

UNIVERZITET U BEOGRADU
FAKULTET ZA FIZIČKU HEMIJU

Aleksandra A. Rakić

**NANOSTRUKTURE POLIANILINA
SINTETISANE OKSIDATIVNOM
POLIMERIZACIJOM ANILINA U
SISTEMIMA BEZ DODATKA KISELINE**

doktorska disertacija

Beograd, 2014

UNIVERSITY OF BELGRADE
FACULTY OF PHYSICAL CHEMISTRY

Aleksandra A. Rakić

**POLYANILINE NANOSTRUCTURES
SYNTHESIZED BY THE DOPANT-FREE
OXIDATIVE POLYMERIZATION OF
ANILINE**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2014.

MENTOR

Dr Gordana Ćirić-Marjanović

vanredni profesor Fakulteta za fizičku hemiju,
Univerziteta u Beogradu

ČLANOVI KOMISIJE

Dr Ivanka Holclajtner-Antunović

redovni profesor Fakulteta za fizičku hemiju,
Univerziteta u Beogradu

Dr Zoran Šaponjić

naučni savetnik Instituta za nuklearne nauke "Vinča",
Univerziteta u Beogradu

Datum odbrane

ZAHVALNICA



*Najveću zahvalnost dugujem mojoj mentorki **dr Gordani Ćirić-Marjanović**, vanrednom profesoru na Fakultetu za fizičku hemiju u Beogradu na razumevanju, podršci, koncipiranju i vođenju mog istraživačkog rada prilikom izrade ove doktorske teze.*

Takođe se zahvaljujem **dr Ivanki Holclajtner-Antunović**, redovnom profesoru Fakulteta za fizičku hemiju u Beogradu i **dr Zoranu Šaponjiću**, naučnom savetniku Instituta za nuklearne nauke "Vinča" u Beogradu na korisnim savetima tokom pisanja teze.

Zahvaljujem se koautorima naučnih radova koji su publikovani u okviru ove doktorske teze: **dr Slavku Mentusu** redovnom profesoru Fakulteta za fizičku hemiju u Beogradu i dopisnom članu SANU, **dr Budimiru Marjanoviću**, **dr Milošu Mojoviću**, docentu Fakulteta za fizičku hemiju u Beogradu, **dr Maji Milojević-Rakić**, asistentu na Fakultetu za fizičku hemiju u Beogradu, **dr Danici Bajuk-Bogdanović**, naučnom saradniku na Fakultetu za fizičku hemiju u Beogradu, **dr Snežani Trifunović** sa hemijskog fakulteta u Beogradu, **dr Miroslavi Trhová-ovej** i **dr Jaroslavu Stejskalu** istraživačima sa Instituta za makromolekulsku hemiju Akademije nauka Republike Češke, **dr Mariji Vukomanović**.

Kolegi **dr Marku Dakoviću**, docentu na Fakultetu za fizičku hemiju u Beogradu i **Jeleni Mitić**, prevodiocu za engleski i ruski jezik iz škole stranih jezika "Liber" u Beogradu zahvaljujem se na tehničkoj podršci.

Kolegama **dr Bojani Nedić Vasiljević** i **dr Nemanji Gavrilovu**, asistentima, **dr Milici Vijković**, naučnom saradniku, **Vuku Jovanoviću**, tehničaru i **Branku Petroviću (BANE)** na Fakultetu za fizičku hemiju u Beogradu dugujem zahvalnost za praktičnu pomoć oko eksperimentalnog rada.

Posebno sam zahvalna **dr Budimiru Marjanoviću** iz preduzeća Centrohem iz Stare Pazove za nesebičnu materijalnu pomoć u vidu neophodnih hemikalija, posuđa i drugog materijala za eksperimentalni rad. Veoma sam zahvalna **dr Šćepanu Miljaniću**, dekanu i redovnom profesoru Fakulteta za fizičku hemiju u Beogradu i **Miroljubu Ivkoviću** na razumevanju i strpljenju.

Svesrdnu moralnu podršku su mi neprekidno pružale moje drage kolegice **Danica Stošić** i **dr Milica Stević**, asistent na Fakultetu za fizičku hemiju u Beogradu.

Ministarstvu prosvete, nauke i tehnološkog razvoja (broj projekta 172043) se zahvaljujem na finansiranju tokom izrade doktorske teze.

Na kraju se od srca zahvaljujem svome stricu, **dipl. maš. ing. Živku Rakiću** na tehničkoj i moralnoj podršci.

**OVU TEZU POSVEĆUJEM MOJIM RODITELJIMA,
RADMILI I ACIKI RAKIĆ, KOJI SU IMALI
VELIKOG UDELA U SVIM MOJIM USPESIMA.**

Naslov: Nanostrukture polianilina sintetisane oksidativnom polimerizacijom anilina u sistemima bez dodatka kiseline

REZIME:

Istraživanja u ovoj doktorskoj disertaciji obuhvataju: sinteze nanostrukture polianilina (PANI) oksidativnom hemijskom polimerizacijom anilina (ANI) sa amonijum peroksidisulfatom (APS) u različitim sistemima bez dodatka kiseline i templata, u uslovima opadajućeg pH, karakterizaciju sintetisanih PANI različitim fizičko-hemijskim metodama i proučavanje mehanizma sinteze i formiranja PANI nanostrukture u ispitivanim sistemima. Sinteze PANI su urađene korišćenjem jednostavnih, ekonomičnih i ekološki prihvatljivih procedura i supstancija. Akcenat je bio na korišćenju što manjeg broja hemikalija za odgovarajuće sintetičke procedure. Pored oksidacionog sredstva (APS) i monomera (ANI), u reakcione sisteme su uključeni različiti organski rastvarači, hidrolizovani kolagen (biološki materijal), ili FeSO_4 (katalizator). Idealan molski odnos APS i ANI od 1,25 za sintezu elektroprovodnog oblika PANI, emeraldin soli, je upotrebljen u svim sintezama. Varirani su sledeći uslovi: početna pH vrednost, dužina trajanja sinteze, uslovi mešanja reakcione smeše i organski rastvarači. Rezultati dobijeni u okviru ove doktorske teze se mogu podeliti u sledećih pet celina:

1) Oksidacija ANI vršena je pomoću APS u sistemima bez dodatka kiseline i templata u kojima su koncentracije oba reaktanta bile niske ($C_{\text{ANI}} = 0,02$ i $0,05$ M). Reakcija je praćena merenjem temperature i pH. Karakteristike polimerizacije i sintetisanih PANI upoređivane su sa analognim sintezama u koncentrovanim sistemima ($C_{\text{ANI}} = 0,1$ i $0,2$ M). Skenirajućom elektronskom mikroskopijom (SEM) je utvrđeno da se nanostrukturni PANI sulfat/hidrogen sulfat, sintetisan pri niskim koncentracijama reaktanata, sastoji od mreže nanoštapića i nanogranula. Molekulska struktura sintetisanih i dedopiranih PANI uzoraka, ispitivana elementarnom analizom, infracrvenom spektroskopijom sa furijeovom transformacijom (FTIR), ramanskom, ultraljubičastom-vidljivom (UV-Vis) i elektronskom paramagnetnom rezonantnom (EPR) spektroskopijom, je značajno drugačija u poređenju sa molekulskom strukturom nanostrukturnih PANI sulfata/hidrogen sulfata sintetisanih u koncentrovanim

rastvorima. Mehanizam nastanka nanostrukturnih PANI u razblaženim reakcionim sistemima je detaljno obrazložen.

2) Sinteza PANI vršena je oksidacijom ANI pomoću APS na granici organske i vodene faze, bez dodatka kiseline i templata. Organska faza je rastvor ANI u hloroformu, dok je vodenu fazu sačinjavao rastvor APS u vodi. Provodljivosti sintetisanih PANI se kreću u opsegu $0,008-0,1 \text{ S cm}^{-1}$. Njihova nanogranularna morfologija potvrđena je SEM tehnikom. Molekulska struktura sintetisanog PANI je ispitana pomoću FTIR, ramanske i UV-Vis spektroskopije i elementarne analize. Proučavan je uticaj mehaničkog mešanja i vremena sinteze na prinos, strukturu i karakteristike sintetisanih PANI. Ispitivane su razlike u molekulskoj strukturi, morfologiji i provodljivosti između PANI sintetisanih metodom međufazne polimerizacije bez dodate kiseline i templata i PANI sintetisanih u monofaznom vodenom sistemu pod istim reakcionim uslovima.

3) Kompoziti PANI i hidrolizovanog kolagena sintetisani su oksidacijom ANI pomoću APS u vodi bez dodatka kiseline u prisustvu različitih količina kolagena. Ustanovljeno je da se atermalna faza temperaturnog profila reakcije, a time i trajanje celokupne reakcije polimerizacije, produžava sa povećanjem početnog masenog odnosa kolagen/ANI. SEM tehnikom ispitan je uticaj količine dodatog kolagena na morfologiju sintetisanih kompozita. Promene u molekulskoj strukturi i sastavu su praćene pomoću elementarne analize, FTIR, ramanske i UV-Vis spektroskopije. Predložen je mehanizam nastanka pojedinih morfoloških oblika kompozita.

4) Oksidativna polimerizacija ANI vršena je pomoću APS aktiviranog Fe^{2+} jonima, u vodi bez dodate kiseline. Proučavan je uticaj dodatka različitih količina FeSO_4 (u opsegu od 0 do 10 mas.% u odnosu na masu APS na temperaturni i pH profil polimerizacije, kao i na prinos, električnu provodljivost, morfologiju i molekulsku strukturu sintetisanih PANI. Pod istim uslovima je urađena sinteza sa dodatim FeSO_4 u prisustvu H_2SO_4 . Referentne sinteze urađene su istim postupcima bez dodavanja FeSO_4 , u vodi i u rastvoru H_2SO_4 , radi poređenja. Utvrđeno je da dodatak Fe^{2+} jona ubrzava reakciju polimerizacije u svim ispitivanim sistemima. Molekulska struktura je ispitivana metodama FTIR, ramanske i UV-Vis spektroskopije. Predložen je mehanizam oksidacije anilina sa aktiviranim APS u navedenim sistemima, sa i bez dodate kiseline.

5) Polimerizacija ANI vršena je u smešama vode i polarnih organskih rastvarača (50 vol. %): acetona, acetonitrila, dimetilsulfoksida, etanola i izorpropanola, korišćenjem

APS kao oksidacionog sredstva, bez dodatka kiseline i templata. Tok reakcija je praćen preko promene temperature i pH reakcionih sistema. Uticaj organskih korastvarača i dužine trajanja sinteze na molekulsku strukturu, molekulske mase, morfologiju i svojstva sintetisanih PANI uzoraka je ispitivan metodama elementarne analize, masene spektrometrije, gel-propusne hromatografije (GPC), FTIR, ramanske i UV-Vis spektroskopije, SEM i transmisiona elektronske mikroskopije (TEM) i merenjem električne provodljivosti. Rezultati su upoređeni sa rezultatima dobijenim kada je PANI sintetisan pod istim reakcionim uslovima u vodi, bez dodatka korastvarača.

Ključne reči: Polianilin, nanostrukture, nanoštapići, nanotube, sinteza, fizičko-hemijska svojstva.

Naučna oblast: Fizička hemija

Uža naučna oblast: Fizička hemija materijala i Fizička hemija makromolekula.

UDK broj: 544.2(043.3)

Title: Polyaniline nanostructures synthesized by the dopant-free oxidative polymerization of aniline

Abstract:

The research in this Ph.D. thesis includes: synthesis of nanostructured polyaniline (PANI) by the chemical oxidative polymerization of aniline (ANI) with ammonium peroxydisulfate (APS) in different systems with the use of dopant-free template-free falling-pH method, characterization of the synthesized PANI by various physicochemical methods and the study of the mechanism of synthesis and the formation of PANI nanostructures in investigated systems. Syntheses of PANI were performed using simple, cost-effective and environmentally friendly procedures and substances. The emphasis was on using not as many chemicals for the proper synthetic procedure. Besides the oxidant (APS) and monomer (ANI), in the reaction mixtures were included various organic solvents, hydrolyzed collagen (a biological system) or FeSO_4 (catalysator). The optimal molar ratio of the ANI and APS of 1.25 for the electroconductive emeraldin salt form of PANI syntheses was used in all synthetic procedures. The initial pH value, the length of the synthesis, stirring conditions of the reaction mixture and the organic solvents were varied. The results obtained within this thesis can be divided into the following five sections:

1) The oxidation of ANI with APS was conducted in diluted aqueous systems ($C_{\text{ANI}} = 0,02$ i $0,05$ M) without added acid and template (dilute dopant-free template-free method). The reaction was monitored by measuring the temperature and pH. The characteristics of the polymerization and the synthesized PANI were compared to analog synthesis in concentrated systems ($C_{\text{ANI}} = 0,1$ i $0,2$ M). Scanning electron microscopy (SEM) revealed that nanostructured PANI sulfate/hydrogen sulfate, synthesized in low concentration conditions, consists of a network of nanorods and nanogranules. The molecular structure of PANI sulfate/hydrogen sulfate prepared in diluted ANI solutions considerably different in comparison to the structure of PANI sulfate/hydrogen sulfate prepared in concentrated aqueous ANI was discovered by elemental analysis, Fourier transform infrared spectroscopic (FTIR), Raman, ultra-violet (UV-Vis) and electron paramagnetic resonance (EPR) spectroscopic studies. The

formation mechanism of nanostructured PANI in dilute reaction systems is explained in detail.

2) The synthesis of PANI was performed by the oxidation of ANI with APS in the water/organic solvent biphasic without acid or template. The organic phase is the solution of the ANI in chloroform, and the aqueous phase consisted of a solution of APS in water. Conductivities of synthesized PANI range 0,008–0,1 S cm⁻¹. Nanogranular morphology of synthesized PANI was confirmed by SEM microscopy, while molecular structure was analysed by FTIR, Raman and UV-Vis spectroscopies, and by elemental analysis. The effect of mechanical agitation and time on the yield of the synthesis, structure and characteristics of the synthesized PANI was examined. An examination was conducted on differences in molecular structure, the morphology, and the conductivity between the PANI synthesized using interfacial polymerization without added acid or template and the synthesized PANI in a monophasic aqueous system under the same reaction conditions.

3) PANI composites and hydrolyzed collagen were synthesized by oxidation of ANI using APS in water without added acid in the presence of varying amounts of collagen. Athermal phase of the temperature profile and, hence, the overall duration of the polymerization process, is extended by increasing the initial collagen to ANI weight ratio. Using SEM technique, the influence of the added amount of collagen on the morphology of the synthesized composites was inspected. Changes in the molecular structure and composition were monitored by elemental analysis, FTIR, Raman and UV-Vis spectroscopy. The influence of the amount of added collagen on the morphology of synthesized composites were observed by SEM microscopy. The formation mechanism of certain morphological shapes of PANI and collagen composites was proposed.

4) Oxidative polymerization of ANI was performed with APS activated by Fe²⁺ ions, in water without added acid. The effect of the addition of different amounts of FeSO₄ (in the range from 0 to 10 wt.% of APS weight) on the temperature and pH profile of the polymerization, as well as the yield, the electrical conductivity, morphology and molecular structure of the synthesized PANI were examined. Under the same conditions another synthesis was performed in the presence of H₂SO₄ with added FeSO₄. Referent syntheses were carried out by the same procedures only without the addition of FeSO₄, for the purposes of comparison. It has been found that the addition of Fe²⁺ ions

accelerates the reaction of polymerization in all the investigated samples. The molecular structure was studied by FTIR, Raman and UV-Vis spectroscopy. The mechanism of oxidation of aniline with an activated APS in these systems, with or without added acid was proposed.

5) Polymerization of ANI was carried out in the mixture of water and co-solvents (50 vol. %): acetone, acetonitrile, dimethylsulfoxide, ethanol and isopropanol, using APS as an oxidant, without added acid or template. The reaction progress was monitored via changes in temperature and pH of the reaction system. The effect of organic co-solvents, and the duration of the synthesis on the molecular structure, molecular weight, morphology and properties of the synthesized samples of PANI were investigated by methods of elemental analysis, mass spectrometry, Gel permeation chromatography (GPC), FTIR, Raman and UV-Vis spectroscopy, SEM and TEM, and by measuring electrical conductivity. The results were compared to those obtained when the PANI was synthesized under the same reaction conditions in water, without the addition of co-solvents.

Keywords: Polyaniline, nanostructures, nanorods, nanotubes, synthesis, physicochemical characteristic

Scientific field: Physical Chemistry

Specialized scientific field: Physical Chemistry of Materials; Physical Chemistry of Macromolecules

UDC number: 544.2(043.3)

SPISAK SKRAĆENICA

Skraćenica	Značenje
ACN	acetonitril
2-ADPA	2-aminodifenilamin
4-ADPA	4-aminodifenilamin
ANI	anilin
APS	amonijumperoksidisulfat, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$
B-jedinica	jedinica koja sadrži benzenov prsten
C_{ANI}	koncentracija anilina
DMSO	dimetilsulfoksid
EB	emeraldin baza
ES	emeraldin so
E_{ox}	oksidacioni potencijal
EtOH	etanol
FTIR	infracrvena spektroskopija sa furijeovom transformacijom
GPC	gel propusna hromatografija
IPA	izopropanol
LDI-MS	laserska desorpciona jonizaciona masena spektrometrija
LEB	leukoemeraldin baza
LES	leukoemeraldin so
OANI	oligoanilin
OBQI	<i>orto</i> -benzohinondiimin
PANI	polianilin
PANI-0.2, PANI-0.1, PANI-0.05, PANI-0.02	Uzorci polianilina sintetisani iz vode, sa početnim koncentracijama anilina od 0,2 M; 0,1 M; 0,05 M; 0,02 M
PANI-Aceton	polianilin sintetisan u smeši acetona i vode
PANI-ACN	polianilin sintetisan u smeši acetonitrila i vode
PANI-DMSO	polianilin sintetisan u smeši dimetilsulfoksida i vode
PANI-EB	polianilin u obliku emeraldin baze
PANI-ES	polianilin u obliku emeraldin soli
PANI-EtOH	polianilin sintetisan u smeši etanola i vode
PANI-Fe	uzorci polianilina sintetisani u prisustvu Fe^{2+} jona.
PANI-IPA	polianilin sintetisan u smeši izopropanol/voda
PANI-kolagen	uzorci polianilina sintetisani iz vode u prisustvu kolagena
PANI-LB	polianilin u obliku leukoemeraldin baze
PANI-LS	polianilin u obliku leukoemeraldin soli
PANI-PB	polianilin u obliku pernigranilin baze
PANI-PS	polianilin u obliku pernigranilin soli

Skraćenica	Značenje
PANI-LS	polianilin u obliku leukoemeraldin soli
PANI-PB	polianilin u obliku pernigranilin baze
PANI-PS	polianilin u obliku pernigranilin soli
PANI-NS	polianilin sintetisan međufaznom polimerizacijom bez mešanja
PANI-S	polianilin sintetisan međufaznom polimerizacijom sa mešanjem
PBQI	<i>para</i> -benzohinondiimin
PDI	indeks polidisperznosti
PEB	pernigranilin baza
PES	pernigranilin so
pH ₀	pH vrednost rastvora ANI pre dodavanja rastvora APS
pH _f	pH vrednost filtrata
PHZ	fenazinska jedinica (struktura)
Q-jedinica	jedinica sa hinoidnim prstenom
QB _C Q	struktura sastavljena iz dva hinoidna prstena i jednog benzenoidnog prstena u <i>cis</i> konformaciji povezanih prema prikazanom redosledu
QBB	struktura sastavljena iz jednog hinoidnog prstena i dva benzenoidna prstena povezanih prema prikazanom redosledu
BBQ	struktura sastavljena iz dva benzenoidna prstena i jednog hinoidnog prstena povezanih prema prikazanom redosledu
QB _T Q	struktura sastavljena iz dva hinoidna prstena i jednog benzenoidnog prstena u <i>trans</i> konformaciji povezanih prema prikazanom redosledu
SEM	skenirajuća elektronska mikroskopija
TEM	transmisiona elektronska mikroskopija
TGA	termogravimetrijska analiza
T _{sin}	temperatura vazduha i početnih rastvora
t _{sin}	vreme sinteze
UV-Vis	ultraljubičasta-vidljiva spektroskopija

SADRŽAJ

1. UVODNI DEO	1
1.1. STRUKTURA POLIANILINA	1
1.2. TOK I MEHANIZAM POLIMERIZACIJE ANI	7
1.2.1. Metode polimerizacije ANI	8
1.2.2. Oksidaciona sredstva	9
1.2.3. Uticaj pH vrednosti na tok oksidativne polimerizacije ANI sa APS kao oksidacionim sredstvom i karakteristike sintetisanih OANI/PANI produkata	11
1.2.4. Uticaj pH na mehanizam oksidacije ANI sa APS	14
1.3. MORFOLOGIJA, METODE I USLOVI SINTEZE PANI NANOSTRUKTURA	19
1.4. KOMPOZITI PANI SA KOLAGENOM	28
1.5. UBRZANJE REAKCIJE OKSIDACIJE ANI SA APS DODATKOM Fe ²⁺ JONA	32
2. CILJ RADA	33
3. EKSPERIMENTALNI I RAČUNSKI DEO	36
3.1. HEMIKALIJE	36
3.2. POSTUPAK SINTEZE	36
3.2.1. Sinteza PANI iz vode bez dodatka kiseline	36
3.2.2. Dedopiranje PANI uzoraka sintetisanih iz vode	37
3.2.3. Sinteza PANI na granici faza voda/hloroform, bez dodatka kiseline	39
3.2.4. Dedopiranje PANI uzoraka sintetisanih na granici faza voda/hloroform, bez dodatka kiseline	40
3.2.5. Polimerizacija ANI u prisustvu kolagena u vodi, bez dodatka kiseline	42
3.2.6. Polimerizacija ANI pomoću aktiviranog APS	44

3.2.7. Sinteza PANI u smeši korastvarača i vode	47
3.3. KARAKTERIZACIJA	49
3.3.1. Merenje provodljivosti	49
3.3.2. Računanje prinosa uzoraka PANI	49
3.3.3. Elementarna analiza	50
3.3.4. Gel propusna hromatografija	50
3.3.5. Masena spektrometrija	51
3.3.6. Elektronska mikroskopija	51
3.3.7. FTIR spektroskopija	52
3.3.8. Ramanska spektroskopija	52
3.3.9. UV-Vis spektroskopija	53
3.3.10. EPR spektroskopija	53
3.3.11. Termogravimetrijska analiza (TGA)	53
3.3.12. Računska metoda	54
4. REZULTATI I DISKUSIJA	55
4.1. PANI SINTETISAN IZ VODE BEZ DODATKA KISELINE	55
4.1.1. Tok polimerizacije	55
4.1.2. Mehanizam oksidacije ANI u vodi, bez dodatka kiseline	62
4.1.3. Prinos, provodljivost uzoraka PANI sintetisanih iz vode, bez dodatka kiseline	67
4.1.4. Elementarni sastav uzoraka PANI sintetisanih iz vode, bez dodatka kiseline	70
4.1.5. Morfologija uzoraka PANI sintetisanih iz vode, bez dodatka kiseline	74
4.1.6. Gel propusna hromatografija uzoraka PANI sintetisanih iz vode, bez dodatka kiseline	79
4.1.7. FTIR spektri uzoraka PANI sintetisanih iz vode, bez dodatka kiseline	83
4.1.8. Ramanski spektri uzoraka PANI sintetisanih iz vode, bez dodatka kiseline	91

4.1.9. UV-Vis spektri uzoraka PANI sintetisanih iz vode, bez dodatka kiseline	95
4.1.10. EPR spektri uzoraka PANI sintetisanih iz vodi, bez dodatka kiseline	97
4.1.11. TGA uzoraka PANI sintetisanih iz vodi, bez dodatka kiseline	98
4.2. PANI SINTETISAN MEĐUFAZNOM POLIMERIZACIJOM BEZ DODATKA KISELINE	99
4.2.1. Tok polimerizacije	99
4.2.2. Morfologija uzoraka PANI sintetisanih metodom međufazne polimerizacije	104
4.2.3. Prinos i provodljivost uzoraka PANI sintetisanih metodom međufazne polimerizacije	107
4.2.4. Elementarna analiza uzoraka PANI sintetisanih metodom međufazne polimerizacije	108
4.2.5. FTIR spektri uzoraka PANI sintetisanih metodom međufazne polimerizacije	110
4.2.6. Ramanski spektri uzoraka PANI sintetisanih metodom međufazne polimerizacije	116
4.2.7. UV-Vis spektri uzoraka PANI sintetisanih metodom međufazne polimerizacije	119
4.3. SINTEZA PANI U VODI BEZ DODATKA KISELINE U PRISUSTVU KOLAGENA	121
4.3.1. Tok reakcije	121
4.3.2. Prinos i provodljivost kompozita PANI-kolagen	126
4.3.3. Morfologija kompozita PANI-kolagen	127
4.3.4. Elementarni sastav kompozita PANI-kolagen	129
4.3.5. FTIR spektri kompozita PANI-kolagen	130
4.3.6. Ramanski spektri kompozita PANI-kolagen	135

4.3.7. UV-Vis spektri kompozita PANI-kolagen	137
4.3.8. Mehanizam formiranja kompozita PANI-kolagen u vodi bez dodatka kiseline	138
4.4. SINTEZA PANI POMOĆU APS AKTIVIRANOG SA Fe²⁺	141
4.4.1. Tok reakcije	141
4.4.2. Predlog mehanizma oksidacije ANI pomoću APS aktiviranog sa Fe ²⁺ u vodenom rastvoru bez dodatka kiseline	151
4.4.3. Prinos i provodljivost uzoraka PANI sintetisanih pomoću APS aktiviranog sa Fe ²⁺	155
4.4.4. Morfologija uzoraka PANI sintetisanih pomoću APS aktiviranog sa Fe ²⁺	156
4.4.5. Elementarni sastav uzoraka PANI sintetisanih pomoću APS aktiviranog sa Fe ²⁺	158
4.4.6. FTIR spektri uzoraka PANI sintetisanih pomoću APS aktiviranog sa Fe ²⁺	161
4.4.7. Ramanski spektri uzoraka PANI sintetisanih pomoću APS aktiviranog sa Fe ²⁺	167
4.4.8. UV-Vis spektri uzoraka PANI sintetisanih pomoću APS aktiviranog sa Fe ²⁺	170
4.5. OKSIDATIVNA POLIMERIZACIJA/OLIGOMERIZACIJA ANI U SMEŠAMA KORASTVARAČA I VODE BEZ DODATKA KISELINE	172
4.5.1. Tok polimerizacije/oligomerizacije	172
4.5.2. Prinos i provodljivost produkata polimerizacije/oligomerizacije ANI u smešama korastvarača i vode	180
4.5.3. Elementarna analiza produkata polimerizacije/oligomerizacije ANI u smešama korastvarača i vode	180

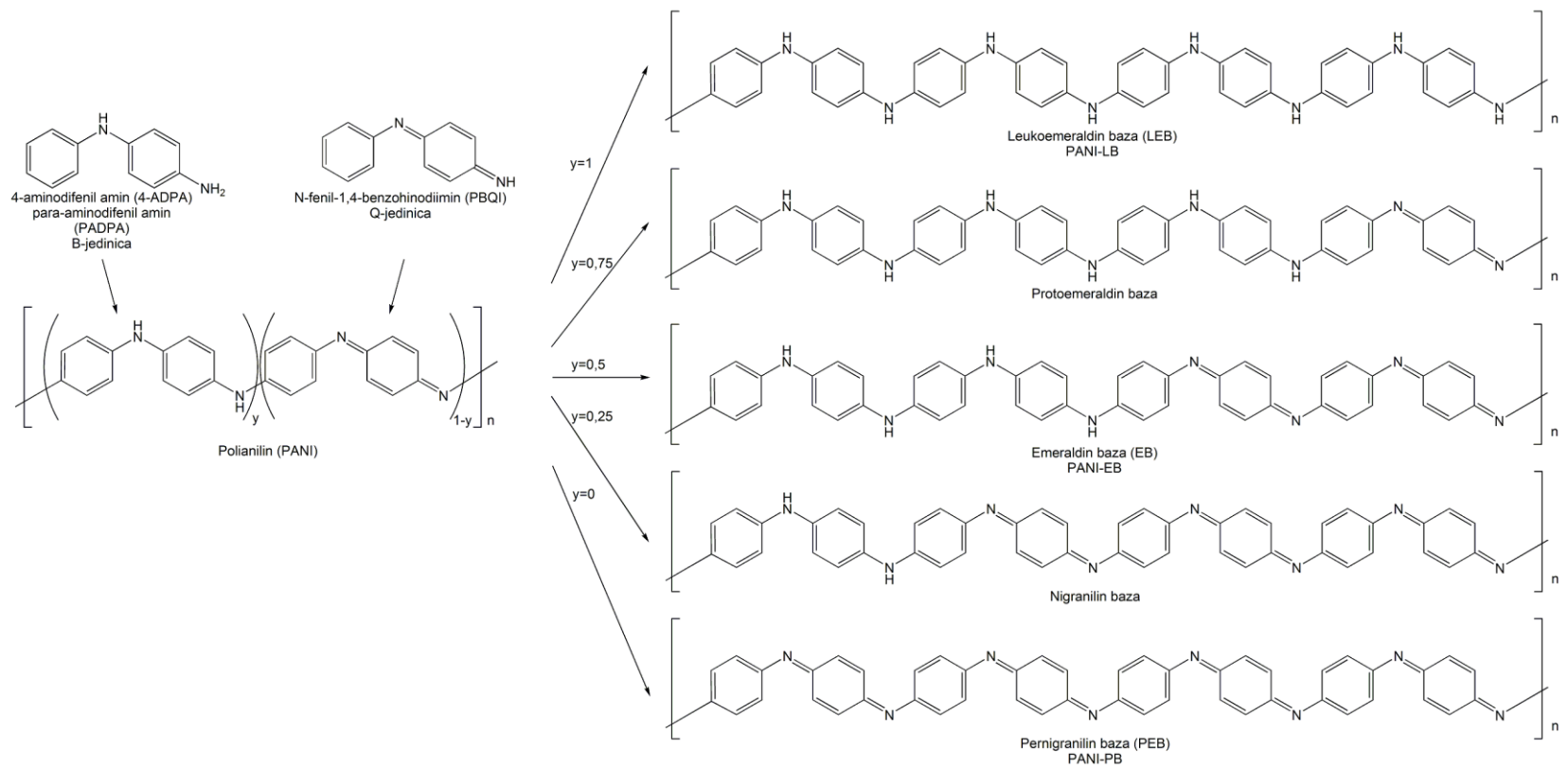
4.5.4. Gel propusna hromatografija produkata polimerizacije/oligomerizacije ANI u smešama korastvarača i vode	182
4.5.5. Masena spektrometrija produkata polimerizacije/oligomerizacije ANI u smešama korastvarača i vode	185
4.5.6. Morfologija produkata polimerizacije/oligomerizacije ANI u smešama korastvarača i vode	191
4.5.7. FTIR spektri produkata polimerizacije/oligomerizacije ANI u smešama korastvarača i vode	200
4.5.8. Ramanski spektri produkata polimerizacije/oligomerizacije ANI u smešama korastvarača i vode	207
4.5.9. UV-Vis spektri produkata polimerizacije/oligomerizacije ANI u smešama korastvarača i vode	210
5. ZAKLJUČAK	213
6. LITERATURA	219
7. BIOGRAFIJA AUTORA	230
8. PRILOZI	i
PRILOG A	ii
PRILOG B	xix
PRILOG C	xxxiii
PRILOG D	xxxviii

1. UVODNI DEO

Polianilin (PANI) je jedan od najviše proučavanih provodnih polimera zbog svoje jednostavne, brze i jeftine sinteze hemijskom/elektrohemijskom oksidativnom polimerizacijom anilina (ANI), dobre električne provodljivosti u emeraldin so formi [bipolarnoski oblik $(-C_6H_4NH-C_6H_4NH^+=C_6H_4=NH^+-C_6H_4NH-)_n(A^-)_{2n}$ i/ili polaronski oblik $(-C_6H_4NH-C_6H_4NH^{+\bullet}-)_n(A^-)_n$, gde je A^- dopant anjon], odlične stabilnosti i mnogobrojnih primena. PANI se primenjuju: u zaštiti od elektromagnetne interferencije, zatim kao materijali koji apsorbuju radarsko i mikrotalasno zračenje, za izradu LED dioda i nelinearnih optičkih uređaja, tranzistora sa efektom polja (FET), Schottky dioda, optičkih memorijskih materijala, digitalnih optičkih uređaja, nesimetričnih filmova, membrana, senzora i indikatora, katalizatora, elektromagnetnih uređaja, elektromehaničkih aktuatora, antistatičkih i antikorozivnih prevlaka, superkondenzatora, punjivih baterija, gorivih i solarnih ćelija. Zbog svojih promenljivih molekulskih i supramolekulskih struktura (morfologija), kao i raznovrsnih redoks i kiselo-baznih stanja koja mogu biti kontrolisana pažljivim odabirom metoda sinteze i uslova izolovanja¹, PANI poseduje ovako jedinstven sklop karakteristika i mogućnosti primene.

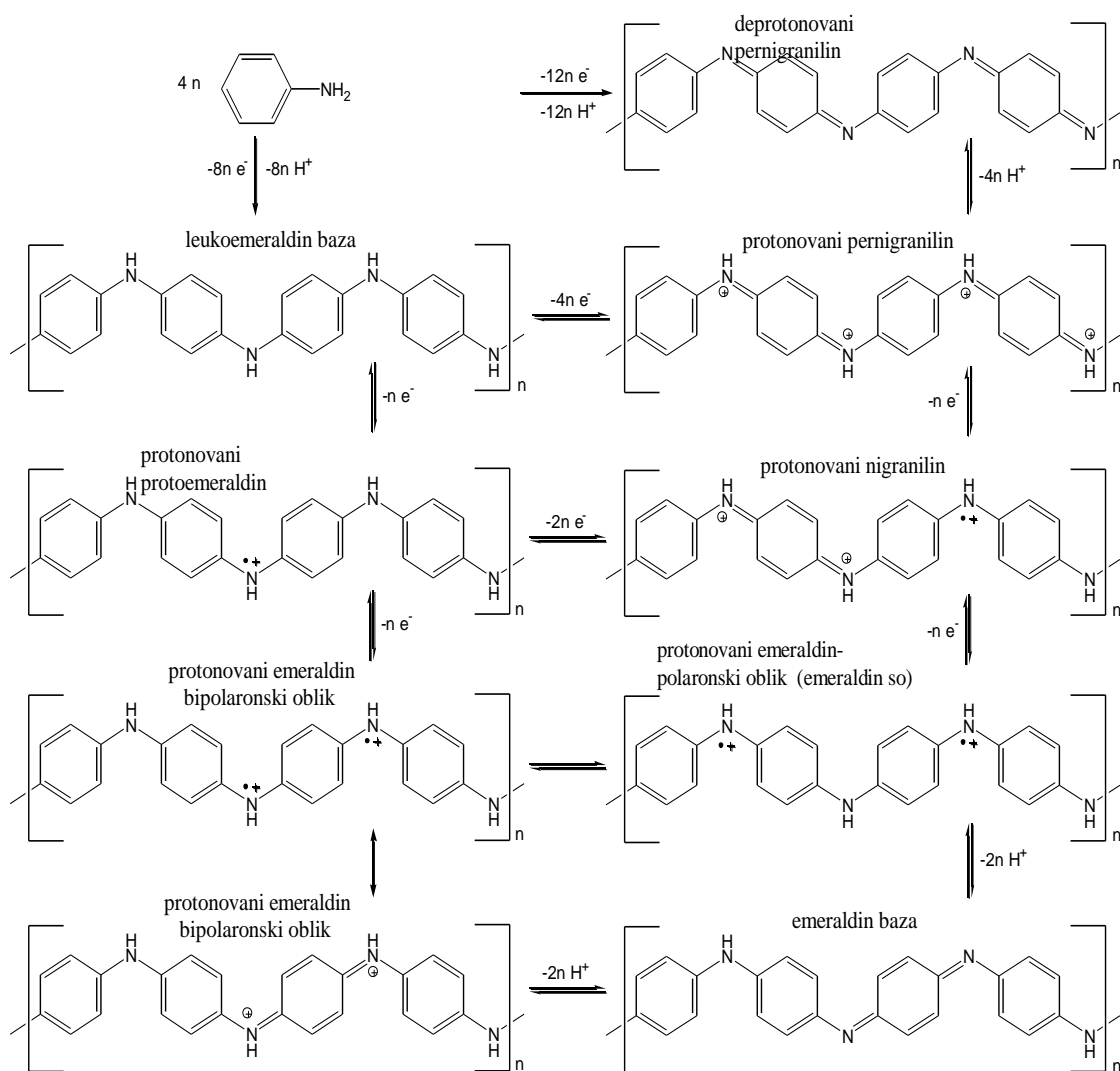
1.1. STRUKTURA POLIANILINA

Kovalentnim povezivanjem velikog broja molekula ANI nastaje PANI u jednom od svojih mnogobrojnih redoks i kiselo-baznih stanja. Izdvajaju se dva tipa strukturnih jedinica čijim kombinovanjem je određeno oksidaciono stanje baznog oblika PANI (slika 1): 4-aminodifenilamin (4-ADPA, redukovana dimerna jedinica) i N-fenil-1,4-benzohinondiimin (PBQI, oksidovana dimerna jedinica). Broj 4-ADPA jedinica u okviru PANI je označen sa y , a broj PBQI jedinica sa $1-y$ (slika 1): a) $y = 0$, pernigranilin baza, potpuno oksidovano stanje; b) $y = 0,25$, nigranilin baza, 75% oksidovano stanje; c) $y = 0,5$, emeraldin baza (PANI-EB), poluoksidovano stanje; d) $y = 0,75$, protoemeraldin baza, 25% oksidovano stanje; $y = 1$, leukoemeraldin baza, potpuno redukovano stanje.



Slika 1. Oksidaciona stanja baznih oblika PANI.

Osim ovih najpoznatijih baznih oblika PANI, definisanih početkom XX veka na primeru oktamera anilina, postoji veliki broj drugih delimično oksidovanih baznih oblika PANI ($0 < y < 0,25$; $0,25 < y < 0,5$; $0,5 < y < 0,75$; $0,75 < y < 1$). Bazni oblici PANI su elektro-neprovodni. Navedena oksidaciona stanja pored bazne forme imaju i odgovarajući protonovani oblik (slika 2).



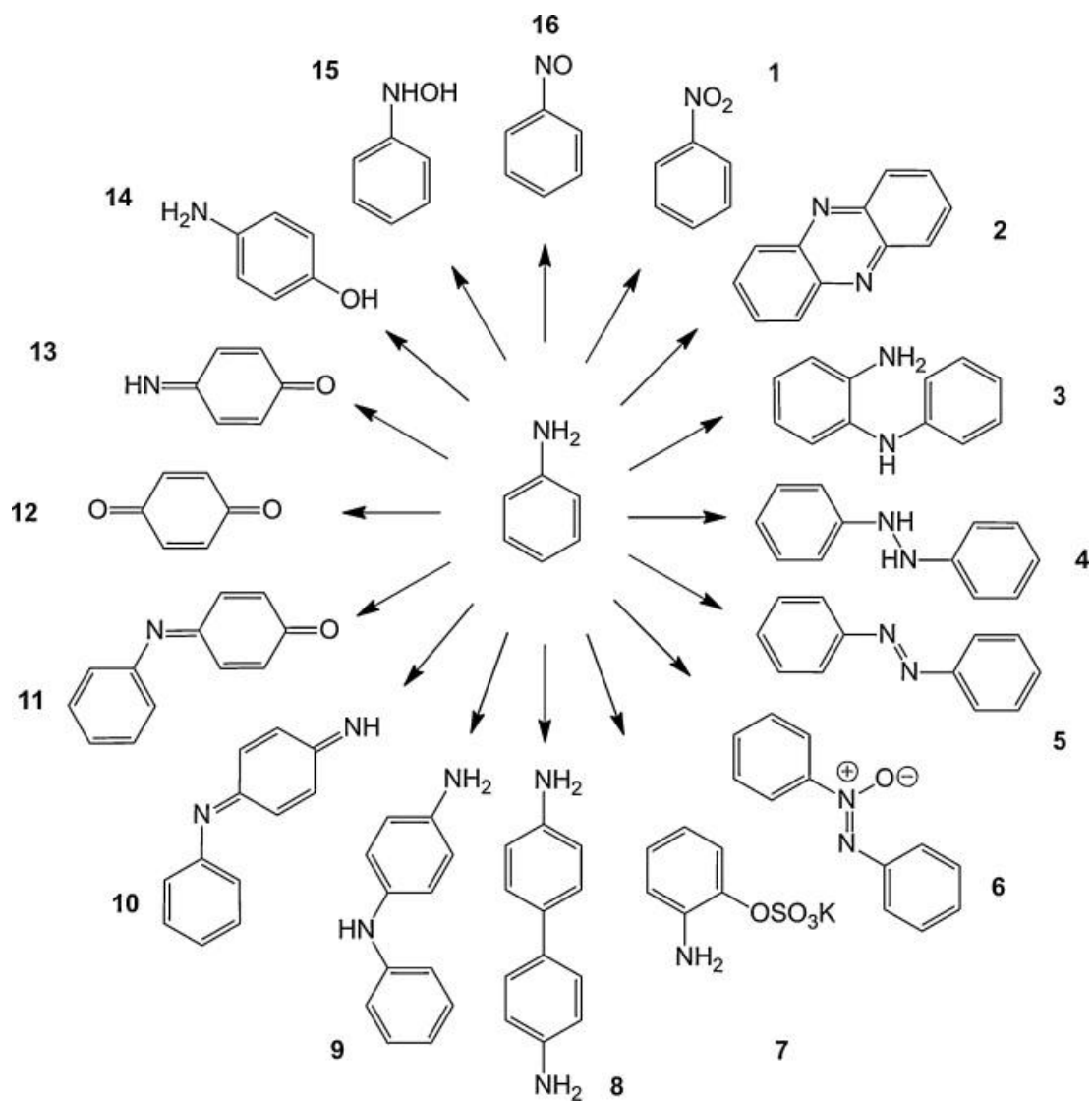
Slika 2. Redoks i kiselo-bazne ravnoteže PANI.

Protonovani pernigranilin i leukoemeraldin su elektro-neprovodni, protonovani protoemeraldin i nigranilin su poluprovodni (10^{-3} – 10^{-6} S·cm⁻¹), dok je protonovana emeraldin-so forma (PANI-ES) elektroprovodna (1 – 10 S·cm⁻¹). Protonacija se vrši na

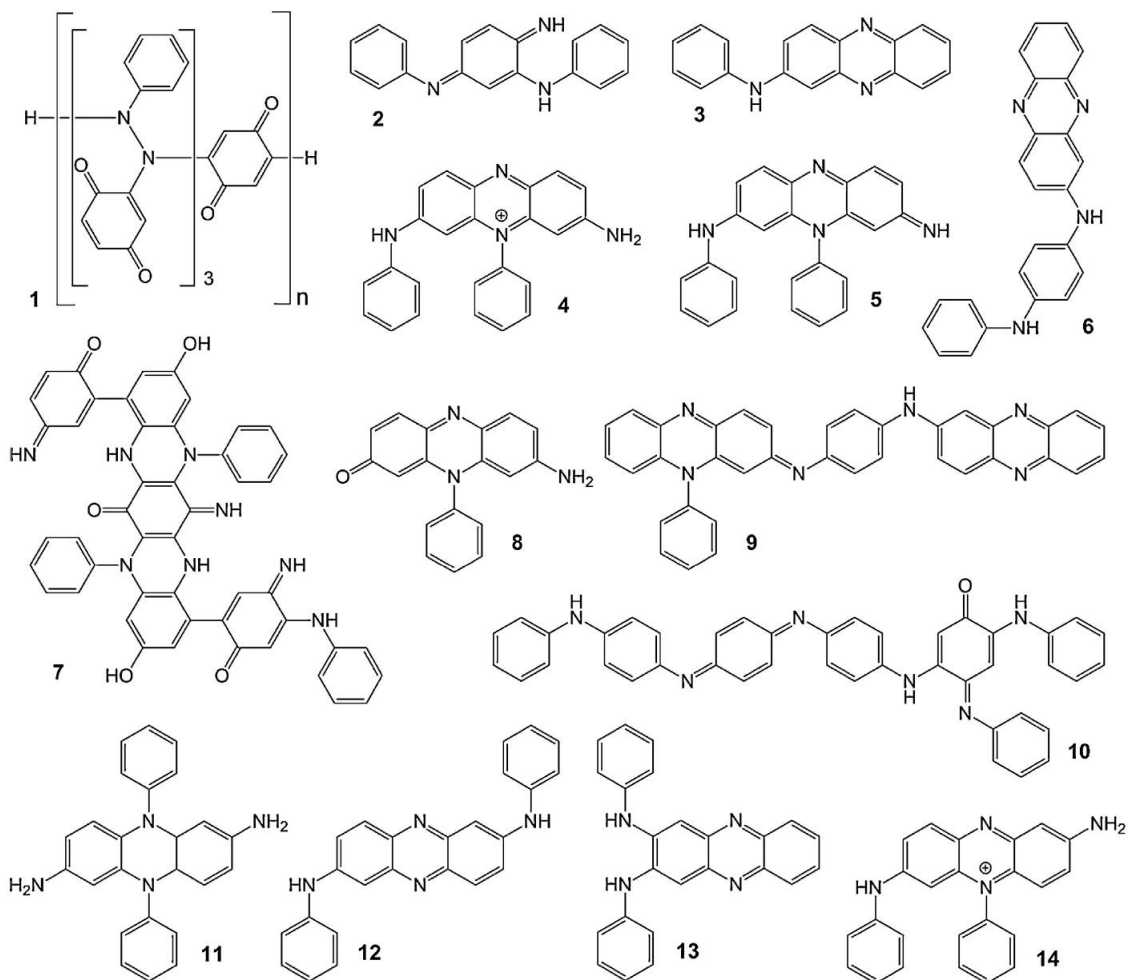
atomima azota imino grupa PANI lanca na $\text{pH} < 2$. Protoni stabilizuju radikal katjone PANI lanca, tzv. pozitivni polaroni, osim u slučaju leukoemeraldina kada se u jako kiseljoj sredini ($\text{pH} < 1$) protonuju atomi azota sekundarnih amino grupa. Protonovani PANI lanci su pozitivno naelektrisani i tokom procesa dopiranja [protonovanje (PANI-EB \rightarrow PANI-ES) ili oksidacija (PANI leukoemeraldin baza \rightarrow PANI-ES)] privlače negativne jone kiselinskog ostatka/oksidacionog sredstva (dopant jone). PANI soli se prevode u odgovarajuće PANI baze (proces dedopiranja) tretiranjem nekom bazom (NH_3 , NaOH). Dopiranje i dedopiranje su reverzibilni procesi.

Osim N–C4 kovalentnog povezivanja ANI jedinica moguća su i N–C2 (2-aminodifenilamin, 2-ADPA strukturne jedinice), C4–C4 (benzidin strukturne jedinice), N–N (azobenzen strukturne jedinice), kao i druga N–C/C–C kovalentna povezivanja ANI molekula u PANI lancima. Dakle, 4-ADPA i PBQI, nastali N–C4 kovalentim povezivanjem ANI molekula, nisu jedini dimerni proizvodi oksidacije ANI. Postoji čitav niz mogućih monomernih i dimernih produkata oksidacije ANI ([slika 3](#)). Koji će se od njih, osim molekula ANI, ugraditi u PANI lance zavisi od reakcionih uslova oksidativne polimerizacije ANI.

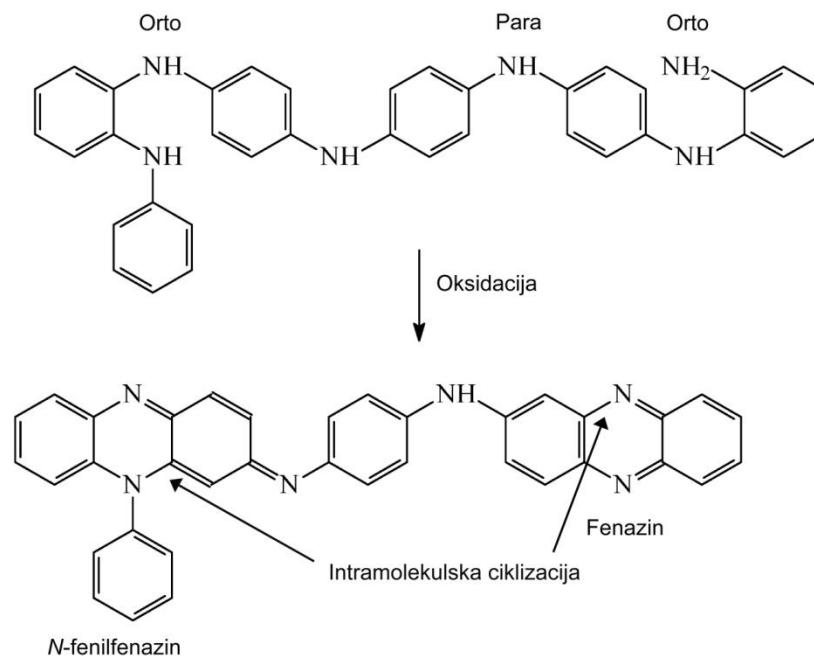
Pogodni uslovi za oksidativnu degradaciju ANI i njegovih oksidacionih produkata su razblaženi rastvori, bazna sredina, dosta niža koncentracija ANI od koncentracije oksidanta, oksidaciona sredstva visokog oksidacionog potencijala koja mogu da doniraju O atome, visoki elektrodni potencijal. U navedenim uslovima nastaju strukture 1, 6, 7, 11–16 na [slici 3](#). Niske temperature, kisela sredina, oksidaciona sredstva visokog oksidacionog potencijala koji ne mogu donirati O atom pogoduju nastanku dimera ANI (strukture **2–5**, **8–10**, [slika 3](#)), a kasnije viših oligomera ([slika 4](#)) i polimera čija se struktura može znatno razlikovati od klasično prikazane na [slici 1](#). Tokom procesa nastanka oligomera pored 1,4 povezivanja, ANI jedinice se mogu vezivati i u položaj 2 (1,2 ili *orto* povezivanje) kada nastaju 2-ADPA strukturne jedinice. Kombinacijom *orto* i *para* povezivanja, nastaju razgranati (strukture **2 i 10**, [slika 4](#)) oligomerni lanci, a intramolekulskom cikizacijom razgranatih struktura u okviru oligoanilina (OANI) nastaju fenazinske (PHZ) strukture (strukture **3–9 i 11–14** na [slici 4 i slika 5](#)).



Slika 3. Monomerni i dimerni proizvodi oksidacije ANI: (1) nitrobenzen, (2) fenazin, (3) 2-aminodifenilamin (2-ADPA), (4) hidrazobenzen, (5) azobenzen, (6) azoksibenzen, (7) kalijum *orto*-aminofenil sulfat, (8) benzidin, (9) 4-ADPA, (10) *N*-fenil-1,4-benzohinondiimin, (11) indofenol, (12) 1,4-benzohinon, (13) 1,4-benzohinon-monoimin, (14) 4-aminofenol, (15) fenilhidroksilamini, (16) nitrozobenzen. Slika preuzeta sa dozvolom iz Synthetic Metals, Recent advances in polyaniline research: Polymerization mechanisms, structural aspects, properties and applications, G. Ćirić-Marjanović, 117, 1–47, Copyright (2013) Elsevier¹.



Slika 4. Predložene molekulske strukture nisko-molekulskih OANI sintetisanih oksidacijom ANI pomoću amonijum peroksidisulfata (APS) u puferovanim rastvorima na $\text{pH} = 2,5-10$ ili u uslovima u kojima pH rastvora opada tokom sinteze PANI ^{1,2}, ²⁻⁶³⁻⁵, ^{7,6}, ^{8,7}, ^{9,8}, ^{10,9}, ¹¹⁻¹⁴¹⁰. Slika preuzeta sa dozvolom iz Synthetic Metals, Recent advances in polyaniline research: Polymerization mechanisms, structural aspects, properties and applications, G. Ćirić-Marjanović, 177, 1-47, Copyright (2013) Elsevier ¹.



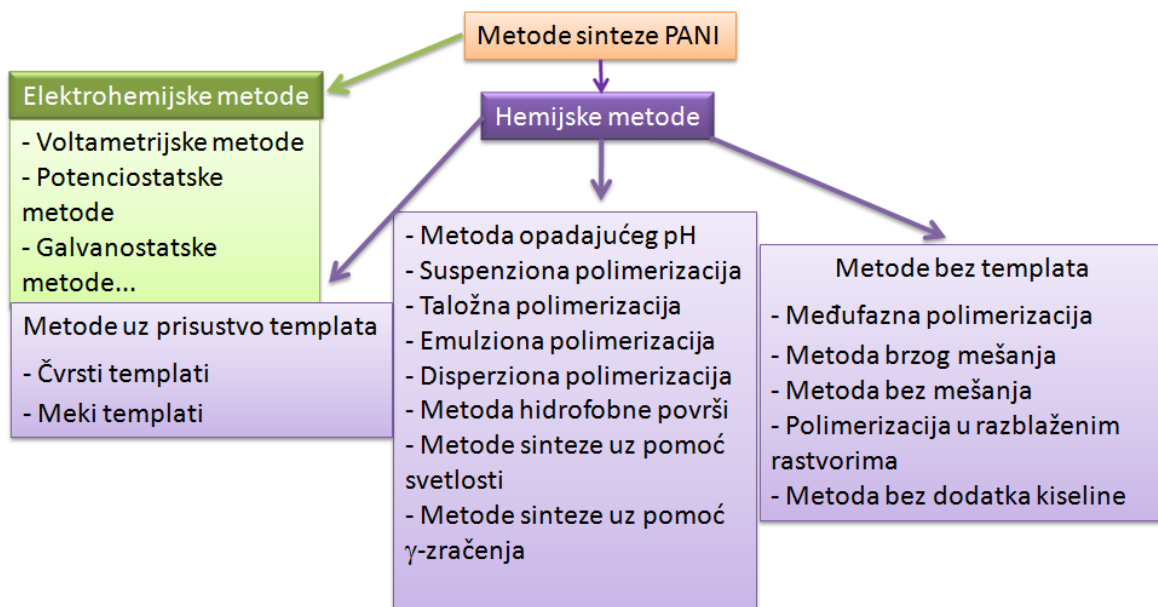
Slika 5. Nastanak fenazinskih struktura intramolekulskom ciklizacijom u okviru razgranatih polimernih lanaca. Slika preuzeta i adaptirana sa dozvolom iz *Macromolecules, Oxidation of Aniline: Polyaniline Granules, Nanotubes, and Oligoaniline Microspheres*, J. Stejskal, I. Sapurina, M. Trchová i E. N. Konyushenko, 41, 3530–3536, Copyright (2008) American Chemical Society⁸.

1.2. TOK I MEHANIZAM POLIMERIZACIJE ANI

Na tok i mehanizam polimerizacije ANI, kao i na konačne karakteristike sintetisanih PANI uzoraka utiču mnogobrojni faktori: molski odnos oksidacionog sredstva i ANI, temperatura, brzina mešanja, prisustvo inertnih materijala, karakteristike dodate kiseline, prisustvo površinski aktivnih supstancija, početna pH sredine, promena pH tokom sinteze, vlažnost vazduha, karakteristike oksidacionog sredstva, karakteristike rastvarača, gustina struje, anodni potencijal. Pažljivim kombinovanjem uslova sinteze mogu se dobiti PANI materijali željenih karakteristika. Pokazalo se da najveći uticaj na proces sinteze PANI imaju metoda sinteze PANI, upotrebljeno oksidaciono sredstvo i pH vrednost¹.

1.2.1. Metode polimerizacije ANI

Metode polimerizacije ANI mogu se podeliti na hemijske i elektrohemijske. Glavna prednost hemijskih metoda su jednostavnost, ekonomičnost i visok prinos. Postoji veliki broj metoda hemijske polimerizacije (slika 6).



Slika 6. Najznačajnije metode sinteze PANI¹¹.

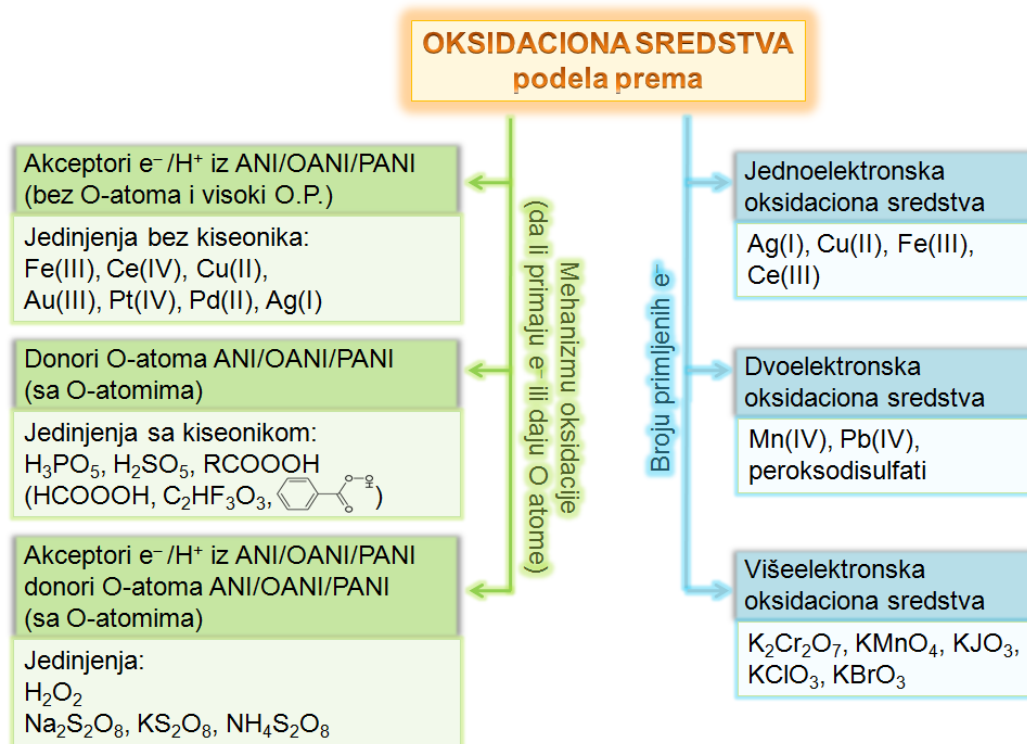
Za potrebe dobijanja PANI odgovarajućih karakteristika praksa je da se kombinuju dve ili više metoda sinteze. Najčešće se sinteze PANI izvode u vodenoj sredini. Voda je polarni rastvarač sa visokom dielektričnom propustljivošću, što je čini pogodnom za sintezu izduženih lanaca PANI. Pored toga odličan je medijum za rastvaranje velikog broja kiselina, oksidacionih sredstava i drugih supstancija koji svi zajedno čine reakcionu sredinu. Reakciona sredina zajedno sa rastvorenim ANI i sintetisanim OANI/PANI čine reakcioni sistem ili polimerizacionu smešu. ANI je rastvorljiv u vodi, dok su OANI i PANI uglavnom nerastvorni i izdvajaju se u obliku taloga (taložne polimerizacije). Standardna metoda hemijske oksidativne polimerizacije je oksidacija ANI u prisustvu jakih mineralnih kiselina. Na takav način dobija se granularni PANI dobre provodljivosti. Metode sinteze uz korišćenje čvrstih (nanoporozni templati, mala količina organskih/neorganskih

oligomera/polimera) ili mekih templata (površinski aktivne supstancije ili amfoterne kiseline koje grade micle) su pogodne za sintezu određenih PANI nanostrukture precizno definisanih dimenzija i morfologije. Problem sinteza uz upotrebu templata predstavlja generalno komplikovan i skup postupak obrade PANI nakon obavljene sinteze. Prilikom pokušaja uklanjanja templata može doći do njihovog nepotpunog uklanjanja, oštećenja PANI nanostrukture i promene njihovih karakteristika. Po tom pitanju su mnogo pogodnije metode koje ne koriste template. Glavni problem ovih metoda je teško dobijanje PANI sa željenim karakteristikama i uniformnom morfologijom željenih dimenzija. Zadovoljavajući rezultati su postignuti primenom metoda međufazne polimerizacije, brzog mešanja, bez mešanja i polimerizacije u razblaženim rastvorima¹¹.

1.2.2. Oksidaciona sredstva

Oksidaciona sredstva koja se koriste u sintezi PANI mogu se podeliti prema broju elektrona koje mogu da prime na: jednoelektronska (Ag(I), Cu(II), Fe(III), Ce(III)...) dvoelektronska (Mn(IV), Pb(IV), peroksodisulfati) i višeelektronska (K₂Cr₂O₇, KMnO₄, KJO₃, KClO₃, KBrO₃) oksidaciona sredstva (slika 7). Najčešće se koriste jaka oksidaciona sredstva, čiji je oksidacioni potencijal (E_{ox}) iznad 1,0 V, na primer vodonik peroksid, soli dihromata i peroksidisulfata (tabela 1). APS je najčešće korišćeno oksidaciono sredstvo. Zahvaljujući visokom oksidacionom potencijalu APS (tabela 1) proces sinteze PANI se odvija veoma brzo. Brzi procesi oksidacije proizvode veću količinu toplote za kratko vreme praćenu intenzivnim porastom temperature. Ova činjenica predstavlja značajnu prednost APS u odnosu na druga oksidaciona sredstva, jer pruža mogućnost jednostavnog praćenja toka sinteze PANI preko promene temperature reakcionog sistema. APS takođe ima prednost jer ima bolju rastvorljivost u vodi od drugih persulfata (K-persulfat, Na-persulfat). Oksidaciona sredstva se prema mehanizmu oksidacije ANI/OANI/PANI (slika 7) mogu svrstati u tri grupe. Jednu grupu oksidacionih sredstava čine jedinjenja bez kiseonika koja vrše oksidaciju tako što primaju elektrone iz ANI/OANI/PANI (Fe(III), Ce(IV), Cu(II), Au(III), Pt(IV), Pd(II), Ag(I)...). Jedinjenja sa kiseonikom koja doniraju atome kiseonika se svrstavaju u drugu grupu (H₃PO₅, H₂SO₅, RCOOOH...). Oksidaciona sredstva sa

kiseonikom koja se mogu ponašati i kao donori kiseonika i kao akceptori elektrona, a u koja se ubraja i APS, čine posebnu grupu. Zavisno od uslova polimerizacije APS se može ponašati kao elektron akceptor ili donor kiseonika. Na visokim temperaturama i u baznoj sredini dešava se homolitičko raskidanje O–O veze i dolazi do formiranja veoma reaktivnih persulfatnih anjon radikala ($\text{SO}_4^{\bullet-}$). Niske temperature i kisela sredina pogoduju da se APS ponaša kao elektron akceptor, i u takvim reakcionim uslovima PANI je glavni proizvod. Benzidin i 4-ADPA su predominantni dimerni proizvodi u rastvorima velike kiselosti, u blago kiselim i neutralnim uslovima prvenstveno nastaje 4-ADPA, dok na visokim pH vrednostima nastaju hidrazobenzen, azobenzen, *orto*-aminofenil sulfat i OANI koji u sebi sadrže kiseonik i sumpor. Pri suviše niskim koncentracijama ANI u odnosu na APS dolazi do oksidativne degradacije ANI i nisko-molekulskih OANI. Idealan odnos koncentracija APS i ANI za sintezu PANI je 1,25. Pri ovom odnosu APS/ANI, količina APS je dovoljna za sintezu PANI-ES, ali ne i da dovede do stvaranja nepoželjnih nusproizvoda (oksidativna degradacija uzoraka, kovalentna ugradnja sumpornih i kiseonikovih atoma u PANI lance).



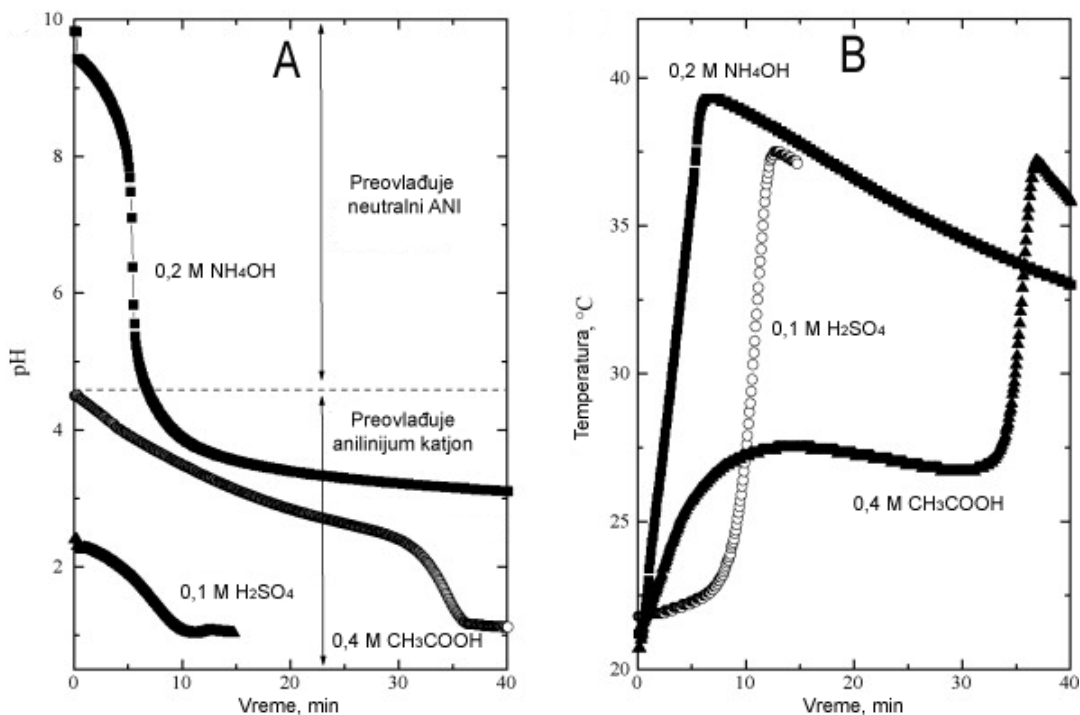
Slika 7. Šematski prikazane podele oksidacionih sredstava. O.P. je oksidacioni potencijal.

Tabela 1. Oksidacioni potencijali (E_{ox} , vodeni rastvor) hemijskih vrsta (ANI, OANI, oksidaciona sredstva) bitnih za sintezu PANI (PHZ je fenazin).

Hemijska vrsta	$E_{ox}(H_2/2H^+)$ (V)	Referenca
$SO_4^{\bullet-} + e^- \rightarrow SO_4^{2-}$	2,5–3,1	12
$S_2O_8^- + 2e^- \rightarrow 2SO_4^{2-}$	2,0–2,1	12
$SO_4^{\bullet-} + e^- \rightarrow SO_4^{2-}$	2,6 V	13
$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2H_2O$	1,77	12
$Cr_2O_7 + 14H^+ + 8e^- \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$	1,33	12
Neprotonovani fenazin	1,1	14
Neprotonovani OANI sa PHZ jedinicama	1,05	15
ANI	0,8	14
Protonovani OANI/PANI	0,7–0,8	15
$Fe(III) + e^- \rightarrow Fe(II)$	0,77	12
OANI sa neprotonovanim N atomima	$\approx 0,4$	15

1.2.3. Uticaj pH vrednosti na tok oksidativne polimerizacije ANI sa APS kao oksidacionim sredstvom i karakteristike sintetisanih OANI/PANI produkata

Sinteza PANI je osetljiva na početnu pH vrednost kao i na brzinu promene pH. Svi faktori koji utiču na promenu pH vrednosti, indirektno utiču na tok polimerizacije ANI i karakteristike sintetisanog PANI produkta (slika 8, tabela 2).



Slika 8. (A) pH i (B) temperatski profil prilikom oksidacije 0,2 M ANI pomoću 0,25 M APS u jako kiseljoj sredini (0,1 M H_2SO_4), srednje kiseljoj sredini (0,4 M sirćetna kiselina) i baznom rastvoru (0,2 M NH_4OH). Slika preuzeta i adaptirana sa dozvolom iz Progress in Polymer Science, Polyaniline nanostructures and the role of aniline oligomers in their formation, J. Stejskal, I. Sapurina, M. Trchová i E. N. Konyushenko, 35, 1420–1481, Copyright (2010) Elsevier¹⁶.

Kiselost rastvora/suspencije raste prilikom povezivanja ANI molekula u OANI i PANI lance, jer se u jednoj takvoj reakciji oslobađaju 2 protona. Oksidativna polimerizacija ANI je egzoterman proces. Ako se brzina polimerizacije ANI povećava, dolazi do bržeg rasta temperature i istovremenog bržeg opadanja pH vrednosti (slika 8).

Tabela 2. Karakteristike produkata oksidacije ANI (0,2 M) pomoću APS (0,25 M) za različite kiselosti reakcione sredine¹⁵.

Karakteristike uzorka	Uslovi sinteze			
	NH ₄ OH (0,2 M) pH = 9,5→3	voda pH = 5,7→1,1	CH ₃ COOH (0,4 M) pH = 4,5→1,1	0,1 M H ₂ SO ₄ pH = 2,2→1,0
σ protonovane (deprotonovane) forme/ S cm ⁻¹	< 10 ⁻¹⁰	0,055 (6·10 ⁻⁸)	0,036 (7·10 ⁻⁹)	3,7 (1,1·10 ⁻⁹)
ρ / g cm ⁻¹		1,35	1,338	1,402
M _w	4.090		32.200	39.400
M _w /M _n	1,3		19,0	13,1
Morfologija	mikrosfere	nanoploče i nanotube	nanotube	granule

σ – električna provodljivost, ρ – gustina protonovane forme, M_w – srednja masena molarna masa, M_w/M_n – indeks polidisperznosti.

Oksidativna polimerizacija ANI iz baznog rastvora amonijum hidroksida (početno pH = 10), uz upotrebu APS kao oksidacionog sredstva, počinje naglim porastom temperature i padom pH rastvora. Ubrzo nakon pada pH ispod 4, snižavanje pH vrednosti stagnira, a temperatura dostiže svoj maksimum i kreće da se izjednačava sa sobnom temperaturom. Ne dolazi do drugog temperaturskog porasta i nastanka PANI. Uzorak ostaje na oligomernom nivou (OANI). U prisustvu 0,4 M sirćetne kiseline (početno pH = 4,5), temperatura i kiselost reakcione smeše rastu, ali mnogo manjom brzinom nego kada polimerizacija ANI počinje iz baznog rastvora. Temperaturski maksimum ima znatno nižu vrednost i praćen je periodom blagog opadanja temperature i pH vrednosti (region 2,5 < pH < 3). Sa dostizanjem pH vrednosti od 2,5, ponovo se javljaju nagli temperaturski porast i pad pH. Tok oksidacione polimerizacije ANI u vodi bez dodatka kiseline vrlo je sličan toku polimerizacije ANI u prisustvu sirćetne kiseline, samo što je vremenski period između dva temperaturska skoka kraći. Oksidacija ANI sa APS u 0,1 M H₂SO₄ (pH = 2) kreće sa blagim povećanjem temperature i laganim sniženjem pH (indukcioni period), a onda slede nagli temperaturski skok i pad pH usled vrlo brze polimerizacije ANI (oblast pH < 2,5)¹⁵. Razlike u pH i temperaturskim profilima polimerizacije ANI ukazuju na razlike u mehanizmu sinteze OANI/PANI produkata (poglavlje 1.2.4.). Karakteristike uzoraka iz

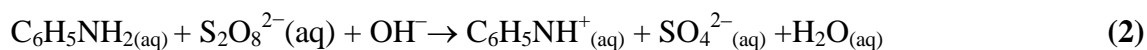
prethodno navedena tri reakciona sistema se takođe razlikuju (tabela 2). Produkti dobijeni iz rastvora amonijaka su u obliku mikrosfera, neprovodni, molekulskih masa karakterističnih za OANI i niskog indeksa polidisperznosti (uzorak je praktično monodisperzan). Kako se povećavala početna kiselost rastvora, tako se povećavala gustina, provodljivost produkata polimerizacije, prosečna masena molarna masa M_w i indeks polidisperznosti M_w/M_n . Morfologija uzorka sintetisanog u vodi se sastojala iz nanoploča i nanotuba. Nanotube su karakteristične za uzorak sintetisan iz sirćetne kiseline, a iz sumporne kiseline su sintetisane nanogranule. U slučaju znatno manje količine APS ($[APS]/[ANI] = 0,025; 0,25; 0,5$) uočeno je da se kiselost reakcione smeše nije dovoljno povećala da bi proces sinteze PANI išao do kraja, već se polimerizacija zaustavlja na nivou OANI¹⁵.

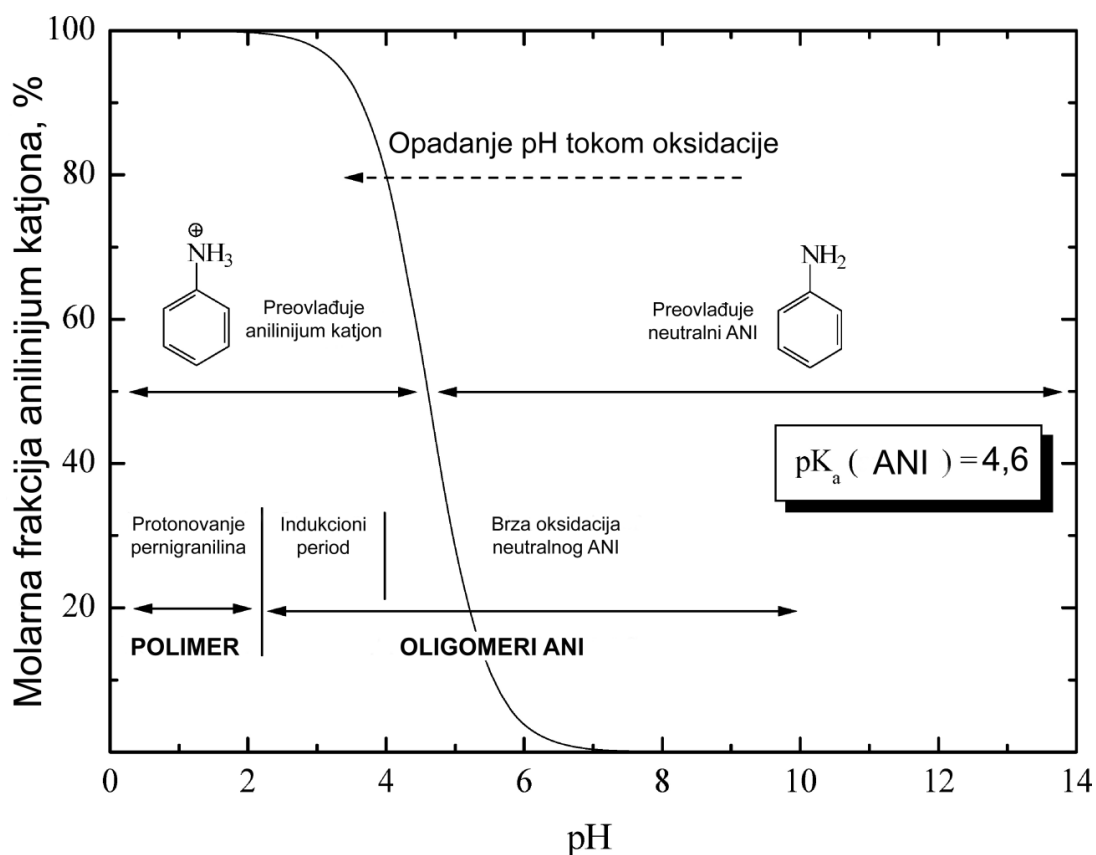
1.2.4. Uticaj pH na mehanizam oksidacije ANI sa APS

ANI se u vodenim rastvorima nalazi u obliku neutralnog molekula ANI i anilinium katjona, čiji odnos zavisi od pH sredine (slika 9). Kada se sa oksidacijom počinje iz blago kisele sredine (slika 10), početna pH vrednost ($pH \approx 5,5$) je iznad $pK_a = 4,6$ za anilinium katjon (tabela 3), i zbog toga je više od 90% molekula ANI u neprotonovanom obliku (slika 9). Pošto neprotonovani ANI ima dosta niži oksidacioni potencijal od anilinium katjona, naglo počinje njegova brza dvoelektronska oksidacija APS-om, praćena deprotonacijom do ANI nitrenijum katjona (jednačina 1). Reakcija početne oksidacije ANI sa APS se odvija brže ako je prisutna veća koncentracija neutralnog molekula ANI, tj. sa povećanjem pH.



Isti tip reakcije se odigrava i u baznoj (jednačina 2) i u kiseloj sredini (jednačina 3), jer se uvek lakše oksiduje vrsta sa manjim oksidacionim potencijalom.

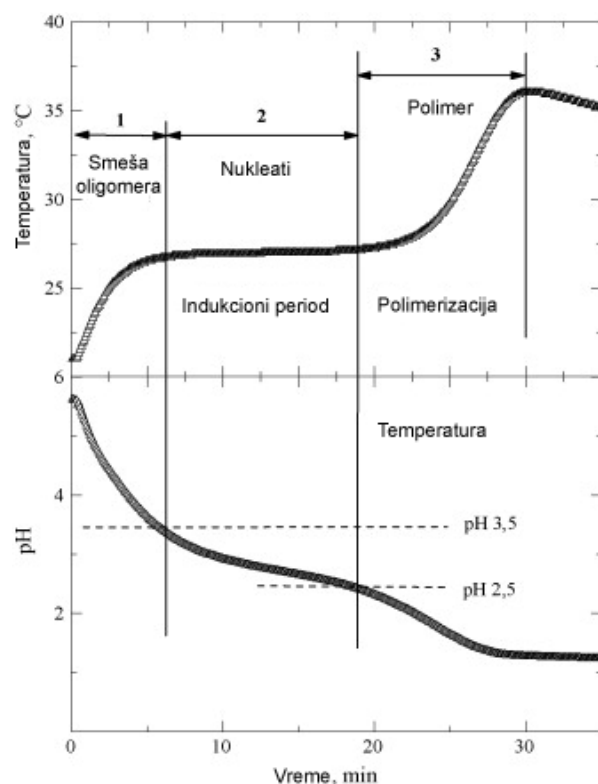




Slika 9. Molska frakcija anilinium katjona u odnosu na neutralni molekul ANI. Slika preuzeta i adaptirana sa dozvolom iz *Macromolecules, Oxidation of Aniline: Polyaniline Granules, Nanotubes, and Oligoaniline Microspheres*, J. Stejskal, I. Sapurina, M. Trchová i E. N. Konyushenko, 41, 3530–3536, Copyright (2008) American Chemical Society⁸.

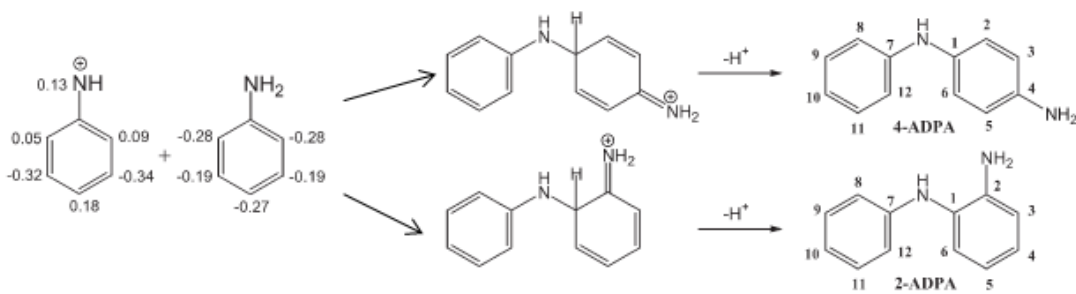
Tabela 3. pKa vredosti za neke hemijske vrste koje se pojavljuju tokom sinteze PANI¹⁴.

Hemijska vrsta	pKa1 (pKa2)
NH_4^+	9,24
ANI	4,6
Imino grupa u OANI/PANI	1,05 (2,55)



Slika 10. pH i temperaturski profil prilikom oksidacije 0,2 M ANI pomoću 0,25 M APS u vodi. Slika preuzeta i adaptirana sa dozvolom iz Progress in Polymer Science, Polyaniline nanostructures and the role of aniline oligomers in their formation, J. Stejskal, I. Sapurina, M. Trchová i E. N. Konyushenko,³⁵ 1420–1481, Copyright (2010) Elsevier¹⁶.

Sledeći stupanj (dimerizacija ANI) je elektrofilna aromatska supstitucija anilin nitrenijum katjona na molekul ANI. MNDO-PM3 proračuni pokazuju da su glavni reaktivni centri na anilin nitrenijum katjonu položaji C4 i N, dok slobodni elektronski par amino grupe neprotonovanog molekula ANI aktivira položaje C4 i C2(C6) (slika 11)⁵. Glavni proizvod dimerizacije je 4-ADPA nastao N–C4 povezivanjem, a najvažniji sporedni produkt je 2-ADPA nastao N–C2 povezivanjem⁵. Kombinacijom N–C4 i N–C2 povezivanja nastaju razgranati OANI lanci.



Slika 11. Nastanak dimera ANI procesom elektrofilne aromatske supstitucije: 4-ADPA kao glavni produkt i 2-ADPA kao najvažniji sporedni produkt.

Znatno niži oksidacioni potencijal od ANI imaju dimeri molekula ANI, trimeri još niži. Kako se povećava dužina OANI lanca smanjuje se oksidacioni potencijal (tabela 1). U slabo kiselim, neutralnim i alkalnim rastvorima ($\text{pH} > 2$), kada OANI lanci pernigranilinskog tipa nisu protonovani i zbog toga nemaju veliku oksidacionu moć, ANI može da reaguje sa OANI lancima pernigranilinskog tipa putem Michael-ove adicije pri čemu nastaju razgranati OANI lanci. ANI takođe može da gradi kooligomere sa sporednim proizvodima oksidacije ANI sa APS: *orto*- i *para*-aminofenil sulfat, *orto*- i *para*-aminofenol¹. Kako teče oligomerizacija ANI, povećava se kiselost zbog sve više oslobođenih H^+ jona, broj molekula ANI se smanjuje, a APS se troši⁵. Pri dostizanju $\text{pH} = 3,5$ više od 90% molekula ANI je prešlo u anilinium katjon (slika 9). OANI nisu protonovani jer je pK_a vrednost njihovih iminskih azota ispod 2,6 (tabela 3)⁸. Neprorotovani OANI su slaba oksidaciona sredstva i ne mogu učestvovati u oksidacijama anilinium katjona. Izražena je oksidativna intramolekulska ciklizacija razgranatih OANI lanaca pri čemu nastaju PHZ segmenti koji imaju visok E_{ox} od 1,1 V¹⁴.

Nakon faze oligomerizacije ANI, za koju je karakterističan nagli rast temperature i kiselosti rastvora, pH vrednost i temperatura reakcije smeše se vrlo sporo menjaju. Period u kome su svi procesi rasta OANI lanaca svedeni na najmanju moguću meru, a izraženi procesi oksidacije hidrofobnih i slabo rastvornih OANI do pernigranilinskih i nigranilinskih oksidacionih stanja označen je na slici 10 kao indukcionim (atermalnim) period.

Nakon što pH vrednost padne na 2,5, protonovanjem nigranilinskih/pegnigranilinskih OANI struktura naglo raste oksidacioni potencijal OANI, koji je sada u stanju da oksiduje anilinjum katjon i kreće propagacija PANI lanca (slika 10). Protonovani pegnigranilini/nigranilini jednoelektronskom redoks reakcijom stvaraju OANI/ANI katjon radikale. Dva katjon radikala se rekombinuju favorizujući N–C4 povezivanje⁵. Na taj način grade se linearni N–C4 kuplovani PANI lanci sa produženom konjugacijom. PANI lanci nastavljaju da rastu pri čemu im se snižavaju oksidacioni potencijali do 0,7–0,8 V (tabela 3). Temperatura počinje ponovo da raste. Na pH < 2, kada su skoro svi OANI u potpunosti protonovani procesi rasta OANI i PANI lanaca se ubrzavaju za nekoliko redova veličine i praćeni su naglim temperaturnim skokom i padom pH. Polimerizacija se nastavlja sve dok linerani PANI lanci ne dostignu oksidaciono stanje emeraldin soli. Kraj se manifestuje kao dostizanje temperaturnog maksimuma i prestanak opadanja pH.

U slučaju oksidacije ANI iz baznih rastvora (0,2 M NH₄OH) temperaturni skok je dosta strmiji, porast temperature značajno veći, a reakcije oligomerizacije se odigravaju značajno brže. Povezivanje ANI jedinica u *orto* položaju, hidroliza ANI i OANI, ugradnja kiseonikovih atoma, ugradnja sulfatnih i sulfonatnih grupa u benzenov prsten su izraženiji nego u slabo baznim, neutralnim i kiselim uslovima. Sinteza ANI se u ovom slučaju zaustavlja na nivou oligomernih lanaca od nekoliko desetina ANI jedinica. pH vrednost ne pada ispod 3. Proizvod polimerizacije se sastoji samo iz neprovodnih OANI struktura niskih molarnih masa.^{8,15}

Sistem niske početne pH vrednosti (0,1 M H₂SO₄) pokazuje najpre indukcioni period, kada je protonovani ANI dominantan. Međutim, i u veoma kiselj sredini dešava se proces oligomerizacije, koji počinje reakcijom datom jednačinom 3. Sinteza oligomera je veoma usporen proces bez bitnog porasta temperature i sa laganim snižavanjem pH. ANI jedinice se povezuju u *para* položaje. Posle indukcionog atermalnog perioda tokom kojeg se stvaraju protonovani nigranilinski/pegnigranilinski OANI, dešava se intenzivna polimerizacija ANI uz nagli skok temperature i nagli pad pH.¹⁵

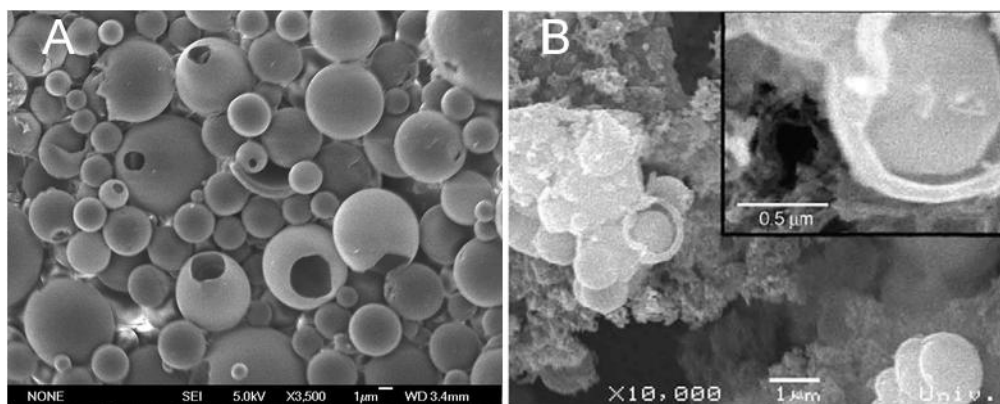
1.3. MORFOLOGIJA, METODE I USLOVI SINTEZE PANI NANOSTRUKTURA

PANI je polimer čija morfologija može biti vrlo raznovrsna u zavisnosti od načina sinteze i izolovanja. Mogućnost dobijanja PANI i OANI u velikom broju morfoloških oblika zasnovana je pre svega na postojanju velikog broja različitih strukturnih jedinica. Moguće su N–C₄, N–C₂, C₄–C₄ i N–N kuplovane dimerne jedinice u oksidovanom ili redukovanom obliku, koje mogu biti na različite načine funkcionalizovane/ciklizovane tokom procesa polimerizacije ANI, u zavisnosti od prirode upotrebljenog oksidacionog sredstva i vrste kiseline prisutne u reakcionoj smeši. One mogu da grade vrlo raznovrsne makromolekulske strukture OANI/PANI sa velikim brojem mogućih intra- i intermolekulskih interakcija (jon-jon, jon-dipol, dipol-dipol, vodonične veze, hidrofobne interakcije). Morfologija je veoma bitna jer utiče na druge karakteristike OANI/PANI, kao što su: električne, magnetne, optičke, mehaničke, termičke, itd. Nanostrukturni PANI materijali, dobro definisanog oblika i uniformnih dimenzija pokazuju znatno poboljšane karakteristike u odnosu na standardne granularne PANI materijale. Njihova sinteza je od velikog interesa u modernoj nanotehnologiji. Primenom odgovarajućeg metoda i uslova sinteze, kao i odgovarajućih postupaka nakon sinteze, mogu se precizno podešavati morfološki oblici OANI/PANI i njihove dimenzije. Sintetisani morfološki oblici se mogu svrstati u:

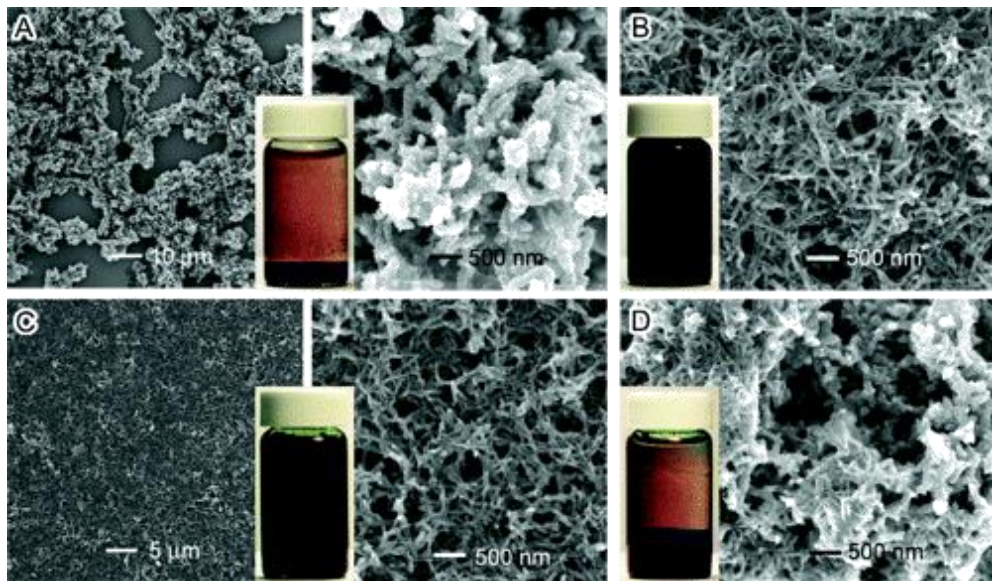
- Nultodimenzionalne (0-D) strukture: pune nano-/submikro-/mikrosfere (slike 12B i 16D,C)
- Jednodimenzionalne (1-D) nanostrukture: nanoštapići, nanovlakna (slike 13B,C i 14), nanožice, nanotube (oznaka **b** na slici 15 i slikama 18C,D)
- Dvodimenzionalne (2-D) nanostrukture: nanoljuspe, nanokaiševi, nanotrake (slike 19A–D), nanoploče, nanolistovi, nanoravni (oznaka **d**, slika 15A)
- Trodimenzionalne (3-D) strukture: šuplje submikro-/mikrosfere (slika 12A, oznaka **c**, slika 15, slike 16E i 18A,B)

- Kombinovane, složene, hijerarhijske 3-D nano-/submikro-/mikrostrukture (slike 17 i 19E,F).

Hemijskom oksidativnom polimerizacijom ANI pomoću APS (klasična sinteza) u kiseloj sredini (HCl, pH < 2) dobija se PANI nano-/submikro-/mikrogranularne morfologije. Primenom odgovarajućih nanostrukturnih materijala kao čvrstih templata i nanostrukturnih molekulskih/makromolekulskih agregata (npr. sfernih i cilindričnih micela, ili lamelarnih agregata) kao mekih templata, mogu se dobiti različite PANI nanostrukture željenih dimenzija. Uklanjanje templata je najčešće složen postupak koji po pravilu dovodi do narušavanja/degradacije pravilnosti/uniformnosti PANI nanostrukture.



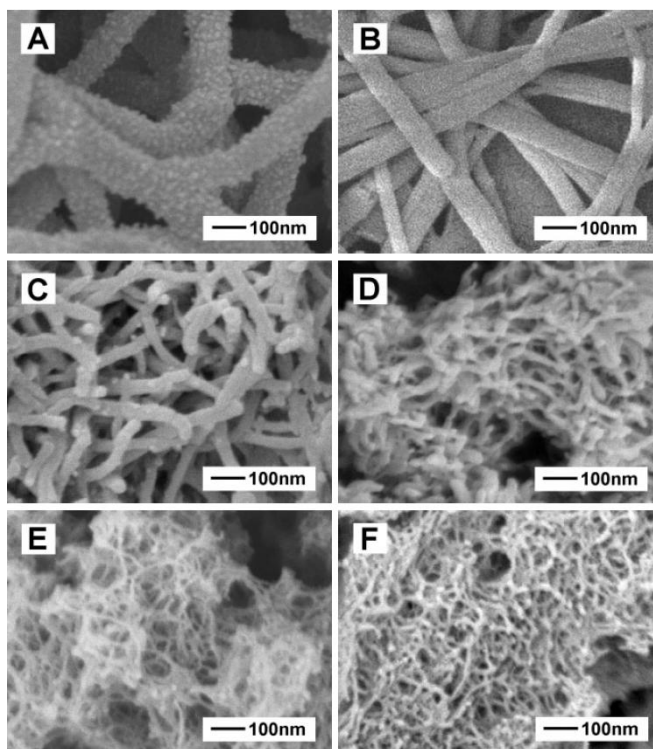
Slika 12. SEM fotografije (A) šupljih sfera polianisidina, (B) sfera PANI dopiranog 12-volframfosfornom kiselinom. Slika (A) preuzeta je i adaptirana sa dozvolom iz Journal of Materials Chemistry, The oxidation of aniline to produce “polyaniline”: a process yielding many different nanoscale structures, H. D. Tran, J. M. D'Arcy, Y. Wang, P. J. Beltramo, V. A. Strong i R. B. Kaner, 21, 3534–3550, Copyright (2011) Royal Society of Chemistry. Slika (B) preuzeta je i adaptirana sa dozvolom iz Synthetic Metals, Self-assembled polyaniline 12-tungstophosphate micro/nanostructures, G. Ćirić-Marjanović, I. Holclajtner-Antunović, S. Mentus, D. Bajuk-Bogdanović, D. Ješić, D. Manojlović, S. Trifunović, J. Stejskal, 160, 1463–1473, Copyright (2010) Elsevier¹⁷.



