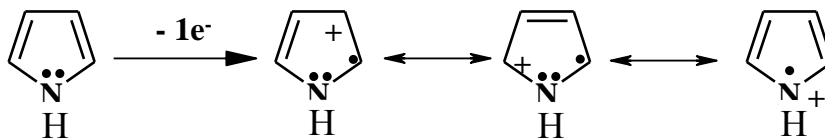


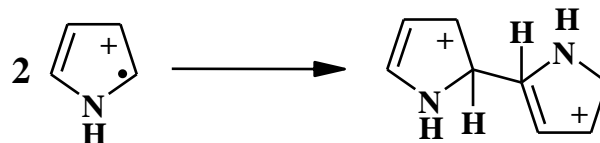
Vježba 1: DOBIVANJE POLIPIROLA KEMIJSKIM PUTEM

Vodljivi polimeri mogu se sintetizirati i dopirati kemijskim ili elektrokemijskim putem. U oba slučaja istovremeno se zbiva oksidacija monomera, polimerizacija i dopiranje polimera. Kemijskom polimerizacijom dobivaju se polimeri u obliku amornog praha a elektrokemijskom polimerizacijom nastaje plimerni sloj na anodi. Polipirol se dobiva oksidacijom pirola gdje se u slučaju kemijske sinteze oksidacija provodi uz pomoć oksidacijskog sredstva kao npr. FeCl_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, a kod elektrokemijske sinteze oksidacija se provodi na elektrodi tako što se ona anodno polarizira. Mehanizam oksidacije i polimerizacije polipirola može se prikazati sljedećim jednadžbama:

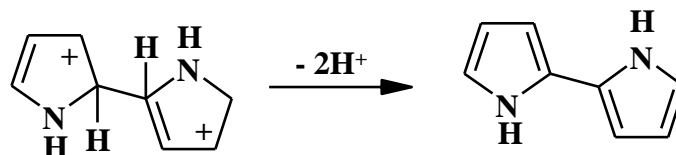
1. Oksidacija monomera pri čemu nastaje radikal kation:



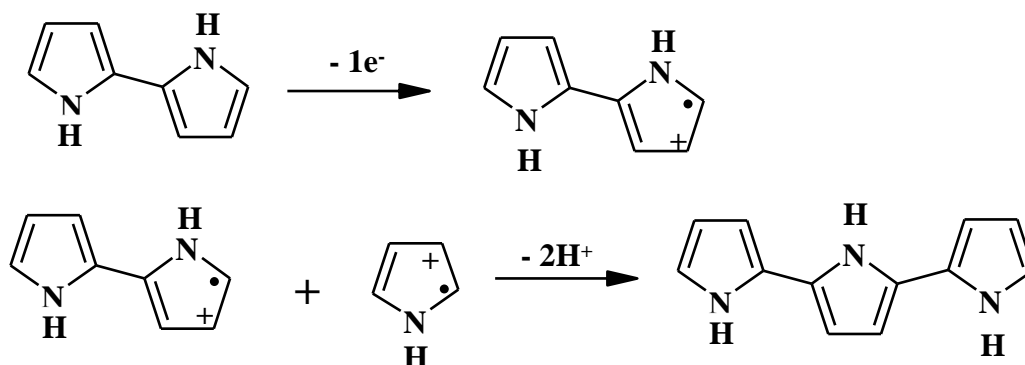
2. Reakcija dvaju radikal kationa:



