; Bowmaker, G. A.; Kilmartin, P. A.; Webber, A. L.; Brown, S. P.; Travas-Sejdic, J. *Macromolecules* **2010**, 43, 662-670.
- [20] Zujovic, Z. D.; Laslau, C.; Travas-Sejdic, *Chem. Asian J.* **2010**, 6, 791–796.
- [21] Zujovic, Z. D.; Zhang, L.; Bowmaker, G. A.; Kilmartin, P. A.; Travas-Sejdic, J. *Macromolecules* **2008**, 41, 3125-3135.
- [22] Ciric-Marjanovic, G. In *Nanostructured Conductive Polymers*; Eftekhari, A., Ed.; Wiley: London, **2010**, p 19-98.
- [23] D. Henry, D. L. Tran, R. B. Kaner, *Adv. Mater.* **2009**, 21, 1487.
- [24] Kappe, C. O.; Dallinger, D.; Murphree, S. S.; Editors *Practical Microwave Synthesis for Organic Chemists: Strategies, Instruments, and Protocols*, **2009**.
- [25] Kappe, C. O.; Stadler, A.; Editors *Microwaves in Organic and Medicinal Chemistry*, **2005**.
- [26] M. A. Ryan, M. Tinnesand, *Introduction to Green Chemistry*, American Chemical Society, Washington, DC 2002, p. 2.
- [27] Seijas, J. A.; Vazquez-Tato, M. P.; Martinez, M. M.; Rodriguez-Parga, *J. Green Chemistry* **2002**, 4, 390-391.
- [28] Gerbec, J. A.; Magana, D.; Washington, A.; Strouse, G. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 15791-15800.

- [29] Ayele, D. W.; Chen, H.-M.; Su, W.-N.; Pan, C.-J.; Chen, L.-Y.; Chou, H.-L.; Cheng, J.-H.; Hwang, B.-J.; Lee, J.-F. *Chemistry - A European Journal* **2011**, 17, 5737-5744.
- [30] Wu, C.-C.; Shiau, C.-Y.; Ayele, D. W.; Su, W.-N.; Cheng, M.-Y.; Chiu, C.-Y.; Hwang, B.-J. *Chem. Mater.* **2010**, 22, 4185-4190.
- [31] Lange, J. H. M.; Verveer, P. C.; Osnabrug, S. J. M.; Visser, G. M. *Tetrahedron Letters* **2001**, 42, 1367-1369.
- [32] Zheng, X.; Hu, Q.; Sun, C. *Materials Research Bulletin* **2009**, 44, 216-219.
- [33] Richter, R. C.; Link, D.; Kingston, H. M. S. *Analytical Chemistry* **2001**, 73, 30 A-37 A.
- [34] Xiao, L.; Shen, H.; von Hagen, R.; Pan, J.; Belkoura, L.; Mathur, S. *Chemical Communications* **2010**, 46, 6509-6511.
- [35] Jhung, S. H.; Jin, T.; Hwang, Y. K.; Chang, J.-S. *Chemistry – A European Journal* **2007**, 13, 4410-4417.
- [36] Tompsett, G. A.; Conner, W. C.; Yngvesson, K. S. *ChemPhysChem* **2006**, 7, 296-319.
- [37] Mallikarjuna, N. N.; Varma, R. S. *Crystal Growth & Design* **2007**, 7, 686-690.
- [38] Parada, C.; Morán, E. *Chem. Mater.* **2006**, 18, 2719-2725.
- [39] Gizdavic-Nikolaidis, M. R.; Stanisavljev, D. R.; Easteal, A. J.; Zujovic, Z. D. *The Journal of Physical Chemistry C* **2010**, 114, 18790-18796.
- [40] Zhu, M.-Q.; Gu, Z.; Fan, J.-B.; Xu, X.-B.; Cui, J.; Liu, J.-H.; Long, F. *Langmuir* **2009**, 25, 10189-10194.
- [41] Gizdavic-Nikolaidis, M. R.; Stanisavljev, D. R.; Easteal, A. J.; Zujovic, Z. D. *Macromol. Rapid Commun.* **2010**, 31, 657-661.
- [42] Raković, Fizičke osnove i karakteristike elektrotehničkih materijala, *Akadska misao, Beograd*, **2000**.
- [43] Tonka Kovačić, Struktura i svojstva polimera, Sveučilišni udžbenik, *Kemijsko-tehnološki fakultet, Split*, **2010**.
- [44] Marija Gizdavic-Nikolaidis, Spectroscopic studies of chemically synthesised polyaniline and its ability to act as radical scavenger, *PhD Thesis, The University of Auckland*, **2005**.
- [45] J. L. Bredas and G. B. Street, *Acc. Chem. Res.* 18 (**1985**) 309-315.
- [46] Josefowicz, M., *Electrochimica Acta*. 1968, 13, 1441.
- [47] Stejskal J, Kratochvíl P, Jenkins AD. *Collect Czech Chem Commun* **1995**;60:1747–55.
- [48] Stejskal J, Kratochvíl P, Jenkins AD. *Polymer* **1996**; 37: 367-369.
- [49] Stejskal J, Sapurina I., Trchova M. *Progress in Polymer Science* 35 (**2010**), 1420-1481.
- [50] J. J. Coquillon, *Compt. Rend.*, 81 (**1875**) 408; 82 (1876) 228.
- [51] Lightfoot, *Br. Patent*, 151 (**1863**).
- [52] A. Volkov, *Thesis*, University of Paris VI, 1983.
- [53] C. M. Carlin, L. J. Kepley and A. J. Bard, *J. Electrochem. Soc.*, 132 (1985) 353.
- [54] E. M. Genies and C. Tsintavis, *J. Electroanal. Chem.*, 195 (1985) 109.
- [55] E. M. Genies, C. Tsintavis and A. A. Syed, *Mol. Cryst., Liq. Cryst.*, 121 (1985) 181.
- [56] J. P. Travers, J. Chroboczek, F. Devreux, F. Genoud, M. Nechtschein, A. A. Syed, E. M. Genies and C. Tsintavis, *Mol. Cryst., Liq. Cryst.*, 121 (1985) 195.
- [57] H. Kuzmany, E. M. Genies and A. A. Syed, *Springer Series in Solid State Sciences*, Vol. 63, Springer, Berlin, 1985, p. 223; H. Kuzmany and N. S. Sariciftci, *Synth. Met.*, 18 (1987) 353.
- [58] A. G. MacDiarmid, J. C. Chiang, M. Halpern, W. S. Huang, S. L. Mu, N. L. D. Somasiri, W. Wu and S. I. Yaniger, *Mol. Cryst., Liq. Cryst.*, 121 (1985) 173.
- [59] A. G. MacDiarmid, N. L. D. Somasiri, W. R. Salaneck, I. Lundstrom, B. Liedberg, M. A. Hasan, R. Erlandsson and P. Konrasson, *Springer Series in Solid State Sciences*, Vol. 63, Springer, Berlin, 1985, p. 218.
- [60] L. T. Yu, M. S. Borredon, M. Jozefowicz, G. Belorgey and R. Buvet, *J. Polym. Sci.*, 10 (1987) 2931.
- [61] H. A. Pohl and E. H. Engelhardt, *J. Phys. Chem.*, 66 (1962) 2085.
- [62] R. L. Hand and R. F. Nelson, *J. Electrochem. Soc.*, 125 (1978) 1059.
- [63] R. L. Hand and R. F. Nelson, *J. Am. Chem. Soc.*, 96 (1974) 850.