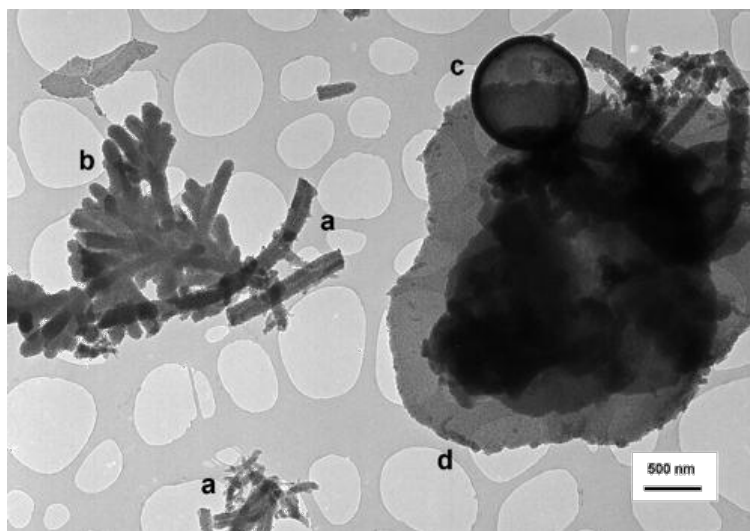
Slika 13. SEM fotografije PANI sintetisanih reagovanjem ANI i APS u 1 M rastvoru HCl na 25 °C: (A) Standardna metoda sinteze, (B) metoda bez mešanja, ukapavanjem rastvora APS u rastvor ANI, (C) metoda brzog mešanja ili energičnog mućkanjana na samom početku sinteze, (D) metoda sa neprekidnim mešanjem tokom sinteze. Slike preuzete sa dozvolom iz Journal of American Chemical Society, Shape and Aggregation Control of Nanoparticles: Not Shaken, Not Stirred, D. Li i R. B. Kaner, 128, 968-975 Copyright (2006) American Chemical Society¹⁸.

Tokom poslednje dve decenije razvijene su jednostavne metode bez templata za sintezu nanostrukturnih PANI materijala zadovoljavajućih karakteristika. Kaner je prvi ukazao na to da su nanovlakna svojstvena za PANI sintetisane iz vode¹⁹. Utvrđeno je da PANI nanovlakna nastaju kao primarne supramolekulske strukture u ranim fazama polimerizacije ANI iz kisele sredine (homogena nukleacija), dok u kasnijim fazama polimerizacije (heterogena nukleacija) dolazi do aglomeracije nanovlakana u nepravilne granule. Kasnije su, na osnovu ispitivanja morfologije OANI/PANI materijala dobijenih pri konstantnoj kiselosti reakcione smeše, nanolistovi, nanoploče, nanoravni (pH = 6), nanotrake (pH = 4) i nanogranule (pH = 1) takođe ubrojani u primarne/svojstvene morfologije PANI čiji je nastanak vezan za odgovarajuću kiselost reakcione smeše²⁰. Primećeno je da nanotube nastaju na pH = 2 i 3, ali ne od samog početka sinteze, zbog čega nisu mogle biti svrstane u

morfologiju svojstvenu za PANI. Komercijalna primena nanostrukturnih PANI zahteva jeftinu, jednostavnu i efikasnu proizvodnju velikih količina visoko-kvalitetnih PANI nanostrukture bez primene bilo kakvih templata. To je bio razlog da se krene sa razvijanjem metoda sinteze PANI koje bi omogućile da se na različite načine suzbije naknadni, sekundarni rast nepravilnih aglomerata: međufazna polimerizacija²¹, metoda brzog mešanja rastvora oksidacionog sredstva sa rastvorom ANI²², metoda nemešanja reakcione smeše¹⁸ i metoda sinteze u razblaženim rastvorima (slika 13)¹.



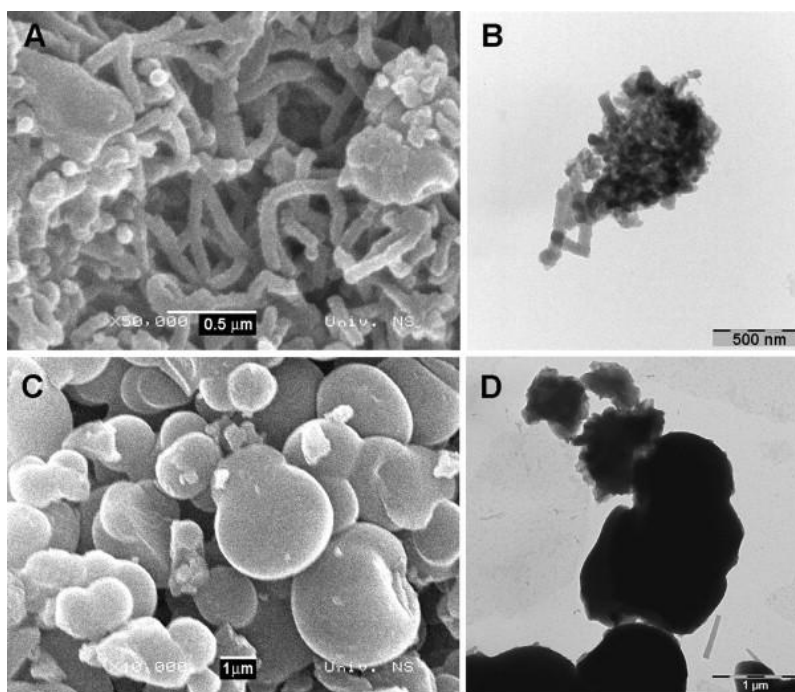
Slika 14. SEM fotografije PANI nanovlakana sintetisanih oksidativnom hemijskom polimerizacijom bez dodatka templata i kiseline uz pomoć različitih oksidacionih sredstava u navedenom molaskom odnosu prema ANI: (A) $\text{APS}/\text{ANI} = 1$; (B) $\text{H}_2\text{O}_2/\text{ANI} = 1$, (C) $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2/\text{ANI} = 2$, (D) $\text{FeCl}_3/\text{ANI} = 3$, (E) $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3/\text{ANI} = 4$, (F) $\text{CuCl}_2/\text{ANI} = 6$. Slika preuzeta sa dozvolom iz Advanced Materials, Controlling the Diameter of Polyaniline Nanofibers by Adjusting the Oxidant Redox Potential, H. Ding, M. Wan, Y. Wei, 19, 465–469, Copyright (2007) WILEY-VCH²³.



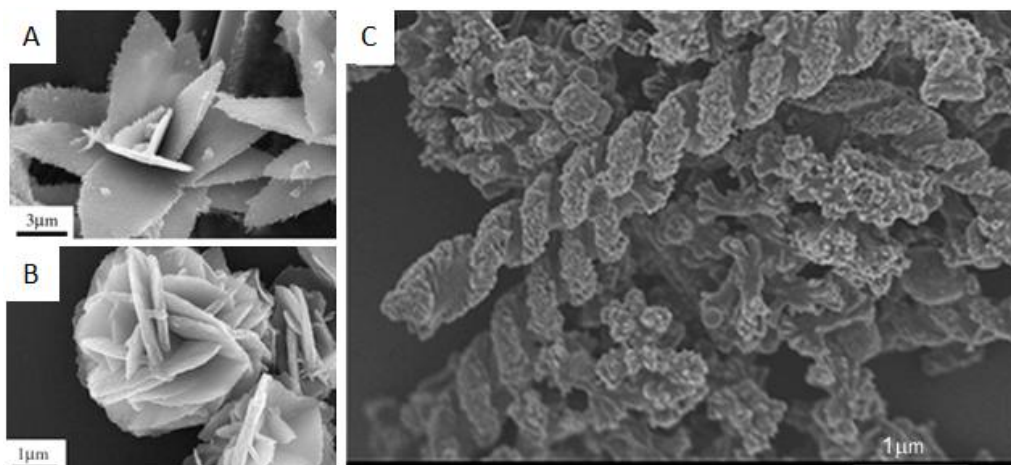
Slika 15. TEM fotografije PANI sintetisanog u vodi: nanotube (a), nanoštapići (b), nanosfere (c) i nanoravni (d). Slika preuzeta sa dozvolom iz Journal of Physical Chemistry B, Evolution of Polyaniline Nanotubes: The Oxidation of Aniline in Water, M. Trchová, I. Šeděnková, E.N. Konyushenko, J. Stejskal, P. Holler, G. Ćirić-Marjanović, 110, 9461–9468, Copyright (2006) American Chemical Society.²⁴

Organski rastvarači značajno utiču na promenu odnosa različitih vrsta interakcija između reaktanata i OANI/PANI proizvoda tokom oligomerizacije/polimerizacije ANI, koje inače dominiraju u vodenim rastvorima: elektrostatičke (dipol-dipol, jon-dipol, jon-jon), hidrofobne interakcije i vodonične veze. Sinteze PANI u različitim organskim rastvaračima (protični, aprotični, polarni, nepolarni)^{22,25–34}, njihovim homogenim smešama sa vodom^{35–45}, ili heterogenim bifaznim reakcionim sistemima (međufazna polimerizacija)^{19,21,46–53}, pokazale su da organski rastvarači imaju značajan uticaj na prinos, strukturu, morfologiju, rastvorljivost, disperzivnost i primenu PANI. Uočeno je da su čisti organski rastvarači manje pogodna reakciona sredina od vode za sintezu provodnih PANI emeraldin soli. Međutim, mešanje polarnih organskih rastvarača u odgovarajućim odnosima sa vodom može značajno poboljšati PANI karakteristike i morfologiju u odnosu na PANI dobijen iz vode. Dodatnom kombinacijom različitih metoda sinteze, fizičkih uticaja, dodataka određenih količina organskih kiselina, pokazalo se da mogu nastati uređene strukture³⁹ i visoko uređene morfologije, nastale kombinacijom jednostavnijih morfologija⁵⁴. Najčešće

korišćena metoda bez templata za sintezu PANI nanotuba je oksidacija ANI pomoću APS u vodi u uslovima opadajućeg pH. Oksidacija ANI kreće iz bazne, neutralne ili blago kisele sredine u prisustvu različitih kiselina (jake, slabe, organske, neorganske) pri molском odnosu ANI/kiselina ≥ 1 , ili u odsustvu bilo kakve kiseline. Sinteza se završava na pH < 2 ¹. Promena molškog odnosa ANI/dopirajuća kiselina može dovesti do značajnih promena u morfološkim karakteristikama PANI (slike 16 i 17A,B).



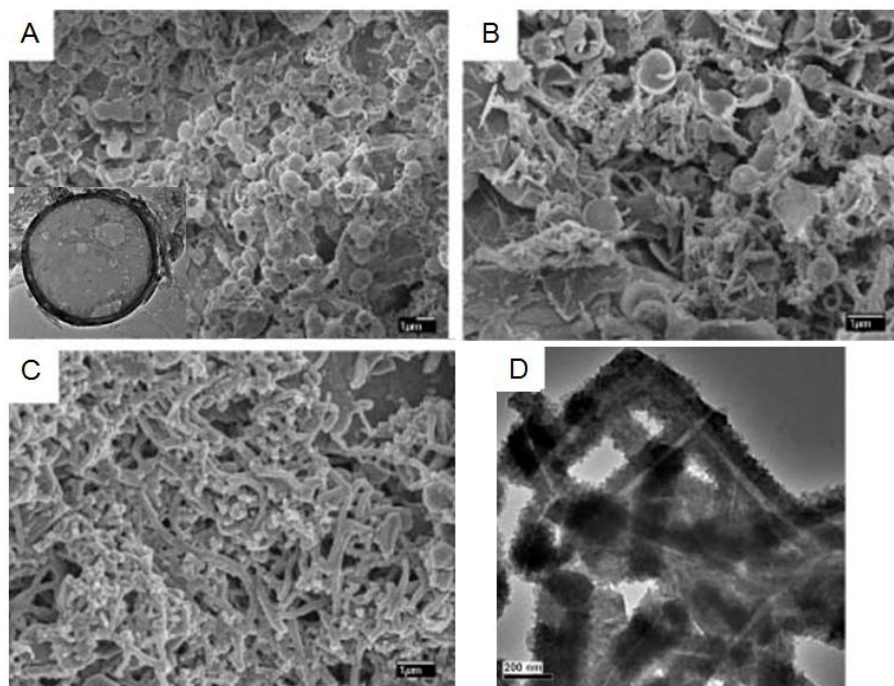
Slika 16. (A i C) SEM i (B i D) TEM fotografije uzoraka kopolimera PANI sa taninskom kiselinom (TA) sintetisanih oksidativnom hemijskom polimerizacijom ANI i TA u različitim molskim odnosima (A i B) $[TA]/[anilin] = 0,01$ i (C i D) $0,1$, i konstantnom molskom odnosu $[APS]/[anilin] = 1$. Slika preuzeta sa dozvolom iz Synthetic Metals, Simultaneous oxidation of aniline and tannic acid with peroxydisulfate: Self-assembly of oxidation products from nanorods to microspheres, A. Janošević, G. Ćirić-Marjanović, B. Šljukić-Paunković, I. Pašti, S. Trifunović, B. Marjanović i J. Stejskal, 162, 843–856, Copyright (2012) Elsevier⁵⁵.



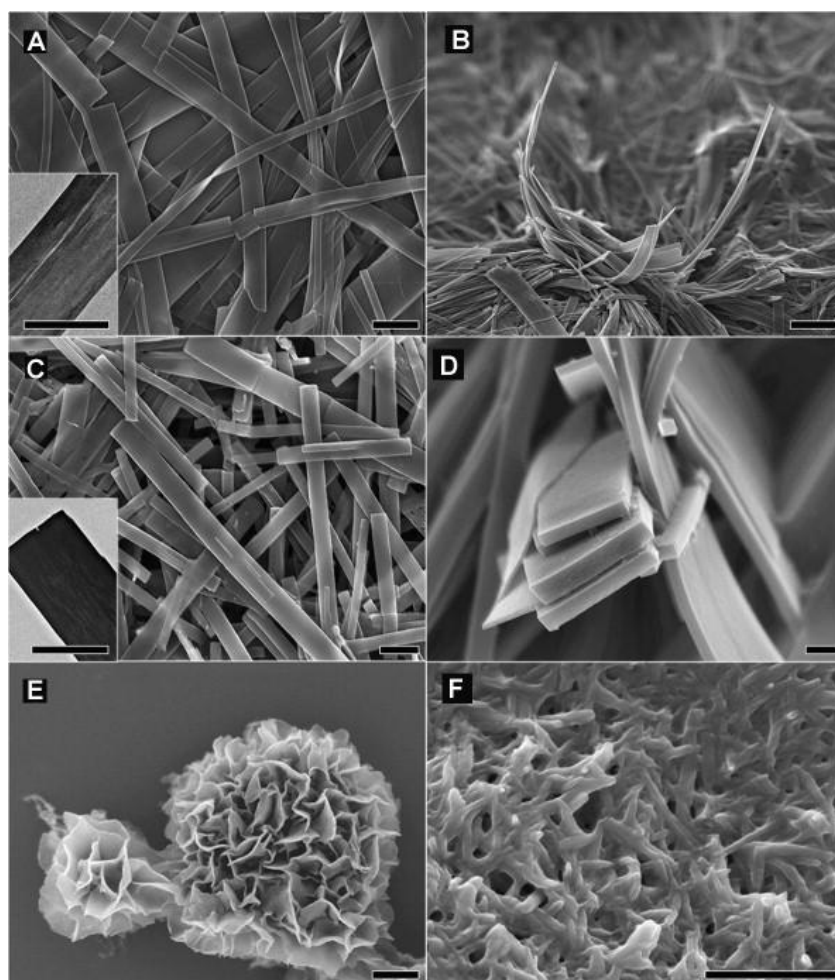
Slika 17. SEM fotografije (A) PANI morfoloških struktura nalik cvetu orhideje sintetisanih rastvarač-termalnom metodom sa APS u smeši vode i etanola pri molskom odnosu *p*-toluensulfonske kiseline (*p*-TSA) i ANI od 1/5, (B) strukture slične božuru sintetisane pri *p*-TSA/ANI = 2/5, (C) helične 3-D strukture polifluoroanilina sintetisane oksidacijom 2-fluoroanilina u prisustvu male količine OANI. Slike preuzete i adaptirane sa dozvolom iz: (A) i (B) Journal of Colloid and Interface Science, A novel orchid-like polyaniline superstructure by solvent–thermal method, M. Yang, Z. Xiang i G. Wang, 367, 49–54, Copyright (2010)Elsevier⁵⁶, (C) Journal of Materials Chemistry, The oxidation of aniline to produce “polyaniline”: a process yielding many different nanoscale structures, H. D. Tran, J. M. D’Arcy, Y. Wang, P. J. Beltramo, V. A. Strong i R. B. Kaner, 21, 3534–3550, Copyright (2011) The Royal Society of Chemistry⁵⁴.

Fizičkim uticajima, kao što je primena ultrazvuka, morfologija PANI se menja drastično od šupljih mikrosfera do mikrotuba u toku jedne sinteze (slika 18). Najjednostavniji metod za sintezu PANI nanotuba bez upotrebe templata, u uslovima opadajućeg pH, zasniva se samo na korišćenju monomera (ANI), oksidacionog sredstva (APS) i rastvarača (voda) bez dodatka dopirajuće kiseline¹. U tom slučaju, sumporna kiselina, koja nastaje *in situ* u procesu sinteze OANI/PANI redukcijom APS do sulfatnog anjona u reakciji sa ANI (pri čemu se izjednog ANI molekula oslobađaju dva protona), predstavlja jedinu prisutnu kiselinu u reakcionom sistemu. OANI i njihovi agregati imaju ulogu *in situ* stvorenih templata. Kao i kod svih metoda sinteze PANI nanostrukture u reakcionim uslovima opadajućeg pH, i kod metode sinteze PANI nanostrukture bez dodatka dopirajuće kiseline i templata, sintetisani PANI uzorak ima heterogenu morfologiju. Nanotube su praćene

velikom količinom nanoštapića, nanolistova i nanosfera^{24,57}. Različita oksidaciona sredstva (H_2O_2 , $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$, FeCl_3 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, CuCl_2) su korišćena u sintezi PANI bez dodatka dopirajuće kiseline i templata⁵⁷, a dobijena morfologija je prikazana na slici 14. Oksidacioni potencijal (E_{ox}) svih pomenutih oksidacionih sredstava je niži od E_{ox} za APS (tabela 1). Što je manji E_{ox} oksidacionog sredstva, to mora biti veći molski odnos oksidaciono sredstvo/ANI kako bi rezultat sinteze bila provodna PANI emeraldin so. Za date reakcione uslove sva oksidaciona sredstva su dovela do formiranja PANI nanovlakana, pri čemu se prečnik nanovlakana smanjivao, a površina im postajala sve više glatka sa smanjenjem E_{ox} upotrebljenog oksidacionog sredstva.



Slika 18. SEM fotografije PANI mikro- i nano-struktura dobijenih tokom različitih stadijuma polimerizacije ANI pomoću APS u 1 M rastvoru 1-propanola u vodi uz primenu ultrazvuka prikazuju: (A) mikrosfere u 45 min; (B) razgradnju mikrosfera u 120 min; (C) formiranje nanotuba u 240 min. (D) TEM fotografija nanotuba. Umetak na slici (A) prikazuje TEM fotografiju šuplje mikrosfere. Slike preuzete i adaptirane sa dozvolom iz Polymer International, Exploration of the morphological transition phenomenon of polyaniline from microspheres to nanotubes in acid-free aqueous 1-propanol solution in a single polymerization process, Y.-F.Huang, C.-W. Lin, 59, 1226–1232, Copyright (2010) Society of Chemical Industry⁵⁸.



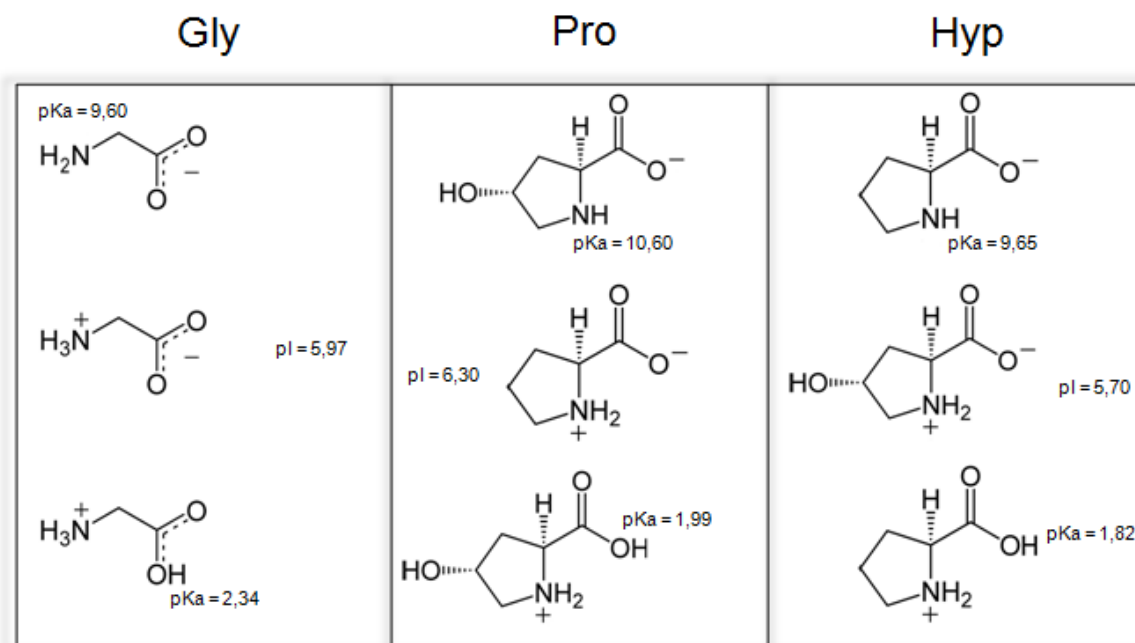
Slika 19. (A) SEM fotografija nanotraka tetraanilina dobijenih kada je 1,0 M HNO_3 korišćena za dopiranje. Umetnuta fotografija pokazuje jednu traku. (B) nanotrake. (C) SEM fotografija pravougaono oblikovanih nanoploča tetra anilina sintetisanih uz pomoć 0,5 M HClO_4 dopanta. Umetnuta TEM fotografija. (D) SEM fotografija poprečnog preseka nanoploča. (E) SEM fotografija nanocveća proizvedenog u 1,0 M H_2SO_4 (dopirajuće sredstvo) i (F) SEM fotografija isprepletanih nanotraka u 1 M CSA (dopirajuće sredstvo). Pokazatelj razmere: 100nm za (d), a za sve ostale 1 μm . Slika preuzeta sa dozvolom iz Journal of American Chemical Society, Nanoscale Morphology, Dimensional Control, and Electrical Properties of Oligoanilines, Y. Wang, H. D. Tran, L. Liao, X. Duan i R. B. Kaner, 32, 10365–10373, Copyright (2010) American Chemical Society⁵⁹.

Sinteze PANI nanostruktura oksidacijom ANI uz pomoć APS u vodenom rastvoru bez dodatka kiseline su rađene za različite APS/ANI molske odnose^{60,61} i koncentracije ANI^{62,63}. Ova vrsta sinteze PANI je rađena i u prisustvu metanola^{39,64}, etanola, 1-propanola⁵⁸, 1,6-heksandiola⁶⁵, etilenglikola⁶⁶, glicerola⁶⁶, zeolita⁶⁷, koloidnog SiO₂⁶⁸, TiO₂ nanočestica^{55,69,70} i nanotuba⁷¹. Radi dobijanja PANI materijala sa željenim morfološkim i fizičko-hemijskim karakteristikama, vršene su polimerizacije derivata ANI, kooligomerizacija ANI sa njegovim derivatima ili drugim molekulima, ugradnja atomskih grupa/molekula/fragmenata molekula u PANI lanac, a takođe i sinteza PANI nanokompozitnih materijala. Pošto PANI pokazuje svojstvo biokompatibilnosti⁷², što mu pruža mogućnosti za različite biološke i medicinske primene, posebno su interesantna ispitivanja u vezi pravljenja kompozitnih PANI materijala sa biomakromolekulima kao što su kolagen i želatin⁷³⁻⁷⁶.

1.4. KOMPOZITI PANI SA KOLAGENOM

Među najznačajnijim karakteristikama PANI nanostruktura pogodnih za primenu u biološkim sistemima spadaju promenljiva električna provodljivost i električna aktivnost, velika stabilnost i velika specifična površina. Elektrostimulacija može da promeni i unapredi metaboličke funkcije, prijanjanje, proliferaciju, diferencijaciju i migraciju ćelija. Nerastvorljivost u vodi, nedovoljna biokompatibilnost i u nekim slučajevima loša zatezna jačina su nedostaci PANI koji značajno ugrožavaju njegovu primenu u biološkim sistemima. Kombinovanjem PANI sa supstancijama sa pogodnim karakteristikama koje PANI ne poseduje mogu se prevazići pomenuti problemi. PANI se kombinuje sa drugim materijalima ugradnjom hidrofilnih struktura u PANI lanac tokom polimerizacije ili nakon nje i pripremanjem kompozita. Pokazalo se da je kolagen među najboljim materijalima za biološke implante zbog svoje biokompatibilnosti, široke rasprostranjenosti u živom svetu i njegove izuzetne jačine prilikom delovanja vučne sile. Navedene karakteristike su posledica njegove strukture. Sagrađen je od aminokiselina povezanih u polipeptidne lance. Kolagen je glavni protein vezivnih tkiva životinja (25–35% ukupnog sadržaja proteina u telu sisara). Svaka treća aminokiselina u kolagenu je glicin, koji uz prolin i hidroksoprolin

čini 50 % aminokiselinskog sastava kolagena (slika 20). Aminokiseline koje sadrže sumpor (cistein i metionin), veoma retko ulaze u strukturu kolagena⁷⁷⁻⁷⁹. Pojedinačni polipeptidni lanci zauzimaju konformaciju levogirog α -heliksa (slika 21). Tri polipeptidna α -heliksa se uvijaju u oblik desnogirog superheliksa.

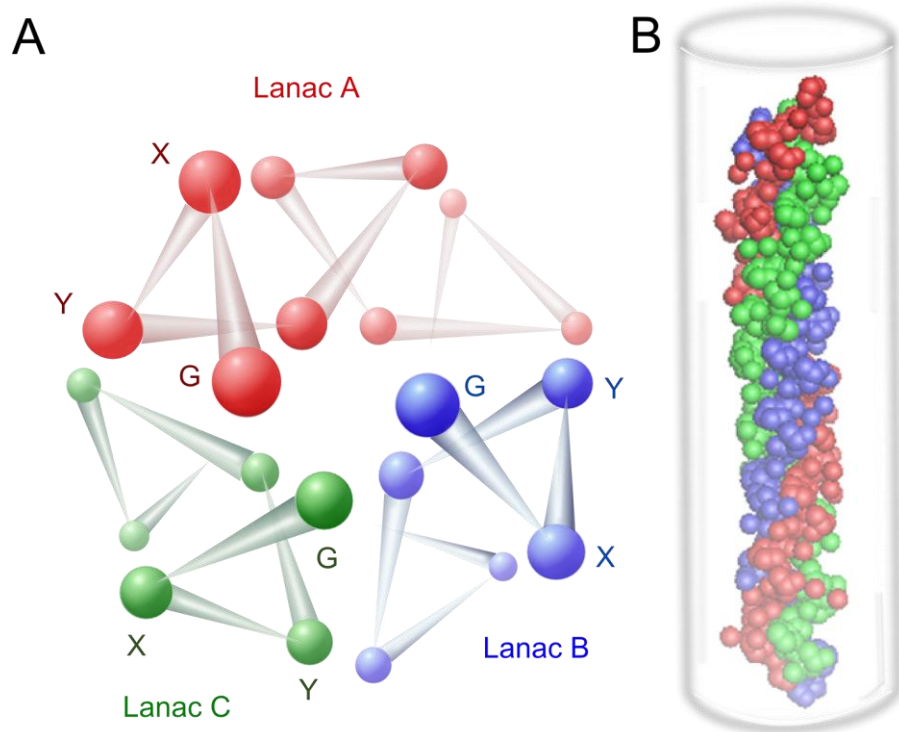


Slika 20. Prikaz struktura molekula glicina (Gly), prolina (Pro) i hidroksprolina (Hyp) gde je pKa konstanta disocijacije kiseline u logaritamskoj skali a pI je izoelektrična tačka.

Gly: $\text{pKa}(-\text{NH}_2) = 9,60$; $\text{pI}(-\text{NH}_2) = 5,97$; $\text{pKa}(-\text{COOH}) = 2,34$

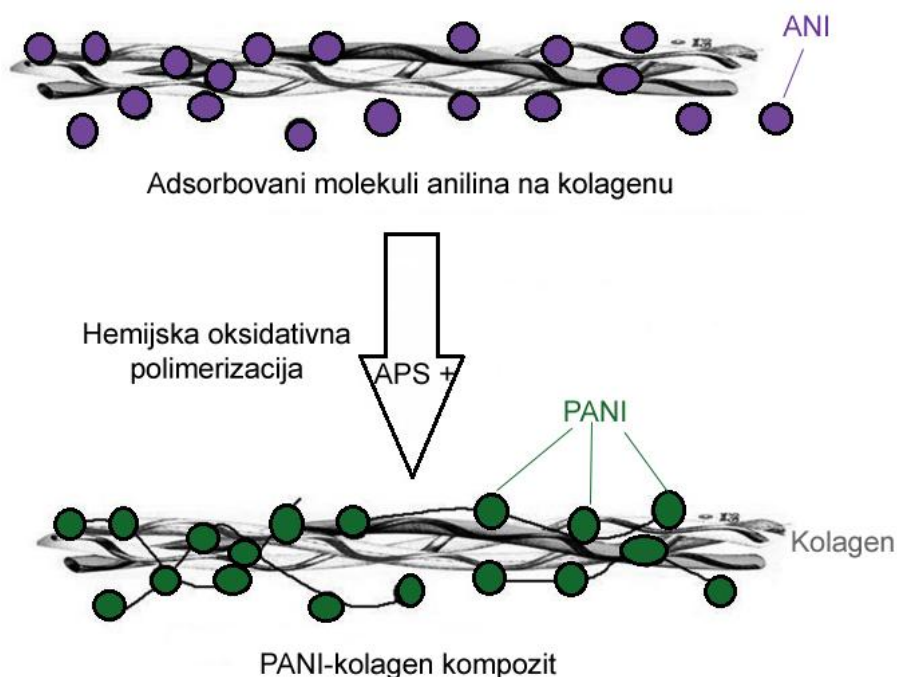
Pro: $\text{pKa}(-\text{NH}_2) = 10,60$; $\text{pI}(-\text{NH}_2) = 6,30$; $\text{pKa}(-\text{COOH}) = 1,99$

Hyp: $\text{pKa}(-\text{NH}_2) = 9,65$; $\text{pI}(-\text{NH}_2) = 5,70$; $\text{pKa}(-\text{COOH}) = 1,82$ ⁷⁹⁻⁸¹



Slika 21. Građa trostrukog heliksa kolagena. Svaka boja predstavlja jedan α -heliks: crvena boja za lanac A, plava boja za lanac B i zelena boja za lanac C. (A) Poprečni presek kolagena. Crvene, plave i zelene sfere su ugljenikovi atomi polipeptidnog lanca. Ostali atomi koji ulaze u sastav kolagena nisu prikazani zbog bolje preglednosti. Beli štapići simbolizuju vezu između susjednih C atoma polipeptidnog lanca. G označava glicin. X i Y mogu predstavljati bilo koju aminokiselinu. (B) Bočni prikaz trostrukog heliksa kolagena.

Bočne grupe su okrenute ka spoljašnjosti trostrukog heliksa, koje se sastoje od hidrofilnih, naelektrisanih i hidrofobnih grupa. Strukturne jedinice kolagena omogućuju molekulima ANI da se preko vodoničnih veza sa polarnim grupama, elektrostatičkih interakcija sa naelektrisanim grupama, hidrofobnih i van der Valsovih interakcija (sa nepolarnim grupama) pravilno rasporede duž oligopeptidnog/polipeptidnog lanca (slika 22). Tokom oksidacije, molekuli ANI povezuju se u oligomerne i polimerne lance gradeći zajedno sa kolagenom kompozitni materijal⁸².



Slika 22. Šematski prikaz sinteze PANI-kolagen kompozita. Siva struktura je trostruki heliks kolagena. Ljubičasti puni krugovi su molekuli ANI adsorbovani na površini kolagena pomoću vodoničnih veza, van der Valsovih, hidrofobnih i elektrostatičkih interakcija. Zeleni puni krugovi povezani tankim nitima predstavljaju PANI. APS je oksidaciono sredstvo.

Nativni kolagen je protein nerastvoran u vodi i zbog toga se, u cilju šire primene u medicini, farmaciji, kozmetici i drugim industrijskim granama, hidrolizom razgrađuje na kraće peptidne/polipeptidne lance sa širokim opsegom raspodele molekulskih masa (hidrolizovani kolagen, kolagenski hidrolizat, želatin, želatinski hidrolizat, hidrolizovani želatin)⁷⁴. Peptidni/polipeptidni lanci hidrolizovanog kolagena imaju tendenciju da zauzmu trodimenzionalnu strukturu statističkog klupka⁸³. PANI-kolagen kompoziti su dobijeni mešanjem PANI i kolagena, dispergovanjem PANI u kolagenu i metodom pređenja (“*spinning*”). Sa povećanjem količine kolagena, provodljivost PANI-kolagen kompozita se smanjuje, a rastvorljivost i biokompatibilnost povećavaju⁷³. Većina primena materijala sačinjenih od PANI i kolagena ili polimera/oligomera sličnih karakteristika se može klasifikovati u tri glavne grupe: 1. Biosenzori za oponašanje (miris, ukus...) i za praćenje

bioloških funkcija, 2. Nosači za kontrolisano oslobađanje lekova i biomakromolekula pomoću programiranog električnog impulsa, 3. Osnova za podloge za rast i diferencijaciju različitih vrsta ćelija u unapređenju i proizvodnji novih vrsta (“*tissue engineering*”).

1.5. UBRZANJE REAKCIJE OKSIDACIJE ANI SA APS DODATKOM Fe²⁺ JONA

Pokazalo se da je hemijska sinteza PANI uz pomoć APS veoma efikasna i brza u odnosu na druga oksidaciona sredstva. Međutim, uočeno je da se dodatkom malih količina Fe²⁺ jona vodenom sistemu sa ANI i APS u jako kiseljoj sredini (HCl) proces sinteze značajno ubrzava u odnosu na sisteme bez prisustva Fe²⁺ jona.⁸³ Sinteza pomoću APS u jako kiseljoj sredini počinje indukcionim periodom, nakon čega sledi polimerizacija ANI. Doatak Fe²⁺ dovodi do skraćenja indukcionog perioda. PANI koji je bio sintetisan u prisustvu Fe²⁺ jona, u rastvoru HCl, imao je u slučajevima većih koncentracija HCl (0,2–1,0 M) nanoštapičastu morfologiju, dok je granularna morfologija uočena za PANI sintetisan sa 0,01 M HCl. Provodljivosti su bile niže od provodljivosti PANI sintetisanog na standardan način, ali se molekulska struktura nije značajno promenila. Fe²⁺ jon je imao ulogu katalizatora. Autori su pretpostavili da se direktnim prenosom jednog elektrona Fe²⁺ oksiduje do Fe³⁺, dok se pri tome S₂O₈²⁻ anjon redukuje do sulfatnog anjona (SO₄²⁻) i sulfat radikal anjona (SO₄^{-•}). S obzirom da sulfatni radikal anjon SO₄^{-•} ima veći redoks potencijal (2,6 V) od S₂O₈²⁻ (2,01 V), autori smatraju da je polimerizacija ANI pokrenuta sa SO₄^{-•} pre nego sa APS.¹³

2. CILJ RADA

Jednostavna i ekonomična sinteza, reverzibilna kiselobazna dopirajuća/dedopirajuća hemija, podesiva električna provodljivost, elektroaktivnost, stabilnost u odnosu na spoljašnje uslove i druga interesantna svojstva, kao i mogućnost velikog broja primena (za senzore, elektrohromne uređaje, kondenzatore, zaštitu od elektromagnetne interferencije, katalizu, punjive baterije, diode za emisiju svetlosti, antistatičke prevlake, elektromehaničke aktuatora i dr.) svrstavaju polianilin (PANI) visoko među najkorisnije i najviše proučavane provodne polimere. Svojstva PANI zavise od oksidacionog stanja i stepena protonacije polimernih lanaca, odnosno od uslova sinteze. Razvoj metoda sinteze nanostrukturnih PANI i njihovih kompozita u novije vreme je predmet intenzivnih istraživanja zbog značajno poboljšane disperzibilnosti, preradivosti i unapređenih radnih performansi u raznim primenama u odnosu na standardne granularne i koloidne PANI.

Osnovni cilj ove teze je sinteza nanostrukturnih PANI korišćenjem jednostavnih metoda baziranih na oksidativnoj polimerizaciji anilina (ANI) sa amonijum peroksidisulfatom (APS) u vodi, bez upotrebe dodate kiseline i templata, u uslovima opadajućeg pH. U tezi će se proučavati uticaj različitih parametara polimerizacije na električnu provodljivost, molekulsku i supramolekulsku strukturu, molarne mase, termičku stabilnost i paramagnetna svojstva sintetisanih PANI, kao i na prinos reakcije polimerizacije. Posmatraju se uticaji: promene početne koncentracije reaktanata, mešanja, dužine trajanja sinteze, različitih organskih rastvarača, uvođenja biološkog materijala i aktivacije APS kao oksidacionog sredstva. Molski odnos APS/ANI je u svim sintezama održavan konstantnim na vrednosti 1,25 koja je optimalna (stehiometrijska) za sintezu provodnog PANI. Konstantni su bili takođe geometrija reakcionog suda i spoljna temperatura. U cilju tumačenja mehanizma sinteze PANI i mehanizma formiranja morfoloških struktura, kao i njihovog uticaja na karakteristike sintetisanih PANI, praćen je tok polimerizacije pažljivim posmatranjem promene boje reakcionog sistema i merenjem njegove temperature i pH vrednosti. Za karakterizaciju sintetisanih PANI primenjen je veći

broj fizičko-hemijskih metoda: skenirajuća i transmisiona elektronska mikroskopija (SEM i TEM), infracrvena spektroskopija sa furijeovom transformacijom (FTIR), ramanska spektroskopija, ultraljubičasta-vidljiva spektroskopija (UV-Vis), elektronska paramagnetna rezonantna spektroskopija (EPR), termogravimetrijska analiza (TGA), merenje električne provodljivosti, laserska desorpciona jonizaciona masena spektrometrija (LDI-MS), gel-propusna hromatografija (GPC), a teorijska predviđanja vršena su semi-empirijskim kvantno-hemijskim proračunima.

Najjednostavnija, a ujedno i najekonomičnija sinteza PANI je ona u kojoj se koriste samo monomer (ANI), oksidaciono sredstvo (APS) i rastvarač (voda). Cilj prve celine ove teze je da se za različite polazne koncentracije reaktanata (APS i ANI) u ovom najjednostavnijem reakcionom sistemu sintetiše PANI i utvrde razlike u toku polimerizacije, molekulskoj strukturi i fizičko-hemijskim svojstvima polimernih produkata sintetisanih pri niskim koncentracijama u odnosu na PANI sintetisane u koncentrovanim sistemima.

Zadatak druge celine ove doktorske teze je sinteza PANI kombinacijom metode međufazne oksidativne polimerizacije na granici između organske (hloroform + ANI) i vodene faze (voda + APS) i metode oksidativne polimerizacije bez dodatka kiseline i templata u uslovima opadajućeg pH, sa i bez mešanja. Svaka od metoda pojedinačno se koristi za sintezu 1D nanostrukture. Nakon uvođenja mešanja, kombinacija dve metode delimično poprima karakteristike emulzione polimerizacije. Cilj je utvrditi da li kombinacija ovih metoda daje isključivo PANI nanotube (koje se dobijaju standardnom metodom bez dodatka dopant-kiseline i templata) ili PANI nanovlakna (koja se uobičajeno dobijaju međufaznom polimerizacijom uz dodatak kiseline), kombinaciju ovih nanostrukture, ili možda neki drugi tip morfologije. Zatim treba utvrditi uticaj dužine trajanja sinteze na karakteristike sintetisanih PANI.

Imajući u vidu potencijalna poboljšanja karakteristika i mogućnosti primena PANI njegovim kombinovanjem sa biomakromolekulima, cilj treće celine teze je sinteza novih nanokompozita PANI i hidrolizovanog kolagena u vodi metodom oksidativne polimerizacije ANI sa APS bez dodatka kiseline, u prisustvu različitih količina kolagena. Praćenjem temperaturnog profila reakcije i karakterizacijom sintetisanih uzoraka, treba

utvrditi uticaj dodatka kolagena na tok/kinetiku reakcije, morfologiju, strukturu i provodljivost nastalih kompozita.

Veoma je interesantno ispitati kako se uticaj drugih reakcionih (redoks) vrsta na APS kao oksidant-inicijator odražava na mehanizam oksidacije ANI i kako se u skladu sa tim menjaju karakteristike sintetisanih PANI. U tom cilju je u četvrtom delu teze urađen niz sinteza PANI u prisustvu aktivirajuće vrste Fe^{2+} jona, u vodenim rastvorima bez dodatka kiseline. Zadatak je procena katalitičkog delovanja ovih jona pri njihovim različitim polaznim koncentracijama. Pažljivim praćenjem toka sinteze i karakterizacijom sintetisanih uzoraka treba utvrditi kako aktivacija APS sa Fe^{2+} utiče na tok polimerizacije, morfologiju, provodljivost, i molekulsku strukturu PANI. Radi poređenja, ispitivan je i analogni sistem sa dodatkom dopant-kiselinom (H_2SO_4).

U poslednjem delu teze proučava se uticaj polarnih organskih rastvarača mešljivih sa vodom na tok polimerizacije ANI pomoću APS bez dodatka kiseline, zatim na molekulsku strukturu, molarne mase, morfologiju i provodljivost sintetisanih polimernih proizvoda. Cilj je bio ustanoviti i kako smeša vode i korastvarača utiče na mehanizam formiranja različitih morfologija. Biće korišćeni aprotični rastvarači aceton, acetonitril (ACN) i dimetilsulfoksid (DMSO), kao i protični rastvarači etanol (EtOH) i izopropanol (IPA). Uvođenjem različitih korastvarača, zapravo se menjaju uslovi sinteze: odnos međumolekulskih interakcija, dielektrična konstanta i pH vrednost rastvora.

3. EKSPERIMENTALNI I RAČUNSKI DEO

3.1. HEMIKALIJE

Osnovne hemikalije korišćene za sintezu PANI u vodenom rastvoru su monomer anilin – ANI (C_6H_7N , p.a. > 99.5%, *Centrohem*, Srbija) i oksidaciono sredstvo, amonijum peroksi disulfat – APS ($(NH_4)_2S_2O_8$, p.a. > 98 %, *Centrohem*, Srbija). ANI je pre sinteze destilovan pod sniženim pritiskom i čuvan u inertnoj atmosferi azota. Sredina u kojoj su se odigravale sinteze je bila destilovana voda. Tokom sinteze, u zavisnosti od konkretnog sistema, u reakcionoj smeši bili su prisutni hloroform (p.a. *Centrohem*, Srbija), hidrolizovani kolagen (extra pure 29,5%, *Centrohem*, Srbija), gvožđe (II) sulfat heptahidrat ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$, p.a., *Centrohem*, Srbija), aceton ($(CH_3)_2CO$, p.a., > 99.5%, *Centrohem*, Srbija), acetonitril – ACN (CH_3CN , p.a., > 99.5%, *Centrohem*, Srbija), dimetilsulfoksid – DMSO ($(CH_3)_2SO$, p.a., > 99.5%, *Centrohem*, Srbija), etanol – EtOH (C_2H_5OH , extra pure, 96%, *Centrohem*, Srbija), izopropanol – IPA (C_3H_8O , p.a., *Centrohem*, Srbija), *N*-metil-2-pirolidon – NMP (C_5H_9NO , extra pure, *Centrohem*, Srbija) i sumporna kiselina (H_2SO_4 , p.a., 96%, *Centrohem*, Srbija).

3.2. POSTUPAK SINTEZE

3.2.1. Sinteza PANI iz vode bez dodatka kiseline

Napravljena je serija polaznih rastvora APS i ANI zapremine od po 100 ml. Sinteza PANI započinje brzim sipanjem rastvora APS u rastvor ANI. Koncentracije polaznih rastvora APS su bile 0,5 M; 0,25 M; 0,125 M i 0,05 M a njima odgovarajuće koncentracije rastvora ANI 0,4 M; 0,2 M; 0,1 M i 0,04 M, redom, čime su početne koncentracije ANI i APS u 200 ml reakcione smeše iznosile 0,2 M i 0,25 M; 0,1 M i 0,125 M; 0,05 M i 0,0625; 0,02 M i

0,025 M, redom. Molski odnos ANI i APS je bio u svim sistemima konstantan i iznosio 1:1,25. Reakcioni sistemi su tokom sinteze mešani na magnetnoj mešalici brzinom od 1000 rpm. Temperatura vazduha tokom sinteze i polaznih rastvora pre početka sinteze bila je 23 °C. Sintetisani uzorci PANI u svom nazivu imaju vrednost početne koncentracije ANI u reakcionom sistemu: PANI-0.2, PANI-0.1, PANI-0.05, PANI-0.02. Za reakcioni sistem sa koncentracijom ANI od 0,02 M sintetisana su dva uzorka sa različitom dužinom trajanja sinteze od 40 h i 72 h, što je naznačeno u njihovom nazivu: PANI-0.02-40 i PANI-0.02-72. Sinteza ostalih uzoraka je zaustavljena nakon vremena t_{sin} koje je bilo odabrano da bude $\approx 30\%$ duže od vremena koje odgovara drugom temperaturskom maksimumu, $t_{\text{II max}}$, temperaturskog profila procesa sinteze PANI ($t_{\text{sin}} \approx 1,3 t_{\text{II max}}$), [tabela 4](#). Sintetisani PANI sadrži kao kontra-jone (dopant-jone) sulfatne i hidrogen sulfatne jone. Na filter papiru (kvantitativni, plava traka, veličina pora 1–2 μm) je pomoću vodene vakuum pumpe izdvojen nerastvoran PANI u vidu taloga. Talog je ispiran vodenim rastvorom $5 \cdot 10^{-3}$ M H_2SO_4 . Nakon što su preko noći ostavljeni da se prosušena vazduhu, uzorci su sprášeni i sušeni u vakuumu na 60 °C u trajanju od 3 h. Pregled uslova sinteze i tretmana sintetisanih uzoraka, kao i njihovi nazivi dati su u [tabeli 4](#).

3.2.2. Dedopiranje PANI uzoraka sintetisanih iz vode

1 g uzoraka PANI sintetisanih na način opisan u [poglavlju 3.2.1](#) je tretiran sa 100 ml 5%-tnog vodenog rastvora NH_4OH u trajanju od 2 h da bi se izvršilo dedopiranje (prevođenje u bazni oblik). U nazivu uzoraka PANI sintetisanih procedurom opisanom u [poglavlju 3.2.1](#) dodata je oznaka “dedop” da bi se imenovali odgovarajući dedopirani uzorci: PANI-0.2-dedop, PANI-0.1-dedop, PANI-0.05-dedop, PANI-0.02-40-dedop i PANI-0.02-72-dedop ([tabela 4](#)). Talozid dedopiranih PANI su izdvojeni na filter papiru i ispirani sa 3 porcije od po 25 ml 5%-tnog rastvora NH_4OH . Nakon što su ostavljeni preko noći da se prosuše na vazduhu, uzorci su sprášeni i sušeni u vakuumu na 60 °C u trajanju od 3 h.

Tabela 4. Uslovi sinteze uzoraka PANI iz vode, bez dodatka kiseline i templata, uslovi tretmana sintetisanih uzoraka i nazivi uzoraka. V(ANI) – zapremina dodatog ANI, m(APS) – masa dodatog APS, [ANI] i [APS] – koncentracije ANI i APS u polaznoj reakcionoj smeši, t_{sin} – vreme trajanja sinteze, pH_0 – pH vrednost rastvora anilina, pH_f – pH vrednost filtrata nakon odvajanja taloga PANI filtracijom.

Oznaka dopiranog PANI uzorka	V(ANI) (ml)	m(APS) (g)	[ANI] (M)	[APS] (M)	t_{sin} (h)	pH_0	pH_f	Oznaka dedopiranog PANI uzorka
PANI-0.2 ⁸⁴	3,65	11,4100	0,2	0,25	0,5	8,40	1,54	PANI-0.2-dedop
PANI-0.1	1,82	5,7050	0,1	0,125	2	7,69	1,40	PANI-0.1-dedop
PANI-0.05	0,91	2,8525	0,05	0,0625	8	7,45	1,49	PANI-0.05-dedop
PANI-0.02-40	0,37	1,141	0,02	0,025	40	7,50	1,64	PANI-0.02-40-dedop
PANI-0.02-72 ⁸⁴	0,37	1,141	0,02	0,025	72	7,50	1,70	PANI-0.02-72-dedop
Zajednički uslovi								
Zapremina polaznog rastvora ANI								100 ml
Zapremina polaznog rastvora APS								100 ml
Ukupna zapremina reakcionog sistema								200 ml
Molski odnos [ANI]:[APS]								1:1,25
Temperatura vazduha tokom sinteze i polaznih rastvora pre početka sinteze								$T_{\text{sin}} = 23\text{ }^{\circ}\text{C}$
Rastvor za ispiranje taloga								$5 \cdot 10^{-3}\text{ M H}_2\text{SO}_{4(\text{aq})}$ (3 porcije po 25 ml)
Rastvor za dedopiranje i ispiranje dedopiranog PANI								5% $\text{NH}_4\text{OH}_{(\text{aq})}$
Sprášeni uzorci su sušeni u vakuumu 3 h na $60\text{ }^{\circ}\text{C}$								

3.2.3. Sinteza PANI na granici faza voda/hloroform, bez dodatka kiseline

Polimerizacija anilina vršena je na granici dve nemešljive faze, organske i neorganske, bez dodatka kiseline. Organska faza (100 ml) je 0,2 M rastvor ANI u hloroformu, dok je vodena faza (100 ml) 0,25 M vodeni rastvor APS. Rastvor APS je pažljivo dodat na površinu rastvora ANI. Sinteza PANI je rađena uz mešanje magnetnom mešalicom (1000 rpm) i bez mešanja. U oba slučaja, sinteze su rađene za dva vremena sinteze (t_{sin}) od 4 h i 24 h. Imena PANI uzoraka sintetisanih sa mešanjem ili bez mešanja sadrže sufiks "S" ("stirring") ili "NS" ("no-stirring"), redom. Uzorci sintetisani uz mešanje pri $t_{\text{sin}} = 4$ h i 24 h su označeni kao PANI-S-4 i PANI-S-24, redom. Uzorci sintetisani bez mešanja za $t_{\text{sin}} = 4$ h i 24 h su označeni kao PANI-NS-4 i PANI-NS-24, redom. PANI-NS-24 i PANI-S-24 su sintetisani radi provere da li produženo vreme sinteze ima bilo kakav uticaj na prinos, strukturu, morfologiju i provodljivost sintetisanih produkata. Skraćenice PANI-NS i PANI-S u daljem tekstu označavaju dvofazne sisteme, bez mešanja ili sa mešanjem, redom. Vizuelnim praćenjem oba sistema sa mešanjem i bez mešanja, kao i na osnovu temperaturnog profila dvofaznog reakcionog sistema sa mešanjem, procenili smo da je vreme od 4 h dovoljno da se završi polimerizacija na granici faza hloroform/voda. Referentna polimerizacija ANI bez prisustva dodate kiseline u vodenom rastvoru (monofazni sistem) je urađena dodavanjem 0,5 M vodenog rastvora (100 ml) APS u 0,4 M vodeni rastvor (100 ml) ANI. Sinteza ovog referentnog uzorka (PANI-0.2) je trajala ≈ 30 min. Drugi referentni uzorak (PANI-0.1) je pripremljen na istovetan način kao prvi, samo što su početni rastvori bili duplo manje koncentracije: 0,25 M rastvor APS u vodi i 0,2 M rastvor ANI u vodi, a vreme sinteze je bilo ≈ 120 min. Brojevi 0.1 i 0.2 u nazivima referentnih uzoraka označavaju molarnu koncentraciju ANI u odgovarajućim polaznim reakcionim rastvorima (dobijenim mešanjem rastvora monomera i rastvora oksidacionog sredstva). Vreme trajanja sinteze, t_{sin} , dva referentna uzorka je odabrano da bude $\approx 30\%$ duže od vremena koje odgovara $t_{\text{II max}}$ ($t_{\text{sin}} \approx 1,3 t_{\text{II max}}$). Nakon dodavanja rastvora APS preko rastvora ANI prilikom sinteze uzoraka PANI-NS-4 i PANI-NS-24, koncentracije ANI i APS u dve odvojene faze su bile slične (oko 0,2 M i 0,25 M, redom) koncentracijama ANI i APS na početku sinteze PANI-0.2

uzorka. Međutim, ukupne početne mase ANI i APS u ovim međufaznim polimerizacijama su bile identične njihovim početnim masama prilikom sinteze uzorka PANI-0.1. Temperatura polaznih rastvora i temperatura vazduha tokom polimerizacije je održavana na 23 °C. Talog je odvojen ceđenjem polimerizacione smeše na vodenom vakuumu kroz filter papir (kvantitativni, plava traka, veličina pora < 2 µm). Svaki talog je ispran sa $5 \cdot 10^{-3}$ M vodenim rastvorom H₂SO₄. Prosušeni i sprašeni talog je sušen u vakuum sušnici na 60 °C u trajanju od 3h. Pregled uslova sinteze i tretmana sintetisanih uzoraka, kao i njihovi nazivi, dati su u [tabeli 5](#).

3.2.4. Dedopiranje PANI uzoraka sintetisanih na granici faza voda/hloroform, bez dodatka kiseline

1 g uzorka PANI sintetisanih na način opisan u [poglavlju 3.2.3](#) je tretiran sa 100 ml 5%-tnog vodenog rastvora NH₄OH u trajanju od 2 h da bi se izvršilo dedopiranje (prevođenje u bazni oblik). U nazivu PANI uzoraka sintetisanih na način opisan u [poglavlju 3.2.3](#) dodata je oznaka “dedop” da bi se imenovali odgovarajući dedopirani uzorci: PANI-NS-4-dedop, PANI-NS-24-dedop, PANI-S-4-dedop, PANI-S-24-dedop, PANI-01-dedop i PANI-0.2-dedop. Talози dedopiranih PANI su izdvojeni na filter papiru filtracijom na vodenom vakuumu i ispirani sa količinom od 3·25 ml 5% -tnog rastvora NH₄OH. Nakon što su ostavljeni preko noći da se prosuše na vazduhu, uzorci su sprašeni i sušeni u vakuumu na 60 °C u trajanju od 3 h.

Tabela 5. Uslovi sinteze uzoraka PANI na granici faza voda/hloroform, uslovi tretmana sintetisanih uzoraka i nazivi uzoraka. V(ANI) – zapremina dodatog ANI, m(APS) – masa dodatog APS, [ANI] i [APS] – koncentracije ANI i APS u polaznoj reakcionoj smeši, t_{sin} – vreme trajanja sinteze, pH_0 – pH vrednost rastvora anilina, pH_f – pH vrednost filtrata nakon odvajanja taloga PANI filtracijom.

Oznaka dopiranog PANI uzorka	V(ANI) (ml)	m(APS) (g)	[ANI] (M)	[APS] (M)	t_{sin} (h)	pH_0	pH_f	Oznaka dedopiranog PANI uzorka
PANI-0.2 ⁸⁴	3,65	11,4100	0,2	0,25	0,5	8,40	1,54	PANI-0.2-dedop
PANI-0.1 ⁸⁵	1,83	5,7050	0,1	0,125	2	7,69	1,40	PANI-0.1-dedop
PANI-NS-4 ⁸⁵	1,83	5,7050	~0,2	0,25	4	-----	-----	PANI-NS-4-dedop
PANI-NS-24 ⁸⁵	1,83	5,7050	~0,2	0,25	24	-----	-----	PANI-NS-24-dedop
PANI-S-4 ⁸⁵	1,83	5,7050	~0,2	0,25	4	-----	-----	PANI-S-4-dedop
PANI-S-24 ⁸⁴	1,83	5,7050	~0,2	0,25	24	-----	-----	PANI-S-24-dedop
Zajednički uslovi								
Zapremina polaznog rastvora ANI								100 ml
Zapremina polaznog rastvora APS								100 ml
Ukupna zapremina reakcionog sistema								200 ml
Molski odnos [ANI]:[APS]								1:1,25
Temperatura vazduha tokom sinteze i polaznih rastvora pre početka sinteze								$T_{\text{sin}} = 23 \text{ }^\circ\text{C}$
Rastvor za ispiranje taloga PANI								$5 \cdot 10^{-3} \text{ M H}_2\text{SO}_{4(\text{aq})}$ (3 porcije po 25 ml)
Rastvor za dedopiranje i ispiranje dedopiranog PANI								5% $\text{NH}_4\text{OH}_{(\text{aq})}$
Sprášeni uzorci su sušeni u vakuumu 3 h na $60 \text{ }^\circ\text{C}$								

3.2.5. Polimerizacija ANI u prisustvu kolagena u vodi, bez dodatka kiseline

100 ml 0,4 M vodenog rastvora ANI je pripremljeno mešanjem 0,1 g; 0,5 g; 1,0 g; 5,0 g ili 10,0 g kolagena sa 3,65 ml ANI u dovoljnoj količini vode. 100 ml 0,5 M vodenog rastvora APS je brzo sipano u rastvor ANI dajući 200 ml reakcione smeše sa 0,2 M ANI i 0,25 M APS. Temperatura vazduha i polaznih rastvora ANI i APS je podešena na 23 °C. Tokom sinteze reakciona smeša je mešana na magnetnoj mešalici brzinom od 1000 rpm. Reakcioni sistemi i uzorci sintetisani iz tih reakcionih sistema su dobili naziv po dodatoj količini kolagena. Broj pored oznake PANI u nazivu uzoraka označava masu čistog kolagena u gramima, dok oznaka KOL označava uzorak sintetisan u prisustvu kolagena: PANI-0 (referentni uzorak bez kolagena), PANI-KOL-0.1, PANI-KOL-0.5, PANI-KOL-1, PANI-KOL-5 i PANI-KOL-10. Vreme sinteze t_{sin} je odabrano da bude $\approx 30\%$ duže od vremena koje odgovara $t_{\text{II max}}$ ($t_{\text{sin}} \approx 1,3 t_{\text{II max}}$) (tabela 6). Talog sintetisanog uzorka je izdvojen na filter papiru pomoću vodene vakuum pumpe i ispran je sa $5 \cdot 10^{-3}$ M vodenim rastvorom H_2SO_4 . Nakon što su ostavljeni preko noći da se prosuše na vazduhu, uzorci su sprášeni i sušeni u vakuumu na 60 °C u trajanju od 3 h. Pregled uslova sinteze i tretmana sintetisanih uzoraka, kao i njihovi nazivi, dati su u tabeli 6.

Tabela 6. Uslovi polimerizacije ANI u prisustvu kolagena, uslovi tretmana sintetisanih uzoraka i nazivi uzoraka. m(kolagen) – masa kolagena dodata u rastvor anilina, V(ANI) – zapremina dodatog ANI, m(APS) – masa dodatog APS, [ANI] i [APS] – koncentracije ANI i APS u polaznoj reakcionoj smeši, t_{sin} – vreme trajanja sinteze.

Oznaka dopiranog PANI uzorka	m(kolagen) (g)	V(ANI) (ml)	m(APS) (g)	[ANI] (M)	[APS] (M)	t_{sin} (min)
PANI-0.2	0	3,65	11,4100	0,2	0,25	29,29
PANI-KOL -0.1	0,1	3,65	11,4100	0,2	0,25	37,85
PANI-KOL -0.5	0,5	3,65	11,4100	0,2	0,25	40,56
PANI-KOL -1	1	3,65	11,4100	0,2	0,25	39,72
PANI-KOL -5	5	3,65	11,4100	0,2	0,25	48,21
PANI-KOL -10	10	3,65	11,4100	0,2	0,25	69,14
Zajednički uslovi						
Zapremina polaznog rastvora ANI						100 ml
Zapremina polaznog rastvora APS						100 ml
Ukupna zapremina reakcionog sistema						200 ml
Molski odnos [ANI]:[APS]						1:1,25
Temperatura vazduha tokom sinteze i polaznih rastvora pre početka sinteze						$T_{\text{sin}} = 23 \text{ }^{\circ}\text{C}$
Rastvor za ispiranje taloga proizvoda reakcije						$5 \cdot 10^{-3} \text{ M H}_2\text{SO}_{4(\text{aq})}$ (3 porcije po 25 ml)
Sprašeni uzorci su sušeni u vakuumu 3 h na $60 \text{ }^{\circ}\text{C}$						

3.2.6. Polimerizacija ANI pomoću aktiviranog APS

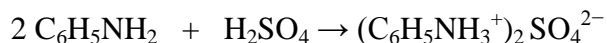
Izvedene su dve grupe polimerizacija ANI, bez i sa dodatkom kiseline, u kojima je kao oksidaciono sredstvo korišćen APS aktiviran pomoću Fe^{2+} jona. Urađene su i dve referentne polimerizacije, po jedna za svaku grupu sinteza.

Grupa jedan (G-1) uključuje tri oksidativne polimerizacije ANI sa APS aktiviranim pomoću FeSO_4 u vodi, bez dodatka kiseline. Sinteze se međusobno razlikuju po količini dodatog FeSO_4 . Tri vodena rastvora FeSO_4 , zapremine od po 50 ml, masenih koncentracija 10%, 1% i 0,1% FeSO_4 u odnosu na masu APS su pripremljena rastvaranjem 1,0441 g; 0,1044 g i 0,0104 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ u destilovanoj vodi, redom. Rastvori ANI i APS su bili isti za sve tri sinteze: 0,4 M vodeni rastvor ANI od 50 ml i 0,25 M vodeni rastvor APS od 100 ml. U čaši od 250 ml rastvori ANI i FeSO_4 su pomešani i ostavljeni da se mešaju 30 min na magnetnoj mešalici brzinom od 1000 rpm, nakon čega je dodat rastvor APS. Vreme polimerizacije počinje da se računa od momenta kada je dodat rastvor APS u rastvor ANI i FeSO_4 . Polazna reakciona smeša ($V = 200$ ml) je sadržala 0,1 M ANI, 0,125 M APS i FeSO_4 masenih koncentracija 10%, 1% ili 0,1% u odnosu na masu APS. Oznake uzoraka sintetisanih sa 0,1 mas.%, 1 mas.% i 10 mas.% FeSO_4 u odnosu na masu APS su PANI-0.1%-Fe, PANI-1%-Fe i PANI-10%-Fe, redom.

Referentni uzorak grupe G-1 dobijen je oksidativnom polimerizacijom ANI sa APS bez dodatka FeSO_4 i bez dodatka kiseline. Umesto 50 ml 0,4 M vodenog rastvora ANI i 50 ml rastvora FeSO_4 pripremljeno je 100 ml 0,2 M (1,83 ml) vodenog rastvora ANI. Nakon dodavanja rastvora APS u rastvor ANI početna polimerizaciona smeša ($t = 0$ s) sadržala je 0,1 M ANI i 0,125 M APS u 200 ml ukupne zapremine rastvora. Ovaj referentni PANI uzorak grupe G-1 je obeležen kao PANI-0.1.

U drugu grupu polimerizacija (G-2) ubraja se oksidativna polimerizacija ANI sa APS koji je aktiviran pomoću FeSO_4 u 0,05 M H_2SO_4 . Procedura je istovetna kao i za sintezu PANI-1%-Fe iz G-1, sa izuzetkom što je za rastvaranje ANI i FeSO_4 upotrebljen 0,1 M rastvor $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{aq})}$ umesto destilovane vode. Tako je početna reakciona smeša ($t = 0$ s) sadržala 0,1 M ANI, 0,125 M APS i 1% FeSO_4 (u odnosu na masu APS) i 0,05 M H_2SO_4 u 200 ml ukupne zapremine. Dobijeni uzorak je označen kao PANI-1%-Fe-H+.

Referentni uzorak za G-2 grupu se dobija oksidativnom polimerizacijom ANI sa APS u 0,05 M H₂SO₄, bez FeSO₄. Pripremljeno je 100 ml rastvora koji je sadržao 0,2 M ANI i 0,1 M H₂SO₄ odnosno u ovom rastvoru se *in situ* formira dianilinijum sulfat reakcijom:



Početna reakciona smeša dobijena je dodavanjem rastvora 0,25 M APS (100 ml) u prethodni rastvor dianilinijum sulfata i sadržala je 0,1 M ANI; 0,125 M APS i 0,05 M H₂SO₄ u 200 ml ukupne zapremine. Tako dobijeni PANI uzorak ima oznaku PANI-0.1-H⁺. Ostali uslovi su bili isti za sve polimerizacije: temperatura polaznih rastvora i temperatura vazduha tokom polimerizacije je održavana na 23 °C, brzina mešanja tokom polimerizacije je bila 1000 rpm. Sintaza se zaustavlja nakon što protekne ≈30% više vremena od vremena dostizanja drugog temperaturskog maksimuma ($t_{\text{sin}} \approx 1,3 t_{\text{II max}}$). Talog proizvoda je odvojen ceđenjem polimerizacione smeše na vodenom vakuumu kroz filter papir (kvantitativni, plava traka, veličina pora < 2 μm). Svaki talog je ispran 5·10⁻³ M vodenim rastvorom H₂SO₄. Prosušeni i sprášeni talog je sušen u vakuum sušnici na 60 °C u trajanju od 3 h. Pregled uslova sinteze i tretmana sintetisanih uzoraka, kao i njihovi nazivi, dati su u [tabeli 7](#).

Tabela 7. Uslovi polimerizacije ANI pomoću aktiviranog APS, uslovi tretmana sintetisanih uzoraka i nazivi uzoraka. $m(\text{FeSO}_4)$ – masa FeSO_4 dodata u rastvor APS, $m(\text{H}_2\text{SO}_4)$ – masa H_2SO_4 dodata u rastvor ANI, $V(\text{ANI})$ – zapremina dodatog ANI, $m(\text{APS})$ – masa dodatog APS, $[\text{ANI}]$, $[\text{APS}]$, $[\text{H}_2\text{SO}_4]$ – koncentracije ANI, APS i H_2SO_4 u polaznoj reakcionoj smeši, t_{sin} – vreme trajanja sinteze.

Grupa	Oznaka dopiranog PANI uzorka	$m(\text{FeSO}_4)$ (g)	$V(\text{ANI})$ (ml)	$m(\text{APS})$ (g)	$[\text{ANI}]$ (M)	$[\text{APS}]$ (M)	$[\text{H}_2\text{SO}_4]$ (M)	pH_f
G-1	PANI-0.1	0	1,83	5,7050	0,1	0,125	0	1,2
	PANI-0.1%Fe	0,01044	1,83	5,7050	0,1	0,125	0	1,2
	PANI-1%Fe	0,10441	1,83	5,7050	0,1	0,125	0	1,2
	PANI-10%Fe	1,04411	1,83	5,7050	0,1	0,125	0	1,2
G-2	PANI-0.1-H+	0	1,83	5,7050	0,1	0,125	0,05	1,2
	PANI-1%-Fe-H+	0,10441	1,83	5,7050	0,1	0,125	0,05	1,2
Zajednički uslovi								
							Zapremina polaznog rastvora ANI	50 ml
							Zapremina polaznog rastvora FeSO_4	50 ml
							Zapremina polaznog rastvora APS	100 ml
							Ukupna zapremina reakcionog sistema	200 ml
							Molski odnos $[\text{ANI}]:[\text{APS}]$	1:1,25
							Temperatura vazduha tokom sinteze i polaznih rastvora pre početka sinteze	$T_{\text{sin}} = 23^\circ\text{C}$
							Rastvor za ispiranje taloga proizvoda reakcije	$5 \cdot 10^{-3} \text{ M H}_2\text{SO}_{4(\text{aq})}$ (3 porcije po 25 ml)
Sprašeni uzorci su sušeni u vakuumu 3 h na 60°C								

3.2.7. Sinteza PANI u smeši korastvarača i vode

0,5 M vodeni rastvor APS (100 ml) je dodat u rastvor 0,4 M ANI (100 ml) u određenom korastvaraču (aceton, ACN, DMSO, EtOH ili IPA). Početna reakciona smeša (200 ml) je sadržala 0,25 M APS i 0,2 M ANI i smešu korastvarača i destilovane vode u zapreminskom odnosu 1:1. Temperatura vazduha i polaznih rastvora ANI i APS je podešena na 23 °C. Tokom sinteze reakciona smeša je mešana na magnetnoj mešalici brzinom od 1000 rpm. Svaki reakcioni sistem je filtriran nakon 1,5 h i 24 h i ispiran sa $5 \cdot 10^{-3}$ M H₂SO₄ rastvorene u 50%-noj smeši destilovane vode i odgovarajućeg korastvarača koji je korišćen u sintezi. Oznake uzoraka u sebi imaju naziv ili skraćenicu odgovarajućeg organskog korastvarača i broj sati trajanja sinteze: PANI-Aceton-1.5, PANI-Aceton-24, PANI-ACN-1.5, PANI-ACN-24, PANI-DMSO-1.5, PANI-DMSO-24, PANI-EtOH-1.5 i PANI-EtOH-24 (tabela 8).

Referentna sinteza u trajanju od približno 30 min je izvedana dodavanjem vodenog rastvora ANI (0,4 M) u vodeni rastvor APS (0,5 M). Svi ostali uslovi su bili isti kao za sintezu PANI iz smeše voda/korastvarač. Referentni uzorak nosi oznaku PANI-0.2.

Nakon što su ostavljeni preko noći da se prosuše na vazduhu, uzorci su sprášeni i sušeni u vakuumu na 60 °C u trajanju od 3 h.

Dodatni eksperimenti su izvedeni pod istim usovima i proceduri kao za polimerizacione reakcije u smeši korastvarač/voda, ali bez ANI ili bez ANI i APS.

Tabela 8. Uslovi sinteze PANI u smešama korastvarača i vode, tretman sintetisanih uzoraka i nazivi uzoraka. V(ANI) – zapremina dodatog ANI, m(APS) – masa dodatog APS, t_{sin} – vreme trajanja sinteze, pH_0 – pH vrednost rastvora anilina, pH_f – pH vrednost filtrata nakon odvajanja taloga PANI filtracijom.

Oznaka dopiranog PANI uzorka	Korastvarač	V(ANI) (ml)	m(APS) (g)	[ANI] (M)	[APS] (M)	t_{sin} (h)	pH_0	pH_f
PANI-0.2 ⁸⁴	-----	3,65	11,4100	0,2	0,25	0,5	8,43	1,54
PANI-aceton-1.5	aceton	3,65	11,4100	0,2	0,25	1,5	7,15	2,82
PANI-aceton-24	aceton	3,65	11,4100	0,2	0,25	24	7,15	1,10
PANI-ACN-1.5	acetonitril	3,65	11,4100	0,2	0,25	1,5	7,90	2,98
PANI-ACN-24	acetonitril	3,65	11,4100	0,2	0,25	24	7,90	1,41
PANI-DMSO-1.5	dimetilulfoksid	3,65	11,4100	0,2	0,25	1,5	12,07	3,44
PANI-DMSO-24	dimetilulfoksid	3,65	11,4100	0,2	0,25	24	12,07	2,95
PANI-Et-1.5	etanol	3,65	11,4100	0,2	0,25	1,5	8,58	1,61
PANI-Et-24	etanol	3,65	11,4100	0,2	0,25	24	8,58	1,18
PANI-IPA-1.5 ⁸⁶	izopropanol	3,65	11,4100	0,2	0,25	1,5	10,03	≈1,2
PANI-IPA-24 ⁸⁶	izopropanol	3,65	11,4100	0,2	0,25	24	10,03	≈1,2
Zajednički uslovi								
Zapremina polaznog rastvora ANI							100 ml	
Zapremina polaznog rastvora APS							100 ml	
Ukupna zapremina reakcionog sistema							200 ml	
Molski odnos [ANI]:[APS]							1:1,25	
Temperatura vazduha tokom sinteze i polaznih rastvora pre početka sinteze							$T_{\text{sin}} = 23^\circ \text{C}$	
Rastvor za ispiranje taloga-proizvoda reakcije							$5 \cdot 10^{-3} \text{ M H}_2\text{SO}_{4(\text{aq})}$ (3 porcije po 25 ml)	
$V_{\text{korastvarač}}/V_{\text{H}_2\text{O}}$							1:1	
Sprášeni uzorci su sušeni u vakuumu 3 h na 60°C								

3.3. KARAKTERIZACIJA

3.3.1. Merenje provodljivosti

Provodljivost svih PANI uzoraka merena je mostom naizmenične struje Universal Bridge B 224 (Wayne Kerr B224, UK) pri frekvenciji struje od 1 kHz na sobnoj temperaturi. 100 mg spraćšenog uzorka je pod pritiskom hidraulične prese od ≈ 80 MPa presovano u tabletu. Isti pritisak je održavan i tokom merenja provodljivosti. Specifična provodljivost PANI tableta se dobija iz izraza:

$$\kappa = \frac{\ell}{R \cdot S} [S \text{ cm}^{-1}]$$

gde je ℓ debljina tablete, S poprečni presek kalupa, a R je otpornost PANI tablete.

3.3.2. Računanje prinosa uzoraka PANI

Za izračunavanje prinosa uzoraka PANI sintetisanih iz vode ([poglavlje 4.1.3](#)) korišćena je sledeća formula:

$$x = \frac{w}{z \cdot p \cdot m} \cdot 100\%$$

gde je:

z – masa dobijena nakon dedopiranja odmerene količine dopiranog uzorka

p – dobijena količina (dopiranog) uzorka polimerizacijom m grama anilina

w – masa dopiranog uzorka koja je uzeta za dedopiranje

m – masa anilina koja je učestvovala u polimerizaciji

x – prinos reakcije polimerizacije u procentima.

3.3.3. Elementarna analiza

Sadržaj elemenata C, H, N i S u uzorcima je određivan pomoću uređaja za elementarnu analizu VARIO EL III (Elementar, Germany). Sadržaj kiseonika je dobijen oduzimanjem sadržaja ostalih elemenata od 100%.

3.3.4. Gel propusna hromatografija (GPC)

Za određivanje raspodele molarnih masa, vrednosti brojne molarne mase, masene molarne mase i indeksa polidisperznosti uzorci su analizirani GPC metodom. PANI uzorci sintetisani polimerizacijom ANI pomoću APS iz vode, bez dodate kiseline, propušteni su kroz CALC100 sistem sastavljen od pumpe i fotometrijskog detektora (460 nm). Hromatografski podaci su obrađeni Clarity softverom. Upotrebljena je kolona Shodex GPC LF 804 dimenzija 300 x 8 mm. Uzorci su rastvarani u NMP. Radi postizanja bolje rastvorljivosti primenjeni su mehanički postupci sitnjenja uzoraka i tretiranja smeše PANI i NMP u ultrazvučnom kupatilu uz dodatak LiBr i trietanol amina (TEA).

GPC merenja molekulskih masa za uzorke sintetisane u smeši vode i korastvarača su rađena na TDA_{max} GPC sistemu (Malvern Instruments) koji poseduje 3 × T6000M (300 mm × 7,8 mm svaki) Viscotech kolone (Malvern Instruments). NMP koji sadrži 0,025 g/ml TEA i 0,005 g/ml LiBr je filtriran kroz 0,45 µm politetrafluoroetilenski (PTFE) filter i korišćen kao eluent sa brzinom protoka od 0,8 ml/min. 100 µl polimernog rastvora koncentracije 4 mg/ml je injektovano u kolonu. Svi rastvori su profiltrirani kroz 0,45 µm PTFE filter pre injektovanja u kolonu. Kolone i refraktometrijski detektor su termostatirani na 50 °C. Sakupljanje i obrada podataka je izvršeno pomoću OmniSEC 4.7 softvera (Malvern Instruments). Set od 7 polistirenskih standarda sa uskom raspodelom molekulskih masa (TSK Japan), rastvorenih u istom eluentu pri koncentraciji od 4mg/ml, je korišćeno za konstrukciju kalibracione krive.

3.3.5. Masena spektrometrija

Uzorci sintetisani u smeši vode i korastvarača, kao i referentni uzorci PANI-0.2 i PANI-0.1, su analizirani masenom spektrometrijom (MS) sa laserskom desorpcijom/ionizacijom (LDI), bez upotrebe rastvarača. Sprašeni uzorci PANI (bez bilo kakvog matriksa ili jonizujućeg agensa) su prebačeni na nosač i lagano pritisnuti kako bi se formirao tanak film. Višak praha je uklonjen laganim brisanjem. MS spektri su snimljeni pomoću Biflex III masenog spektrometra (Bruker Daltonics) opremljenog N₂ laserom koji koristi pozitivni jonski refluks i odloženu ekstrakciju za emitovanje elektromagnetnog zračenja na 337 nm. M/z vrednosti su asignirane pomoću kalibracije spoljašnjim standardom poli(etilen glikolom) 1000; nije primenjen unutrašnji standard.

3.3.6. Elektronska mikroskopija

Morfologija uzoraka je okarakterisana pomoću skenirajuće elektronske mikroskopije (SEM) i transmisiona elektronske mikroskopije (TEM).

Merenja su obavljena na SEM uređajima JEOL JSM 6460 LV (JEOL Ltd., Japan) (uzorci PANI sintetisani u vodi bez dodatka kiseline–[poglavlje 4.1.5](#) i PANI sintetisan međufaznom polimerizacijom bez dodatka kiseline–[poglavlje 4.2.2](#)), JEOL JSM 6390 LV (JEOL Ltd., Japan) (uzorci PANI sintetisani u prisustvu kolagena–[poglavlje 4.3.3](#), uzorci PANI sintetisani pomoću APS aktiviranog sa Fe²⁺–[poglavlje 4.4.4](#), ubrzavajući napon 15 kV) i JEOL JSM-6610 LV (Jeol Ltd., Japan) (uzorci PANI sintetisani u smeši vode i korastvarača–[poglavlje 4.5.6](#), ubrzavajući napon 20 kV). Neposredno pre SEM analize sprašeni uzorci su prvo nanešeni na ugljenične trake fiksirane za držač uzorka, a zatim neparavani jonima zlata u BAL-TEC SCD 005 (uzorci PANI sintetisani iz vode, metodom međufazne polimerizacije, u prisustvu kolagena i pomoću APS aktiviranim sa Fe²⁺ bez prisustva kiseline) i Leica EM SCD500 (uzorci PANI sintetisani u smeši vode i korastvarača) neparivačima.

Za potrebe TEM analize praškasti uzorci PANI sintetisani u smeši vode i korastvarača su ultrazvučno dispergovani u destilovanoj vodi, a zatim nanešeni na transparentni ugljenični film deponovan na bakarnoj rešetki (300 mesh) kao podlozi. Za PANI uzorke sintetisane u smeši voda-korastvarač TEM analiza urađena je pomoću JEOL JEM-2100 (Jeol Ltd., Japan) pod ubrzavajućim naponom od 200 kV, dok je za uzorke PANI sintetisane iz vode bez dodatka kiseline korišćen TEM uređaj Tecnai G2 Spirit (FEI, Czech Republic).

3.3.7. FTIR spektroskopija

0,5 mg ispitivanog uzorka i 159,5 mg KBr je ispresovano u tabletu. Snimanje FTIR spektara tabletiranih uzoraka je urađeno pomoću Nicolet 6700 FTIR spektrometra (Thermo Scientific, USA) u opsegu talasnih brojeva $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ sa 64 skana po spektru i rezolucijom od 2 cm^{-1} . Objašnjenja oznaka vibracija koje su korišćene u diskusiji FTIR spektara ([poglavlja 4.1.7, 4.2.5, 4.3.5, 4.4.6, 4.5.7](#)) nalaze se u [tabeli A1, prilog A](#).

3.3.8. Ramanska spektroskopija

Ramanski spektri praškastih uzoraka su snimljeni spektrometrom DXR Raman microscope (Thermo Scientific, USA). Laserski snop monohromatskog zračenja usmeravan je na uzorak postavljen na nosaču u XY ravni uz korišćenje objektiva uvećanja $50\times$. Korišćen je diodno pumpani čvrsti laser talasne dužine 532 nm. Broj ekspozicija je bio 5, a vreme trajanja jedne ekspozicije 60 s. Primenjene snage lasera, u zavisnosti od uzorka su bile 0,1 mW ili 0,2 mW kod protonovanih (dopiranih) formi, a 0,2 mW ili 0,3 mW kod deprotonovanih (baznih, dedopiranih) formi uzoraka. Ramanski rasejano zračenje je razloženo u spektrografu sa rešetkom od 900 ureza po mm, a spektralna rezolucija je bila 5 cm^{-1} . Snimanja su vršena u punom opsegu talasnih brojeva od $3500\text{--}50\text{ cm}^{-1}$. Instrument je opremljen Olympus konfokalnim optičkim mikroskopom i CCD detektorom. Spektri su sakupljeni i obrađeni pomoću OMNIC softvera.

Objašnjenja oznaka vibracija koje su korišćene u diskusiji ramanskih spektara (poglavlja 4.1.8, 4.2.6, 4.3.7, 4.4.8, 4.5.8) nalaze se u tabeli B1, prilog B.

3.3.9. UV-Vis spektroskopija

0,2 mg sintetisanog uzorka je rastvarano u 25 ml NMP 10 min na temperaturi od 60 °C. Rastvorena frakcija uzorka je odvojena filtracijom od nerastvorene. Elektronski spektar rastvora uzorka u NMP je snimljen UV-Vis spektrofotometrom GBC Cintra 10e (GBC Scientific Equipment Pty Ltd., Australia) u opsegu talasnih dužina od 180 nm do 1000 nm. Objasnjenjaza oznake traka elektronskih prelazakojesu korišćene u diskusiji UV-Vis spektara (poglavlja4.1.9, 4.2.7, 4.3.7, 4.4.8, 4.5.9) nalaze se u tabeli C1, prilog C.

3.3.10. EPR spektroskopija

EPR spektri uzoraka PANI-0.2, PANI-0.1, PANI-0.05, PANI-0.02-40 i PANI-0.02-72 su snimljeni E104-A EPR spektrometrom (Varian, USA) pod sledećim uslovima: sobna temperatura, pobuđujuće mikrotalasno zračenje frekvencije od 9,41 GHz i snage od 10 mW, modulaciono magnetno polje amplitude od 1 G i frekvencije od 100 kHz. Spektar je snimljen i analiziran uz pomoć programa EWsoftware (Scientific Software, USA), širina magnetnog polja 200 G sa centrom na 3410 G i vremenska konstanta od 0,032 s.

3.3.11. Termogravimetrijska analiza (TGA)

Termička stabilnost uzoraka PANI-0.2, PANI-0.1, PANI-0.05, PANI-0.02-40 i PANI-0.02-72 je ispitivana pomoću uređaja za termogravimetrijsku analizu SDT 2960 (TA Instruments, USA). Ispitivani uzorci su grejani brzinom od 10 °C min⁻¹ u struji vazduha čiji je protok bio 50 cm³ min⁻¹. Početna temperatura je bila 25 °C, a analiza je završena kada je temperatura dostigla 800 °C.

3.3.12. Računska metoda

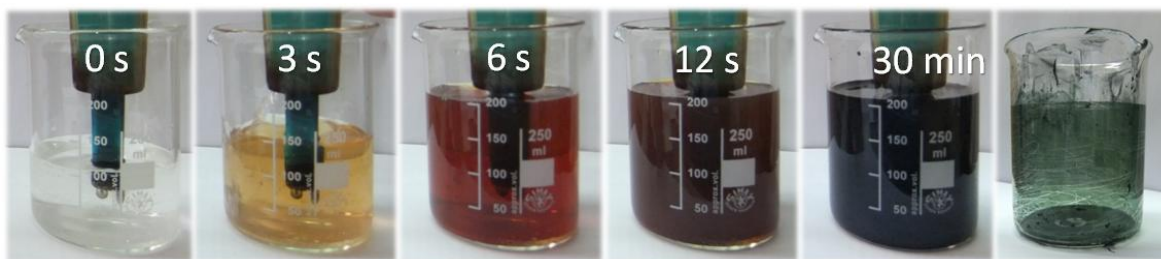
Semiempirijska kvantno-hemijska AM1 metoda⁸⁷ (u okviru molekulske-orbitalnog programa⁸⁸ MOPAC 97, dela Chem3D Pro 5.0 softverskog paketa CambridgeSoft Corporation) je korišćena za izračunavanje energije jonizacije (E_i) pojedinačnih hemijskih vrsta. AM1 metoda se pokazala dovoljno pouzdanom i brzom za rad sa velikim molekulskim sistemima oligomera aromatičnih amina i njihovih intermedijera^{87,89}. Ona sadrži parametre za elemente: H, B, C, N, O, F, Al, Si, P, S, Cl, Zn, Ge, As, Se, Br, Sb, Te, I i Hg. Vrednosti torzionih uglova ranih oligomernih vrsta su veoma bitni za definisanje kasnije strukture, morfologije, optičkih i električnih karakteristika PANI, zbog čega je neophodno poznavanje konformacija u realnim sistemima. Tokom konformacione analize sterna energija je za sve ispitivane molekulske i hemijske vrste izračunata MM2 molekulske-mehaničkim poljem sila⁹⁰. Za ulazne podatke prilikom izvođenja semiempirijskih kvantno-hemijskih proračuna odabrane su najstabilnije konformacije ispitivanih molekulskih struktura. Optimizacija geometrije je urađena po Baker-ovoj EF (EigenFollowing) proceduri^{91,92}. Korišćena je Hartree-Fock-ova metoda sa ograničenjima. Uticaj solvatacije u vodenoj sredini na molekul tokom optimizacije njegove geometrije je aproksimiran uz pomoć COSMO metode (conductor-like screening model)⁹³.

4. REZULTATI I DISKUSIJA

4.1. PANI SINTETISAN IZ VODE BEZ DODATKA KISELINE

4.1.1. Tok polimerizacije

Promena temperature i boje reakcione smeše su veoma važni indikatori hemijskih procesa i kinetike sinteze PANI. Polimerizacija ANI je kompleksan egzoterman proces praćen promenama boje u reakcionoj smeši. Odmah nakon dodavanja rastvora APS u rastvor ANI (slika 20), reakcioni sistem iz bezbojne prelazi u proziran rastvor žute, pa crvene boje. Rastvor zatim postaje neproziran, menjajući boju u braon nijanse, karakteristične za pojavu oligomera. Kako sinteza napreduje boja prelazi u plavu i na kraju zelenu. Plava i zelena su veoma tamne. Na zidovima čaše, reakciona smeša ostavlja zeleni film. Promene boje se za sisteme različitih početnih koncentracija ANI dešavaju različitom brzinom. Za samo desetak sekundi, veoma koncentrovani sistemi dobiju braon boju i postanu neprozirni, dok je za razblaženije sisteme ova promena sporija (30 min za reakcioni sistem PANI-0.02).

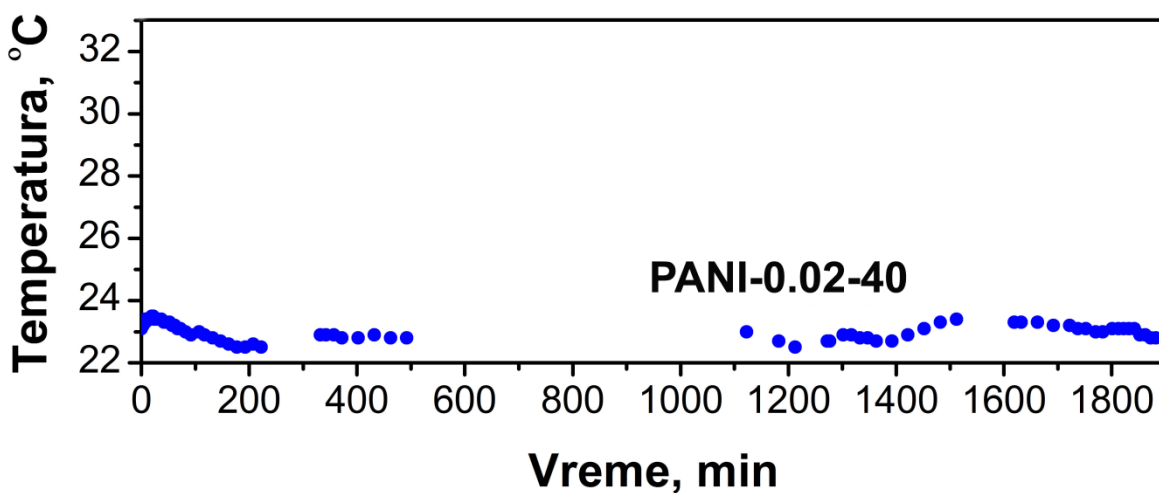
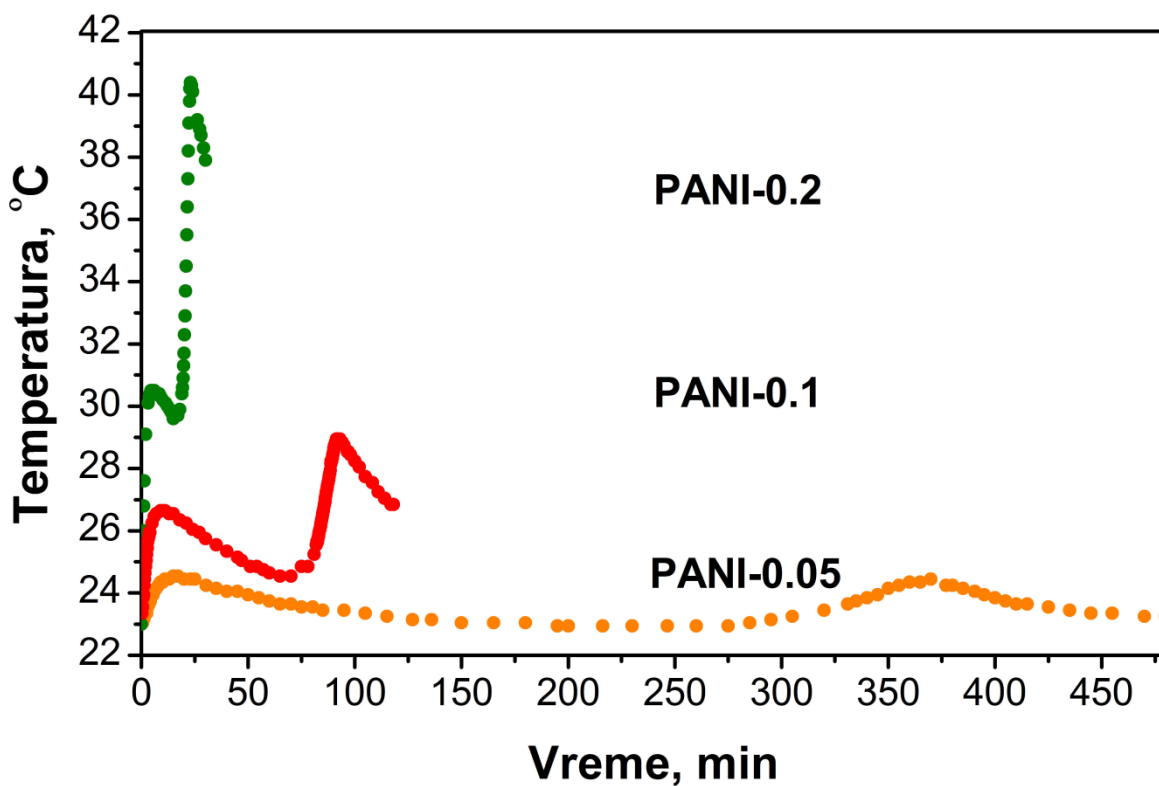


Slika 23. Promena boje reakcionog sistema tokom sinteze PANI-0.2: žuta (3 s), crvena (6 s), braon (12 s), tamno-zelena (30 min); zeleni film ostaje na čaši nakon prosipanja reakcione smeše.