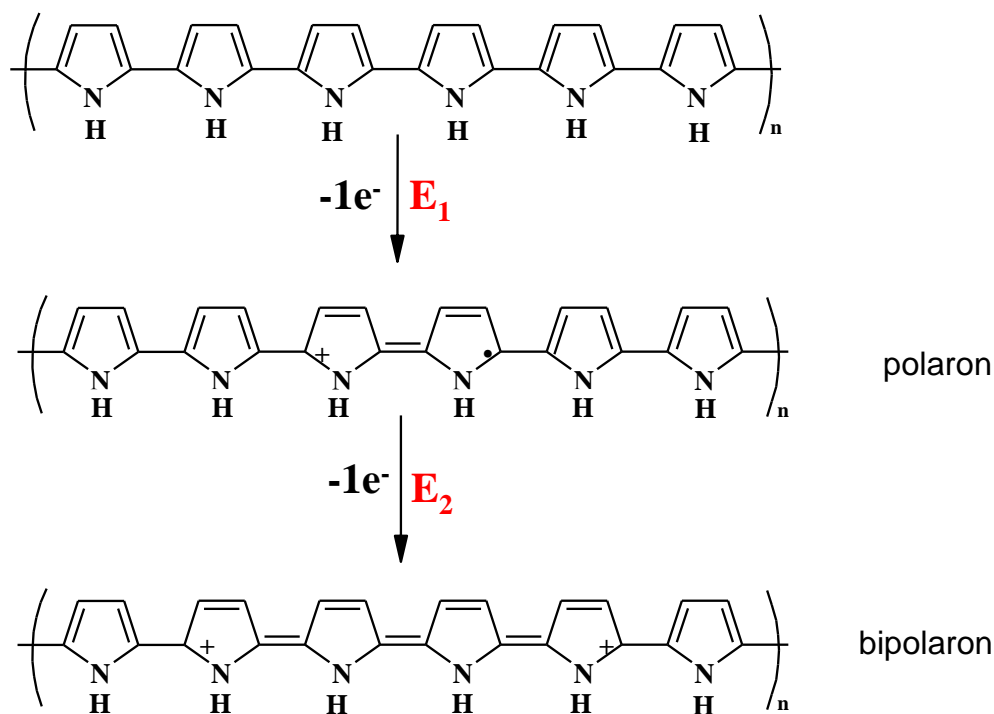
3. Deprotonacija:



4. Propragacija lanca:

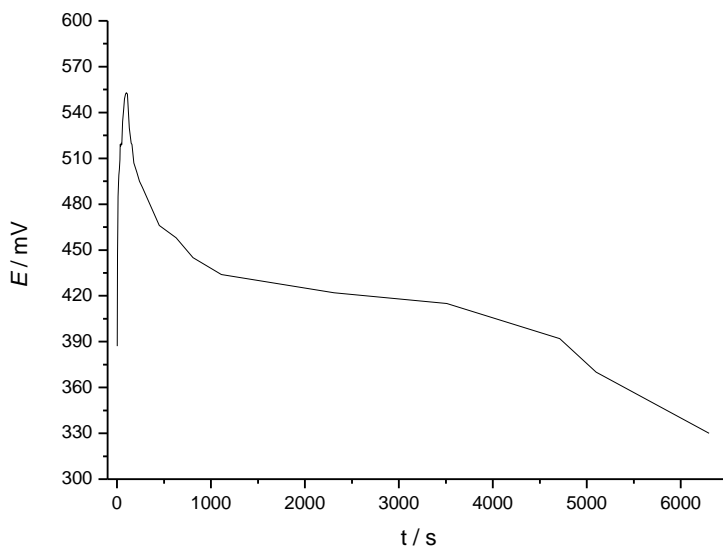


Polipirrol postaje vodljiv oksidacijom tj. odstranjivanjem elektrona iz polimerne strukture. Oksidacijom neutralnog polimernog lanca polipirola dobiva se konjugirani radikal kation, koji je delokaliziran preko određenog dijela polimernog lanca stvarajući strukturni defekt. Taj defekt zovemo polaron. Kada je polimerni lanac pozitivno nabijen, u njegovu strukturu ulazi protuion tj. anion kako bi se zadovoljio uvjet elektroneutralnosti. Postupak ugradnje protuiona u polimerni lanac naziva se dopiranje. Daljnom oksidacijom polaron se može oksidirati u dikationsku vrstu nazvanu bipolaron i upravo ti pozitivni naboji su nositelji električne vodljivosti. Mehanizmi stvaranja polarona i bipolarona prikazani su sljedećim jednadžbama:



Karakteristike dobivenog polimera kao što su struktura, morfologija, električna vodljivost ovise o uvjetima sinteze tj. temperaturi, vrsti i koncentraciji elektrolita i prisutnih aniona. Polipirol ima široku primjenu, često se koristi kao aktivni materijal u baterijama, u zaštiti od korozije, kao senzor, kao aktuator, te kao dozator lijeka.