- [64] Cataldo, F., and Maltese. P. Preparation of Polyaniline Conductive Composites with Diene-Rubber or Polyphenylacetulene. *Polym. Adv. Technol.* 12, 293-299 (2001).
- [65] E. M. Genies, M. Lapkowski and J. F. Penneau, *J. Electroanal. Chem.*, 249 (1988) 97.
- [66] E.M. Genies, A. Boyle, M. Lapkowski, and C. Tsintavis. *Synthetic Metals*, 36 (1990) 139-182.
- [67] A. Volkov, G. Tourillon, P. C. Lacaze and J. E. Dubols, *J. Electroanal. Chem.*, 115 (1980) 279.
- [68] Marija Gizdavic-Nikolaidis, Beleške sa predavanja, The University of Auckland.
- [69] Adams, P. N.; Laughlin, P. J.; Monkman, A. P. *Synth. Met.* **1996**, 76, 157-160.
- [70] Stejskal J., Riede A., Hlavatá D., Prokes J., Helmstedt M., Holler P. *Synth Met* **1998**;96: 55-61.
- [71] Oh, E. J.; Min, Y.; Wiesinger, J. M.; Manohar, S. K.; Scherr, E. M.; Prest, P. J.; MacDiarmid, A. G.; Epstein, A. J. *Synth. Met.* **1993**, 55, 977-982.
- [72] Adams, P. N.; Laughlin, P. J.; Monkman, A. P.; Kenwright, A. M. *Polymer* **1996**, 37, 3411-3417.
- [73] D. M. Mohilner, R. N. Adams and W. J. Argersinger, *J. Am. Chem. Soc.*, 84 (1962) 3618.
- [74] J. Bacon and R. N. Adams, *J. Am. Chem. Soc.*, 90 (1968) 6596.
- [75] E. M. Genies and C. Tsintavis, *J. Electroanal. Chem.*, 200 (1986) 127.
- [76] A. F. Diaz and J. A. Logan, *J. Electroanal. Chem.*, 111 (1980) 111.
- [77] R. Noufi, A. J. Nozik, J. White and L. F. Warren, *J. Electrochem. Soc.*, 129 (1982) 226.
- [78] T. Kobayashi, H. Yoneyama and H. Tamura, *J. Electroanal. Chem.*, 161 (1984) 419; 177 (1984) 281,293.
- [79] A. Kitani, J. Yano and K. Sasaki, *Chem. Lett.*, (1984) 1565.
- [80] E.M. Genies and M. Lapkowski, *J. Electroanal. Chem.*, 220 (1987) 67.
- [81] T. Ohsaka, Y. Ohnuki, N. Oyama, G. Katagiri and K. Kamlsako, *J. Electroanal. Chem.*, 161 (1984) 399.
- [82] B. Wang, J. Tang and F. Wang, *Synth. Met.*, 13 (1986) 329.
- [83] G. Zotti, S. Cattarin and N. Comlssso, *J. Electroanal. Chem.*, 239 (1988) 387.
- [84] M. Millard, *Synthesis of Organic Polymer Films in Plasmas*, in J. R. Hollahan and A. T. Bell (eds.), *Techniques and Applications of Plasma Chemistry*, Wiley, New York, **1974**, Ch. 5.
- [85] M. Shen, *Plasma Chemistry of Polymers*, Marcel Dekker, New York, **1976**.
- [86] R. Hernandez, A. F. Diaz, R. Waltman and J. Bargon, *ISE Meeting, July 1984, Berkeley, CA, U.S.A.; J. Phys. Chem.*, 88 (1984) 3333.
- [87] B. Nayak and R. C. Bhakta, *J. Appl. Electrochem.*, 13 (1983) 105.
- [88] P. A. K. Nedungati, A. Gupta and K. Zutshi, *J. Electrochem. Soc. India*, in press; P. A. K. Nedungati, A. Gupta, S. K. Mukherji and K. Zutshi, *Int. Workshop - Electrochemistry of Polymer Layers, Duisburg, F.R.G., Sept. 15 - 17, 1986*, p. 1.4.
- [89] K. Uvdal, M. Loglund, P. Danneton, L. Bertilsson, S. Strafstrom, W. R. Salaneck, A. G. MacDiarmid, A. Ray, E. M. Scherr, T. Hjertberg and A. J. Epstein, *Synth. Met.*, 29 (1989) E451.
- [90] Y. B. Shim and S. M. Park, *Synth. Met.*, 29 (1989) E169.
- [91] Yen Wei, Guang Way. Jang, Chi Cheung. Chan, Kesyin F. Hsueh, Ramakrishnan. Hariharan, Sandeep A. Patel, and Charles K. Whitecar. *J. Phys. Chem. B*, **1990**, 94 (19), pp 7716-7721.
- [92] Trivedi DC. Polyanilines. In: Nalwa HS, editor. Handbook of organic conductive molecules and polymers, Vol. 2. Chichester: Wiley; **1997**. p. 505-72.
- [93] Gospodinova N.V., Terlemezyan L. *Prog Polym Sci* **1998**; 23:1443-84.
- [94] Stejskal J, Gilbert RG, Polyaniline. Preparation of a conducting polymer (IUPAC technical report). *Pure Appl Chem* **2002**;74:857-67.
- [95] Stejskal J, Sapurina I. Polyaniline - a conducting polymer. In: Schubert U, Hüsing N, Laine R, editors. Materials syntheses. Wien: Springer; **2008**. p. 199-207.