Promena temperature tokom sinteze uzoraka PANI

Grafici promene temperature tokom polimerizacije jasno pokazuju da se sinteza uzoraka PANI-0.2, PANI-0.1 i PANI-0.05 odvija različitom dinamikom u tri odvojene faze (slika 24): oligomerizaciona, atermalna i polimerizaciona faza. Oligomerizaciona i polimerizaciona faza uočavaju se po većoj brzini promene temperature i pH vrednosti, s tim što su te promene izraženije tokom procesa oligomerizacije ANI. Brzi porast temperature ukazuje da oksidacija ANI počinje odmah nakon dodavanja rastvora APS u rastvor ANI. Faza početnog rasta temperature tokom koga nastaju kratki oligomerni lanci, nazvana oligomerizaciona faza, je posledica postojanja veće količine neutralnog ANI u odnosu na slabo reaktivnu vrstu, anilinium katjon. Neutralni (molekulski) ANI je mnogo oksidabilniji (ima nižu energiju jonizacije) od anilinium katjona⁵. Koncentrovaniji rastvor ANI ima proporcionalno veću koncentraciju neutralnog molekula ANI, koji u kombinaciji sa većom koncentracijom APS dovodi do oksidacije veće količine ANI u jedinici vremena. Nakon dostizanja prvog temperaturskog maksimuma, nastupa blago sniženje temperature u atermalnom periodu. Brzina opadanja je veća za koncentrovanije reakcione sisteme. Opadanje temperature, odnosno hlađenje reakcionog sistema, je vezano za vrednost prethodno dostignutog temperaturskog maksimuma. Što je veća razlika između temperature reakcionog sistema i vazduha, veća je i brzina odavanja temperature u okolinu. Treća faza – egzotermna polimerizaciona faza u kojoj dolazi do brzog rasta lanaca i dostizanja velikih molarnih masa (propagacije), počinje drugim temperaturskim skokom, čija visina zavisi od koncentracije oksidovanih i redukovanih oligomernih i monomernih reakcionih vrsta, a završava se dostizanjem drugog temperaturskog maksimuma. Drugi temperaturski maksimum je znatno viši od prvog za reakcioni sistem PANI-0.2 (●, slika 24). Razlika između dva temperaturska maksimuma se приметно smanjila za reakcioni sistem PANI-0.1 (●, slika 24). Međutim, za sintezu PANI-0.05 vrednost drugog temperaturskog maksimuma, $T = 24,4\text{ }^{\circ}\text{C}$, je malo niža od vrednosti prvog temperaturskog maksimuma, $T = 24,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ (●, slika 24). Pre početka polimerizacione faze, manje koncentrovani reakcioni sistemi mogu da proizvedu manje količine redoks aktivnih reakcionih vrsta koje međusobno reaguju u

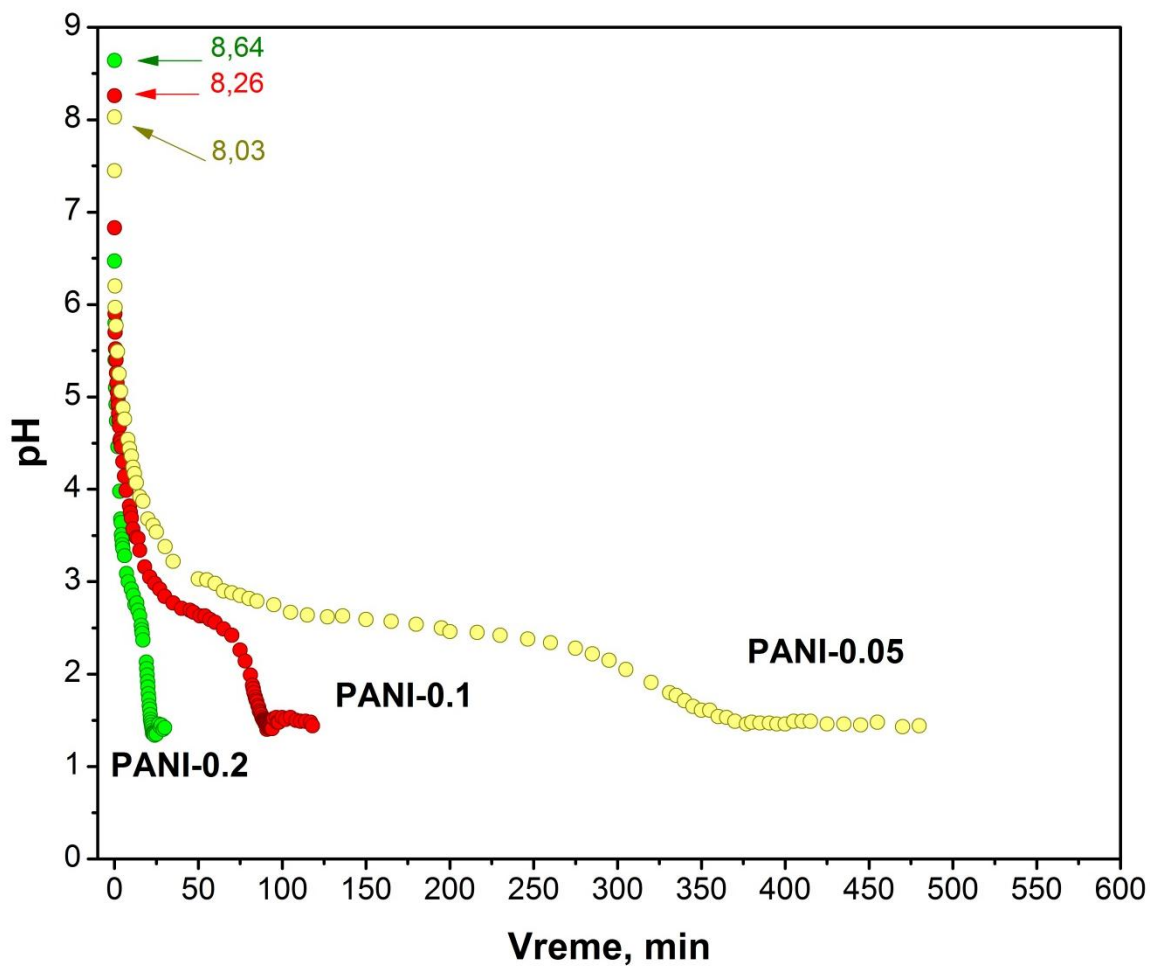
fazi polimerizacije. Ujedno su i neizreagovale količine APS i ANI znatno manje u ovim sistemima. Manje količine reagujućih vrsta proizvode manje količine toplote. Na osnovu trenda naglog opadanja drugog temperaturskog maksimuma idući od sinteze PANI-0.2 preko PANI-0.1 do PANI-0.05, moglo se očekivati da se pojavi značajno niži drugi temperaturski maksimum od prvog u reakcionoj smeši sinteze PANI-0.02. Prvi temperaturski skok reakcione smeše PANI-0.02-40 je bio veoma slabo izražen ($\Delta T = 0,5$ °C), dok drugi temperaturski maksimum nije bilo moguće zabeležiti ni nakon 72 h (•, [slika 24](#)). Veoma razblaženi polazni rastvor (0,02 M ANI i 0,025 M APS) ne može proizvesti dovoljnu količinu toplote tokom polimerizacione faze koja bi dala merljivo povećanje temperature reakcione smeše. Nakon oligomerizacione faze zabeležene su samo male temperaturske fluktuacije oko 23 °C (•, [slika 24](#)). Poslednja (postpolimerizaciona) faza, u kojoj temperatura opada, nastupa nakon dostizanja drugog temperaturskog maksimuma.



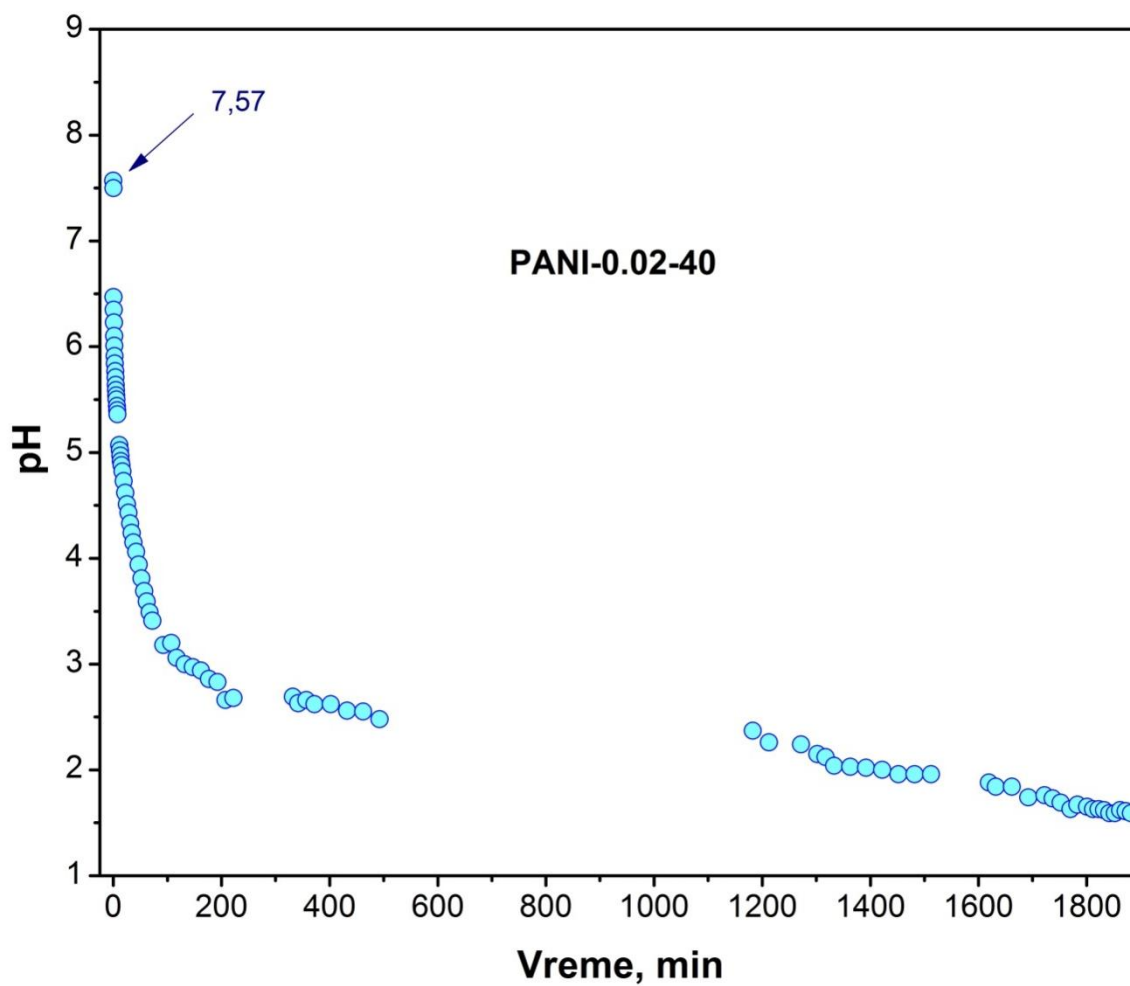
Slika 24. Promena temperature tokom polimerizacije anilina pomoću APS. Tok polimerizacije za uzorak PANI-0.02-40 je označen plavom bojom (●), za uzorak PANI-0.05 je označen narandžastom bojom (●), za uzorak PANI-0.1 crvenom bojom (●) i za uzorak PANI-0.2 zelenom bojom (●).

Promena pH tokom sinteze uzoraka PANI

Promene pH vrednosti prate temperaturske promene (•, [slike 22](#) i [23](#)). Povezivanje ANI u oligomere podrazumeva izdvajanje dva protona po molekulu ANI, jednog poreklom od NH_2 grupe i drugog od C atoma aromatičnog prstena molekula ANI. Ova pojava tokom oligomerizacione faze dovodi do naglog opadanja pH od baznih vrednosti za rastvor ANI do pH reakcione smeše približno 4,7–3,5. Brzina opadanja pH i vrednost koju će ona dostići na kraju oligomerizacione faze vezana je za koncentraciju neutralnog ANI i APS ([slika 25](#) i [slika 26](#)). Koncentrovaniji rastvori ANI pre dodatka APS imaju veću početnu pH vrednost: pH = 8,64 za PANI-0.2, pH = 8,26 za PANI-0.1, pH = 8,03 za PANI-0.05 i pH = 7,57 za PANI-0.02-40. U koncentrovanijim reakcionim sistemima H^+ joni se brže oslobađaju u odnosu na manje koncentrovane sisteme, spuštajući pH do manjih vrednosti na kraju oligomerizacione faze: 3,46; 3,82; 3,92 i 4,73, u PANI-0.2, PANI-0.1, PANI-0.05 i PANI-0.02-40 reakcionim sistemima, redom. Kada pH reakcione smeše padne ispod 4,6, koncentracija neutralnog molekula ANI postaje manja u odnosu na koncentraciju anilinium katjona (pK_a anilinium katjona je 4,6), zbog čega je dalja sinteza PANI veoma usporena i oslobođena toplota je manja od količine toplote koju reakcioni sistem predaje okolini. Opadanje pH je značajno usporeno. Veće pH vrednosti i manje koncentracije ANI na početku atermalne faze kod razblaženijih reakcionih sistemima usporavaju dostizanje vrednosti pH od oko 2 (vrednost pri kojoj počinje faza polimerizacije), značajno produžavajući atermalnu fazu. Svi procesi u manje koncentrovanim sistemima se, inače dosta sporije odvijaju. Tokom polimerizacije, ponovo se beleži nagli pad pH. Čim se završi formiranje PANI, pH vrednost ponovo stagnira.



Slika 25. Promena pH vrednosti tokom oksidacije ANI pomoću APS u vodi za sintezu PANI-0.05 (●, žuti kružići), PANI-0.1 (●, crveni kružići) i PANI-0.2 (●, zeleni kružići).



Slika 26. Promena pH vrednosti tokom oksidacije ANI pomoću APS u vodi za sintezu PANI-0.02-40.

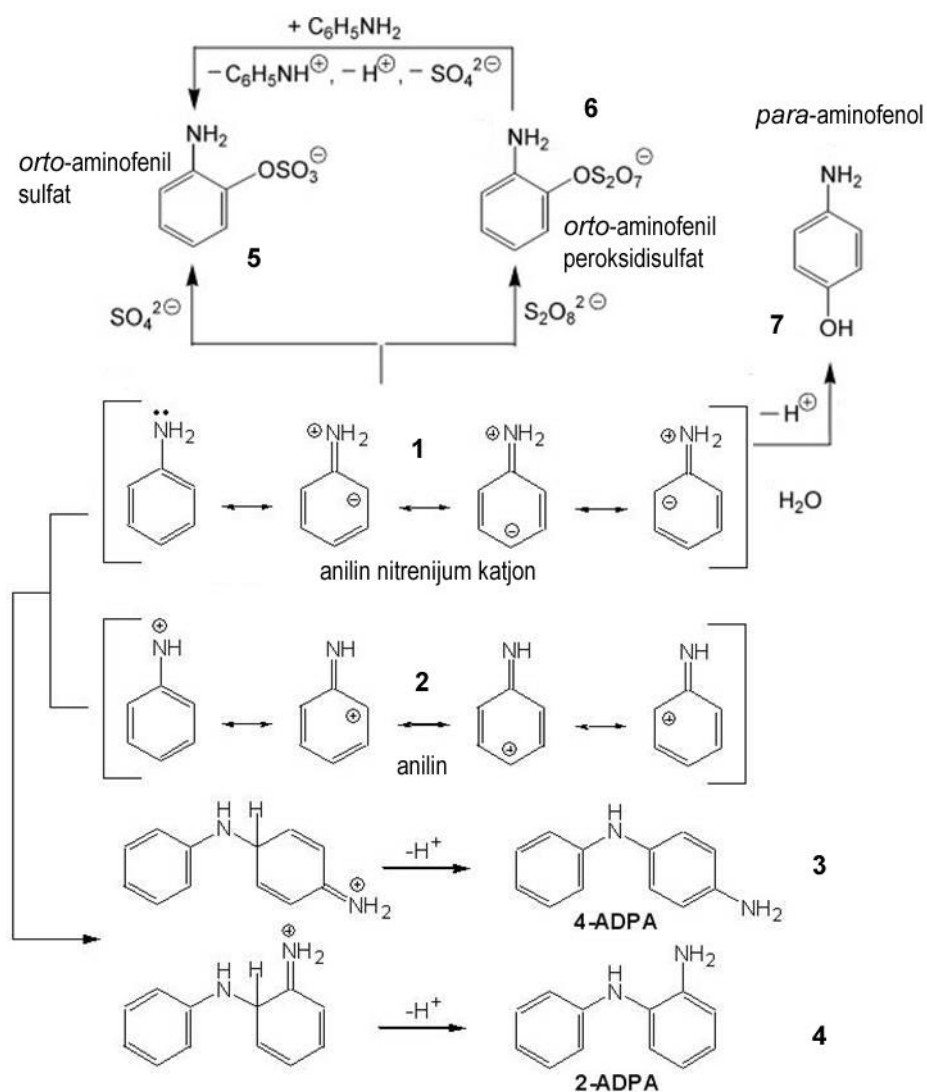
4.1.2. Mehanizam oksidacije ANI u vodi, bez dodatka kiseline

Sinteza PANI počinje dvoelektronskim procesom oksidacije ANI pomoću peroksidisulfatnih anjona ($S_2O_8^{2-}$) do anilin nitrenijum katjona ($C_6H_5NH^+$) pri čemu nastaju kao sporedni proizvodi sulfatni anjoni (SO_4^-) i protoni (H^+)^{4,5,94,95}:



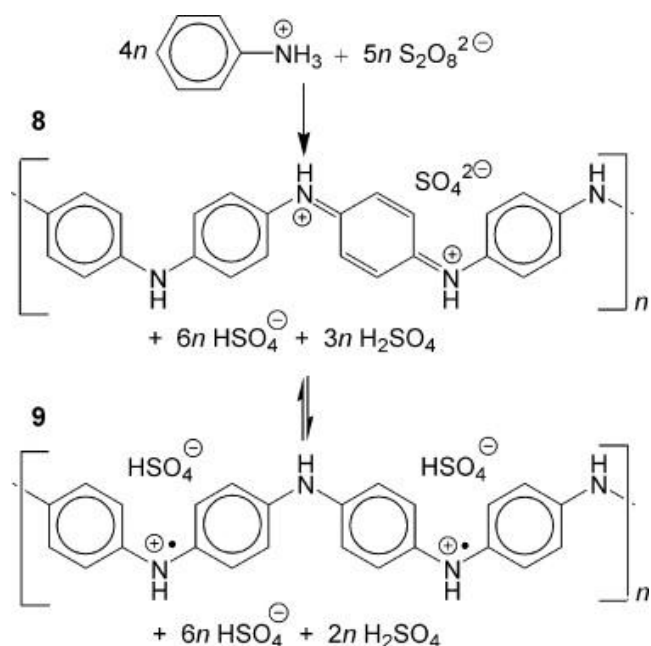
Elektrofilnom aromatskom supstitucijom anilin nitrenijum katjona (**1**, slika 24) na neutralni molekul ANI (**2**, slika 24) nastaje dimer^{4,5,95}. Energetski je najpovoljnija *para*-supstitucija kada nastaje 4-aminodifenilamin (**3,4-ADPA**, slika 24). Najvažniji sporedni produkt pri visokim polaznim pH je 2-aminodifenilamin (**4**, **2-ADPA**, slika 24), koji nastaje supstitucijom anilin nitrenijum katjona na *orto*-poziciju molekula ANI. 4-ADPA i 2-ADPA bivaju oksidisani $S_2O_8^{2-}$ anjonima do odgovarajućih iminohinoidnih jedinjenja, *N*-fenil-1,4-benzohinondiimina (PBQI) i *N*-fenil-1,2-benzohinondiimina (OBQI), redom⁵. Daljim rastom dimera ANI putem *orto*- ili *para*- vezivanja nastaju trimeri, terameri, još uvek rastvorni niskomolekulski oligomeri (prozirni reakcioni sistem nakon **3 s** i **6 s**, slika 23). Pretpostavljeno je da se proces trimerizacije odvija preko dva različita mehanizma. Redoks reakcija molekula ANI sa PBQI i OBQI daje linearni i razgranati trimer ANI, redom, dok reakcijom elektrofilne aromatske supstitucije nitrenijum katjona ANI sa 4-ADPA ili 2-ADPA nastaje samo razgranati trimer ANI⁵. Formiranje razgranatih trimera ANI putem oba predložena mehanizma prouzrokuje izraženo grananje u daljoj oligomerizaciji ANI⁵. Trimeri ANI podležu daljoj oksidaciji sa APS⁴. Pokazano je da linearni anilinski tetrameri, nastali N–C4 povezivanjem monomernih jedinica ANI, nastaju kao dalji dominantni oksidacioni produkt iz tri reakciona puta: redoks reakcije između PBQI i 4-ADPA, jednoelektronskom oksidacijom ANI sa poluoksidovanim trimerom nastalim N–C4 povezivanjem, i elektrofilnom aromatskom supstitucijom ANI sa potpuno oksidovanim nitrenijum katjonskim oblikom trimera nastalog N-C4 povezivanjem anilinskih jedinica⁴.

Dalja oligomerizacija nastavlja se na sličan način, pri čemu oligomerni nitrenijum katjoni postoje samo u slučaju potpuno oksidovanog anilinskog oligomera sa neparnim brojem anilinskih jedinica⁵. Intramolekulskom ciklizacijom razgranatih oligomera nastaju PHZ strukture. Potpuno oksidovani razgranati oligoanilini, koji sadrže PHZ i iminohinoidne jedinice, su pretpostavljeni kao glavne komponente nerastvornih oligomernih taloga^{4,5} (neproziran reakcioni sistem braon boje nakon 12 s, [slika 23](#)).



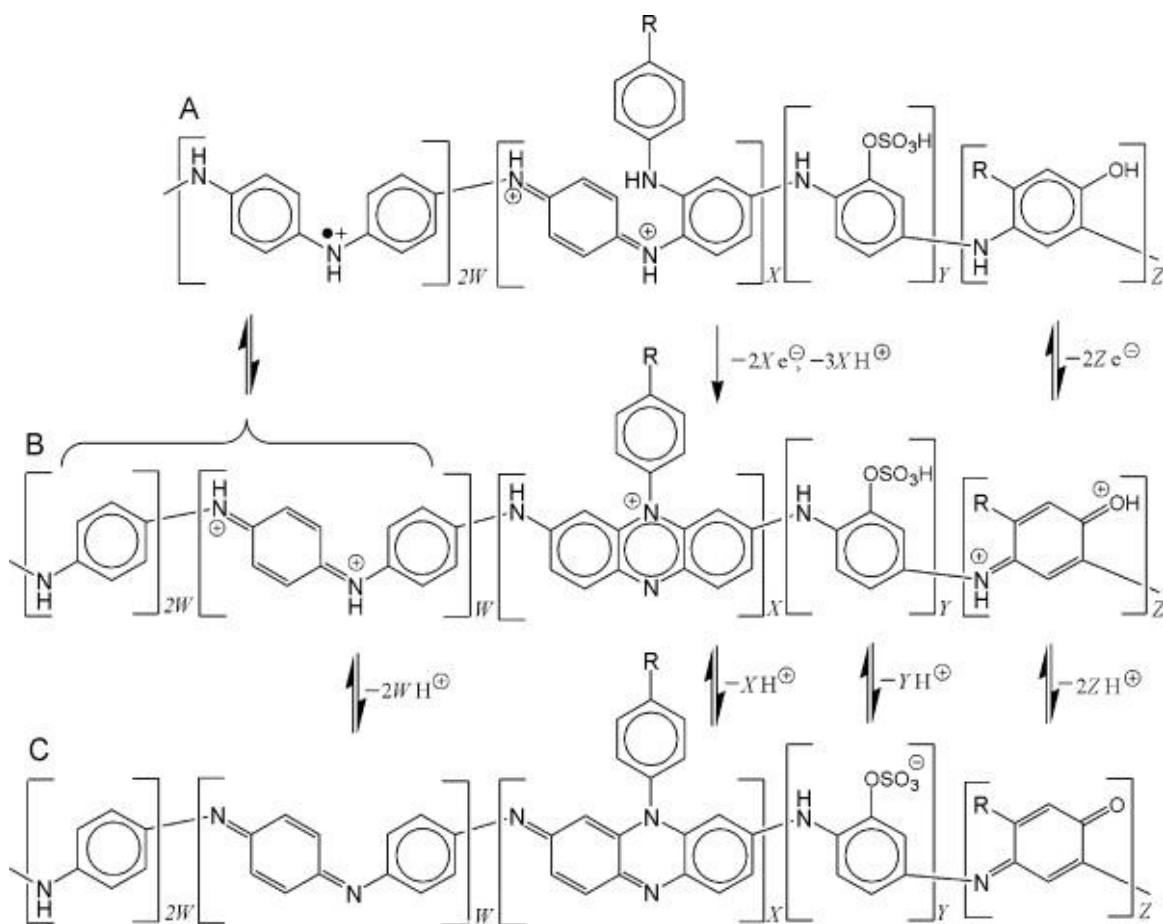
Slika 27. Šematski prikaz glavnih produkata (3-7) u reakcijama anilin nitrenijum katjona (1) sa ANI, (2) $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, SO_4^{2-} i vodom.

AM1/COSMO i RM1/COSMO semi-empirijski kvantnohemijski proračuni su pokazali da u reakciji $C_6H_5NH^+$ i SO_4^{2-} nastaje *orto*-aminofenil sulfat kao preovlađujući rastvorljivi proizvod (5, slika 27)⁹⁴, što je u skladu sa eksperimentalnim rezultatima ispitivanja Boyland i Sims-ove reakcije aromatičnih amina i $S_2O_8^{2-}$ u baznim vodenim rastvorima⁹⁶⁻¹⁰⁰. Na osnovu proračuna nađeno je da reakcija između $C_6H_5NH^+$ i $S_2O_8^{2-}$ uglavnom daje *orto*-aminofenil peroksidisulfat (6, slika 27), koji se brzo redukuje do odgovarajućeg *orto*-aminofenil sulfata (5, slika 27)⁹⁴. *Orto*-aminofenil sulfat može delimično biti ugrađen u oligoanilinske lance oksidativnom ko-oligomerizacijom sa ANI. AM1-COSMO semiempirijski kvantnohemijski proračuni su pokazali da se *orto*-aminofenil sulfatni anjon mnogo lakše oksiduje od ANI⁸⁴. Njegova energija jonizacije je $E_i = 8,86$ eV, dok je za ANI $E_i = 8,98$ eV u vodenom rastvoru. Sulfonacija aminobenzenoidnih prstenova oligoanilina sa *in situ* nastalom sumpornom kiselinom može voditi do kovalentnog vezivanja sumpora za oligoanilinski lanac^{24,101}. Sulfati/sulfonati oligoanilina manjih molekulskih masa imaju ulogu rastvorljivih površinski aktivnih supstancija, dok se sulfati/sulfonati oligoanilina većih molekulskih masa talože zajedno sa oligoanilinima. Po našem mišljenju, samo-organizacija rastvorljivih sulfata/sulfonata oligoanilina ima važnu ulogu u formiranju PANI nanostruktura metodom oksidativne polimerizacije ANI pomoću APS bez dodatka kiseline i templata (*dopant-free template-free method*)⁸⁴, pored bitne uloge samo-organizacije oligoanilina sa ugrađenim PHZ strukturama^{16,24}. Oksidativna kooligomerizacija ANI sa 4-aminofenolom (7, slika 27), nastalom reakcijom između $C_6H_5NH^+$ i molekula vode⁹⁴, je moguć sporedni oligomerizacioni proces, posebno u razblaženim vodenim rastvorima ANI⁶. Prema rezultatima AM1/COSMO metode 4-aminofenol je oksidabilniji ($E_i = 8,70$ eV) od ANI u vodenim rastvorima. Može se očekivati da je prisustvo 4-aminofenolnih i *p*-iminohinoidnih segmenata u oligoanilinima^{6,9,102}, kao posledica ugradnje 4-aminofenola, značajno u razblaženim vodenim rastvorima pri sintezi PANI.



Slika 28. Formiranje dijamagnetičnog PANI emeraldin sulfata (**8**) i paramagnetičnog PANI emeraldin hidrogen sulfata (**9**) oksidacijom anilinium katjona pomoću peroksidisulfatnog anjona.

Na $\text{pH} \leq 2,0$ oksidativna polimerizacija anilinium katjona ($\text{pK}_a = 4,6$) sa preostalim $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ i *in situ* formiranim oligoanilinima pernigranilinskog tipa $(-\text{B}-\text{NH}^+=\text{Q}=\text{NH}^+-)_n$ dovodi do formiranja PANI u obliku paramagnetičnog emeraldin hidrogen sulfata $[(-\text{B}-\text{NH}-\text{B}-\text{NH}^+)\text{HSO}_4^-]_n$ (**9**, [slika 28](#)) kao i u obliku dijamagnetičnog emeraldin sulfata $[(-\text{B}-\text{NH}-\text{B}-\text{NH}^+=\text{Q}=\text{NH}^+-\text{B}-\text{NH}-)\text{SO}_4^{2-}]_n$ (**8**, [slika 28](#)). Sumporna kiselina i HSO_4^- su sporedni produkti u ovoj fazi reakcije oksidacije.



Slika 29. Kiselinsko-bazna i redoks ravnoteža između (A,B) protonovanih (C) deprotonovanih OANI/PANI lanaca koji sadrže jedinice *N*-fenilfenazina ($R = H$), supstituisanih *N*-fenilfenazina ($R =$ oligoanilin), *ortho*-aminofenil sulfata i iminohinon-4-aminofenola ($R=H$ i/ili $R =$ oligoanilin), pored uobičajenih aminofenil i *N*-fenil-1,4-benzohinondiiminskih jedinica.

Krajnji proizvod oksidacije ANI pomoću APS u vodi bez dodatka kiseline za uslove opadajućeg pH je smeša neprovodnih oligoanilina (koji sadrže *N*-fenilfenazine, supstituisane *N*-fenilfenazine, *ortho*-aminofenil sulfate, iminohinone i 4-aminofenolne jedinice pored uobičajenih aminofenil, *N*-fenil-1,4-benzohinodiimin jedinica) i provodne emeraldinske PANI soli (slika 29)¹⁰³.

4.1.3. Prinos i provodljivost uzoraka PANI sintetisanih iz vode, bez dodatka kiseline

Početne pH vrednosti rastvora ANI pre dodatka rastvora APS (pH_0), prinos polimerizacije, mase ($m(\text{PANI})$) i provodljivosti (σ) sintetisanih uzoraka PANI prikazane su u [tabeli 9](#).

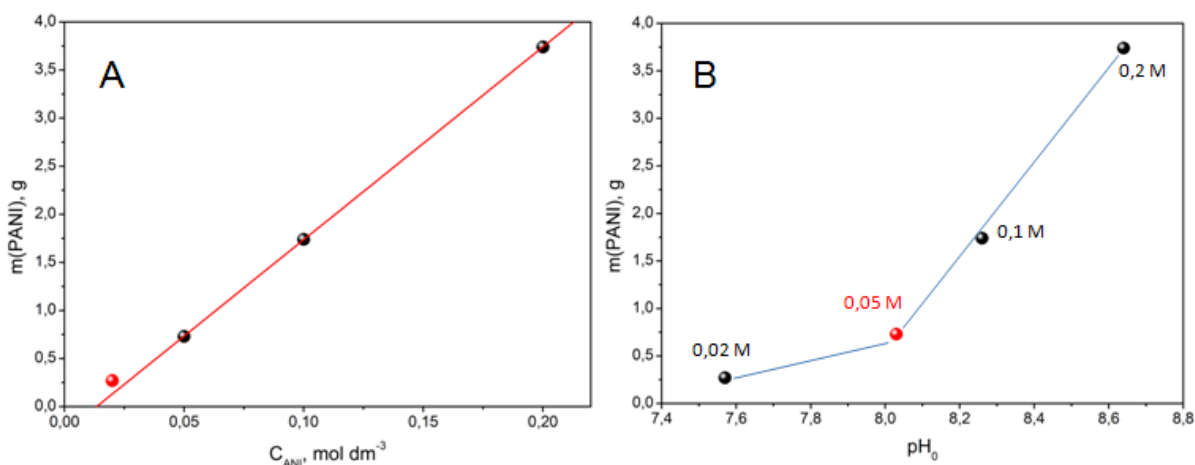
Tabela 9. Karakteristične vrednosti za sinteze uzoraka PANI iz vode, bez dodatka kiseline.

Uzorak	pH_0	$m(\text{PANI})$ (g)	Srednja vrednost za prinos* (%)	σ (S/cm)
PANI-0.02-40	7,57	0,2696	28,9	$9,3 \cdot 10^{-8}$
PANI-0.02-72	7,57	0,2741	40,0	$1,4 \cdot 10^{-7}$
PANI-0.05	8,03	0,7263	60,3	$6,6 \cdot 10^{-5}$
PANI-0.1	8,26	1,7430	78,2	$1,1 \cdot 10^{-3}$
PANI-0.2	8,64	3,7390	82,7	$2,8 \cdot 10^{-3}$

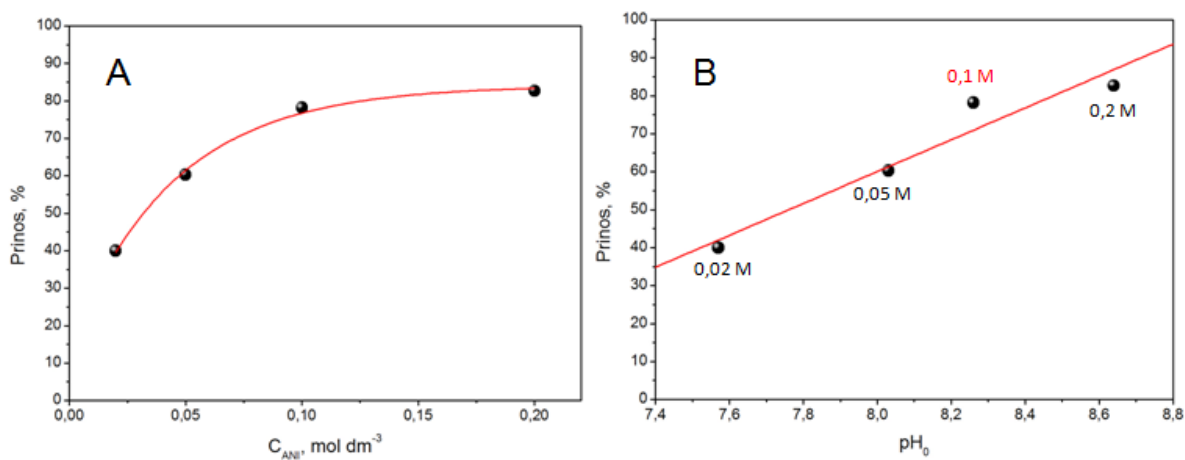
pH_0 – kiselost rastvora ANI pre dodatka rastvora APS, $m(\text{PANI})$ – masa sintetisanog uzorka PANI, σ – provodljivost sintetisanog uzorka PANI.

* U tabeli su prikazane srednje vrednosti prinosa za veći broj sinteza i dedopiranja.

Sa povećanjem polazne mase ANI u reakcionom sistemu konstantne zapremine, srazmerno raste ukupna koncentracija ANI i koncentracija neutralnog molekula ANI, što daje veću polaznu pH vrednost. Masa, prinos i provodljivost PANI pokazuju trend povećanja sa povećanjem koncentracije ANI i pH vrednosti početnog rastvora ANI pre dodatka APS ([slike 27, 28 i 29](#)).



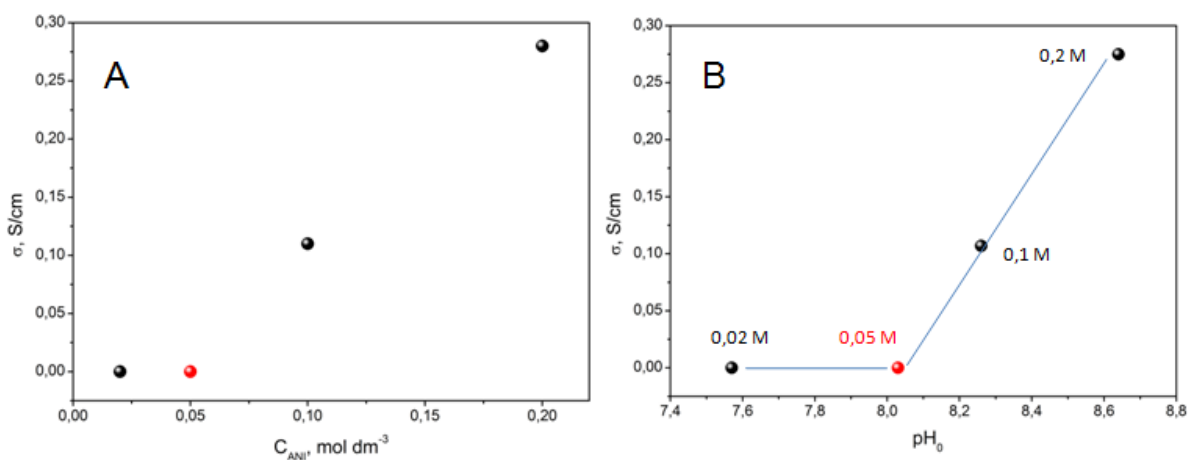
Slika 30. Zavisnost mase PANI uzorka, $m(\text{PANI})$, sintetisanih oksidacijom ANI pomoću APS iz vode: (A) od početne koncentracije ANI u reakcionom sistemu, C_{ANI} , (B) i od pH vrednosti rastvora ANI pre dodatka rastvora APS, pH_0 .



Slika 31. Prinos polimerizacije ANI pomoću APS iz vode prikazan u funkciji od: (A) početne koncentracije ANI u reakcionom sistemu, C_{ANI} , i (B) pH vrednosti rastvora ANI pre dodatka APS, pH_0 .

Uočava se da masa sintetisanog PANI raste po linearnoj zavisnosti u odnosu na polaznu koncentraciju ANI (slika 30A). Međutim, grafik $m(\text{PANI})$ u funkciji od pH_0 vrednosti je prava za koncentracije $C_{\text{ANI}} \geq 0,05 \text{ M}$, dok tačka za $C_{\text{ANI}} = 0,02 \text{ M}$ odstupa od ove prave

(slika 30B). Razlog je najverovatnije drugačiji mehanizam sinteze PANI u razblaženim sistemima ($C_{\text{ANI}} < 0,05 \text{ M}$). Pokazalo se da nakon završetka polimerizacione faze, masa sintetisanog PANI više ne zavisi od dužine trajanja sinteze, odnosno uzorci PANI-0.02-40 i PANI-0.02-72 imaju približno istu masu, oko 0,27 g (tabela 9). Produženje trajanja sinteze nakon završenog procesa polimerizacije malo povećava provodljivost i prinos PANI. Prinos i provodljivost PANI-0.02-40 iznose 28,9% i $9,3 \cdot 10^{-8} \text{ S/cm}$, dok su njihove vrednosti kod uzorka PANI-0.02-72 bile 40,0% i $1,4 \cdot 10^{-7} \text{ S/cm}$. Prinos PANI raste sa porastom koncentracije ANI. U skladu sa logaritamskom zavisnošću u odnosu na C_{ANI} (slika 31A), vrednost za prinos stagnira nakon koncentracije ANI od 0,1 M. Prinos linearno raste sa porastom pH_0 , mada uzorak PANI-0.1 odstupa od trenda (slika 31B).



Slika 32. Provodljivosti uzoraka PANI, σ , sintetisanih oksidacijom ANI pomoću APS iz vode prikazana u funkciji (A) od početne koncentracije ANI reakcionog sistema, C_{ANI} i (B) od pH vrednosti rastvora ANI pre dodatka rastvora APS, pH_0 .

Provodljivost PANI raste linearno sa povećanjem C_{ANI} , ako se izuzme provodljivost uzorka PANI-0.05 koja u manjoj meri odstupa (slika 32A). Grafik zavisnosti provodljivosti od polaznog pH (slika 32B) ukazuje da je koncentracija ANI od 0,05 M prelomna tačka pri kojoj se svojstva sintetisanih PANI menjaju. Može se izvesti zaključak da je za dobijanje

PANI sa većom provodljivošću (poluprovodničkog ranga $> 10^{-5}$ S/cm) potrebno da C_{ANI} bude veća od 0,05 M.

4.1.4. Elementarni sastav uzoraka PANI sintetisanih iz vode, bez dodatka kiseline

Tabela 10 prikazuje maseni procentni sadržaj elemenata N, C, H i S sintetisanih uzoraka. Maseni procentni sadržaj O je dobijen oduzimanjem masenih procentnih sadržaja navedenih elemenata od 100%. Za bolju procenu sastava dopiranih i dedopiranih uzoraka u tabeli 11 su prikazani atomski odnosi.

Atomski odnos C i N kod uzoraka PANI-0.2 i PANI-0.1 je sličan onome koji se očekuje kod standardnih emeraldinskih protonovanih i deprotonovanih PANI lanaca (≈ 6). Malo uvećan odnos $n(C)$ i $n(N)$ za PANI-0.05, PANI-0.02-40 i PANI-0.02-72 ukazuje da u izvesnoj meri dolazi do hidrolize PANI lanaca, pri kojoj se imino grupa $C=NH^+$ transformiše u $C=O$ grupu hinonoidnog prstena. Dedopiranje i promena oksidacionog stanja ne bi trebalo da utiče na atomski odnos C i N. Međutim, on se kod dedopiranih uzoraka menjao. Postoji mogućnost da je zajedno sa sulfatnim i hidrogen sulfatnim jonima u dopiranim PANI uzorcima adsorbovano i malo amonijum jona. Zajedno sa uklanjanjem HSO_4^- i SO_4^{2-} , bivaju uklonjeni i NH_4^+ joni, te je za PANI-0.2-dedop/PANI-0.1-dedop odnos $n(C)$ i $n(N)$ neznatno uvećan u odnosu na PANI-0.2/PANI-0.1 uzorke.

Tabela 10. Maseni procentni sadržaj elemenata N, C, H, S i O u uzorcima PANI sintetisanim oksidativnom polimerizacijom ANI pomoću APS u vodi, bez dodatka kiseline. Atomski procenti C i N dati su u zagradama, ispod vrednosti masenih procenata.

Uzorak	N (mas.%)	C (mas.%)	H (mas.%)	S ukupno (mas.%)	S iz dopant jona (mas.%)	Kovalentno vezani S (mas.%)	O (mas.%)
PANI-0.2	11,10 (6,71)	57,69 (40,69)	4,75 (39,93)	5,07 (1,34)	3,53	1,54	21,39 (11,33)
PANI-0.1	11,34 (6,80)	59,02 (41,26)	4,83 (40,23)	4,97 (1,30)	2,85	2,12	19,84 (10,41)
PANI-0.05	11,26 (6,78)	59,74 (41,98)	4,74 (39,69)	4,70 (1,24)	2,03	2,67	19,56 (10,32)
PANI-0.02-72	11,16 (6,85)	60,72 (43,46)	4,48 (38,21)	4,54 (1,22)	1,94	2,60	19,10 (10,26)
PANI-0.02-40	11,28 (6,86)	61,52 (43,64)	4,58 (38,71)	4,72 (1,25)	2,08	2,64	17,90 (9,53)
PANI-0.2-dedop	13,00 (7,65)	68,11 (46,72)	4,75 (38,82)	1,82 (0,47)			12,32 (6,34)
PANI-0.1-dedop	12,92 (7,61)	67,55 (46,45)	4,75 (38,92)	2,43 (0,63)			12,35 (6,38)
PANI-0.05-dedop	12,81 (7,66)	64,90 (45,24)	4,65 (38,63)	2,90 (0,76)			14,74 (7,71)
PANI-0.02-72-dedop	11,01 (6,90)	58,00 (42,40)	4,21 (36,68)	2,48 (0,68)			24,30 (13,34)
PANI-0.02-40-dedop	11,85 (7,19)	63,30 (44,79)	4,50 (37,94)	2,72 (0,72)			17,63 (9,36)

S ukupno - je maseni procentni sadržaj sumpora u uzorku dobijen elementarnom analizom, **S iz dopant jona**- je maseni procentni sadržaj sumpora poreklom iz HSO_4^- i SO_4^{2-} dopant jona, **kovalentno vezani S** - je maseni procentni sadržaj sumpora poreklom iz $-\text{O}-\text{SO}_3^-$ i $-\text{SO}_3^-$ grupa kovalentno vezanih za aromatične prstenove PANI. Vrednosti za **S iz dopant jona** i **kovalentno vezani S** su izračunate.

Ukupna količina sumpora kod protonovanih uzoraka se smanjuje sa smanjenjem početne C_{ANI} . Može se zaključiti da je PANI-0.2 najbolje dopirani uzorak. Dedopirani uzorci imaju značajno smanjenu količinu sumpora u odnosu na dopirane, ali ona raste idući od PANI-0.2-dedop ka PANI-0.02-dedop uzorku. Prisustvo sumpora u dedopiranim uzorcima ukazuje da se u dopiranim PANI sumpor ne nalazi samo u SO_4^{2-} i HSO_4^- dopant-jonima, već čini i sastavni deo sulfatnih i sulfonatnih grupa kovalentno vezanih za aromatični prsten. Nakon tretmana bazom, mogu se ukloniti dopant anjoni, ali ne i kovalentno vezani sumpor. Može se zaključiti da je izraženija sulfonacija/sulfatacija anilinskih jedinica, ako se sinteze rade u razblaženijim reakcionim sistemima. Kada se preračuna deo sumpora poreklom iz dopant jona i kovalentno vezanih grupa (tabela 10), izdvajaju se dve grupe uzoraka: oni koji imaju veći procenat dopant jona (PANI-0.2 i PANI-0.1) i oni koji imaju veći procenat kovalentno vezanih sulfatnih i sulfonatnih grupa (PANI-0.05, PANI-0.02-40 i PANI-0.02-72).

Iz [tabele 11](#) se može videti da je odnos $n(\text{C})$ i $n(\text{N})$ smanjen za PANI-0.05-dedop/PANI-0.02-72-dedop/PANI-0.02-40-dedop na vrednosti 5,91/6,14/6,23 u odnosu na vrednosti 6,19/6,35/6,36 za odgovarajuće dopirane uzorke. Moguće je sledeće objašnjenje. Sulfatne i sulfonatne grupe kovalentno vezane za anilinske jedinice privlače suprotno naelektrisane amonijum jone koji su u sistem uneti dedopiranjem pomoću amonijum hidroksida. Na taj način se ovi joni u izvesnoj manjoj meri mogu zadržavati u dedopiranom PANI, čime se sadržaj azota povećava, a odnos $n(\text{C})/n(\text{N})$ smanjuje.

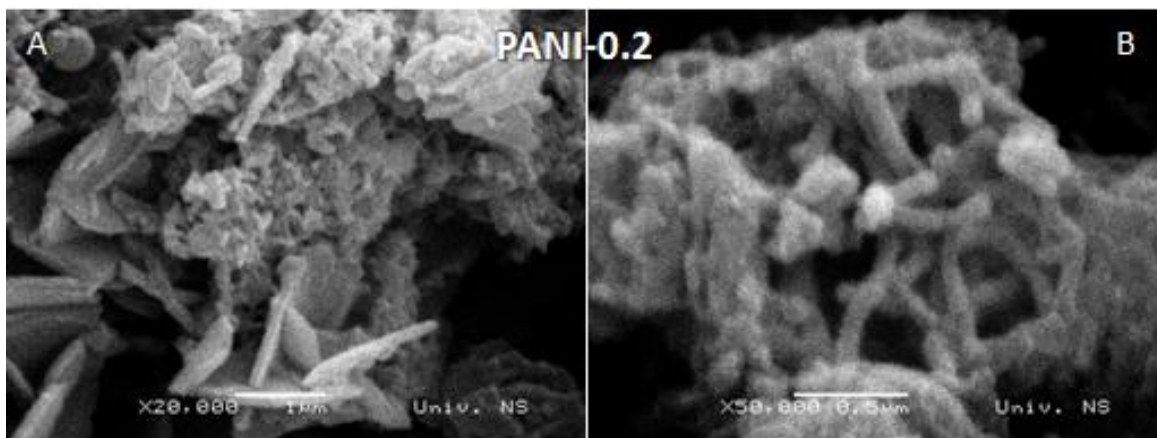
Procenat kiseonika prevazilazi maksimalnu preračunatu količinu koja bi mogla biti vezana preko HSO_4^- i SO_4^{2-} dopant jona, $-\text{O}-\text{SO}_3^-$ i $-\text{SO}_3^-$ grupe i H_2O . Ostatak kiseonika se najverovatnije ugrađuje preko 4-aminofenola u PANI, a može se javiti i preko $-\text{OH}$ i $\text{C}=\text{O}$ grupa ili fenoksazinskih struktura.

Tabela 11. Atomski odnos N, C, H, S i O u PANI uzorcima sintetisanim oksidativnom polimerizacijom ANI pomoću APS u vodi, bez dodatka kiseline.

Uzorak	n(C)/n(N)	n(C)/n(S)	n(N)/n(S)	n(O)/n(S)	n(C)/n(O)
PANI-0.2	6,06	30,38	5,01	8,46	3,59
PANI-0.1	6,07	31,70	5,22	8,00	3,96
PANI-0.05	6,19	33,93	5,48	8,34	4,07
PANI-0.02-72	6,35	35,71	5,63	8,43	4,23
PANI-0.02-40	6,36	34,80	5,47	7,60	4,58
PANI-0.2-dedop	6,11	99,91	16,35	13,57	7,36
PANI-0.1-dedop	6,10	74,21	12,17	10,19	7,29
PANI-0.05-dedop	5,91	59,75	10,11	10,19	5,86
PANI-0.02-72-dedop	6,14	62,44	10,13	19,79	3,15
PANI-0.02-40-dedop	6,23	62,13	9,90	17,97	3,43

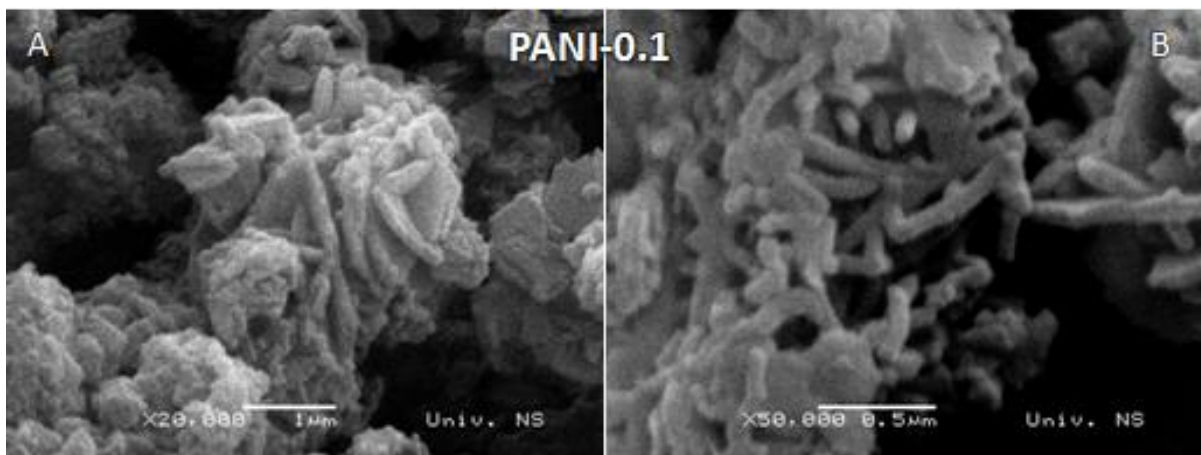
4.1.5. Morfologija uzoraka PANI sintetisanih iz vode, bez dodatka kiseline

SEM fotografije svih uzoraka (slike 33–36) prikazuju raznovrsnost morfologije: nanoštapići ili nanotube, nanoploče i granularna morfologija. Morfološki oblici su različito zastupljeni u uzorcima.

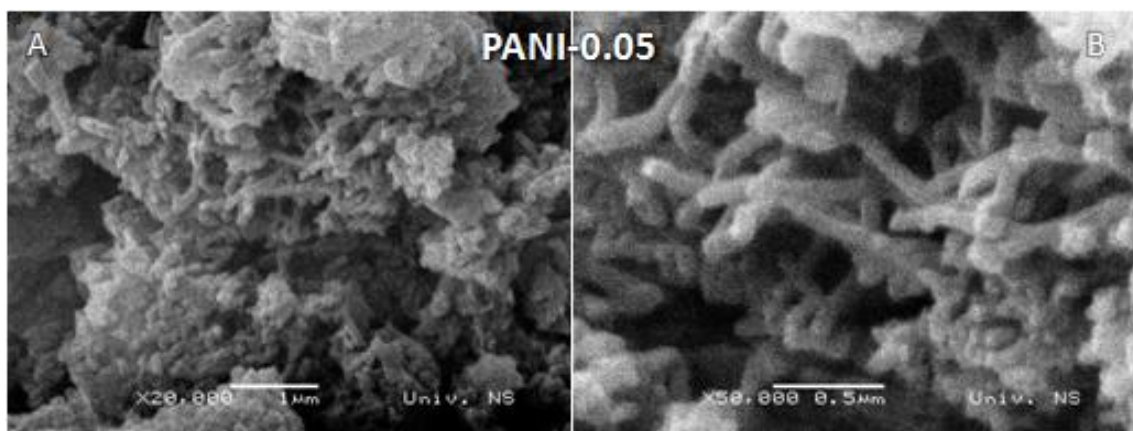


Slika 33. SEM fotografije za dopirani uzorak PANI-0.2 snimljene sa uvećanjem (A) $\times 20.000$, (B) $\times 50.000$.

SEM ispitivanja pokazuju da nanoploče i mreža nanoštapića, moguće nanotuba, preovlađuju u odnosu na granularnu morfologiju u uzorku PANI-0.2 (slika 33). Primećuje se promena morfologije sa smanjenjem polazne koncentracije reaktanata ANI i APS. Uzorci PANI-0.2 i PANI-0.1 imaju slične morfološke karakteristike (slike 33 i 34), dok se morfologija značajno menja kod uzorka PANI-0.05 (slika 35). Uzorci PANI-0.02-40 i PANI-0.02-72 sadrže granularnu morfologiju kao preovlađujuću, a pored toga sadrže i mrežu nanoštapića (slika 36).

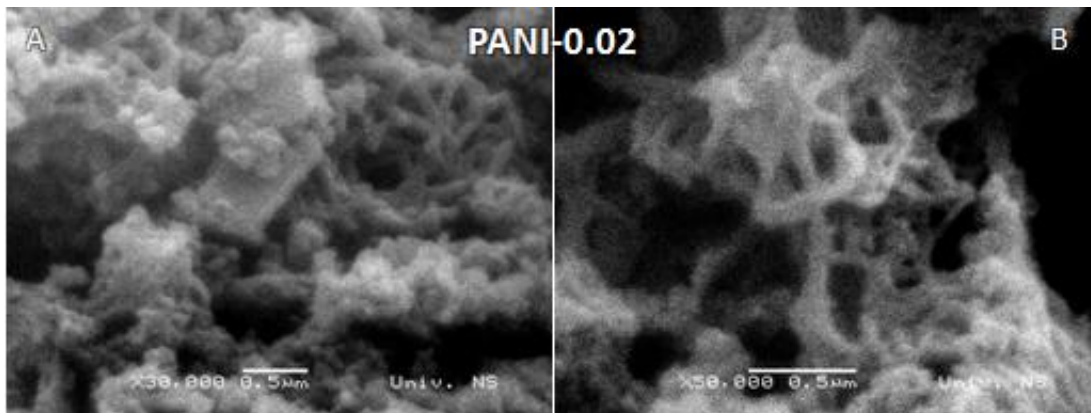


Slika 34. SEM fotografije za dopirani uzorak PANI-0.1 snimljene sa uvećanjem (A) $\times 20.000$, (B) $\times 50.000$.



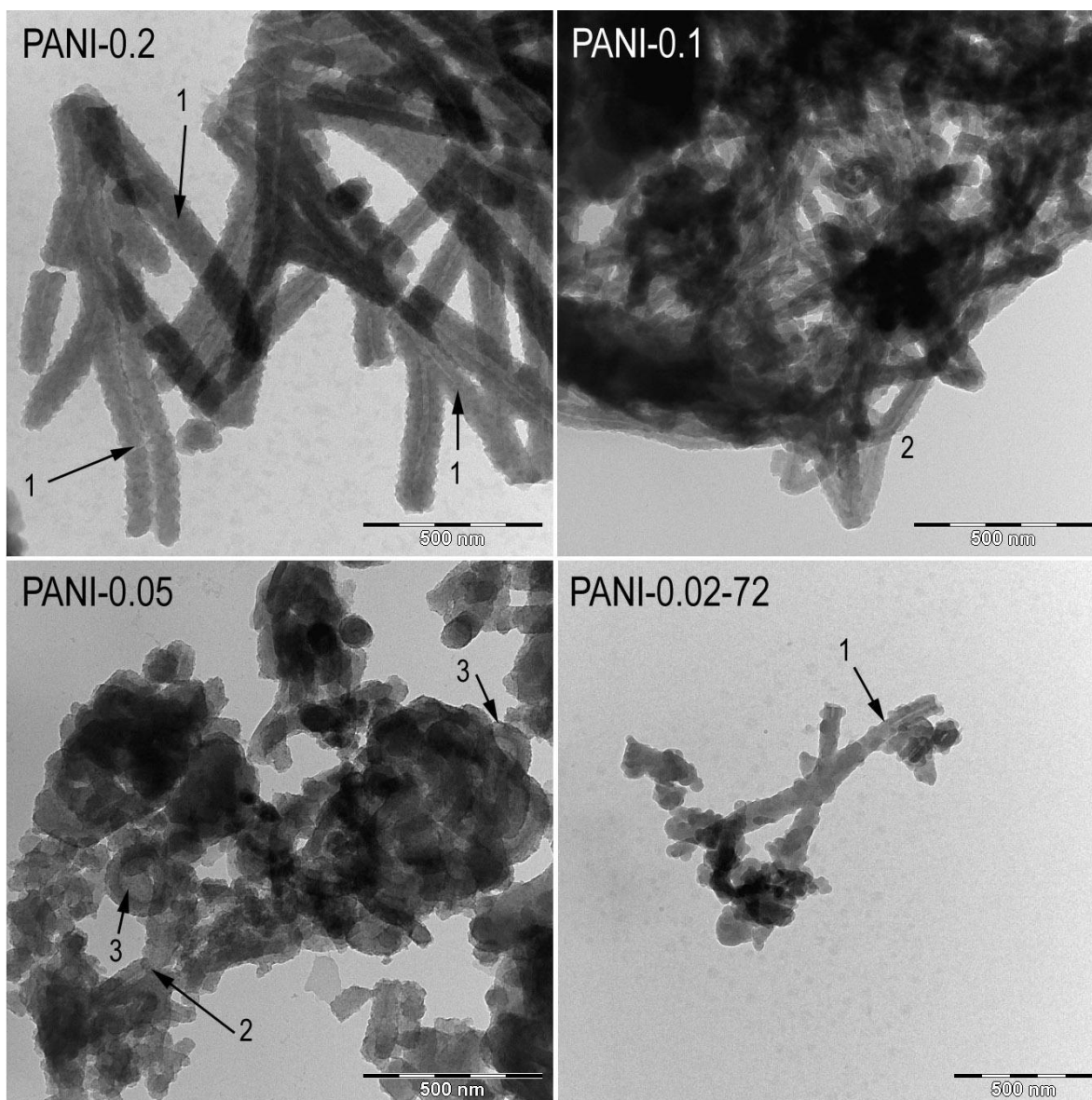
Slika 35. SEM fotografije za dopirani uzorak PANI-0.05 snimljene sa uvećanjem (A) $\times 20.000$, (B) $\times 50.000$.

Razlike u morfologiji između uzoraka PANI-0.02-40 i PANI-0.02-72 nisu jasno uočljive ([slika 36](#)).



Slika 36. SEM fotografije (A) za dopirani uzorak PANI-0.02-72 snimljene sa uvećanjem $\times 30.000$ i (B) za dopirani uzorak PANI-0.02-40 sa uvećanjem $\times 50.000$.

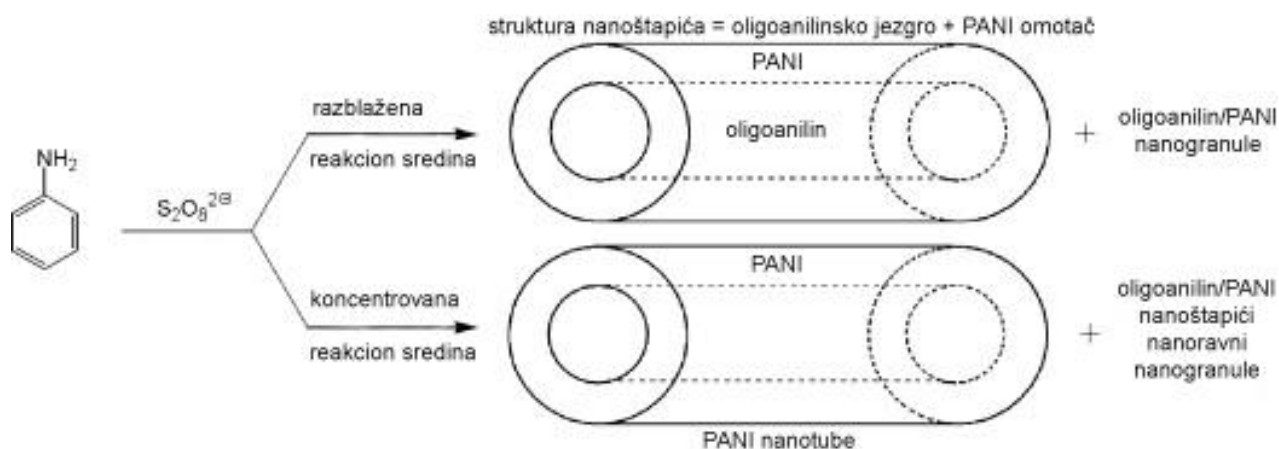
TEM fotografije (slika 37) otkrivaju u uzorcima pored nanoštapića postojanje i nanotuba i to u značajno većoj količini kod PANI-0.2 (spoljašnji prečnik 65–130 nm, unutrašnji prečnik 5–70 nm i dužina do 1,1 μm) i PANI-0.1 (spoljašnji prečnik 55–80 nm, unutrašnji prečnik 7–31 nm i dužina do 860 nm) u odnosu na uzorak PANI-0.05 (spoljašnji prečnik 62–125 nm, unutrašnji prečnik 8–39 nm i dužina do 586 nm), dok su nanotube u uzorcima PANI-0.02-40 i PANI-0.02-72 sporadična pojava (spoljašnji prečnik oko 100 nm, unutrašnji prečnik oko 8 nm i dužina do 257 nm). Primećen je veći broj nanotuba koje u procesu nastanka kod PANI-0.2 uzorka. Granica do koje se oligomerno jezgro rastvorilo označeno je brojem 1 na slici 37. Na TEM fotografiji se jasno može videti da proces rastvaranja oligomernih jezgara počinje od oboda oligomernog jezgra i nastavlja se ka centru (slika 37). Najverovatnije je da kratko vreme sinteze (30 min) nije bilo dovoljno za potpuno rastvaranje delova teže rastvornih oligomera.



Slika 37. TEM fotografije za dopirane uzorke PANI-0.2, PANI-0.1, PANI-0.05 i PANI-0.02-72. 1 označava mesto gde nanotuba prelazi u nanoštapić, 2 je za nanotube i 3 su šuplje nanosfere.

U radu²⁰ autori su pokazali da je vreme provedeno na pH vrednostima 3 i 2 bitno za formiranje nanotuba. Sistem PANI-0.1 značajno vreme provodi na nižim pH vrednostima, $\text{pH} < 4$, u trajanju od 113 min. Kod većine nanotuba ovog uzorka oligomerna jezgra su potpuno rastvorena. Uzorak PANI-0.05 ima znatno manji broj nanotuba, uglavnom se mogu naći nanoštapići. Sporadično se mogu naći šuplje submikrosfere. Morfološke razlike između PANI uzoraka sintetisanih iz

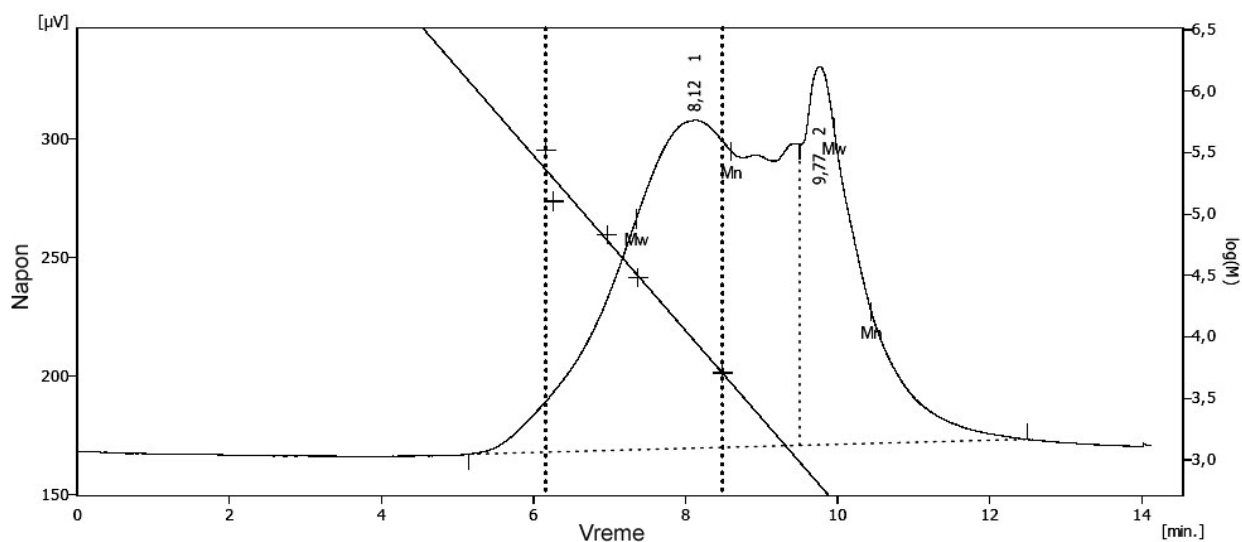
koncentrovanih (PANI-0.2 i PANI-0.1) i razblaženih (PANI-0.05 i PANI-0.02) reakcionih sistema potiče od različitog toka i mehanizma polimerizacije. U oligomerizacionoj fazi, oligoanilini se slažu jedan na drugi zahvaljujući π - π interakcijama planarnih PHZ prstenova, gradeći tako nukleacione centre. Na te nukleacione centre dodatno se talože oligoanilini stvarajući štapičaste template. Tokom polimerizacione faze oligoanilinski templat biva obložen provodnim, tankim filmom PANI emeraldin soli¹⁶. Predložena je mogućnost da se na pH < 2,5 jezgro razgrađuje zbog rastvaranja oligoanilina pernigranilinskog tipa niskih molekulskih masa ¹⁰³ (slika 38). Međutim, proces razgradnje oligoanilina je onemogućen za uzorke sintetisane u vodi bez dodatka kiseline i templata u razblaženim reakcionim sistemima. Povećan sadržaj *N*-fenilfenazina, supstituisanih *N*-fenilfenazina i iminohinon/4-aminofenol jedinica, praćen istovremenim smanjenjem sadržaja aminofenil i *N*-fenil-1,4-benzohinondiiminskih jedinica, povećava otpornost oligomernog jezgra na rastvaranje prilikom protonacije na niskim pH. Tako nastaju OLIGO/PANI nanoštapići sa elektro-neprovodnim/poluprovodnim jezgrom i elektroprovodnim omotačem. Nanoštapići i nanotube su međusobno isprepletani u mrežu kod uzoraka PANI-0.2, PANI-0.1 i PANI-0.05. Uzorci PANI-0.02-40 i PANI-0.02-72 imaju razgranate nanoštapiće dok su nanotube retke (slike 36 i 37). TEM fotografije sa nerastvorenim fenazinskim jezgrima nanoštapića idu u prilog većim vrednostima odnosa n(C) i n(N) u PANI-0.05 i PANI-0.02.



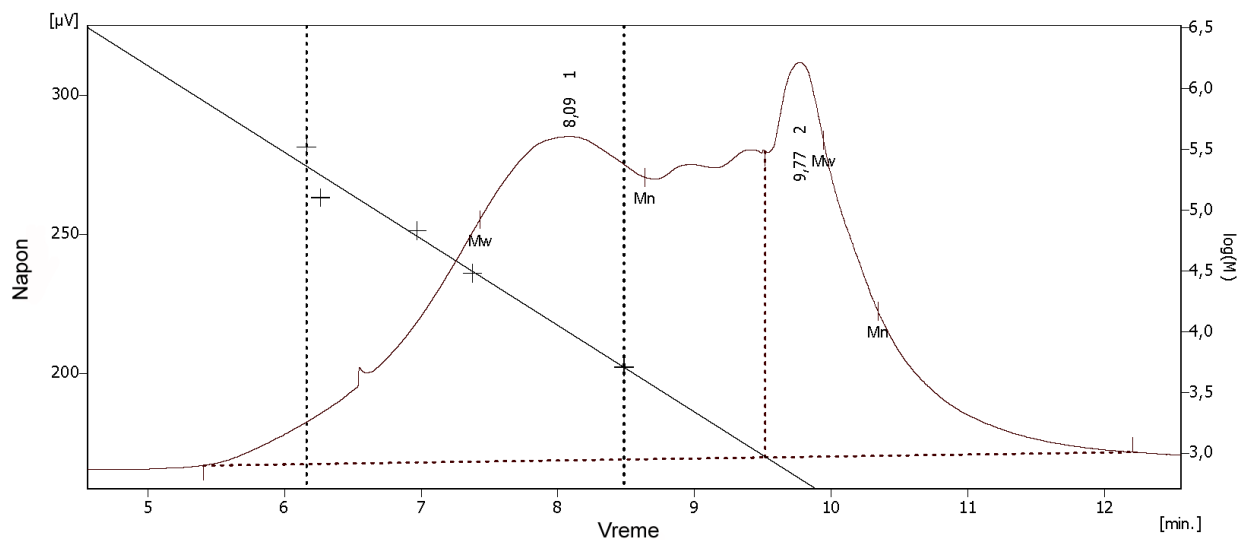
Slika38. Formiranje PANI nanostrukture u razblaženoj i koncentrovanoj reakcionoj sredini.

4.1.6. Gel propusna hromatografija uzoraka PANI sintetisanih iz vode, bez dodatka kiseline

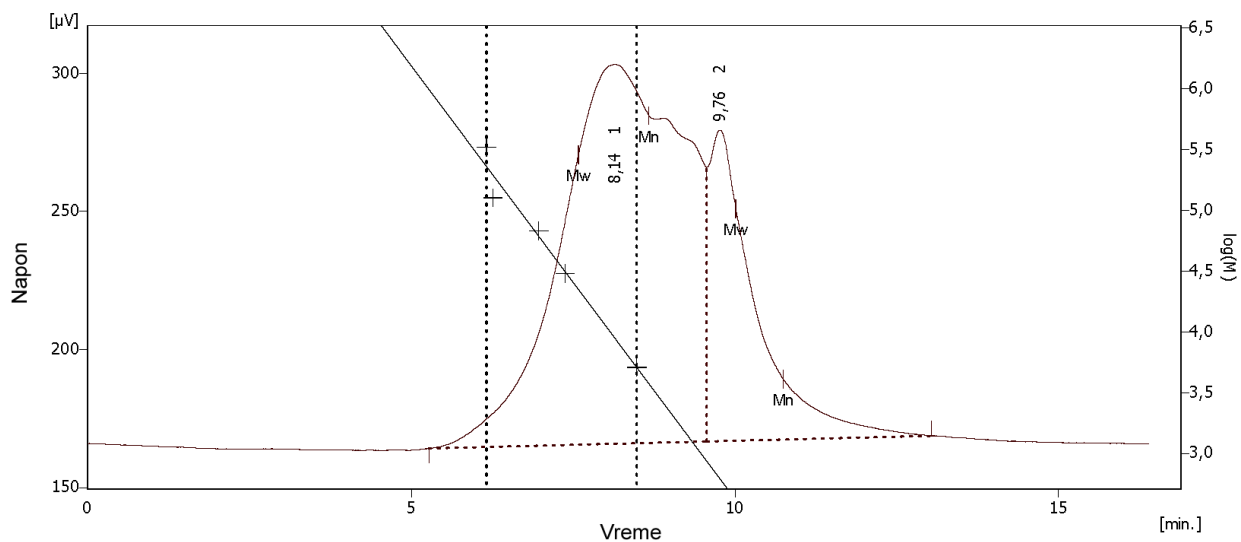
Hromatogrami uzoraka PANI-0.2, PANI-0.1, PANI-0.05, PANI-0.02-72 i PANI-0.05-dedop (slike 39–43) pokazuju postojanje dve frakcije, oligomerne i polimerne. Polimernim frakcijama odgovara znatno veća površina hromatograma. Vrednosti \overline{M}_n , \overline{M}_m i indeksa polidisperznosti rastu u uzorcima PANI-0.02-72, PANI-0.05, PANI-0.1 i PANI-0.2 navedenim redosledom (Tabela 12). Pojava dve frakcije ide u prilog tvrdnji da se u ograničenom vremenskom trajanju oksidativne polimerizacije ANI pomoću APS u vodenoj sredini stvaraju oligomerni templata kao osnova preko koje se nastavlja sinteza nanostrukturnog PANI.



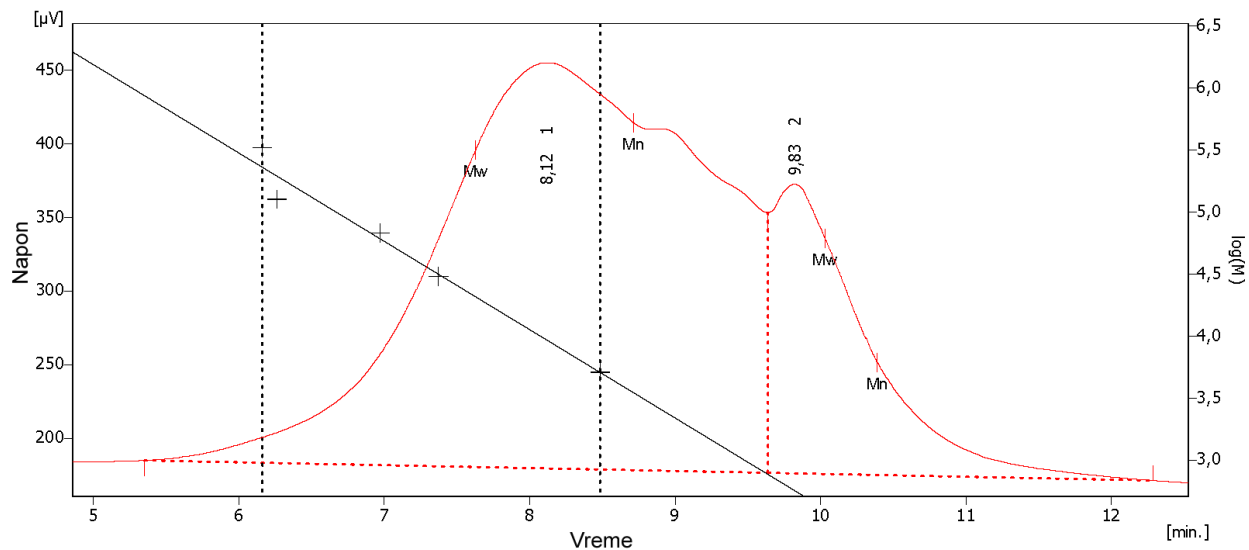
Slika 39. Hromatogram za uzorak PANI-0.2: Prikaz signala detektora/log(M) u funkciji od retencionog vremena.



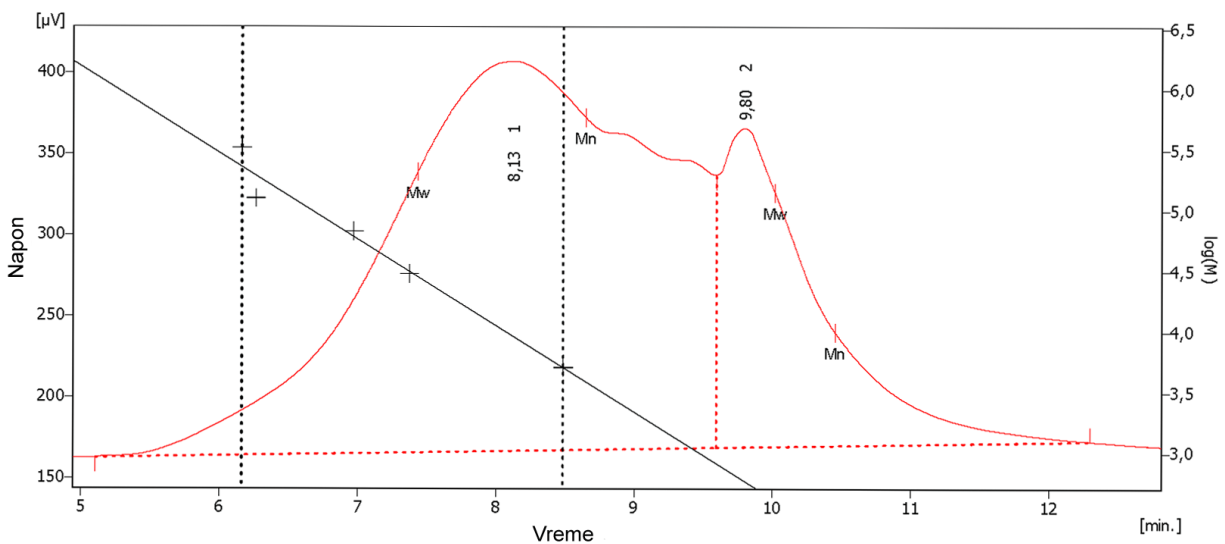
Slika 40. Hromatogram za uzorak PANI-0.1: Prikaz signala detektora/ $\log(M)$ u funkciji od retencionog vremena.



Slika 41. Hromatogram za uzorak PANI-0.05: Prikaz signala detektora/ $\log(M)$ u funkciji od retencionog vremena.



Slika 42. Hromatogram za uzorak PANI-0.02-72: Prikaz signala detektora/ $\log(M)$ u funkciji od retencionog vremena.



Slika 43. Hromatogram za uzorak PANI-0.05-dedop: Prikaz signala detektora/ $\log(M)$ u funkciji od retencionog vremena.

Dedopirani uzorak PANI-0.05-dedop (slika 43, Tabela 12) pokazuje nešto veće molarne mase od odgovarajućeg dopiranog uzorka što je najverovatnije posledica bolje rastvorljivosti dedopiranog uzorka u korišćenom sistemu rastvarača NMP/TEA.

Tabela 12. Podaci za srednje brojne molarne mase, \overline{M}_n , srednje masene molarne mase, \overline{M}_m i indeksa polidisperznosti, IP, određene metodom GPC, za uzorke PANI sintetisane polimerizacijom ANI različitih početnih koncentracija, C_{ANI} , iz vode bez dodatka kiseline.

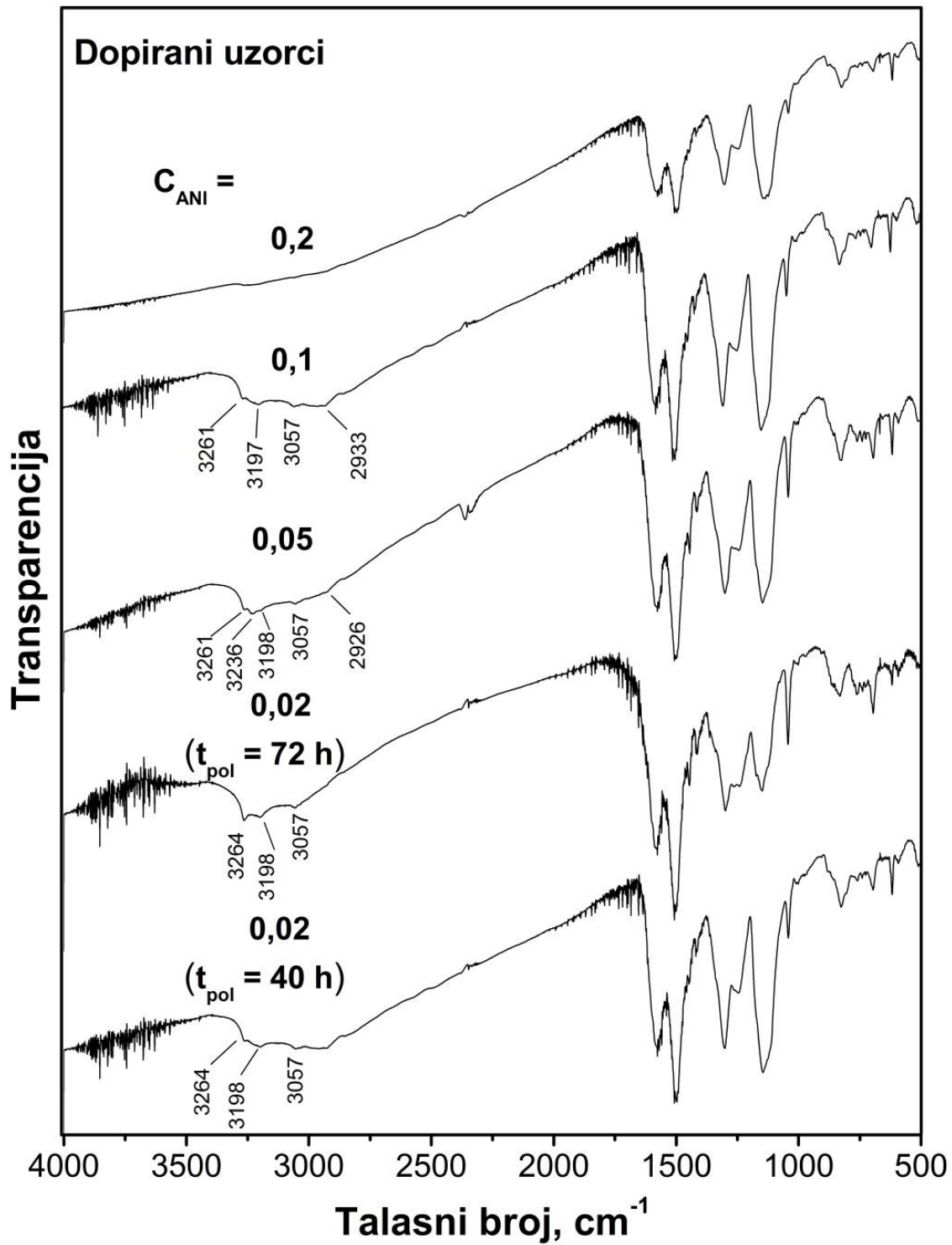
Uzorak	c(ANI)	Frakcije	\overline{M}_n	\overline{M}_m	I.P.
PANI-0.2	0,2	Oligomerna	141	337	2,4
		Polimerna	3.705	34.233	9,2
PANI-0.1	0,1	Oligomerna	168	345	2,1
		Polimerna	3.505	29.765	8,5
PANI-0.05	0,05	Oligomerna	82	304	3,7
		Polimerna	3.277	22.807	7,0
PANI-0.05-dedop	0,05	Oligomerna	140	301	2,2
		Polimerna	3.430	29.586	8,6
PANI-0.02-72	0,02	Oligomerna	155	295	1,9
		Polimerna	3.044	20.894	6,9

4.1.7. FTIR spektri uzoraka PANI sintetisanih iz vode, bez dodatka kiseline

FTIR spektri dopiranih i dedopiranih uzoraka PANI sintetisanih iz vode, bez dodatka kiseline, pri različitim koncentracijama reaktanata, prikazani su na slikama 44, 45, 47 i 45. Asignacije traka (tabele A.2 i A.3) i objašnjenja oznaka odgovarajućih vibracija nalaze se u prilogu A (tabela A.1).

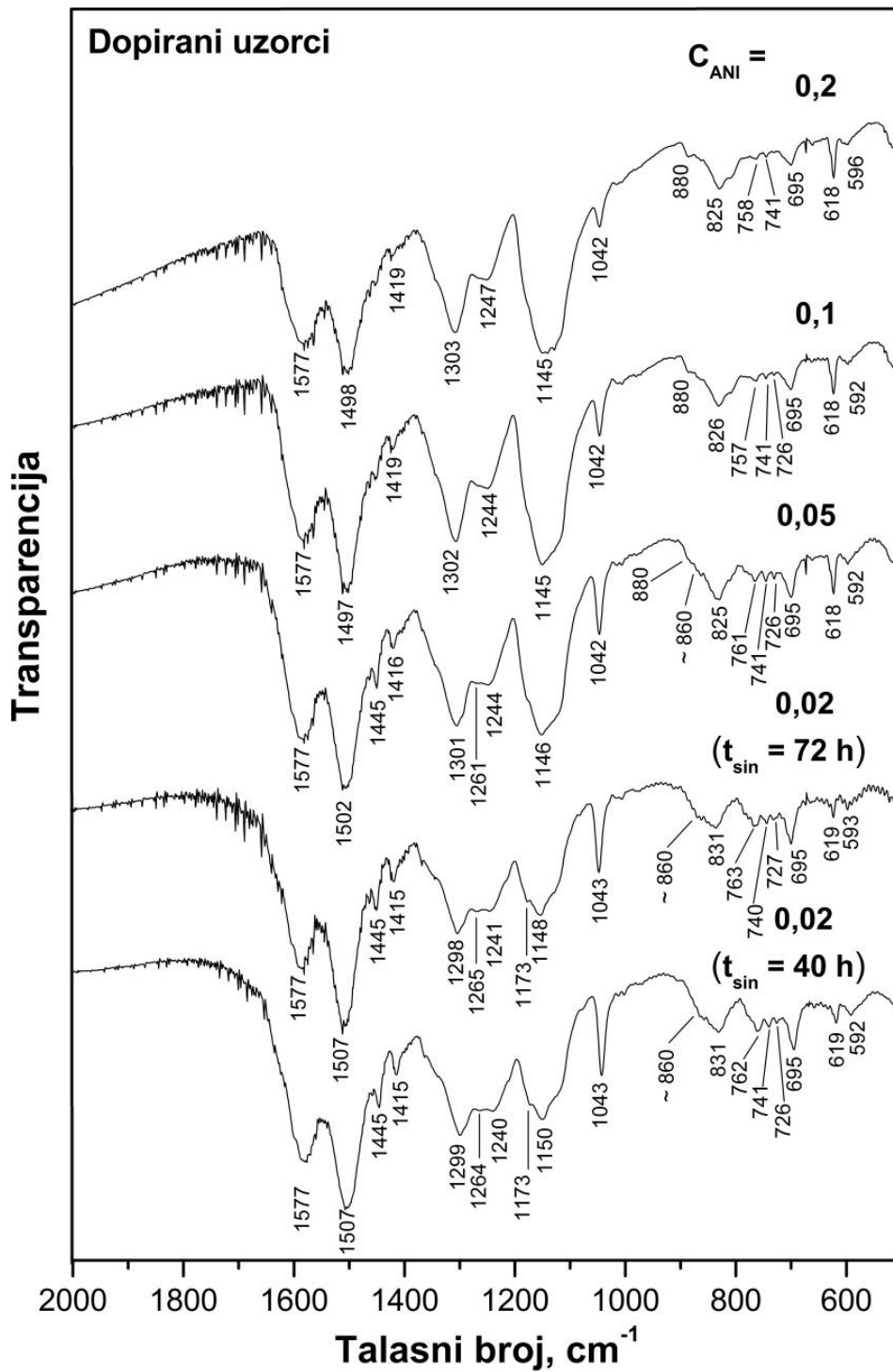
Protonovani PANI uzorci

FTIR spektri dopiranih uzoraka (slika 44) imaju trake karakteristične za PANI soli: na 1577 cm^{-1} (Q-traka), $1497\text{--}1507\text{ cm}^{-1}$ (B-traka), $1298\text{--}1303\text{ cm}^{-1}$ ($\nu(\text{C-N}_{\text{sec}})$ vibracije u QB_CQ , QBB i BBQ jedinicama), $1247\text{--}1240\text{ cm}^{-1}$ ($\nu(\text{C-N}^{+\bullet})_{\text{polaron}}/\nu(\text{C-N})_{\text{BBB}}$), 1145 cm^{-1} ($\nu(\text{C-NH}^+=)$ vibracijama $\text{B-NH}^+=\text{Q}$ i/ili $\text{B-NH}^{+\bullet}-\text{B}$ strukturnih jedinica, uz doprinose $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_3)$ u HSO_4^-). Odnos intenziteta Q i B trake ukazuje na oksidaciono stanje, tj. ukazuje na odnos imino ($-\text{N}=\text{}$) i amino ($-\text{NH}-$) grupa. Vibracije $\nu(\text{C-N}^{+\bullet})_{\text{polaron}}/\nu(\text{C-N})_{\text{BBB}}$ i $\nu(\text{C-NH}^+=)$ se pripisuju velikom stepenu delokalizacije u PANI. Njihov intenzitet se smanjuje, a položaj trake se pomera ka većim talasnim brojevima, u uzorcima u čijem reakcionom sistemu je smanjivana početna koncentracija reaktanata. Navedene trake nisu samo karakteristika PANI-ES već i drugih redoks oblika PANI soli sa različitim atomskim molskim odnosom redukovanih ($-\text{B-NH}-$) u odnosu na oksidovane ($-\text{B-NH}^+=\text{Q}=\text{NH}^+-$) i/ili ($-\text{B-NH}^{+\bullet}-$) segmente, kao na primer protoemeraldin (slika 1), nigranilin (slika 1). Indikacija najveće provodljivosti i delokalizacije elektrona kod uzorka PANI-0.2 su široki apsorpcioni rep koji se proteže na talasnim brojevima iznad 2000 cm^{-1} i najintenzivnija i najšira apsorpciona traka spektra na $\approx 1145\text{ cm}^{-1}$ (slika 44). Doprinosi hidrogen sulfatnih/sulfatnih dopant-jona je uočljiv u spektrima od PANI-0.1, PANI-0.05 i PANI-0.02-40 kao rame na $\approx 1110\text{ cm}^{-1}$ ¹⁰⁴. Drugo rame na 1173 cm^{-1} kod spektara PANI-0.02-40 i PANI-0.02-72 se može pripisati vibracionom modu $\text{N}=\text{Q}=\text{N}$ strukture¹⁰⁵, kao i doprinosu od $\delta(\text{C-H})_{\text{Ar}}$.



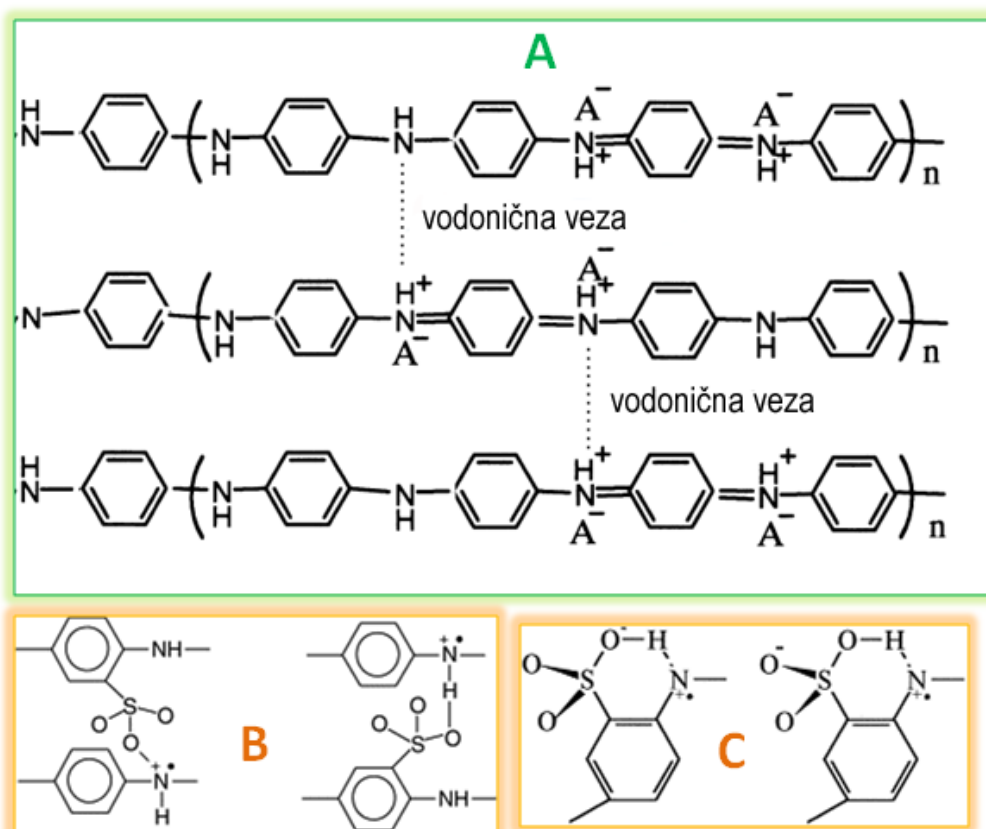
Slika 44. FTIR spektri dopiranih uzoraka PANI-0.02-40, PANI-0.02-72, PANI-0.05, PANI-0.1 i PANI-0.2 u spektralnoj oblasti $4000\text{--}500\text{ cm}^{-1}$. Vrednosti C_{ANI} označene su uz odgovarajući spektar.

Detalji se mogu bolje uočiti na uvećanom delu spektra u oblasti $2000\text{--}500\text{ cm}^{-1}$ na slici 45. Široka traka potiče od $\nu(\text{C-N}^+)_{\text{polaron}}/\nu(\text{C-N})_{\text{BBB}}$. Pored široke trake u oblasti $1247\text{--}1240\text{ cm}^{-1}$ pojavljuje se na nešto većim talasnim brojevima (PANI-0.05, PANI-0.02-40 i PANI-0.02-72), u oblasti $1261\text{--}1265\text{ cm}^{-1}$, slabija traka $\nu(\text{C-N})_{\text{prim}}$ ^{24,106} koja se može pripisati primarnim aminima, na terminalnim krajevima oligomernih lanaca⁸⁹ i koja ukazuje na izraženije prisustvo kraćih lanaca odnosno grana kod PANI sintetisanih sa niskim C_{ANI} . Trake koje potiču od HSO_4^- dopant jona u oblasti $592\text{--}596\text{ cm}^{-1}$ i na 880 cm^{-1} ¹⁰⁵ i traka koja može poticati od HSO_4^- i SO_4^{2-} na $619\text{--}618\text{ cm}^{-1}$. Na osnovu većih intenziteta traka na $592\text{--}596\text{ cm}^{-1}$ i $619\text{--}618\text{ cm}^{-1}$ kod uzoraka sintetisanih iz koncentrovanih ANI/APS rastvora, zaključuje se da se stepen dopiranja uzoraka povećava sa porastom koncentracije reaktanata. Linearnost lanca je veoma bitna za delokalizaciju elektrona u PANI-ES provodnoj formi, a postiže se para-supstitucijom monomera ANI. Oligomeri ANI imaju kratke, razgranate i/ili kondenzovane aromatične strukture, koje se u FTIR spektrima manifestuju trakama mono-, orto-, di- i polisupstituisanih aromatičnih prstenova. Mnogo izraženije grananje kod PANI sintetisanih sa niskom koncentracijom ANI indikovano je značajnim porastom intenziteta traka na 857 cm^{-1} ($\gamma(\text{C-H})_{1,2,4}$), $\approx 760\text{ cm}^{-1}$, $\approx 740\text{ cm}^{-1}$, $\approx 727\text{ cm}^{-1}$ i 695 cm^{-1} ($\gamma(\text{C-H})_{1,2}$, $\gamma(\text{C-H})_{\text{mono}}$) u odnosu na intenzitet trake na $\approx 830\text{ cm}^{-1}$ ($\gamma(\text{C-H})_{1,4}$) idući od spektra PANI-0.2, preko PANI-0.1, PANI-0.05 do PANI-0.02. Traka na 1445 cm^{-1} koja odgovara $\nu(\text{C=C})_{\text{mono}}$ i/ili $\nu(\text{C=C})_{1,2,4}$ javlja se u spektrima PANI-0.05, PANI-0.02-72 i PANI-0.02-40^{55,105}. Traka $\nu_s(\text{C=C})_{\text{PHZ}}$ je jedva vidljiva u spektru PANI-0.2 na 1419 cm^{-1} da bi sa smanjenjem koncentracije ANI ova traka bivala hiperhromno i batohromno pomena do talasnog broja 1415 cm^{-1} u FTIR spektru PANI-0.02. Razlog za dosta manji udeo PHZ jedinica u uzorcima PANI-0.2 i PANI-0.1 u odnosu na uzorke sintetisane iz rastvora manjih C_{ANI} može da bude i činjenica da su oligomerna PHZ jezgra u velikoj meri rastvorena u procesu nastanka nanotuba.



Slika 45. Normirani FTIR spektri dopiranih uzoraka PANI-0.02-40, PANI-0.02-72, PANI-0.05, PANI-0.1 i PANI-0.2 u spektralnoj oblasti $2000\text{--}500 \text{ cm}^{-1}$. Vrednosti C_{ANI} su označene uz odgovarajući spektar.

Trake u opsegu od 3500 cm^{-1} do 2500 cm^{-1} pripisuju se istežućim vibracijama N–H i N–H⁺ sekundarnih amina uključenih u građenje intramolekulskih i intermolekulskih vodoničnih veza (N–H•••N i N–H⁺•••N). Vibracije N–H⁺ grupe daju difuzne trake sa više maksimuma i manjim intenzitetima^{102,107}. Nakon ugradnje u aromatični prsten, sulfonatne grupe mogu stupiti u interakcije sa iminskim azotom: tzv. unutrašnje dopiranje i građenje intermolekulskih i intramolekulskih vodoničnih veza (slika 46)^{108,109}. Voda zarobljena unutar PANI lanaca može takođe učestvovati u dopiranju iminskih grupa i građenju vodoničnih veza sa amino i imino grupama.