U ovoj vježbi provest će se sinteza polipirola oksidacijom pirola sa oksidansom FeCl_3 . Tijek reakcije će se pratiti istovremenim određivanjem potencijala platinaste elektrode u odnosu na referentnu zasićenu kalomel elektrodu. Budući da potencijal platinaste elektrode ovisi uglavnom o sastavu otopine i njene oksido-redukcijske moći, pomoću krivulje potencijal-vrijeme mogu se uočiti promjene u sastavu otopine tijekom reakcije te točka završetka reakcije. Primjer krivulje potencijal-vrijeme prilikom oksidacije pirola dat je na slici 1. Uslijed dodatka ekvi-molarne količine oksidansa u otopinu pirola potencijal elektrode naglo poraste na oko 600 mV. Tijekom reakcije polimerizacije oksidans se troši i nastaju visokomolekularne poli-pirolne molekule koje održavaju potencijal elektrode na vrijednosti od oko 420 mV. Pri kraju reakcije, kad koncentracija oksidansa padne na neznatnu vrijednost, potencijal referentne elektrode postiže vrijednost od oko 330 mV. Na ovaj način se lako uočava završetak reakcije oksidacije.



Slika 1. Krivulja ovisnosti potencijala otvorenog kruga o vremenu prema z.k.e prilikom sinteze polipirola

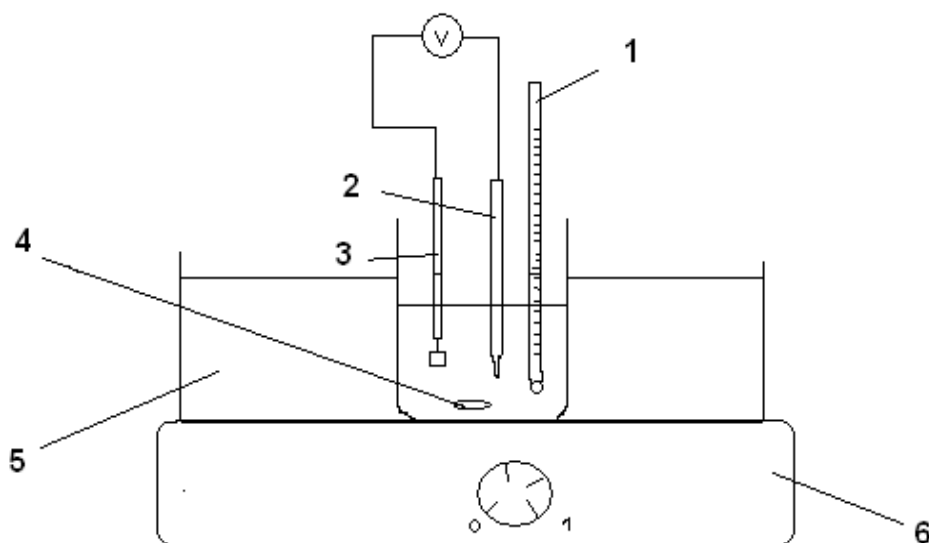
ZADATAK : Sintetizirati polipirol kemijskim putem i snimiti krivulju ovisnosti potencijala otvorenog kruga o vremenu

IZVEDBA MJERENJA :

Koriste se pripremljene otopine pirola ($V_{pirola} = 70 \text{ mL}, c_{pirola} = 0,48 \text{ mol dm}^{-3}$) i oksidansa FeCl_3 ($V_{(\text{FeCl}_3)} = 50 \text{ mL}, c_{(\text{FeCl}_3)} = 0,63 \text{ mol dm}^{-3}$) u $1,0 \text{ mol dm}^{-3}$ otopini NaCl -a. Složiti aparaturu prema slici 2..U čašu uliti otopinu pirola, uroniti elektrode, dodati mješač (magnet) i spojiti voltmetar. Kao referentna elektroda koristi se zasićena kalomel elektroda, a radna elektroda je platina. Pomoću lijevka odjednom dodati otopinu oksidansa i istovremeno na voltmetru se prati promjena potencijala otvorenog kruga, E_{oc} s vremenom, t . Prvu minutu potencijal se očitava svakih 3 sekundi, zatim sljedeće 3 minute svakih 10 sekundi, zatim svakih 30 sekundi, zatim svaku minutu. Kada se promjena potencijala više ne mijenja u značajnoj mjeri, očitavanja se vrše svakih 5 minuta. Sinteza se prekida kada potencijal otvorenog kruga dosegne vrijednost od približno 0,33 V. Smjesa koja se nalazi u čaši profiltrira se kroz Büchnerov lijevak. Dobiveni se kolač na filter papiru ostavi se sušiti kroz 24 sata.

APARATURA:

- Legenda
- 1 - termometar
 - 2 – referentna elektroda
 - 3 – radna elektroda
 - 4 – magnet
 - 5 – ledena kupelj
 - 6 – mješač
 - V - voltmetar



Slika 2. Aparatura za provođenje kemijske sinteze polipirola