- [96] Konyushenko, E.N., Stejskal J., Sedenková I., Trchová M., Sapurina I., Cieslar M., Prokes J. *Polym Int* **2006**, 55, 31-39.
- [97] Stejskal J, Sapurina I, Trchová M, Konyushenko EN, Holler P. *Polymer* **2006**;47:8253–62.
- [98] Stejskal, J., Sapurina. I., Trchová, M., Konyushenko, E.N. *Macromolecules* **2008**, 41, 3530-3536.
- [99] Ding HJ, Shen JY, Wan MX, Chen ZJ. *Macromol Chem Phys* **2008**;209:864–71.
- [100] Zhang LJ, Zujovic ZD, Peng H, Bowmaker GA, Kilmartin PA, Travas-Sejdic J. Structural characteristics of polyaniline nanotubes synthesized from different buffer solutions. *Macromolecules* **2008**;41:8877–84.
- [101] Laslau C., Zujovic Z. D., Zhang L. J., Bowmaker G. A., Travas-Sejdic J. *Chem Mater* **2009**; 21: 954-962.
- [102] Huang YF, Lin CW. *Synth Met* **2009**;159:1824–30.
- [103] Venancio E.C., Wang P.C., MacDiarmid A.G. *Synth Met* **2006**; 156: 357-369.
- [104] Ćirić-Marjanović G, Konyushenko EN, TrchováM, Stejskal J. *Synth Met* **2008**; 158: 200-211.
- [105] Trchová M, Sedenková I, Konyushenko EN, Stejskal J, Holler P, Ćirić - Marjanović G. *J Phys Chem B* **2006**; 110: 9461-9468.
- [106] Zhang ZM, Wang LQ, Deng JY, WanMX. *React Funct Polym* **2008**; 68: 1081-1087.
- [107] Zhang LX, Zhang LJ, Wan MX. *Eur Polym J* **2008**; 44: 2040-2045.
- [108] Zhang H.B., Wang J.X., Wang Z., Zhang F.B., Wang S.C. *Synth Met* **2009**; 159: 277-281.
- [109] Yang D, Lu W, Goering R, Mattes BR. *Synth Met* **2009**; 159: 666-674.
- [110] Blinova N.V., Stejskal J., Trchová M., Prokes J. *Polymer* **2006**; 47: 42-48.
- [111] Fedorova S., Stejskal J. *Langmuir* **2002**; 18: 5630-5632.
- [112] Stejskal J., Trchová M., Fedorova S., Sapurina I., Zemek J. *Langmuir* **2003**; 19: 3013-3018.
- [113] Konyushenko E.N., Stejskal J., Trchová M., Hradil J., Kovárová J., Prokes J., Cieslar M., Hwang J.-Y., Chen K.-H., Sapurina I. *Polymer* **2006**; 47: 5715-5723.
- [114] Ćirić-Marjanović G., Trchova M., Stejskal J. *Int J Quantum Chem* **2008**; 108: 318-333.
- [115] Surwade S.P., Dua V., Manohar N., Manohar S.K., Beck E., Ferraris J.P. *Synth Met* **2009**; 159: 445-455.
- [116] Ćirić-Marjanović G., Blinova N.V., Trchová M., Stejskal J. *J Phys Chem B* **2007**; 111: 2188-2199.
- [117] Wu L.L., Luo J., Lin Z.-H.. *J Electroanal Chem* **2007**; 440: 173-182.
- [118] Zhou C.Q., Han J., Song G.P., Guo R. *Eur Polym J* **2008**; 44: 2850-2858.
- [119] Zhou C-F, Du X-S, Liu Z, Ringer SP, Mai Y-W. Solid phase mechanochemical synthesis of polyaniline branched nanofibers. *Synth Met* 2009;159:1302–7.
- [120] Liu Y, Wang BC, Feng W. *Synth Met* **2009**;159:1597–602.
- [121] Wang J.S., Wang J.X., Dai Z.D., Wang Z. *Synth Met* **2009**; 159: 1583-1588.
- [122] Sapurina I, Stejskal J. *Polym Int* **2008**; 57:1295–325.
- [123] Sapurina I, Osadchev AY, Volchek BZ, Trchová M, Riede A, Stejskal J. *Synth Met* **2002**; 129: 29-37.
- [124] Stejskal J, Sapurina I. *Pure Appl Chem* **2005**; 77:815–26.
- [125] Sapurina I, Stejskal J. *Chem Pap* **2009**; 63:579–85.
- [126] Li D, Kaner RB. Shape and aggregation control of nanoparticles: not shaken, not stirred. *J Am Chem Soc* **2006**; 128:968–75.
- [127] Lu XF, Mao H, Chao DM, Zhang WJ, Wei Y. Fabrication of polyaniline nanostructures under ultrasonic irradiation: from nanotubes to nanofibers. *Makromol Chem Phys* **2006**; 207:2142–52.
- [128] Kim H-S, Hobbs HL, Wang L, Rutten MJ, Wamser CC. Biocompatible composites of polyaniline nanofibers and collagen. *Synth Met* **2009**; 159:1313–8.

- [129] Zhao M, Wu XM, Cai CX. Polyaniline nanofibers: synthesis, characterization, and application to direct electron transfer of glucose oxidase. *J Phys Chem C* **2009**;113:4987–96.
- [130] Li J, Zhu LH, Luo W, Liu Y, Tang HQ. Correlation between onedirectional helical growth of polyaniline and its optical activity. *J Phys Chem C* **2007**; 111:8383–8.
- [131] Du X-S, Zhou C-F, Mai Y-W. Facile synthesis of hierarchical polyaniline nanostructures with dendritic nanofibers as scaffolds. *J Phys Chem C* **2008**; 112: 19836-40.
- [132] Li GC, Zhang CQ, Peng HR, Che KH, Zhang ZK. Hollow selfdoped polyaniline micro/nanostructures: microspheres, aligned pearls, and nanotubes. *Macromol Rapid Commun* **2008**; 29: 1954-1958.
- [133] Trchová M, Konyushenko EN, Stejskal J, Kovárová J, Ciric-Marjanovic G. *Polym Degrad Stab* **2009**; 94:929–38.
- [134] Laslau C, Zujovic ZD, Travas-Sejdic J. Polyaniline “nanotube” self-assembly: the stage of granular agglomeration on nanorod templates. *Macromol Rapid Commun* **2009**; 30:1663–8.
- [135] Xia HB, Cheng DM, Xiao CY, Chan HSO. Controlled synthesis of Y-junction polyaniline nanorods and nanotubes using in situ self-assembly of magnetic nanoparticles. *J Nanosci Nanotechnol* **2006**; 6:3950–4.
- [136] Konyushenko EN, Trchová M, Stejskal J, Sapurina I. *Chem Pap* **2010**; 64: 56–64.
- [137] Janosevic A, Ciric-Marjanovic G, Marjanovic B, Holler P, Trchová M, Stejskal J. Synthesis and characterization of conducting polyaniline 5-sulfosalicylate nanotubes. *Nanotechnology* **2008**; 19, 135606/1–10.
- [138] Li JM, Zhu Y, Xie Q, Wan MX, Jiang L. The controlled synthesis of polyaniline microtubes with square inner cross-section and polyazane square microbars. *Acta Polym Sinica* **2008**:1049-54.
- [139] Zhang ZM, Wan MX, Wei Y. Electromagnetic functionalized polyaniline nanostructures. *Nanotechnology* **2005**; 16:2827–32.
- [140] Wang XC, Liu J, Huang X, Men LH, Guo MJ, Sun DL. Controlled synthesis of linear polyaniline nanotubes and dendritic polyaniline fibres with stearic acid. *Polym Bull* **2008**; 60:1–6.
- [141] Zhou CQ, Han J, Guo R. Polyaniline fan-like architectures of rectangular sub-microtubes synthesized in dilute inorganic acid solution. *Macromol Rapid Commun* **2009**; 30:182-7.
- [142] Zhang XY, Goux WJ, Manohar SK. Synthesis of polyaniline nanofibers by “nanofiber seeding”. *J Am Chem Soc* **2004**; 126:4502–3.
- [143] Surwade SP, Manohar N, Manohar S.K. *Macromolecules* **2009**; 42:1792–5.
- [144] Guo XM, Luo K, Shi NL. Preparation and characterization of polyaniline nanofibers by template-free method. *J Mater Sci Technol* **2005**; 21:179–82.
- [145] Amarnath CA, Kim JW, Kim KB, Choi JY, Sohn DW. *Polymer* **2008**; 49:432–7.
- [146] Schulz R, Dietzel B, Orgzall I, Díez I, Xu CG. *High Perform Polym* **2009**; 21:633-52.
- [147] Wu T-M, Lin Y-W. *Polym Eng Sci* **2008**; 48:823–8.
- [148] Nuraje N, Su K, Yang N-L, Matsui H. *ACS Nano* **2008**; 2:502–5.
- [149] Zhang ZM, Deng JY, Wu LM, Wan MX. *Synth Met* **2008**; 158:712–6.
- [150] Wan MX. *Adv Mater* **2008**; 20:2926–32.
- [151] Ding ZF, Currier RP, Zhao YS, Yang D. *Macromol Chem Phys* **2009**;210:1600–6.
- [152] P. Atkins and J. de Paula, “Physical Chemistry”, 7th edition, Oxford University Press (2002) p.747.
- [153] D. Yang, G. Zuccarello and B. R. Matters, *Macromolecules* **35** (2002) 5304.
- [154] Stejskal J, Kratochvil P, Radhakrishnan N. *Synth Met* **1993**;61:225–31.
- [155] Y. Cao, P. Smith and A. J. Heeger, *Synth. Met.* **32** (1989) 263.
- [156] J. G. Masters, Y. Sun, A. G. MacDiarmid, A. J. Epstein, *Synth. Met.* **41-43** (1991) 715.
- [157] J. E. Albuquerque, L.H. C. Mattoso, D. T. Balogh, R. M. Faria, J. G. Masters, A. G. MacDiarmid, *Synth. Met.* **113** (2000) 19-22.
- [158] S. Huang, A. G. MacDiarmid, *Polymer* **34** (1993) 1833.