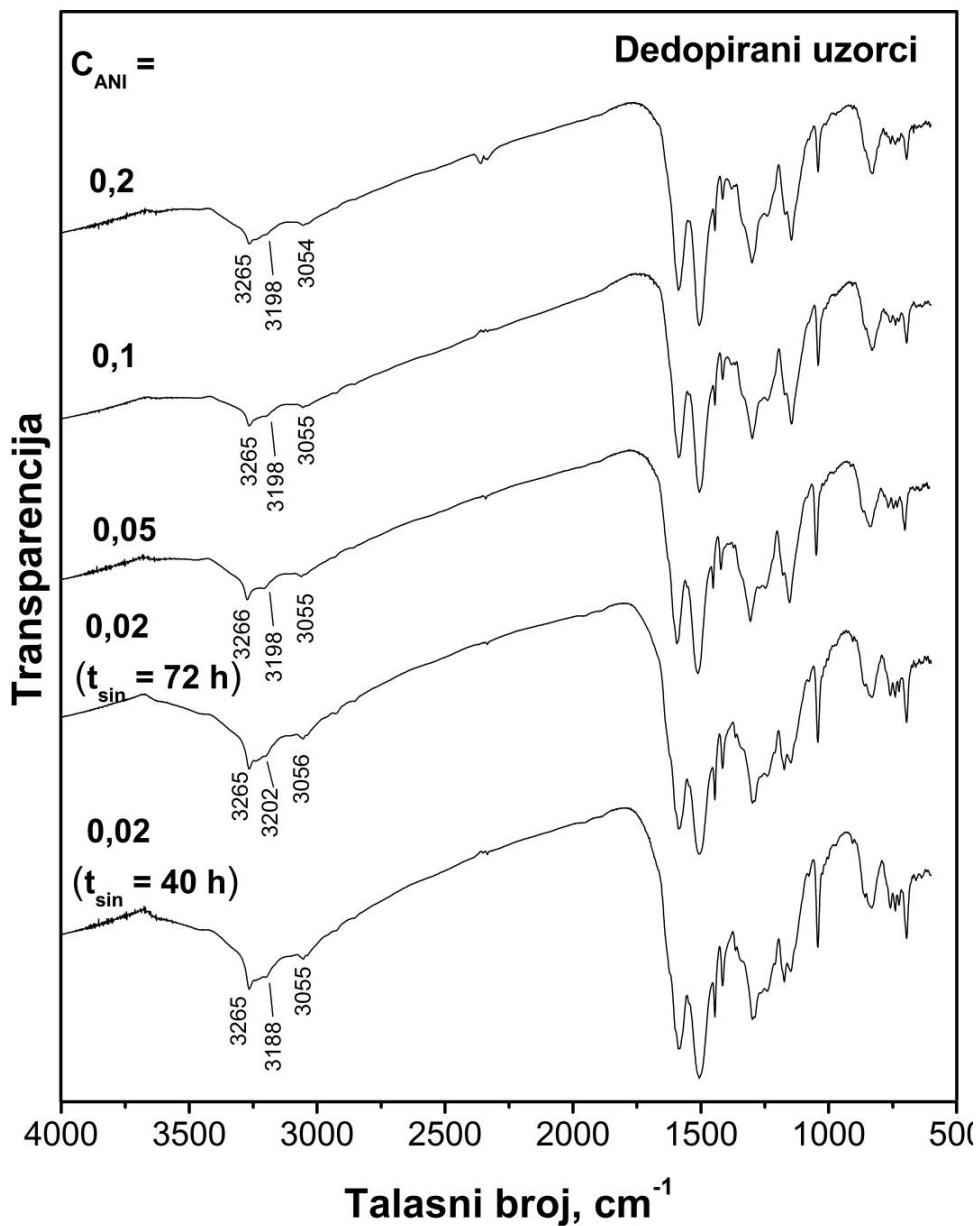
Slika 46. Građenje intramolekulskih i intermolekulskih vodoničnih veza N–H⁺ grupe sa (A) N–H grupom¹¹⁰, (B) sulfonatnom grupom¹⁰⁸ i (C) unutrašnje dopiranje imino grupe sulfonatnom grupom¹⁰⁹.

Deprotonovani PANI uzorci

Spektri dedopiranih PANI prikazani su na slikama 47 i 48. Trake vezane za dopant anjone i provodljivost su se izgubile ($\approx 1110\text{ cm}^{-1}$, 800 cm^{-1} , $618\text{--}619\text{ cm}^{-1}$) ili su znatno smanjile svoj intenzitet (1303 cm^{-1} , 1247 cm^{-1} , 1145 cm^{-1} , $588\text{--}594\text{ cm}^{-1}$) i postale su oštrije. Zahvaljujući tome postojeće trake oligomera su izraženije (1445 cm^{-1} , $1414\text{--}1416\text{ cm}^{-1}$, $1171\text{--}1174\text{ cm}^{-1}$, $1041\text{--}1042\text{ cm}^{-1}$, $756\text{--}759\text{ cm}^{-1}$, $740\text{--}741\text{ cm}^{-1}$, 725 cm^{-1} , 695 cm^{-1}) (slika 48). Najintenzivnija i najšira traka u spektrima dopiranih uzoraka podelila se na dve oštre trake mnogo nižih intenziteta $\approx 1170\text{ cm}^{-1}$ (vibracioni mod $\text{N}=\text{Q}=\text{N}$ i/ili $\delta(\text{C-H})$) i 1145 cm^{-1} vibracioni mod B-NH-B strukturnih jedinica)¹⁰⁵. PANI-0.2, PANI-0.1 i PANI-0.05 spektri imaju traku na 1146 cm^{-1} dosta intenzivniju od one na 1172 cm^{-1} , dok su kod PANI-0.02 uzoraka ove trake približnih intenziteta i pomerene na pozicije 1174 cm^{-1} i 1148 cm^{-1} . Q (1586 cm^{-1}) i B ($1504\text{--}1506\text{ cm}^{-1}$) su pomerene hipsokromno usled deprotonacije PANI. Traka na 1380 cm^{-1} se pripisuje $\nu(\text{C}=\text{N})$ vibracijama u QB_tQ jedinicama prisutna je samo u FTIR spektrima PANI-0.2-dedop i PANI-0.1-dedop. Veoma slabe trake na $\approx 860\text{ cm}^{-1}$ i 906 cm^{-1} mogu se pripisati $\gamma(\text{C-H})_{1,2,4}$ i $\gamma(\text{C-H})_{1,2,4,5}$ vibracijama^{89,105,111}.

Na ≈ 1365 i 1213 cm^{-1} uočavaju se trake O-H savijajućih i C-O sistežućih vibracija fenola, redom. Doprinos od $\nu(\text{C-N}_{\text{terc}})_{\text{PHZ}}$ prvoj traci je moguć.

Trake poreklom od $\nu(\text{N-H})$ vibracija sekundarne amino grupe (slika 48) koja učestvuje u građenju intramolekulskih i intremolekulskih vodoničnih veza (3265 cm^{-1} , $\approx 3200\text{ cm}^{-1}$ i $\approx 3055\text{ cm}^{-1}$)⁸⁹ su intenzivnije i oštrije u deprotonovanim PANI spektrima, čak se mogu videti u FTIR spektru PANI-0.2. U spektrima deprotonovanih uzoraka primećene su široke trake slabog intenziteta približno na 3620 cm^{-1} i 3447 cm^{-1} . Nešto su intenzivnije za uzorke sintetisane iz rastvora ANI koncentracije 0,02 M. Posledica su istežućih vibracija fenolne O-H grupe koja učestvuje u građenju intramolekulskih i intermolekulskih vodoničnih veza⁸⁴.



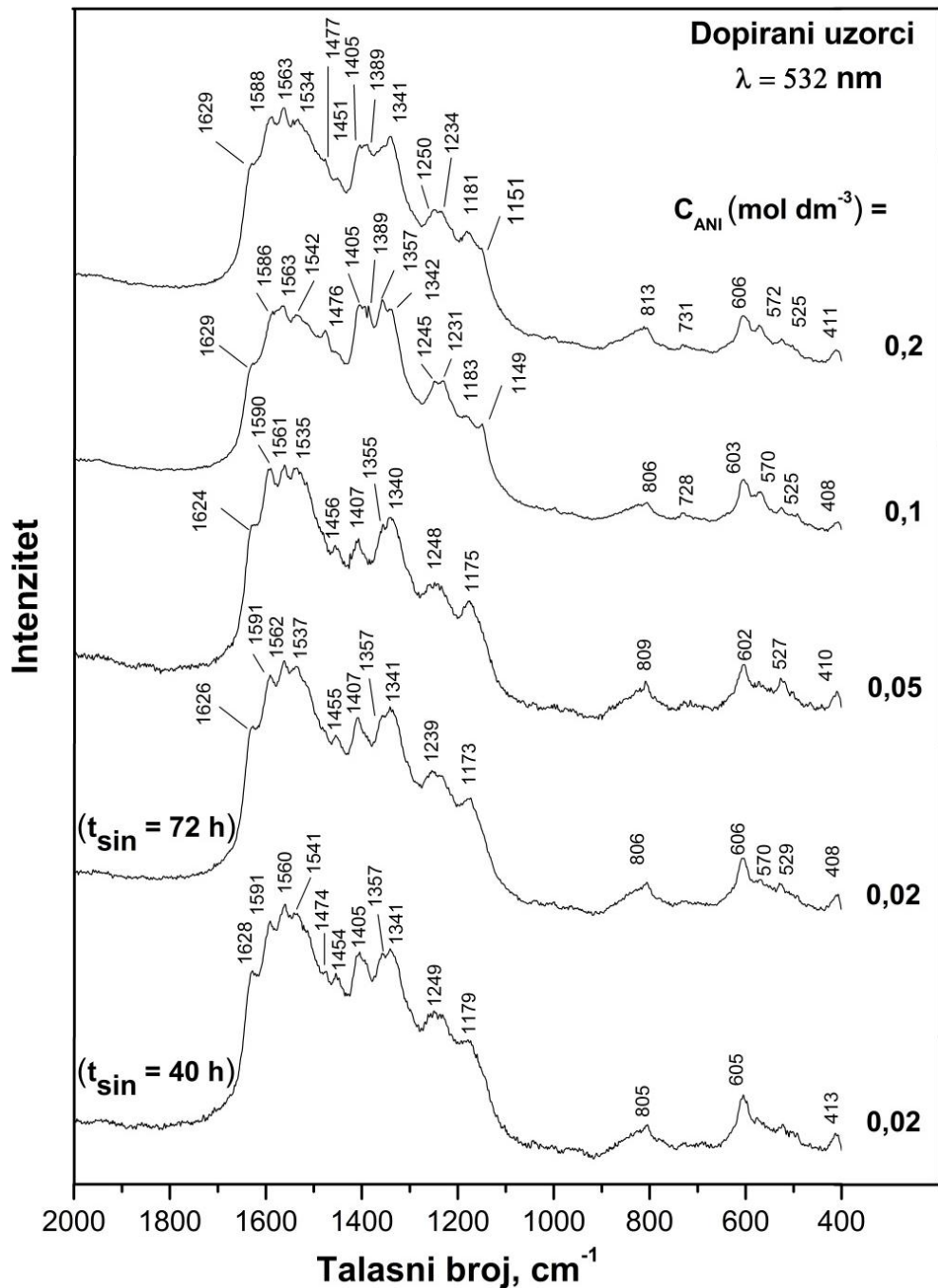
Slika 47. FTIR spektri dedopiranih uzoraka PANI-0.02-40-dedop, PANI-0.02-72-dedop, PANI-0.05-dedop, PANI-0.1-dedop i PANI-0.2-dedop u spektralnoj oblasti 4000–500 cm^{-1} . Vrednosti C_{ANI} označene su uz odgovarajući spektar. Podaci za FTIR spektre uzoraka PANI-0.2-dedop i PANI-0.02-72-dedop su preuzeti i adaptirani sa dozvolom iz Materials Chemistry and Physics, Oxidation of aniline in dopant-free template-free dilute reaction media, A. Rakić, D. Bajuk-Bogdanović, M. Mojović, G. Ćirić-Marjanović, M. Milojević-Rakić, S. Mentus, B. Marjanović, M. Trchová, J. Stejskal, 127, 501–510, Copyright (2011) Springer⁸⁴.

4.1.8. Ramanski spektri uzoraka PANI sintetisanih iz vode, bez dodatka kiseline

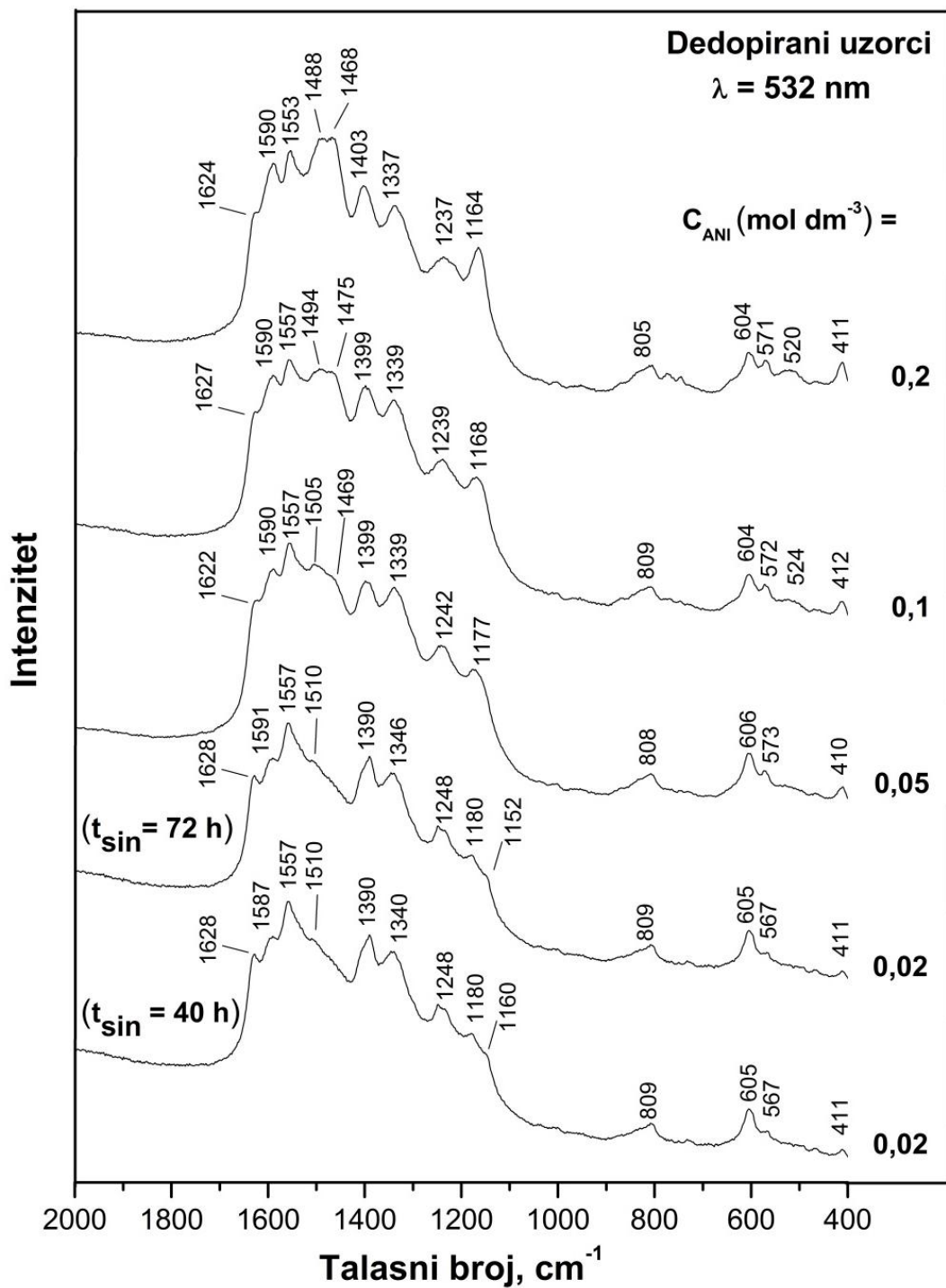
Ramanski spektri uzoraka PANI sintetisanih iz vode, bez dodatka kiseline prikazani su na slikama 49 i 50. Assignacija traka (tabele B.2 i B.3) i objašnjenja oznaka odgovarajućih vibracija (tabela B.1) nalaze se u prilogu B.

Protonovani PANI uzorci

U svim spektrima PANI soli (slika 49), uočavaju se trake karakteristične za strukturne segmente tipa protoemeraldin/emeraldin/nigranilin soli na $\approx 1590 \text{ cm}^{-1}$ ($\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{Q}}$ i $\nu(\text{C}\sim\text{C})_{\text{SQ}}$), $\approx 1341 \text{ cm}^{-1}$ ($\nu(\text{C}\sim\text{N}^+)_{\text{polaron}}$) i $\approx 1250 \text{ cm}^{-1}$ ($\nu_{\text{s}}(\text{C}\sim\text{N})_{\text{B}}$)¹¹². Veoma jaka traka na $\approx 1535 \text{ cm}^{-1}$ u spektrima PANI soli, koja je nestala nakon deprotonacije, može se pripisati $\delta(\text{N}^+\text{--H})_{\text{SQ}}$ vibraciji¹¹². Trake u oblasti $1624\text{--}1629 \text{ cm}^{-1}$ u spektrima PANI soli pripisane su $\nu(\text{C}\sim\text{C})_{\text{B}}$, $\nu(\text{C}\sim\text{C})_{\text{Phz}}$ i $\nu(\text{C}\sim\text{C})_{\text{Saf}}$. Veoma jaka traka u spektrima PANI soli na $1560\text{--}1563 \text{ cm}^{-1}$ je pomerena na poziciju 1553 cm^{-1} i 1557 cm^{-1} u spektrima odgovarajućih baza, istovremeno postajući najintenzivnija traka u spektru PANI baza sintetisanih pri najnižoj C_{ANI} od 0,02 M. Ova traka se može pripisati kombinaciji $\nu(\text{C}\sim\text{C})_{\text{Q}}$ i $\nu_{\text{quad}}(\text{PyZ})_{\text{Phz}}$, vibracija standardnih PANI segmenata i *N*-fenilfenazinskih jedinica u spektrima deprotonovanih uzoraka (slika 49) i istežućim kvadrant vibracijama tetrasupstituisanih pirazina u jedinicama PHZ tipa. Trake koje su takođe pripisane PHZ strukturnim segmentima¹¹² su primećene u spektrima PANI so uzoraka: istežuće vibracije PHZ prstena na $\approx 1407 \text{ cm}^{-1}$, $\nu(\text{C}\sim\text{N}^+)$ u pozitivno naelektrisanim *N*-fenilfenazinskim jedinicama na $\approx 1357 \text{ cm}^{-1}$, kao i trake na $\approx 572 \text{ cm}^{-1}$ i $\approx 411 \text{ cm}^{-1}$. Traka na $\approx 1357 \text{ cm}^{-1}$ kod baznih PANI uzoraka je potpuno nestala, zbog transformacije pozitivno naelektrisanih segmenata *N*-fenilfenazinske soli u nenaelektrisanu baznu formu *N*-fenilfenazinskih segmenata (slika 49).



Slika 49. Normirani ramanski spektri dopiranih uzoraka PANI-0.02-40, PANI-0.02-72, PANI-0.05, PANI-0.1 i PANI-0.2 u spektralnoj oblasti $2000\text{--}400 \text{ cm}^{-1}$. Vrednosti C_{ANI} označene su uz odgovarajući spektar. Talasna dužina pobuđujućeg laserskog zračenja je 532 nm .



Slika 50. Normirani ramanski spektri dedopiranih uzoraka PANI-0.02-40-dedop, PANI-0.02-72-dedop, PANI-0.05-dedop, PANI-0.1-dedop i PANI-0.2-dedop u spektralnoj oblasti $2000\text{--}400 \text{ cm}^{-1}$. Vrednosti C_{ANI} označene su uz odgovarajući spektar. Talasna dužina lasera je 532 nm .

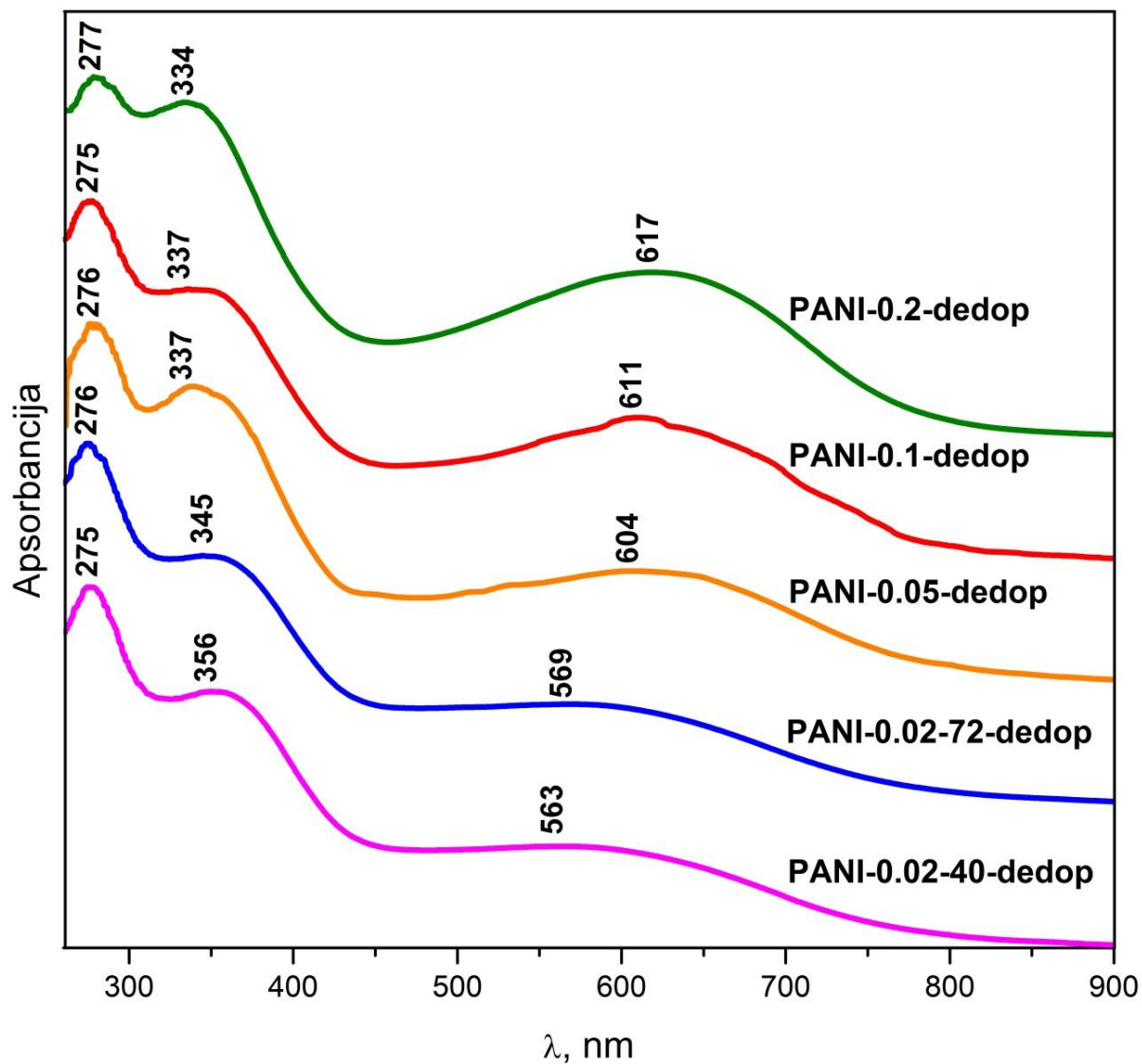
Deprotonovani PANI uzorci

Razlike između ramanskih spektara PANI uzoraka sintetisanih pri različitim C_{ANI} su još više izražene za njegove bazne oblike. Kod ramanskih spektara standardnih PANI (emeraldin i pernigranilin) baza, pobuđivanih zelenim laserom ($\lambda = 532 \text{ nm}$), vibracije poreklom od njihovih Q prstenova su uobičajeno rezonantno pojačane¹¹². Najintenzivnija, rezonantno pojačana traka, sa dve izražene komponente na 1488 cm^{-1} i 1468 cm^{-1} , uočava se u ramanskom spektru PANI baze sintetisane pri $C_{\text{ANI}} = 0,2 \text{ M}$ (slika 50). Ova traka u spektru PANI-0.1-dedop ima istu strukturu sa komponentama na 1494 cm^{-1} i 1475 cm^{-1} , nešto je nižeg intenziteta. Komponenta pomenute trake na nižem talasnom broju u spektru uzorka PANI-0.05-dedop prelazi u rame ($\approx 1469 \text{ cm}^{-1}$) uz komponentu na višim talasnim brojevima (1505 cm^{-1}), da bi se u spektru uzorka sintetisanih pri $C_{\text{ANI}} = 0,02 \text{ M}$ potpuno izgubila, a zadržala se samo komponenta na 1510 cm^{-1} dosta oslabljenog intenziteta. Pomenute dve komponente ukazuju na prisustvo dve različite strukturne jedinice koje sadrže prstenove Q tipa. Ove trake su pripisane $\nu(\text{C}=\text{N})$ vibracijama u Q prstenu standardnih strukturnih jedinica PANI baze, sa mogućim doprinosom $\nu(\text{C}=\text{N})$ u Q prstenu *N*-fenilfenazina (C, slika 49)^{112,113}. Trake na $\approx 1517 \text{ cm}^{-1}$ važe za najintenzivnije trake u Raman spektrima oksidovanih OANI i pripisane su $\nu(\text{C}=\text{N})_{\text{Q}}$ ¹¹⁴. Traka u oblasti $1511\text{--}1514 \text{ cm}^{-1}$ je takođe nađena u spektrima oligomera nastalih u ranim fazama polimerizacije ANI iz koncentrovanih vodenih rastvora (pre druge egzotermne faze i formiranja nanotuba)¹¹². Traka na sličnim vrednostima talasnih brojeva nađena je i u ramanskim spektrima safranina (1501 cm^{-1}) i fenosafranina (1505 cm^{-1}) i pripisana je istežućim vibracijama prstena¹¹¹. Plavi pomeraj od $1488/1468 \text{ cm}^{-1}$ ka 1510 cm^{-1} sa razblaživanjem reakcionog sistema, praćen drastičnim smanjenjem intenziteta trake, može se objasniti povećanim sadržajem kratkih lanaca/kratkim grana i *N*-aril fenazinskih segmenata (C, slika 49) sa većim torzionim uglovima, smanjenim sadržajem standardnih PANI emeraldin/pernigranilin baznih segmenata i manjim molekulskim masama, tj. smanjenom dužinom konjugacije lanaca¹¹⁵ u oksidacionim proizvodima sintetisanih pri niskoj koncentraciji reaktanata u odnosu na one sintetisane u koncentrovanijoj reakcionoj sredini. Pomeranje ka većim talasnim brojevima sa smanjenjem C_{ANI} je primećeno i za trake koje se javljaju na 1337 cm^{-1} , 1237 cm^{-1} i 520 cm^{-1} u ramanskim spektrima PANI baza pripremljenih pri $C_{\text{ANI}} = 0,2 \text{ M}$. Sa druge strane, traka karakteristična za PHZ segmente pozicionirana na 1403 cm^{-1} u slučaju $C_{\text{ANI}} = 0,2 \text{ M}$, pomera se ka manjim talasnim brojevima do vrednosti 1390 cm^{-1} za $C_{\text{ANI}} = 0,02 \text{ M}$.

4.1.9. UV-Vis spektri uzoraka

PANI sintetisanih u vodi, bez dodatka kiseline

UV-Vis spektri PANI baza sintetisanih u vodi bez dodatka kiseline i templata imaju tri trake (slika 51) sa maksimumima na 275–277 nm ($\pi \rightarrow \pi^*$)_Q, 334–356 nm ($\pi \rightarrow \pi^*$)_B i 563–617 nm (B→Q traka). Kod standardnog PANI-EB traka koja odgovara prenosu naelektrisanja sa najvišeg popunjenog elektronskog energetskog nivoa B prstena na najniži nepopunjeni elektronski energetski nivo Q prstena (B→Q ekscitonska traka) pojavljuje se u opsegu talasnih dužina $\approx 634\text{--}637$ nm^{67,116,117}. Traka na 617 nm u spektru PANI-0.2-dedop uzorka pokazuje relativno mali plavi pomeraj u odnosu na ekscitonsku traku standardne PANI-EB, što govori da aminofenil i *N*-fenil-1,4-benzohinondiimin jedinice karakteristične za standardnu PANI-EB (slika 29) preovlađuju u odnosu na druge moguće strukturne jedinice u uzorku. Kako se smanjuje koncentracija anilina, traka B→Q prelaza se pomera ka nižim vrednostima talasne dužine i ima sve manji intenzitet, da bi za $C_{\text{ANI}} = 0,02$ M došla do vrednosti od 563/569 nm. Značajno smanjenje intenziteta i talasne dužine B→Q trake pokazuje da se sa razblaženjem reakcionog sistema u PANI lancima skraćuje konjugacija, a povećava udeo struktura koje nisu karakteristične za standardnu PANI-EB. Izraženo grananje u PANI lancima sintetisanih iz razblaženih reakcionih sistema, primećeno na osnovu FTIR spektara, prouzrokuje velike torzione uglove smanjujući, na taj način, dužinu konjugacije u lancu. Plavi pomeraj ekscitonske trake potvrđuje indikacije iz FTIR i Ramanskih spektara da se sadržaj *N*-fenilfenazina (slika 29), sa maksimumom apsorpcije na ≈ 538 nm¹¹¹, značajno povećava sa razblaženjem reakcionog sistema. Pošto položaj ekscitonske trake zavisi od dužine PANI lanaca^{118,119}, postoji mogućnost da manje molekulske mase PANI uzoraka pripremljenih pri razblaženijim reakcionim uslovima, što je pokazano FTIR spektrima, predstavljaju dodatni razlog za pojavu hipsohromnog pomeraja.



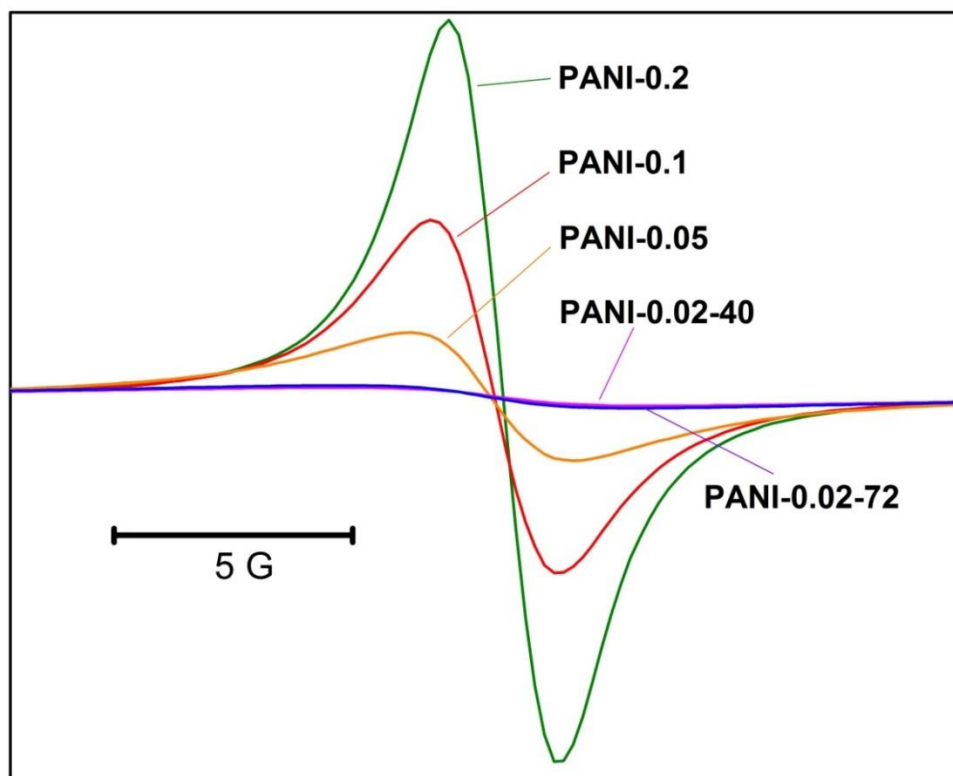
Slika 51. Normirani UV-Vis spektri NMP rastvora dopiranih uzoraka PANI-0.2, PANI-0.1, PANI-0.05, PANI-0.02-72 i PANI-0.02-40 u oblasti talasnih dužina od 260 nm do 900 nm.

Traka ($\pi \rightarrow \pi^*$)_B elektronskog prelaza je kod standardne PANI-EB u opsegu talasnih brojeva 320–330 nm¹¹⁸. Vrednosti za PANI-0.2-dedop, PANI-0.1-dedop i PANI-0.05-dedop (334 nm i 337 nm, redom) ne odstupaju mnogo od vrednosti za standardne PANI-EB. Međutim, sa daljim razblaženjem reakcionog sistema vrednost ove trake se značajno pomerila ka većim talasnim dužinama (356 nm i 345 nm), s tim što je za duže trajanje sinteze ovaj pomeraj nešto manji. Ovaj značajan crveni pomeraj se može pripisati izraženom grananju PANI lanaca¹²⁰.

Treća traka, pripisana $(\pi \rightarrow \pi^*)_Q$ elektronskom prelazu¹²⁰, je na sličnim pozicijama kod svih PANI uzoraka, na ≈ 275 nm, ali je relativno većeg intenziteta za uzorke sintetisane u koncentrovanijim reakcionim sistemima. Niži intenzitet za niže koncentracije se pripisuje većem sadržaju supstituisanih iminohinonoidnih jedinica (slika 29)^{2,120}.

4.1.10. EPR spektri uzoraka PANI sintetisanih iz vode, bez dodatka kiseline

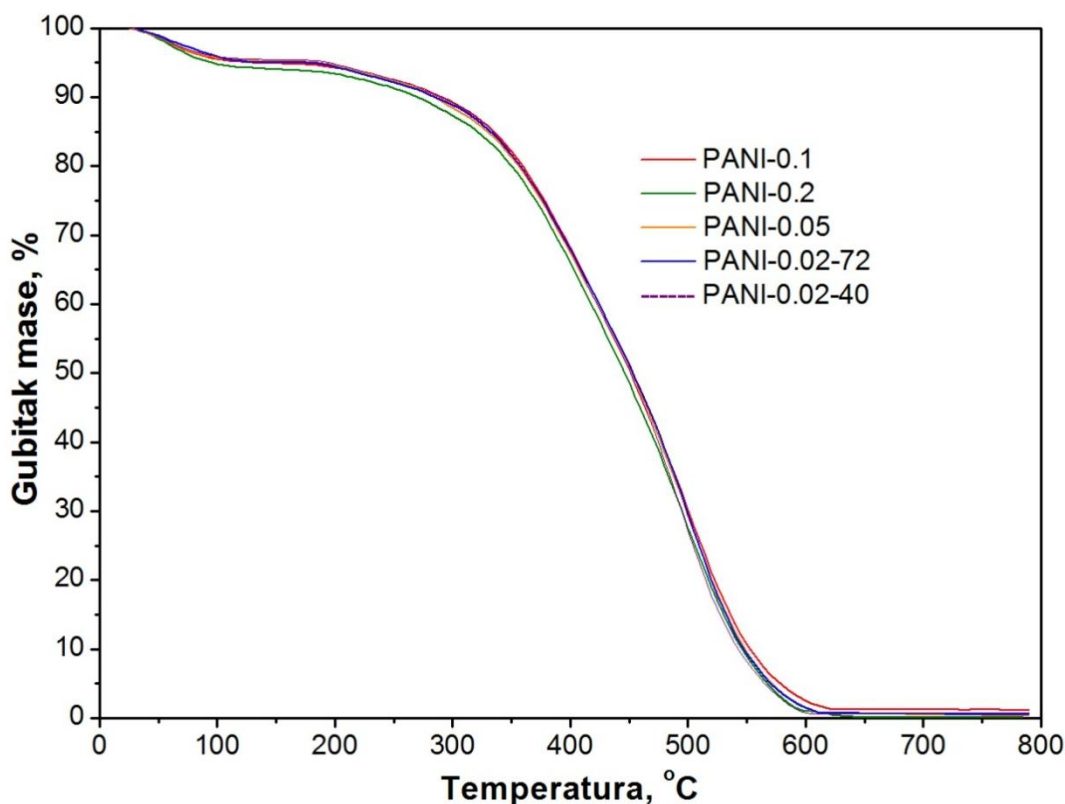
EPR spektri potvrđuju prisustvo katjon radikala u poluprovodnom protonovanom uzorku PANI-0.2 (slika 52). Intenzitet EPR signala opada sa sniženjem C_{ANI} . Uzorci PANI-0.02 daju signal zanemarljivo malog intenziteta u odnosu na PANI-0.2, zbog prisustva veoma male količine izolovanih katjon radikala. EPR rezultati su u skladu sa izmerenim električnim provodljivostima uzoraka.



Slika 52. EPR spektri protonovanih PANI uzoraka sintetisanih iz vode bez dodatka kiseline i templata, pri različitim C_{ANI} .

4.1.11. Termogravimetrijska analiza uzoraka PANI sintetisanih iz vodi, bez dodatka kiseline

Na TGA krivama svih uzoraka PANI soli sintetisanih pri različitim koncentracijama reaktanata uočava se prvi gubitak mase od približno 5% u opsegu temperatura od 25°C do ≈200°C (slika 53). U skladu sa rezultatima elementarne analize, koji ukazuju na određenu količinu adsorbovane vode u svim protonovanim PANI uzorcima, ovaj početni gubitak mase odgovara isparavanju zaostale vode iz polimera¹⁷.



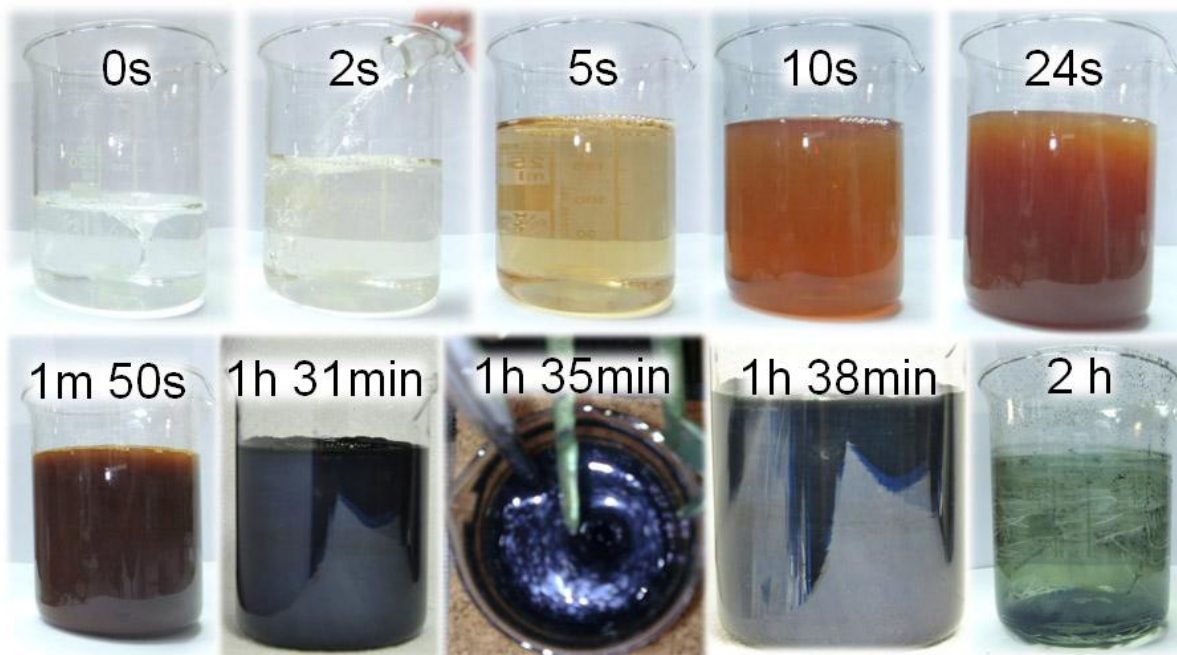
Slika 53. TGA krive protonovanih PANI uzoraka sintetisanih iz vode bez dodatka kiseline.

Glavni gubitak mase uzoraka PANI sulfat/hidrogen sulfat u struji vazduha u opsegu temperatura od ≈300 do 630°C dešava se zbog sagorevanja PANI lanca. Termička stabilnost svih uzoraka je podjednaka.

4.2. SINTEZA PANI MEĐUFAZNOM POLIMERIZACIJOM BEZ DODATKA KISELINE

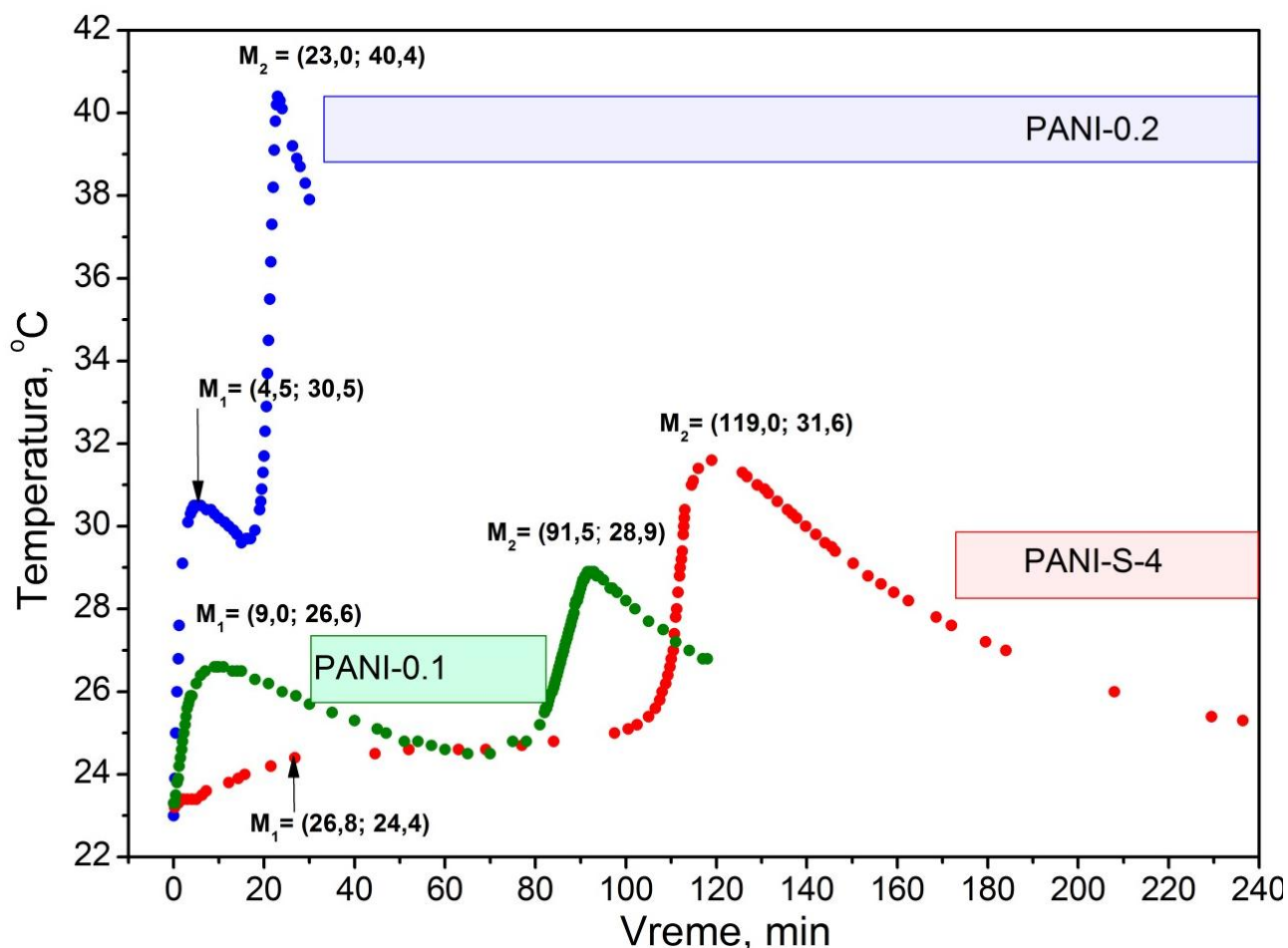
4.2.1. Tok polimerizacije

Tok oksidacije ANI je praćen na osnovu promene boje i promene temperature reakcione smeše u dvofaznim voda/hloroform sistemima i referentnim monofaznim vodenim sistemima. Reakcione smeše u toku sinteze uzoraka PANI-0.2 i PANI-0.1 pokazuju istu promenu boje, ali za različite vremenske periode, ukazujući, tako, na dinamiku rasta makromolekula i promene njihovih oksidacionih stanja i stepena protonovanja. U prvih 12 s, s početka bezbojna reakciona smeša 0,2 M ANI i 0,25 M APS, redom, je prvo prešla u žutu, zatim narandžastu, crvenu i prelaskom u tamno-braon boju reakcioni sistem postaje neproziran (slika 54). Reakcioni sistem PANI-0.1 kroz ove promene prolazi mnogo sporije (za 3 min).



Slika 54. Promena boje reakcione smeše tokom sinteze uzorka PANI-0.1.

Pomenute promene boja odgovaraju formiranju/rastu OANI. Braon boja je postepeno tokom 1 h i 35 min prešla u tamno plavu koja odgovara PANI-EB, zatim u ljubičastu (pernigranilin baza), indigo plavu (pernigranilin so) i konačno u tamno-zelenu (provodna PANI-ES). Tanak film produkata polimerizacije ANI, formiran na zidovima reakcionog suda tokom prvih stadijuma sinteze, postaje vidljiv oko petog minuta od početka sinteze, a poprima izgled tamno-plavog ogledala nakon približno 1 h i 30 min od početka sinteze (**1 h 38 min**, [slika 54](#)).



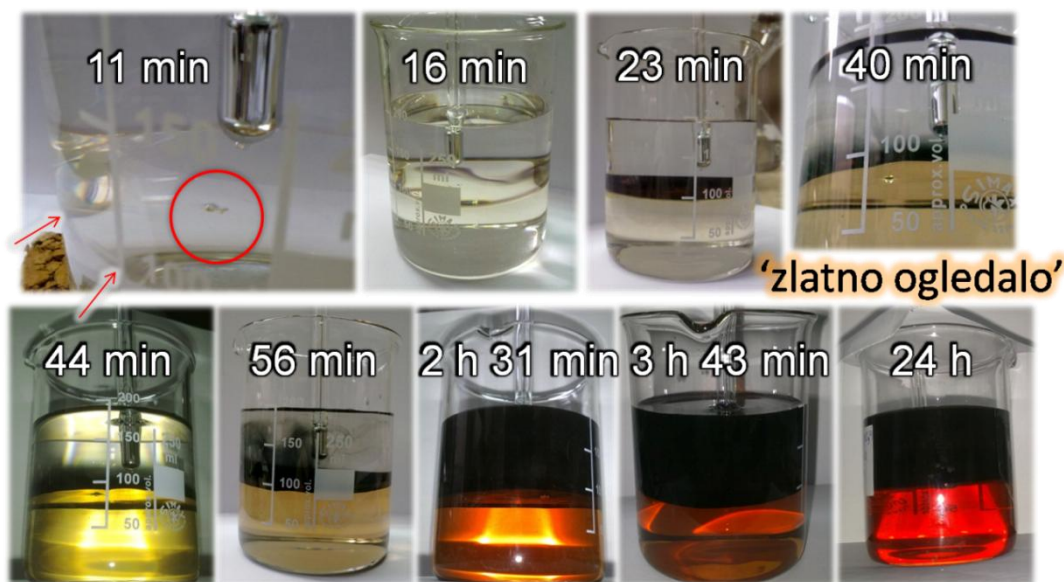
Slika 52. Temperaturski profil za sinteze PANI-0.2 (•, plave tačke), PANI-0.1 (•, zelene tačke) i PANI-S-4 (•, crvene tačke) uzoraka. Tačke M₁ i M₂ su položaji (vreme, temperatura) prvog i drugog temperaturnog maksimuma.

Za vreme sinteze uzoraka PANI-0.2 i PANI-0.1 zapažaju se dva oštra temperaturska maksimuma (slika 55). Prvi se pripisuje oligomerizacionoj fazi, a drugi odgovara polimerizacionoj fazi²⁴. Tokom perioda između dve egzotermne faze, tzv. atermalne faze¹⁰¹, temperatura postepeno opada, kao posledica odavanja toplote u okolinu. Temperaturski profili za PANI-0.2 i PANI-0.1 imaju međusobno sličan izgled. Međutim, smanjenje C_{ANI} produžava atermalnu fazu, pa i ukupno vreme sinteze za uzorak PANI-0.1 (slika 55). Prvi temperaturski skok je vezan za formiranje crveno-braon obojenih oligomera ANI koji sadrže različite strukture, uključujući i PHZ^{4,24,84,112,121}. Oslobođanje protona tokom prve egzotermne faze snižava pH do vrednosti pri kojoj dolazi do protonovanja ANI i oligoanilina. Pernigranilinske i nigranilinske strukture protonovanjem stiču veću oksidacionu moć, čime započinje druga egzotermna faza, gde preovlađuje N–C4 povezivanje ANI jedinica. Neprovodni proizvodi prve faze mogu biti uključeni u polimerizacionu fazu kao templat. To je razlog za nižu provodljivost PANI-0.2 i PANI-0.1 u odnosu na standardni PANI sintetisan pri niskim pH vrednostima.

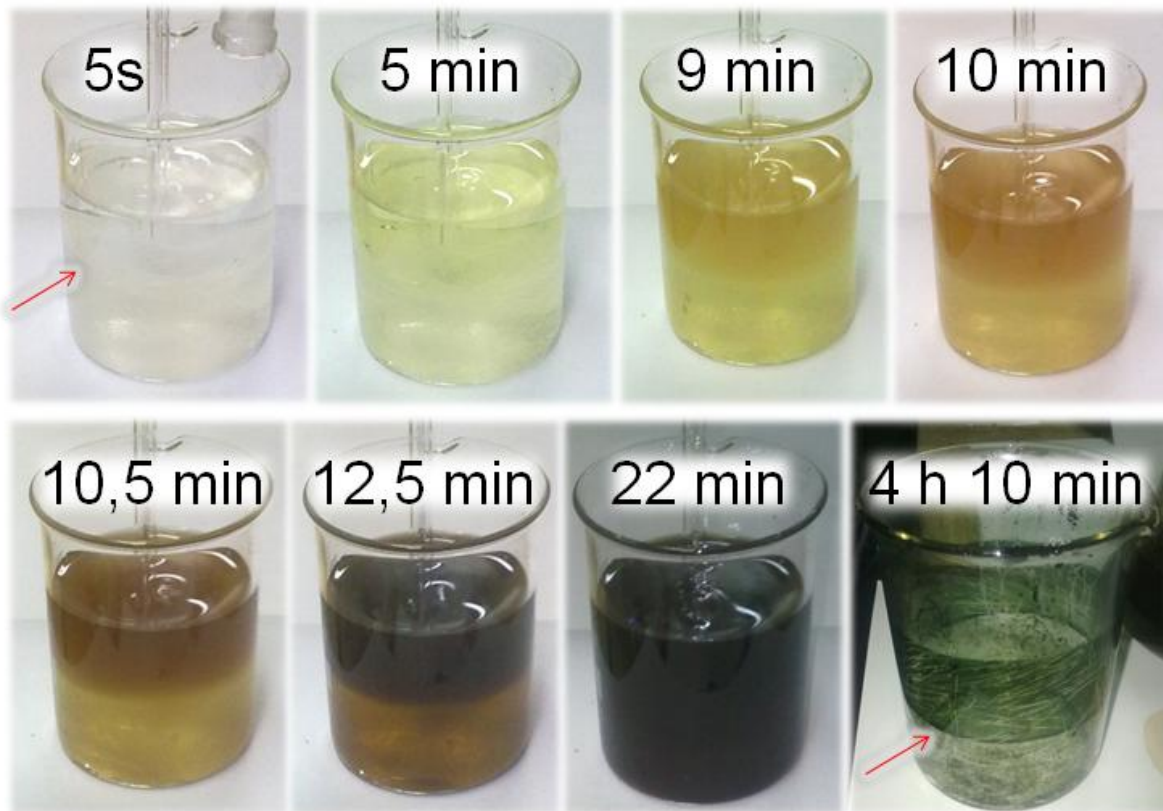
Promene temperature u dvofaznim sistemima su drugačijeg karaktera. Prilikom sinteze PANI-NS-4 uzorka nije bilo moguće zabeležiti nikakvu приметnu temperatursku promenu. Polimerizacija se uglavnom odvija na maloj površini između dve faze, jedinom mestu gde se istovremeno nalazi relativno mali broj reagujućih vrsta–oksidacionih (APS i oligomera u obliku nigranilina/pernigranilina) i redukcionih sredstava (ANI i oligomera u obliku leukoemeraldina/protoemeraldina). Mala dodirna površina između reaktanata prouzrokuje sporu reakciju, što povlači nedovoljno oslobođenu količinu toplote da bi došlo do povećanja temperature reakcionog sistema.

Niska početna pH vrednost (3,11) faze APS/voda je sredina sa izuzetno velikom molarnom frakcijom anilinium katjona u odnosu na ukupnu količinu ANI (preko 95%)⁸. U dvofaznom sistemu pojavljuje se indukcion period na samom početku reakcije. Tokom indukcione faze nema značajne promene boje do 11 min (**11 min**, slika 56). Nakon 11 minuta, od vazdušog mehura kreće da se stvara tanka, braon nit ANI oligomera. Nepravilnosti, kao što su vazdušni mehuri, nastali tokom sipanja vodene faze na organsku, služe kao nukleacioni centri. Manja rastvorljivost APS u $CHCl_3$ u odnosu na njegovu rastvorljivost u vodi je uzrok što je kontakt između reaktanata ograničen uglavnom oko međufazne voda/ $CHCl_3$ površine. Reakcija sporo napreduje. Ljubičasti oligomerni sloj formira se na međufaznoj površini voda/ $CHCl_3$ (**16 min i 23 min**, slika 56). Kako polimerizacija napreduje ka PANI-ES, oligomerni i PANI lanci

bivaju protonovani i polako prelaze u vodenu fazu (**40 min**, [slika 56](#)). Vodena faza dobija tamnozelenu boju usled lagane difuzije oligomernih/polimernih produkata u vodenu fazu (**44 min i 56 min**, [slika 56](#)), sve dok čitava zapremina vodene faze ne bude ispunjena polianilinom (**2 h 31 min**, [slika 56](#)). Za to vreme oligomeri malih molarnih masa se rastvaraju u CHCl_3 , dajući ovoj fazi žutu boju (**44 min i 56 min**, [slika 56](#)). Pojava „zlatnog ogledala” sa donje strane međufazne površine ukazuje na sintezu elektroprovodnih produkata, koji daju metalni odsjaj (**40 min**, [slika 56](#)). Odsjaj blica od površine „zlatnog ogledala” se vidi na fotografiji slikanoj u 44 minutu, a uočavao se čak i nakon 24 h ([slika 56](#)). Duži oligomerni lanci, najverovatnije manje protonovani i manje rastvorni u vodi, difunduju u providnu organsku fazu dajući joj crvenu boju. Samo ANI i OANI u blizini međufazne površine su prošli kroz fazu polimerizacije, dok je većina njih prešla u organsku fazu pre početka polimerizacije. Usled mešanja dve faze tokom filtriranja, reakcija polimerizacije brzo se nastavlja između neizreagovanih reaktanata u filtratu, što je uočeno po nastanku novog taloga (produkti nastali nakon filtracije nisu analizirani u okviru teze). Duže vreme polimerizacije (24 h) je dovelo do nastanka polimera i oligomera sa dužim i oksidovanim lancima (PANI-NS-24), što je indicirano u reakcionom sistemu po tamnijoj (crvenoj) boji organske faze (**24 h**, [slika 56](#)). U ovom slučaju znatno manja količina ANI i OANI je sporo polimerizovala u filtratu nakon ceđenja taloga PANI-NS-24.



Slika 56. Promena boje reakcionog sistema tokom sinteze uzoraka PANI-NS-4 i PANI-NS-24 metodom međufazne polimerizacije ANI na površini voda/ CHCl_3 faza bez mešanja.



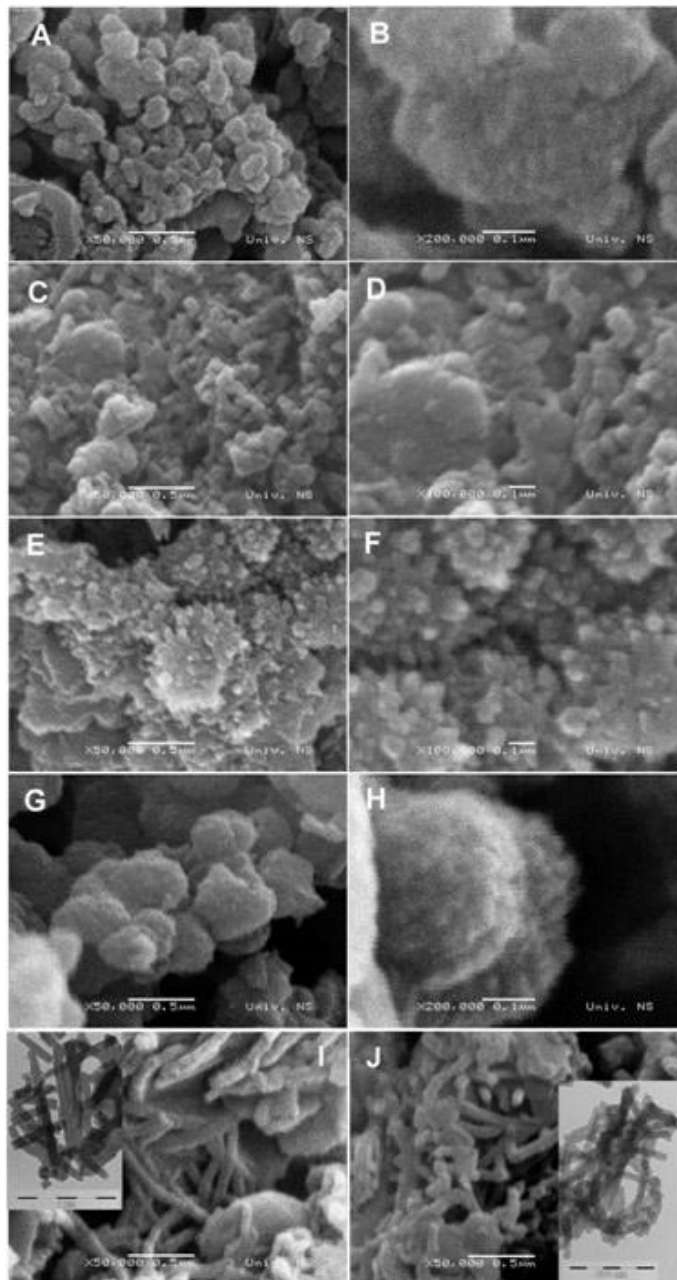
Slika 57. Promena boje reakcionog sistema tokom sinteze uzoraka PANI-S-4 i PANI-S-24 metodom međufazne polimerizacije ANI na površini voda/ CHCl_3 faza sa mešanjem.

Oblik temperaturske krive za sintezu PANI-S-4 je sličan kao i za sintezu PANI iz vode (•, [slika 55](#)), ali sa značajnim produženjem svih faza sinteze i značajno nižim temperaturskim skokom u prvoj egzotermnoj fazi. Po vremenskoj skali, sinteza PANI-S-4 je sličnija sintezi PANI-0.1 nego sintezi PANI-0.2 uzorka ([slika 55](#)). Prva egzotermna faza se značajno razlikuje kod monofaznih i dvofaznih sistema. Vrednost temperaturskog skoka je mnogo manja, a temperatura dosta sporije raste prilikom sinteze PANI-S-4 uzorka, nego prilikom sinteze nekog od referentnih PANI uzoraka iz vode. Mešanje je dovelo do uvođenja kapljica vodenog rastvora APS u ANI/ CHCl_3 fazu, i obrnuto, kapljice ANI/ CHCl_3 faze su uvedene u vodeni rastvor APS, zbog čega se gubi oštra granica između faza. Difuzna granica potpuno nestaje nakon 22 min (**22 min**, [slika 57](#)). Na neki način, međufazna polimerizacija pokazuje karakteristike emulzione polimerizacije. Ulogu emulgatora mogu imati *in situ* formirani oligoanilini. Promene boje u

PANI-S reakcionom sistemu su mnogo brže nego u PANI-NS, ali znatno sporije nego u referentnim, monofaznim sistemima. Slično kao i za referentne monofazne sisteme, pre nego što nastupi polimerizaciona faza, organska i vodena faza PANI-S sistema prolaze kroz oligomerizacionu fazu, ali različitom brzinom. Pojava oligomerizacione faze se prepoznaje promeni boje: žuta-narandžasta-branon (slika 57). Slabija rastvorljivost APS u hloroformu prouzrokuje sporiju proizvodnju oligomera i polimera u organskoj fazi nego u vodenoj fazi, što se vidi po sporijoj promeni boje organske faze (5–22 min, slika 57). Vizuelna homogenizacija (emulzifikacija) PANI-S sistema (22 min, slika 57) ima efekat sličan udvostručenju reakcione zapremine (200 ml) smanjujući koncentraciju reakcionih vrsta na slične vrednosti kao za sistem PANI-0.1. Najverovatnije ovo „razblaženje” dodatno produžava atermalnu fazu u PANI-S sistemu (slika 55).

4.2.2. Morfologija uzoraka PANI sintetisanih metodom međufazne polimerizacije

Svi PANI uzorci sintetisani metodom međufazne polimerizacije bez dodatka kiseline imaju granularnu morfologiju (slika 58A–H). Najsitnije primećene nanogranule imaju prečnik od 20 nm, što se može videti na SEM fotografijama snimljenim pri boljim uvećanjima (slika 58B,D,F,H). Ove nanogranule se dalje aglomerišu formirajući veće nano- i sub-mikrogranule. Morfologija uzoraka PANI-S i PANI-NS je potpuno drugačija od morfologije PANI uzoraka sintetisanih metodom međufazne oksidativne polimerizacije ANI pomoću APS u dvofaznom sistemu organski rastvarač/voda uz dodatak kiseline. U većini dvofaznih sistema sa dodatkom dopant-kiselinom morfologija je bila nanofibrilarna, nezavisno od toga koja je organska ili neorganska kiselina upotrebljena (hlorovodonična, sumporna, perhlorna, nitratna, fosforna, sirćetna, kamforsulfonska,...)^{18,21,46,122}. Ovo se može objasniti činjenicom da kiselost vodene faze, kada nije dodata kiselina, nije dovoljno visoka da omogući potpunu protonaciju i samim tim da obezbedi hidrofilnost sintetisanih PANI lanaca. Čak i da su nastala veoma tanka PANI nanovlakna kao primarne čestice u ranim fazama oksidacije ANI, PANI lanci nisu hidrofilni da se dovoljno brzo udalje sa međufazne površine u vodenu fazu.



Slika 58. SEM fotografije uzoraka PANI sintetisanih metodom međufazne polimerizacije bez dodatka kiseline: (A i B) PANI-S-4, (C i D) PANI-S-24, (E i F) PANI-NS-4, (G i H) PANI-NS-24. SEM fotografije referentnih uzoraka (I) PANI-0.2 i (J) PANI-0.1, pripremljenih u vodi bez dodatka kiselina i odgovarajuće umetnute TEM fotografije prikazane su radi poređenja. SEM fotografije su snimljene sa uvećanjima: (A,C,E,G,I,J) $\times 50.000$, (D i F) $\times 100.000$ i (B i H) $\times 200.000$.

Umesto toga, polimerni lanci su se zadržavali na granici dve nemešljive tečne faze i bili su podvrgnuti sekundarnom rastu koji je vodio granularnoj morfologiji finalnog PANI. Nakon dostizanja dovoljnog stepena protonacije, granularni PANI-ES difunduje u vodeni rastvor.

Morfologija PANI-NS i PANI-S uzoraka je značajno drugačija od morfologija PANI-0.2 (slika 58I) i PANI-0.1 (slika 58J). Uzorak PANI-0.2 je sačinjen od nanotuba i nanoštapića (slika 58I, umetak)^{84,86}. Slična je morfologija uzorka PANI-0.1, ali sa smanjenom količinom nanotuba u odnosu na nanoštapiće (slika 58J, umetak). Relativno visoka početna vrednost pH kod polimerizacije ANI u vodi bez dodatka kiseline za PANI-0.2 (pH = 8,43) i za PANI-0.1 (pH = 7,69), omogućila je formiranje, samoorganizaciju i taloženje OANI sa razgranatim i PHZ jedinicama. Tako sintetisani OANI su služili kao templat za formiranje i rast PANI nanoštapića i nanotuba^{16,24,84}. Kod PANI-NS dvofaznog sistema, većina formiranih oligomera na granici između faza je bila rastvorljiva u hloroformu. Oligomeri su se pomerali ka dnu organske faze, čime su bili odvojeni od polimernih lanaca formiranih kasnije na međufaznoj površini.

Kod dvofaznih sistema PANI-S i PANI-NS mehanizam oligomerizacije/polimerizacije je sličan. Glavna razlika je u veličini površine na kojoj se odigravaju reakcije. Svaka kapljica faze ANI/CHCl₃ (APS/voda) dispergovane u fazi APS/voda (ANI/CHCl₃) u sistemu PANI-S predstavlja reakcionu površinu, tj. ukupna površina na kojoj se odigrava sinteza PANI je u slučaju PANI-S mnogo veća od reakcione površine za PANI-NS sistem. Bez obzira što sinteza PANI-S prolazi kroz dve egzotermne faze, temperaturski skok u oligomerizacionoj fazi je mnogo manji ($\approx 1,4$ °C) u odnosu na sintezu u monofaznoj vodenoj sredini. Ovo ukazuje da je količina oligomera-templata u gornjoj vodenoj fazi suviše mala. Sa druge strane, značajna količina oligoanilina je rastvorena u hloroformu i tako razdvojena od produkata sa dugim lancima.

4.2.3. Prinos i provodljivost uzoraka PANI sintetisanih metodom međufazne polimerizacije

Vrednosti za prinos, provodljivost i masu osušenih PANI uzoraka sintetisanih pomoću metode međufazne polimerizacije i PANI uzoraka sintetisanih u monofaznoj vodenoj sredini su prikazane u tabeli 13. Prinos, odnosno masa PANI dobijenih međufaznom polimerizacijom sa mešanjem je veća u odnosu na PANI dobijene bez mešanja, opadajući u nizu: PANI-S-24, PANI-S-4, PANI-NS-24, PANI-NS-4. PANI sintetisani međufaznom polimerizacijom imaju provodljivosti u opsegu 0,008–0,1 S cm⁻¹. Najveća provodljivost od 0,1 S cm⁻¹ je izmerena za PANI-NS-24 uzorak. Provodljivost raste i povećava se sa dužinom trajanja sinteze međufazne polimerizacije sa 4 h na 24 h, neznatno za sisteme sa mešanjem, a u značajnoj meri za sisteme bez mešanja. Pomenute razlike za PANI-S uzorke mogu da potiču od neznatno većeg sadržaja protonovanih, *para*-povezanih ANI jedinica nastalih nakon 4 h, kada je reakcioni sistem prošao glavnu propagacionu fazu. Dva puta manji prinos i provodljivost PANI-NS-4 u odnosu na PANI-NS-24, su jasna indikacija da je dostignut značajan stepen polimerizacije nakon 24 h.

Tabela 13. Reakcioni prinos, provodljivost (σ), i masa ($m(\text{PANI})$) PANI uzoraka sintetisanih međufaznom polimerizacijom bez dodatka kiseline i templata⁸⁵.

Uzorak	Prinos (%)	σ (S cm ⁻¹)	m (PANI) (g)
PANI-S-4	66,8	0,013	1,6810
PANI-S-24	68,9	0,035	1,7778
PANI-NS-4	25,4	0,0084	0,6748
PANI-NS-24	58,1	0,1	1,5994
PANI-0.2	76,4	0,0028	3,7390
PANI-0.1	78,5	0,0011	1,7430

Oligomerizacija i polimerizacija su veoma spori procesi u PANI-NS sistemima. Polimerizacija u čitavoj zapremini reakcione smeše daje veći prinos sintetisanih PANI-0.2 i PANI-0.1, međutim ovi uzorci imaju za jedan ili dva reda veličime manju provodljivost u odnosu na uzorke sintetisane u dvofaznom sistemu. Primenjena međufazna metoda ima veliki uticaj na tok polimerizacije, što je značajno uticalo na masu uzorka. Kada je polimerizacija završena, masa PANI uzoraka isključivo zavisi od polazne mase reaktanata. PANI-S-24 i PANI-0.1 sintetisani u reakcionim smešama sa istom količinom reaktanata ($V_{\text{ANI}} = 1,83$ ml i $m_{\text{APS}} = 5,705$ g) imaju slične mase od 1,78 g i 1,74 g, redom. Uzorak PANI-0.2 sintetisan u sredini sa duplo većim količinama reaktanata ($V_{\text{ANI}} = 3,65$ ml i $m_{\text{APS}} = 11,41$ g) ima dva puta veću masu (3,74 g) od uzoraka PANI-S-4, PANI-S-24, PANI-NS-4 i PANI-NS-24 ($\approx 1,6$ – $1,8$ g).

4.2.4. Elementarna analiza uzoraka PANI sintetisanih metodom međufazne polimerizacije

Za sve uzorke atomski odnos C/N ima vrednost oko 6, karakterističnu za PANI i oligoanilinske strukture u različitim oksidacionim stanjima (tabela 14). Malo uvećan C/N atomski odnos za PANI-NS-24 ($C/N = 6,23$), može se objasniti hidrolizom iminohinonoidnih jedinica PANI i prisustvom adsorbovanih molekula hloroforma pored molekula vode. Malo smanjen atomski odnos $C/N = 5,89$ kod uzorka PANI-S-24 je najverovatnije usled adsorpcije $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ i/ili NH_4HSO_4 nastalih redukcijom APS.

Sadržaj sumpora u uzorcima PANI je usko povezan sa njihovim stepenom dopiranja *in situ* nagrađenom sumpornom kiselinom i sa provodljivošću. PANI-NS-24 ima najveću provodljivost ($0,1 \text{ S cm}^{-1}$) i najveću količinu sumpora: jedan atom sumpora/molekul sumporne kiseline na 3,5 atoma azota/anilinskih jedinica ($N/S = 3,52$, tabela 14). Uzorak PANI-0.1 ima najnižu provodljivost ($1,1 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$) i najniži atomski odnos N/S (jedan atom sumpora na svakih 5,06 atoma azota/anilinskih jedinica).

Povećan atomski odnos O/S (6,3–8,4) u poređenju sa onim za SO_4^{2-} i HSO_4^- dopant-jone ($O/S = 4$) je najverovatnije zbog hidratacije, zarobljene vode između PANI lanaca i ugradnje kiseonika u Q i/ili B prstenove. Prisustvo vode u PANI se primećuje i na osnovu uvećanog

sadržaja H, tj. smanjenog atomskog odnosa C/H (oko 1,0) u odnosu na onaj izračunat za standardni PANI emeraldin sulfat $[(C_6H_5N)_4SO_4]_n$ (C/H=1,2) i emeraldin hidrogensulfat $[(C_6H_5N)_4(HSO_4)_2]_n$ (C/H=1,09).

Tabela 14. Elementarni sastav protonovanih PANI uzoraka sintetisanih međufaznom oksidativnom polimerizacijom ANI bez dodatka kiseline i referentnih uzoraka sintetisanih u vodi bez dodatka dopirajuće kiseline.

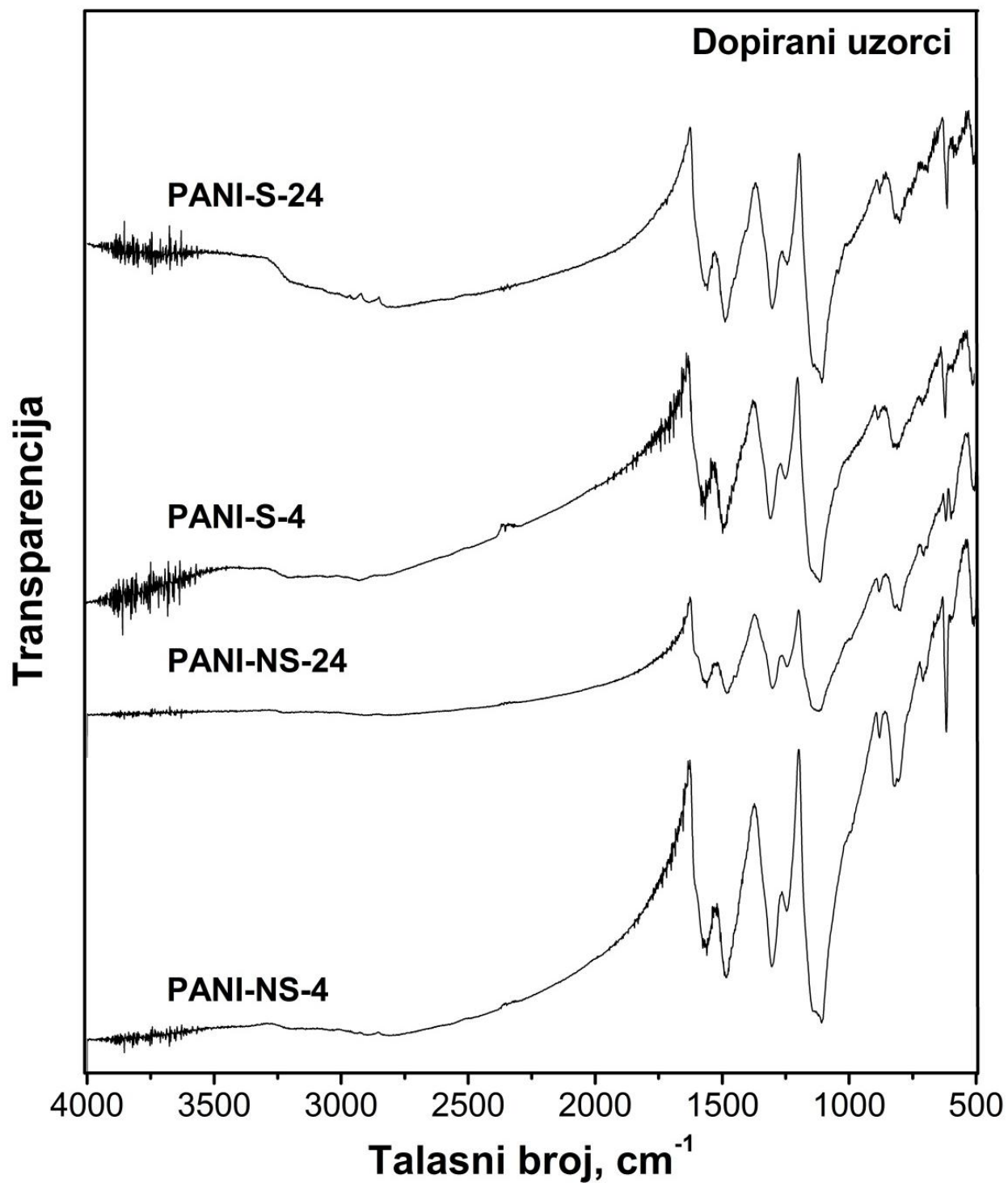
Uzorak	Maseni udeo (wt%)					Atomski odnos			
	C	H	N	S	O	C/N	C/H	O/S	N/S
PANI-S-4	57,8	4,8	11,3	6,2	19,9	5,95	1,00	6,53	4,26
PANI-S-24	57,3	4,7	11,4	6,5	20,1	5,89	1,02	6,30	4,05
PANI-NS-4	58,8	4,7	11,4	5,9	19,2	6,05	1,04	6,67	4,50
PANI-NS-24	55,3	4,8	10,4	6,8	22,7	6,23	0,96	6,76	3,52
PANI-0.2	57,7	4,8	11,1	5,1	21,4	6,09	1,00	8,38	4,94
PANI-0.1	59,0	4,8	11,3	5,0	19,9	6,07	1,02	7,75	5,06

4.2.5. FTIR spektri uzoraka PANI sintetisanih metodom međufazne polimerizacije

FTIR spektri uzoraka PANI sintetisanih metodom međufazne polimerizacije bez dodatka kiseline prikazani su na slikama 59–60. Asignacija traka (tabele A.4 i A.5) i objašnjenja oznaka odgovarajućih vibracija (tabela A.1) nalaze se u prilogu A.

Protonovani uzorci

FTIR spektri svih uzoraka u protonovanoj formi (slika 57) su međusobno slični. Pokazuju karakteristične trake za PANI-ES: $\nu(\text{C}\sim\text{C})_{\text{SQ}}/\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{Q}}$, 1480–1488 cm^{-1} ($\nu(\text{C}\sim\text{C})_{\text{B}}$), 1302–1304 cm^{-1} ($\nu(\text{C}\sim\text{N}_{\text{sec}})$ u QB_{CQ} , QBB i BBQ strukturama), 1243–1245 cm^{-1} ($\nu(\text{C}\sim\text{N}^+)_{\text{polaron}}/\nu(\text{C}\sim\text{N})_{\text{BBB}}$), $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_3)$ u HSO_4^- ⁸⁶/vibracije SO_4^{2-} (1108–1119 cm^{-1} /1139–1142 cm^{-1}), $\gamma(\text{C}\sim\text{H})_{1,4}$ (800–805 cm^{-1} /819–822 cm^{-1}) ^{24,55,67,68,84,86,105,123,124}. Sa boljom protonacijom PANI lanaca, odnosno sa povećanim udelom C~C tipa veze u aromatičnim prstenovima, Q i B trake, kao i druge trake u spektru su pomerene ka manjim talasnim brojevima. $\gamma(\text{C}\sim\text{H})_{1,4}$ traka je u spektrima uzoraka sintetisanih međufaznom polimerizacijom podeljena na dva pika; pik na nižim talasnim brojevima potiče od bolje dopiranih PANI lanaca, dok je pik na višim talasnim brojevima poreklom od manje dopiranih PANI lanaca. Intenzivan apsorpcioni rep na talasnim brojevima iznad 1700 cm^{-1} , širenje apsorpcionih traka u FTIR spektrima (slika 59), najdominantnija traka karakteristična za visok stepen elektronske delokalizacije i dopiranje na 1108–1119 cm^{-1} /1139–1142 cm^{-1} , vrlo intenzivna traka polaronske strukture u oblasti 1243–1245 cm^{-1} , kao i izražene trake poreklom od HSO_4^- i SO_4^{2-} dopant anjona u oblasti 879–880 cm^{-1} , 616–619 cm^{-1} , 578–599 cm^{-1} ^{84,105,124}, Q i B trake vrlo sličnih intenziteta (kod klasične PANI-ES približnih su intenziteta, odsustvo ili vrlo slabi intenziteti traka oligomernih i razgranatih neprovodnih struktura u oblasti 1446–1447 cm^{-1} , 1401–1404 cm^{-1} , 1401–1402 cm^{-1} , 694–709 cm^{-1} i 502–510 cm^{-1} u FTIR spektrima u saglasnosti su sa izmerenim značajno većim vrednostima za električnu provodljivost protonovanih uzoraka sintetisanih međufaznom polimerizacijom u odnosu na referentne uzorke sintetisane iz vode.



Slika 59. FTIR spektri dopiranih uzoraka PANI-NS-4, PANI-NS-24, PANI-S-4 i PANI-S-24 u spektralnoj oblasti 4000–500 cm⁻¹ (prilog A; tabela A4).

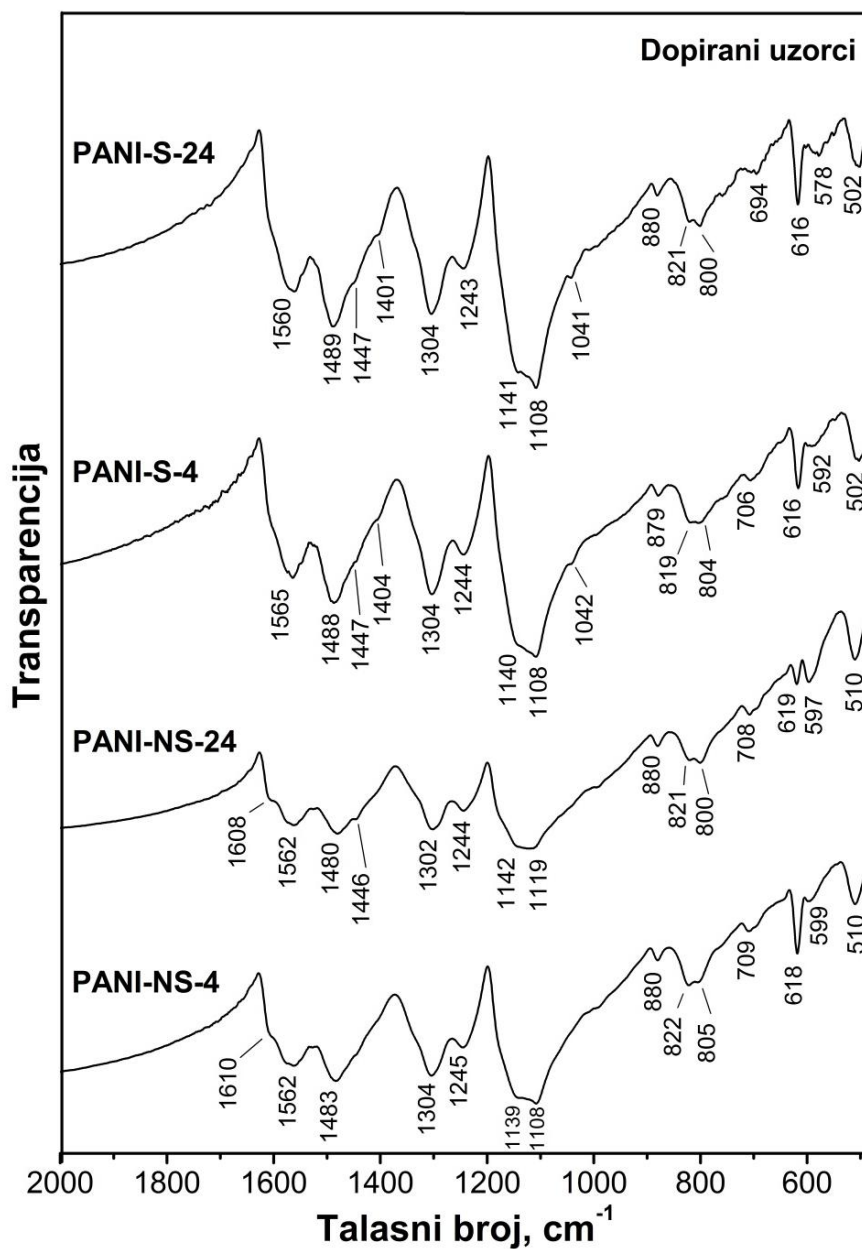
Navedene karakteristike dobre provodljivosti su najizraženije za najprovodniji uzorak PANI-NS-24 i smanjuju se kako se smanjuje provodljivost uzoraka. Bitna razlika u spektrima je i veći intenzitet trake na 616–618 cm^{-1} nego trake na 578–599 cm^{-1} u spektrima PANI-NS-4, PANI-S-4, i PANI-S-24, dok je suprotan odnos intenziteta ovih traka primećen u spektru uzorka PANI-NS-24. Pomenuta razlika se može pripisati mnogo većem udelu provodne polaronske forme PANI lanaca u uzorku PANI-NS-24, stabilizovane monovalentnim HSO_4^- jonima (kojima odgovara traka na 578–599 cm^{-1}). Iako su spektri uzoraka veoma slični, kod uzoraka PANI-NS trake karakteristične za polaronsku strukturu PANI-ES su izraženije, dok su kod uzoraka PANI-S te karakteristike nešto manje izražene.

Deprotonovani uzorci

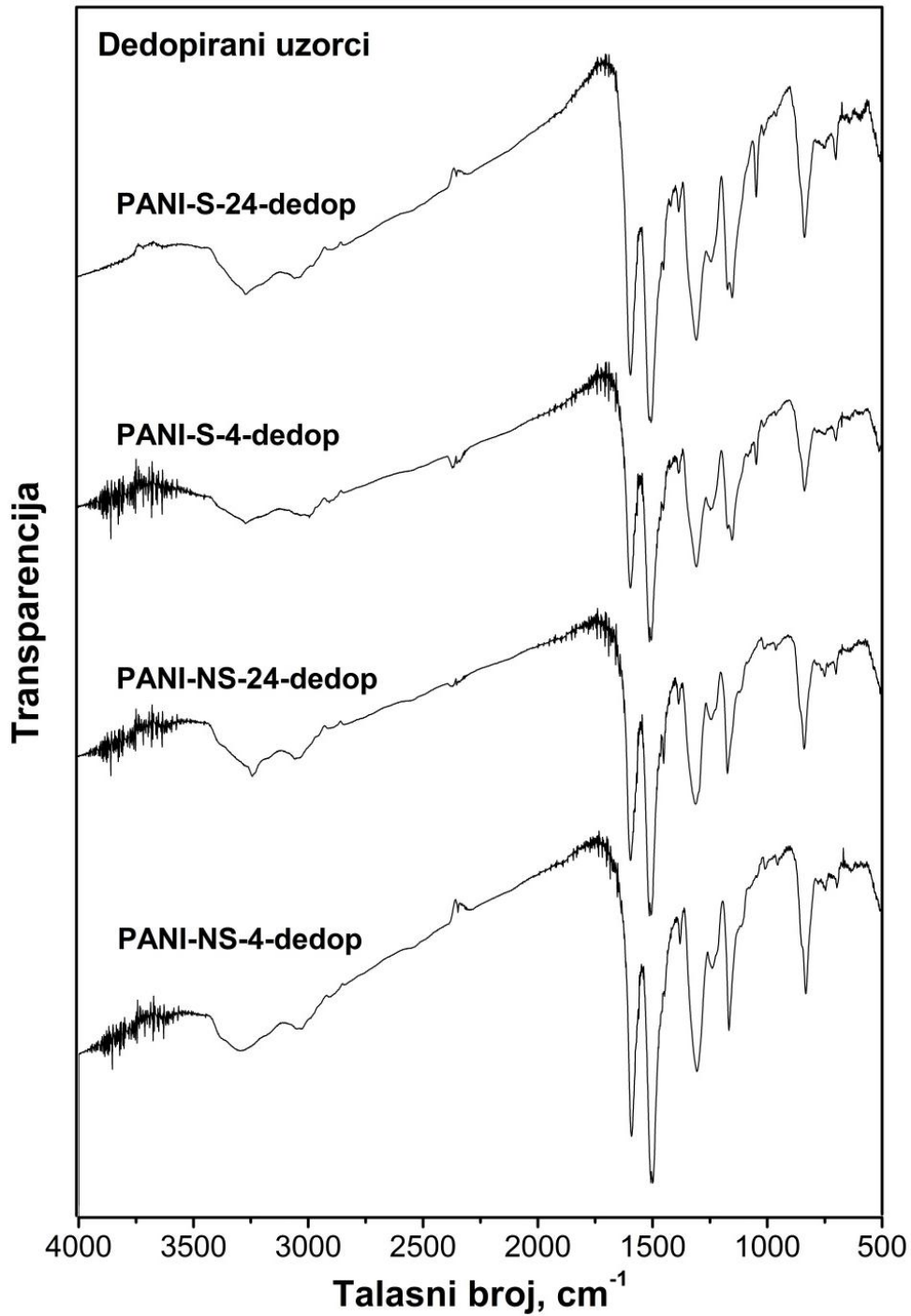
Nakon deprotonacije uzoraka skoro sve trake u FTIR spektrima (slike 61 i 62) su postale oštrije, trake dopant jona i polaronskih segmenata su nestale, a pojavile su se nove trake zahvaljujući suženju postojećih traka i nestanku traka karakterističnih za provodnu PANI-ES formu. Nova traka karakteristična za PANI-EB pojavila se na $\approx 1380 \text{ cm}^{-1}$, dok su relativni intenziteti traka u oblasti 1303–1307 cm^{-1} i 1237–1240 cm^{-1} značajno manji. Deprotonovani uzorci imaju novu traku u oblasti 1165–1167 cm^{-1} poreklom od $\text{N}=\text{Q}=\text{N}$ moda/ $\delta(\text{C}-\text{H})_{\text{Q}}$ vibracija¹⁰⁵. Traka na $\approx 1042 \text{ cm}^{-1}$, karakteristična za sulfonaciju benzenskog prstena, i traka na $\approx 1415 \text{ cm}^{-1}$, pripisana PHZ jedinicama, jedva primetne u spektrima PANI-S-4 i PANI-S-24, bolje se vide nakon deprotonacije. Dve poslednje trake se ne vide u uzorcima protonovanih i deprotonovanih uzoraka PANI-NS. Pošto se ove trake javljaju u uzorcima PANI-0.2 i PANI-0.1, u poređenju sa uzorcima PANI-NS struktura uzoraka PANI-S je sličnija strukturi uzoraka PANI-0.2 i PANI-0.1. Dublet na $\approx 800/820 \text{ cm}^{-1}$, $\gamma(\text{C}-\text{H})_{1,4}$ vibracija protonovanih uzoraka u spektrima dedopiranih uzoraka je intenzivnija i hipsohromno pomerena na poziciju $\approx 832 \text{ cm}^{-1}$. Trake karakteristične za monosupstituisane i 1,2-disupstituisane prstenove u oblasti 744–748 cm^{-1} i na $\approx 695 \text{ cm}^{-1}$ su slabog intenziteta, ukazujuću da su PANI lanci linearni sa veoma malo grananja.

Na osnovu FTIR spektara može se zaključiti da u uzorku PANI-NS preovlađuju svojstva granularne PANI-ES forme sintetisane klasičnom oksidativnom polimerizacijom u prisustvu jakih kiselina: trake linearnih lanaca, trake poreklom od dobro protonovanih i dopiranih PANI-ES oblika sa dobrom provodljivošću. Širenje traka je najviše izraženo za protonovani uzorak PANI-NS-4, što je u saglasnosti sa njegovom najvećom provodljivošću. Spektri uzoraka

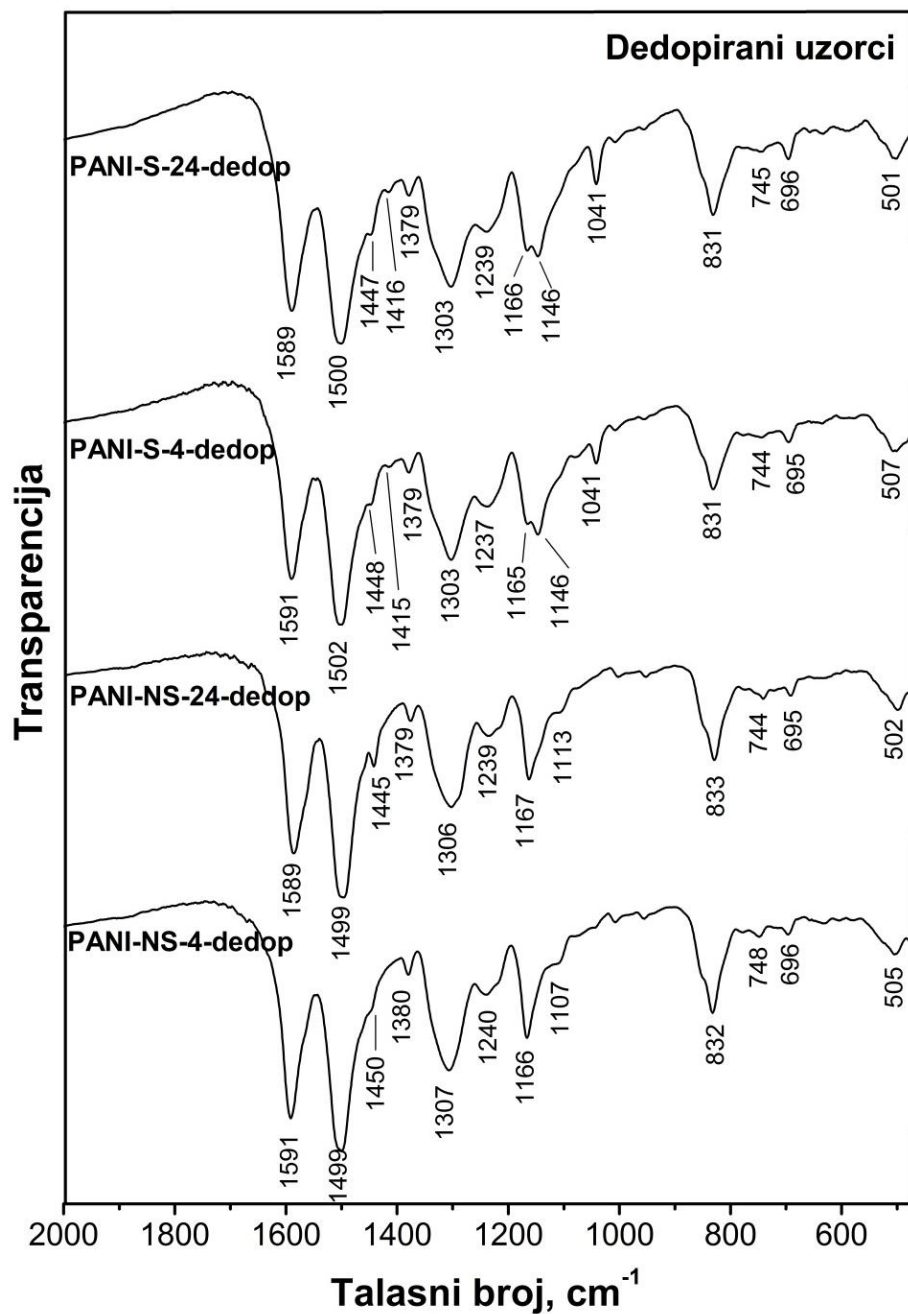
sintetisanih pomoću međufazne polimerizacije bez prisustva dopirajuće kiseline su međusobno slični. Osobine spektara karakterističnih za nanostrukture PANI (trake poreklom od razgranatih i/ili kratkih lanaca, PHZ jedinice i sulfatacija/sulfonacija aromatičnih prstena^{24,84,105,112}), su više izražene za uzorke PANI-S nego za uzorke PANI-NS.



Slika 60. Normirani FTIR spektri dopiranih uzoraka PANI-NS-4, PANI-NS-24, PANI-S-4 i PANI-S-24 u spektralnoj oblasti 2000–500 cm⁻¹.