- [159] W, Y. H. Kim, C. Foster, J. Chiang, A. Heeger, *Synth. Met.* 26 (1988) 49.
- [160] A. A. Nekrasov, V. F. Ivanov, A. V. Vannikov, *J. Electroanal Chem.* (2000) 11.
- [161] M. Angelopoulos, R. Dipietro, W. G. Zheng, A. G. MacDiarmid, A. J. Epstein, *Synth. Met.* 84 (1997) 35.
- [162] D. Yang, B. R. Mattes, *Synth. Met.* 129 (2002) 249-260.
- [163] Y. Furukawa, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 15644.
- [164] M. A. Hasan, R. Erlandsson, P. Konradsson, A. G. MacDiarmid and N. L. D. S. Somasiri, In *Sprink Series Solid State Sciences*, Springer-Verlag, Berlin, 63 (1985) 218.
- [165] H. Kuzmany, N. S. Sariciftci, N. Neugebauer and A. Neckel, *Phys. Rev. Lett.* 60 (1988) 212.
- [166] L. W. Schacklette, J. F. Wolf, S. Gould and R. H. Baughman, *J. Chem. Phys.* 88 (1988) 3955.
- [167] D. Bloor and A. Monkman, *Synth. Met.* 21 (1987) 175.
- [168] H. Neugebauer, A. Neckel, N. S. Sariciftci and H. Kuzmany, *Synth. Met.* 29 (1989) 185.
- [169] J. Tang, X. Jing, B. Wang and F. Wang, *Synth. Met.* 24 (1988) 231-238.
- [170] N. S. Sariciftci, H. Kuzmany, H. Neugebauer and A. Neckel, *J. Chem. Phys.* 92 (1990) 4530.
- [171] S. Li, H. Dong and Y. Cao, *Synth. Met.* 29 (1989) 329.
- [172] M. C. Bernard and A. H. Le Goff, *Synth. Met.* 85 (1997) 1145.
- [173] Y. Fukurawa, H. Ohta, A. Sakamoto, M. Tasumi, *Spectrochim. Acta* 47A (1991) 1367.
- [174] Y. Fukurawa, A. Sakamoto, H. Ohta, M. Tasumi *Synth. Met.* 49 (1992) 335.
- [175] E. Houze, M. Nechtschein and A. Pron, *Phys. Rev.* 56 (1997) 12663.
- [176] S. Kaplan, E. M. Conwell, A. F. Richter, A. G. MacDiarmid, *J. Am. Chem. Soc.*, 110 (1988) 7647.
- [177] T. Hjertberg, M. Sandberg, O. Wennerstrom, I. Lagerstedt, *Synth. Met.* 21 (1987) 31.
- [178] S. Kababya, M. Appel, Y. Haba, G. I. Titelman and A. Schmidt, *Macromolecules* 32 (1999) 5357-5364.
- [179] R. Mathew, B. R. Mattas, M. P. Espe, *Synth. Met.*, 131 (2002) 141.
- [180] A. Raghunathan, G. Rangarajan, D. C. Trivedi, *Synth. Met.* 81 (1996) 39.
- [181] T. Hjertberg, W. R. Salaneck, I. Lundstrom, N. L. D. Somasiri, A. G. MacDiarmid, *Journ. Polym. Sci.* 23 (1985) 503.
- [182] Y. A. Goddard, R. L. Vold, G. L. Hoatson, *Macromolecules* 36 (2003) 1162.
- [183] C. Menardo, M. Nechtschein, A. Rousseau, J. P. Travers, P. Hany, *Synth. Met.* 25 (1988) 311.
- [184] Zujovic Z. D., Bowmaker G. A., Tran H. D., Kaner R. B. Solid-state NMR of polyaniline nanofibers. *Synth Met* 2009; 159:710-714.
- [185] N. Colak and B. Sokmen, *Designed Monomers and Polymers*, 3 (2000) 181.
- [186] A. G. MacDiarmid, J. C. Chiang, A. F. Richter and A. J. Epstein, *Synth. Met.* 18 (1987) 285.
- [187] N. E. Khomutov and S. V. Gorbachev, *Zh. Fiz. Khim.* 24 (1950) 1101.
- [188] A. G. MacDiarmid and A. J. Epstein, *Faraday Discuss. Soc.* (1989) 317.
- [189] S. Maeda, S.P. Armes, Surface area measurements on conducting polymer-inorganic oxide nanocomposites, *Synth. Met.* 73 (1995) 151-155.
- [190] McMullan, D. (1995), Scanning electron microscopy 1928–1965. *Scanning*, 17: 175–185.
- [191] Marc De Graef, *Introduction to Conventional Transmission Electron Microscopy*, Cambridge University Press, 2003.
- [192] Gedye, R., Smith, F., Westaway, K., Ali, H., Baldisera, L., Laberge, L. and Rousell, J. (1986) *Tetrahedron Letters*, 27, 279–282;
- [193] Loupy, A.(ed.) (2006) *Microwaves in Organic Synthesis*, 2nd edn, Wiley-VCH, Weinheim;
- [194] Abramovitch, R.A. (1991) *Organic Preparations and Procedures International*, 23, 685–711;