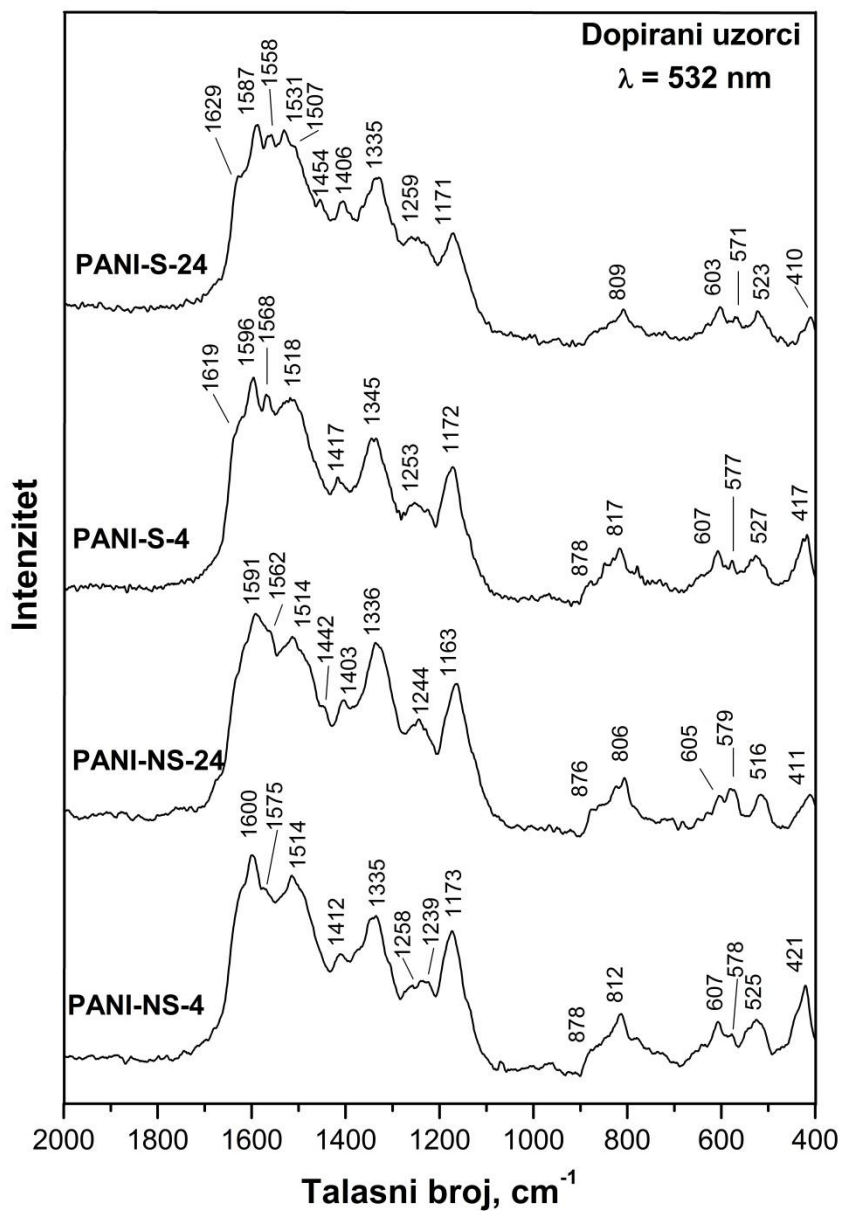
Slika 61. FTIR spektri dedopiranih uzoraka PANI-NS-4-dedop, PANI-NS-24-dedop, PANI-S-4-dedop i PANI-S-24-dedop u spektralnoj oblasti 4000–500 cm⁻¹.



Slika 62. Normirani FTIR spektri dedopiranih uzoraka PANI-NS-4-dedop, PANI-NS-24-dedop, PANI-S-4-dedop i PANI-S-24-dedop u spektralnoj oblasti 2000–500 cm^{-1} .

4.2.6. Ramanski spektri uzoraka PANI sintetisanih metodom međufazne polimerizacije

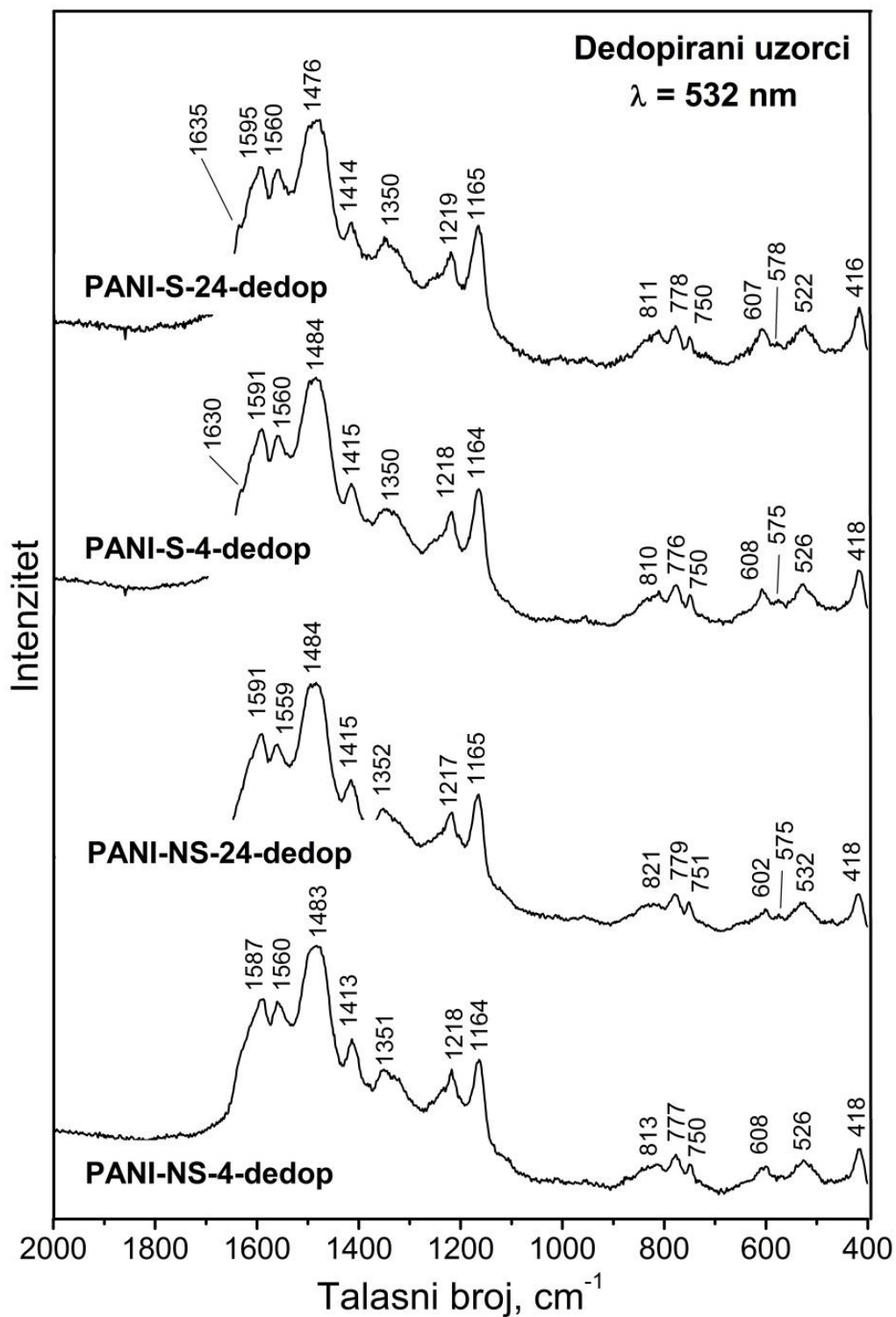
Ramanski spektri uzoraka PANI sintetisanih metodom međufazne polimerizacije, bez dodatka kiseline, prikazani su na slikama 63 i 64. Asignacija traka (tabele B4 i B5) i objašnjenja oznaka odgovarajućih vibracija (tabela B1) nalaze se u prilogu B.



Slika 63. Normirani ramanski spektri dopiranih uzoraka PANI-NS-4, PANI-NS-24, PANI-S-4 i PANI-S-24 u spektralnoj oblasti $2000\text{--}400 \text{ cm}^{-1}$. Talasna dužina lasera je 532 nm.

Spektri uzoraka su međusobno veoma slični, ali su primetne i neke manje razlike. Rame na oko 1619 cm^{-1} i 1629 cm^{-1} u spektrima dopiranih uzoraka (slika 63) se može pripisati $\nu(\text{C}-\text{C})_{\text{B}}$ vibracijama, kao i PHZ i *N*-fenilfenazinskim (safraninskim) jedinicama¹¹². Nakon deprotonacije rame se pomerilo na 1630 cm^{-1} i 1635 cm^{-1} za PANI-S uzorke (slika 61). Vibracije $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{Q}}$ i $\nu(\text{C}-\text{C})_{\text{SQ}}$ daju najintenzivniju traku na $1587\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$ u spektru protonovanih uzoraka¹⁰⁵. Traka na $1558\text{--}1575\text{ cm}^{-1}$ za protonovane i na $\approx 1560\text{ cm}^{-1}$ za deprotonovane uzorke se može pripisati PHZ jedinicama, sa mogućim doprinosom $\nu(\text{C}-\text{C})_{\text{Q}}$ vibracija iz standardnih PANI jedinica¹¹². Traka $\delta(\text{N}-\text{H})$ vibracija na $1514\text{--}1531\text{ cm}^{-1}$ je primećena kod protonovanih uzoraka, a gubi se u spektru deprotonovanih uzoraka, što pokazuje da se ona odnosi na SQ jedinice¹¹². Najistaknutija traka u ramanskom spektru deprotonovanih uzoraka javlja se na poziciji $1476\text{--}1484\text{ cm}^{-1}$ i pripisuje se $\nu(\text{C}=\text{N})_{\text{Q}}$ vibracijama (slika 64). Karakteristična je za PANI-EB¹¹², dok je odsutna u spektrima protonovanih uzoraka (slika 63).

Karakteristične trake polaronske strukture, $\nu(\text{C}-\text{N}^{+\bullet})$ i $\delta(\text{C}-\text{H})_{\text{SQ}}$, su najintenzivnije za uzorak PANI-NS-24, što odgovara najvećoj izmerenoj provodljivosti za ovaj uzorak. Deprotonacija je za većinu uzoraka izazvala pomeranje $\delta(\text{C}-\text{H})_{\text{SQ}}$ trake sa položaja na $\approx 1171\text{ cm}^{-1}$ na vrednosti od oko 1165 cm^{-1} karakteristične za Q prstenove. I traka $\nu(\text{C}-\text{N}^{+\bullet})$ koja se javlja u spektrima protonovanih uzoraka na $\approx 1335\text{ cm}^{-1}$ se nakon deprotonacije pomerila na $\approx 1350\text{ cm}^{-1}$ uz slabljenje intenziteta. Prisustvo ove trake u spektru baznih formi može se pripisati $\nu(\text{C}-\text{N}^+)$ vibracijama prstenova u PHZ i/ili safraninskim jedinicama^{112,121,125}. Traka na $1244\text{--}1259\text{ cm}^{-1}$ za protonovane oblike polimera je uglavnom zbog $\nu(\text{C}-\text{N})_{\text{B}}$ vibracije sa mogućnošću doprinosa na oko 1218 cm^{-1} u spektrima baznih oblika PANI (slika 64)¹¹².

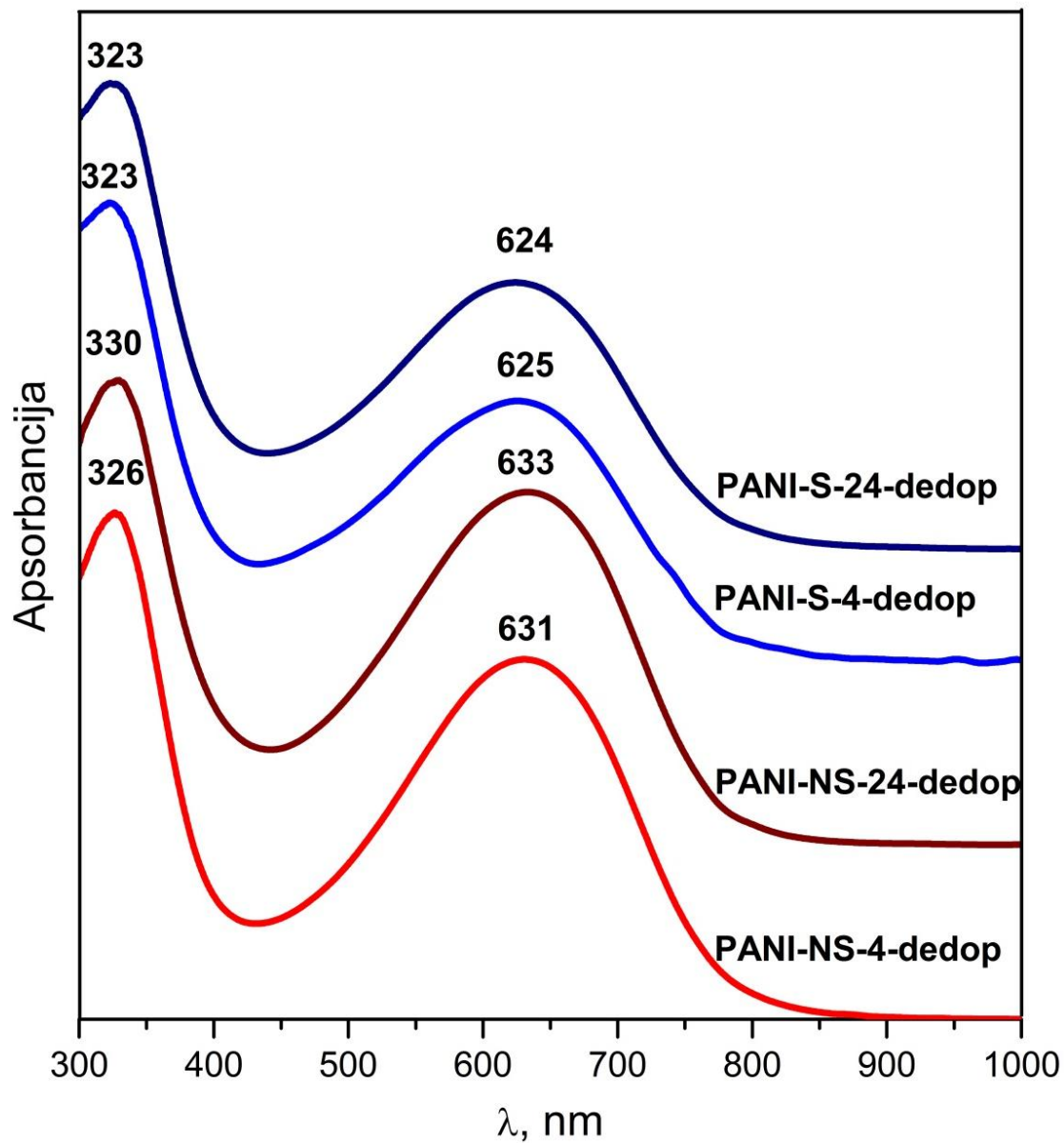


Slika 64. Normirani ramanski spektri dedopiranih uzoraka PANI-NS-4-dedop, PANI-NS-24-dedop, PANI-S-4-dedop i PANI-S-24-dedop u spektralnoj oblasti 2000–400 cm^{-1} . Talasna dužina lasera je 532 nm.

Osim na osnovu traka u oblasti $1629\text{--}1635\text{ cm}^{-1}$ i $1558\text{--}1575\text{ cm}^{-1}$, fenanzinske i *N*-fenilfenazinske (safranin) jedinice se mogu prepoznati po traci poreklom od istežanja aromatičnog prstena na 1412 i 1417 cm^{-1} za protonovane uzorke PANI-NS-4 i PANI-S-4, redom. Sa produženjem sinteze ove trake su batohromno pomerene na pozicije 1403 i 1406 cm^{-1} kod protonovanih uzoraka PANI-NS-24 i PANI-S-24, redom. Pomeranje trake je najverovatnije povezano sa manjim stepenom protonacije uzoraka izolovanih nakon kraćeg vremena polimerizacije. Ovo je potkrepljeno činjenicom da je pozicija trake u spektrima deprotonovanih uzoraka u oblasti $1413\text{--}1415\text{ cm}^{-1}$.

4.2.7. UV-Vis spektri uzoraka PANI sintetisanih metodom međufazne polimerizacije

UV-Vis spektri deprotonovanih PANI uzoraka sintetisanih metodom međufazne polimerizacije bez dodatka kiseline (slika 65) pokazuje dva apsorpciona maksimuma na 323 nm i $\approx 624\text{ nm}$ (uzorci PANI-S), odnosno na $\approx 330\text{ nm}$ i $\approx 633\text{ nm}$ (uzorci PANI-NS). Traka na $323/330\text{ nm}$ odgovara $(\pi \rightarrow \pi^*)_{\text{B}}$ elektronskom prelazu i po svojoj poziciji odgovara traci u UV-Vis spektru standardne PANI-EB⁶⁴. Traka u oblasti $\approx 634\text{--}637\text{ nm}$ se pojavljuje u spektru zahvaljujući prisustvu Q prstenova u standardnim PANI-EB i posledica je B \rightarrow Q prelaza. Hipsohromno i hipohromno pomeranje B \rightarrow Q trake u spektrima uzoraka PANI-S (624 nm i 625 nm) u odnosu na njenu poziciju u spektrima uzoraka PANI-NS je indicacija nešto kraće konjugacije i nižeg oksidacionog stanja u PANI lancima sintetisanim uz neprekidno mešanje reakcione smeše¹¹⁶. Referentni uzorak PANI-0.2 ima B \rightarrow Q traku na 617 nm , što po položaju više odgovara traci u spektrima PANI-S uzoraka nego traci u spektrima PANI-NS uzoraka⁸⁴.

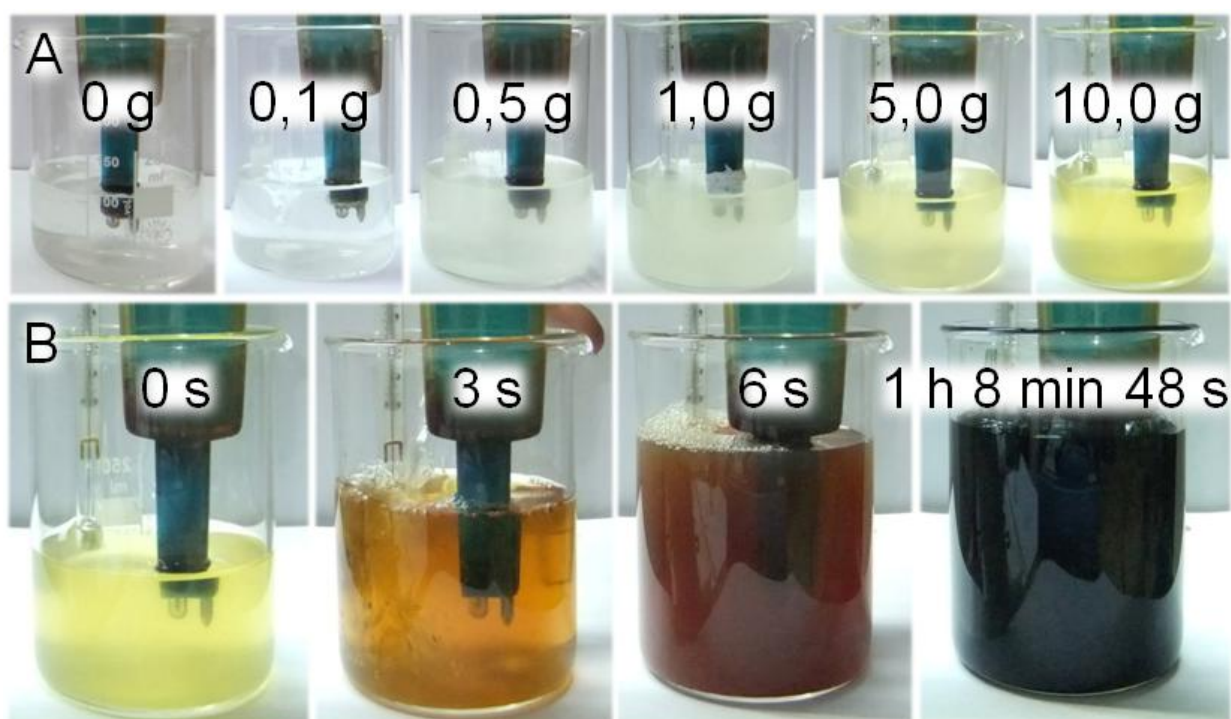


Slika 65. Normirani UV-Vis spektri NMP rastvora dedopiranih uzoraka PANI-NS-4-dedop, PANI-NS-24-dedop, PANI-S-4-dedop i PANI-S-24-dedop u oblasti talasnih dužina od 300 nm do 1000 nm.

4.3. SINTEZA PANI U VODI BEZ DODATKA KISELINE U PRISUSTVU KOLAGENA

4.3.1. Tok reakcije

Procesi sinteze PANI u vodi u prisustvu kolagena praćeni su preko promene boje i temperature reakcione smeše.



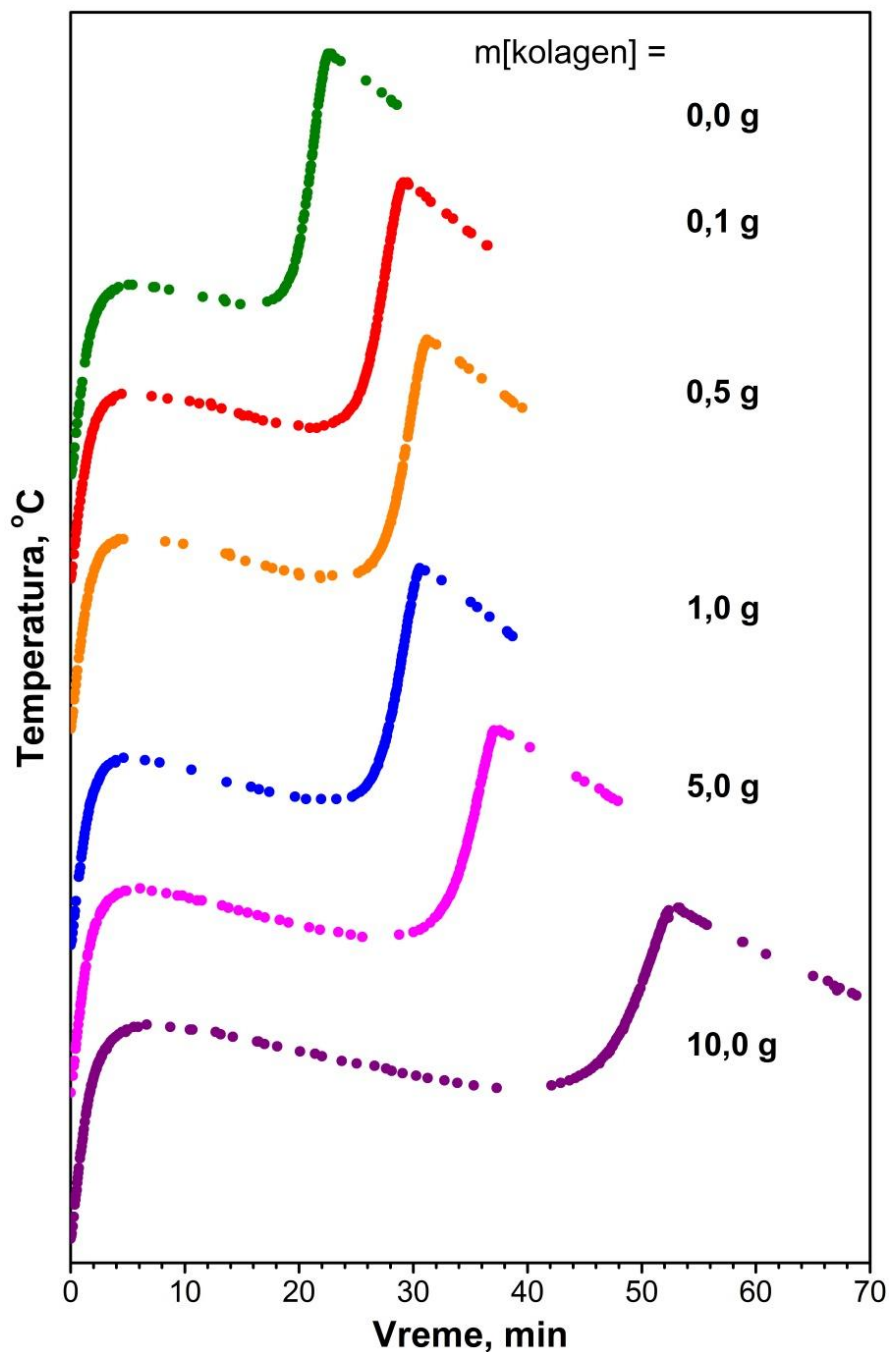
Slika 66. (A) Boja 0,4 M vodenog rastvora ANI ($V = 100$ ml) koji sadrži: 0 g, 0,1 g, 0,5 g, 1,0 g, 5,0 g i 10,0 g kolagena pre dodavanja rastvora APS. (B) Promena boje reakcionog sistema tokom sinteze uzorka PANI-KOL-10 nakon dodavanja rastvora APS. Vreme polimerizacije se računa od momenta dodavanja 0,5 M rastvora APS u vodi u odgovarajućem 0,4 M rastvor ANI u vodi koji sadrži kolagen ($t = 0$ s).

Vodeni rastvor ANI je bezbojan (0 g, [slika 66A](#)). U zavisnosti od količine dodatog kolagena vodeni rastvor ANI i kolagena ima različite boje: od blede-žute za masu kolagena od $m(\text{kolagen}) = 0,1$ g do veoma intenzivne žute boje za $m(\text{kolagen}) = 10,0$ g ([slika 66A](#)). Promene boje ([slika](#)

66B) i temperature (slika 67) tokom polimerizacije ANI u prisustvu kolagena su slične za sve PANI-KOL sisteme i odgovaraju promenama boje (slika 23) i temperature (•, slika 24) u reakcionom sistemu bez dodatog kolagena (PANI-0.2). Narandžaste i braon nijanse PANI-KOL reakcionih sistema⁸⁶, karakterističnih za oligomerne vrste, prethode polimerizaciji. Nakon polimerizacione faze reakciona smeša je tamno-zelene boje, ukazujući na prisustvo provodne PANI-ES forme.

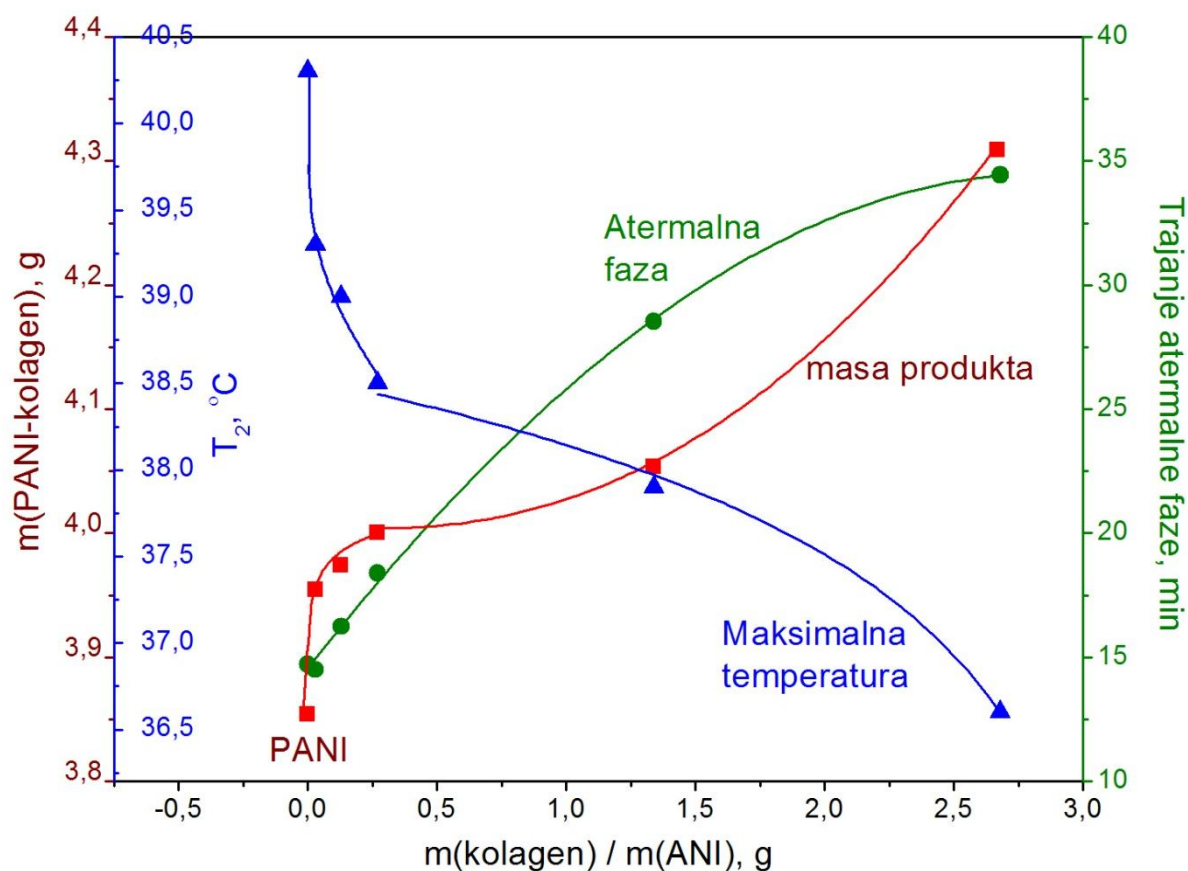
Oligomeri ANI se intenzivno formiraju od momenta mešanja vodenih rastvora, pa sve do dostizanja prvog temperaturskog maksimuma (oligomerizaciona faza). Vremenski period od početka drugog temperaturskog skoka, pa do dostizanja drugog temperaturskog maksimuma (najviša vrednost temperature tokom sinteze) je period intenzivne produkcije polimera ANI. U periodu između dva temperaturska skoka temperatura polako opada, dok se nastavlja lagani rast oligomera nastalih tokom prve egzotermne-oligomerizacione faze. Početak drugog temperaturskog skoka za sve sisteme je određen na osnovu drugog izvoda temperature reakcione smeše po vremenu.

Stiče se utisak da je promena boje tokom reakcije za sisteme sa većim sadržajem kolagena intenzivnija. Ovaj vizuelni utisak može biti posledica brže oligomerizacije ANI i/ili pojačanja žute boje polaznog vodenog rastvora ANI i kolagena sa porastom količine kolagena (slika 66A). Pouzdan pokazatelj tempa oksidacije ANI je brzina temperaturske promene tokom sinteze (slika 67). Brzina stvaranja oligomera se može proceniti na osnovu dužine trajanja oligomerizacione faze (Δt_{oligo}). Brža oligomerizacija ANI je za reakcione sisteme sa masama kolagena od 0,1 g ($\Delta t_{\text{oligo}} = 4,47$ min), 0,5 g ($\Delta t_{\text{oligo}} = 4,22$ min) i 1,0 g ($\Delta t_{\text{oligo}} = 4,63$ min), dok je u reakcionim sistemima sa masama kolagena od 5,0 g ($\Delta t_{\text{oligo}} = 6,08$ min) i 10,0 g ($\Delta t_{\text{oligo}} = 6,67$ min) oligomerizacija sporija nego u sistemima bez dodatka kolagena ($\Delta t_{\text{oligo}} = 5,05$ min), tabela 15. Tamnije nijanse žute, narandžaste i braon boje u prvih 10-ak sekundi reakcije kod reakcionih sistema PANI-KOL-5 i PANI-KOL-10 posledica su intenzivnije boje polaznih ANI/kolagen rastvora i daju (pogrešan) utisak bržeg odigravanja reakcije (oligomerizacije) na samom početku sinteze.



Slika 67. Temperaturski profili sinteza uzoraka PANI-0.2 (●, zelene tačke), PANI-KOL-0.1 (●, crvene tačke), PANI-KOL-0.5 (●, narandžaste tačke), PANI-KOL-1 (●, plave tačke), PANI-KOL-5 (●, roze tačke) i PANI-KOL-10 (●, ljubičaste tačke). Količine u gramima dopisane pored temperaturskih profila predstavljaju masu kolagena dodatog u reakcioni sistem.

U reakcionim sistemima sa kolagenom, ukupna reakcija polimerizacije duže traje, najviše zbog produžene atermalne faze. Atermalna faza se produžava sa povećanjem početnog odnosa masa kolagena i ANI, $m(\text{kolagen})/m(\text{ANI})$, tabela 15. Slika 68 jasno pokazuje zavisnost trajanja atermalne faze, mase produkta (PANI-kolagen kompozita ili PANI) i drugog temperaturnog maksimuma od polaznog odnosa $m(\text{kolagen})/m(\text{ANI})$. Sa povećavanjem mase dodatog kolagena, povećava se masa sintetisanog PANI-kolagen kompozita, što ukazuje na porast udela kolagena u kompozitima. Usporavanje hemijske oksidacije ANI uvođenjem određene mase kolagena, smanjuje količinu oslobođene toplote u jedinici vremena. Temperatura sporije raste, pa samim tim i temperatura drugog temperaturnog maksimuma opada.



Slika 68. Masa kompozita PANI-KOL i čistog PANI (■, crveni kvadrati i linija), trajanje atermalne faze (●, zelene tačke i linija), vrednost drugog temperaturnog maksimuma (▲, plavi trouglovi i linija) u funkciji od početnog odnosa masa kolagena i ANI, $m(\text{kolagen})/m(\text{ANI})$.

Bez obzira na to što ove tri vrednosti imaju stalni trend rasta (vreme trajanja atermalne faze i masa PANI-kolagen kompozita) ili opadanja (vrednost drugog temperaturnog maksimuma $T_{II\max}$) sa povećanjem početne mase kolagena, može se primetiti da se funkcionalna zavisnost promene $T_{II\max}$ i mase produkta naglo menja privrednostim (kolagen)/m(ANI) = 0,27, tj. kod m(kolagen) = 1 g (slika 68). Moguće je da postoje promene u strukturi i svojstvima nastalih kompozita pri ovoj ili bliskoj vrednosti masenog odnosa m(kolagen)/m(ANI).

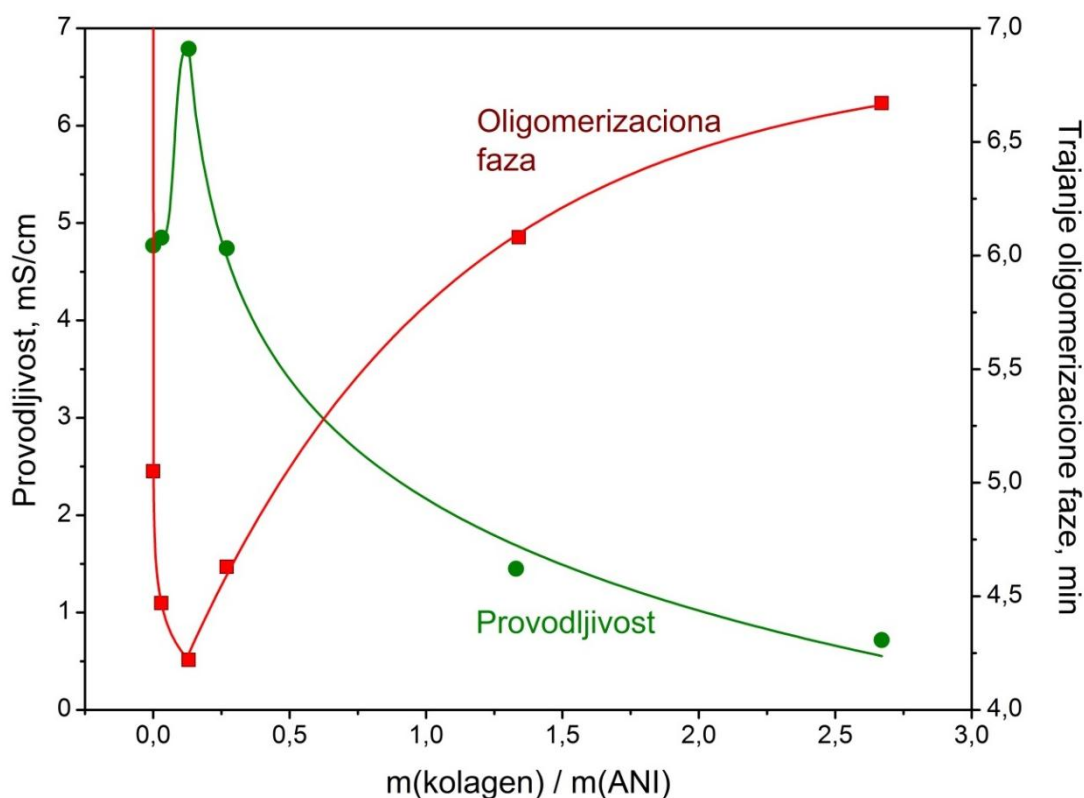
Tabela 15. Prikaz vrednosti polazne mase kolagena, m (kolagen), mase ANI, m(ANI), odnosa masa kolagena i ANI, m(kolagen)/m(ANI), masa PANI-kolagen kompozita, m(PANI-kolagen) i čistog PANI, trajanja oligomerizacione faze, Δt_{oligo} , temperaturnog maksimuma, $T_{II\max}$ i provodljivosti PANI-kolagen kompozita i čistog PANI, σ .

Uzorak	PANI-0.2	PANI-KOL-0.1	PANI-KOL -0.5	PANI-KOL -1	PANI-KOL -5	PANI-KOL -10
m (kolagen), g	0,0	0,1	0,5	1,0	5,0	10,0
m(ANI), g	3,7252	3,7252	3,7252	3,7252	3,7252	3,7252
m(kolagen)/m(ANI)	0,0	0,03	0,13	0,27	1,34	2,68
m(PANI-Kolagen), g	3,89451 ^a	3,88999	3,92489	3,96794	4,17061	4,28877
Δt_{oligo} , min	5,05	4,47	4,22	4,63	6,08	6,67
$\Delta t_{\text{atermal}}$, min	12,70	17,73	18,7	20,00	22,69	35,43
$T_{II\max}$, min	40,3	39,3	39,0	38,5	37,9	36,6
σ , mS cm ⁻¹	4,77	4,85	6,79	4,74	1,45	0,72

^amasa čistog PANI.

4.3.2. Prinosi provodljivost kompozita PANI-kolagen

Razmatrajući provodljivost i dužinu trajanja oligomerizacione faze kao funkcije odnosa masa kolagena i ANI (slika 69) može se uočiti da se povećava provodljivost sintetisanih kompozita PANI-kolagensa skraćivanjem oligomerizacione faze. Dužina trajanja oligomerizacione faze je najmanja (4,25 min), a provodljivost maksimalna ($6,79 \text{ mS/cm}^{-1}$) kada je $m(\text{kolagen})/m(\text{ANI}) = 0,13$, tj. za $m(\text{kolagen}) = 0,5 \text{ g}$. Za polazne mase kolagena veće od 0,5 g, provodljivost kompozita stalno opada i ima vrednosti ispod provodljivosti uzorka PANI-0.2 što je najverovatnije posledica uticaja povećanog udela neprovodnog kolagena u ovim kompozitima.

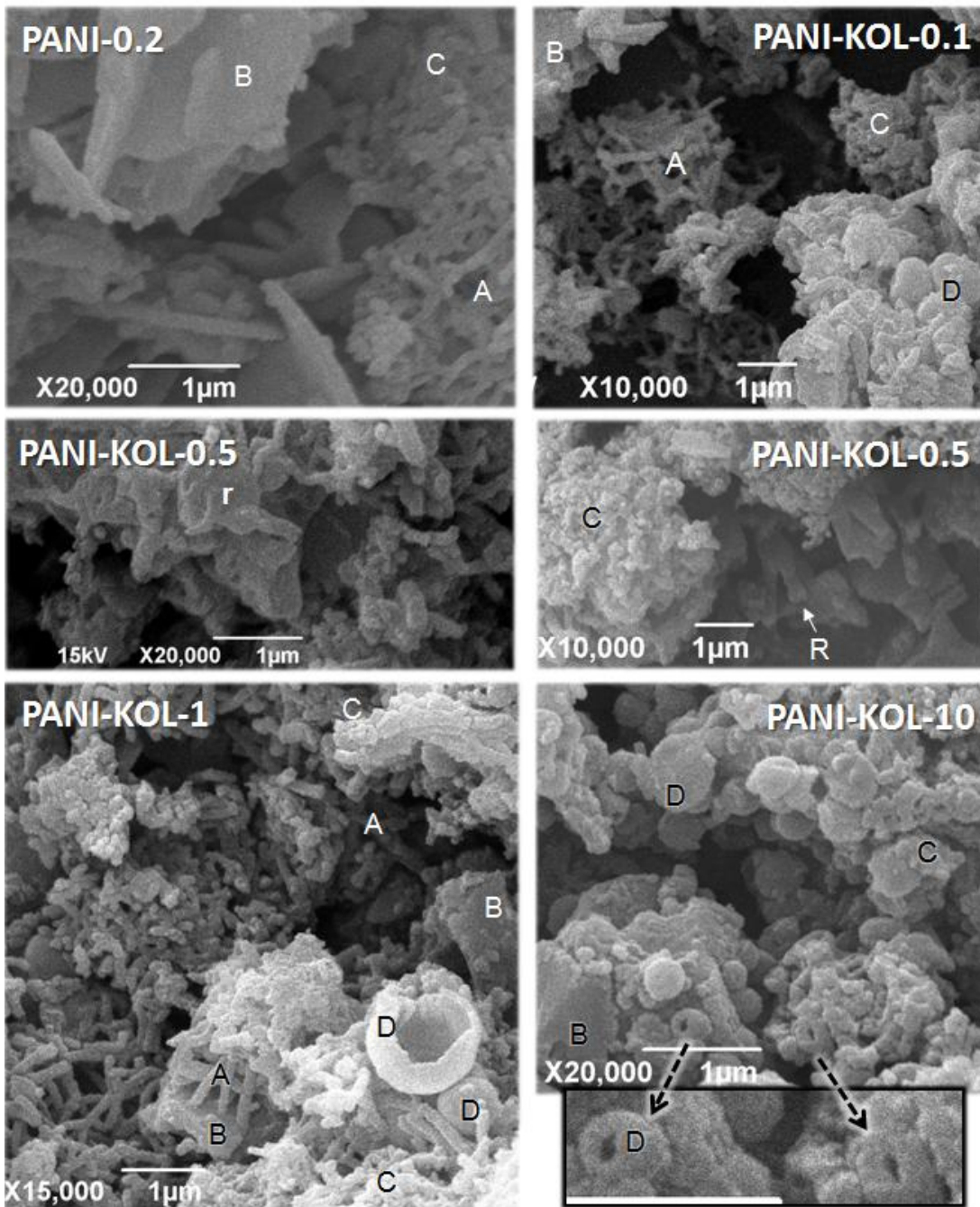


Slika 69. Vreme trajanja oligomerizacione faze (■, crveni kvadrati i linija) i provodljivost PANI-kolagen kompozita (●, zelene tačke i linija) u funkciji od početnog odnosa $m(\text{kolagen})/m(\text{ANI})$.

4.3.3. Morfologija kompozita PANI-kolagen

SEM fotografije prikazuju heterogenost morfologije kompozita PANI-kolagen. Iz ranijih istraživanja pod istim ili sličnim reakcionim uslovima, poznato je da je polimerizacija ANI uz pomoć APS u vodenim rastvorima bez dodavanja kiseline i bilo koje druge supstancije vodila formiranju PANI nanoploča, nanotuba, nanoštapića i sporadično su se pojavljivale nano-submikro-/mikrosfere sfere^{24,126}. Zastupljenost nanoštapića (moguće nanotuba) (prečnika $d \approx 70\text{--}255$ nm i dužine $l \approx 430$ nm – $1,560$ μm) i nanoploča opada, dok se relativan sadržaj šupljih nanosfera i/ili punih submikrosfera i nanogranula povećava sa povećanjem početne mase kolagena od 0 g do 10 g. Zapravo, submikrosfere ($d = 280\text{--}630$ nm) i granularni agregati su dominantni morfološki oblici u uzorku PANI-KOL-10. Štapičaste formacije su se teško razaznavale i sporadično pronalazile unutar naslaga nanogranularnih slojeva. Hidrolizovani kolagen (vodena disperzija približno sfernih koloidnih čestica kolagena), koji je upotrebljen u sintezi PANI-kolagen kompozita, svojom morfologijom očigledno utiče na formiranje PANI-kolagen kompozitnih materijala u obliku praznih i/ili punih submikrosfera. Neki šuplji oblici nalik nepravilnim sferama sa otvorima različitih veličina i oblika su primećeni kod PANI-KOL-1 ($d = 0,407\text{--}1,3$ μm), PANI-KOL-5 ($d = 257\text{--}625$ nm) i PANI-KOL-10 ($d = 259\text{--}630$ nm). Moguće je da su oni posledica nezavršenog procesa formiranja šupljih nano-/submikrosfera. Neki od otvora na površini šupljih sfernih struktura deluju kao krateri posle erupcije vulkana. Postoji mogućnost da su nepravilni otvori nastali prilikom pucanja submikrosfera tokom procesa sinteze. Oslobođeno jezgro od kolagena se rastvara u vodi, ostavljajući za sobom šuplje sfere.

Pored nanoštapića/-tuba ($d = 93\text{--}167$ nm i dužine, $l = 107\text{--}740$ nm), sličnih onima u PANI-0.2 uzorku ($d = 74\text{--}129$ nm i $l = 352$ nm– $1,4$ μm), kod PANI-KOL-0.5 uočavaju se nanotrake na površini nanosfera. Širine se kreću od 93 nm za pojedinačne nanotrake do 740 nm za složene trake nastale spajanjem više užih nanotraka. Nanotrake međusobim spajanjem mogu prerasti u nanoploče. Širina nanotrake može varirati. Pravilno oblikovane nanotrake su formirane bez učešća submikrosfera u tom procesu. Za uzorak PANI-KOL-1 zapažena je samo jedna nanotraka (širina 191 nm, dužina 1,3 μm). Tokom svog rasta u širinu vidi se da susedne nanotrake međusobno delimično srastaju tamo gde se dodiruju (PANI-KOL-0.5, [slika 70](#)).



Slika 70. SEM fotografije PANI-0.2 uzorka i kompozita PANI-kolagen sintetisanih u prisustvu različitih količina kolagena: PANI-KOL-0.1, PANI-KOL-0.5, PANI-KOL-1 i PANI-KOL-10. Na fotografijama su označene supramolekulske strukture: nanotrake/nanotube (A), nanoploče (B), nanogranule (C), šuplje/pune submikrosfere mikrosfere (D), nanotrake pravilnog oblika (r), i složene nano-/submikrotrake nepravilnog oblika (R).

4.3.4. Elementarni sastav kompozita PANI-kolagen

U tabeli 16 prikazani su rezultati elementarne analize za atome ugljenika, vodonika, azota, sumpora i kiseonika u masenim procentima, kao i odgovarajući atomski odnosi, za kompozite PANI-kolagen i referentni uzorak PANI-0.2.

Tabela 16. Elementarni sastav protonovanih kompozita PANI-kolagen.

Uzorak	Maseni udeo (wt%)					Atomski odnos			
	C	H	N	S	O	C/N	C/H	O/S	N/S
PANI-0.2	58,5	4,6	11,5	5,1	20,3	5,93	1,07	7,98	5,16
PANI-KOL -0.1	58,5	4,5	11,4	5,3	20,3	5,98	1,09	7,68	4,92
PANI-KOL -0.5	58,0	4,6	11,4	5,2	20,8	5,93	1,06	8,01	5,02
PANI-KOL -1	57,5	4,6	11,4	5,1	21,3	5,88	1,05	8,40	5,12
PANI-KOL -5	57,5	4,7	11,8	4,9	21,0	5,68	1,03	8,63	5,51
PANI-KOL -10	56,6	4,7	11,8	4,6	22,4	5,59	1,01	9,71	5,87

Atomski C/N odnos, koji ima teorijsku vrednost 6,00 za sve redoks i kiselo-bazne forme PANI, opada (5,98 → 5,59) u PANI-kolagen uzorcima sa porastom količine dodatog kolagena u reakcionu smešu. Uzimajući u obzir činjenicu da glicin (C/N = 2), prolin (C/N = 5), alanin (C/N = 3), i hidrokisprolin (C/N = 5) predstavljaju 2/3 aminokiselinskog sastava kolagena, eksperimentalno određeni C/N atomski odnos u PANI-kolagen uzorcima, ukazuje da sa porastom količine dodatog kolagena u reakcionu smešu raste i maseni udeo kolagena u PANI-kolagen kompozitima.

Atomski C/H odnos, koji ima teorijsku vrednost 1,09 za PANI emeraldin hidrogensulfat (1,20 za PANI emeraldin sulfat), takođe opada (1,09 → 1,01) u PANI-kolagen uzorcima sa porastom količine dodatog kolagena u reakcionu smešu, što takođe ukazuje na porast masenog udela kolagena u PANI-kolagen kompozitima sa porastom količine dodatog kolagena u reakcionu smešu (atomski C/H odnos za glicinsku, prolinsku, alaninsku i hidroksiprolinsku strukturnu jedinicu kolagena, koje su međusobno povezane peptidnim/amidnim vezama, je u opsegu od 0,56 do 0,71). Povećan sadržaj vodonika može poticati i od zaostale/adsorbovane vode u polimernom matriksu.

Kiseonika ima bar duplo više od količine očekivane u PANI-ES dopirane sa HSO_4^- i/ili SO_4^{2-} (O/S = 4). Višak kiseonika je delom iz vezane vode, delom se najverovatnije kovalentno vezao za polimer kooligomerizacijom *in situ* nastalog aminofenola, iminohinona i/ili fenoksazina sa ANI monomerom, a takođe može biti rezultat hidrolize diiminohinonoidnih strukturnih jedinica u oligoanilinskim i PANI lancima. Atomski N/S odnos, koji ima teorijsku vrednost od 4,00 za PANI emeraldin sulfat (2,00 za PANI emeraldin hidrogensulfat), raste (4,92 → 5,87) u PANI-kolagen uzorcima sa porastom količine dodatog kolagena u reakcionu smešu, što predstavlja još jedan dokaz ugradnje kolagena u sintetisane PANI-kolagen kompozite.

4.3.5. FTIR spektri kompozita PANI-kolagen

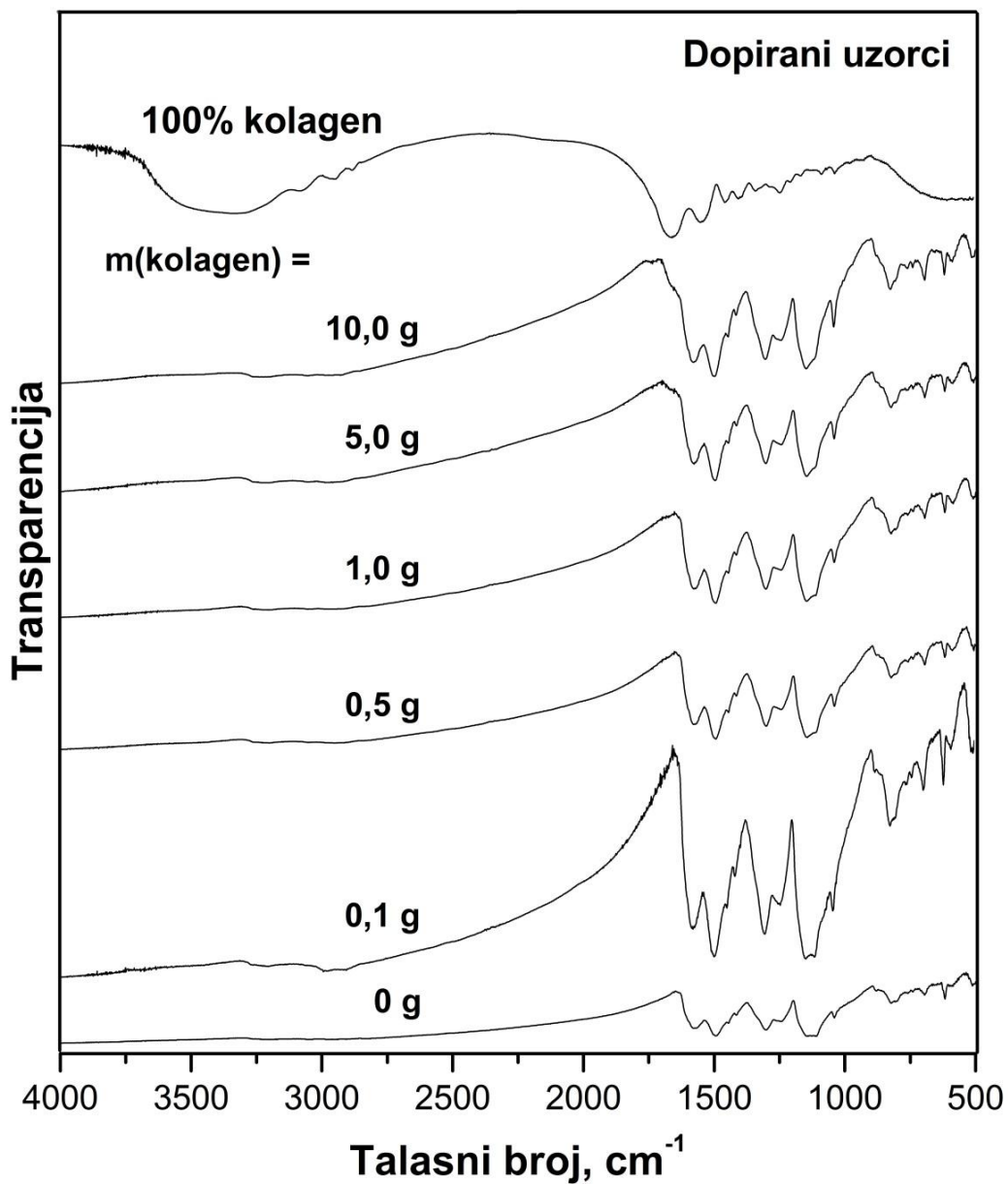
FTIR spektri kompozita PANI-kolagen sintetisanih u vodi bez dodatka kiseline prikazani su na [slikama 71 i 72](#). Asignacija traka ([tabela A.6](#)) i objašnjenja oznaka odgovarajućih vibracija ([tabela A.1](#)) nalaze se u [prilogu A](#).

FTIR spektri svih uzoraka PANI-kolagen, kao i referentnog PANI-0.2 uzorka, pokazuju prisustvo traka karakterističnih za PANI-ES formu. Vrlo jake trake $\nu(\text{C}\sim\text{C})_{\text{SQ}}/\nu_{\text{a}}(\text{C}=\text{C})_{\text{Q}}$ i $\nu(\text{C}\sim\text{C})_{\text{B}}$ vibracija nalaze se u opsegu talasnih brojeva $1576\text{--}1579\text{ cm}^{-1}$ i $1493\text{--}1497\text{ cm}^{-1}$, redom. Značajno slabije trake skeletnih vibracija $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{mono}}$ i/ili $\nu(\text{C}=\text{C})_{1,2,4}$ na 1445 cm^{-1} i $\nu_{\text{s}}(\text{C}=\text{C})_{\text{PHZ}}$ na $1415\text{--}1416\text{ cm}^{-1}$ su karakteristične za prisustvo kratkih i razgranatih struktura OANI^{55,84}. Dublet malog intenziteta na ≈ 760 i $\approx 740\text{ cm}^{-1}$, kao i traka srednjeg intenziteta na $\approx 695\text{ cm}^{-1}$ ukazuju na

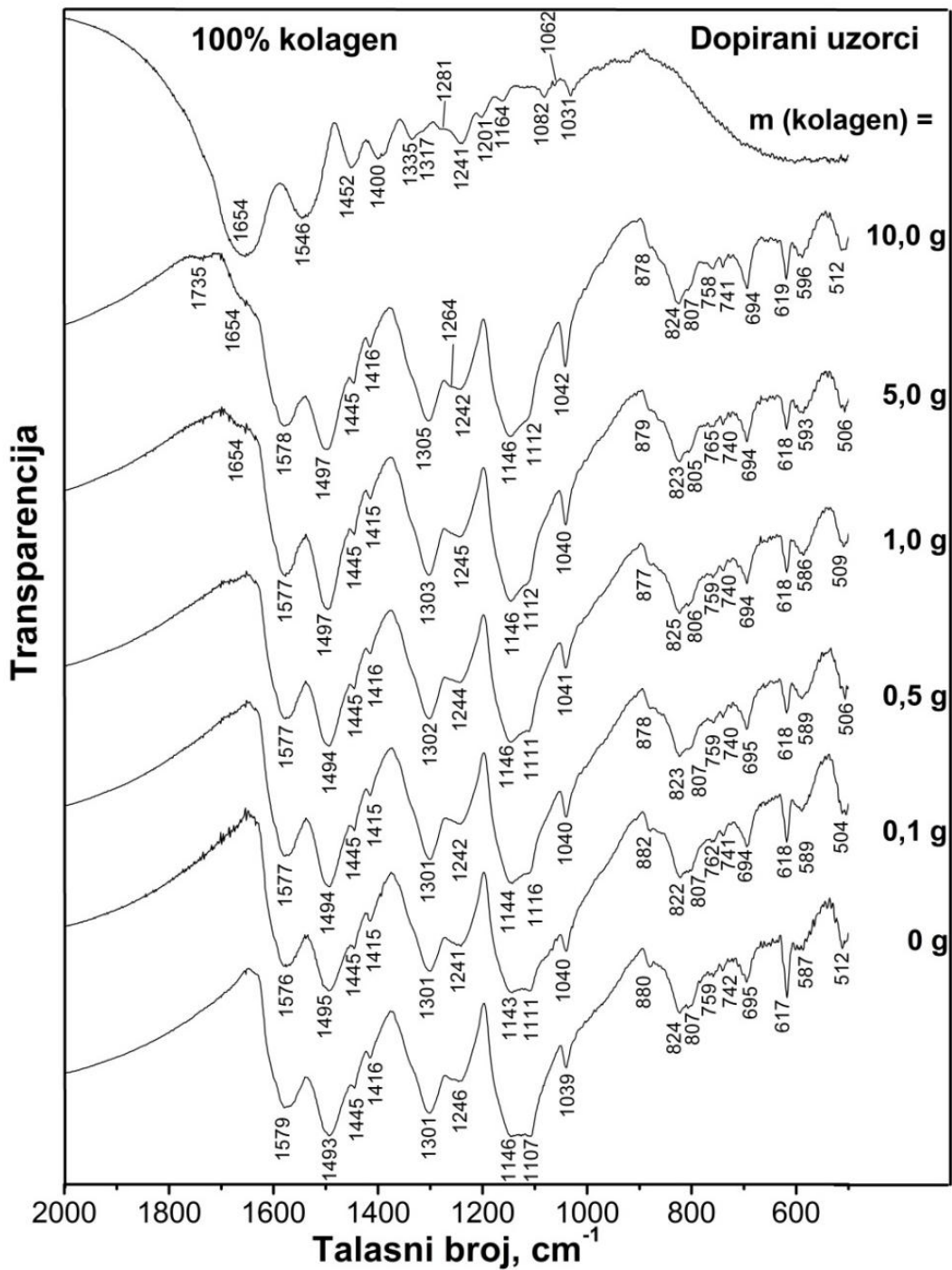
prisustvo kratkih OANI lanaca u uzorcima kompozitima^{89,105}. Glavna traka u supstitucionom regionu ($900\text{--}650\text{ cm}^{-1}$) je traka $\gamma(\text{C-H})_{1,4}$ vibracija na $822\text{--}824\text{ cm}^{-1}$ zajedno sa ramenom na $805\text{--}807\text{ cm}^{-1}$, koje je pripisano bolje dopiranim polimernim segmentima¹²⁷.

Traka $\nu(\text{C-N}^+)_{\text{polaron}}$ i $\nu(\text{C-N})_{\text{BBB}}$ vibracija uočava se na $1241\text{--}1246\text{ cm}^{-1}$. Najveći intenzitet u svim spektrima ima traka na $1143\text{--}1146\text{ cm}^{-1}$ koja je pripisana N-H istežućim vibracijama u strukturnim jedinicama B-NH⁺=Q i/ili B-NH⁺-B bipolaronske i/ili polaronske forme pri čemu NH⁺ grupa učestvuje u jakom međulančanom vodoničnom vezivanju NH⁺••N (tipa^{105,128}, uz doprinos vibracija $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_3)$ u dopant jonima HSO₄⁻. Uz najintenzivniju traku uočava se traka sličnog intenziteta koja potiče od vibracije HSO₄⁻ dopant-jona ($\approx 1112\text{ cm}^{-1}$) koji favorizuju delokalizaciju nesparenih elektrona i nastanak polaronske forme (polaronske „rešetke”). FTIR spektri daju indikacije da prisustvo kolagena negativno utiče na dopiranje kompozita HSO₄⁻ jonima, a sa druge strane favorizuje sulfonaciju/sulfataciju PANI.

Počevši od kompozita sa najviše kolagena, $m(\text{kolagen}) = 10\text{ g}$, sa smanjenjem količine dodatog kolagena sve do referenog uzorka intenziteti traka od HSO₄⁻ jona rastu ($877\text{--}880\text{ cm}^{-1}$ i $\approx 1112\text{ cm}^{-1}$), dok uskoj traci $\nu_s(\text{O=S=O})$ vibracija u -OSO₃⁻ i/ili -SO₃⁻ grupama kovalentno vezanih za aromatični prsten intenzitet opada. Dobar indikator električne provodljivosti je odnos intenziteta traka na $587\text{--}596\text{ cm}^{-1}$ (vibracije HSO₄⁻ jona) i na $617\text{--}619\text{ cm}^{-1}$ (mešavina vibracija HSO₄⁻ i HSO₄²⁻ jona). Ovaj odnos je najveći za uzorak sa najvećom provodljivošću, PANI-KOL-0.5.

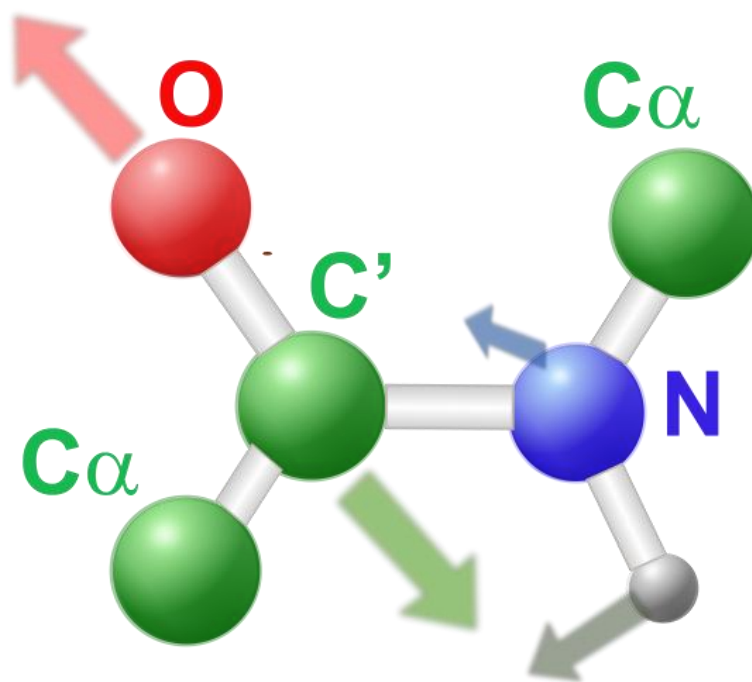


Slika 71. FTIR spektri dopiranih uzoraka PANI-0.2, PANI-KOL-0.1, PANI-KOL-0.5, PANI-KOL-1, PANI-KOL-5 i PANI-KOL-10 u spektralnoj oblasti 4000–500 cm⁻¹. Mase kolagena, m(kolagen), su prikazane uz odgovarajuće spektre.



Slika 72. Normirani FTIR spektri dopiranih uzoraka PANI-0.2, PANI-KOL-0.1, PANI-KOL-0.5, PANI-KOL-1, PANI-KOL-5 i PANI-KOL-10 u spektralnoj oblasti 2000–500 cm^{-1} . Mase kolagena, $m(\text{kolagen})$, su prikazane uz odgovarajuće spektre.

Prisustvo kolagena u kompozitima je vidljivo preko ramena na 1654 cm^{-1} samo u spektrima kompozita sa najvećom količinom kolagena, PANI-KOL-5 i PANI-KOL-10. Rame pripada najintenzivnijoj traci u spektru hidrolizovanog kolagena, tzv. amidnoj I traci koja potiče od 70–85% $\nu(\text{C}=\text{O})$ vibracije, i dosta manjeg udela N–H deformacione vibracije (slika 73). Nepromenjen položaj ramena u spektrima kompozita u odnosu na položaj amidne I trake u spektru kolagena, ukazuje da PANI ne uspostavlja u značajnijoj meri jake interakcije sa C=O ili N–H grupom, niti kolagen menja konformaciju svog glavnog lanca u kompozitima PANI-kolagen. Ostale trake kolagena nije moguće uočiti u spektrima kompozita, jer su slabijeg intenziteta i bivaju prekrivene trakama PANI.



Slika 73. Vibracije od kojih potiče amidna I traka.

Uočena su neka pomeranja traka PANI u oblastima $1301\text{--}1305\text{ cm}^{-1}$, $1107\text{--}1116\text{ cm}^{-1}$, $1039\text{--}1042\text{ cm}^{-1}$, $877\text{--}882\text{ cm}^{-1}$, $617\text{--}619\text{ cm}^{-1}$ i $587\text{--}596\text{ cm}^{-1}$ sugerišući da kolagen u izvesnoj meri interaguje sa PANI. Moguće su slabe elektrostatičke interakcije i različite vodonične veze.

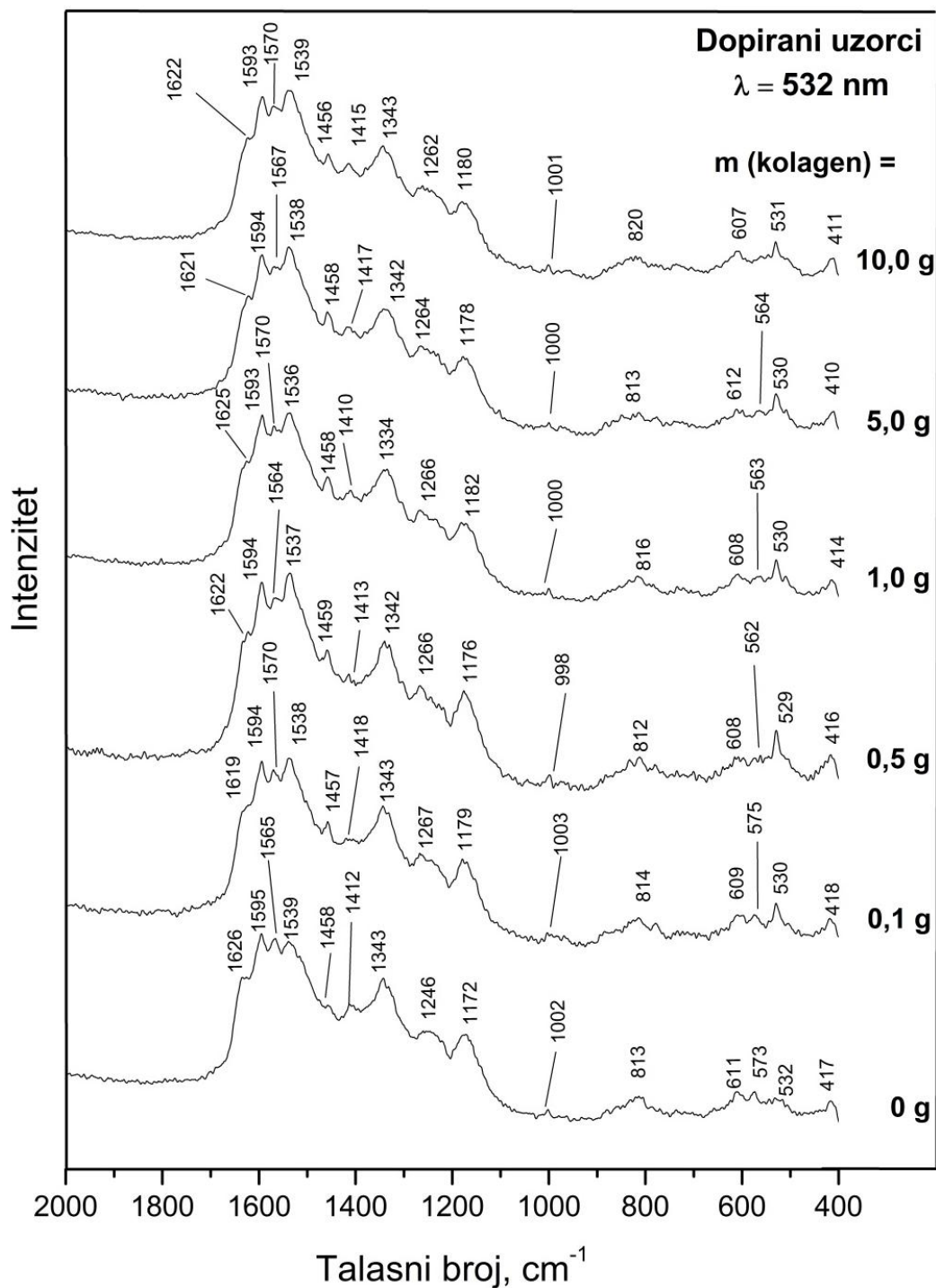
4.3.6. Ramanski spektri kompozita PANI-kolagen

Ramanski spektri kompozita PANI-kolagen prikazani su na slici 74. Asignacija traka (tabela B.6) i objašnjenja oznaka odgovarajućih vibracija (tabela B.1) nalaze se u prilogu B.

Traka od 1600 do 1630 cm^{-1} protonovanih uzoraka je pripisana $\nu(\text{C}\sim\text{C})$ vibracijama aromatičnih prstenova B, PHZ i *N*-fenilfenazinskog (safranin) tipa. Povećanje količine kolagena utiče na traku $\delta(\text{C}\text{--}\text{H})_{\text{SQ}}$ na $\approx 1170 \text{ cm}^{-1}$, koja se hipsohromno pomera i prelazi u $\delta(\text{C}\text{--}\text{H})_{\text{B}}$ na $\approx 1180 \text{ cm}^{-1}$.

Prisustvo PHZ jedinica je indikovano takama na talasnim brojevima: 1564–1570 cm^{-1} , 1412–1418 cm^{-1} , 562–573 cm^{-1} i 415–420 cm^{-1} ¹²⁹⁻¹³¹.

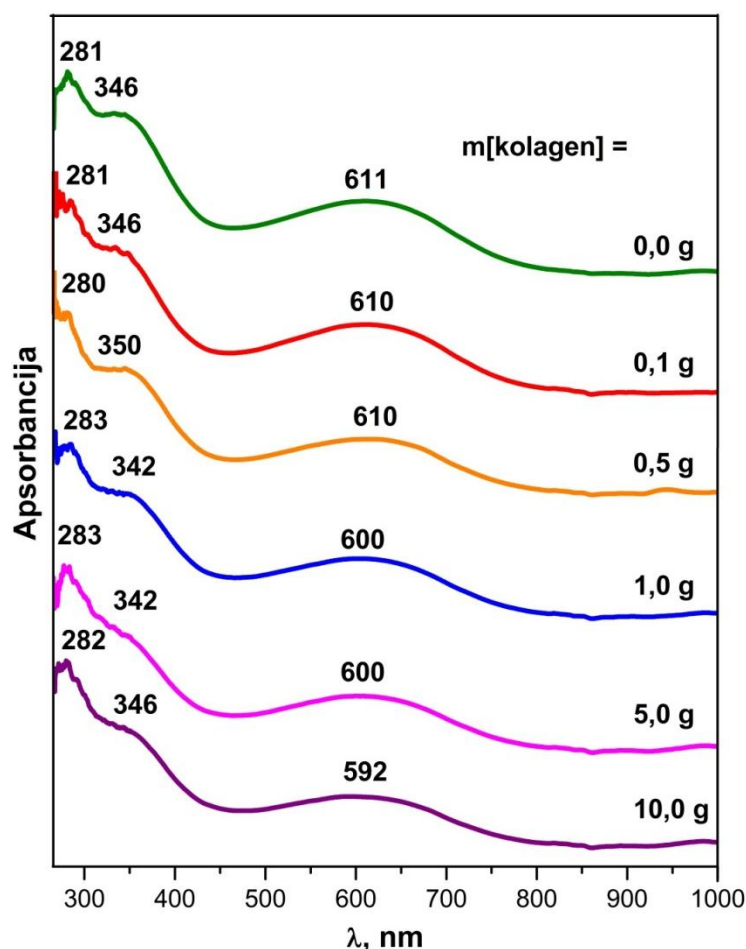
U skladu sa najvećom provodljivošću uzorka PANI-KOL-0.5 njegov spektar pokazuje najintenzivnije trake polaronske strukture (1342 cm^{-1})¹³² i trake SQ prstenova (1176 cm^{-1}).



Slika 74. Normirani ramanski spektri dopiranih uzoraka PANI-0.2, PANI-KOL-0.1, PANI-KOL-0.5, PANI-KOL-1, PANI-KOL-5 i PANI-KOL-10 u spektralnoj oblasti $2000\text{--}400 \text{ cm}^{-1}$. Mase kolagena, $m(\text{kolagen})$, su prikazane uz odgovarajuće spektre. Talasna dužina pobuđujućeg laserskog zračenja je 532 nm (tabela B.6).

4.3.7. UV-Vis spektri kompozita PANI-kolagen

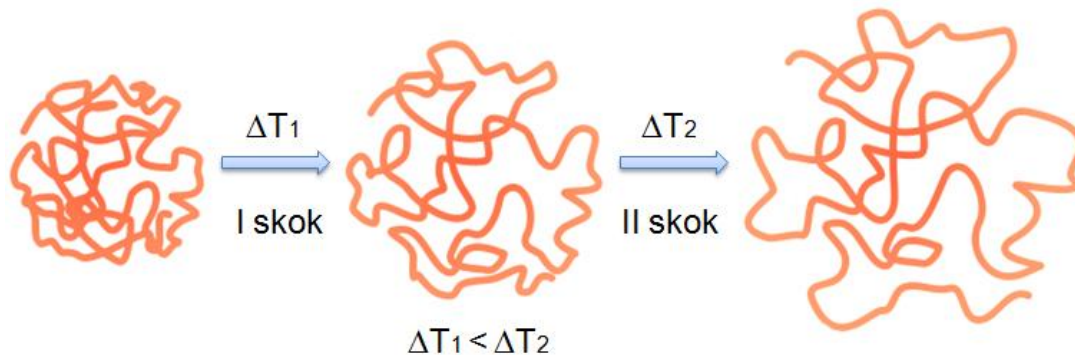
UV-Vis spektri kompozita PANI-kolagen na [slici 75](#) pokazuju tri trake: na 280–283 nm poreklom od $\nu(\pi \rightarrow \pi^*)_Q$ prelaza, na 342–350 nm poreklom od $\nu(\pi \rightarrow \pi^*)_B$ prelaza, a treća je na 600–611 nm B→Q ekscitonska traka/prelaz. Spektar standardne PANI-EB forme pokazuje trake u opsezima $\approx 634\text{--}637\text{ nm}$ ^{67,116,117}, $320\text{--}330\text{ nm}$ ¹¹⁸. Trake kompozita su malo pomerene u odnosu na odgovarajuće pozicije kod standardnog PANI-EB. Hipsohromno pomeranje B→Q trake može ukazivati na niži stepen konjugacije PANI lanaca u kompozitima sa kolagenom koje može biti posledica interakcije PANI lanaca sa kolagenom.



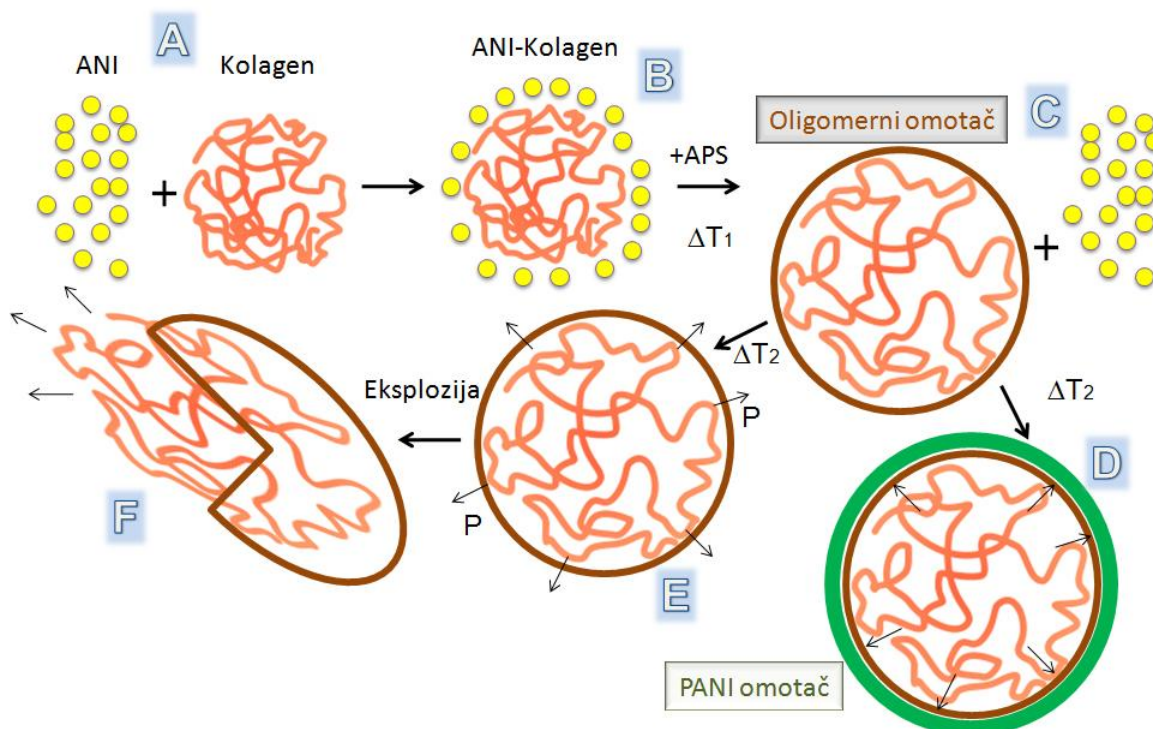
Slika 75. Normirani UV-Vis spektri NMP rastvora dopiranih uzoraka PANI-0.2, PANI-KOL-0.1, PANI-KOL-0.5, PANI-KOL-1, PANI-KOL-5 i PANI-KOL-10 u oblasti talasnih dužina od 260 nm do 900 nm. Mase kolagena, m(kolagen), su prikazane uz odgovarajuće spektre.

4.3.8. Mehanizam formiranja kompozita PANI-kolagen u vodi bez dodatka kiseline

Zahvaljujući eksperimentalnim analizama (masa PANI-kolagen kompozita, SEM, elementarna analiza i FTIR) mehanizam nastanka PANI-kolagen kompozita bi mogao da se opiše na sličan način kao u literaturi ([poglavlje 1.5](#)). U FTIR spektrima uzoraka se ne uočavaju trake poreklom od kolagena niti pomeranja traka od PANI (uzorci PANI-KOL-0.1 i PANI-KOL-0.5) ili se javlja amidna I traka vrlo slabog intenziteta, a pomeranja traka kolagena su veoma mala (uglavnom trake dopant anjona) (uzorci PANI-KOL-1, PANI-5 i PANI-10). Povećanje mase, kada postoji, je malo (do 0,1%). Samo jedan mali deo od celokupne količine upotrebljenog kolagena ulazi u sastav kompozita. Hidrofilni kolagen većim delom ostaje rastvoren u filtratu. Na početku ($\text{pH} \approx 5$), u rastvoru preovlađuje pozitivno naelektrisani peptidni lanci i neutralan molekul anilina. Jedan deo molekula ANI se adsorbuje na površini kolagena zahvaljujući uglavnom vodoničnim vezama sa OH grupom kolagena, mada su tu prisutne i elektrostatičke i hidrofobne interakcije. ANI. Tako je formiran adsorpcioni sloj ANI (**B**, [slika 77](#)). Drugi deo ANI ostaje u rastvoru. Zbog toga, dodavanjem APS kreće oksidacija i oligomerizacija/polimerizacija ANI jednim delom u rastvoru/disperziji, a drugim delom po površini kolagena. Kada se formira sloj oligomera oko loptaste strukture, kolagen ostaje jednim delom zarobljen unutar oligomernih lopti (**C**, [slika 77](#)), a drugim delom kolagen ostaje u rastvoru/disperziji ili se adsorbuje na oligoanilinske taloge. Može se pretpostaviti da tokom egzotermne oligomerizacije/polimerizacije anilina dolazi do konformacionih/morfoloških promena kolagena ([slika 76](#)).



Slika 76. Prikaz slobodnog toplotnog širenja kolagena (narandžasto statističko klupko) nakon prvog temperaturnog skoka, kada se temperatura poveća za ΔT_1 u odnosu na početnu temperaturu i nakon drugog temperaturnog skoka, kada se temperatura poveća još za vrednost ΔT_2 .



Slika 77. Šematski prikaz sinteze ANI pomoću APS u prisustvu većih količina kolagena (1 g, 5 g, 10 g): (A) mešanje monomera ANI i kolagena; (B) formiranje adsorpcionog sloja ANI na površini kolagena; (C) nakon dodavanja APS temperatura se povisila za ΔT_1 , desila se ekspanzija kolagena dok se nije formirao OANI omotač; (D) tokom drugog skoka i još jednog povećanja temperature (ΔT_2) formira se zaštitni PANI sloj; (E) retke su PANI-kolagen strukture oko kojih se ne formira zaštitni PANI sloj; (F) usled velikog unutrašnjeg pritiska, lopta puca i oslobađa želatin u spoljnu sredinu.

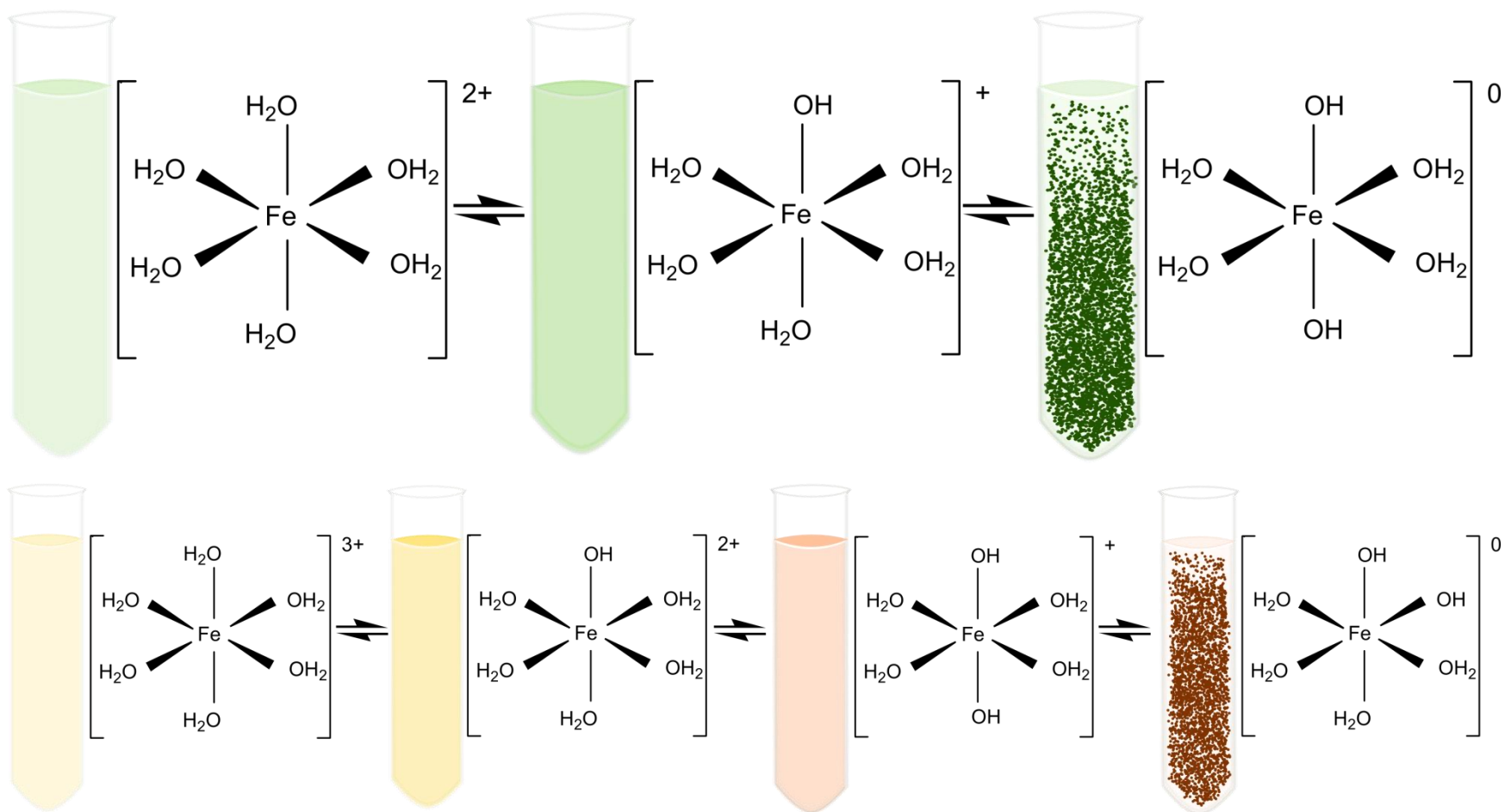
Zbog težnje kolagena da se širi usled naglog zagrevanja, povećava se pritisak unutar kolagen/OANI lopte sve do njenog mogućeg pucanja (**D i E**, [slika 77](#)). Međutim, usled polimerizacije ANI preko tankog sloja OANI mogu se dovoljno brzo nagraditi dodatni slojevi PANI, ojačavajući zid oligomerne lopte i sprečavajući njeno oštećenje. Sa SEM fotografija uzoraka PANI-KOL-1 i PANI-KOL-10 ([slika 67](#)) može se zaključiti da je u većini slučajeva za dovoljno kratko vreme stvoren dovoljno debeo zid polimera oko pune oligomerne lopte tako da je ona bila u stanju da izdrži unutrašnji pritisak i da sačuva svoj oblik (**D**, [slika 77](#)). Retke su lopte kod kojih nije uspeo da se formira dodatni PANI zaštitni sloj (**E**, [slika 77](#)). Takve lopte nisu u stanju da izdrže unutrašnji pritisak. One pucaju i iz njih iscuri sadržaj koji je najverovatnije uglavnom rastvoreni kolagen (**F**, [slika 77](#)), što se može zaključiti po otvorima u obliku kratera i šupljoj unutrašnjosti PANI sfere (**PANI-KOL-1 i PANI-KOL-10**, [slika 67](#)). U uzorcima sa većom količinom kolagena zapažaju se cele lopte, ispunjene kolagenom, ili šuplje PANI lopte sa nepravilnim otvorima.

4.4. SINTEZA PANI POMOĆU APS AKTIVIRANOG SA Fe²⁺

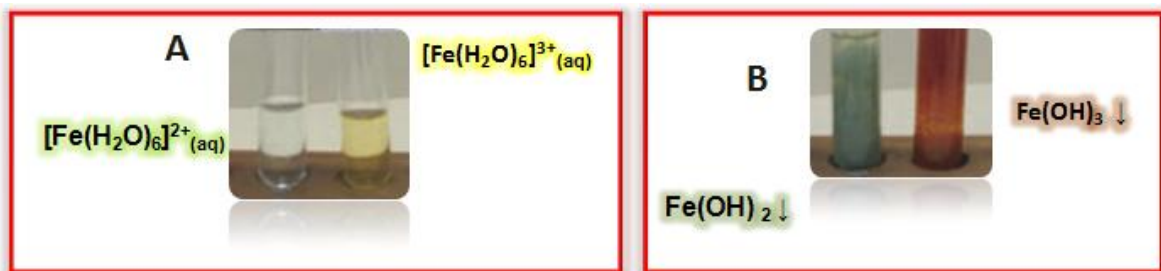
4.4.1. Tok polimerizacije

Tokom procesa pripreme rastvora za sintezu PANI-0.1%Fe, PANI-1%Fe i PANI-10%Fe uzoraka primećene su promene u nijansama i intenzitetu boja rastvora i nastalih smeša kao i razlike u tempu tih promena (slike 80–82). Promene boja vezane su za vrste kompleksa koje gvožđe gradi u rastvorima, dok intenzitet, nijanse boja i brzina njihove promene zavise od dodate količine FeSO₄. Poznato je da su [Fe(H₂O)₆]²⁺ i [Fe(H₂O)₆]³⁺ kompleksni joni slabe Bronštedove kiseline (donori protona) i da podležu hidrolizi u vodenim rastvorima (slika 78), zbog čega su vodeni rastvori Fe(II) i/ili Fe(III) soli slabo kiseli. Dodatkom baza u vodene rastvore Fe(II) i/ili Fe(III) soli dolazi do stvaranja taloga Fe(OH)₂ i/ili Fe(OH)₃ (slike 78 i 79).

Priprema rastvora za sintezu PANI u prisustvu FeSO₄ obuhvatala je pripremu pojedinačnih rastvora ANI (c = 0,4 M; V = 50 ml), APS (c = 0,25 M; V = 100 ml) i FeSO₄ (0,0072 M/0,072 M/0,72 M; V = 50 ml). Na kraju priprema, mešanjem rastvora ANI i rastvora FeSO₄ dobija se 100 ml rastvora ANI (0,2 M) i FeSO₄ (0,0036 M/0,036 M/0,36 M). Količina ANI i APS je uvek ista. Polazni rastvor APS (0,25 M) je bezbojan, a rastvor ANI (0,4 M) je proziran, bledo-žut. Rastvaranjem tirkizno-zelenih kristala FeSO₄·7H₂O (slika 80) u vodi nastaju žuto-zeleni rastvori heksaakva gvožđe(II)-jona [Fe(H₂O)₆]²⁺. Najintenzivniju boju ima najkoncentrovaniji rastvor pripreman za sintezu uzorka PANI-10%Fe (slika 80). Boju slabijeg inteziteta ima rastvor pripreman za sintezu uzorka PANI-1%Fe (slika 81). Koncentracija najrazblaženijeg rastvora je toliko niska, da je on bezbojan (slika 82). Značajnije razlike se primećuju kada se pomešaju vodeni rastvori ANI i FeSO₄.



Slika 78. Serija reakcija zamene H_2O liganada OH^- ligandima kada se doda bilo koja baza: $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$, $\text{Na}_2\text{CO}_{3(\text{aq})}$ ili $\text{NH}_{3(\text{aq})}$ rastvorima gvožđe (II) (gore) ili gvožđe (III) solima (dole).



Slika 79. (A) bledo-zeleni rastvor Fe^{2+} i žuti rastvor Fe^{3+} kompleksnih jona, (B) zeleni talog Fe(II) hidroksida i narandžasti talog Fe(III) hidroksida.

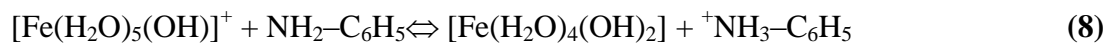
U alkalnom vodenom rastvoru slabe organske baze anilina (0,4 M, $\text{pH} \approx 8,5$) hidroksidni anjoni potiču od reakcije anilina ($\text{p}K_b = 9,4$) sa vodom:



Mešanjem 50 ml rastvora anilina (0,4 M) i 50 ml vodenog rastvora FeSO_4 (0,0072 M/0,072 M/0,72 M) dobija se 100 ml vodenog rastvora anilina (0,2 M) i FeSO_4 (0,0036 M/0,036 M/0,36 M), u kome dolazi do taloženja $\text{Fe}(\text{OH})_2$ pošto je proizvod koncentracija ($[\text{Fe}^{2+}][\text{OH}^-]_2$) prisutnih jona Fe^{2+} ($\geq 0,0036$ M) i OH^- ($\geq 10^{-6}$ M) veći od proizvoda rastvorljivosti $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ($K_{\text{sp}} = 4,9 \cdot 10^{-17}$, 25 °C):

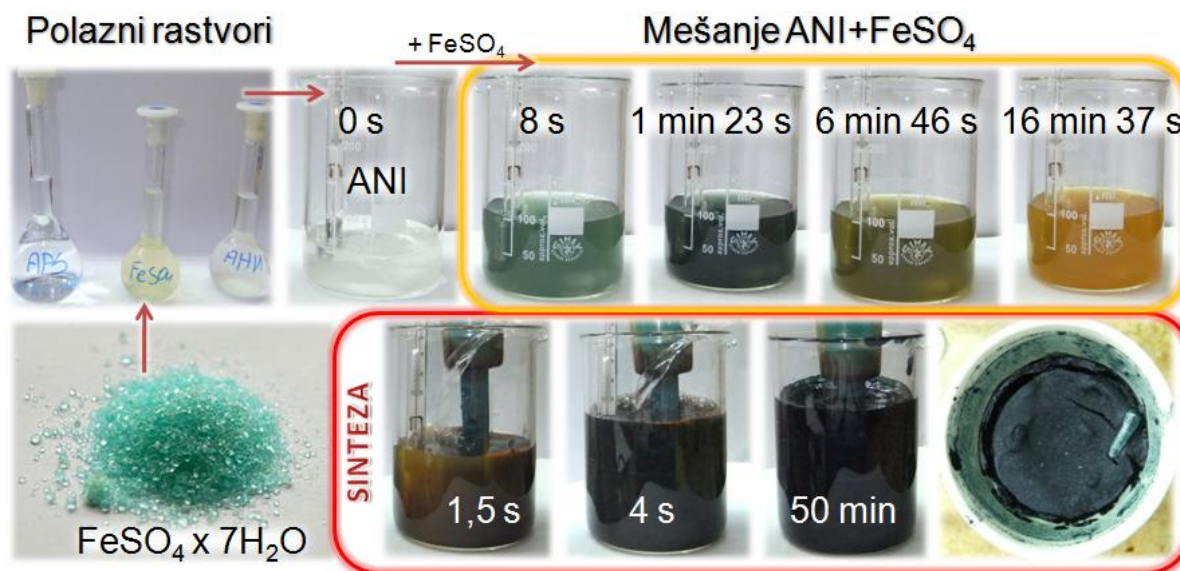


Moguć je i direktan transfer protona sa $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ na ANI, koji takođe dovodi do pojave hidratisanog taloga $\text{Fe}(\text{OH})_2$:



Uočene promene boja nastalog koloidnog rastvora/vodene suspenzije $\text{Fe}(\text{OH})_2$ od zelene do narandžaste odgovaraju literaturnim podacima, i mogu se objasniti delimičnom oksidacijom Fe^{2+} do Fe^{3+} ($\text{Fe}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3$) vazdušnim kiseonikom prisutnim u vodenom rastvoru. Mogućnost stvaranja obojenih Fe(II) i Fe(III) kompleksnih jedinjenja, u kojima osim H_2O i OH^- ligandi mogu biti i molekuli ANI, se ne može zanemariti. Promene boje prilikom mešanja ANI i FeSO_4 rastvora se najbolje uočavaju za sistem PANI-1%Fe (slika 81 gore).

Posledica gore navedenih procesa je vidljiva već nakon 5,5 s od početka dodavanja rastvora ANI u rastvor FeSO_4 (slika 81 gore). Rastvor dobija bledo-zelenu boju. Ta boja postepeno postaje tamnija i nakon 18 s prelazi u tamno-zelenu. S obzirom da je rastvor bistar, može se zaključiti da nije nagrađena veća količina taloga $\text{Fe}(\text{OH})_2$.



Slika 80. Promena boje tokom pripreme rastvora za sintezu (gore) i tokom sinteze PANI-10%Fe uzorka (donji deo slike uokviren crveno).

Površinski sloj taloga $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]$ se u prisustvu kiseonika rastvorenog u vodi oksiduje do $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]^+$ kompleksnih jona. Smeša rastvora FeSO_4 i ANI, usled navedenih procesa, od 46 s do 1 min i 3 s postepeno prelazi iz tamno-zelene u žutu boju

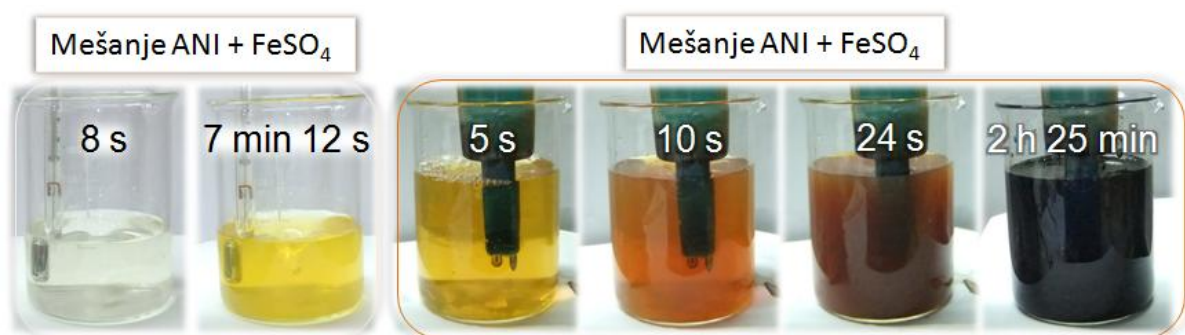
(slika 81 gore). Do kraja perioda mešanja smeša postaje neprozirna, narandžasta. Narandžasto crvenkasta boja smeše, kao i primećeno zamućenje poreklom su od taloga hidratisanog gvožđe(III) hidroksida, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3]$ (**20 min**, slika 81 gore).

Prilikom mešanja 10% FeSO_4 rastvora sa ANI promene boje su intenzivnije, a njihove promene brže (slika 80 gore) u odnosu na slučaj mešanja 1% FeSO_4 rastvora sa ANI. Vrlo brzo nakon dodavanja rastvora FeSO_4 u rastvor ANI njihova smeša postaje zelena i zamućena od taloga $\text{Fe}(\text{OH})_2$ (**8 s**, slika 80 gore). Smeša rastvora FeSO_4 i ANI je za 1 min i 23 s tamno-zelena i neprozirna. Usled mnogo veće količine stvorenog taloga $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ne postoji prelaz iz tamno-zelene u žutu i narandžastu, već tamnozeleno smeša odmah prelazi u narandžastu. Smeši treba vremena da postepeno pređe u narandžastu boju. Može se pretpostaviti da je transformacija hidratisanog $\text{Fe}(\text{OH})_2$ u $\text{Fe}(\text{OH})_3$ delimična, tj. da se dešava samo na površini $\text{Fe}(\text{OH})_2$ koloidnih čestica i/ili taloga $\text{Fe}(\text{OH})_2$, što praktično vodi inicijalnom stvaranju smeše $\text{Fe}(\text{OH})_2$ i $\text{Fe}(\text{OH})_3$ u sistemu ANI/ FeSO_4 . Zato je nakon 7 min smeša između zelene i narandžaste boje (**6 min 46 s**, slika 80 gore). Zahvaljujući neprekidnom intenzivnom mešanju vidi se da se skoro sav $\text{Fe}(\text{OH})_2$ oksidisao do $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (narandžasta boja taloga za **16 min i 37 s**, slika 80). Zelenkasta nijansa smeše je potvrda da je prisutna neka mala količina Fe^{2+} . Ta boja se zadržava do kraja perioda mešanja. Potpuni prelazak Fe^{2+} u Fe^{3+} nije bio moguć jer nema dovoljno molekula ANI (0,2 M) da prihvati vodonikove jone iz Fe^{2+} (0,36 M) kompleksa.

Mešanjem 0,1% FeSO_4 rastvora sa ANI primećuju se samo blede-žuto-zelena boja rastvornih $\text{Fe}(\text{II})$ kompleksnih jona, i u 7 min i 12 s jarko žuta boja koja verovatno potiče od nastajanja rastvornih $\text{Fe}(\text{III})$ kompleksnih jona (slika 82). Dodavanjem rastvora APS sva tri reakciona sistema menjaju boju slično sistemu PANI-0.1 (slika 51), samo su promene brže sa povećanjem koncentracije FeSO_4 (slike 80–82).

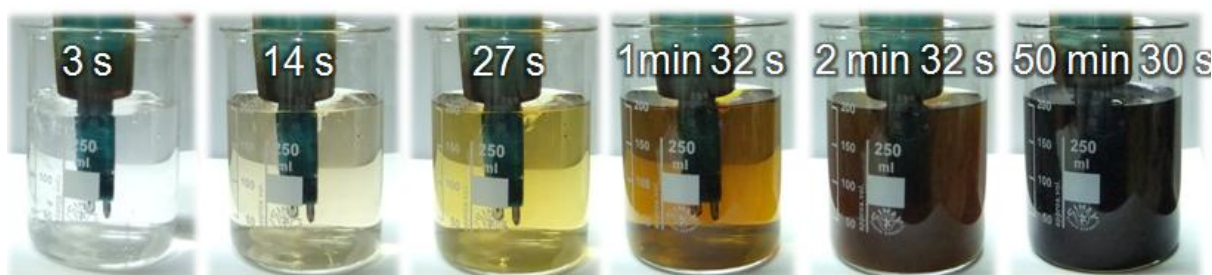


Slika 81. Promena boje tokom mešanja rastvora ANI i FeSO₄ (gore) i promene boje reakcionog sistema tokom sinteze uzorka PANI-1%Fe (dole).



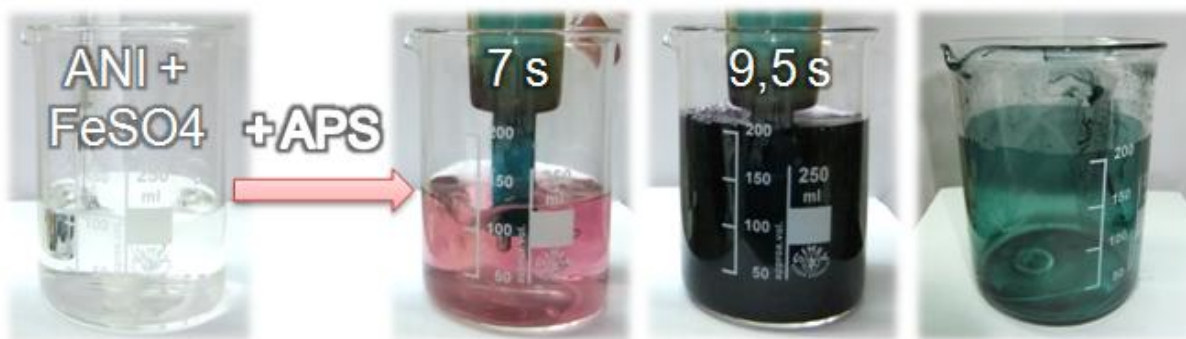
Slika 82. Promena boje tokom mešanja rastvora ANI i FeSO₄ i promena boje reakcionog sistema tokom sinteze uzorka PANI-0.1%Fe.

Druga grupa sinteza obuhvata polimerizaciju ANI u rastvoru sumporne kiseline da bi se razjasnile promene koje su uočene u sistemima bez kiseline. Reakcioni sistemi ANI/APS u kojima je dodata H_2SO_4 imaju značajno drugačiju promenu boje od odgovarajućih ANI/APS sistema bez dodatka H_2SO_4 . PANI-0.1-H⁺ reakcioni sistem (slika 83) ima sličnu promenu boje tokom sinteze, kao i reakcioni sistem PANI-0.1 (slika 51). PANI-0.1-H⁺ sistem dosta sporije menja boju, a boje imaju nijansu zelene, dok reakciona smeša ostaje bistra sve do 2,5 min. Očigledno početna pH vrednost reakcionog sistema nije dovoljno niska da potpuno spreči proces stvaranja ANI oligomera, koji je karakterističan za ANI/APS sisteme bez dodatka kiseline.



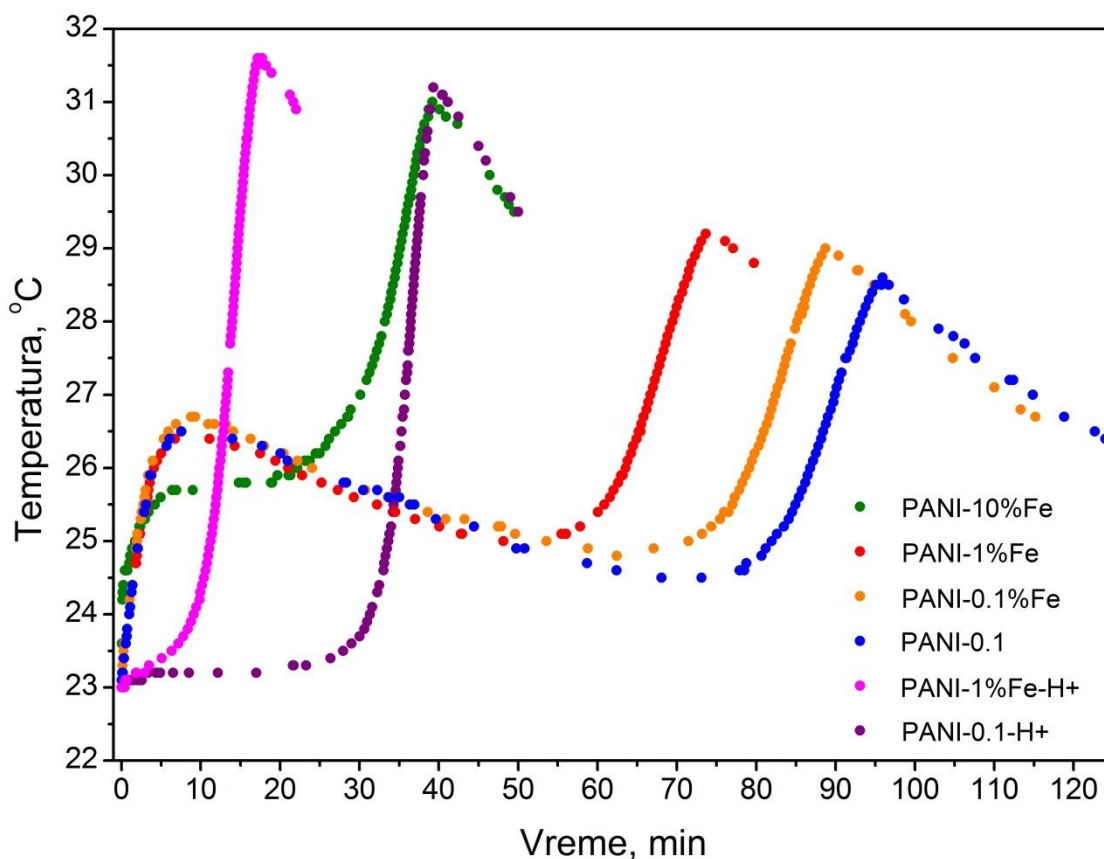
Slika 83. Promena boje reakcionog sistema tokom sinteze uzorka PANI-0.1-H⁺.

Za sistem PANI-1%Fe-H⁺, rastvor ANI i FeSO_4 u 0,05 M H_2SO_4 je bezbojan (slika 84). pošto dodatak kiseline sprečava hidrolizu $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ (jednačina 6). Početna pH vrednost reakcionog sistema je dovoljno niska da se izbegne oligomerizacija ANI. Rastvor odmah prelazi u bistru pink boju (7 s), zatim nakon 9,5 s rastvor dobija bistru tamno-ljubičastu boju i na kraju se dobija zeleni talog. Pink i ljubičasta boja potiču od potpuno oksidovane pernigranilinske forme PANI.



Slika 84. Promena boje reakcionog sistema tokom sinteze uzorka PANI-1%Fe-H+.

Krive temperatura-vreme (slika 85) pokazuju ubrzanje oksidativne polimerizacije u sistemu ANI/APS sa dodatkom FeSO_4 . Oblici temperatura-vreme kriva su veoma slični za reakcione sisteme PANI-0.1 (●), PANI-0.1%Fe (●) i PANI-1%Fe (●), sem dužine atermalnog perioda. Sa povećanjem dodate količine FeSO_4 u reakcionom sistemu ANI/APS dolazi do skraćivanja perioda između prvog i drugog temperaturnog maksimuma, tako da se ukupno vreme polimerizacije skraćuje za više od dva puta u slučaju sinteze PANI-10%Fe uzorka u odnosu na referentni PANI-0.1 uzorak.



Slika 85. Promene temperature sa vremenom prilikom sinteze uzoraka PANI-0.1 (●, plave tačke), PANI-0.1%Fe (●, narandžaste tačke), PANI-1%Fe (●, crvene tačke), PANI-10%Fe (●, zelene tačke), PANI-0.1-H+ (●, ljubičaste tačke) i PANI-1%Fe-H+ (●, roze tačke).

U dva ispitivana ANI/FeSO₄/APS sistema (PANI-0.1%Fe i PANI-1%Fe) oligomerizaciona faza je praktično ista, tj., krive se tokom prvog temperaturskog skoka skoro poklapaju, kao i u slučaju ANI/APS sistema bez dodatka FeSO₄ (PANI-0.1). Temperaturske promene tokom sinteze uzorka PANI-10%Fe se razlikuju i po obliku i po brzini od odgovarajućih temperaturskih promena koje su karakteristične za sinteze PANI-0.1, PANI-0.1%Fe, i PANI-1%Fe uzorka (●, [slika 85](#)). Brzina oligomerizacije tokom PANI-10%Fe sinteze je veća, faza oligomerizacije kraće traje, a prvi temperaturski maksimum je niži. Atermalna faza PANI-10%Fe sinteze kraće traje nego što bi se, prema trendu iz sinteze PANI-0.1, PANI-0.1%Fe i PANI-1%Fe uzorka, moglo očekivati. Tokom

oligomerizacione faze temperatura nastavlja da raste u dosta usporenom ritmu. Temperaturski skok je mnogo viši i brži tokom polimerizacione faze. Razlozi za drastično izmenjeni temperaturski profil PANI-10%Fe reakcionog sistema, u odnosu na temperaturske profile sinteza PANI-0.1%Fe i PANI-1%Fe uzoraka, leži u manjoj količini ANI (0,02 mola) u odnosu na količinu dodatog FeSO₄ (0,036 mola). Zbog toga je za očekivati da [Fe(H₂O)₆]²⁺ nije prešao u [Fe(H₂O)₄(OH)₂] talog, koji se delimično oksiduje do [Fe(H₂O)₄(OH)₂]⁺. Izvesna količina Fe²⁺ kompleksnih jona u rastvoru, pored veće količine smeše [Fe(H₂O)₄(OH)₂] i [Fe(H₂O)₃(OH)₃] taloga, prisutna je prilikom dodavanja rastvora APS i učestvuje u aktivaciji molekula APS.

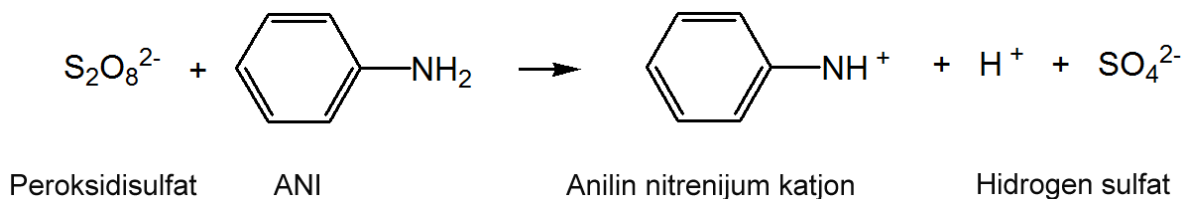
Temperaturski profil reakcionog sistema PANI-0.1-H⁺ (•, [slika 85](#)) pokazuje karakteristike klasične sinteze PANI iz kiselih rastvora. Malo povećanje temperature nakon dodatka APS, je posledica oligomerizacije manje količine neprotonovanih molekula ANI. Međutim, veći deo reakcionog sistema se ponaša slično klasičnoj sintezi PANI iz kisele sredine. Indukciona faza je vremenski period koji nastupa pre polimerizacione faze, i karakteriše se skoro konstantnom temperaturom. Zakišeljavanjem rastvora u reakcionom sistemu PANI-1%Fe-H⁺ obezbeđuje se da sva količina gvožđa bude u obliku [Fe(H₂O)₆]²⁺ kompleksnog jona u momentu dodavanja APS. Sva količina gvožđa učestvuje u aktivaciji APS. Indukciona faza prisutna u PANI-0.1-H⁺ reakcionom sistemu potpuno izostaje (•, [slika 85](#)). O tome svedoči pojava pink boje odmah nakon dodavanja rastvora APS i rastvora ANI i FeSO₄, umesto bistre plave i zelene boje rastvora karakterističnih za klasičnu sintezu PANI iz kiselih rastvora. Promena temperature tokom sinteze PANI-1%Fe-H⁺ uzorka je brža, a temperaturski skok je viši u odnosu na odgovarajuće parametre sinteze PANI-0.1-H⁺ uzorka.

4.4.2. Predlog mehanizma oksidacije ANI pomoću APS aktiviranog sa Fe^{2+} u vodenom rastvoru bez dodatka kiseline

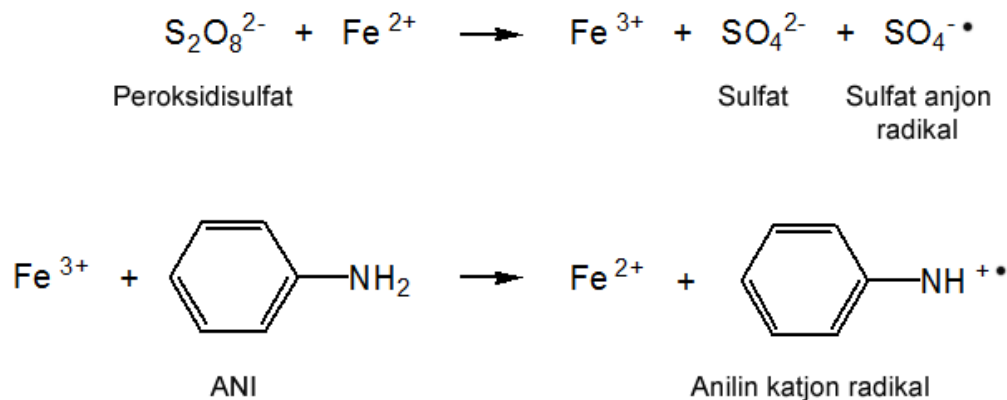
Oksidacija ANI pomoću APS u prisustvu FeSO_4 , u vodenom rastvoru bez dodatka kiseline, odigrava se u sledećim stupnjevima:

1. Inicijacija:

1a) Dvoelektronska oksidacija ANI pomoću peroksidisulfatnog jona, koja dovodi do stvaranja anilin nitrenijum katjona ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}^+$)^{1,5}:

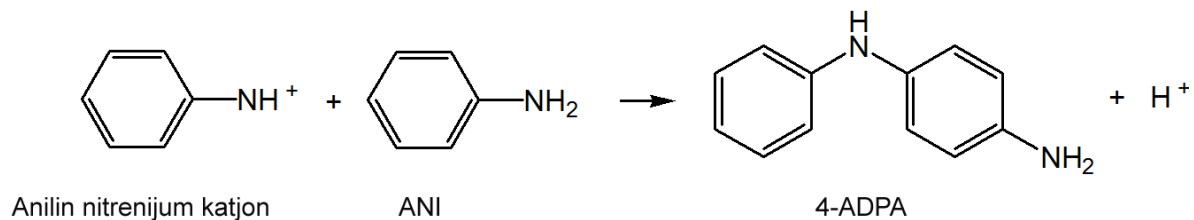


1b) Jednoelektronska oksidacija ANI pomoću Fe^{3+} i/ili sulfat anjon radikala ($\text{SO}_4^{\cdot -}$), koji nastaju oksidacijom Fe^{2+} sa peroksidisulfatom (Fe^{3+} takođe nastaje i oksidacijom Fe^{2+} sa kiseonikom iz vazduha rastvorenim u reakcionoj smeši), što dovodi do stvaranja anilin katjon radikala ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2^{\cdot +}$)^{123,133,134}:

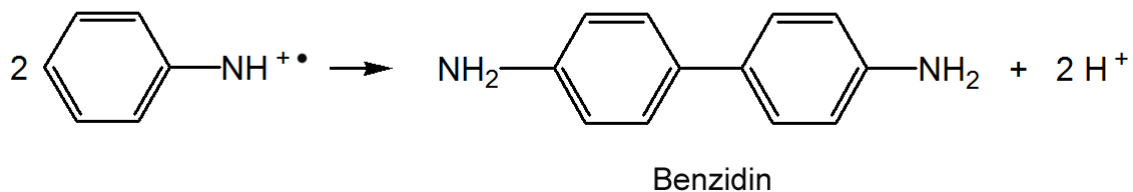
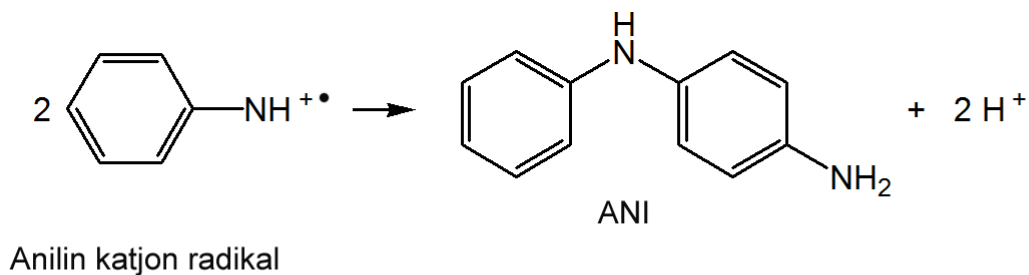


2. Dimerizacija

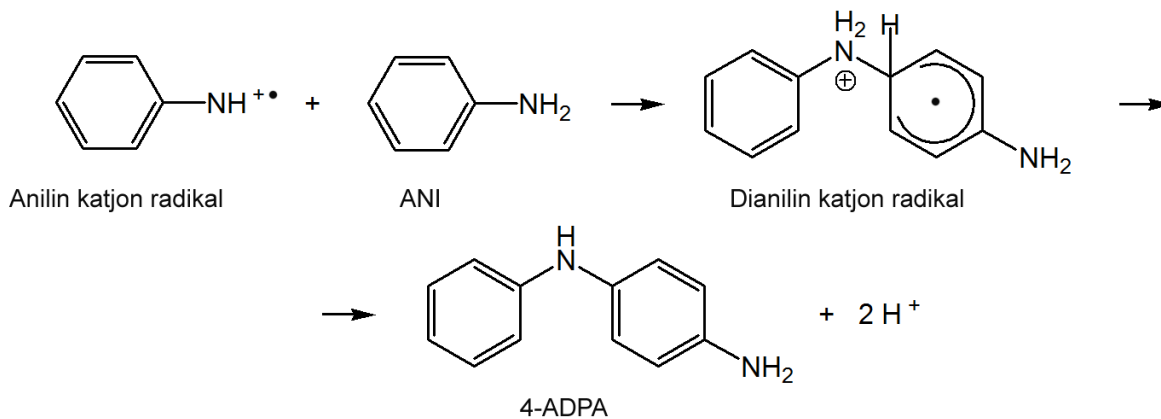
2a) $C_6H_5NH^+$ se mehanizmom elektrofilne aromatske supstitucije povezuje sa neprotonovanim molekulom ANI i daje kao glavni dimerni proizvod 4-ADPA, pri čemu je 2-ADPA sporedni proizvod^{1,5}:



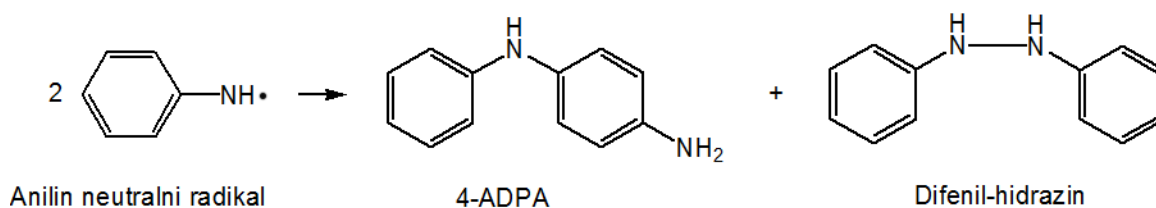
2b) Rekombinacijom anilin katjon radikala nastaju predominantno 4-ADPA molekuli, kao i molekuli benzidina⁵:



2c) Reakcija anilin katjon radikala sa anilinom, praćena jednelektronskom oksidacijom intermedijerno stvorenog dianilin katjon radikala, dovodi do stvaranja 4-ADPA kao glavnog proizvoda^{1,5}:



2d) S obzirom da je $pK_a(C_6H_5NH_2^{+}) \approx 7$, na početku reakcije u slabo baznoj/neutralnoj/slabo kiseljoj sredini ($pH \geq 6$) se očekuje i prisustvo $C_6H_5NH^{\bullet}$ (anilin neutralni radikal), koji rekombinacijom daju smešu 4-ADPA i difenil-hidrazina⁵:



3. Oligomerizacija i polimerizacija

Oligomeri anilina (dimeri, trimeri, itd.) se dalje oksiduju sa $S_2O_8^{2-}$ do iminohinonoidnih jedinjenja, kao i u slučaju oksidacije ANI sa APS bez dodatka $FeSO_4$. Međutim, za razliku od ANI/APS sistema, u ANI/ $FeSO_4$ /APS sistemu oligoanilini se dodatno oksiduju sa $SO_4^{\bullet-}$ i Fe^{3+} do oligoanilinskih katjon radikala, što dovodi do ubrzanja polimerizacije, sa najvećim uticajem na skraćenje atermalne faze. Fe^{2+} joni se regenerišu u reakciji $Fe^{3+} + C_6H_5NH_2 \rightarrow Fe^{2+} + C_6H_5NH_2^{+}$, kao i u reakcijama oksidacije oligoanilina sa Fe^{3+} , i stoga oni predstavljaju katalizator. Atermalna faza se skraćuje zato što anilin katjon radikali, nastali oksidacijom anilina sa $Fe(III)$ i sulfat radikal anjonom, brže prave 4-ADPA dimere i druge N-C4 kuplovane oligoaniline niskih molekulskih masa (trimeri, tetrameri). Linearni N-C4 kuplovani oligoanilini se u ovoj fazi dalje lako oksiduju u odgovarajuće pernigranilinske

oblike, koji se na $\text{pH} < 2$ protonuju i postaju jaka oksidaciona sredstva sposobna da započnu fazu propagacije polimerizacije anilina (druga egzotermna faza). U toku oksidacije anilina boja rastvora za uzorke PANI-0.1-1%-FeSO₄ i PANI-0.1-10%-FeSO₄ se menjala postepeno od zelene do narandžaste (zbog stvaranja kompleksa), a zatim je prelazila u tamno zelenu boju. Talog je imao tamno zelenu boju, koja je ukazivala na stvaranje PANI emeraldin soli, dok je boja filtrata bila tamno crvena. Kod uzorka PANI-0.1 rastvor je na početku bio bezbojan i postepeno je postajao tamno zelen. Boja taloga je bila tamno zelena, a filtrata bordo. Na početku reakcije izmerene su pH vrednosti za sve reakcione smeše i dobijene su sledeće vrednosti: pri sintezi uzorka PANI-0.1 bez dodatka FeSO₄ pH vrednost je bila 6,3; pri sintezi uzorka PANI-0.1-1%-FeSO₄ pH je bila 6,0; a pri sintezi uzorka PANI-0.1-10%-FeSO₄ pH vrednost je 5,0. Na kraju reakcije izmerene su sledeće pH vrednosti filtrata: za uzorak PANI-0.1 $\text{pH} = 1,2$, za uzorak PANI-0.1-1% FeSO₄ $\text{pH} = 1,2$ i za uzorak PANI-0.1-10%-FeSO₄ $\text{pH} = 1,4$. Opadanje pH vrednosti u toku reakcije polimerizacije anilina je očekivano s obzirom da se u reakciji polimerizacije anilina oslobađaju protoni iz amino grupe i sa benzenovog jezgra anilina, što sa nastalim sulfatnim jonima (nastalim redukcijom APS) daje sumpornu kiselinu kao sporedni proizvod. Na kraju, treba napomenuti da osim anilina u reakcijama oligomerizacije/polimerizacije učestvuju i aminofenil-sulfati stvoreni *in situ* kao rezultat Boyland-Sims-ove oksidacije anilina sa APS, koja se dešava na $\text{pH} \geq 4,6$ kada preovlađuju neprotonovani molekuli anilina u odnosu na anilinjum katjone.

U rastvorima ANI i manje količine Fe(II) (0,1% i 1% u odnosu na APS), Fe(II) se oksiduje do Fe(III) pre dodavanja APS. Zbog većeg oksidacionog potencijala APS od Fe(III), oligomerizacija se dešava samo pomoću APS (tabela 1). Fe(III) učestvuje kao oksidaciono sredstvo tek pri kraju atermalne faze i tokom polimerizacione faze, ubrzavajući ove dve faze (slika 85). Kada je Fe(II) u višku u odnosu na ANI (sistem PANI-KOL-10%) deo Fe(II) se oksiduje do Fe(III) pre dodatka APS i čeka atermalnu fazu. Preostala količina Fe(II) aktivira APS. Aktivirani APS ubrzava sve faze polimerizacije. Iz rastvora kiseline celokupna količina dodatog Fe(II) učestvuje u aktivaciji APS, čime se sinteza PANI odvija još brže.

4.4.3. Prinosi provodljivost uzoraka

PANI sintetisanih pomoću APS aktiviranog sa Fe^{2+}

[Tabela 17](#) sadrži osnovne podatke za uzorke sintetisane iz vode ili vodenog rastvora sumporne kiseline u prisustvu Fe^{2+} i za odgovarajuće referentne uzorke: pH vrednosti rastvora ANI neposredno pre dodatka rastvora APS (pH_0 , početna pH vrednost), pH filtrata, masa i provodljivost sintetisanog PANI uzorka, i vreme polimerizacije sinteze PANI uzoraka. Vrednosti za provodljivost i masu PANI ne pokazuju jedinstven trend. Kao što se moglo i očekivati, uzorci sintetisani uz dodatak H_2SO_4 imaju za red veličine veću provodljivost od onih sintetisanih bez dodatka kiseline. Dodatkom 1% FeSO_4 u reakcioni sistem sa kiselinom, biva sintetisan uzorak sa skoro duplo manjom vrednošću za provodljivost ($5,46 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$) od vrednosti za referentni uzorak PANI-0.1-H+ ($11,94 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$). Uzorci sintetisani iz vode pokazuju potpuno drugačiji trend. Prilikom dodavanja 0,1% FeSO_4 i 1% FeSO_4 provodljivost praktično ne menja vrednost u odnosu na referentni uzorak PANI-0.1 ($\sigma \approx 0,6 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$). U [poglavlju 6.2](#) je pokazano da od dužine trajanja oligomerizacione faze zavisi vrednost provodljivosti sintetisanih uzoraka. Od ranije je poznato da su procesi koji se odigravaju tokom oligomerizacije presudni za karakteristike PANI.

Uzorci PANI-0.1, PANI-0.1%Fe i PANI-1%Fe imaju sličan oblik krive temperatura-vreme ([slika 85](#)) kao i istu dužinu trajanja oligomerizacione faze, što upućuje na to da će njihove provodljivosti imati slične vrednosti, što je pokazano ([tabela 17](#)). Međutim, suprotno od prikazanog trenda u [poglavlju 4.3.2.](#) da se sa kraćim trajanjem oligomerizacione faze povećava provodljivost sintetisanog uzorka, ovde se sa kraćom oligomerizacionom fazom (ali i znatno većom početnom količinom Fe^{2+}) znatno smanjuje provodljivost: uzorak PANI-10%Fe ima čak skoro duplo manju provodljivost ($0,36 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$) od referentnog uzorka, i uzoraka PANI-1%Fe i PANI-0.1.

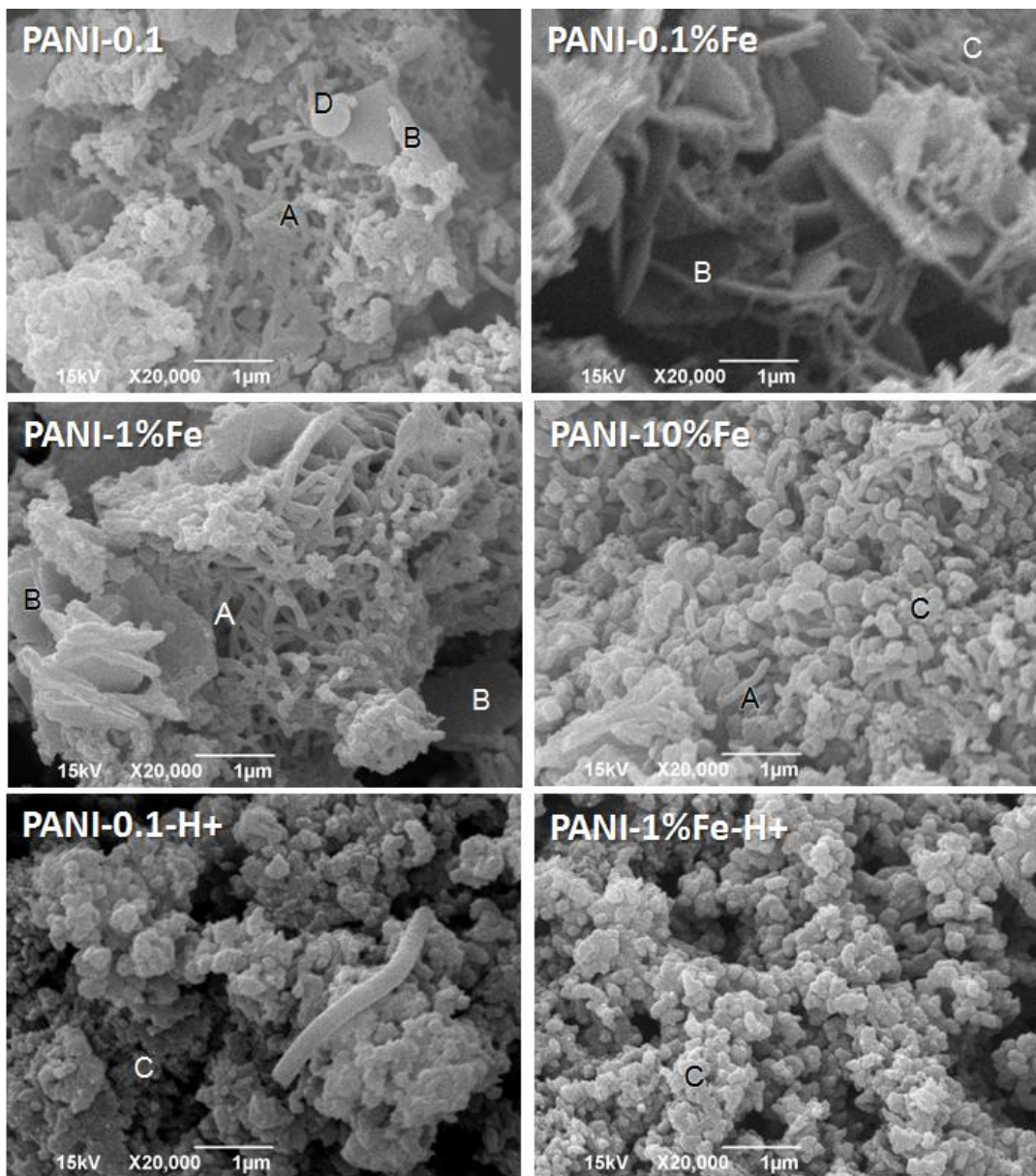
Tabela 17. Karakteristične vrednosti za sinteze PANI uzoraka iz vode u prisustvu Fe^{2+} sa kiselinom ili bez kiseline i za sinteze referentnih PANI uzoraka.

Uzorak	pH ₀	pH filtrata	m (PANI) (g)	σ ($\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$)	t _{sin} (min)
PANI-0.1	5,1	1,2	1,74	0,57	124,7
PANI-0.1%Fe	5,1	1,2	1,86	0,60	115,3
PANI-1%Fe	5,1	1,2	1,93	0,59	95,7
PANI-10%Fe	5,1	1,2	1,80	0,36	51,0
PANI-1%Fe-H+	----	1,2	1,76	5,46	22,3
PANI-0.1-H+	3,9	1,2	2,01	11,94	51,1

pH₀ – kiselost rastvora ANI pre dodatka rastvora APS, pH filtrata – kiselost filtrata, m (PANI) – masa sintetisanog PANI uzorka, σ – provodljivost sintetisanog PANI uzorka, t_{sin} – vreme sinteze

4.4.4. Morfologija uzoraka PANI sintetisanih pomoću APS aktiviranog sa Fe^{2+}

SEM mikrografije supramolekulskih struktura uzoraka sintetisanih iz vode ili vodenog rastvora sumporne kiseline u prisustvu Fe^{2+} i odgovarajućih referentnih uzoraka prikazane su na [slici 86](#). Nije primećena bitna razlika u morfologiji uzoraka PANI-0.1, PANI-0.1%Fe i PANI-1%Fe. Preovlađuju nano-/submikro- štapići/tube i nanoploče. Dimenzije i opis supramolekulskih struktura su prikazane u [tabeli 18](#). PANI-10%Fe ima mešanu morfologiju, sadrži submikro štapiće/tube i preovlađujuću nanogranularnu morfologiju. Uzorci PANI-1%Fe-H+ i PANI-0.1-H+ poseduju nanogranularnu morfologiju.



Slika 86. SEM fotografije supramolekulskih struktura PANI-0.1, PANI-0.1-H⁺, PANI-1%Fe-H⁺, PANI-1%Fe, PANI-0.1%Fe, PANI-10%Fe uzoraka: (A) nanoštapići/nanotube, (B) nanoploče, (C) nanogranule, (D) šuplje/pune submikro- i microsфере. Fotografije su snimane sa uvećanjem od 20.000 puta.

Tabela 18. Morfološke strukture i njihove dimenzije u uzorcima PANI-0.1%Fe, PANI-0.1%Fe-H+, PANI-1%Fe, PANI-10%Fe, PANI-0.1 i PANI-0.1-H+.

Uzorak	submikrosfere	nano-/submikro- štapići/tube	Preovlađujuća morfologija
PANI-0.1	d = 773–909 nm	d = 88–182 nm l = 368 nm–2,27 μm	nano-/submikro- štapići/tube nanoploče
PANI-0.1%Fe		d = 73–110 nm l = 368–985 nm	
PANI-1%Fe		d = 56–148 nm l = 368 nm–1,11 μm	
PANI-10%Fe		d = 93–515 nm l = 110 nm–1,39 μm	nanogranule (nano-/submikro- štapići/nanotube prisutne u manjoj meri)
PANI-0.1-H+			granularna
PANI-1%Fe-H+			

d – prečnik, l – dužina

4.4.5. Elementarni sastav uzoraka PANI sintetisanih pomoću APS aktiviranog sa Fe²⁺

U [tabeli 19](#) prikazani su rezultati elementarne mikroanalize sastava uzoraka sintetisanih iz vode ili vodenog rastvora sumporne kiseline u prisustvu Fe²⁺ i odgovarajućih referentnih uzoraka. Idealan atomski odnos (očekivan za standardnu emeraldin formu) ugljenika i azota ima uzorak PANI-0.1%Fe (C/N ≈ 6). Ostali uzorci dobijeni sintezom iz vode imaju malo niži odnos C/N od idealnog, dok je kod uzoraka sintetisanih iz 0,05 M rastvora H₂SO₄ sadržaj N još veći ([tabela 19](#)). Veći sadržaj azota potiče od adsorpcije NH₄⁺

jona zajedno sa HSO_4^- i SO_4^{2-} jonimana PANI. Adsorpcija je izraženija zbog boljeg dopiranja PANI sintetisanih iz kisele sredine. Procesi hidrolize PANI jedinica i adsorpcije NH_4^+ jona na PANI strukturama čine da količina N atoma bude promenljiva.

Mnogo pouzdanije je pratiti sadržaj ostalih atoma u odnosu na C atom. Svi uzorci imaju manji sadržaj sumpora ($\text{C/S} > 24$) u odnosu na idealnu vrednostu PANI-ES dopiranu SO_4^{2-} dopant jonima ($\text{C/S} = 24$) i u odnosu na PANI-ES dopiranu HSO_4^- dopant jonima ($\text{C/S} = 12$). Uzorci sa manjim udelom nanogranularne morfologije imaju manji sadržaj S atoma. Nanostrukture oligomernih templata, kao i PANI oblika izgrađenih na njima su manje pristupačne za dopiranje od granularne morfologije. Druga nepovoljna činjenica, je što se nanostrukturne morfologije dobijaju sintezom iz vode, gde je koncentracija HSO_4^- i SO_4^{2-} jona tokom sinteze manja od sinteza izvedenih u prisustvu kiselina. S tim u vezi, povećana količina dodatog FeSO_4 utiče na bolju dopiranost PANI uzoraka, što rezultuje smanjenjem C/S odnosa. Udruženi uticaj nanostrukturne morfologije i povećane koncentracije dopant jona, učinili su da uzorak PANI-1% Fe-H⁺ ima najniži C/S odnos od 24,95. Bolja dopiranost PANI struktura nije bila dovoljna za postizanje njihove bolje provodljivosti.

Odnos C/N je manji kod svih uzoraka od idealnog odnosa u PANI-ES dopirane SO_4^{2-} jonima ($\text{C/N} = 1,2$), neki uzorci imaju C/N odnos manji i od onog u PANI-ES dopirane HSO_4^- jonima ($\text{C/N} = 1,09$). Jasno je da H atom ne učestvuje samo u ugrađivanju hemijske strukture PANI lanaca i u procesu protonacije i dopiranja PANI, već se nalazi i u obliku adsorbovane vode i NH_4^+ jona. Boljom adsorpcijom NH_4^+ jona (niži C/N odnos), u uzorcima se povećava ukupan sadržaj H atoma (C/H opada). Kada bi celokupna količina PANI uzoraka bila u emeraldin obliku potpuno dopiranom HSO_4^- jonima, C/O odnos bi bio 3. Idealan C/O odnos ima uzorak PANI-0.1, ali to nije zbog idealnog dopiranja, jer je sadržaj S atoma prilično nizak ($\text{C/S} = 31,94$). Sadržaj O atoma u većoj meri je poreklom od dopant jona uzoraka sintetisanih iz kisele sredine, PANI-0.1-H⁺ ($\text{O/S} = 7,24$) i PANI-1%Fe-H⁺ ($\text{O/S} = 7,04$), u odnosu na uzorke sintetisane iz vode ($\text{O/S} = 7,97-8,24$). S obzirom da je pri nižim pH vrednostima, mogućnost ugrađivanja O atoma posredstvom procesa hidrolize oligometnih/PANI lanaca ili kopolimerizacije ANI sa aminofenolom smanjena, veća količina atoma kiseonika može se pripisati boljoj hidrataciji PANI.

Interesantno je da se u nizu uzoraka PANI-0.1, PANI-0.1%Fe i PANI-1%Fe povećava količina O u odnosu na S; O/S odnos je 7,97, 8,04 i 8,24, redom. Izgleda da hidratizirani Fe joni učestvuju u građenju kompleksa sa prvim oligomerima in a taj način povećava hidrataciju oligoanilina i PANI. PANI-10%Fe uzorak ima nešto manju vrednost O/S = 8,11. Uzorak PANI-1%Fe-H⁺ ima u početku samo hidratizirane Fe²⁺ jone, zbog čega je hidratacija oligomera i polimera značajno niža (O/S = 7,04) od hidratacije referentnog uzorka (O/S = 7,24). U stvari, PANI-1%Fe-H⁺ je najmanje hidratiziran uzorak.

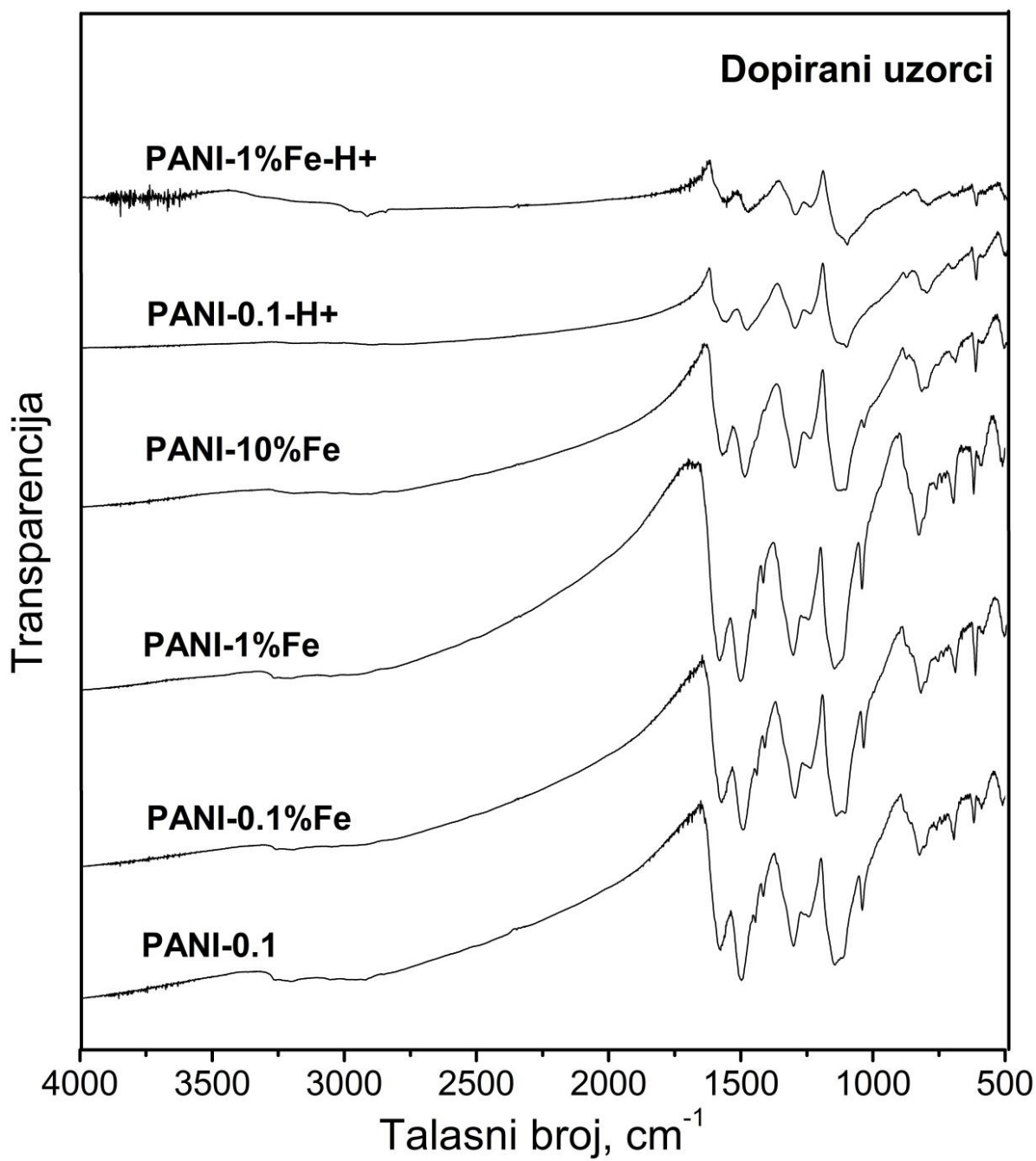
Tabela 19. Elementarni sastav protonovanih PANI-Fe, PANI-0.1 i PANI-0.1-H⁺.

Uzorak	Maseni udeo (wt%)					Atomski odnos				
	C	H	N	S	O	C/N	C/H	O/S	C/O	C/S
PANI-0.1	59,22	4,55	11,59	4,95	19,69	5,96	1,09	7,97	4,01	31,94
PANI- 0.1 % Fe	58,87	4,5	11,43	5,03	20,17	6,01	1,10	8,04	3,89	31,25
PANI-1% Fe	57,9	4,4	11,32	5,16	21,22	5,96	1,10	8,24	3,63	29,96
PANI-10% Fe	56,82	4,43	11,2	5,46	22,09	5,92	1,08	8,11	3,43	27,78
PANI-0.1-H⁺	56,84	4,58	11,27	5,92	21,39	5,88	1,04	7,24	3,54	25,63
PANI-1% Fe- H⁺	56,64	4,69	11,33	6,06	21,28	5,83	1,01	7,04	3,55	24,95

4.4.6. FTIR spektri uzoraka PANI sintetisanih pomoću APS aktiviranog sa Fe²⁺

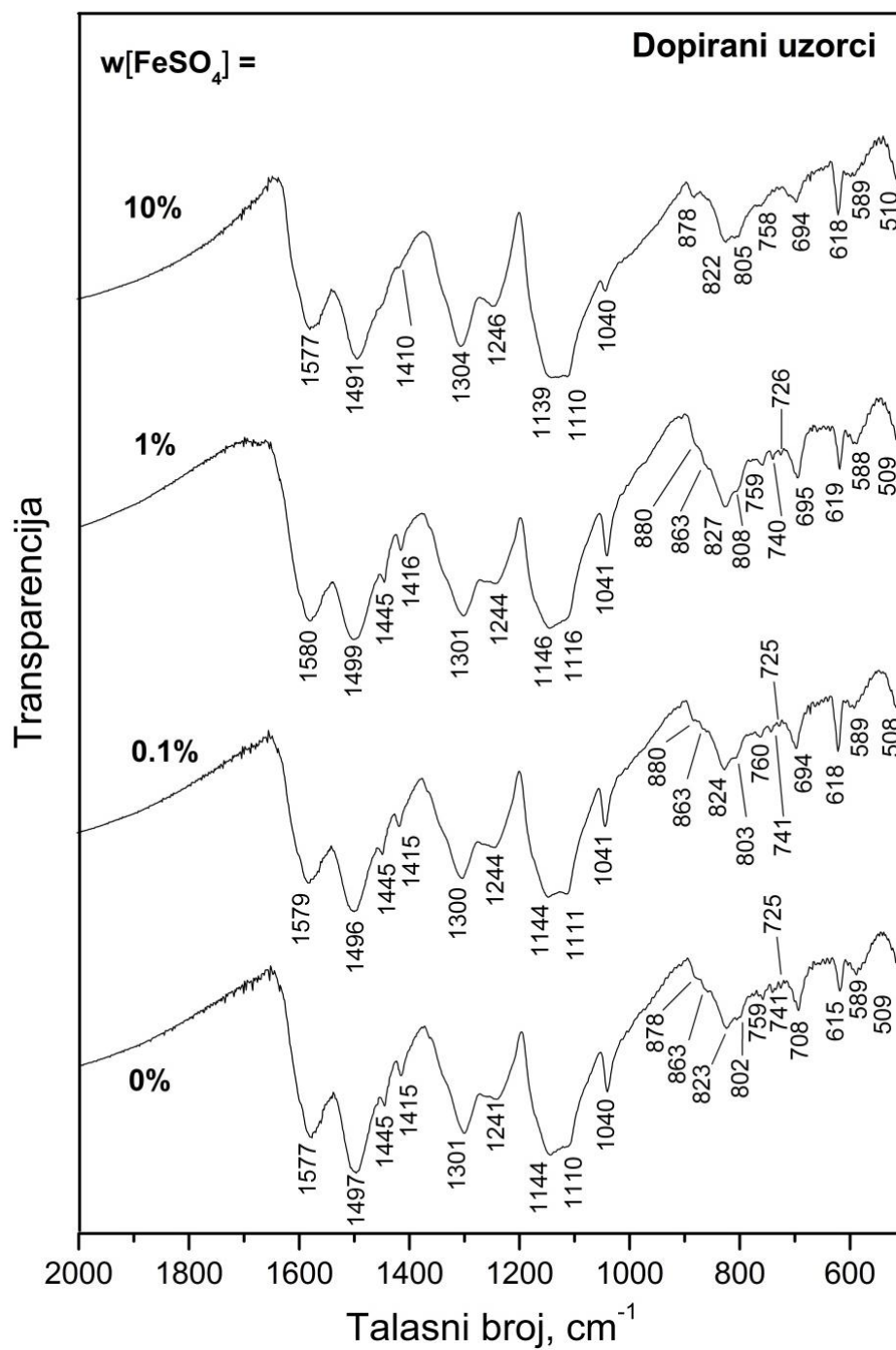
FTIR spektri uzoraka PANI sintetisanih pomoću APS aktiviranog sa Fe²⁺ prikazani su na slikama 87–89. Asignacija traka (tabele A.7 i A.8) i objašnjenja oznaka odgovarajućih vibracija (tabela A.1) nalaze se u prilogu A.

Slika 87 prikazuje spektre svih dopiranih uzoraka u oblasti od 4000 cm⁻¹ do 500 cm⁻¹. Uvećani FTIR spektri u oblasti talasnih brojeva 2000–500 cm⁻¹ odvojeno su prikazani za uzorke sintetisane iz vode (slika 88) i iz 0,05 M H₂SO₄ (slika 89). Na prvi pogled se ne mogu primetiti razlike između spektara PANI-0.1, PANI-0.1%Fe i PANI-1%Fe uzoraka (slika 87). Detaljna analiza (slika 88) pokazuje da se te razlike sastoje u minimalnom pomeranju položaja nekih traka i neznačajnoj promeni njihovog relativnog intenziteta. Navedeno zapažanje potkrepljuje pretpostavku da je za ove uzorke mehanizam oligomerizacije indentičan, kao i da se tokom atermalne i polimerizacione faze ništa suštinski ne menja, sem količine dodate, slabo oksidujuće vrste (Fe³⁺). Spektri uzoraka sintetisanih iz rastvora 0,05 M H₂SO₄ su međusobno slični, ali se razlikuju od uzoraka sintetisanih iz vode po tome što nemaju trake oligomera. Zajedničko svim uzorcima je da trake provodne PANI-ES forme dominiraju njihovim FTIR spektrima. Te trake su izraženije kod uzoraka sintetisanih iz 0,05 M rastvora H₂SO₄, potvrđujući njihove značajno veće vrednosti elektroprovodljivosti.



Slika 87. FTIR spektri dopiranih uzoraka PANI-0.1 i PANI-Fe u spektralnoj oblasti 4000–500 cm⁻¹.

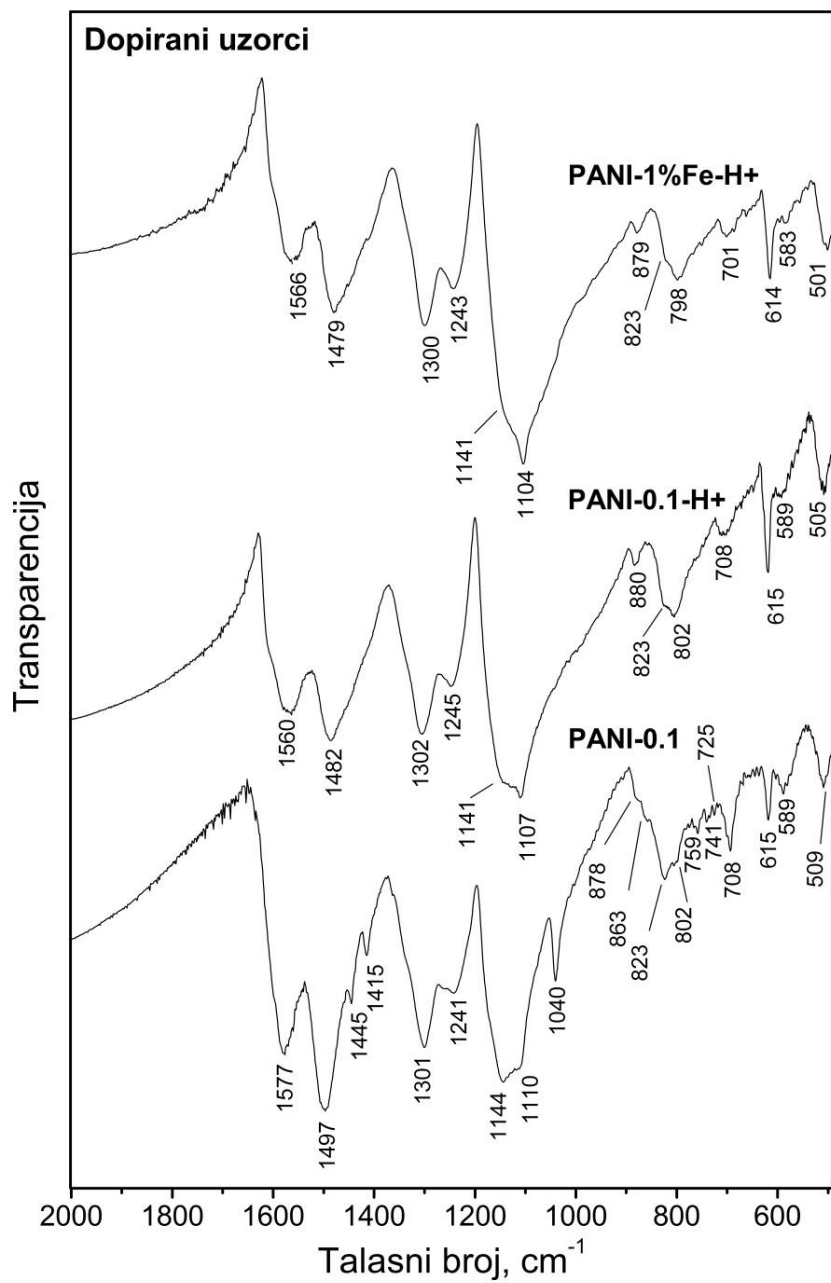
Svi spektri sadrže traku $\nu_s(\text{C}=\text{C})_Q/\nu_s(\text{C}\sim\text{C})_{\text{SQ}}$ vibracija u opsegu talasnih brojeva 1577–1580 cm^{-1} (uzorci sintetisani iz H_2O) i 1560–1566 cm^{-1} (uzorci sintetisani iz vodenog rastvora H_2SO_4). Trake $\nu_s(\text{C}=\text{C})_B$ u spektru uzoraka sintetisanih iz vode su najintenzivnije i pomerene su ka većim vrednostima talasnih brojeva (1491–1499 cm^{-1}) u odnosu na uzorke sintetisane iz rastvora H_2SO_4 (1479–1482 cm^{-1}). Trake $\nu(\text{C}-\text{N}_{\text{sec}})_{1,4}$ vibracija na 1300–1304 cm^{-1} (uzorci sintetisani iz H_2O) i na 1300–1302 cm^{-1} (uzorci sintetisani iz H_2SO_4) nisu međusobno pomerene, ali su im intenziteti niži za uzorke sintetisane iz vode. Trake $\nu(\text{C}-\text{N}^+)_{\text{polaron}}/\nu(\text{C}-\text{N})_{\text{BBB}}$ na 1241–1246 cm^{-1} za uzorke sintetisane iz H_2O su intenzivnije od traka istih vibracija na 1243–1245 cm^{-1} za uzorke sintetisane iz H_2SO_4 . Najupečatljivije razlike u spektru dva tipa uzoraka su trake $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_3)\text{HSO}_4^-/\nu(\text{C}-\text{NH}^+=)$ na 1110–1116 cm^{-1} (uzorci sintetisani iz H_2O) i 1104–1107 cm^{-1} (uzorci sintetisani iz H_2SO_4), odnosno na 1139–1146 cm^{-1} (uzorci sintetisani iz H_2O) i na 1141 cm^{-1} (uzorci sintetisani iz H_2SO_4). Traka koja odgovara vibracijama HSO_4^- dopant jona $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_3)\text{HSO}_4^-$ je najintenzivnija i najšira u spektrima PANI sintetisanih iz H_2SO_4 . Traka $\gamma(\text{C}-\text{H})_{1,4}$ vibracija bolje dopiranih PANI segmenata na 798–802 cm^{-1} je najintenzivnija traka u supstitucionom regionu (900–600 cm^{-1}) kod PANI uzoraka sintetisanih iz kisele sredine. Uz ovu traku se pojavljuje rame $\gamma(\text{C}-\text{H})_{1,4}$ vibracija manje dopiranih PANI segmenata na 823 cm^{-1} . Tu su još i trake dopant anjona HSO_4^- i SO_4^{2-} na 879–880 cm^{-1} , 614–615 cm^{-1} i 583–589 cm^{-1} . Za razliku od uzoraka sintetisanih iz rastvora H_2SO_4 , najintenzivnija traka u spektrima uzoraka sintetisanih iz vode je $\gamma(\text{C}-\text{H})_{1,4}$ vibracija lošije protonovanih PANI segmenata na položaju 823–827 cm^{-1} , dok se $\gamma(\text{C}-\text{H})_{1,4}$ vibracije bolje protonovanih PANI segmenata pojavljuju kao rame na 802–808 cm^{-1} . Manja količina dopant jona ogleda se u pojavi ramena na 878–880 cm^{-1} umesto trake, zatim manjih intenziteta traka na 615–619 cm^{-1} i na 588–589 cm^{-1} .



Slika 88. Normirani FTIR spektri dopiranih uzoraka PANI-0.1, PANI-0.1%Fe, PANI-1%Fe i PANI-10%Fe u spektralnoj oblasti 2000–500 cm⁻¹.

Veći deo uzorka je sačinjen od para-disupstituisanih, protonovanih i dopiranih anilinskih jedinica, gradeći PANI emeraldin so formu. Međutim PANI uzorci sintetisani iz vode manjim delom su sastavljeni od kratkih i razgranatih lanaca, nastalih tokom oligomerizacije faze. Na ovo ukazuju trake na $\approx 863 \text{ cm}^{-1}$ poreklom od $\gamma(\text{C-H})_{1,2,4}$ vibracija i traka na $\approx 1445 \text{ cm}^{-1}$ koja se pripisuje $\nu(\text{C=C})_{\text{mono}}$ i/ili $\nu(\text{C=C})_{1,2,4}$ vibracijama, onda slabe trake $\gamma(\text{C-H})_{\text{mono}}$ i $\gamma(\text{C-H})_{1,2}$ vibracija na $759\text{--}760 \text{ cm}^{-1}$, $740\text{--}741 \text{ cm}^{-1}$ i $725\text{--}726 \text{ cm}^{-1}$ i $\gamma(\text{C-C})_{\text{mono}}$ na $694\text{--}708 \text{ cm}^{-1}$. Još jedna traka koje nema u spektrima uzoraka sintetisanih iz rastvora H_2SO_4 je traka $\nu_s(\text{C=C})_{\text{PHZ}}$ vibracija na $1415\text{--}1416 \text{ cm}^{-1}$. Na kovalentno vezivaje sulfatnih i sulfonatnih grupa za aromatične prstenove ukazuje traka na $\approx 1040 \text{ cm}^{-1}$ koja potiče od $\nu_s(\text{O=S=O})\text{OSO}_3^-/\nu_s(\text{O=S=O})\text{SO}_3^-$ vibracija.

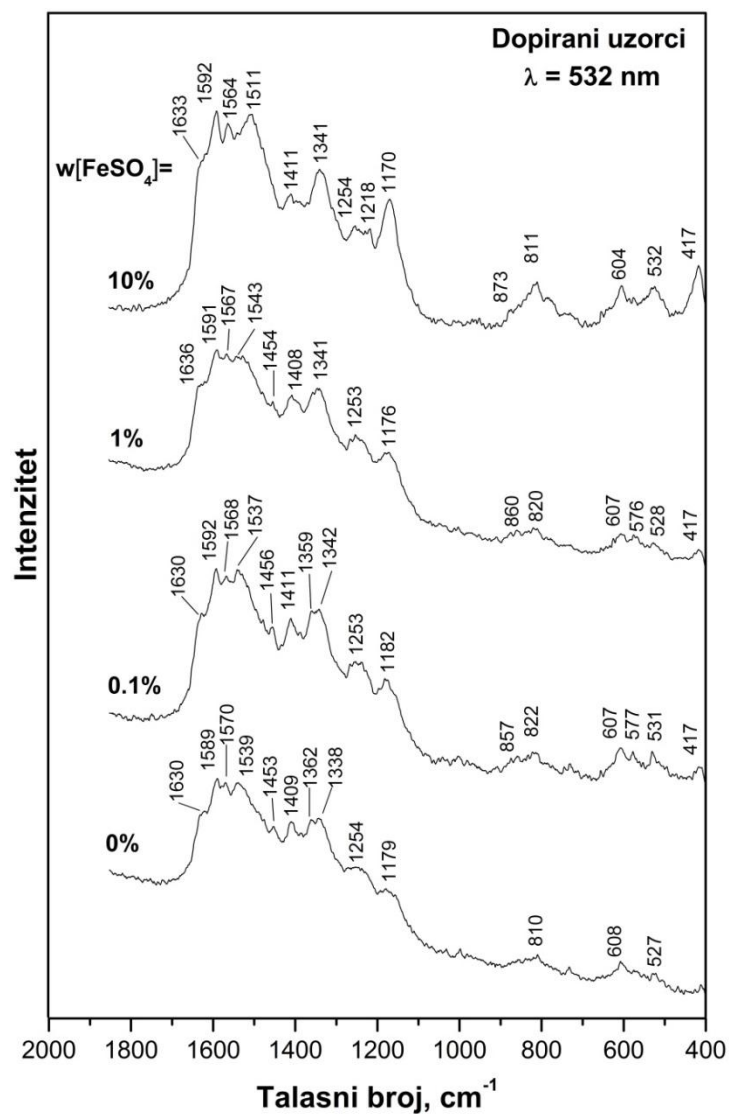
Promene mehanizma sinteze usled istovremenog prisustva Fe^{2+} i Fe^{3+} jona na početku sinteze PANI-10%Fe u odnosu na ostale sinteze iz vode se vide i kroz FTIR spektar. Spektar PANI-10%Fe po izgledu se nalazi između grupe spektara uzoraka sintetisanih iz vode i grupe spektara uzoraka sintetisanih iz rastvora H_2SO_4 . Sličnost PANI-10%Fe FTIR spektra PANI-10%Fe sa ostalim spektrima uzoraka sintetisanih iz vode se ogleda u prisustvu traka razgranatih lanaca OANI. Međutim, te trake su značajno smanjenog intenziteta: traka $\gamma(\text{C-H})_{\text{mono}}$ i $\gamma(\text{C-H})_{1,2}$ vibracija na 758 cm^{-1} , traka $\gamma(\text{C-C})_{\text{mono}}$ vibracija na 694 cm^{-1} , traka od $\nu_s(\text{C=C})_{\text{PHZ}}$ vibracija na 1410 cm^{-1} , traka $\nu_s(\text{O=S=O})\text{OSO}_3^-/\nu_s(\text{O=S=O})\text{SO}_3^-$ vibracija na 1040 cm^{-1} . Trake poreklom od $\gamma(\text{C-H})_{\text{mono}}$ i $\gamma(\text{C-H})_{1,2}$ vibracija, zatim $\gamma(\text{C-H})_{1,2,4}/\nu(\text{C=C})_{1,2,4}$ vibracija su odsutne. Pojavila se traka od HSO_4^- jona na 878 cm^{-1} . Postoje trake koje se po izgledu i intenzitetu nalaze između dve grupe uzoraka. Najistaknutije trake u spektru $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_3)\text{HSO}_4^-/\nu(-\text{NH}^+=)$ na $1110 \text{ cm}^{-1}/1139 \text{ cm}^{-1}$ međusobno su približnih intenziteta. Traka $\gamma(\text{C-H})_{1,4}$ vibracija bolje protonovanih PANI segmenata na 805 cm^{-1} se po intenzitetu približila traci slabije protonovanih PANI segmenata na 822 cm^{-1} . Manji broj traka oligomernih, razgranatih ANI struktura i struktura sa PHZ prstenovima i odsustvo nekih oligomernih traka, ukazuju da je u uzorku PANI-10%Fe bilo templata za nastanak nano-/submikro-štapići/tuba. Međutim, njihov broj nije dovoljan za formiranje veće količine ovih struktura i granularna morfologija je preovlađujuća.



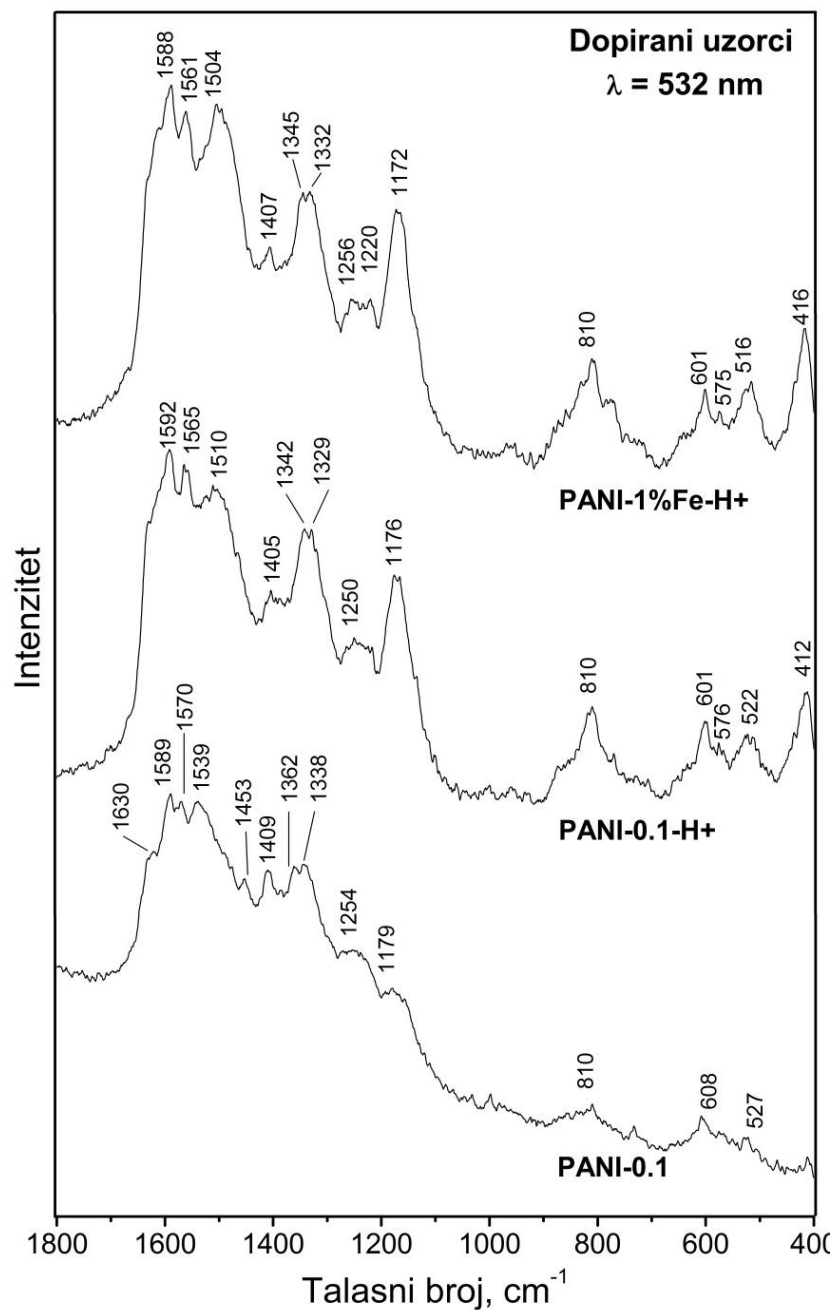
Slika 89. Normirani FTIR spektri dopiranih uzoraka PANI-0.1, PANI-0.1-H+ i PANI-1%Fe-H+ u spektralnoj oblasti 2000–480 cm^{-1} .

4.4.7. Ramanski spektri uzoraka PANI sintetisanih pomoću APS aktiviranog sa Fe^{2+}

Ramanski spektri uzoraka PANI-0.1, PANI-0.1%Fe, PANI-1%Fe i PANI-10%Fe prikazani su na [slici 90](#) i [slici 91](#). Assignacija traka ([tabele B.7](#) i [B.8](#)) i objašnjenja oznaka odgovarajućih vibracija ([tabela B.1](#)) nalaze se u prilogu B.



Slika 90. Normirani ramanski spektri dopiranih uzoraka PANI-0.1, PANI-0.1%Fe, PANI-1%Fe i PANI-10%Fe u spektralnoj oblasti $2000\text{--}400 \text{ cm}^{-1}$. Talasna dužina pobuđujućeg laserskog zračenja je 532 nm.



Slika 91. Normirani ramanski spektri dopiranih uzoraka PANI-0.1, PANI-0.1-H+ i PANI-1%Fe-H+ u spektralnoj oblasti 1800–400 cm^{-1} . Talasna dužina pobuđujućeg laserskog zračenja je 532 nm.

Ramanski spektri se mogu podeliti na dve grupe spektara. Jedna grupa se sastoji iz međusobno skoro podudarnih spektara, koji pripadaju PANI uzorcima sintetisanih iz vode:

PANI-0.1, PANI-0.1%Fe i PANI-10%Fe (slika 90). Druga grupa spektara potiče od uzoraka sintetisanih iz rastvora H₂SO₄: PANI-0.1-H⁺ i PANI-1%Fe-H⁺ (slika 91). Opet se izdavaju PANI-10%Fe uzorak po tome što je njegov ramanski spektar na prelazu između dve grupe spektara (slika 90).

Najintenzivnije trake u spektrima svih PANI uzoraka su trake $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{Q}}/\nu(\text{C}\sim\text{C})_{\text{SQ}}$ vibracija na 1588–1597 cm⁻¹, $\nu(\text{C}-\text{C})_{\text{Q}}$ vibracije standardnih PANI segmenata i *N*-fenilfenazinskih jedinica na 1561–1570 cm⁻¹. Treća u grupi veoma jakih traka se kod uzoraka sintetisanih iz vode javlja na 1539–1543 cm⁻¹ i poreklom je od $\delta(\text{N}^+-\text{H})$ vibracija. Ova traka je kod uzoraka sintetisanih iz rastvora H₂SO₄ i PANI-10%Fe pomenjena na 1504–1511 cm⁻¹. Ove tri trake su jače kod uzoraka PANI-0.1-H⁺, PANI-1%Fe-H⁺ i PANI-10%Fe.

I druge trake karakteristične za polaronsku strukturu PANI-ES su intenzivnije u spektrima uzoraka sintetisanih iz rastvora H₂SO₄ i PANI-10%Fe: $\delta(\text{C}-\text{H})_{\text{SQ}}$ u oblasti 1170–1182 cm⁻¹, dublet u oblasti 1342–1362 cm⁻¹ i 1329–1341 cm⁻¹ od $\nu(\text{C}\sim\text{N}^+)$ linearnih jedinica i $\nu(\text{C}-\text{N}^+)$ protonovanih PHZ prstenova. Traka dubleta na većim talasnim brojevima može poticati od dela PANI uzoraka sa slabijom protonacijom i kraćom konjugacijom.

Slaba traka u oblasti 1630–1636 cm⁻¹ u spektrima PANI uzoraka sintetisanih iz vode prelazi u rame na ≈ 1633 cm⁻¹ u spektru PANI-10%Fe da bi u potpunosti iščezla kod uzoraka sintetisanih iz rastvora H₂SO₄. Ova traka se pripisuje $\nu(\text{C}\sim\text{C})$ vibracijama B, PHZ i fenoksazinskih prstenova. Traka $\nu(\text{C}=\text{N})_{\text{Q}}$ vibracija na 1453–1456 cm⁻¹ je prisutna samo u uzorcima sintetisanim iz vode. I druge trake na talasnim brojevima 1405–1411 cm⁻¹, 575–577 cm⁻¹ i 412–417 cm⁻¹ su indikacija da i uzorci sintetisani iz kisele sredine imaju u okviru svojih oligoanilinskih/PANI struktura u nekoj meri strukturne jedinice PHZ tipa.

4.4.8. UV-Vis spektri uzoraka PANI sintetisanih pomoću APS aktiviranog sa Fe²⁺

UV-Vis spektri uzoraka sintetisanih pomoću APS aktiviranog sa Fe²⁺ jonima (slika 92) se mogu podeliti na grupu spektara uzoraka sintetisanih iz vode i spektara uzoraka sintetisanih iz rastvora H₂SO₄. Apsorpcijske trake karakteristične za PANI-EB razlikuju se između ove dve grupe spektara i po relativnim intenzitetima i po vrednostima talasnih dužina.

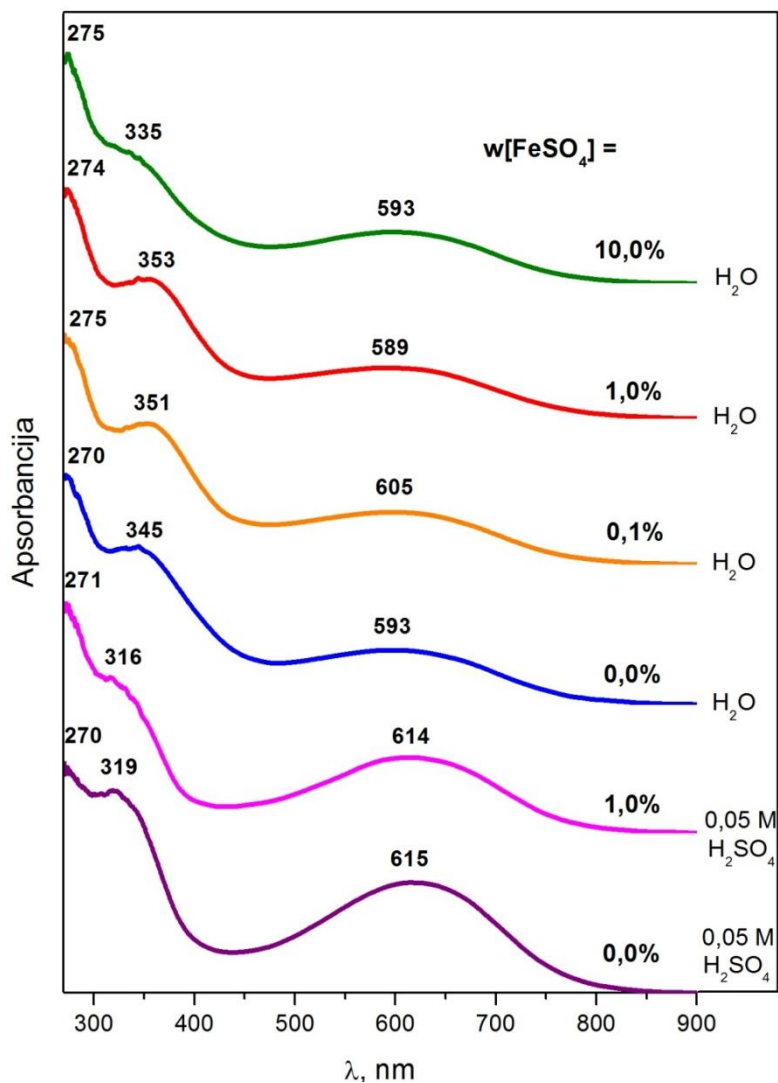
UV-Vis spektri PANI-0.1-H+ i PANI-1%Fe-H+

Ekscitonska traka B→Q prelaza na 614 nm i 615 nm uzoraka PANI-1%Fe-H+ i PANI-0.1-H+, redom, ne odstupa mnogo od vrednosti za standardnu PANI-EB formu (≈634–637 nm). Može se reći da postoje kraći OANI/PANI lanci¹¹⁶. Mali hipsokromni pomeraj B→Q trake, ipak, govori o tome da je zastupljenost lanaca sa kraćom konjugacijom mala u odnosu na izduženije, konjugovanije lance standardne PANI-EB forme. Traka $\pi \rightarrow \pi^*$ prelaza u okviru B jedinica sa maksimumima na 316 i 319 nm za PANI-1%Fe-H+ i PANI-0.1-H+, redom, je po položaju bliska položaju ove trake kod standardne PANI-EB^{67,116,117}. Treća traka uočena na oko 270 nm kod oba uzorka sintetisana iz rastvora H₂SO₄ blizu je poziciji trake $(\pi \rightarrow \pi^*)_Q$ prelaza nađene kod potpuno oksidovane pernigranilin bazne forme PANI (283 nm)¹¹⁸ odnosno položaju $(\pi \rightarrow \pi^*)_Q$ trake za prstenove Q karaktera (oko 270 nm)¹³⁵. Ova traka se ne nalazi u spektrima standardne PANI-EB¹¹⁸ i ukazuje na prisustvo drugačijih segmenata („defekata”) u sintetisanim uzorcima, koji su oksidovaniji u odnosu na EB, a moguće i oligomerni.

UV-Vis spektri PANI-0.1, PANI-0.1%Fe, PANI-1%Fe i PANI-10%Fe

UV-Vis spektri uzoraka sintetisanih sa aktiviranim APS iz vode pokazuju traku $(\pi \rightarrow \pi^*)_Q$ vezanu za prstenove hinonoidnog karaktera na 270–275 nm. Crveni pomeraj drugog $\pi \rightarrow \pi^*$ prelaza u B prstenovima $(\pi \rightarrow \pi^*)_B$ na poziciju 335–353 nm u odnosu na poziciju oko 319 nm u spektrima uzoraka sintetisanih iz rastvora kiseline sugerise pojačano grananje kod

PANI uzoraka sintetisanih iz vode⁶⁴. Uočeni hipsohromni i hipohromni pomeraj trake B→Q prelaza (589–605 nm) kod uzoraka sintetisanih iz vode je karakterističan za nešto smanjenu dužinu lanaca (oligomeri koji su razgranati i sadrže specifične segmente kao npr. PHZ tipa) i konjugaciju. Pojačano prisustvo razgranatih PANI lanaca i struktura PHZ tipa, narušavaju planarnost aromatičnih prstenova, remeteći konjugaciju PANI lanaca.



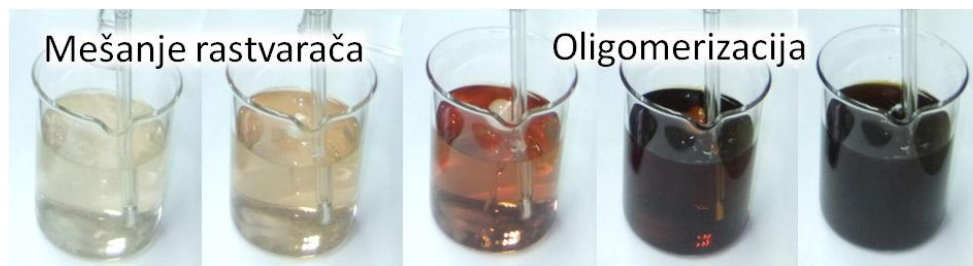
Slika 92. Normirani UV-Vis spektri rastvora uzoraka PANI-0.1-H⁺, PANI-1%-Fe-H⁺, PANI-0.1, PANI-0.1%Fe, PANI-1%Fe i PANI-10%Fe u NMP u oblasti talasnih dužina od 270 nm do 900 nm.

4.5. OKSIDATIVNA POLIMERIZACIJA/OLIGOMERIZACIJA ANI U SMEŠAMA KORASTVARAČA I VODE BEZ DODATKA KISELINE

4.5.1. Tok polimerizacije/oligomerizacije

U ovom poglavlju je praćen tok sinteze PANI u smeši organskog rastvarača i vode. Zabeležene su i analizirane promene temperature i pH vrednosti tokom sinteze zajedno sa osnovnim karakteristikama uzoraka (masa i provodljivost).

U slučaju oksidacije ANI u vodi bez dodatka templata, u početku, bezbojna reakciona smeša menja boju preko žute (3 s; [slika 23](#)), crvene (6 s; [slika 23](#)) i braon (12 s; [slika 23](#)) (karakteristične za OANI) do tamno-zelene (karakteristične za provodnu emeraldin so formu) u 30-tom minutu (kraj sinteze). Intenzivna promena boje od bledo-žute do crvene i braon kreće odmah nakon dodavanja bezbojnog rastvora APS u bezbojan rastvor ANI u organskom rastvaraču ([slika 93](#)). Promena boje je skoro završena tokom prvog minuta sinteze.

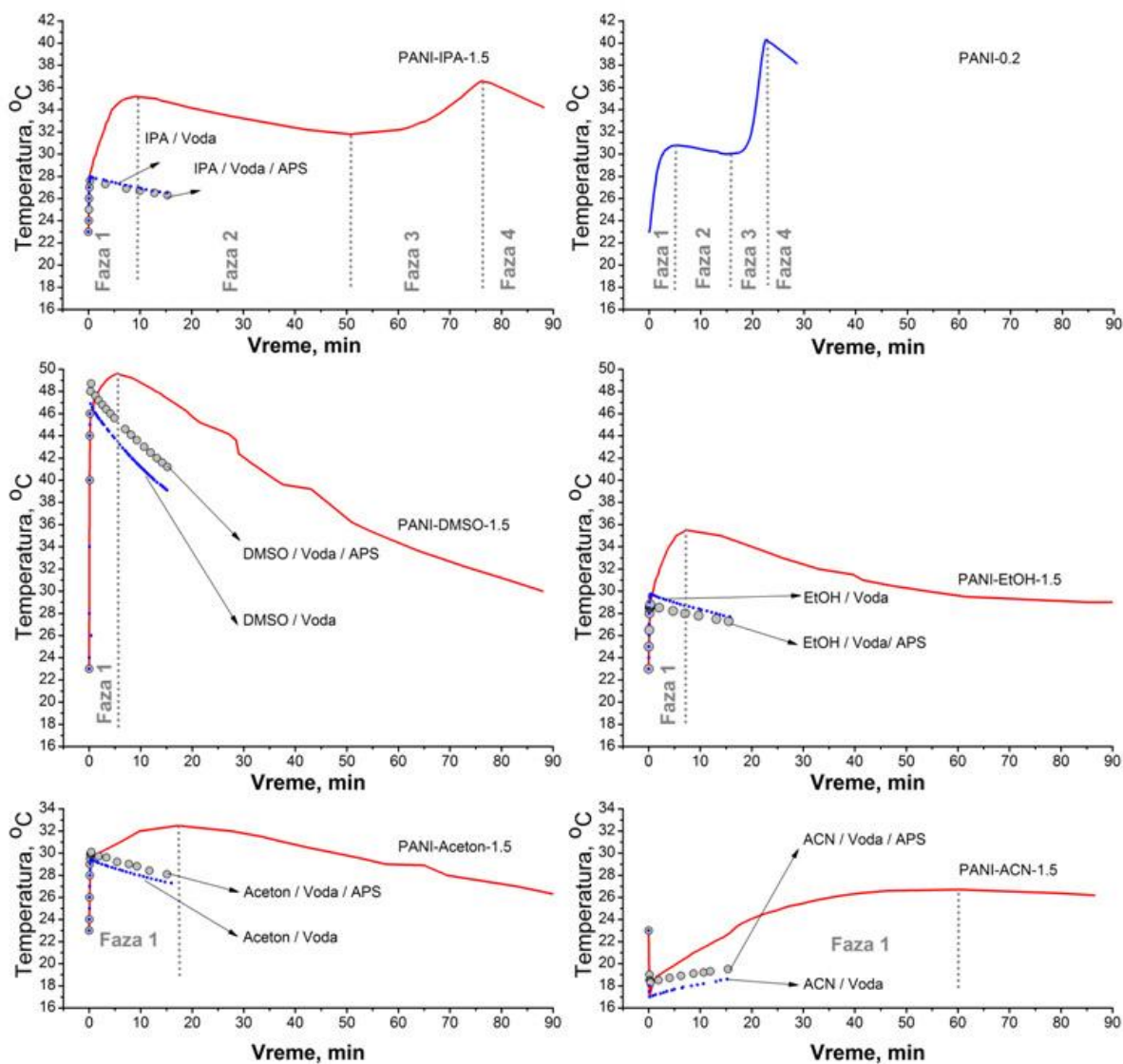


PANI-Aceton	3 s	6 s	13 s	30 s	1,5 min
PANI-ACN	5 s	7 s	17 s	1,5 min	4 min
PANI-DMSO	----	3 s	----	8 s	----
PANI-EtOH	----	0,5 s	3 s	----	17 s
PANI-IPA	----	5 s	10,5 s	16 s	23 s

Slika 93. Izgled reakcionog sistema tokom oksidacije ANI u voda/ACN smeši. Reakcioni sistemi vode i drugih korastvarača prolaze kroz slične promene boje, ali u različitim temperaturnim intervalima, prikazanim u tabeli ispod fotografije sa odgovarajućom bojom reakcionog sistema.

Do završetka sinteze nije primećena tamno-zelena boja emeraldin soli. Podaci o vremenima promene boja (tabela na slici 93) pokazuju da je tempo oksidacije ANI najbrži u smeši EtOH/voda, zatim u smeši DMSO/voda, aceton/voda, IPA/voda i najsporija oksidacija je primećena u smeši ACN/voda. Nakon 1,5 h sve reakcione smeše su još uvek braon boje. Ova činjenica ukazuje da su produkti oksidativne polimerizacije ANI u svim smešama polarni rastvarač/voda bez dodatka kiseline neprovodni.

Temperaturski profil sinteze PANI-0.2 uzorka (slika 94) ima dve egzotermne faze (faza 1 i faza 3) odvojene atermalnom fazom (faza 2), karakteristično za sintezu PANI pomoću metode opadajućeg pH, kada početne vrednosti pH kreću iz neutralnih ili slabo kiselih uslova^{1,24,101}. Ove faze odgovaraju fazama snižavanja pH vrednosti sistema u odgovarajućim pH profilima (PANI-0.2; slika 95). Pad pH vrednosti dešava se zato što molekuli ANI oslobađaju protone tokom svoje oksidativne oligomerizacije/polimerizacije. Na početku oksidativnih procesa (pH = 8,43 pre dodatka rastvora APS; slika 95) ANI je uglavnom prisutan u obliku neprotonovanog molekula, koji se lako oksiduje u prisustvu APS⁵. Brza oligomerizacija ANI molekula je prva egzotermna faza (**Faza 1**; slika 94 i slika 95), koja se završava nakon dostizanja prvog temperaturskog maksimuma. Razgranati oligomeri se formiraju tokom ove faze. Sledeća je atermalna faza (**Faza 2**; slika 94 i slika 95) obeležena opadanjem pH vrednosti od $\approx 3,5$ do $\approx 2,5$ (slika 95). Tokom ove faze oksidacija je skoro zaustavljena, jer u datom opsegu pH vrednosti manje oksidabilni anilinium katjoni preovlađuju nad neprotonovanim molekulima ANI (pH ima vrednost ispod $pK_a = 4,6$ anilinium katjona), a istovremeno je koncentracija APS snižena^{4,5,112}.

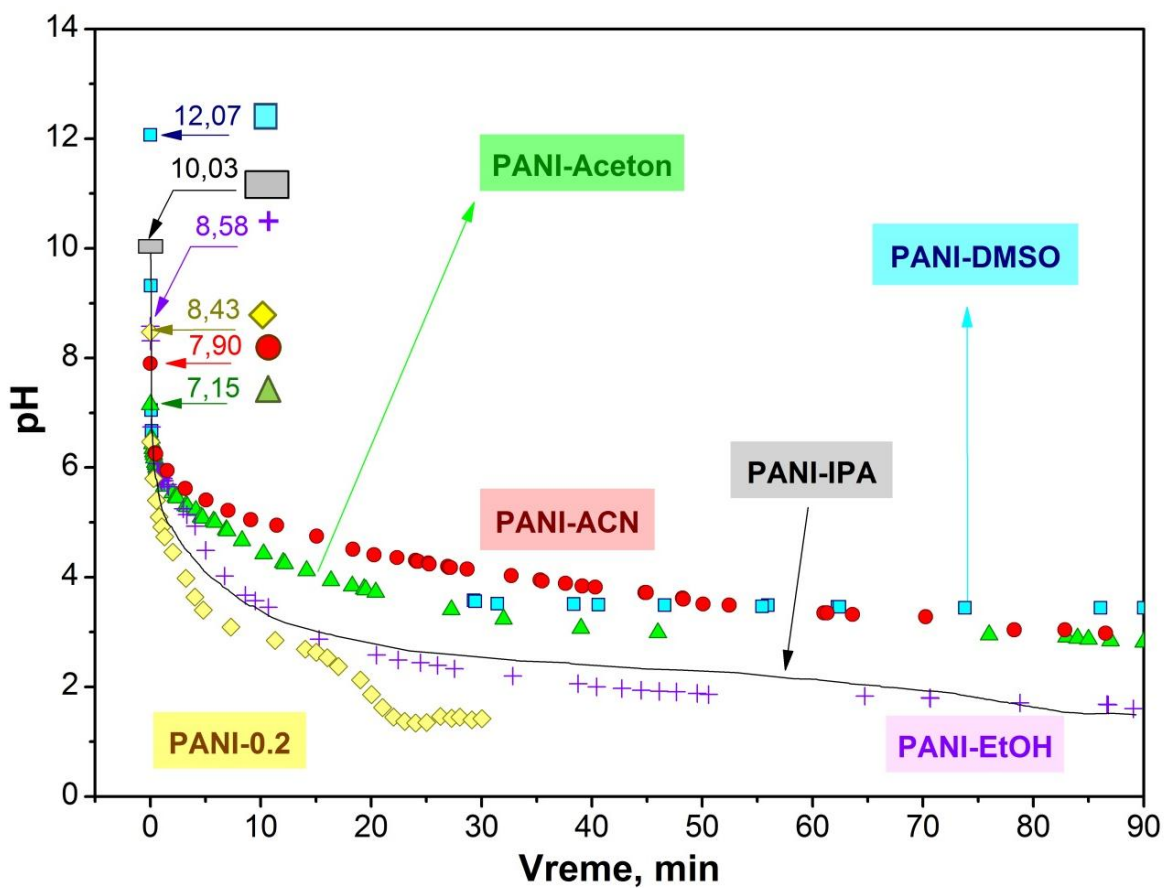


Slika 94. Temperaturski profil oksidacije ANI pomoću APS u vodi (PANI-0.2), i u smeši vode i korastvarača (50 vol.%) (linije crvene boje): sinteza PANI-IPA-1.5, PANI-DMSO-1.5, PANI-EtOH-1.5, PANI-Aceton-1.5, PANI-ACN-1.5. Temperaturski profili sistema korastvarač/voda/APS (bez dodatka ANI) i sistema korastvarač/voda (bez dodatka ANI i APS) su prikazani sivim krugovima i plavim tačkama, redom.

U trećoj fazi intenzivnog formiranja polimera (propagacija) javlja se novi, strmi temperaturski skok (slika 94), praćen daljim padom pH od pH ~2,5 do~1 (slika 95). Nakon protonacije na pH vrednostima ispod 2,5, OANI pernigranilinskog tipa su rastvorljiviji, i pored preostalog APS, dovoljno su jaka oksidaciona sredstva da oksiduju anilinijum katjone i OANI nižih oksidacionih stanja (leukoemeraldin/protoemeraldin). Tokom ove faze dominantno je N-C4 povezivanje ANI jedinica^{24,112}.