- [195] Artman, D.D., Grubbs, A.W. and Williams, R.M. (2007) *Journal of the American Chemical Society*, 129, 6336–6342;
- [196] Shipe, W.D., Yang, F., Zhao, Z., Wolkenberg, S.E., Nolt, M.B. and Lindsley, C.W. (2006) *Heterocycles*, 70, 655–689.
- [197] Bogdal, D., Penczek, P., Pielichowski, J. and Prociak, A. (2003) *Advances in Polymer Science*, 163, 193–263;
- [198] Park, S.-E.; Chang, J.-S.; Hwang, Y. K.; Kim, D. S.; Jhung, S. H.; Hwang, J. S. *Catal. Surv. Asia* 2004, 8, 91–110.
- [199] Langa, F. and de la Cruz, P. (2007) *Combinatorial Chemistry & High Throughput Screening*, 10, 766–782.
- [200] Collins, J.M. and Leadbeater, N.E. (2007) *Organic and Biomolecular Chemistry*, 5, 1141–1150;
- [201] Loupy, A., Petit, A., Hamelin, J., Texier-Boullet, F., Jacquault, P. and Mathe, D. (1998) *Synthesis*, 1213–1234;
- [202] Bose, A.K., Manhas, M.S., Ganguly, S.N., Sharma, A.H. and Banik, B.K. (2002) *Synthesis*, 1578–1591.
- [203] Kuhnert, N. (2002) *Angewandte Chemie-International Edition*, 41, 1863–1866;
- [204] Perreux, L. and Loupy, A. (2001) *Tetrahedron*, 57, 9199–9223;
- [205] Strauss, C.R. and Trainor, R.W. (1995) *Australian Journal of Chemistry*, 48, 1665–1692;
- [206] Nuchter, M., Ondruschka, B., Bonrath, W. and Gum, A. (2004) *Green Chemistry*, 6, 128–141;
- [207] Gedye, R.N. and Wei, J.B. (1998) *Canadian Journal of Chemistry*, 76, 525–532;
- [208] Neas, E. and Collins, M. (1988) in *Introduction to Microwave Sample Preparation: Theory and Practice* (eds H.M. Kingston and L.B. Jassie), American Chemical Society, Washington, DC.
- [209] Baghurst, D.R. and Mingos, D.M.P. (1991) *Chemical Society Reviews*, 20, 1–47.
- [210] Gabriel, C., Gabriel, S., Grant, E.H., Halstead, B.S. and Mingos, D.M.P. (1998) *Chemical Society Reviews*, 27, 213–223.
- [211] Stass, D.V., Woodward, J.R., Timmel, C.R., Hore, P.J. and McLauchlan, K.A. (2000) *Chemical Physics Letters*, 329, 15–22;
- [212] Stanisavljev, D. R. (2009) *Hem. ind.* 63 (5a) 489–498;
- [213] Halliday, D., Resnick, R., Walker, J. (1997) *Electric Fields, Fundamentals of Physics*, Wiley, New York;
- [214] Franck, F. (1972) *Water, a Comprehensive Treatise*, Plenum Press, New York;
- [215] M. Chaplin, M. (2006) *Water Structuring at Colloidal Surfaces*, in: P.J. Blitz, M.V. Gunko (Eds.), *Surface Chemistry in Biochemical and Environmental Science*, Springer, Nederland, pp. 1–10;
- [216] Bogdal, D. and Prociak, A. (2007) *Microwave-Enhanced Polymer Chemistry and Technology*, Blackwell Publishing, Oxford.
- [217] Kappe, C.O., and Stadler, A. (2005) *Microwaves in Organic and Medicinal Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim;
- [218] Buchner, R., Barthel, J., and Stauber, J. (1999) *Chem. Phys. Lett.* 306, 57.
- [219] Hayes, B.L. (2002) *Microwave Synthesis: Chemistry at the Speed of Light*, CEM Publishing, Matthews, NC.
- [220] von Hippel, A.R. (1954) *Dielectric Materials and Applications*, MIT Press, Cambridge, MA, USA.
- [221] Kappe, C.O., Dallinger, D., and Murphree, S.S. (2009) *Practical Microwave Synthesis for Organic Chemists, Strategies, Instruments, and Protocols*, Chapter 2. *Microwave Theory*, Wiley-VCH, Weinheim.
- [222] De la Hoz, A.; Diaz-Ortiz, A.; Moreno, A. *Chem. Soc. Rev.* 2005, 34, 164–178.
- [223] Kappe, C.O. (2004) *Angewandte Chemie-International Edition*, 43, 6250–6284;
- [224] Alberty, A. R. (1987) *Physical Chemistry*, John Wiley & Sons, New York.
- [225] Atkins, P. W. (1990) *Physical Chemistry*, Oxford University Press.