U poslednjoj, takozvanoj postpolimerizacionoj fazi (**Faza 4**; slika 94), polimerizacioni procesi se mogu nastaviti preko redoks reakcija (redoks ravnoteža) između oligomera nigranilinskog/pernigranilinskog tipa sa ANI/anilinijum katjonima i oligomera protoemeraldinskog/nigranilinskog tipa. APS u ovoj fazi nije prisutan⁶⁸.

Može se zapaziti da prisustvo polarnog organskog rastvarača produžava Fazu 1 (oligomerizaciona faza) oksidacije ANI, neznatno u slučaju DMSO (0,3 min) i EtOH (2,3 min) i značajno u slučaju IPA (9,1 min), acetona (12,2 min) i ACN (53,8 min) (crvene krive; slika 94). Tokom prvih momenata, oko 0,2 min nakon početka mešanja rastvora ANI i APS, porast temperature za sinteze izvedene u smeši vode sa acetonom, DMSO, EtOH i IPA je linearan (slika 94) i nagib ($\Delta T_{in}/\Delta t_{in}$) je znatno strmiji u odnosu na odgovarajući nagib za sintezu iz čiste vode (tabela 20). U ACN/voda sredini temperatura prvo opada naglo, zbog endoternog mešanja vode i ACN, a zatim se stalno povećava do dostizanja temperaturskog maksimuma. Nakon 1,5 h od početka mešanja ANI i APS rastvora, reakcioni sistem u IPA/voda medijumu prolazi kroz sve četiri faze sinteze, dok je u svim ostalim smešama voda/organski rastvarač primećena samo jedna egzotermna faza (slika 94). Temperaturski maksimum u Fazi 1 (T_{Imax}) je znatno veći u DMSO/voda, i malo veći u smešama aceton/voda, EtOH/voda i IPA/voda u poređenju sa oksidacijom ANI u vodi (tabela 20).



Slika 95. Promene pH vrednosti za vreme oksidacije ANI pomoću APS u vodi (sinteza PANI-0.2) i u smešama vode i korastvarača (50 vol.%) (sinteza PANI-IPA-1.5, PANI-DMSO-1.5, PANI-EtOH-1.5, PANI-Aceton-1.5 i PANI-ACN-1.5). Prve pH vrednosti rastvora ANI/vode i ANI/korastvarač u vremenu $t = 0$ s, zabeležene pre dodatka rastvora APS, su označene strelicama.

Tabela 20. Podaci za temperaturski profil oksidacije (prvi temperaturski maksimum, početni nagib krive temperatura u funkciji od vremena), masa i električna provodljivost uzoraka sintetisanih u vodi i u smešama korastvarač/voda.

Rastvarač	ϵ_r (20 °C)	$\Delta T_{in}/\Delta t_{in}$ (°C/min)	T_{Imax} (°C)	m1,5 (g)	m24 (g)	$\sigma_{1,5}$ (S/cm)	σ_{24} (S/cm)
Aceton/voda	21	28,9	32,5	0,316	2,973	$7,1 \cdot 10^{-9}$	$7,1 \cdot 10^{-8}$
ACN/voda	36,6	-51,3	26,7	0,158	2,415	$1,1 \cdot 10^{-9}$	$8,4 \cdot 10^{-7}$
DMSO/voda	47,2	102,0	49,6	1,258	1,267	$3,6 \cdot 10^{-7}$	$1,4 \cdot 10^{-7}$
EtOH/voda	25,3	21,4	35,5	1,858	2,960	$2,8 \cdot 10^{-8}$	$4,7 \cdot 10^{-7}$
IPA/voda	20,2	25,4	35,2	3,038	3,035	$2,1 \cdot 10^{-6}$	$1,5 \cdot 10^{-6}$
Voda	80,1	2,5	30,8	3,739		$3,8 \cdot 10^{-3}$	

$\epsilon_r(20\text{ }^\circ\text{C})$ – relativna dielektrična konstanta tečnosti na 20 °C, $\Delta T_{in}/\Delta t_{in}$ – početni nagib krive temperatura u funkciji od vremena; T_{Imax} – prvi temperaturski maksimum; m1,5 i m24 – mase uzoraka nastalih nakon 1,5 h i 24 h sinteze u voda/korastvarač sistemima, redom; $\sigma_{1.5}$ i σ_{24} – provodljivosti uzoraka nastalih nakon 1,5 h i 24 h sinteze u voda/korastvarač sistemima, redom.

Eksperimentalno smo ustanovili do koje mere entalpije mogućih oksidacija organskih korastvarača (EtOH¹³⁶, DMSO^{137,138}, aceton¹³⁹ i IPA pomoću APS (sivi krugovi; slika 94) i/ili entalpije mešanja korastvarača i vode (plave tačke; slika 94) doprinose ukupnoj termohemiji proučavanih sistema. Primećeno je da je mešanje vode sa acetonom, DMSO, EtOH i IPA egzoterman proces, dok je mešanje vode sa ACN endoterman proces (plave tačke; slika 94). Temperaturski profili sistema korastvarač/voda bez dodatka ANI i APS otkriva da entalpija mešanja vode i korastvarača značajno doprinosi početnoj promeni temperature reakcionih sistema za vreme oksidacije ANI sa APS u smešama polarni organski rastvarač/voda. Na osnovu oduzimanja temperaturskih profila mešanja korastvarača i vode (plave tačke; slika 94) od ukupnog temperatursog profila (crvene linije; slika 94) može se zaključiti da oksidacija ANI pomoću APS u smešama vode i polarnih organskih rastvarača nije brža, kako je to na prvi pogled izgledalo (slika 94). Zapravo, procesi oksidacije su sporiji, sa sporijim oslobađanjem toplote u poređenju sa

odgovarajućom oksidacijom ANI u vodi. Temperaturni profili mešanja vodenog rastvora APS i korastvarača bez prisustva ANI (sivi krugovi; [slika 94](#)) su veoma slični odgovarajućim profilima za sisteme voda/korastvarač (50 vol.%) bez prisustva ANI i APS (plave tačke; [slika 94](#)), što znači da se oksidacija organskog rastvarača pomoću APS ne dešava pod primenjenim reakcionim uslovima.

Najveći pad pH vrednosti dešava se u prvim trenucima (prvih 0,2 min) oksidativne polimerizacije ANI u vodi i u njenim smešama sa polarnim organskim rastvaračima ([slika 95](#)). Nagli početni pad pH vrednosti ANI rastvora nakon dodatka APS rastvora može se samo delimično pripisati oslobađanju protona sa ANI molekula tokom brze oksidativne oligomerizacije. Dodavanje vodenog rastvora APS (pH \approx 3) u rastvor ANI dovodi do pada pH, zbog kisele prirode amonijum jona ($\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+$). Brzina kasnijeg sniženja pH zavisi isključivo od brzine oligomerizacionih/polimerizacionih procesa. Na osnovu pH profila, očigledno je da se dodavanjem polarnih organskih rastvarača značajno usporava oksidativna polimerizacija ANI pomoću APS ([slika 95](#)), tj., smanjenje pH je sporije u smešama korastvarač/voda nego u vodenim sistemima. U vodi pH nastavlja brzo da opada, sve do kraja prve egzotermne faze (oligomerizaciona faza), zatim pH opada veoma sporo za vreme atermalne faze, i konačno drugi nagli pad pH vrednosti se dešava tokom druge egzotermne faze (polimerizaciona faza), završavajući sa pH = 1,42 ([slika 95](#)). Ukupna brzina opadanja pH u reakcionim sistemima dešava se prema redosledu PANI-0.2 > PANI-EtOH > PANI-Aceton > PANI-ACN > PANI-IPA ([slika 95](#)), i opadanje pH je praćeno istovremenim porastom temperature ([slika 94](#)).

pH kriva za sintezu PANI-DMSO uzorka je specifična: nakon prvog pada pH koji je najviše izražen među ispitivanim sistemima, dalje opadanje pH je skoro potpuno zaustavljeno, ukazujući na oligomernu prirodu oksidacionih proizvoda DMSO/voda. Na kraju vremenskog perioda od 1,5 h, smanjenje pH vrednosti stagnira do vrednosti 3,0–3,5 u reakcionim smešama sa acetonom, ACN i DMSO, dok reakcione smeše sa EtOH i IPA nakon 1,5 h imaju vrednost pH od 1,61 i 1,51, redom. Drugi pad pH, karakterističan za drugu egzotermnu fazu oksidacije ANI pomoću APS u vodi, nije primećen ni u jednoj od smeša voda/korastvarač. Važno je napomenuti da odsustvo i drugog temperaturnog skoka i drugog pada pH ne mora obavezno da znači da nije došlo do polimerizacije. Međutim, pH

> 2 je siguran znak da oksidacija ANI nije stigla dalje od oligomerizacije. Zahvaljujući pH vrednostima izmerenim nakon 1,5 h u sistemima aceton/voda (pH = 2,82), ACN/voda (pH = 2,98) i DMSO/voda (pH = 3,44) može se sa sigurnošću zaključiti da nije došlo do polimerizacije, dok se u sistemima EtOH/voda (pH = 1,61) i IPA/voda (pH = 1,51) polimerizacija dogodila u periodu od 1,5 h. Nakon 24 h, krajnje pH vrednosti pokazuju da su uzorci PANI-Aceton-24 (pH = 1,10), PANI-ACN-24 (pH = 1,41) i PANI-EtOH (pH = 1,18) polimerni materijali, dok je PANI-DMSO-24 (pH = 2,95) najverovatnije oligomerne prirode. Iz literature je poznato da do oksidativne polimerizacije ne dolazi u čistim DMSO i NMP rastvaračima, zato što obe supstance imaju bazni karakter²⁵. Baznost rastvarača ima negativan efekat i sprečava polimerizaciju. Pokazalo se da je količina DMSO u DMSO/voda smeši u našim eksperimentima dovoljno visoka da prekine rast oligomernih lanaca.

Pretpostavljamo da bolja solvatacija ANI i njegovih oligomera u polarnim organskim rastvaračima u odnosu na njihovu solvataciju u vodi, kao posledica dodatnih hidrofobnih interakcija etil grupa etanola ili metil grupa acetona, ACN i DMSO sa benzenovim i hinonoidnim prstenovima ANI i OANI, je verovatno glavni uzrok produžavanja faze 1, 2 i 3 oksidativne polimerizacije ANI pomoću APS u smešama korastvarač/voda u odnosu na odgovarajuću sintezu PANI u čistoj vodi. Smanjenje vrednosti dielektrične konstante nakon dodavanja acetona (ϵ_r [aceton] = 21,0 na 20 °C)¹², ACN (ϵ_r [ACN] = 36,6 na 20 °C)¹², DMSO (ϵ_r [DMSO] = 47,2 na 20 °C)¹², EtOH (ϵ_r [EtOH] = 25,3 na 20 °C)¹² i IPA (ϵ_r [IPA] = 20,2 na 20 °C)¹² u vodu (ϵ_r [voda] = 80,1 na 20 °C)¹², takođe može doprinosti usporenoj oksidaciji ANI pomoću APS, s obzirom da neke redoks reakcije imaju manju brzinu u rastvaračima sa nižom dielektričnom konstantom¹⁴⁰.

4.5.2. Prinos i provodljivost produkata polimerizacije/oligomerizacije ANI u smešama korastvarača i vode

Produženje vremena sinteze (t_{sin}) sa 1,5 h na 24 h povećalo je prinos uzoraka PANI-ACN, PANI-Aceton i PANI-EtOH, dok to produženje nije uticalo na prinos uzoraka PANI-DMSO i PANI-IPA. Reakcija polimerizacije u slučaju PANI-DMSO je bila zaustavljena već nakon 6-togminuta. Polimerizacija kod PANI-IPA je bila završena u prvih 1,5 h. Sporije sinteze su pokazale relativno veću promenu prinosa nakon produženja t_{sin} : PANI-ACN-24 (12 puta veći prinos) > PANI-Aceton-24 (10 puta veći prinos) > PANI-EtOH-24 (1,6 puta veći prinos) (tabela 20).

PANI uzorci sintetisani iz smeša korastvarač/voda imaju 4–6 reda veličine manje provodljivosti nego PANI sintetisan iz vode (tabela 20). Provodljivost PANI opada prema redosledu PANI-0.2 > PANI-IPA > PANI-DMSO > PANI-EtOH > PANI-Aceton > PANI-ACN za uzorke dobijene nakon 1,5 h, ali je redosled za provodljivost nakon 24 h sinteze PANI-0.2 > PANI-IPA > PANI-ACN > PANI-EtOH > PANI-DMSO > PANI-Aceton (tabela 20). Interesantno je da se opadanje provodljivosti PANI ne može direktno vezati za smanjenje dielektrične propustljivosti rastvora u kojima se odigravala sinteza (voda > DMSO > ACN > EtOH > aceton). Treba imati u vidu da su razlike u provodljivostima među PANI uzorcima sintetisanim u smešama korastvarač/voda manje izražene sa produženjem t_{sin} .

4.5.3. Elementarna analiza produkata polimerizacije/oligomerizacije ANI u smešama korastvarača i vode

C/N atomski odnos PANI uzoraka sintetisanih u prisustvu acetona, ACN i EtOH (tabela 21) je veći (6,13–6,98) od onog kod provodne PANI sulfat/hidrogen sulfat emeraldin soli (6,00), ukazujući na adsorpciju molekula organskih rastvarača pored

adsorpcije molekula vode u uzorcima PANI-Aceton, PANI-ACN i PANI-EtOH. Povećani C/N atomski odnos može biti i posledica hidrolize diiminohinoidnih jedinica PANI do hinoidnih jedinica sa kiseonikovim atomima u svojoj strukturi. C/N atomski odnos PANI uzoraka sintetisanih u prisustvu DMSO (tabela 21) je niži (3,99–5,36) nego kod provodne PANI sulfat/hidrogen sulfat emeraldin soli, ukazujući na adsorbovani (ili zarobljeni) amonijum sulfat/hidrogen sulfat u PANI-DMSO uzorcima.

Tabela 21. Eksperimentalno određeni elementarni sastav sintetisanih PANI uzoraka (C, H, N, i S; sadržaj O je izračunat koristeći se vrednostima za ostale atome) i izračunati sastav PANI emeraldin hidrogen sulfata (PANI-EHS) i PANI emeraldin sulfatne soli (PANI-ES).

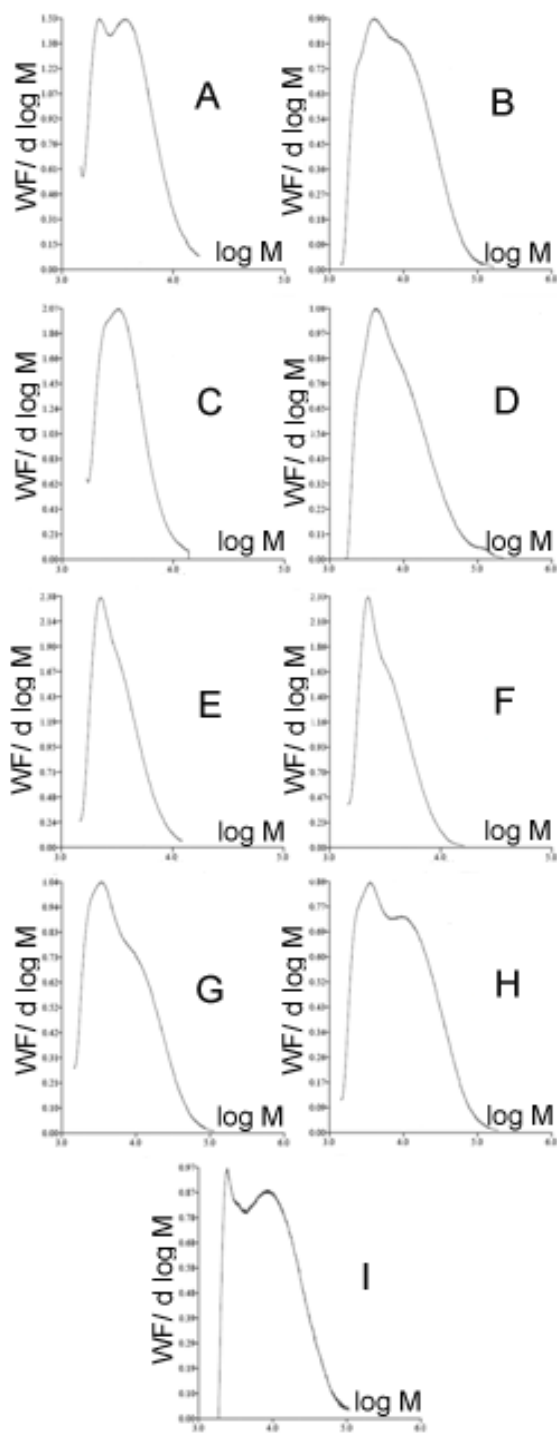
Uzorak	C (wt.%)	H (wt.%)	N (wt.%)	O (wt.%)	S (wt.%)	C/N (atomski)	N/S (atomski)	O/S (atomski)
PANI-Aceton-1.5	68,06	4,94	11,37	13,73	1,90	6,98	13,70	14,48
PANI-Aceton-24	59,46	4,32	11,12	20,11	4,99	6,24	5,10	8,08
PANI-ACN-1.5	70,20	4,74	11,91	11,75	1,40	6,87	19,48	16,82
PANI-ACN-24	59,98	4,15	11,18	20,01	4,68	6,26	5,47	8,57
PANI-DMSO-1.5	48,20	5,33	14,07	22,63	9,77	4,00	3,30	4,64
PANI-DMSO-24	57,35	5,01	12,47	18,40	6,77	5,36	4,22	5,45
PANI-EtOH-1.5	58,22	5,68	11,09	20,81	4,20	6,12	6,04	9,93
PANI-EtOH-24	59,57	4,21	11,10	20,17	4,95	6,26	5,13	8,17
PANI-0.2	57,61	4,51	11,20	21,74	4,94	6,00	5,19	8,82
PANI-EHS	51,61	3,97	10,03	22,91	11,48	6,00	2,00	4,00
PANI-ES	62,59	4,38	12,17	13,90	6,96	6,00	4,00	4,00

Značajno manja količina sumpora (1,40–4,99 wt.%; [tabela 21](#)), tj. značajno veći N/S atomski odnos PANI uzoraka sintetisanih u prisustvu acetona, ACN i EtOH (5,10–19,48; [tabela 21](#)) od N/S odnosa za PANI sulfat/hidrogen sulfat emeraldin so (6,96–11,48 wt.% S; N/S atomski odnos = 2,0–4,0), jasno pokazuje manju dopiranost uzoraka PANI-Aceton, PANI-ACN i PANI-EtOH nego PANI emeraldin sulfata i hidrogen sulfata. Činjenica da se sadržaj S, tj. N/S atomski odnos poluprovodljivih PANI-DMSO uzoraka ($\approx 10^{-7}$ S/cm, [tabela 20](#)) dobro slaže sa vrednostima karakterističnim za provodnu PANI sulfat/hidrogen sulfat emeraldin so, pre se može pripisati prisustvu adsorbovanih/zarobljenih DMSO molekula u PANI-DMSO uzorcima nego prisustvu segmenata PANI sulfat/hidrogen sulfat emeraldin soli.

O/S atomski odnosi svih sintetisanih uzoraka (4,64–16,82; [tabela 21](#)) su značajno veći nego što se može očekivati za “standardni” PANI koji sadrži sulfat/hidrogen sulfat anjone (4,00). Najverovatnije je to posledica prisustva strukturnih jedinica sa O atomima (hinonoid, aminofenol, i td.) i adsorpcije rastvarača sa atomima kiseonika.

4.5.4. Gel propusna hromatografija produkata polimerizacije/oligomerizacije ANI u smešama korastvarača i vode

Efekti rastvarača na raspodelu molekulskih masa (MWD) ispitivanih OLIGO/PANI uzoraka su značajni ([slika 96](#)). Bimodalna MWD je zabeležena za uzorak PANI-0.2 ([slika 96I](#)) u skladu sa prethodnim literaturnim podacima za PANI sintetisan pod sličnim reakcionim uslovima u vodi bez dodatka kiseline²⁴. GPC analiza je pokazala da uzorci PANI-Aceton-1.5, PANI-ACN-1.5, PANI-DMSO-1.5 i PANI-DMSO-24 imaju oligomernu prirodu ([slike 96A, 96C, 96E i 96F, tabela 21](#)). U slučaju kada se aceton koristi kao korastvarač, povećanjem t_{sin} oblik MWD prelazi iz bimodalne MWD za PANI-Aceton-1.5 ([slika 96A](#)) do trimodalne za uzorak PANI-Aceton-24 ([slika 96](#)) pri čemu se novi, treći pik javlja u oblasti većih molekulskih masa koje odgovaraju polimernim lancima.



Slika 96. Raspodela molekularnih masa (MWD) dobijena GPC za uzorke sintetisane u smešama korastvarač/voda (A) PANI-Aceton-1.5, (B) PANI-Aceton-24, (C) PANI-ACN-1.5, (D) PANI-ACN-24, (E) PANI-DMSO-1.5, (F) PANI-DMSO-24, (G) PANI-EtOH-1.5, (H) PANI-EtOH-24 i (I) referentni uzorak PANI-0.2.

Veoma uska MWD je uočena za PANI-ACN-1.5 sa dva nedovoljno razložena pika (slika 96C), dok se značajno širenje raspodele ka većim molekulskim masama zapaža za PANI-ACN-24 (slika 96D). Za proizvode sinteze u DMSO/voda t_{sin} (od 1,5 h i 24 h) nije imalo značajan uticaj na MWD i vrednosti molekulskih masa (slike 96E i 96F).

Bimodalna MWD je primećena za oba uzorka PANI-DMSO-1.5 i PANI-DMSO-24. Uzorci PANI-EtOH-1.5 i PANI-EtOH-24 imaju bimodalnu MWD u sličnom opsegu $\log M$ (slike 96G i 96H), ali povećanje t_{sin} na 24 h uvećava relativan intenzitet (površine ispod pika) i molarne mase pika koji odgovara polimernoj komponenti.

Tabela 22. Srednja masena molekulska masa (M_w), srednja brojna molekulska masa (M_n) i indeks polidisperznosti (PDI) dobijeni pomoću GPC za uzorke sintetisane u smešama korastvarač/voda i referentni uzorak PANI-0.2.

Oznaka uzorka	M_w (Da)	M_n (Da)	PDI = M_w/M_n
PANI-Aceton-1.5	4.190	3.340	1,25
PANI-Aceton-24	11.760	5.560	2,12
PANI-ACN-1.5	3.880	3.260	1,19
PANI-ACN-24	12.680	5.770	2,20
PANI-DMSO-1.5	3.470	3.000	1,16
PANI-DMSO-24	3.520	3.010	1,17
PANI-EtOH-1.5	9.090	4.650	1,95
PANI-EtOH-24	13.080	5.540	2,36
PANI-0.2	13.300	6.080	2,19

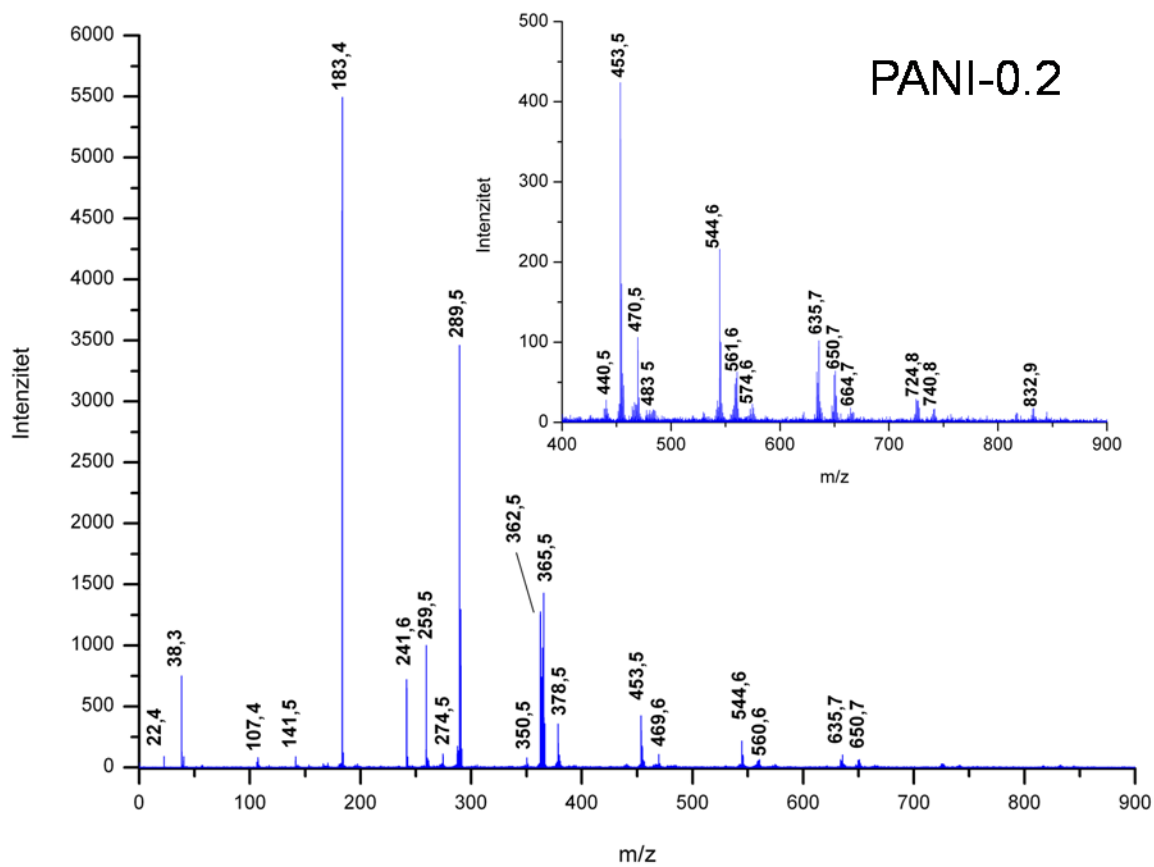
Primećeno je da srednje masene molekulske mase (M_w) i indeksi polidisperznosti (PDI) značajno rastu sa povećanjem t_{sin} od 1,5 h na 24 h kod polimerizacija izvedenih u mešavinama vode sa acetononom, ACN i EtOH (tabela 22). Najveće vrednosti PDI i M_w među svim uzorcima sintetisanim u korastvarač/voda medijumu ima PANI-EtOH-24 (2,36 i 13.080), dok nešto niže vrednosti PDI i M_w imaju PANI-ACN-24 (2,20 i 12.680) i PANI-

Aceton-24 (2,12 i 11.760). U prisustvu DMSO, povećanje t_{sin} nije imalo značajan uticaj na M_w i PDI vrednosti, koje kod uzorka PANI-DMSO-1.5 iznose 1,16 i 3470 i malo su veće za PANI-DMSO-24,1,17 i 3520, redom. Među uzorcima sintetisanim u prisustvu korastvarača za $t_{\text{sin}} = 1,5$ h, najveća vrednost M_w (9090) izmerena je za PANI-EtOH-1.5, i ona je 2 puta veća od one izmerene za PANI-Aceton-1.5, PANI-ACN-1.5, i PANI-DMSO-1.5. Molekulske mase M_w i M_n polimera sintetisanih u prisustvu acetona, ACN i EtOH za $t_{\text{sin}} = 24$ h su istog reda veličine, ali nešto niže vrednosti nego za uzorak PANI-0.2. To znači da značajno niža provodljivost polimera sintetisanih u prisustvu pomenutih korastvarača u odnosu na provodljivost polimera sintetisanih iz vode nije posledica njihove male molekulske mase, već je posledica razlika u molekulskim strukturama nastalim u toku sinteze.

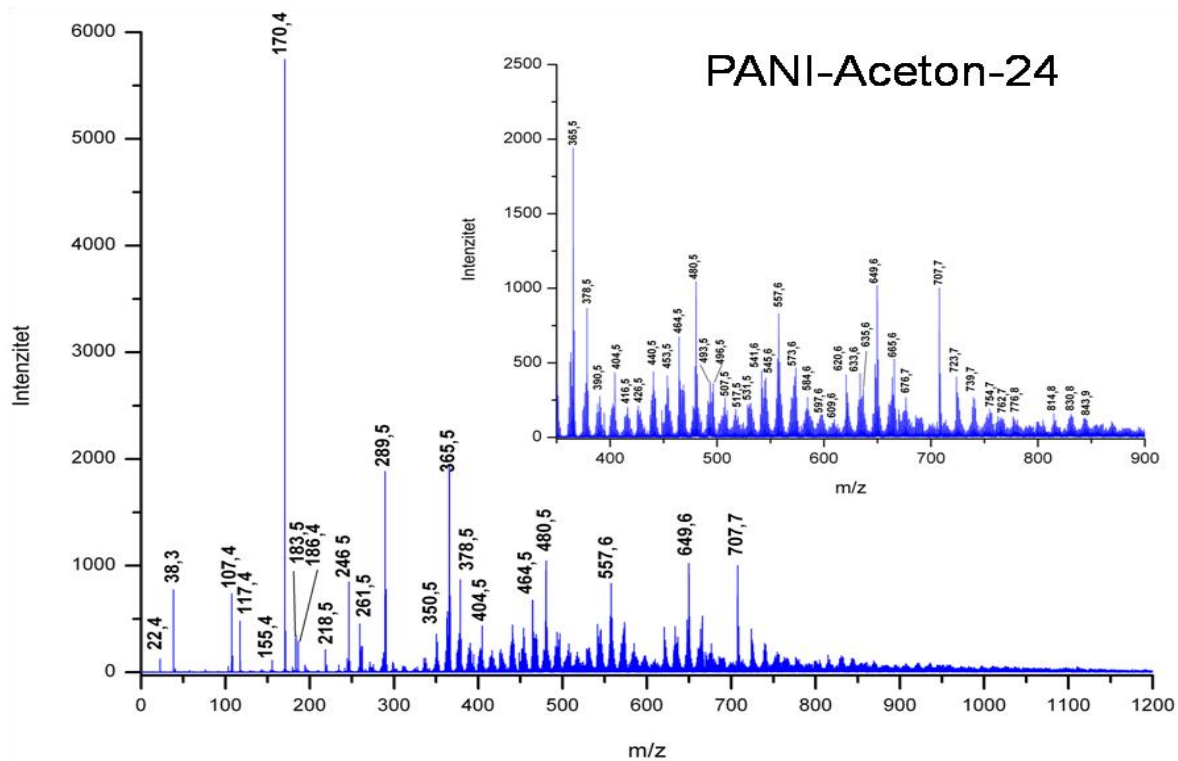
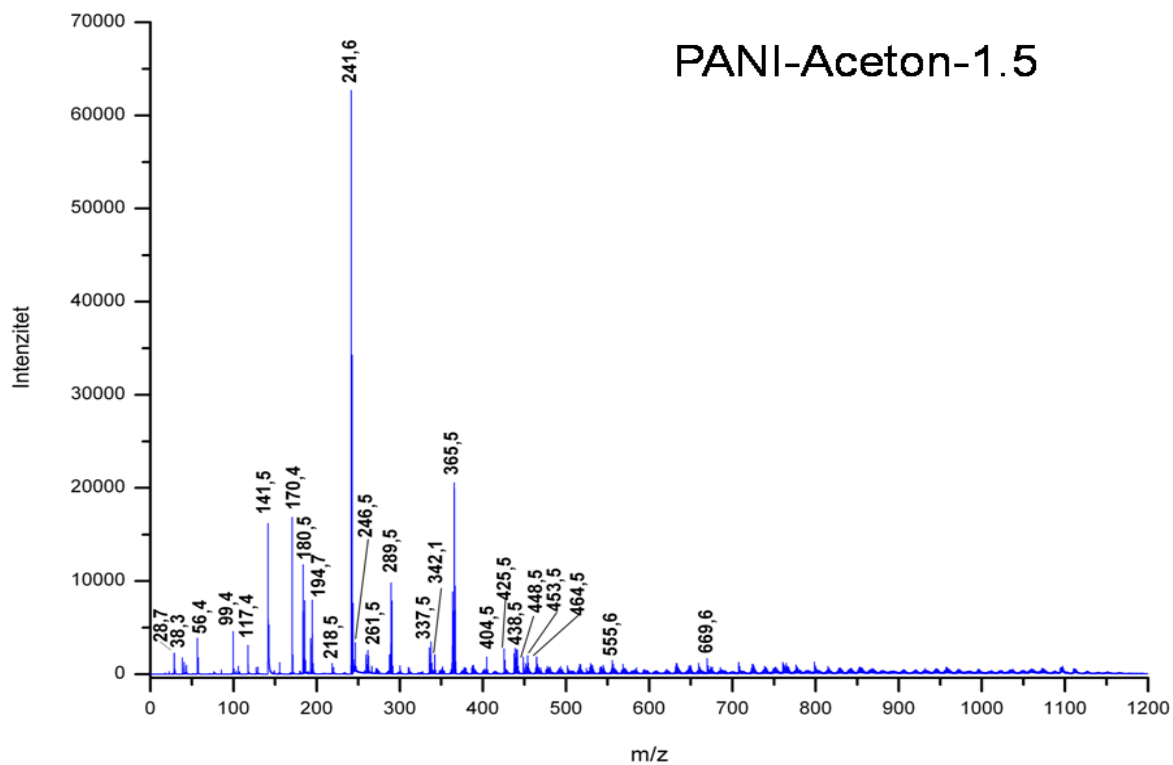
4.5.5. Masena spektrometrija produkata polimerizacije/oligomerizacije ANI u smešama korastvarača i vode

Komponente malih molekulskih masa ($m/z < 1200$) produkata polimerizacije ANI u smešama korastvarača i vode su analizirane metodom LDI-MS bez upotrebe rastvarača (slika 96). LDI-MS spektri svih uzoraka sadrže pikove koji odgovaraju linearnim i/ili razgranatim OANI u različitim oksidacionim stanjima i/ili sa različitim stepenom protonacije, na primer: dimeri ($m/z = 180-183$) su zabeleženi za PANI-Aceton, PANI-ACN, PANI-EtOH i PANI-0.2; trimeri ($m/z = 274$) su zabeleženi samo za PANI-0.2; tetrameri ($m/z = 360-365$), pentameri ($m/z = 450-456$), heksameri ($m/z = 540-547$), heptameri ($m/z = 630-638$), oktameri ($m/z = 720-729$), i nonameri ($m/z = 810-820$) su zabeleženi u svim sintetisanim uzorcima; dekameri ($m/z = 900-911$) su zabeleženi za PANI-Aceton, PANI-ACN i PANI-DMSO. Drugi veoma intenzivni pikovi u LDI-MS spektrima sintetisanih uzoraka ($m/z = 107, 170, 241, 289, \text{ i td.}$) se mogu pripisati pikovima molekulskih jona molekula ANI/OANI i/ili produktima fragmenatacije OANI koji sadrže O-, S-, ili O/S-atome. Na primer, intenzivan pik na $m/z = 107$ u LDI-MS spektru PANI-

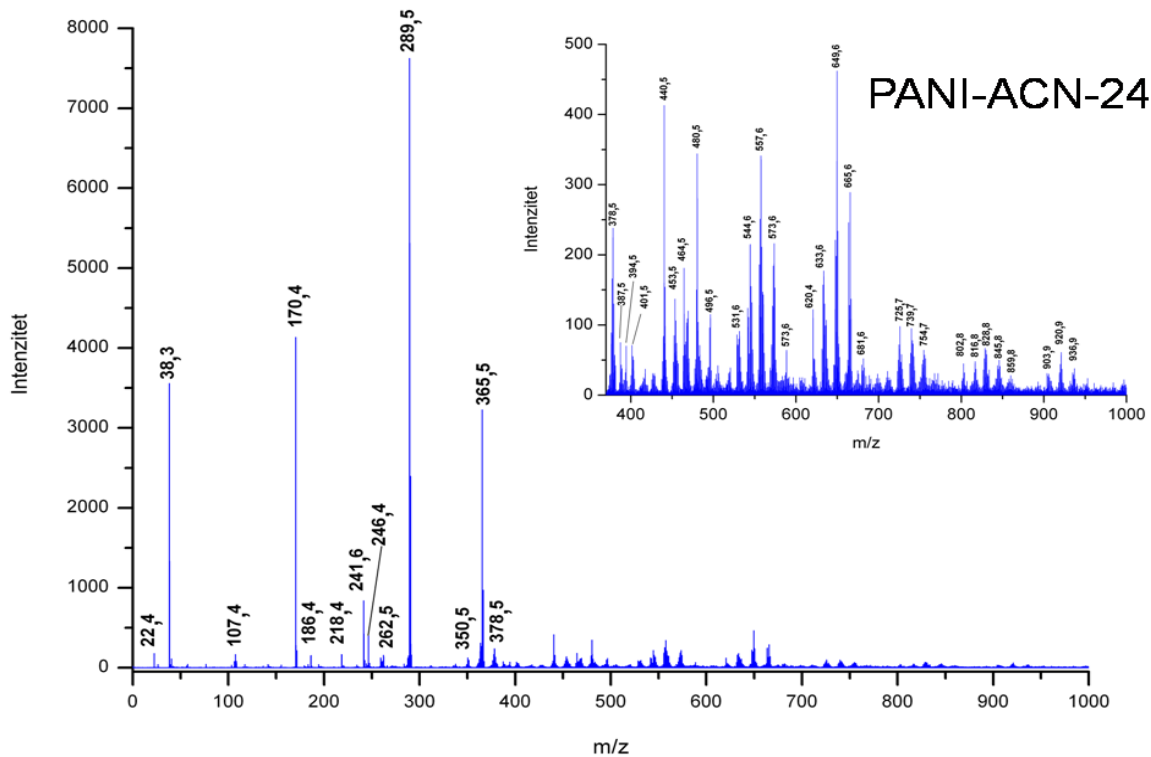
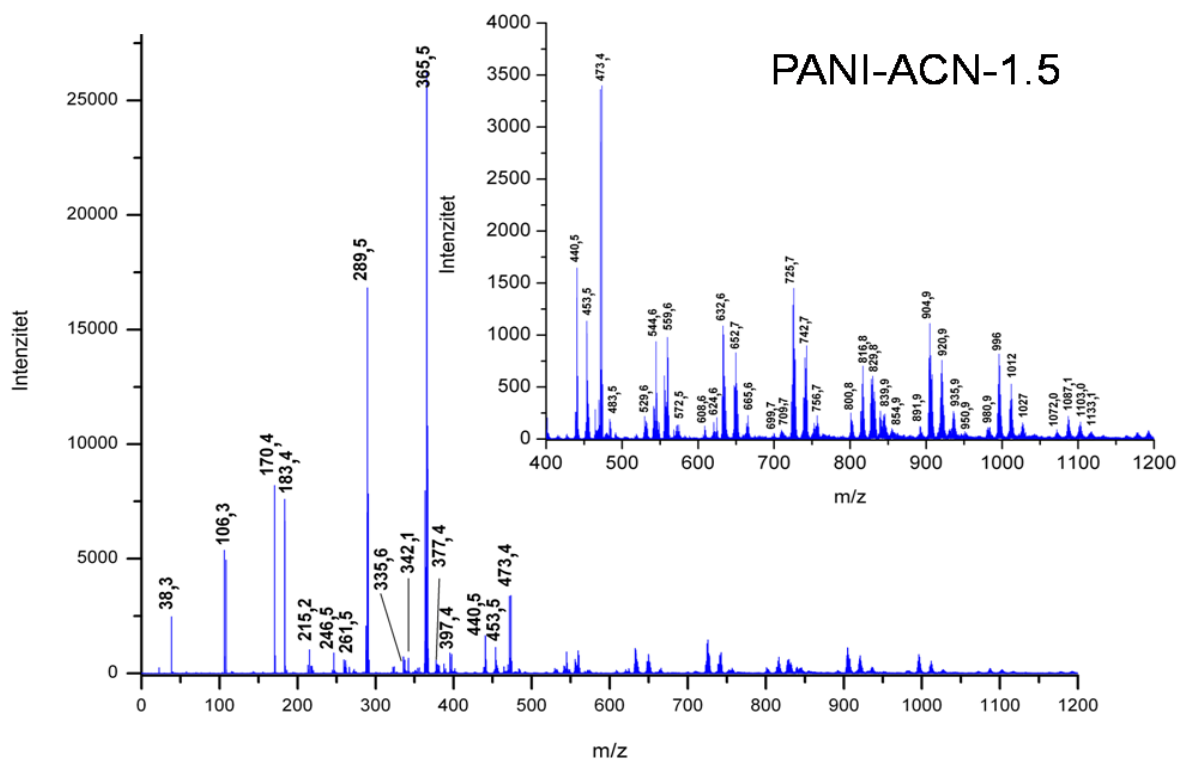
DMSO uzoraka se može pripisati *orto*- ili *para*-monoiminohinonu ($\text{HN}=\text{C}_6\text{H}_4=\text{O}$). Ovaj pik srednjeg do jakog intenziteta je primećen u LDI-MS spektrima drugih uzoraka.



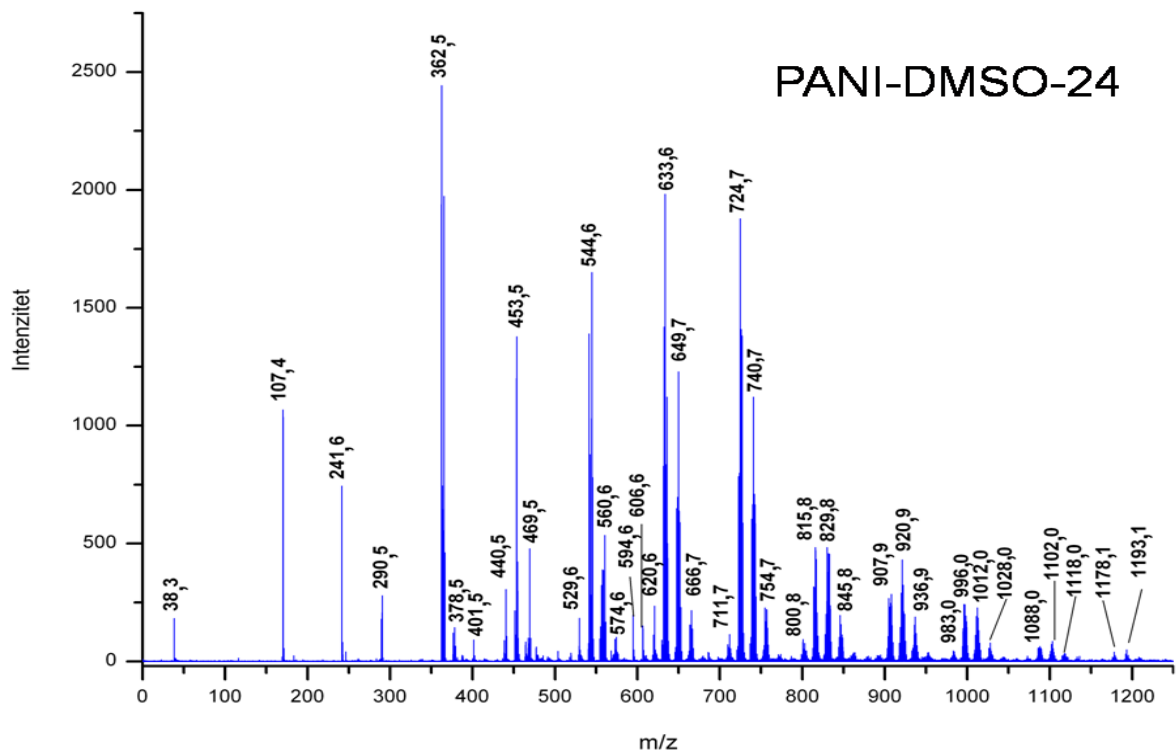
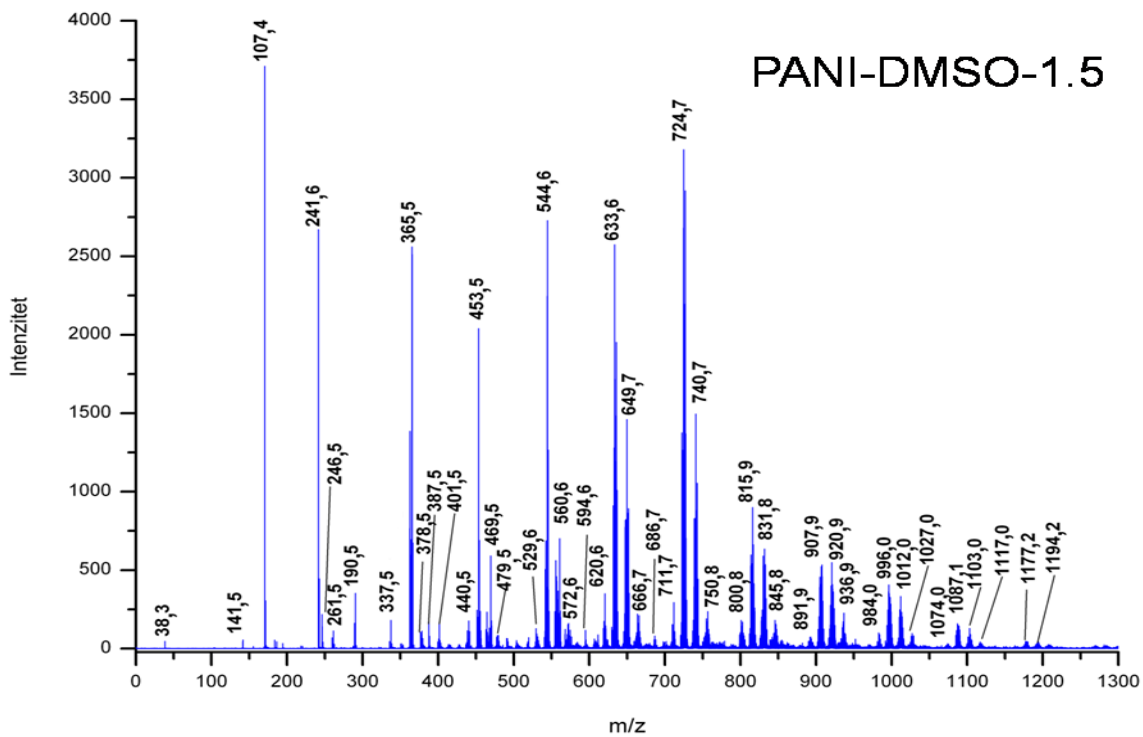
Slika 97. LDI-MS bez upotrebe rastvarača za uzorak PANI-0.2.



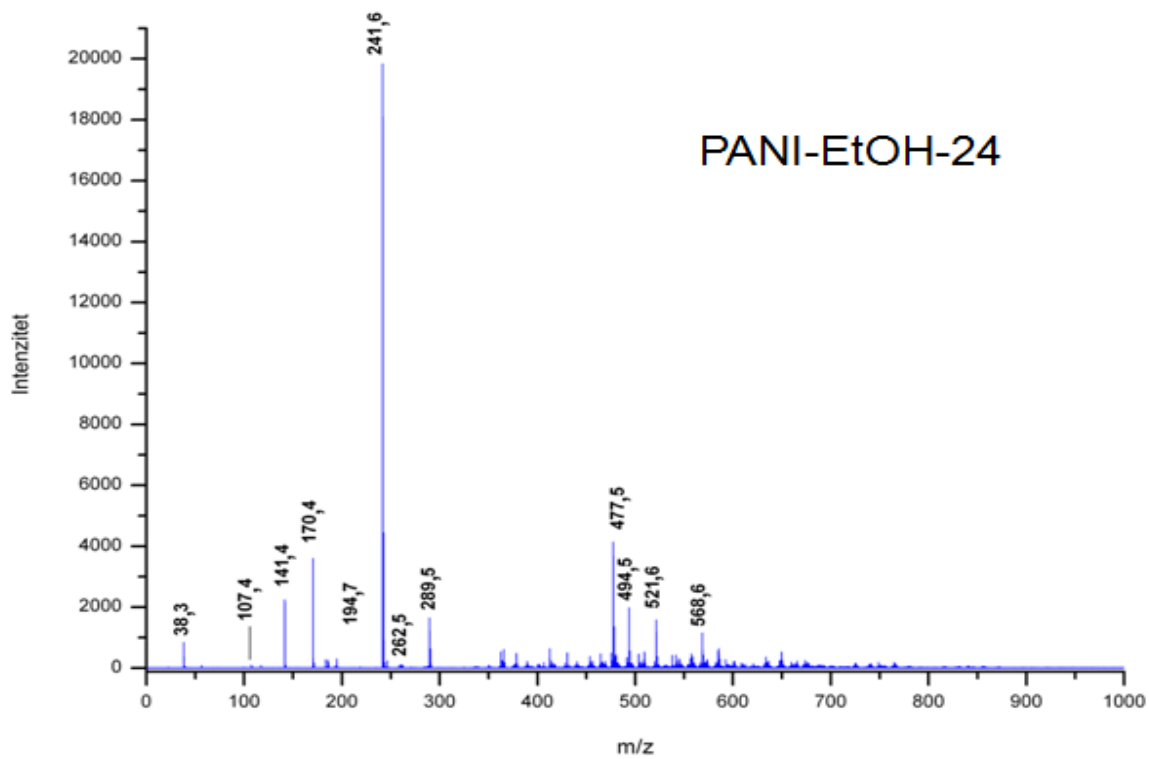
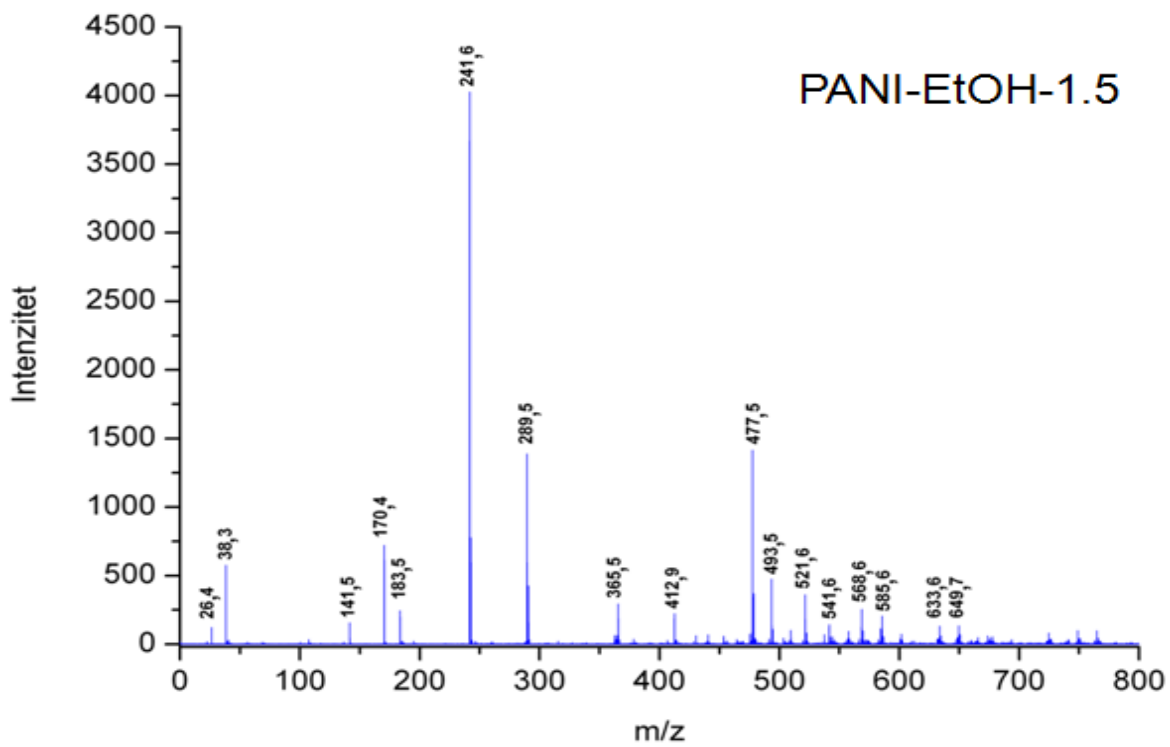
Slika 98. LDI-MS bez upotrebe rastvarača uzoraka PANI-Aceton-1.5 i PANI-Aceton-24.



Silka 99. LDI-MS bez upotrebe rastvarača uzoraka PANI-ACN-1.5 i PANI-ACN-24.



Silka 100. LDI-MS bez upotrebe rastvarača uzoraka PANI-DMSO-1.5 i PANI-DMSO-24.

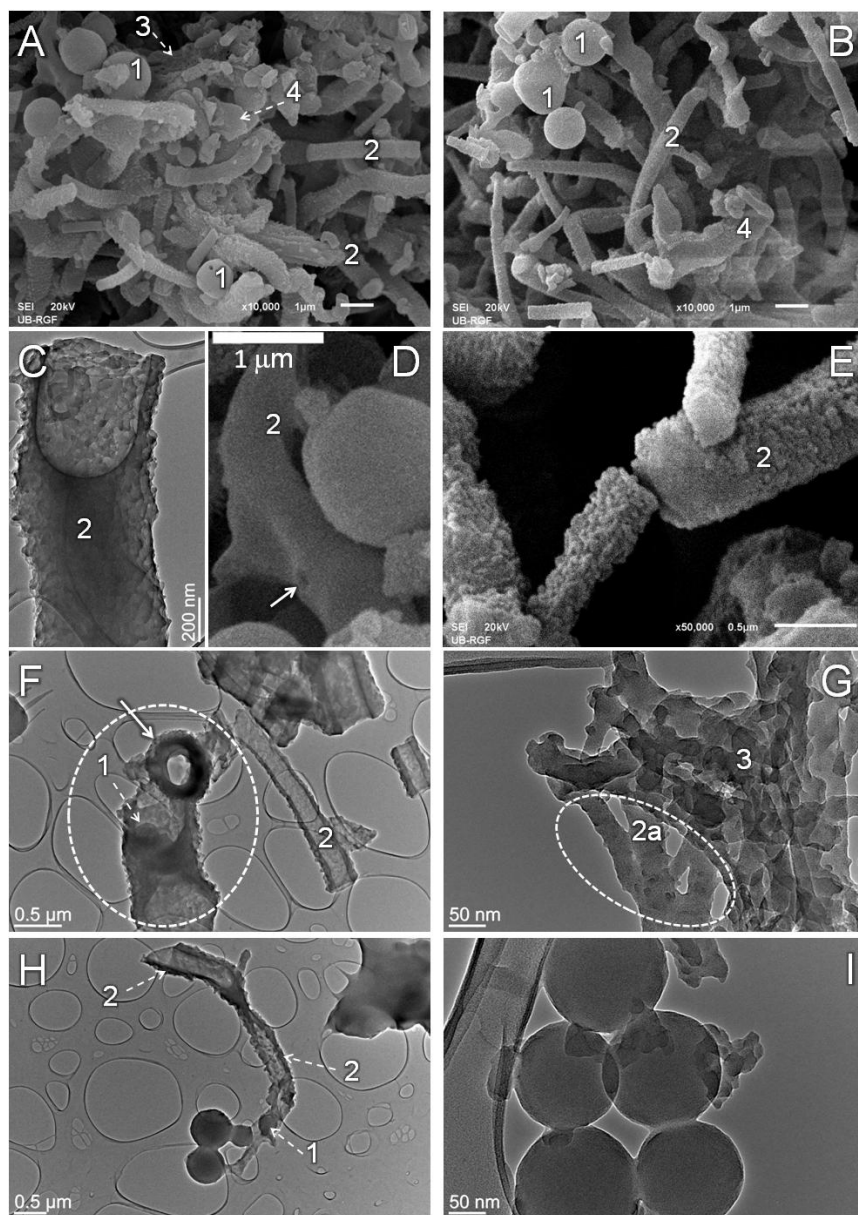


Slika 101. LDI-MS bez upotrebe rastvarača uzoraka PANI-EtOH-1.5 i PANI-EtOH-24.

4.5.6. Morfologija produkata polimerizacije/oligomerizacije ANI u smešama korastvarača i vode

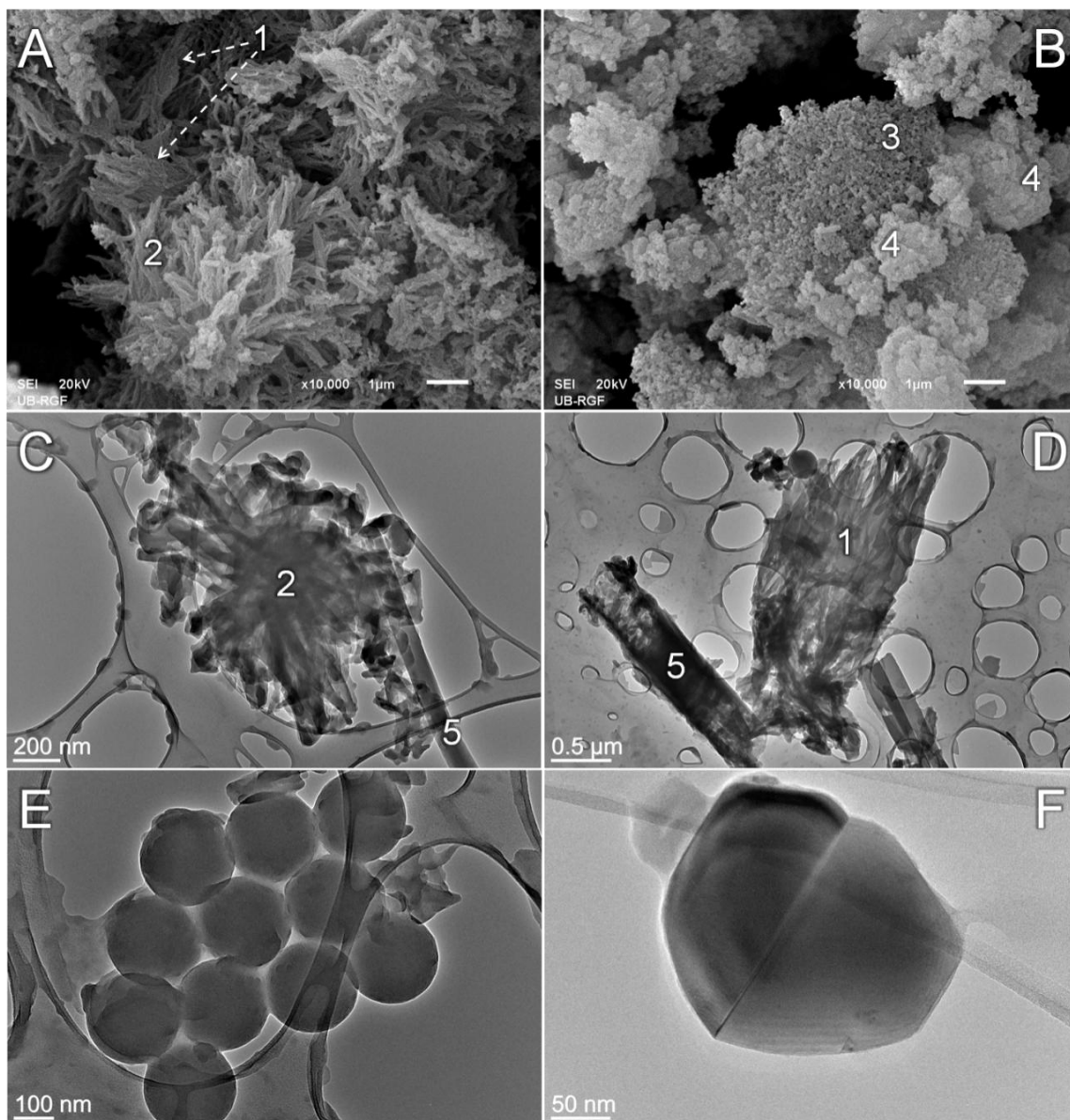
Nano-/submikro- tube (spoljašnjeg prečnika 55–130 nm) i nanoštapići (prečnika 45–85 nm) zajedno sa nanolistovima (nanopločama) su glavni strukturni motivi u uzorku PANI-0.2⁸⁴. Dodatkom polarnog organskog korastvarača morfologija se značajno promenila.

U smeši aceton/voda PANI lanci su predominantno formirali submikroštapiće (dužina 174 nm–3,7 μ m, prečnik 20–780 nm), submikrotube (dužina 580 nm–2,3 μ m, unutrašnji prečnik 47–390 nm i spoljašnji prečnik 264–680 nm) i sfere od submikro- (oko 160 nm) do mikro- veličina (oko 3,6 μ m), [slika 102](#). Hrapavi površinski sloj, sastavljen od finih PANI nanogranula, pokriva glatko jezgro submikrotuba/submikroštapića (struktura **2**, [slika 102A,C,E](#)). Osim pravilno oblikovanih submikrotuba i submikroštapića, neki od njih su izuvijani ili imaju spiralni oblik. Moguće je da savijene ili spiralne submikrotube/-štapići ([slika 102H](#)) sa promenljivim prečnikom i oblinama, nastaju obrazovanjem polimernog sloja na površinama nekoliko susednih oligomernih submikrosfera. Takva zakrivljena 2D struktura-sloj vidi se na slici [102B](#), struktura **4**. U kasnijoj fazi, kada pH padne na dovoljno nisku vrednost, submikrosfere-templati se mogu rastvarati formirajući šupljinu u nastaloj tubi. U slučaju da se sferni templati nisu rastvorili formira se submikroštapić. Submikrosfere u ulozi templata su verovatno razlog zašto je većina 1D struktura submikro veličina i ima zaobljeni oblik. Na površini submikrosfere uočavaju se pore (struktura **1**, [slika 102A](#)). Pore uočene na ispupčenom/zaobljenom delu površine submikrotuba/-štapića (struktura **2**; [slika 102D](#)) ukazuju da submikrosfere učestvuju u formiranju submikrotuba/-štapića. Jedna sfera je ostavila udubljenje (šupljinu) u pravilno oblikovanom PANI submikroštapiću ([slika 102C](#)). TEM fotografije potvrđuju da su u pitanju pune submikrosfere ([slika 102H,I](#)). Tanki nanoštapići (21–70 nm) organizovani u mrežu su takođe uočeni (struktura **3**, [slika 102A,G](#)).



Slika 102. (A,D) SEM i (C,F,H) TEM fotografije uzorka PANI-Aceton-1.5, (B, E) SEM i (G,I) TEM fotografije uzorka PANI-Aceton-24.

(A,B) 1– mikro-/submikrosfere, 2– submikroštapici/-tube, 2a– nanoštapici, 3– mreža nanoštapica i/ili nanotuba, 4– zakrivljena 2D struktura (sloj). (F) Isprekidana elipsa označava submikrotube u procesu nastanka i (G) nanoštapice u procesu spajanja; (F) puna strelica pokazuje ka oštećenom delu submikrotube ili (D) ka pori po površi nepravilne submikrotube ili sfere.

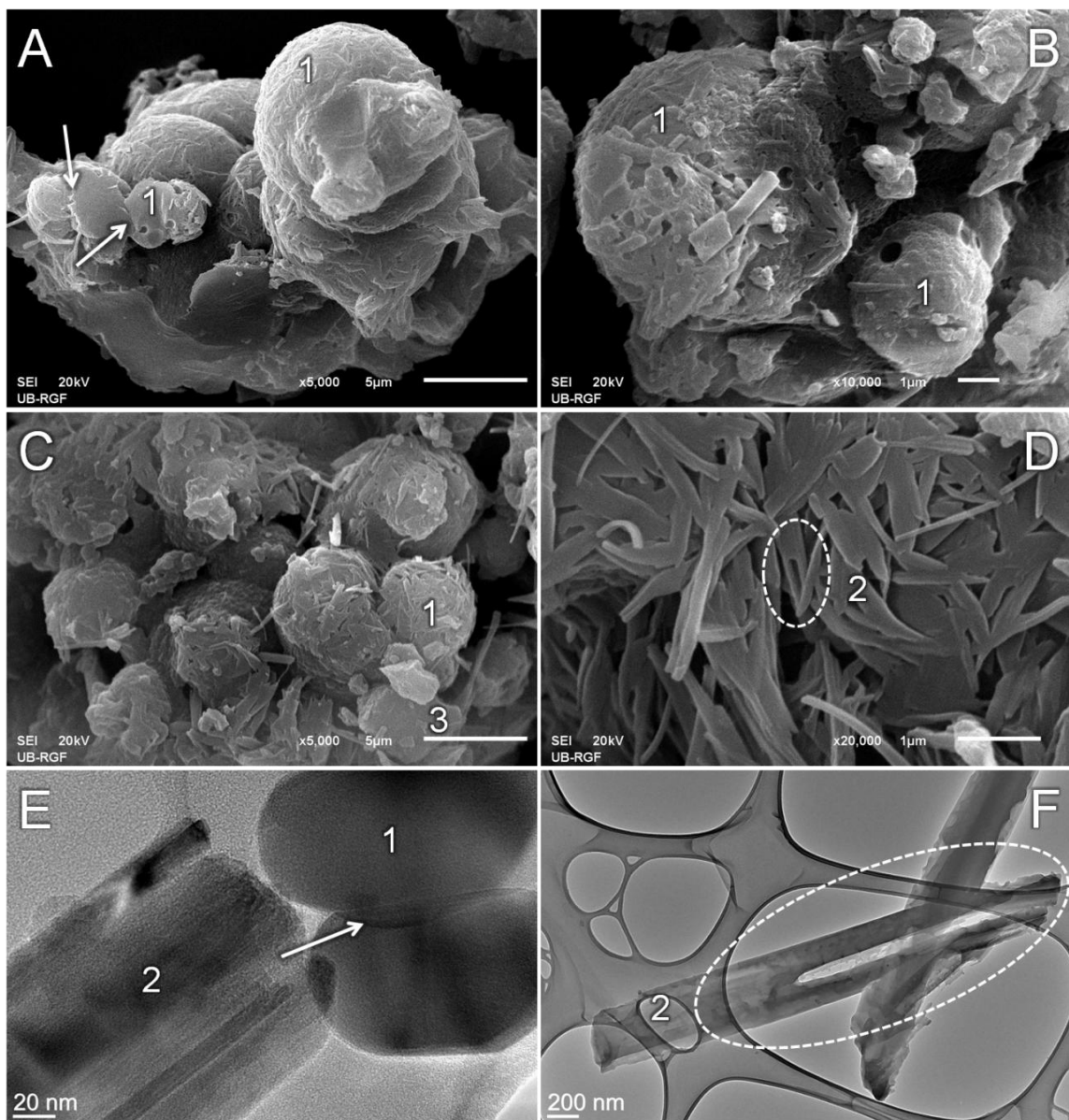


Slika 103. (A) SEM i (C-F) TEM fotografije PANI-ACN-1.5 uzoraka, (B) SEM fotografija PANI-ACN-24 uzorka. 1–spojene nanoniti u nanoploče, 2–strukture oblika sličnog cvetu dalje, 3–strukture oblika sličnog brokoliju, 4– strukture oblika sličnog karfiolu, 5–delimično formirana submikrotraka.

Uvećanje submikro štapića na [slici 102E](#) prikazuje da je hrapava površina nastala taloženjem nepravilnih PANI čestica na glatkoj površini submikroštapića. Nanoploče, karakteristične za uzorke sintetisane u vodi metodom opadajućeg pH, bez dodate dopant-kiseline¹⁴¹ nisu uočene u uzorcima PANI-Aceton najverovatnije kao posledica njihovog rastvaranja u smeši aceton-voda, zbog njihove oligomerne prirode. Značajne razlike u morfologiji uzoraka PANI-Aceton posle 1.5 h i 24 h sinteze nisu uočene.

Kao preovlađujući supramolekulski oblik u PANI-ACN-1.5 h uočavaju se nanoniti koje se spajaju u dugačke nanotrake (prečnik 24 – 60 nm), [slika 103](#). Nanotrake ne egzistiraju samostalno već su paralelno postavljene i povezane u planarne snopove, koji se zatim ujedinjuju u nanolistove (struktura **1**, [slika 103A,D](#)). Zrakasto raspoređeni planarni snopovi u 3-D prostoru izgrađuju 3D oblike slične cvetu dalije (struktura **2**, [slika 103A,C](#)). Nakon 24 h svaka 3-D mikro-/nanostruktura pokrivena je granularnim PANI finije teksture dajući strukturi izgled sličan brokoliju (struktura **3**, [slika 103B](#)), dok grublja granularna tekstura daje izgled sličan karfiolu (struktura **4**, [slika 103B](#)). Pojedinačne nanoniti složene su između dva paralelna snopa niti. Ovakva supramolekulska struktura se vremenom stapa u nano-/submikro- trake (prečnika 90–460 nm) ([slika 103D](#)). Manje zastupljene submikrosfere su uređene u pravilne klastere. Sve uočene submikrosfere imaju uniformnu veličinu, ≈ 220 nm ([slika 103E](#)).

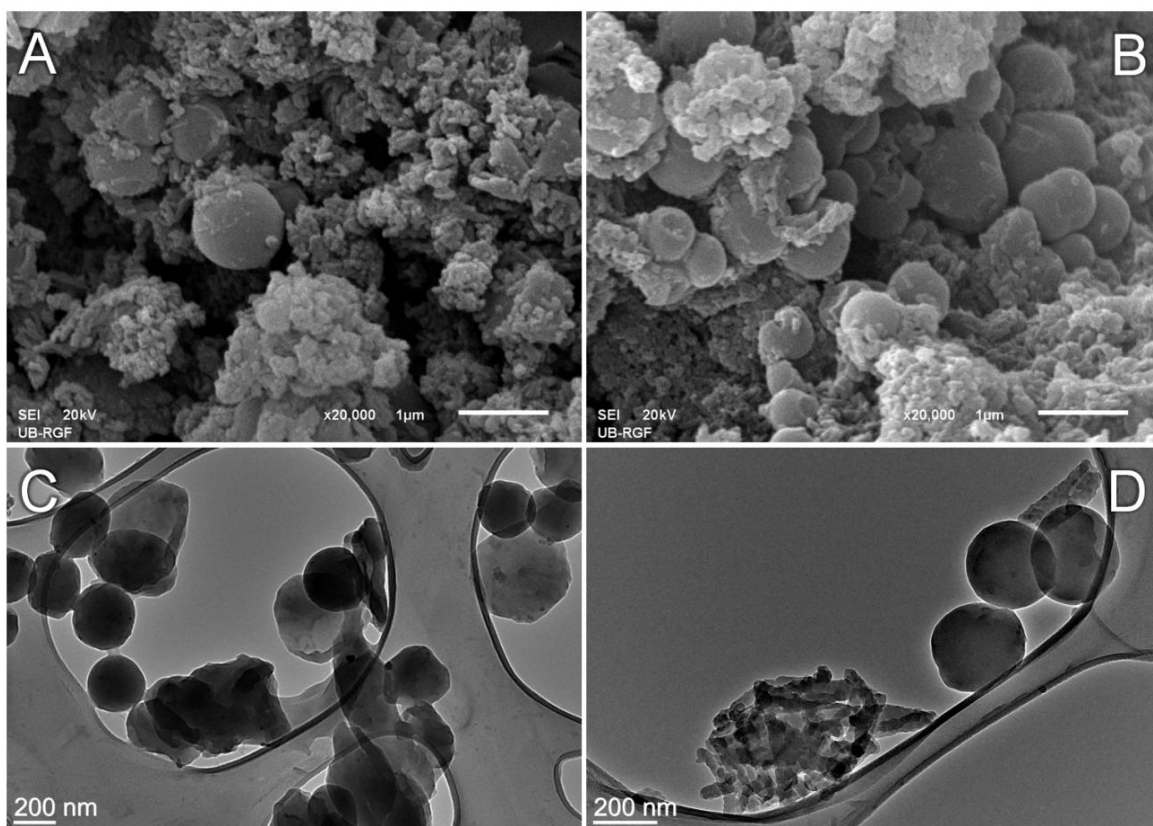
Lanci OANI/PANI u uzorcima PANI-DMSO-1.5 i PANI-DMSO-24 su organizovani u fleksibilne nanoprutiće pomoću slažućih („stacking”) interakcija između struktura PHZ-tipa. Slojevi pojedinačnih nanoprutića su vidljivi na [slici 104E](#). Nanoprutići dalje srastaju u pravilne nanotrake i nanoploče ([slici 104D,F](#)) različitih dimenzija. Sve nanostrukture zajedno učestvuju u izgradnji najmanjih mikrosfera prečnika oko 1 μ . Mikrosfere nastavljaju da rastu slaganjem nanostrukture sloj po sloj sve do mikrosfera prečnika od oko 10 μ m ([slika 104A](#)).



Slika 104. (A,B) SEM i (E,F) TEM fotografije PANI-DMSO-1.5 uzorka, (C,D) SEM fotografije PANI-DMSO-24 uzorka.

(A,E) 1–submikro- i mikrosfere, 2– nanotraka, 3–mikroblokovi. Strelice pokazuju na mesta urastanja dve sfere jedne u drugu. (D,F) Srastanje dva nanoprutića u nanotraku je uokvireno isprekidanom elipsom.

Na površini rastućih mikrosfera formiraju se nove mikrosfere. Kako veće mikrosfere i na njima tek formirane mikrosfere nastavljaju da se uvećavaju, prisiljene su da urastaju jedna u drugu (slika 105A,E). Suprotno od neravnih površina sfere, pore su oblikovane u idealne krugove. Neke od nanoploča se slažu jedna na drugu u nanoploče (slika 105C) koje su suviše velike debljine da bi mogle da učestvuju u izgradnji mikrosfera. Umesto toga, ovakve nanoploče nastaju da debljaju do mikroblokova (struktura 3, slika 105C). Razlika u morfologiji između PANI-DMSO-1.5 i PANI-DMSO-24 uzoraka ne postoji, pošto je rast lanaca zaustavljen nakon oligomerizacione faze.



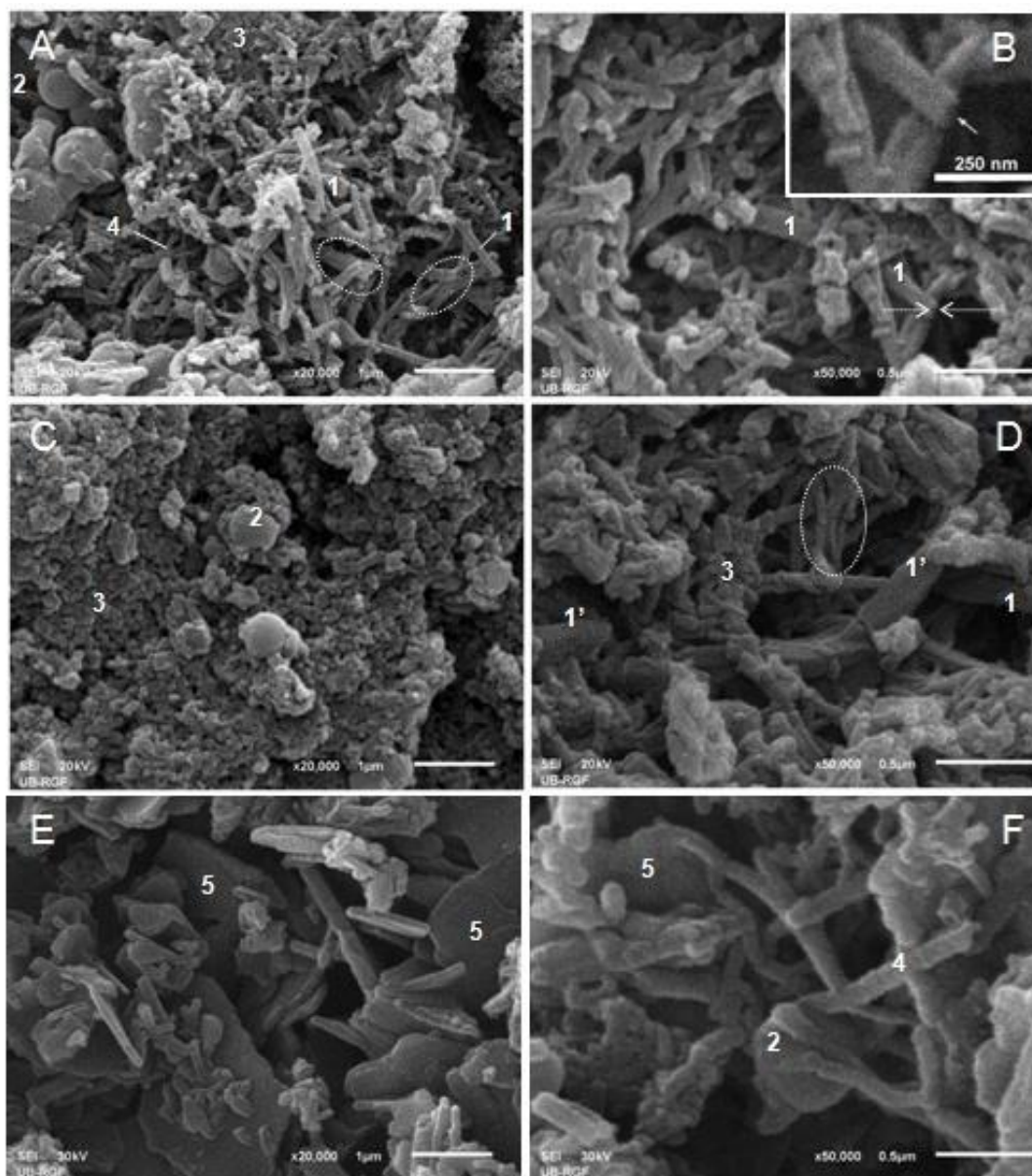
Slika 105. (A) SEM i (C,D) TEM fotografije PANI-EtOH-1.5 uzorka, SEM (B) fotografija PANI-EtOH-24 uzorka.

Uzorci PANI dobijeni iz smeše EtOH/voda nakon 1,5 h i 24 h sadrže kao preovlađujuću morfologiju mikro-/submikrosfere (prečnik 220 nm–1,1 µm) prekrivene granulama (slika

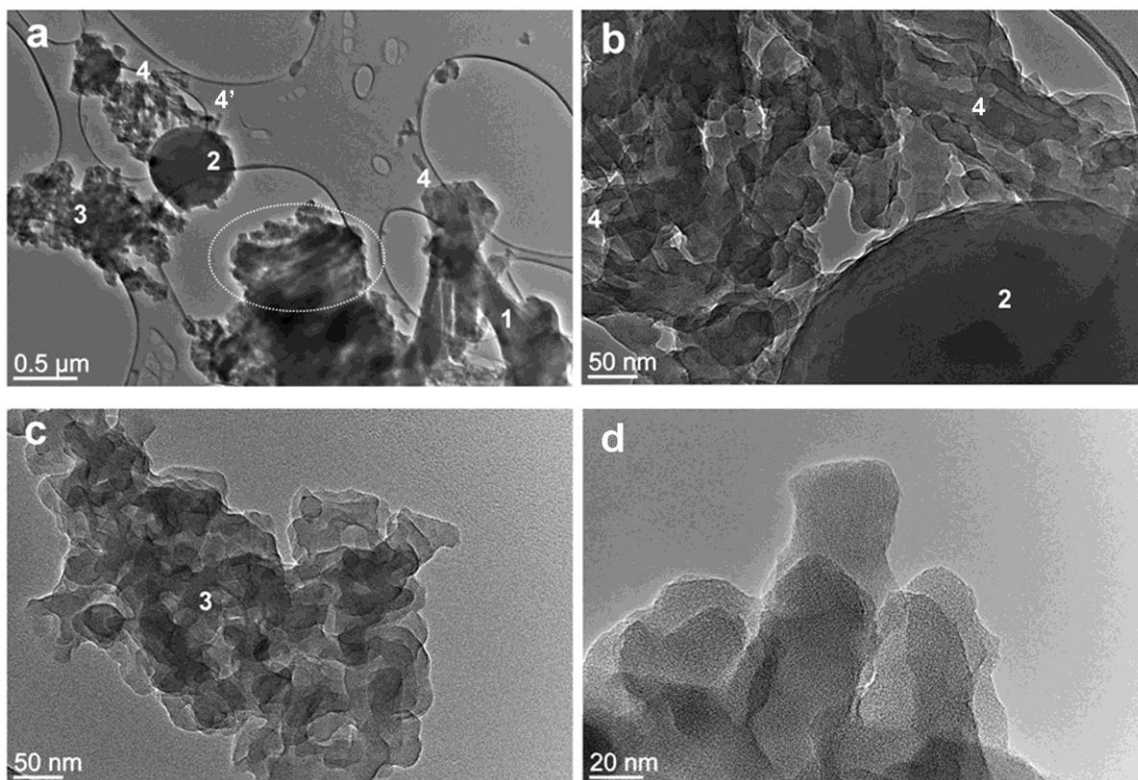
105). Oblici sfera su različiti, od idealno oblikovanih do veoma nepravilnih. Prisutna je i manja količina nanoštapića.

U slučaju uzoraka PANI-IPA glavni morfološki oblici su nanotrake (slika 106A–D). Uzorak PANI-IPA-1.5 sadrži značajnu količinu nanotraka debljine $\approx 25\text{--}50$ nm, širine $\approx 50\text{--}200$ nm i dužine do ≈ 1 μm (slika 106A,B). Približno pravilan poprečni presek pojedinačne nanotrake može se videti na uvećanom delu slike 106B. Nanotube (spoljašnji prečnik 50–120 nm), nanoštapići (prečnik ≈ 50 nm) i pune submikrosfere su primećene na SEM (slika 106A,B) i TEM (slika 106A,B) fotografijama, ali ne i nanoploče (slika 106A,B), karakteristične za PANI sintetisan iz vode (slika 106E,F). Prisutne su i nanogranularne strukture.

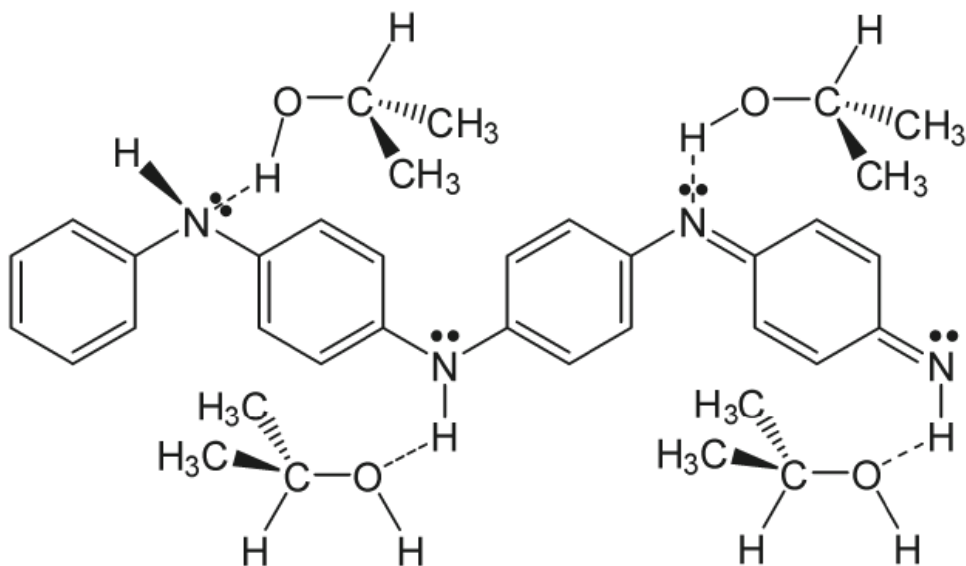
Navedene promene morfologije u odnosu na uzorke sintetisane iz vode su prisutne zbog kombinovanog efekta smanjene brzine polimerizacije, povećane rastvorljivosti oligoanilinskih intermedijera, kao i zbog razlika u vodoničnim vezama/hidrofobnim interakcijama (slika 108) reaktanata/intermedijera/proizvoda/rastvarača u smeši voda/IPA u poređenju sa interakcijama u vodi. Nakon dužeg vremena sinteze (PANI-IPA-24), većina nanostruktura je prekrivena granularnom morfologijom PANI (slike 106C,D i 107C,D). Nanotrake se još mogu videti ispod granularnog „tepiha” (slike 106C,D), sa dimenzijama sličnim ili nešto većim od onih u uzorku PANI-IPA-1.5. Široke trake su sastavljene od pojedinačnih nanoštapića/nanotuba ili nanotraka. Nano -štapići/-tube/-trake koje ulaze u sastav širokih traka mogu biti različitih dužina i mogu da se granaju, što predstavlja moguće razloge za promenljivu širinu široke nanotrake (slika 106D). Nekoliko nano –tuba/-štapića u procesu srastanja formira trake (struktura zaokružena isprekidanom elipsom, slika 106A,D).



Slika 106. (A, B) SEM fotografije PANI-IPA-1.5, (C, D) PANI-IPA-24 i (E, F) PANI-0.2 uzoraka. 1– nanotrake, 1'– široke trakaste strukture, formirane od nekoliko nano štapića/nanotuba/nanotraka, 2–submikrosfere, 3– granularna morfologija; 4– nanoštapići/nanotube u procesu spajanja u široke, trakaste strukture su obeležene isprekidanom elipsom, debljina nanotrake, 5– nanoploče.



Slika 107. (A, B) TEM fotografije PANI-IPA-1.5 i (C, D) PANI-IPA-24 uzorci. 1– široka traka, 2– submikrosfere, 3– deo sa granulama, 4– nanotuba, 4'– nanoštapići. Grupa paralelnih nano -tuba/-štapića je obeležena elipsom na slici A.

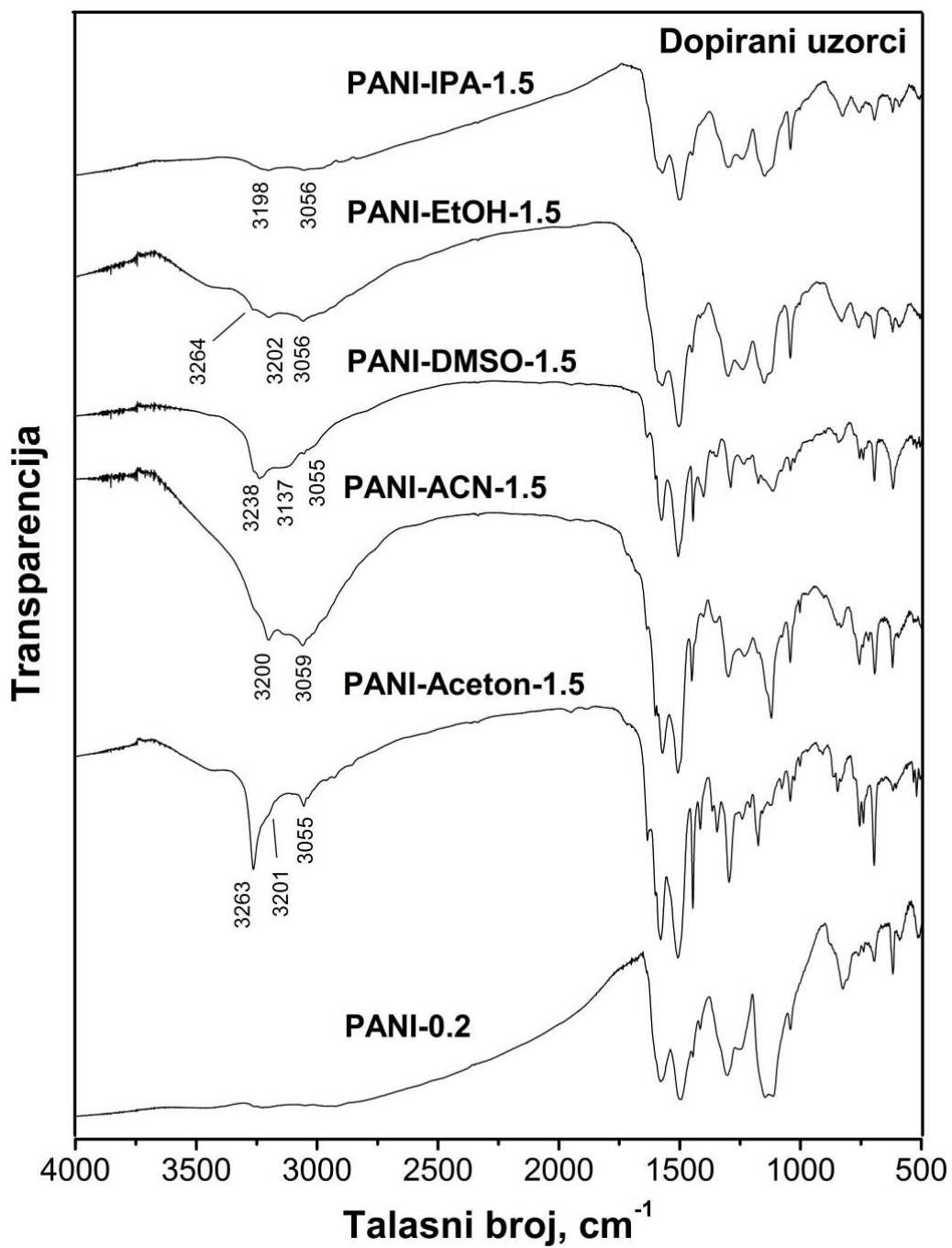


Slika 108. Vodonična veza i hidrofobne interakcije između poluoksidovanog tetraanilina i IPA.

4.5.7. FTIR spektri produkata polimerizacije/oligomerizacije ANI u smešama korastvarača i vode

FTIR spektri produkata polimerizacije ANI u smešama korastvarač/voda prikazani su na [slikama 109–112](#). Asignacija traka ([tabele A.9 i A.10](#)) i objašnjenja oznaka odgovarajućih vibracija ([tabela A.1](#)) nalaze se u [prilogu A](#).

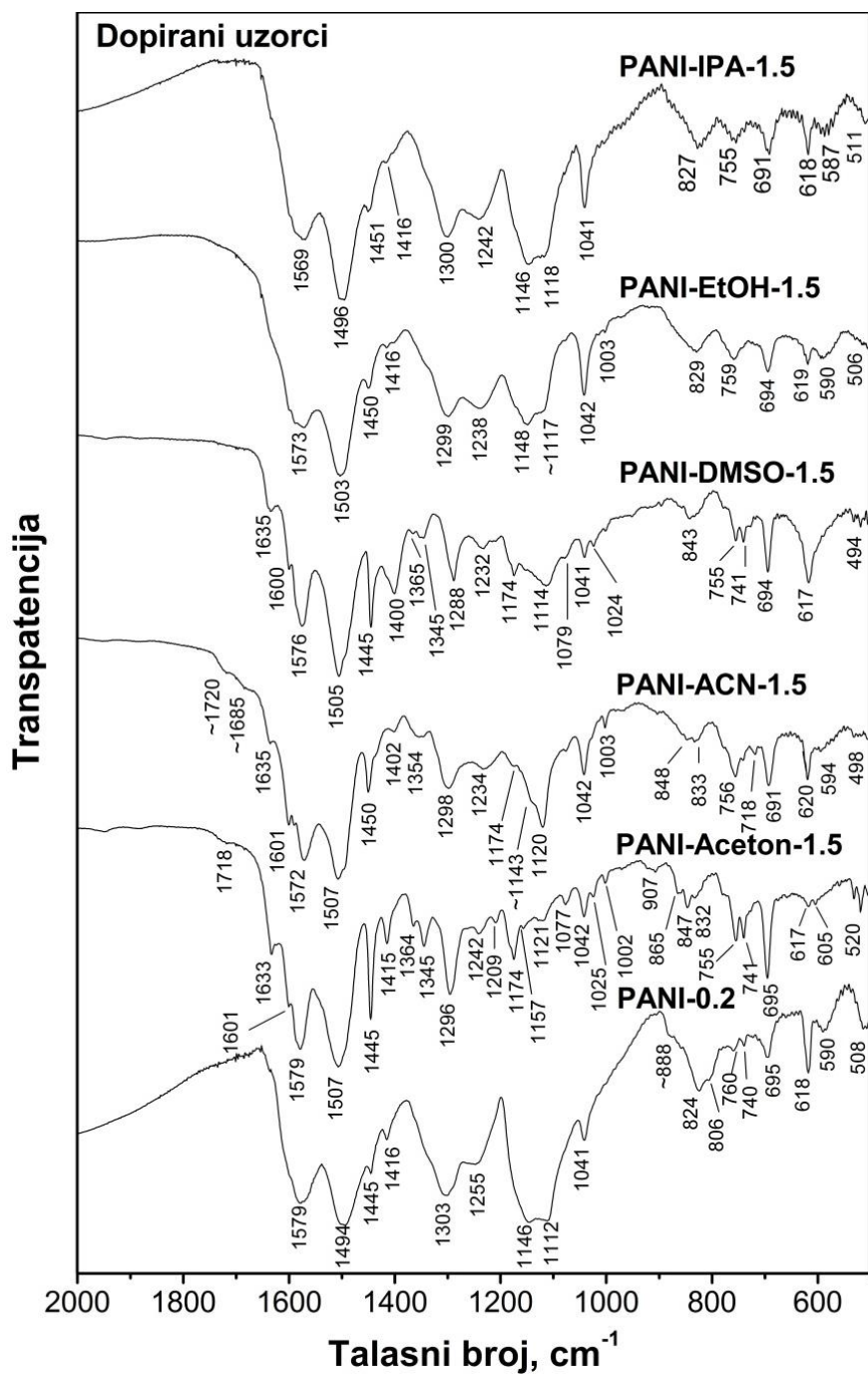
FTIR spektri uzoraka sintetisanih za $t_{\text{sin}} = 1,5$ h se međusobno značajno razlikuju ([slika 109](#)), dok razlike u izgledu spektara uzoraka sintetisanih za $t_{\text{sin}} = 24$ h (kod kojih su se reakcije odigravale do faze polimera) nisu značajne ([slika 111](#)). Spektri PANI-IPA-1.5, PANI-IPA-24, PANI-EtOH-1.5 i PANI-EtOH-24 su najbližnji spektru referentnog uzorka PANI-0.2. Razlike u FTIR spektrima uzoraka PANI-IPA i PANI-EtOH u odnosu na spektar uzorka PANI-0.2 uglavnom se ogledaju u nižim intenzitetima traka oligomera, a višim intenzitetima polimera kod PANI-0.2.



Slika 109. FTIR spektri dopiranih uzoraka PANI-0.2, PANI-Aceton-1.5, PANI-ACN-1.5 i PANI-DMSO-1.5, PANI-Et-1.5 i PANI-IPA-1.5 u spektralnoj oblasti 4000–500 cm⁻¹.