- [226] Dorđević, Đ. S., i Dražić, J. V. (1987) Fizička hemija, Tehnološkometalurški fakultet, Beograd.
- [227] Anić, S., Stanisavljev, D., i Vukelić, N. (2007) Izabrana poglavlja fizičke hemije, Fakultet za fizičku hemiju, Beograd.
- [228] Collins, J. M. (2002) Introduction to Microwave Chemistry, in: L.B. Hayes (Ed.), Microwave Synthesis, CEM Publishing, Matthews, pp. 11–28.
- [229] Baghurst, R. D., and Mingos, M. P. D. (1992) *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* No. 2, 674.
- [230] Bond, G., Moyes, R. B., Pollington, D. J., and Whan, A. D. (1991) *Chem. Ind.* 18, 686.
- [231] Stuerger, C. A. D., and Gallard, P. (1996) *J. Microwave Power Electromagnet. Energy*, 31.
- [232] Pagnola, M., Pooley, F. L. C., Gurland, B., and Choi, M. (1993) *J. Phys. Org. Chem.* 6 407.
- [233] Pople, J. A. (1951) *Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A.*, 205, 163.
- [234] Marechal, Y. (2007) *The Hydrogen Bond and the Water Molecule*, Elsevier, Amsterdam.
- [235] Ćirić, J., Anić, S., Čupić, Ž., and Kolar-Anić, Lj. (2000) *Sci. Sinter.* 32, 187.
- [236] Kolar-Anić, Lj., Anić, S., i Vukojević, V. (2004) *Dinamika nelinearnih procesa*, Fakultet za fizičku hemiju, Beograd.
- [237] Stanley, H. E., and Teixeira, J. (1980) *J. Chem. Phys.* 73, 3404.
- [238] Stanisavljev, D., Djordjević, A. R., i Likar-Smiljanić, V. D. (2005) *Chem. Phys. Lett.* 412, 420.
- [239] Stanisavljev, D., Djordjević, A. R., i Likar-Smiljanić, V. D. (2006) *Chem. Phys. Lett.* 423, 59.
- [240] Stanisavljev, D., Djordjević, A. R., i Likar-Smiljanić, V. D. (2004) *Chem. Phys. Chem.* 5, 140.
- [241] Stanisavljev, D., Begović, N., Žujović, Z., Vučelić, D., and Bačić, G. (1998) *J. Phys. Chem.* 102, 6883.
- [242] Stanisavljev, D., and Vukojević, V. (2002) *J. Phys. Chem. A.* 106, 5618.
- [243] M. R. Gizdavic-Nikolaidis, M. Jevremovic, D. R. Stanisavljev, Z. D. Zujovic, *J. Phys. Chem. C* 116 (2012) 3235-3241.
- [244] Lu, F. L.; Wudl, F.; Nowak, M.; Heeger, A. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 8311–8313.
- [245] Nand, A. V.; Ray, S.; Easteal, A. J.; Waterhouse, G. I. N.; Gizdavic-Nikolaidis, M.; Cooney, R. P.; Travas-Sejdic, J.; Kilmartin, P. A. *Synth. Met.* **2011**, 161, 1232–1237.
- [246] M. Ghosh, A. Barman, A. K. Meikap, S. K. De, S. Chatterjee, S. K. Chattopadhyay, *J. Appl. Polym. Sci.* **75** (2000) 1480-1486.
- [247] J. Stejskal, D. Hlavata, P. Holler, M. Trchova, J. Prokes, I. Sapurina, *Polym. Int.* **53** (2004) 294-300.
- [248] H. Huang, Z. C. Guo, J. K. Li, *Mat. Sci. Forum* 663-665 (2011) 481-485.
- [249] Boyer, M. I.; Quillard, S.; Rebourt, E.; Louarn, G.; Buisson, J. P.; Monkman, A.; Lefrant, S. *J. Phys. Chem. B* **1998**, 102, 7382–7392.
- [250] M. R. Gizdavic-Nikolaidis, J. Bennett, Z. Zujovic, S. Swift, G. A. Bowmaker, *Synth. Met.* **162** (2012) 1114-1119.
- [251] Rimbu, G. A.; Stamatina, I.; Jackson, C. L. and Scott, K. *Journal of Optoelectronics and advanced materials* **2006**, 8, 670-674.
- [252] MacDiarmid A. G. and Epstein A. J. *Synthetic Metals*, 65, 103-116 (1994).
- [253] Harada I., Furukawa Y. and Ueda F.: Vibrational spectra and structure of polyaniline and related compounds. *Synthetic Metals*, 29, 303-312 (1989).
- [254] M. Jevremovic, Z. D. Zujovic, D. R. Stanisavljev, G. Bowmaker, M. R. Gizdavic-Nikolaidis, *Current Applied Physics* **14** (2014) 1201-1207.
- [255] Kemp, N. T.; Cochrane, J. W.; Newbury, R. *Synth. Met.* **2009**, 159, 435–444.
- [256] Bade, K.; Tsakova, V.; Schultze, J. W. *Electrochim. Acta* **1992**, 37, 2255–2261.
- [257] Z.D. Zujovic, J.B. Metson, *Langmuir* **27** (2011) 7776-7782.
- [258] Z.D. Zujovic, C. Laslau, J. Travas-Sejdic, *Prog. Polym. Sci.* **25** (2010) 1403-1419.
- [259] Li W, Zhu M, Zhang Q, Chen D. *Appl Phys Lett* **2006**; 89(10):103110–2

- [260] A. Gawlicka-Chruszcz, K. Stadnicka, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **2002**, C58, 416.
- [261] Liu J, Wan MX. *J Mater Chem* 2001;11(2):404–7.
- [262] Wang Z, Liao F, Yang S, Guo, T. *Fibers and Polymers* **2011**, 2, 997-1001.
- [263] Kaplan S., Conwell E. M., Richter A. F. and MacDiarmid A. G. *Journal of American Chemical Society*, **1988**, 110, 7647-7651.
- [264] Kaplan S., Conwell E. M., Richter A. F. and MacDiarmid A. G. *Synthetic Metals*, **1989**, 29, E235-E242.
- [265] Zujovic Z. D., Nieuwoudt M., Bowmaker G. A. and Kilmartin P. A. *Polymer*, **2013**, 54, 6363-6372.
- [266] Thiagarajan M., Kumar J., Samuelson L. A. and Cholli A. L. *Journal of Macromolecular Science, Pure and Applied Chemistry*, **2003**, A40, 1347-1355.
- [267] S.P. Armes, M. Aldissi, S. Agnew, S. Gottesfeld, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **190 (1990)** 63-74.
- [268] Y.S. Kang, H.J. Lee, J. Namgoong, B. Jung, H. Lee, *Polymer* **40 (1999)** 2209-2213.
- [269] S. Wang, P. Wu, Z. Han, *Polymer* **42 (2001)** 217-226.
- [270] Antonio, C.; Deam, R. T. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, 9, 2976–2982.
- [271] Jacob, J.; Chia, L. H. L.; Boey, F. Y. C. *J. Mater. Sci.* **1995**, 30, 5321–5327.
- [272] Conner, W. C.; Tompsett, G.; Lee, K.-H.; Yngvesson, K. S. *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, 13913-13920.
- [273] Tran Henry, D.; Wang, Y.; D'Arcy Julio, M.; Kaner Richard, B. *ACS Nano* **2008**, 2, 1841-1848.
- [274] Huang, J.; Kaner, R. B. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, 43, 5817-5821.
- [275] Pron, A., Genoud, F., Menardo, C. and Nechtschein, M. *Synth. Met.* **1988**, 24, 193.
- [276] Weast, R. C. 'The CRC Handbook of Chemistry and Physics', CRC Press, Florida, 1987.
- [277] Armes, S. P. and Miller, J. F. *Synth. Met.* **1988**, 22, 385.
- [278] Nikolelis, D. P., Karayannis, M. I. and Hadjiioannov, T. P. *Anal. Chim. Acta* **1977**, 94, 415.
- [279] S. P. Armes and M. Aldissi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **(1989)** 88.
- [280] A. A. Syed and M. K. Dinesan, *Talanta*, **38 (1991)** 815.
- [281] M. Vilenik, M. Zigon, M. Zupan and A. Sebenik, *Acta Chim. Slov.* **45 (1998)** 173.
- [282] Epstein et al, *Synth. Met.* **18 (1987)** 303.
- [283] Nakajima et al, *Synth. Met.* **28 (1989)** C629.
- [284] Watanabe et al., *Macromolecules* **22 (1989)** 3323.
- [285] Zhang et al, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **173 (1990)** 305.
- [286] Bonnell et al, *Synth. Met.* **33 (1989)** 301.
- [287] Wallace, *Conductive Electroactive Polymers*, 3. Ed. , CRC Press, 2009. Page 179.
- [288] G. J. Ashwell, *Molecular Electronics*, John Wiley&Sons Inc., New York, 1992, Chapter 2
- [289] G. Zerbi et al., "Modern Polymer Spectroscopy", Wiley-VCH, New York, 1999, Chapter 4.
- [290] A. G. MacDiarmid, *Curr. Appl. Phys.* **1 (2001)** 269.
- [291] S. Kivelson, *Phys. Rev. B*, **25 (1982)** 3798.
- [292] D. Emin, *Handbook of Conducting Polymers*, T. A. Skotheim, Ed., Marcel Dekker, New York, 1986, Vol. 2, p. 915.
- [293] R. R. Chance, J. L. Bredas and R. Silbey, *Phys. Rev. B*, **29 (1984)** 4491.
- [294] M. Trchová, J. Stejskal. *Pure Appl. Chem.*, Vol. 83, No. 10, pp. 1803–1817, **2011**.

7. PRILOZI

Prilog A. Objavljeni naučni radovi iz oblasti teze

M21 - Radovi objavljeni u vrhunskim međunarodnim časopisima

1. Marija R. Gizdavic-Nikolaidis, **Milutin Jevremovic**, Dragomir R. Stanisavljev, and Zoran D. Zujovic. Enhanced Microwave Synthesis: Fine-Tuning of Polyaniline Polymerization, *J. Phys. Chem. C*, **2012**, 116, 3235-3241.
2. Marija R. Gizdavic-Nikolaidis, **Milutin Jevremovic**, M. C. Allison, Dragomir R. Stanisavljev, Graham A. Bowmaker, Zoran D. Zujovic, Self-assembly of nanostructures obtained in a microwave-assisted oxidative polymerization of aniline, *Express Polym. Lett.*, **2014**, 8 (10), 745-755.

M22 - Radovi objavljeni u istaknutim međunarodnim časopisima

1. **Milutin Jevremovic**, Zoran Zujovic, Dragomir Stanisavljev, Graham Bowmaker, Marija Gizdavic-Nikolaidis. Investigation of the effect of acid dopant on the physical properties of polyaniline prepared using microwave irradiation, *Current Applied Physics*, **2014**, 14, 1201-1207.

Prilog B. Biografija

STRUČNA BIOGRAFIJA I BIBLIOGRAFIJA Milutina Jevremovića

Datum i mesto rođenja: 06. april 1981.godine, Kraljevo, Srbija

OBRAZOVANJE:

2009

MAGISTAR FIZIČKOHEMIJSKIH NAUKA

Fakultet za fizičku hemiju Univerziteta u Beogradu

Naslov teze: „Ispitivanje mogućnosti radiološke dekontaminacije metalnih površina obojenih alkidnim i poliuretanskim premazima“. Teza je odbranjena 11.12.2009.godine na Katedri za Nuklearnu hemiju i radiohemiju Fakulteta za fizičku hemiju Univerziteta u Beogradu.

1999 – 2003

DIPLOMIRANI OFICIR

Vojna akademija - odsek Kopnene Vojske, smer
Atomsko Biološko Hemijska Odbrana,
Univerziteta u Beogradu

Naslov diplomskog rada: „Upotreba gasnih detektora jonizujućih zračenja u vojnoj dozimetriji“.

1996 – 1999

Farmaceutski tehničar

Srednja Medicinska škola Čačak

RADNO ISKUSTVO

Mart 2014 – do sada

Rukovodilac sektora za upravljanje radioaktivnim otpadom

Javno preduzeće „Nuklearni objekti Srbije“

Januar 2011 – Mart 2014	Rukovodilac odeljenja za sakupljanje, skladištenje i evidentiranje radioaktivnog otpada - Zamenik direktora sektora Sektor za upravljanje radioaktivnim otpadom Javno preduzeće „Nuklearni objekti Srbije“
Jul 2010 – Decembar 2010	Inženjer za fizički tretman radioaktivnog otpada Sektor za upravljanje radioaktivnim otpadom Javno preduzeće „Nuklearni objekti Srbije“,
2009 – Jun 2010	Načelnik odseka za nuklearnu zaštitu Odeljenje za nuklearnu, hemijsku i maskirnu zaštitu Vojnotehnički institut, Beograd.
2006 – 2009	Samostalni istraživač Odsek za dozimetriju i radiometriju jonizujućih zračenja, Vojnotehnički institut, Beograd.
2003 – 2006	Komandir jedinice za radiološku, hemijsku i biološku dekontaminaciju 246. brigada ABHO, Kruševac, Vojska Srbije, Ministarstvo odbrane

OBLAST INTERESOVANJA

Nedestruktivna karakterizacija, skladištenje i tretman radioaktivnog otpada, radiološka dekontaminacije, nanostrukturirani provodni polimeri.

STRANI JEZICI

Engleski

OBJAVLJENI NAUČNI RADOVI

M21 - Radovi objavljeni u vrhunskim međunarodnim časopisima

1. Marija R. Gizdavic-Nikolaidis, **Milutin Jevremovic**, Dragomir R. Stanisavljev, and Zoran D. Zujovic. Enhanced Microwave Synthesis: Fine-Tuning of Polyaniline Polymerization, *J. Phys. Chem. C*, **2012**, 116, 3235-3241.
2. Natasa Lazarevic, Jelena Jovanovic, **Milutin Jevremovic**, Miroslava Nikolic, and Borivoj Adnadjevic. Kinetics of Isothermal Nicotine Adsorption from the Aqueous Solution onto the USY Zeolite, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2010**, 49(14), 6302-6308.
3. Marija R. Gizdavic-Nikolaidis, **Milutin Jevremovic**, M. C. Allison, Dragomir R. Stanisavljev, Graham A. Bowmaker, Zoran D. Zujovic, Self-assembly of nanostructures obtained in a microwave-assisted oxidative polymerization of aniline, *Express Polym. Lett.*, **2014**, 8 (10), 745-755.

M22 - Radovi objavljeni u istaknutim međunarodnim časopisima

1. **Milutin Jevremovic**, Zoran Zujovic, Dragomir Stanisavljev, Graham Bowmaker, Marija Gizdavic-Nikolaidis. Investigation of the effect of acid dopant on the physical properties of polyaniline prepared using microwave irradiation, *Current Applied Physics*, **2014**, 14, 1201-1207.

M23 - Radovi objavljeni u međunarodnim časopisima

1. **Milutin Jevremovic**, Bratislav Milosevic, and Natasa Lazarevic. Evaluation of the efficiency of radioactive decontamination for alkyd and epoxy-urethane coating systems, *Radiat. Eff. Defects Solids*, **2010**, Vol.165(1), 30-38.
2. **Milutin Jevremovic**, Natasa Lazarevic, Snezana Pavlovic, and Milan Orlic. Radionuclide concentrations in samples of medicinal herbs and effective dose from ingestion of ^{137}Cs and natural radionuclides in herbal tea products from Serbian market, *Isotopes in Environmental and Health Studies*, **2011**, Vol.47(1), 87-92.

M52 - Radovi u časopisima nacionalnog značaja

1. **Milutin Jevremović**, Dušan Rajić, Željko Senić, Nataša Lazarević, Aldaemi Nouri, and Altaher Jamhour. Monitoring Background Radiation in Belgrade - Kumodraž Location from 1999 to 2009, *Scientific Technical Review*, **2009**, Vol. 59, 2, 73-77.
2. Nataša Lazarević, Dušan Rajić, **Milutin Jevremović**, Aldaemi Nouri, and Altaher Jamhour. Temporal Variation of Be-7 Concentration in the Surface Air at the Belgrade - Kumodraž Location, *Scientific Technical Review*, **2009**, Vol. 59, 3-4, 65-68.

M 63 - Saopštenja sa skupa nacionalnog značaja štampana u celini

1. **Milutin Jevremović**. Novi objekti za skladištenje radioaktivnog otpada u Republici Srbiji, *Zbornik radova XXVII simpozijuma Društva za zaštitu od zračenja Srbije i Crne Gore*, Vrnjačka Banja, **2013**, 337-342.
2. **Milutin Jevremović**, Bratislav Milošević, Nataša Lazarević. Procena efikasnosti radiološke dekontaminacije alkidnih i epoksi-poliuretanskih sistema premaza, *Zbornik radova XXV simpozijuma Društva za zaštitu od zračenja Srbije i Crne Gore*, Kopaonik, **2009**, 251-256.
3. Nataša Lazarević, Dušan Rajić, **Milutin Jevremović**. Radioaktivnost vazduha na lokaciji kumodraž u periodu januar - jun 2009.godine, *Zbornik radova XXV simpozijuma Društva za zaštitu od zračenja Srbije i Crne Gore*, Kopaonik, **2009**, 74-78.
4. **Milutin Jevremović**, Nataša Lazarević, Dušan Rajić. Specifična aktivnost Cs-137 u uzorcima vazduha na lokaciji Kumodraž, Beograd, u periodu maj - novembar 2008. godine, *Zbornik radova 17. naučno-stručnog skupa sa međunarodnim učešćem o prirodnim vrednostima i zaštiti životne sredine, Ekološka istina, Ekoist 09*, Kladovo, **2009**, 236-238.
5. Nataša Lazarević, **Milutin Jevremović**, Vedrana Vuletić, Dušan Rajić. Sadržaj Be-7, K-40, i Pb-210 u uzorcima vazduha na lokaciji Kumodraž, Beograd, u periodu maj - novembar 2008. godine, *Zbornik radova 17. naučno-stručnog skupa*

sa međunarodnim učešćem o prirodnim vrednostima i zaštiti životne sredine, Ekološka istina, EKOIST 09, Kladovo, 2009, 247-250.

6. Nataša Pajić, **Milutin Jevremović**, Dušan Rajić, Vasilije Gašić. Ispitivanje sadržaja prirodnih radionuklida u uzorcima kamenog agregata ležišta krečnjaka, *Zbornik radova 17. naučno-stručnog skupa sa međunarodnim učešćem o prirodnim vrednostima i zaštiti životne sredine, Ekološka istina, Ekoist 09, Kladovo, 2009, 342-344.*
7. **Milutin Jevremović**. Radiografija brzim neutronima i gama zracima u cilju sprečavanja nezakonite trgovine, *Zbornik radova 2. naučno-stručnog skupa iz oblasti odbrambenih tehnologija, OTEH 2007, Beograd, 2007, Sveska 2, IX-70.*
8. Željko Senić, **Milutin Jevremović**, Radovan Karkalić. Određivanje otpornosti materijala odevnih sredstava vojnika na delovanje goruće napalm smeše, *Zbornik radova 2. naučno-stručnog skupa iz oblasti odbrambenih tehnologija, OTEH 2007, Beograd, 2007, Sveska 2, IX-25.*
9. **Milutin Jevremović**, Dušan Rajić, Željko Senić, Nataša Lazarević. Background radiation in the city area Belgrade, Kumodraž, measured in the period from 1999 to 2009, *Zbornik radova 3. naučno-stručnog skupa iz oblasti odbrambenih tehnologija, OTEH 2009, Beograd, 2009.*
10. Nataša Lazarević, Željko Senić, Dušan Rajić, **Milutin Jevremović**, Aldaemi Nouri, Altaher Jamhour. Activity of Be-7 in air in the city area Belgrade, Kumodraž, *Zbornik radova 3. naučno-stručnog skupa iz oblasti odbrambenih tehnologija, OTEH 2009, Beograd, 2009.*

M 72 - Odbranjena magistarska teza

Milutin Jevremović. Ispitivanje mogućnosti radiološke dekontaminacije metalnih površina obojenih alkidnim i poliuretanskim premazima, Magistarska teza, Fakultet za fizičku hemiju, Univerzitet u Beogradu, Beograd, **2009**.

Прилог 1.

Изјава о ауторству

Потписани-а _____ Милутин Јевремовић _____

број индекса _____ 23/03 _____

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

Физичкохемијска карактеризација полианилина синтетисаног у микроталасном пољу

- резултат сопственог истраживачког рада,
- да предложена дисертација у целини ни у деловима није била предложена за добијање било које дипломе према студијским програмима других високошколских установа,
- да су резултати коректно наведени и
- да нисам кршио/ла ауторска права и користио интелектуалну својину других лица.

Потпис докторанда

У Београду, 15.10.2014.године



Прилог 2.

Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора Милутин Јевремовић

Број индекса 23/03

Студијски програм _____

Наслов рада Физичкохемијска карактеризација полианилина синтетисаног у
микроталасном пољу

Ментор др Драгомир Станисављев, редовни професор и др Марија Гиздавић-
Николаидис, доцент

Потписани/а Милутин Јевремовић

Изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао/ла за објављивање на порталу **Дигиталног репозиторијума Универзитета у Београду**.

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци везани за добијање академског звања доктора наука, као што су име и презиме, година и место рођења и датум одбране рада.

Ови лични подаци могу се објавити на мрежним страницама дигиталне библиотеке, у електронском каталогу и у публикацијама Универзитета у Београду.

Потпис докторанда

У Београду, 15.10.2014.године



Прилог 3.

Изјава о коришћењу

Овлашћујем Универзитетску библиотеку „Светозар Марковић“ да у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду унесе моју докторску дисертацију под насловом:

Физичкохемијска карактеризација полианилина синтетисаног у микроталасном пољу

која је моје ауторско дело.

Дисертацију са свим прилозима предао/ла сам у електронском формату погодном за трајно архивирање.

Моју докторску дисертацију похрањену у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons) за коју сам се одлучио/ла.

1 Ауторство

2. Ауторство - некомерцијално

3. Ауторство – некомерцијално – без прераде

4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима

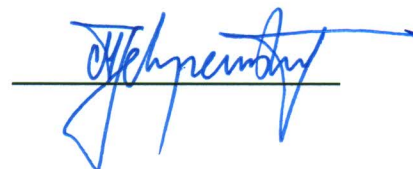
5. Ауторство – без прераде

6. Ауторство – делити под истим условима

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци, кратак опис лиценци дат је на полеђини листа).

Потпис докторанда

У Београду, 15.10.2014.године



1. Ауторство - Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце, чак и у комерцијалне сврхе. Ово је најслободнија од свих лиценци.

2. Ауторство – некомерцијално. Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела.

3. Ауторство - некомерцијално – без прераде. Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела. У односу на све остале лиценце, овом лиценцом се ограничава највећи обим права коришћења дела.

4. Ауторство - некомерцијално – делити под истим условима. Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада.

5. Ауторство – без прераде. Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела.

6. Ауторство - делити под истим условима. Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада. Слична је софтверским лиценцама, односно лиценцама отвореног кода.