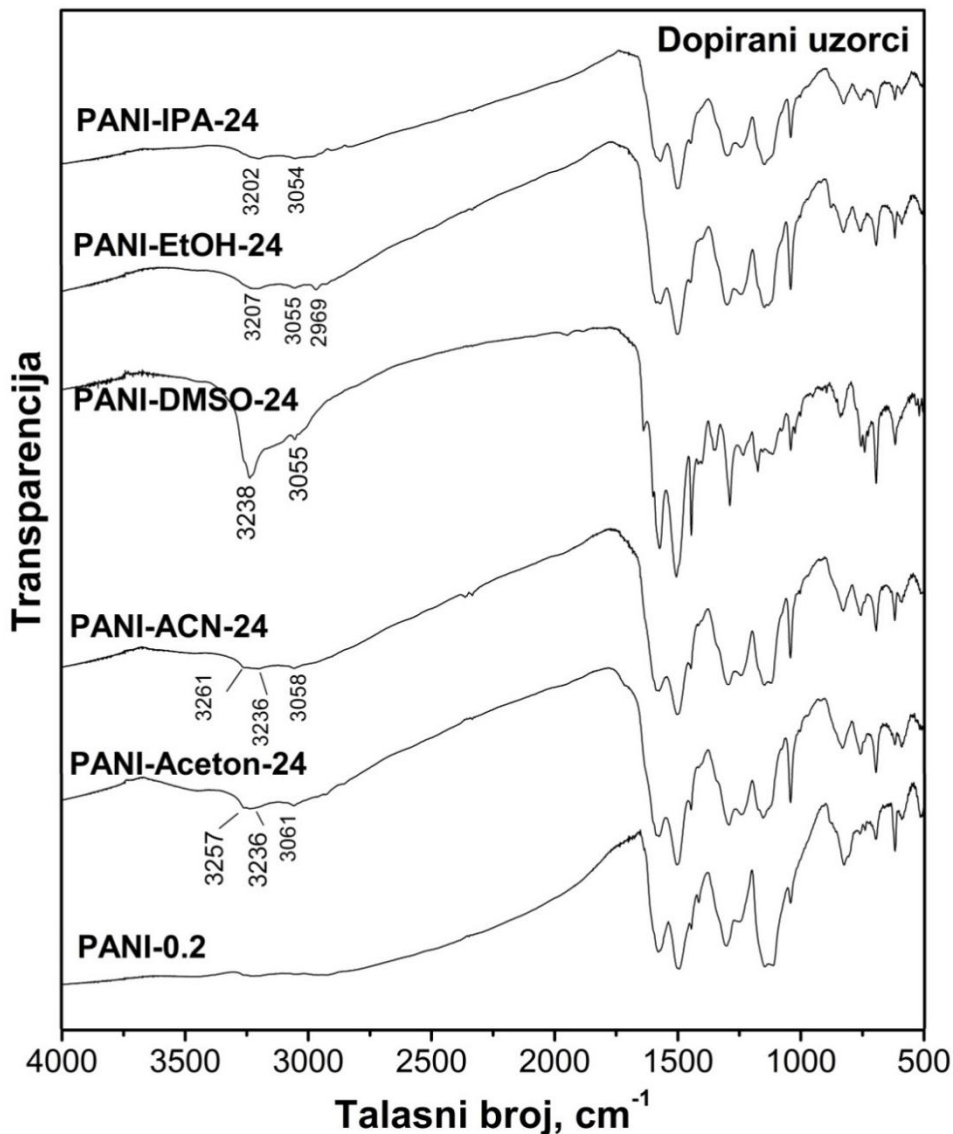
Temperaturni profil pokazuje da je proces sinteze u homogenoj smeši organski rastvarač/voda za prvih 1,5 h napredovao samo do nivoa oligomera, osim za PANI-IPA-1.5 čija je sinteza išla do kraja. Ovo je indikovano trakama karakterističnim za OANI sintetisanim u uslovima $\text{pH} > 4,6$ koje potiču od vibracija *mono*-supstituisanih, *orto*-supstituisanih, 1,2,4-trisupstituisanih aromatičnih prstenova, i jedinica PHZ tipa, koje imaju značajno veći intenzitet u spektrima uzoraka sintetisanih sa korastvaračem nego u spektru PANI-0.2: $\nu_s(\text{C}=\text{C})_{\text{PHZ}}$ na $\approx 1416 \text{ cm}^{-1}$ ²⁴, $\gamma(\text{C}-\text{H})_{\text{mono}}$ vibracijana $\approx 760 \text{ cm}^{-1}$ ¹²⁴, $\gamma(\text{C}-\text{H})_{\text{mono}} / \gamma(\text{C}-\text{H})_{1,2}$ na $\approx 740 \text{ cm}^{-1}$ ¹²⁴. Najdominantnija traka u spektrima oligomernih uzoraka sintetisanih pri t_{sin} od 1,5 h je zbog $\gamma(\text{C}-\text{C})_{\text{mono}}$ koja se javlja na $\approx 695 \text{ cm}^{-1}$ ¹²⁴ ^{89,126,142}. Traka $\gamma(\text{C}-\text{H})_{1,4}$ vibracija na $\approx 830 \text{ cm}^{-1}$ ¹²⁴ koja je karakteristična za *para*-kuplovane jedinice u dugim lancima standardnog PANI, je manjeg intenziteta kod oligomernih uzoraka sintetisanih pri $t_{\text{sin}} = 1,5 \text{ h}$, a postaje uporedivog intenziteta sa trakama $\gamma(\text{C}-\text{H})_{\text{mono}} \approx 760 \text{ cm}^{-1}$, $\gamma(\text{C}-\text{H})_{\text{mono}} / \gamma(\text{C}-\text{H})_{1,2} \approx 740 \text{ cm}^{-1}$ i $\gamma(\text{C}-\text{C})_{\text{mono}} \approx 695 \text{ cm}^{-1}$ kod polimernih uzoraka sintetisanih pri $t_{\text{sin}} = 24 \text{ h}$. Ove trake su vidljive i u spektrima polimernih uzoraka PANI-EtOH-24, PANI-IPA-24, PANI-ACN-24, PANI-Aceton-24, ali su relativno slabijeg intenziteta.

FTIR spektri uzoraka PANI-DMSO-1.5 i PANI-DMSO-24 FTIR su međusobno veoma slični i potvrđuju prethodne rezultate dobijene drugim metodama da je sinteza PANI u reakcionoj smeši DMSO/voda prekinuta na oligomernom nivou. Spektar PANI-DMSO-24 se veoma razlikuje od spektara ostalih PANI-Korastvarač-24 uzoraka. Spektri PANI-EtOH-1.5 i PANI-EtOH-24 se međusobno malo razlikuju, jer su se tokom njihove sinteze, već u prvih 1,5 h nagradili polimeri. Slična je situacija sa spektrima PANI-IPA-1.5 i PANI-IPA-24.

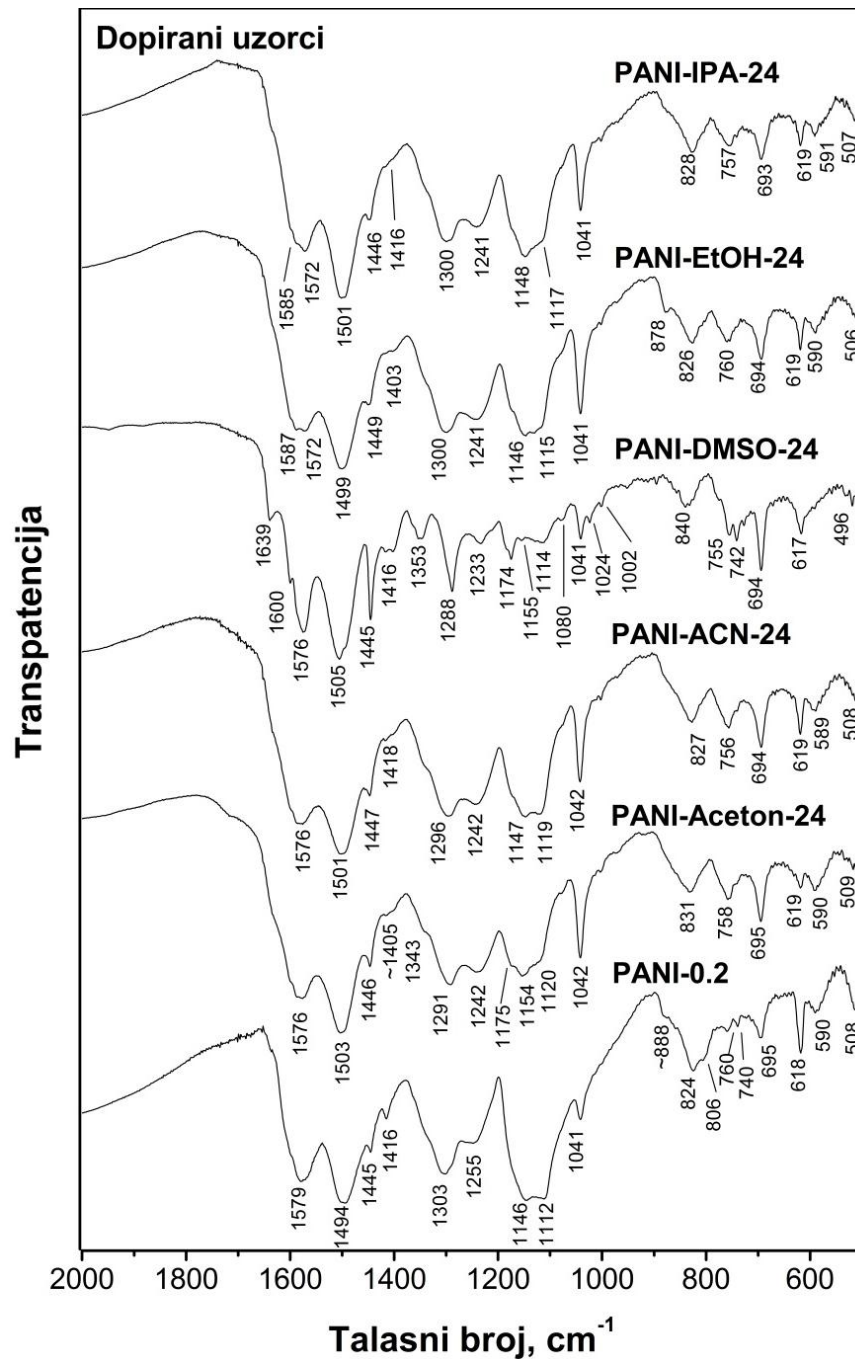


Slika 110. FTIR spektri dopiranih uzoraka PANI-0.2, PANI-Aceton-1.5, PANI-ACN-1.5 i PANI-DMSO-1.5, PANI-Et-1.5 i PANI-IPA-1.5 u spektralnoj oblasti 2000–500 cm⁻¹ (prilog A, tabela A.9).

FTIR spektri uzoraka čije su reakcije stigle do faze građenja polimera (PANI-IPA-1.5/24, PANI-EtOH-1.5, PANI-Aceton-1.5 i PANI-ACN-1.5) mnogo više odgovaraju emeraldin so formi referentnog uzorka PANI-0.2 pokazujući karakteristične trake $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{Q}}/\nu(\text{C}\sim\text{C})_{\text{SQ}}$ na 1597cm^{-1} , $\nu(\text{C}\sim\text{C})_{\text{B}}$ na 1493cm^{-1} , $\gamma(\text{C}\text{--}\text{H})_{1,4}$ na 824cm^{-1} , $\nu(\text{C}\text{--}\text{N}_{\text{sec}})$ na 1303cm^{-1} [24,55,69,125,126,143,144](#).



Slika 111. FTIR spektri dopiranih uzoraka PANI-0.2, PANI-Aceton-24, PANI-ACN-24 i PANI-DMSO-24, PANI-Et-24 i PANI-IPA-24 u spektralnoj oblasti $4000\text{--}500\text{cm}^{-1}$ ([prilog A, tabela A.10](#)).



Slika 112. FTIR spektri dopiranih uzoraka PANI-0.2, PANI-Aceton-24, PANI-ACN-24 i PANI-DMSO-24, PANI-Et-24 i PANI-IPA-24 u spektralnoj oblasti 2000–500 cm⁻¹. (prilog A, tabela A.10).

Odnosi intenziteta traka $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{Q}}$ na $1587\text{--}1572\text{ cm}^{-1}$ i $\nu(\text{C}-\text{C})_{\text{B}}$ na $1507\text{--}1494\text{ cm}^{-1}$ u PANI-Korastvarač uzorcima su različiti od onih za PANI-0.2. Odnosi intenziteta Q i B traka pokazuju kakvo je oksidaciono stanje uzorka. Na osnovu toga može se zaključiti da su uzorci PANI-Aceton-1.5 i PANI-ACN-1.5 višeg oksidacionog stanja, dok su svi ostali uzorci nižeg oksidacionog stanja od referentnog uzorka PANI-0.2. B-traka u spektru PANI-EtOH-24 ima dva maksimuma, najverovatnije zbog prisustva dva tipa polimernih lanaca: manje (1587 cm^{-1}) i više protonovanih (1572 cm^{-1}) oblika. Oligomerni lanci imaju traku na $\approx 1600\text{ cm}^{-1}$ za $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{Q}}$ koja je prekrivena širom i intenzivnijom Q-trakom polimernih lanaca. Intenzivna i široka traka $\nu(\text{C}-\text{N}_{\text{sec}})$ na $1291\text{--}1303\text{ cm}^{-1}$ je pokazatelj protonovanih ANI jedinica u okviru linearnog polimernog lanca. Kraći i manje protonovani lanci PANI-Korastvarač-1.5 uzoraka imaju užu $\nu(\text{C}-\text{N}_{\text{sec}})$ traku manjeg intenziteta.

Primećene su dve dodatne trake koje se mogu pripisati istežućim vibracijama prstenova PHZ tipa ili $\nu(\text{C}-\text{N})$ vibracijama u razgranatim segmentima na talasnim brojevima 1365 cm^{-1} i 1364 cm^{-1} kod PANI-DMSO-1.5 i PANI-Aceton-1.5 i 1345 cm^{-1} u spektrima PANI-DMSO-1.5 i PANI-Aceton-1.5. U spektrima PANI-ACN-1.5 i PANI-DMSO-24 uočava se samo jedna traka na 1353 cm^{-1} i 1354 cm^{-1} . U spektrima uzoraka sintetisanih sa korastvaračem tokom 24 h, osim kod PANI-DMSO-24, ove trake se slabo uočavaju jer su prekrivene širokom trakom $\nu(\text{C}-\text{N})$ standardnih, dugačkih PANI lanaca na oko 1300 cm^{-1} . Trake karakteristične za delokalizovnu polaronsku strukturu u spektrima neprovodnih uzoraka su uske i veoma slabog intenziteta. U spektrima PANI-Korastvarač-24 uzoraka trake na $\approx 1150\text{ cm}^{-1}$ i na $\approx 1120\text{ cm}^{-1}$ su šire i intenzivnije, ali u manjoj meri nego kod PANI-0.2.

Osim PANI-0.2 uzorka, PANI-EtOH-24 ima najbolje dopirane polimerne lance, pošto se rame na 888 cm^{-1} i 878 cm^{-1} pripisano HSO_4^- jonu pojavljuje samo u FTIR spektrima ova dva uzorka.

U skladu sa većim intenzitetom traka na $\approx 1415\text{ cm}^{-1}$ i na $\approx 1635\text{ cm}^{-1}$ ^{105,145}, sadržaj jedinica PHZ tipa je najveći kod PANI-DMSO-1.5, a zatim sledi PANI-Aceton-1.5. Trake u spektrima uzoraka PANI-Aceton-1.5 (na 1718 cm^{-1}) i PANI-ACN-1.5 (na 1720 cm^{-1} i na 1685 cm^{-1}) potiču od $\nu(\text{C}=\text{O})_{\text{Q}}$. Veza C=O je najverovatnije formirana hidrolizom iminske

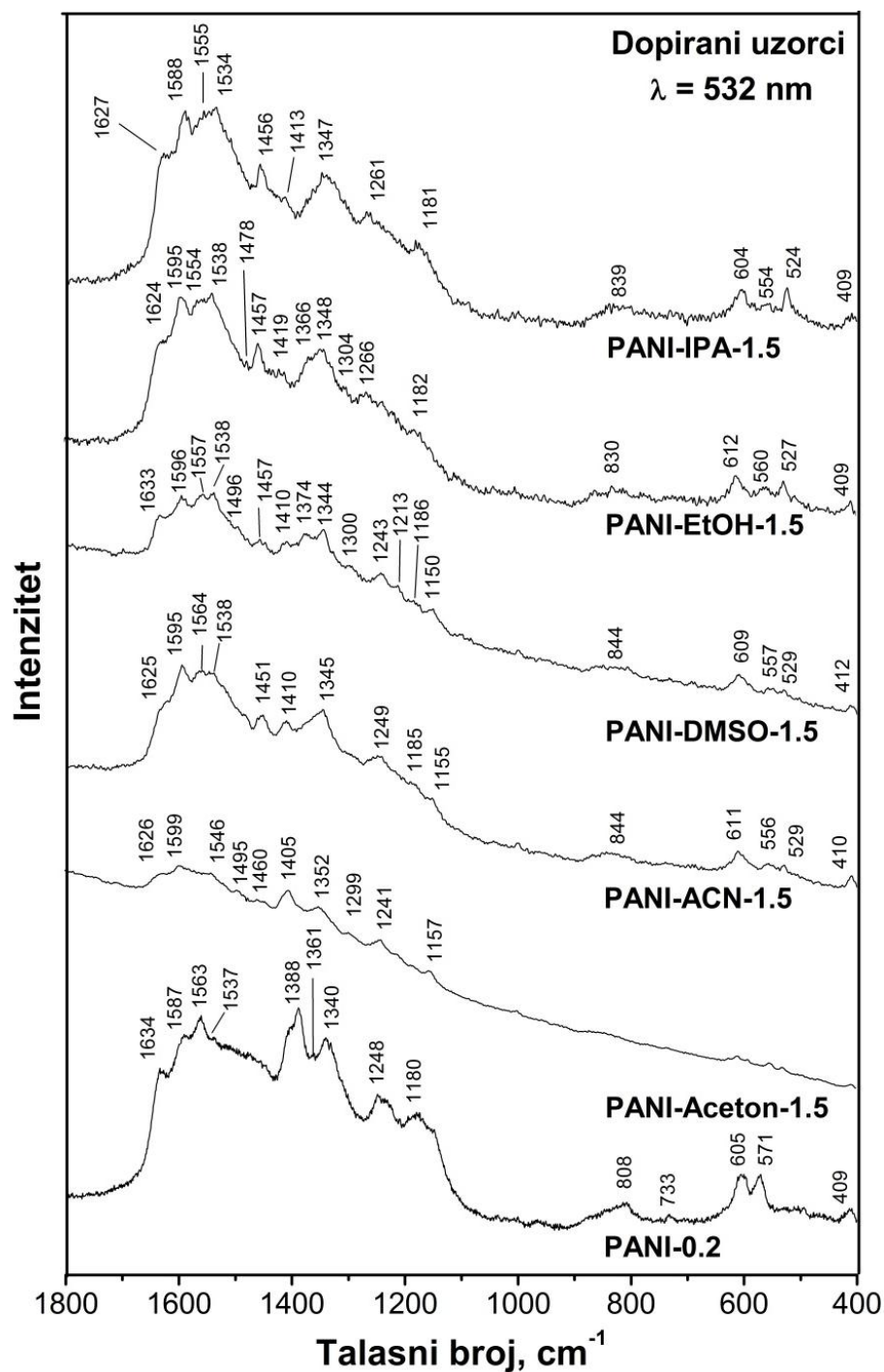
terminalne C=N veze¹¹¹. Ostali uzorci imaju slične intenzitete trake PHZ istežućih vibracija (1402–1418 cm⁻¹) sa intenzitetom ove trake u spektru PANI-0.2. Grananje se prepoznaje preko trake $\gamma(\text{C-H})_{1,2,4}$ vibracija na približno 845 cm⁻¹ i 865 cm⁻¹, koje su preklopljene trakom mnogo većeg intenziteta na 830 cm⁻¹ u spektrima PANI-EtOH i PANI-IPA, PANI-ACN-24, PANI-Aceton-24¹⁴².

Uzorci PANI-Korastvarač-1.5 imaju trake visokog intenziteta povezane sa vodonično vezanim N-H grupama: 3054–3059 cm⁻¹, 3200–3202 cm⁻¹, 3263–3264 cm⁻¹ i 3238 cm⁻¹

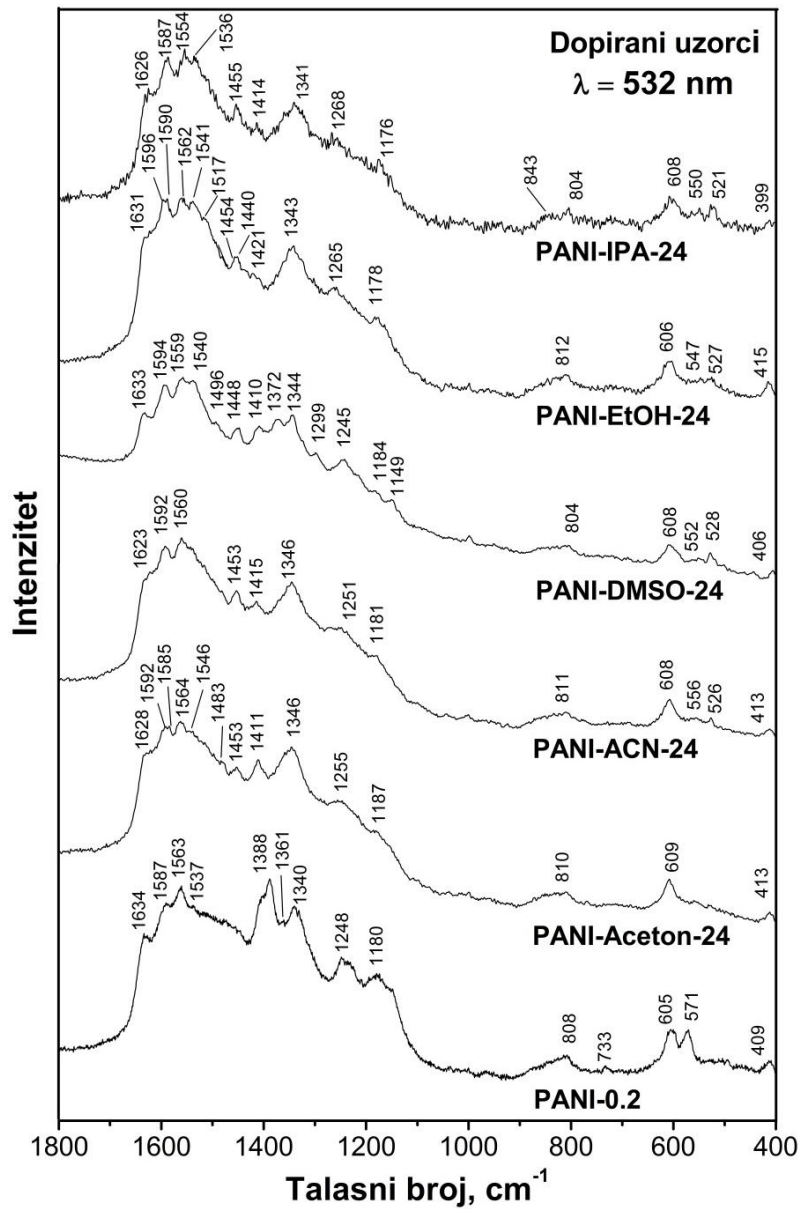
4.5.8. Ramanski spektri produkata polimerizacije/oligomerizacije ANI u smešama korastvarača i vode

Ramanski spektri produkata polimerizacije ANI u smešama korastvarač/voda prikazani su na slikama 113 i 114. Asignacija traka (tabele B.9 i B.10) i objašnjenja oznaka odgovarajućih vibracija (tabela B.1) nalaze se u prilogu A.

Ramanski spektri uzoraka sintetisanih iz smeša korastvarač/voda (slika 113) sadrže većinu traka kao i spektar PANI-0.2 uzorka: traku $\nu(\text{C}\sim\text{C})$ vibracija aromatičnih prstenova B, PHZ i safraninskog tipa, na 1634 cm⁻¹⁸⁴, traku $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{Q}}/\nu(\text{C}\sim\text{C})_{\text{SQ}}$ vibracija na 1587 cm⁻¹, traku $\nu_{\text{quad}}(\text{PyZ})_{\text{Phz}}$ i $\nu(\text{C}-\text{C})_{\text{Q}}$ vibracija na 1563 cm⁻¹⁸⁴, traku $\nu(\text{C}=\text{N})_{\text{Q}}$ na 1537 cm⁻¹, traku $\nu(\text{C}\sim\text{N}^+)$ vibracija polaronske strukture na 1340 cm⁻¹, traku $\nu(\text{C}-\text{N}^+)$ vibracija PHZ tipa jedinica na 1361 cm⁻¹ i 1388 cm⁻¹¹⁰⁵, traku $\nu(\text{C}-\text{N})_{\text{B}}$ na 1248 cm⁻¹⁸⁴, traku $\delta(\text{C}-\text{H})_{\text{B}}$ vibracije na 1180 cm⁻¹¹²⁵, traku vibracije HSO₄⁻ dopant jona na 808 cm⁻¹^{125,141}.



Slika 113. Ramanski spektri dopiranih uzoraka PANI-0.2, PANI-Aceton-24, PANI-ACN-24 i PANI-DMSO-24, PANI-Et-24 i PANI-IPA-24 u spektralnoj oblasti $1800\text{--}400 \text{ cm}^{-1}$.



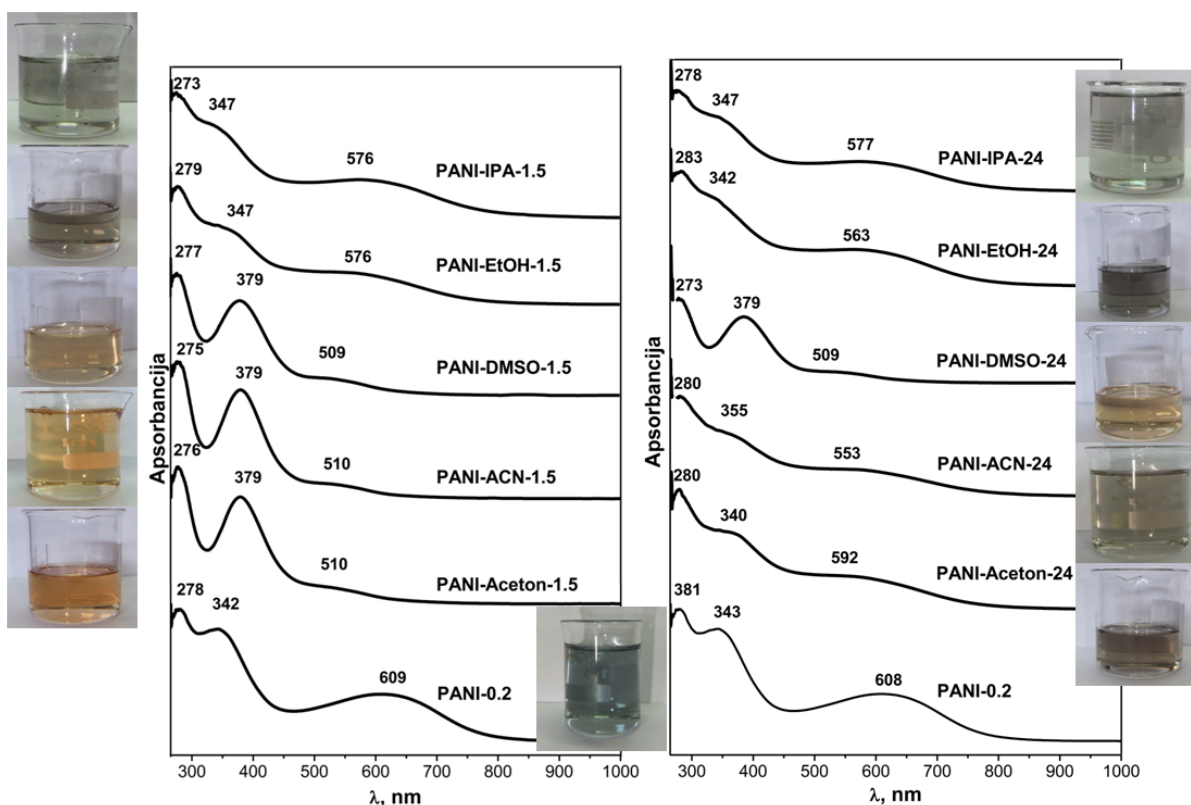
Slika 114. Ramanski spektri dopiranih uzoraka PANI-0.2, PANI-Aceton-1.5, PANI-ACN-1.5 i PANI-DMSO-1.5, PANI-Et-1.5 i PANI-IPA-1.5 u spektralnoj oblasti $1800\text{--}400 \text{ cm}^{-1}$. (tabele B.10).

U spektrima uzoraka sintetisanih u prisustvu korastvarača zapaža se nekoliko traka u oblasti 1450–1517 cm^{-1} koje se mogu pripisati $\nu(\text{C}=\text{N})_{\text{Q}}$ vibracijama. Svaka traka odgovara najverovatnije lancima različitih dužina konjugacije. Ova traka je odsutna u PANI-0.2 uzorku, jer kod njega dominira PANI-ES provodna forma. PANI-EtOH-24 uzorak osim PANI-ES forme sadrži i lance u deprotonovanoj formi. Traka istežuće vibracije PHZ prstena $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{PHZ}}$ na uočava se na oko 1390 cm^{-1} sa ramenom na oko 1400 cm^{-1} kod PANI-0.2, i na 1405–1420 cm^{-1} u spektrima uzoraka sintetisanih sa korastvaračem za $t_{\text{sin}} = 1,5 \text{ h}$ i 24 h.

4.5.9. UV-VIS spektri produkata polimerizacije/oligomerizacije ANI u smešama korastvarača i vode

UV-Vis spektri uzoraka sintetisanih u smešama korastvarač/voda (ili njihovih frakcija) (slika 115) rastvorenih u NMP sadrže trake karakteristične za PANI-EB formu. NMP je poznat kao rastvarač koji, kada se koristi u višku, dovodi do deprotonacije PANI soli¹⁴⁶. To je razlog što spektar PANI-0.2 uzorka ne sadrži trake PANI-ES, već trake PANI-EB forme, slično ranijim sistemima iz ove teze. Elektronski prelaz sa HOMO iz B-prstena na LUMO iz Q-prstena (B→Q eksciton prelaz, Q-traka)^{4,126,147} ima hipsohromni i hipohromni pomeraj kod PANI-0.2 ($\lambda = 609 \text{ nm}$) u poređenju sa standardnom PANI-EB formom ($\lambda = 630\text{--}640 \text{ nm}$). Položaj maksimuma odgovarajuće B→Q trake za PANI-Korastvarač-1.5 uzorke je značajnije pomeren ka manjim talasnim dužinama: PANI-Aceton-1.5/24 (510/592 nm), PANI-ACN-1.5/24 (510/592 nm), PANI-DMSO-1.5/24 (509/509 nm), PANI-EtOH-1.5/24 (576/563 nm) i PANI-IPA-1.5/24 (577/576 nm). Kratki linearni segmenti, prisustvo oligomernih lanaca i viša oksidaciona stanja su mogući uzrok ovih pomeranja. Q-traka je osetljiva na konformacione promene. PANI-Korastvarač uzorci imaju manji sadržaj linearnih lanaca i Q-prstenova, ali povećan sadržaj *mono-*, *orto-* i *1,2,4-tri-*supstituisanih ANI. Nakon 24 h konjugacija u lancima je produžena, a oksidaciona

stanja su sličnija PANI-ES formi. Traka koja potiče od $\nu(\pi-\pi^*)_B$ prelaza standardnog PANI-EB je u opsegu 320 nm–330 nm^{147,148}. B traka pokazuje crveno pomeranje kada je PANI u višim oksidacionim stanjima. Uzorci dobijeni nakon 1.5 h su preoksidisani i nakon 24h sinteze oksidaciona stanja se redukuju do forme približnije oksidacionom stanju PANI-ES: PANI-ACN-1.5/24 (379 nm/340 nm) i PANI-Aceton-1.5 (379 nm/340 nm), PANI-EtOH (347 nm–342 nm), osim u slučaju uzoraka dobijenih iz smeše DMSO/voda koji nisu promenili svoje oksidaciono stanje (traka je sa maksimumom na 379 nm za oba uzorka, PANI-DMSO-1.5 i PANI-DMSO-24). Najintenzivnije trake u spektrima potiču od drugog $\pi-\pi^*$ prelaza u Q jedinicama na oko 275 nm (za EB $\lambda \approx 280$ nm).



Slika 115. UV-Vis spektri uzoraka (ili njihova frakcija) rastvorena NMP: $t_{\text{sin}} = 1,5$ h (levi deo) i 24 h (desni deo). Spektri su normirani na njihov apsorpcioni maksimum.

Uzorci PANI-0.2 i PANI-ACN-1.5 nisu u potpunosti rastvoreni u NMP. Boja njihovog rastvora je plavičasta. Drugi uzorci su potpuno rastvoreni u NMP i boja njihovog rastvora se kreće od narandžaste (PANI-ACN-24) do tamno braon (PANI-EtOH-24). Svetlije nijanse boja su karakteristične za kraće lance. Svetlo braon boja PANI-DMSO-24 rastvora se ne razlikuje od boje PANI-DMSO-1.5 rastvora. To je još jedna potvrda da je produkt sinteze u DMSO/voda stigao samo do nivoa oligomera.

5. ZAKLJUČAK

U okviru ove doktorske disertacije sintetisani su novi nanostrukturni polianilini (PANI) metodom oksidativne polimerizacije anilina (ANI) pomoću amonijum peroksidisulfata (APS) u različitim sistemima za koje je zajedničko da ne sadrže dodatnu kiselinu (spoljašnji dopant), da pH spontano opada tokom reakcije oksidacije ANI i da je molski odnos APS/ANI uvek bio 1,25. Pored najjednostavnijeg sistema koji je sadržavao samo ANI i APS (različitih polaznih koncentracija) u vodi, sa konstantnim mešanjem, polimerizacija je vršena i u homogenim smešama polarnih rastvarača i vode, na granici dve nemešljive faze (hloroform/voda) u uslovima sa mešanjem i bez mešanja, u prisustvu hidrolizovanog kolagena, i pomoću APS koji je aktiviran Fe^{2+} jonima. Većim brojem fizičko-hemijskih metoda utvrđeno je da promena parametara sinteze (mešanje reakcionog sistema, početna pH vrednost, koncentracija ANI i APS, dielektrična konstanta rastvarača) ima značajan ili presudan uticaj na tok/mehanizam sinteze reakcije polimerizacije, formiranje supramolekulskih struktura i fizičko-hemijske karakteristike sintetisanih polimernih materijala.

U okviru istraživanja prvog tipa navedenih sistema, ispitan je uticaj koncentracije reaktanata (APS i ANI) na sastav, molekulska strukturu, molarne mase i njihovu raspodelu, morfologiju, električnu provodljivost, i paramagnetna svojstva PANI sintetisanih oksidativnom hemijskom polimerizacijom ANI u vodi, bez dodatka kiseline. Pokazano je da su nanostrukture PANI sulfata/hidrogen sulfata, sintetisane korišćenjem ANI niskih koncentracija ($C_{\text{ANI}} = 0,02$ i $0,05$ M), neprovodne ($\approx 10^{-7}$ – 10^{-5} S cm^{-1}) i sastoje se iz nanoštapića, često razgranatih ili u obliku slova X, čiji su prečnici 35–100 nm, i nanogranula, sa zanemarljivom količinom nanotuba. Sadržaj nanotuba raste sa porastom polaznih koncentracija reaktanata. Metodama FTIR, ramanske, UV-Vis i EPR spektroskopije utvrđeno je da se molekulska struktura produkata reakcije iz razblaženog rastvora značajno razlikuje od molekulske strukture standardne PANI emeraldin soli i nanostrukturnih PANI pripremljenih istom metodom u koncentrovanom rastvoru ANI (0,1 i

0,2 M). Spektroskopskim ispitivanjima je utvrđeno da se odnos razgranatih prema linearnim oligoanilinskim (OANI)/PANI lancima, relativna količina kratkih lanaca/grana, kao i relativna količina PHZ, orto-aminofenil sulfatnih i 4-aminofenol-iminohinonskih strukturnih jedinica povećava dok se sadržaj uobičajenih aminofenil, *N*-fenil-1,4-benzohinondiiminskih i aminofenil katjon radikalskih jedinica značajno smanjuje sa sniženjem koncentracije ANI. FTIR, ramanski i UV-Vis spektri ukazuju na niže molekulske mase i kraću konjugaciju u lancima PANI koji su sintetisani u razblaženim rastvorima u odnosu na PANI sintetisane u koncentrovanim rastvorima. Raspodele molarnih masa sintetisanih PANI, dobijene metodom GPC, pokazuju postojanje dve frakcije, oligomerne i polimerne, pri čemu je polimerna dominantna. Vrednosti srednjih molarnih masa i indeksa polidisperznosti polimernog dela uzoraka PANI rastu sa porastom polazne koncentracije ANI. Protonovana forma PANI sintetisanog pri niskoj koncentraciji ANI od 0,02 M ima veoma slab EPR signal, što predstavlja znak prisustva male količine izolovanih katjon radikala dok PANI so pripremljena u koncentrovanim reakcionim uslovima ima jak EPR signal. Uočene razlike u strukturi, morfologiji i svojstvima PANI su posledica značajno različite kinetike i mehanizma oksidativne polimerizacije ANI u razblaženim vodenim rastvorima u poređenju sa odgovarajućom sintezom u koncentrovanom rastvoru.

U okviru druge celine istraživanja, PANI je sintetisan pomoću međufazne oksidativne polimerizacije ANI sa APS, bez dodatka kiseline. Organska faza je bio rastvor ANI u hloroformu, dok je drugu fazu predstavljao vodeni rastvor APS. Temperaturski profil međufazne polimerizacije sa mešanjem je sličan onom za odgovarajuće monofazne sisteme, sa dva egzotermna temperaturska skoka i atermalnom fazom između njih. Međutim, međufazna polimerizacija je znatno sporija, a temperaturski porast je manji. Za međufaznu polimerizaciju bez mešanja nije zabeležena promena temperature sistema. Svi uzorci sintetisani međufaznom polimerizacijom imali su morfologiju nanogranula prečnika od oko 20 nm. Ove nanogranule se grupišu u veće nano-granule i granule submikro dimenzija. Nanovlakna, koja su standardni proizvodi međufazne polimerizacije u prisustvu jake kiseline u vodenoj fazi, u ispitivanom sistemu bez dodate dopant kiseline nisu dobijena. Ovo je objašnjeno sekundarnim rastom PANI u blizini granice dve faze koji je pospešen

nedovoljnom kiselošću vodene faze. Usled nedovoljne/spore protonacije, OANI/PANI lanci ne mogu dovoljno brzo da napuste međufaznu oblast i ostanu u formi nanovlakana. Sa druge strane, nanotube i nanoštapići, koji se dobijaju u odgovarajućim sintezama u monofaznim sistemima bez dodatka kiseline i templata, nisu formirani međufaznom polimerizacijom bez dodate kiseline. Oligomeri se odmah rastvaraju u organskoj fazi, zbog čega ne mogu služiti kao osnova (templat) za formiranje nanotuba/nanoštapića u vodenoj fazi. Ova saznanja podržavaju ranije ustanovljeni koncept *in situ* formiranih oligomernih templata za sintezu nanotuba i nanoštapića metodom samo-organizacije u uslovima opadajućeg pH. Prinos PANI uzoraka se povećavao sa vremenom sinteze (t_{sin}) i uvođenjem konstantnog mešanja. Električna provodljivost uzoraka PANI dobijenih međufaznom polimerizacijom sa mešanjem ($1,3 \cdot 10^{-2}$ i $3,5 \cdot 10^{-2}$ S cm^{-1} za t_{sin} od 4 h i 24 h, redom) i bez mešanja ($8,4 \cdot 10^{-3}$ i $0,1$ S cm^{-1} za t_{sin} od 4 h i 24 h, redom) je veća od provodljivosti PANI sintetisanih u monofaznim vodenim sistemima $(1,1-2,8) \times 10^{-3}$ S cm^{-1} . FTIR, ramanski i UV-Vis spektri svih uzoraka sintetisanih pomoću međufazne polimerizacije bez dodatka kiseline su međusobno slični, pokazujući glavne spektralne karakteristike PANI emeraldin forme. Neke osobine karakteristične za prisustvo fenazina, razgranatih i kratkih lanaca, sulfataciju i sulfonaciju lanaca, kao i kraću konjugaciju lanaca su izraženije kod spektara uzoraka sintetisanih uz mešanje.

U trećem delu istraživanja sintetisani su kompoziti PANI i kolagena hemijskom oksidativnom polimerizacijom ANI pomoću APS u prisustvu hidrolizovanog kolagena u vodi, bez dodate kiseline, korišćenjem različitih polaznih količina kolagena (od 0,1 do 10 g). Pokazalo se da kolagen ima ulogu mekog templata za sintezu punih/šupljih sfera submikrosfera (prečnika 280–630 nm). Jezgro punih sfera je najverovatnije sačinjeno od kolagena, a omotač od OANI i PANI lanaca. Prisustvo kolagena u kompozitima dokazano je elementarnom analizom i FTIR spektroskopijom, i indicovano porastom mase proizvoda sa porastom polaznog masenog odnosa kolagen/ANI. Temperaturski profil reakcije sa dodatim kolagenom sličan je onom u analognom sistemu bez kolagena, ali je kinetika reakcije promenjena: sa povećanjem količine dodatog kolagena povećava se dužina trajanja atermalne faze, a time i trajanje celokupne reakcije. Reakcija se usporava zbog građenja vodoničnih veza, elektrostatičkih i hidrofobnih interakcija kolagena sa ANI i OANI.

Maksimalna provodljivost ($6,79 \text{ mS cm}^{-1}$) i stepen dopiranja pokazuje kompozit sintetisan sa masom kolagena od 0,5 g, odnosno sa polaznim masenim odnosom kolagen/ANI od 1,34. U FTIR i ramanskim spektrima se vidi da preovlađuju linearni PANI lanci u emeraldin so formi nad razgranatim, kratkim lancima koji u sebi sadrže PHZ strukture. Na osnovu dobijenih rezultata petpostavljen je mehanizam građenja PANI-kolagen kompozita. U okviru četvrte celine, oksidativna polimerizacija ANI vršena je pomoću APS aktiviranog Fe^{2+} jonima (iz FeSO_4), u vodi bez dodate kiseline. Osnovni cilj je ubrzanje polimerizacije katalitičkim dejstvom Fe^{2+} jona koji podstiču stvaranje sulfatnog anjon radikala ($\text{SO}_4^{\cdot-}$). Količina dodatog FeSO_4 je varirana u opsegu od 0,1 do 10 mas.% u odnosu na masu APS. Dužina trajanja reakcije polimerizacije se smanjivala sa povećanjem količine dodatog FeSO_4 . Reakcija se odvijala u dve odvojene egzotermne faze. Tokom prve faze dolazi do stvaranja OANI, a u drugoj do sinteze PANI. Predložen je mehanizam reakcije oksidacije ANI sa APS u prisustvu Fe^{2+} jona. Na osnovu promene boja u polaznoj smeši FeSO_4 i ANI, zaključeno je da blede zeleni heksaakva kompleks Fe(II) pod dejstvom baznijeg molekula ANI u izvesnoj meri prelazi u tamno zeleni talog $\text{Fe}(\text{OH})_2$ i na kraju, oksidacijom pomoću kiseonika iz vazduha, u narandžasti talog $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Pretpostavljeno je da nastali Fe(III) može takođe učestvovati u polimerizaciji, što je izraženije kada se koristi veća polazna količina FeSO_4 . Morfologija (nano-/submikroštapići, nanotube, nanoploče) provodljivost, prinos, kao i FTIR, ramanski, UV-Vis spektri su veoma slični za sisteme sa količinom FeSO_4 od 0,1 do 1mas.%. U slučaju PANI sintetisanog sa 10 mas.% FeSO_4 provodljivost je dosta niža, morfologija je uglavnom nanogranularna, bez nanoploča, a FTIR, ramanski i UV-Vis spektri se razikuju od onih za uzorke sintetisane uz niži procenat Fe(II). Radi poređenja, urađena je sinteza PANI uz korišćenje aktiviranog APS, ali u rastvoru sumporne kiseline. Ovako sintetisan PANI ima značajno nižu provodljivost i prinos od odgovarajućeg PANI sintetisanog samo sa APS, ali su im morfologije iste, granularne. Pretpostavljeno je da u slučaju sinteza iz kiselih rastvora, heksaakva kompleks Fe(II) neće otpustiti protone i preći u nerastvorni Fe(II) hidroksid. Fe(II) kompleksi se ne mogu lako oksidovati pomoću kiseonika kao što je to moguće sa Fe(II) hidroksidom. Zbog toga, najveći deo Fe(II) ostaje u rastvoru dostupna za aktivaciju APS u oligomerizacionom periodu.

U poslednjem od ispitivanih sistema, PANI je sintetisan metodom oksidativne polimerizacije sa APS bez dodatka kiseline u homogenoj smeši polarnog organskog rastvarača (aceton, acetonitril (ACN), dimetilsulfoksid (DMSO), etanol (EtOH) i izopropanol (IPA)) i vode, u zapreminskom odnosu = 1:1. Sintetisani polimerni materijali imaju značajno različitu molekulsku strukturu, morfologiju i provodljivost u odnosu na PANI sintetisan istom metodom u vodi. Razlike su posledica uticaja kombinacije faktora: različite početne pH vrednosti, različite kinetike polimerizacije, povećane rastvorljivosti ANI i OANI, razlika u građenju vodoničnih veza i hidrofobnim interakcijama. Reakcija u pomenutim smešama rastvarača i vode se odigrava u dve egzotermne faze odvojene atermalnim periodom. Uočeno drastično usporavanje sinteze u odnosu na analognu sintezu u vodi objašnjeno je jačom solvatacijom ANI i OANI molekulima organskih rastvarača u odnosu na solvataciju u čistoj vodi, kao i opadanjem dielektrične konstante nakon dodavanja organskog rastvarača u vodu. Niža dielektrična konstanta smanjuje brzinu redoks reakcija u reakcionom sistemu. Toplota naglo oslobođena u prvim trenucima sinteze potiče od egzotermnog mešanja vode i organskog rastvarača. Jedino u smeši ACN/voda temperatura prvo opada, jer je mešanje ACN i vode endoterman proces. Za t_{sin} od 1,5 h, samo u sistemu IPA/voda je nakon atermalne faze zabeležen drugi egzotermni skok koji ukazuje na nastanak polimera, dok je u ostalim slučajevima u ovom periodu zabeležen samo jedan egzotermni skok. GPC analiza je pokazala da su proizvodi reakcije za $t_{\text{sin}} = 1,5$ h predominantno oligomerni u slučaju acetona, ACN i DMSO kao korastvarača. Metodom GPC je takođe ustanovljeno da se sa povećanjem t_{sin} na 24 h u produktima sinteze sa acetonom i ACN pojavljuje polimerna komponenta, pored oligomerne. U slučaju DMSO pomenuto povećanje t_{sin} praktično nije uticalo na molarne mase produkata. Razlog je suviše visoka početna pH rastvora ANI u DMSO. Produkti polimerizacije u prisustvu EtOH kao korastvarača imaju oligomernu i polimernu komponentu za oba t_{sin} (1,5 h i 24 h), ali udeo polimerne komponente i odgovarajuće molarne mase rastu sa porastom t_{sin} . Najveće vrednosti indeksa polidisperznosti (PDI) i M_w od 2,4 i 13.080, redom, među svim uzorcima sintetisanim u prisustvu korastvarača ima uzorak sintetisan u EtOH za $t_{\text{sin}} = 24$ h, dok nešto niže vrednosti PDI i M_w imaju uzorci sintetisani sa ACN i acetonom, pri istom t_{sin} . Srednje molarne mase polimera sintetisanih u prisustvu acetona, ACN i EtOH za $t_{\text{sin}} = 24$ h su nešto

niže nego za PANI sintetisan iz vode. Sintetisani uzorci su analizirani LDI-MS spektrometrijom, jer je ova metoda pogodna za analizu malih molekulskih masa. Dobijeni rezultati su u saglasnosti sa GPC metodom. Dobijeni FTIR spektri ukazuju da je *orto*-kuplovanje ANI jedinica izraženije u sintezama iz smeša korastvarač/voda u odnosu na odgovarajuću sintezu iz vode, a kao posledica toga javljaju se niži prinos, kraći lanci i smanjena provodljivost (reda veličine od 10^{-6} do 10^{-9} S/cm), niži nivo dopiranosti i niže oksidaciono stanje produkata dobijenih u prisustvu korastvarača. Rezultati pokazuju da produžavanjem vremena sinteze, udeo *para*-kuplovanja ANI jedinica u produktima raste, produžavaju se polimerni lanci, poboljšava se prinos, i u maloj meri raste provodljivost uzoraka. Izuzetak su reakcije u prisustvu IPA (polimerizacija završena u prvih 1,5 h) i DMSO (sinteza zaustavljena u stadijumu oligomera) kod kojih se prinos, oksidaciono stanje, provodljivost i molekulska struktura produkata praktično ne menjaju sa povećanjem t_{sin} na 24 h. Morfologije produkata su raznovrsne i zavise od korišćenog korastvarača. Iz sistema DMSO/voda, grupisanjem nanotraka i nanolistova nastaju mikrosfere prečnika u opsegu 1–10 μm . Pуне sfere dimenzija u opsegu 220 nm–1,1 μm , sintetisane su iz sistema EtOH/voda. Uzorci sintetisani u IPA/voda sadrže takođe nanotrake (debljina ≈ 25 –50 nm, širina ≈ 50 –200 nm). SEM i TEM fotografije pokazuju da široke trake nastaju spajanjem užih nanotraka i nanoštapića. U smeši aceton/voda, PANI lanci formiraju submikroštašiće (dužina 174–3,7 μm , prečnika 20–780 nm), nanotube (dužina 580–2,3 μm , unutrašnjeg prečnika 47–390 nm i spoljašnjeg prečnika 264–680 nm) i pune sfere prečnika od ≈ 160 nm do $\approx 3,6$ μm . Glavni motivi PANI sintetisanih iz smeše ACN/voda su nanoniti koje se spajaju u dugačke nanotrake (prečnik 24–60 nm) i oblikuju u složene 3D strukture u obliku cvetova dalije, koje nakon 24 h bivaju potpuno prekrivene nanogranulama.

6. LITERATURA

1. Ćirić-Marjanović, G. Recent advances in polyaniline research: Polymerization mechanisms, structural aspects, properties and applications. *Synth. Met.* **177**, 1–47 (2013).
2. Venancio, E. C., Wang, P.-C. & MacDiarmid, A. G. The azanes: A class of material incorporating nano/micro self-assembled hollow spheres obtained by aqueous oxidative polymerization of aniline. *Synth. Met.* **156**, 357–369 (2006).
3. Ćirić-Marjanović, G., Trchová, M. & Stejskal, J. The chemical oxidative polymerization of aniline in water: Raman spectroscopy. *J. Raman Spectrosc.* **39**, 1375–1387 (2008).
4. Ćirić-Marjanović, G., Trchová, M. & Stejskal, J. Theoretical study of the oxidative polymerization of aniline with peroxydisulfate: Tetramer formation. *Int. J. Quantum Chem.* **108**, 318–333 (2008).
5. Ćirić-Marjanović, G., Trchová, M. & Stejskal, J. MNDO-PM3 Study of the Early Stages of the Chemical Oxidative Polymerization of Aniline. *Collect. Czechoslov. Chem. Commun.* **71**, 1407–1426 (2006).
6. Surwade, S. P., Dua V, Manohar N, Manohar SK, Beck E, Ferraris JP Oligoaniline intermediates in the aniline-peroxydisulfate system. *Synth. Met.* **159**, 445–455 (2009).
7. Zujovic, Z. D. *et al.* Role of Aniline Oligomeric Nanosheets in the Formation of Polyaniline Nanotubes. *Macromolecules* **43**, 662–670 (2010).
8. Stejskal, J., Sapurina, I., Trchová, M. & Konyushenko, E. N. Oxidation of Aniline: Polyaniline Granules, Nanotubes, and Oligoaniline Microspheres. *Macromolecules* **41**, 3530–3536 (2008).
9. Křiž, J., Starovoytova, L., Trchová, M., Konyushenko, E. N. & Stejskal, J. NMR investigation of aniline oligomers produced in the early stages of oxidative polymerization of aniline. *J. Phys. Chem. B* **113**, 6666–6673 (2009).
10. Ding, Z. *et al.* Characterization of Reaction Intermediate Aggregates in Aniline Oxidative Polymerization at Low Proton Concentration. *J. Phys. Chem. B* **114**, 10337–10346 (2010).
11. Ćirić-Marjanović, G. in *Nanostructured Conductive Polymers* (ed. Eftekhari, A.) 19–98 (John Wiley & Sons, Ltd, 2010). at <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/9780470661338.ch2/summary>
12. Lide, D. R. *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 87th Edition*. (CRC Press, 2006).
13. Li, G., Zhang, C., Li, Y., Peng, H. & Chen, K. Rapid polymerization initiated by redox initiator for the synthesis of polyaniline nanofibers. *Polymer* **51**, 1934–1939 (2010).

14. *Handbook of organic conductive molecules and polymers.* (Wiley, 1997).
15. Sapurina, I. Y. & Stejskal, J. The effect of pH on the oxidative polymerization of aniline and the morphology and properties of products. *Russ. Chem. Rev.* **79**, 1123–1143 (2010).
16. Stejskal, J., Sapurina, I. & Trchová, M. Polyaniline nanostructures and the role of aniline oligomers in their formation. *Prog. Polym. Sci.* **35**, 1420–1481 (2010).
17. Ćirić-Marjanović, G. *et al.* Self-assembled polyaniline 12-tungstophosphate micro/nanostructures. *Synth. Met.* **160**, 1463–1473 (2010).
18. Li, D. & Kaner, R. B. Shape and Aggregation Control of Nanoparticles: Not Shaken, Not Stirred. *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 968–975 (2006).
19. Huang, J. & Kaner, R. B. The intrinsic nanofibrillar morphology of polyaniline. *Chem. Commun.* 367–376 (2006). doi:10.1039/B510956F
20. Laslau, C., Zujovic, Z. D., Zhang, L., Bowmaker, G. A. & Travas-Sejdic, J. Morphological Evolution of Self-Assembled Polyaniline Nanostructures Obtained by pH-stat Chemical Oxidation. *Chem. Mater.* **21**, 954–962 (2009).
21. Huang, J. & Kaner, R. B. A General Chemical Route to Polyaniline Nanofibers. *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 851–855 (2004).
22. Huang, J. & Kaner, R. B. Nanofiber formation in the chemical polymerization of aniline: A mechanistic study. *Angew. Chem. Int. Ed.* **43**, 5817–5821 (2004).
23. Ding, H., Wan, M. & Wei, Y. Controlling the Diameter of Polyaniline Nanofibers by Adjusting the Oxidant Redox Potential. *Adv. Mater.* **19**, 465–469 (2007).
24. Trchová, M. *et al.* Evolution of Polyaniline Nanotubes: The Oxidation of Aniline in Water. *J. Phys. Chem. B* **110**, 9461–9468 (2006).
25. Konyushenko, E. N., Stejskal, J., Trchová, M. & Prokeš, J. Suspension polymerization of aniline hydrochloride in non-aqueous media. *Polym. Int.* **60**, 794–797 (2011).
26. Ghosh, P., Siddhanta, S. K., Haque, S. R. & Chakrabarti, A. Stable polyaniline dispersions prepared in nonaqueous medium: synthesis and characterization. *Synth. Met.* **123**, 83–89 (2001).
27. Can, M., Uzun, S. & Pekmez, N. Ö. Chemical polymerization of aniline using periodic acid in acetonitrile. *Synth. Met.* **159**, 1486–1490 (2009).
28. Wang, J., Wang, J., Dai, Z., Wang, Z. & Zhang, F. Preparation of polyaniline microplates via a novel template-free method. *Synth. Met.* **159**, 1583–1588 (2009).
29. Miras, M. C., Barbero, C. & Haas, O. Preparation of polyaniline by electrochemical polymerization of aniline in acetonitrile solution. *Synth. Met.* **43**, 3081–3084 (1991).
30. Kanamura, K., Yonezawa, S., Kawai, Y. & Takehara, Z.-I. The effect of anilinium ion on electropolymerization of fibrous polyaniline in acetonitrile. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **301**, 291–295 (1991).

31. Pekmez, N., Pekmez, K., Arca, M. & Yildiz, A. The effect of monomer and acid concentrations on electrochemical polyaniline formation in acetonitrile. *J. Electroanal. Chem.* **353**, 237–246 (1993).
32. Pekmez, N. & Yildiz, A. Electropreparation of polyaniline in the presence of anhydrous cuprous ions in acetonitrile. *J. Electroanal. Chem.* **386**, 121–126 (1995).
33. Naudin, E., Gouérec, P. & Bélanger, D. Electrochemical preparation and characterization in non-aqueous electrolyte of polyaniline electrochemically prepared from an anilinium salt. *J. Electroanal. Chem.* **459**, 1–7 (1998).
34. Tüken, T., Özyılmaz, A. T., Yazıcı, B. & Erbil, M. Electrochemical synthesis of polyaniline on mild steel in acetonitrile–LiClO₄ and corrosion performance. *Appl. Surf. Sci.* **236**, 292–305 (2004).
35. Zhou, S., Wu, T. & Kan, J. Effect of methanol on morphology of polyaniline. *Eur. Polym. J.* **43**, 395–402 (2007).
36. Huang, Y. F. & Lin, C. W. Exploration of the formation mechanisms of polyaniline nanotubes and nanofibers through a template-free method. *Synth. Met.* **159**, 1824–1830 (2009).
37. Wang, J., Wang, J., Wang, Z. & Zhang, F. A Template-Free Method toward Urchin-Like Polyaniline Microspheres. *Macromol. Rapid Commun.* **30**, 604–608 (2009).
38. Yang, M., Xiang, Z. & Wang, G. A novel orchid-like polyaniline superstructure by solvent-thermal method. *J. Colloid Interface Sci.* **367**, 49–54 (2012).
39. Huang, Z. *et al.* Preparation of polyaniline nanotubes by a template-free self-assembly method. *Mater. Lett.* **65**, 2015–2018 (2011).
40. Geng, Y., Li, J., Sun, Z., Jing, X. & Wang, F. Polymerization of aniline in an aqueous system containing organic solvents. *Synth. Met.* **96**, 1–6 (1998).
41. De Souza, F. G. *et al.* Influence of reaction media on pressure sensitivity of polyanilines doped with DBSA. *J. Appl. Polym. Sci.* **107**, 2404–2413 (2008).
42. Shreepathi, S. & Holze, R. Spectroelectrochemical Investigations of Soluble Polyaniline Synthesized via New Inverse Emulsion Pathway. *Chem. Mater.* **17**, 4078–4085 (2005).
43. Kyung Moon Choi, Keu Hong Kim & Jae Shi Choi. The chemical and physical properties of electrochemically prepared polyaniline tetrafluoroborates (PATFB). *J. Phys. Chem. Solids* **50**, 283–290 (1989).
44. Kan, J., Lv, R. & Zhang, S. Effect of ethanol on properties of electrochemically synthesized polyaniline. *Synth. Met.* **145**, 37–42 (2004).
45. Araújo, O. A. & De Paoli, M.-A. Pilot plant scale preparation of dodecylbenzene sulfonic acid doped polyaniline in ethanol/water solution: Control of doping, reduction of purification time and of residues. *Synth. Met.* **159**, 1968–1974 (2009).

46. Huang, J., Virji, S., Weiller, B. H. & Kaner, R. B. Polyaniline Nanofibers: Facile Synthesis and Chemical Sensors. *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 314–315 (2003).
47. Goel, S., Gupta, A., Singh, K. P., Mehrotra, R. & Kandpal, H. C. Optical studies of polyaniline nanostructures. *Mater. Sci. Eng. A* **443**, 71–76 (2007).
48. Yakuphanoglu, F., Mehrotra, R., Gupta, A. & Muñoz, M. Nanofiber organic semiconductors: The effects of nanosize on the electrical charge transport and optical properties of bulk polyanilines. *J. Appl. Polym. Sci.* **114**, 794–799 (2009).
49. Wang, J., Wang, J., Zhang, X. & Wang, Z. Assembly of Polyaniline Nanostructures. *Macromol. Rapid Commun.* **28**, 84–87 (2007).
50. Zhang, X., Chan-Yu-King, R., Jose, A. & Manohar, S. K. Nanofibers of polyaniline synthesized by interfacial polymerization. *Synth. Met.* **145**, 23–29 (2004).
51. Dallas, P. *et al.* Characterization, magnetic and transport properties of polyaniline synthesized through interfacial polymerization. *Polymer* **48**, 3162–3169 (2007).
52. Li, J., Jia, Q., Zhu, J. & Zheng, M. Interfacial polymerization of morphologically modified polyaniline: from hollow microspheres to nanowires. *Polym. Int.* **57**, 337–341 (2008).
53. Xing, S., Zheng, H. & Zhao, G. Preparation of polyaniline nanofibers via a novel interfacial polymerization method. *Synth. Met.* **158**, 59–63 (2008).
54. Tran, H. D. *et al.* The oxidation of aniline to produce ‘polyaniline’: a process yielding many different nanoscale structures. *J. Mater. Chem.* **21**, 3534–3550 (2011).
55. Radoičić, M., Šaponjić, Z., Nedeljković, J., Ćirić-Marjanović, G. & Stejskal, J. Self-assembled polyaniline nanotubes and nanoribbons/titanium dioxide nanocomposites. *Synth. Met.* **160**, 1325–1334 (2010).
56. Yang, M., Xiang, Z. & Wang, G. A novel orchid-like polyaniline superstructure by solvent–thermal method. *J. Colloid Interface Sci.* **367**, 49–54 (2012).
57. Ding, H., Wan, M. & Wei, Y. Controlling the Diameter of Polyaniline Nanofibers by Adjusting the Oxidant Redox Potential. *Adv. Mater.* **19**, 465–469 (2007).
58. Huang, Y.-F. & Lin, C.-W. Exploration of the morphological transition phenomenon of polyaniline from microspheres to nanotubes in acid-free aqueous 1-propanol solution in a single polymerization process. *Polym. Int.* **59**, 1226–1232 (2010).
59. Wang, Y., Tran, H. D., Liao, L., Duan, X. & Kaner, R. B. Nanoscale Morphology, Dimensional Control, and Electrical Properties of Oligoanilines. *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 10365–10373 (2010).
60. Chiou, N.-R., Lee, L. J. & Epstein, A. J. Self-Assembled Polyaniline Nanofibers/Nanotubes. *Chem. Mater.* **19**, 3589–3591 (2007).
61. Li, G., Zhang, C. & Peng, H. Facile Synthesis of Self-Assembled Polyaniline Nanodisks. *Macromol. Rapid Commun.* **29**, 63–67 (2008).

62. Zhou, C., Han, J., Song, G. & Guo, R. Polyaniline Hierarchical Structures Synthesized in Aqueous Solution: Micromats of Nanofibers. *Macromolecules* **40**, 7075–7078 (2007).
63. Ding, H., Shen, J., Wan, M. & Chen, Z. Formation Mechanism of Polyaniline Nanotubes by a Simplified Template-Free Method. *Macromol. Chem. Phys.* **209**, 864–871 (2008).
64. Huang, Y. F. & Lin, C. W. Introduction of methanol in the formation of polyaniline nanotubes in an acid-free aqueous solution through a self-curling process. *Polymer* **50**, 775–782 (2009).
65. Huang, Y. F. & Lin, C. W. The structure change-induced morphology transition of polyaniline in 1,6-hexanediol aqueous and acid-free solutions: From submicron-spheres to nanofibers. *Synth. Met.* **160**, 384–389 (2010).
66. Konyushenko, E. N. *et al.* Polyaniline prepared in ethylene glycol or glycerol. *Polymer* **52**, 1900–1907 (2011).
67. Ćirić-Marjanović, G. *et al.* Synthesis and characterization of conducting self-assembled polyaniline nanotubes/zeolite nanocomposite. *Langmuir ACS J. Surf. Colloids* **25**, 3122–3131 (2009).
68. Ćirić-Marjanović, G. *et al.* Synthesis and Characterization of Self-Assembled Polyaniline Nanotubes/Silica Nanocomposites. *J. Phys. Chem. B* **113**, 7116–7127 (2009).
69. Radoičić, M. *et al.* Ferromagnetic polyaniline/TiO₂ nanocomposites. *Polym. Compos.* **33**, 1482–1493 (2012).
70. Radoičić, M. *et al.* Improvements to the photocatalytic efficiency of polyaniline modified TiO₂ nanoparticles. *Appl. Catal. B Environ.* **136–137**, 133–139 (2013).
71. Radoičić, M. *et al.* Structural and magnetic properties of nanocomposites based on nanostructured polyaniline and titania nanotubes. *J. Mater. Sci.* **48**, 5776–5787 (2013).
72. Humpolicek, P., Kasparkova, V., Saha, P. & Stejskal, J. Biocompatibility of polyaniline. *Synth. Met.* **162**, 722–727 (2012).
73. Kim, H.-S., Hobbs, H. L., Wang, L., Rutten, M. J. & Wamser, C. C. Biocompatible composites of polyaniline nanofibers and collagen. *Synth. Met.* **159**, 1313–1318 (2009).
74. Ravichandran, R., Sundarrajan, S., Venugopal, J. R., Mukherjee, S. & Ramakrishna, S. Applications of conducting polymers and their issues in biomedical engineering. *J. R. Soc. Interface* rsif20100120 (2010). doi:10.1098/rsif.2010.0120.focus
75. Li, M., Guo, Y., Wei, Y., MacDiarmid, A. G. & Lelkes, P. I. Electrospinning polyaniline-contained gelatin nanofibers for tissue engineering applications. *Biomaterials* **27**, 2705–2715 (2006).

76. Jun, I., Jeong, S. & Shin, H. The stimulation of myoblast differentiation by electrically conductive sub-micron fibers. *Biomaterials* **30**, 2038–2047 (2009).
77. Szpak, P. Fish bone chemistry and ultrastructure: implications for taphonomy and stable isotope analysis. *J. Archaeol. Sci.* **38**, 3358–3372 (2011).
78. Beck, K. & Brodsky, B. Supercoiled Protein Motifs: The Collagen Triple-Helix and the α -Helical Coiled Coil. *J. Struct. Biol.* **122**, 17–29 (1998).
79. Fratzl, P. *Collagen: Structure and Mechanics*. (Springer, 2008).
80. Nelson, D. L., Lehninger, A. L. & Cox, M. M. *Lehninger Principles of Biochemistry*. (W. H. Freeman, 2008).
81. Agarwal, D. G. R. A., Dr O. P. Agarwal, Dr (Mrs) Kiran. *Text Book of Biochemistry*. (Krishna Prakashan Media).
82. Li, M. Electroactive and nanostructured polymers as scaffold materials for neuronal and cardiac tissue engineering. *Chinese Journal of Polymer Science* **25**, 331–339 (2007).
83. Zhongkai, Z., Gouying, L. & Bi, S. Physicochemical properties of collagen, gelatin and collagen hydrolysate derived from bovine limed split wastes. *Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists* **90**, (2006).
84. Rakić, A. *et al.* Oxidation of aniline in dopant-free template-free dilute reaction media. *Mater. Chem. Phys.* **127**, 501–510 (2011).
85. Rakić, A. A., Trifunović, S. & Ćirić-Marjanović, G. Dopant-free interfacial oxidative polymerization of aniline. *Synth. Met.* **192**, 56–65 (2014).
86. Rakić, A. A., Vukomanović, M. & Ćirić-Marjanović, G. Formation of nanostructured polyaniline by dopant-free oxidation of aniline in a water/isopropanol mixture. *Chem. Pap.* 1–12 doi:10.2478/s11696-013-0453-2
87. Dávila, L. Y. A. & Caldas, M. J. Applicability of MNDO techniques AM1 and PM3 to ring-structured polymers. *J. Comput. Chem.* **23**, 1135–1142 (2002).
88. Stewart, J. J. P. MOPAC: A semiempirical molecular orbital program. *J. Comput. Aided Mol. Des.* **4**, 1–103 (1990).
89. Ćirić-Marjanović, G., Trchová, M., Konyushenko, E. N., Holler, P. & Stejskal, J. Chemical Oxidative Polymerization of Aminodiphenylamines. *J. Phys. Chem. B* **112**, 6976–6987 (2008).
90. Burkert, U. & Allinger, N. L. *Molecular mechanics*. (American Chemical Society, 1982).
91. Banerjee, A., Adams, N., Simons, J. & Shepard, R. Search for stationary points on surfaces. *J. Phys. Chem.* **89**, 52–57 (1985).
92. Baker, J. An algorithm for the location of transition states. *J. Comput. Chem.* **7**, 385–395 (1986).

93. Klamt, A. & Schüürmann, G. COSMO: a new approach to dielectric screening in solvents with explicit expressions for the screening energy and its gradient. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* 799–805 (1993). doi:10.1039/P29930000799
94. Marjanović, B., Juranić, I. & Ćirić-Marjanović, G. Revised Mechanism of Boyland–Sims Oxidation. *J. Phys. Chem. A* **115**, 3536–3550 (2011).
95. Ćirić-Marjanović, G., Konyushenko, E. N., Trchová, M. & Stejskal, J. Chemical oxidative polymerization of anilinium sulfate versus aniline: Theory and experiment. *Synth. Met.* **158**, 200–211 (2008).
96. Boyland, E., Manson, D. & Sims, P. 729. The preparation of o-aminophenyl sulphates. *J. Chem. Soc. Resumed* 3623–3628 (1953). doi:10.1039/JR9530003623
97. Boyland, E. & Sims, P. The oxidation of some aromatic amines with persulphate. *J. Chem. Soc. Resumed* 980–985 (1954). doi:10.1039/JR9540000980
98. E, B., P, S. & C, W. D. The oxidation of tryptophan and some related compounds with persulphate. (1956). at <<http://www.biochemj.org/bj/062/bj0620546.htm>>
99. Sims, P. 9. The oxidation of aromatic amines. Part VI. Persulphate oxidation of some carcinogenic aromatic amines. *J. Chem. Soc. Resumed* 44–47 (1958). doi:10.1039/JR9580000044
100. Boyland, E. & Sims, P. 848. The oxidation of aromatic amines. Part VII. The action of persulphate on some aromatic amines. *J. Chem. Soc. Resumed* 4198–4199 (1958). doi:10.1039/JR9580004190
101. Konyushenko, E. N. *et al.* Polyaniline nanotubes: conditions of formation. *Polym. Int.* **55**, 31–39 (2006).
102. Zujovic, Z. D., Zhang, L., Bowmaker, G. A., Kilmartin, P. A. & Travas-Sejdic, J. Self-Assembled, Nanostructured Aniline Oxidation Products: A Structural Investigation. *Macromolecules* **41**, 3125–3135 (2008).
103. Janošević, A. *et al.* Synthesis and characterization of conducting polyaniline 5-sulfosalicylate nanotubes. *Nanotechnology* **19**, 135606 (2008).
104. Rakić, A. A., Vukomanović, M. & Ćirić-Marjanović, G. Formation of nanostructured polyaniline by dopant-free oxidation of aniline in a water/isopropanol mixture. *Chem. Pap.* 1–12 doi:10.2478/s11696-013-0453-2
105. Trchová, M. & Stejskal, J. Polyaniline: The infrared spectroscopy of conducting polymer nanotubes (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.* **83**, 1803–1817 (2011).
106. Kieffel, Y., Travers, J. P., Ermolieff, A. & Rouchon, D. Thermal aging of undoped polyaniline: Effect of chemical degradation on electrical properties. *J. Appl. Polym. Sci.* **86**, 395–404 (2002).
107. Sapurina, I. *et al.* In-situ polymerized polyaniline films: 5. Brush-like chain ordering. *Synth. Met.* **129**, 29–37 (2002).

108. Yang, C.-H., Chih, Y.-K., Cheng, H.-E. & Chen, C.-H. Nanofibers of self-doped polyaniline. *Polymer* **46**, 10688–10698 (2005).
109. Wu, Q., Qi, Z. & Wang, F. The six-member ring self-doping structure in sulfonated polyaniline. *Synth. Met.* **105**, 191–194 (1999).
110. Wu, C.-G., Yeh, Y.-R., Chen, J.-Y. & Chiou, Y.-H. Electroless surface polymerization of ordered conducting polyaniline films on aniline-primed substrates. *Polymer* **42**, 2877–2885 (2001).
111. Ćirić-Marjanović, G., Blinova, N. V., Trchová, M. & Stejskal, J. Chemical Oxidative Polymerization of Safranines. *J. Phys. Chem. B* **111**, 2188–2199 (2007).
112. Ćirić-Marjanović, G., Trchová, M. & Stejskal, J. The chemical oxidative polymerization of aniline in water: Raman spectroscopy. *J. Raman Spectrosc.* **39**, 1375–1387 (2008).
113. Fateley, B. in *The Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules* (eds. Lin-Vien, D., Colthup, N. B., Fateley, W. G. & Grasselli, J. G.) vi (Academic Press, 1991). at
<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780080571164500043>>
114. Boyer, M.-I. *et al.* Vibrational Analysis of Polyaniline: A Model Compound Approach. *J. Phys. Chem. B* **102**, 7382–7392 (1998).
115. Sestrem, R. H., Ferreira, D. C., Landers, R., Temperini, M. L. A. & do Nascimento, G. M. Structure of chemically prepared poly-(para-phenylenediamine) investigated by spectroscopic techniques. *Polymer* **50**, 6043–6048 (2009).
116. De Albuquerque, J. E., Mattoso, L. H. C., Faria, R. M., Masters, J. G. & MacDiarmid, A. G. Study of the interconversion of polyaniline oxidation states by optical absorption spectroscopy. *Synth. Met.* **146**, 1–10 (2004).
117. Quillard, S., Louarn, G., Lefrant, S. & Macdiarmid, A. G. Vibrational analysis of polyaniline: A comparative study of leucoemeraldine, emeraldine, and pernigraniline bases. *Phys. Rev. B* **50**, 12496–12508 (1994).
118. Kang, E. T., Neoh, K. G. & Tan, K. L. Polyaniline: A polymer with many interesting intrinsic redox states. *Prog. Polym. Sci.* **23**, 277–324 (1998).
119. Gruger, A., El Khalki, A. & Colomban, P. Protonation, sol formation and precipitation of poly- and oligoanilines. *J. Raman Spectrosc.* **34**, 438–450 (2003).
120. Zhang, L. *et al.* Structural Characteristics of Polyaniline Nanotubes Synthesized from Different Buffer Solutions. *Macromolecules* **41**, 8877–8884 (2008).
121. Trchová, M., Morávková, Z., Dybal, J. & Stejskal, J. Detection of Aniline Oligomers on Polyaniline–Gold Interface using Resonance Raman Scattering. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **6**, 942–950 (2014).
122. Huang, J. & Kaner, R. B. The intrinsic nanofibrillar morphology of polyaniline. *Chem. Commun.* 367–376 (2006). doi:10.1039/B510956F

123. Milojević-Rakić, M. *et al.* Polyaniline and its composites with zeolite ZSM-5 for efficient removal of glyphosate from aqueous solution. *Microporous Mesoporous Mater.* **180**, 141–155 (2013).
124. Socrates, G. *Infrared and raman characteristic group frequencies: tables and charts.* (John Wiley & Sons, 2007).
125. Do Nascimento, G. M. & Temperini, M. L. A. Studies on the resonance Raman spectra of polyaniline obtained with near-IR excitation. *J. Raman Spectrosc.* **39**, 772–778 (2008).
126. Rakić, A. *et al.* Oxidation of aniline in dopant-free template-free dilute reaction media. *Mater. Chem. Phys.* **127**, 501–510 (2011).
127. Bhadra, S., Kim, N. H. & Lee, J. H. Synthesis of water soluble sulfonated polyaniline and determination of crystal structure. *J. Appl. Polym. Sci.* **117**, 2025–2035 (2010).
128. Colomban, P., Gruger, A., Novak, A. & Régis, A. Infrared and Raman study of polyaniline Part I. Hydrogen bonding and electronic mobility in emeraldine salts. *J. Mol. Struct.* **317**, 261–271 (1994).
129. Arsov, L. D., Plieth, W. & Köhmel, G. Electrochemical and Raman spectroscopic study of polyaniline; influence of the potential on the degradation of polyaniline. *J. Solid State Electrochem.* **2**, 355–361 (1998).
130. Lindfors, T., Kvarnström, C. & Ivaska, A. Raman and UV–vis spectroscopic study of polyaniline membranes containing a bulky cationic additive. *J. Electroanal. Chem.* **518**, 131–138 (2002).
131. Bernard, M. C. & Hugot-Le Goff, A. Quantitative characterization of polyaniline films using Raman spectroscopy: I: Polaron lattice and bipolaron. *Electrochimica Acta* **52**, 595–603 (2006).
132. Tagowska, M., Pałys, B. & Jackowska, K. Polyaniline nanotubules—anion effect on conformation and oxidation state of polyaniline studied by Raman spectroscopy. *Synth. Met.* **142**, 223–229 (2004).
133. Bláha, M. *et al.* Polyaniline synthesis with iron(III) chloride–hydrogen peroxide catalyst system: Reaction course and polymer structure study. *Synth. Met.* **161**, 1217–1225 (2011).
134. Rodriguez, S., Vasquez, L., Costa, D., Romero, A. & Santos, A. Oxidation of Orange G by persulfate activated by Fe(II), Fe(III) and zero valent iron (ZVI). *Chemosphere* **101**, 86–92 (2014).
135. Gautrot, J. E., Hodge, P., Cupertino, D. & Helliwell, M. Experimental evidence for carbonyl– π electron cloud interactions. *New J. Chem.* **30**, 1801–1807 (2006).
136. Beylerian, N. M. & Khachatrian, A. G. The mechanism of the oxidation of alcohols and aldehydes with peroxydisulphate ion. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* 1937–1941 (1984). doi:10.1039/P29840001937

137. Eero Tommila, M. S. The influence of the solvent on reaction velocity. *Acta. Chem.Scand.* **20**, 946–962 (1966).
138. Bardouki, H., da Rosa, M. B., Mihalopoulos, N., Palm, W.-U. & Zetzsch, C. Kinetics and mechanism of the oxidation of dimethylsulfoxide (DMSO) and methanesulfinate (MSI⁻) by OH radicals in aqueous medium. *Atmos. Environ.* **36**, 4627–4634 (2002).
139. Rubtsov, Y. Critical phenomena in acetone oxidation by nitric acid. *Russ. Chem. Bull.* **57**, 2065–2071 (2008).
140. Fragata, M. & Bellemare, F. Dielectric constant dependence of biological oxidation-reduction: 1. A model of polarity-dependent ferrocytochrome c oxidation. *Biophys. Chem.* **15**, 111–119 (1982).
141. Ashok Kumar. *Nanofibers*. (INTECH, 2010). at <http://www.scribd.com/doc/72855299/Nanofibers>
142. Laska, J. & Widlarz, J. Spectroscopic and structural characterization of low molecular weight fractions of polyaniline. *Polymer* **46**, 1485–1495 (2005).
143. Ćirić-Marjanović, G. *et al.* Synthesis and Characterization of Conducting Self-Assembled Polyaniline Nanotubes/Zeolite Nanocomposite. *Langmuir* **25**, 3122–3131 (2009).
144. Ćirić-Marjanović, G. *et al.* Synthesis and Characterization of Self-Assembled Polyaniline Nanotubes/Silica Nanocomposites. *J. Phys. Chem. B* **113**, 7116–7127 (2009).
145. Trchová, M. *et al.* Evolution of Polyaniline Nanotubes: The Oxidation of Aniline in Water. *J. Phys. Chem. B* **110**, 9461–9468 (2006).
146. Neoh, K. G., Pun, M. Y., Kang, E. T. & Tan, K. L. Polyaniline treated with organic acids: doping characteristics and stability. *Synth. Met.* **73**, 209–215 (1995).
147. Kohut-Svelko, N., Reynaud, S. & François, J. Synthesis and characterization of polyaniline prepared in the presence of nonionic surfactants in an aqueous dispersion. *Synth. Met.* **150**, 107–114 (2005).
148. De Albuquerque, J. E., Mattoso, L. H. C., Faria, R. M., Masters, J. G. & MacDiarmid, A. G. Study of the interconversion of polyaniline oxidation states by optical absorption spectroscopy. *Synth. Met.* **146**, 1–10 (2004).
149. Jamadade, V. S., Dhawale, D. S. & Lokhande, C. D. Studies on electrosynthesized leucoemeraldine, emeraldine and pernigraniline forms of polyaniline films and their supercapacitive behavior. *Synth. Met.* **160**, 955–960 (2010).
150. Marjanović, B. *et al.* Chemical oxidative polymerization of benzocaine. *React. Funct. Polym.* **71**, 704–712 (2011).
151. Rakić, A. A., Vukomanović, M. & Ćirić-Marjanović, G. Formation of nanostructured polyaniline by dopant-free oxidation of aniline in a water/isopropanol mixture. *Chem. Pap.* **68**, 372–383 (2014).

152. Chemical Polymerization of Aniline in Hydrochloric Acid (HCl) and Formic Acid (HCOOH) Media. Differences Between the Two Synthesized Polyanilines. *American Journal of Polymer Science* **2**, 5–13 (2012).
153. Cochet, M. *et al.* Theoretical and experimental vibrational study of polyaniline in base forms: non-planar analysis. Part I. *J. Raman Spectrosc.* **31**, 1029–1039 (2000).
154. Wang, W. & MacDiarmid, A. G. New synthesis of phenyl/phenyl end-capped tetraaniline in the leucoemeraldine and emeraldine oxidation states. *Synth. Met.* **129**, 199–205 (2002).

7. BIOGRAFIJA AUTORA

Aleksandra Rakić rođena je 03. septembra 1979. godine u Kruševcu, Srbija, gde je i završila osnovnu i srednju medicinsku školu. Studije na Fakultet za fizičku hemiju Univerziteta u Beogradu upisala je 1998. i diplomirala 2003. godine s prosečnom ocenom 9,61, odbranivši diplomski rad pod nazivom "*Globalna optimizacija i primena u molekulskom dokingu*". Poslediplomske magistarske studije upisala je 2003. godine na Fakultetu za fizičku hemiju Univerziteta u Beogradu kao redovan student. Magistarsku tezu pod naslovom "*Teorijsko proučavanje aksijalno koordinovanih liganada u kristalnim strukturama porfirinskih kompleksa*" odbranila je 2008. godine.

Od maja 2005. godine zaposlena je na Fakultetu za fizičku hemiju na radno mesto asistenta pripravnika, a zatim je u 2008. godine izabrana u zvanje i na radno mesto asistenta. Od 2011. godine saradnik je na projektu Osnovnih istraživanja, hemija br.172043, koji finansira Ministarstvo prosvete i nauke Republike Srbije. Autor je šest naučnih radova u međunarodnim časopisima, učestvovala je na međunarodnim naučnim skupovima sa jedanaest saopštenih radova.

8. PRILOZI

PRILOG A

Tabela A1. Značenje oznaka vibracija za trake u FTIR spektrima sintetisanih uzoraka

BR. TRAKE	OZNAKE ZA VIBRACIONE TRAKE U FTIR SPEKTRIMA	ZNAČENJE TRAKA	
1.	$\nu(\text{N-H})_{\text{sec}}$	Istežuća vibracija N–H grupe sekundarnog aromatičnog amina	
2.	H-vezana $\nu(\text{O-H})_{\text{Ar}}$	Istežuća vibracija vodonično vezane O–H grupe aromatičnog prstena	
3.	H-vezana $\nu(\text{N-H})_{\text{sec}}$	Istežuća vibracija vodonično vezane N–H grupe sekundarnog aromatičnog amina	
4.	$\nu(\text{C=O})_{\text{Q}}$	C=O istežuća vibracija karbonilne grupe hinoidnog prstena	
5.	$\delta_{\text{sciss}}(\text{N-H})_{\text{prim}}$	N–H makazasta deformaciona vibracija u ravni aromatičnog prstena primarnog aromatičnog amina	
6.	$\nu(\text{C=C})_{\text{PHZ}}$	C=C istežuća vibracija fenazinskog prstena	
7.	$\nu(\text{C=N})_{\text{PHZ}}$	C=N istežuća vibracija fenazinskog prstena	
8.	Q-traka	$\nu_{\text{s}}(\text{C=C})_{\text{Q}}$	C=C simetrično istežuća vibracija hinoidnog prstena
		$\nu_{\text{s}}(\text{C}\sim\text{C})_{\text{SQ}}$	C~C simetrično istežuća vibracija semihinoidnog prstena
9.	B-traka	$\nu_{\text{s}}(\text{C=C})_{\text{B}}$	C=C simetrično istežuća vibracija benzenoidnog prstena
		$\nu_{\text{s}}(\text{C}\sim\text{C})_{\text{B}}$	C~C simetrično istežuća vibracija benzenoidnog prstena
10.	$\nu(\text{C=C})_{\text{mono}}$	C=C istežuća vibracija monosupstituisanog aromatičnog prstena	
11.	$\nu(\text{C=C})_{1,2,4}$	C=C istežuća vibracija 1,2,4-trisupstituisanog aromatičnog prstena	
12.	$\nu_{\text{s}}(\text{C=C})_{\text{PHZ}}$	C=C simetrično istežuća vibracija fenazinskog prstena (fenazinska traka)	
<i>(Nastavak na sledećoj strain)</i>			

Tabela A1. (Nastavak).

BR. VIBRACIJE	OZNAKE VIBRACIJA ZA TRAKE U FTIR SPEKTRIMA	ZNAČENJE TRAKA
13.	$\nu(\text{C}=\text{N})_{\text{Q}}$	C=N istežuća vibracija, gde je ugljenik vezan za Q prsten u QB_tQ ($\text{Q}=\text{B}_t=\text{Q}$)
14.	$\nu(\text{C}-\text{N}_{\text{terc}})_{\text{PHZ}}$	C-N istežuća vibracija tercijarne aminogrupe u okviru supstituisanih fenazinskih prstenova
15.	$\nu(\text{C}-\text{N})_{\text{PHZ}}$	C-N istežuća vibracija supstituisanih fenazinskih jedinica
16.	$\nu(\text{C}-\text{N})_{1,2,4}$	C-N istežuća vibracija supstituisanih fenazinskih jedinica
17.	$\nu(\text{C}-\text{N}_{\text{sec}})_{1,4}$	C-N asimetrično istežuća vibracija sekundarnih aromatičnih amina. C pripada para-supstituisanom aromatičnom prstenu u QB_cQ , QBB i BBQ
18.	$\nu(\text{C}-\text{N})_{\text{prim}}$	C-N istežuća vibracija primarnih aromatičnih amina
19.	$\nu(\text{C}-\text{N})_{1,2,4}$	C-N istežuća vibracija 1,2,4-trisupstituisanih aromatičnih amina
20.	$\nu(\text{C}-\text{N}^{+\bullet})_{\text{polaron}}$	C-N istežuće vibracije polaronske strukture
21.	$\nu(\text{C}-\text{N})_{\text{BBB}}$	C-N istežuće vibracije u strukturama sa tri uzastopno vezana benzenova prstena
22.	$\nu(\text{C}-\text{N}=\text{Q})$	C-N= istežuća vibracija u B-N=Q strukturnim jedinicama
23.	$\delta(\text{C}-\text{H})_{\text{Ar}}$	C-H deformaciona vibracija u ravni aromatičnog prstena
24.	$\nu(\text{C}-\text{NH}^+=\text{Q})$	C-NH ⁺ = istežuća vibracija u B-NH ⁺ =Q ili B-NH ⁺ -B strukturnim jedinicama
25.	$\nu(\text{C}-\text{NH}-\text{B})$	C-NH- istežuća vibracija u B-N-B strukturnim jedinicama
26.	$\nu_{\text{as}}(\text{SO}_3)\text{HSO}_4^-$	asimetrična vibracija SO_3 grupe hidrogen sulfatnog dopant-jona
27.	$\nu_{\text{s}}(\text{SO}_3)\text{HSO}_4^-$	simetrična vibracija SO_3 grupe hidrogen sulfatnog dopant-jona
		(Nastavak na sledećoj strain)

Tabela A1. (Nastavak).

BR. TRAKE	OZNAKE ZA VIBRACIONE TRAKE U FTIR SPEKTRIMA	ZNAČENJE TRAKA
28.	$\nu_s(\text{O}=\text{S}=\text{O})\text{OSO}_3^-$	O=S=O simetrična vibracija sulfatne grupe u orto-aminofenil sulfatnom anjonu (sulfatacija)
29.	$\nu_s(\text{O}=\text{S}=\text{O})\text{SO}_3^-$	O=S=O simetrična vibracija sulfonatne grupe (sulfonacija)
30.	$\nu_s(\text{SO}_3)\text{HSO}_4^-$	asimetrična vibracija SO_3 grupe hidrogen sulfatnog dopant-jona
31.	$\nu(\text{S}-\text{OH})\text{HSO}_4^-$	S-OH istežuća vibracija hidrogensulfatnog dopant-jona
32.	$\delta(\text{C}-\text{H})_{\text{mono}}$	C-H deformaciona vibracija u ravni monosupstituisanog aromatičnog prstena
33.	$\delta(\text{C}-\text{H})$	C-H deformaciona vibracija u ravni aromatičnog prstena
34.	$\gamma(\text{C}-\text{H})_{1,2,4,5}$	C-H deformaciona vibracija van ravni 1,2,4,5-tetrasupstituisanih aromatičnih prstenova
35.	$\gamma(\text{C}-\text{H})_{1,2,4}$	C-H deformaciona vibracija van ravni 1,2,4-trisupstituisanih aromatičnih prstenova
36.	$\gamma(\text{C}-\text{H})_{1,4}$	C-H deformaciona vibracija van ravni 1,4-disupstituisanih aromatičnih prstenova
37.	$\gamma(\text{C}-\text{H})_{1,2}$	C-H deformaciona vibracija van ravni 1,4-disupstituisanih aromatičnih prstenova
38.	$\gamma(\text{C}-\text{H})_{\text{mono}}$	C-H deformaciona vibracija van ravni monosupstituisanih aromatičnih prstenova
39.	$\gamma(\text{C}-\text{C})_{\text{mono}}$	C-C deformaciona vibracija van ravni monosupstituisanih aromatičnih prstenova
40.	$\nu(\text{S}-\text{C})\text{SO}_3$	S-C istežuće vibracije sulfonatne grupe
41.	SO_4^{2-}	vibracije sulfatnog dopant-jona
42.	HSO_4^-	vibracije hidrogensulfatnog dopant-jona

Oznake: „ ν ” – istežuća vibracija; „ ν_s ” – simetrična istežuća vibracija; „ ν_{as} ” – simetrična istežuća vibracija; „ γ ” – deformaciona vibracija van ravni prstena; „ δ ” – deformaciona vibracija u ravni prstena; „B” – benzenoidni prsten; „Q” – hinoidni prsten; „SQ” – semihinoidni prsten; „Ar” – aromatični prsten; „PHZ” – fenazinski prsten; „BBB” – struktura sastavljena od tri uzastopno vezana benzenova prstena; „t” – *trans* konformacija; „c” – *cis* konformacija; „1,2” – *orto*-disupstituisani aromatični prsten; „1,4” – *para*-disupstituisani aromatični prsten; „1,2,4” – „1,2,4” – trisupstituisan aromatični prsten; „1,2,4,5” – tetrasupstituisan aromatični prsten; „mono” – monosupstituisani aromatični prsten; „prim” – primarni aromatični amin; „sec” – sekundarni aromatični amin; „polaron” – polaronska struktura; „sciss” – posebna vrsta deformacionih vibracija u ravni (makazasta vibracija); „H”-vezana – znači da se radi o vibraciji vodonično vezane grupe ispred koje stoji ova oznaka; „-” – oznaka za jednostruku vezu, „=” – oznaka za dvostruku vezu; „~” – oznaka za vezu između jednostruke i dvostruke veze.

Tabele sa asignacijama traka FTIR spektara

Tabela A2. Asignacija FTIR traka dopiranih uzoraka PANI-0.02-40, PANI-0.02-72, PANI-0.05, PANI-0.1 i PANI-0.2 u spektralnoj oblasti 4000–500 cm^{-1} (slike 44 i 45).

Položaji traka u spektrima dopiranih uzoraka (cm^{-1})					Asignacija
PANI-0.02-40	PANI-0.02-72	PANI-0.05	PANI-0.1	PANI-0.2	
3264	3264	3261	3261	-----	H-vezana $\nu(\text{N-H})_{\text{sec}}$ ¹⁰⁵
-----	-----	3236	-----	-----	H-vezana $\nu(\text{N-H})_{\text{sec}}$ ¹⁰⁵
3198	3198	3198	3197	-----	H-vezana $\nu(\text{N-H})_{\text{sec}}$ ¹⁰⁵
3057	3057	3057	3057	-----	H-vezana $\nu(\text{N-H})_{\text{sec}}$ ¹⁰⁵
-----	-----	2926	2933	-----	$\nu(\text{N-H})_{\text{sec}}$ ¹⁴⁹
1577	1577	1577	1577	1577	$\nu_s(\text{C}\sim\text{C})_{\text{SQ}}$ u $-\text{NH}^+-\text{C}_6\text{H}_4-$ $\nu_s(\text{C}=\text{C})_{\text{Q}}$ u $-\text{NH}^+=\text{C}_6\text{H}_4=\text{NH}^+$ ⁸⁴
1507	1507	1502	1497	1498	$\nu(\text{C}\sim\text{C})_{\text{B}}$ $\nu_s(\text{C}=\text{C})_{\text{B}}$ u $-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}-$ ⁸⁴
1445	1445	1445	-----	-----	$\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{mono}}$ i/ili $\nu(\text{C}=\text{C})_{1,2,4}$ ⁵⁵
1415	1415	1416	1419	1419	$\nu_s(\text{C}=\text{C})_{\text{PHZ}}$ ²⁴
1299	1298	1301	1302	1303	$\nu(\text{C}-\text{N}_{\text{sec}})_{1,4}$ u $\text{QB}_\text{C}\text{Q}$, QBB i BBQ ^{4,24,55,69,95}
1264	1265	1261	-----	-----	$\nu(\text{C}-\text{N})_{\text{prim}}$ ⁸⁹
1240	1241	1244	1244	1247	$\nu(\text{C}-\text{N}^{+\bullet})_{\text{polaron}}$; $\nu(\text{C}-\text{N})_{\text{BBB}}$ ^{4,24,55,69,95,105}
1173	1173	-----	-----	-----	$\nu(\text{C}-\text{NH}=\text{N})$ u $\text{B}-\text{N}=\text{Q}$; $\delta(\text{C}-\text{H})_{\text{Ar}}$ ¹⁰⁵
1150	1148	1146	1145	1145	$\nu(\text{C}-\text{NH}^+=\text{N})$ u $\text{B}-\text{NH}^+=\text{Q}$ i/ili $\text{B}-\text{NH}^+-\text{B}$; $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_3)\text{HSO}_4^-$; $\delta(\text{C}-\text{H})_{\text{Ar}}$ ¹⁰⁵
1043	1043	1042	1042	1042	$\nu_s(\text{O}=\text{S}=\text{O})\text{OSO}_3^-$; $\nu_s(\text{O}=\text{S}=\text{O})\text{SO}_3^-$ ^{24,84,124} $\nu_s(\text{SO}_3)\text{HSO}_4^-$ ^{84,124}

(Nastavak na sledećoj strain)

Tabela A2. (Nastavak).

Položaji traka u spektrima dopiranih uzoraka (cm ⁻¹)					Asignacija
PANI-0.02-40	PANI-0.02-72	PANI-0.05	PANI-0.1	PANI-0.2	
-----	-----	880 sh	880	880	$\nu(\text{S-OH})\text{HSO}_4^-$ ^{85,105,124}
-----	-----	~ 860 sh	~ 860 sh	~ 860 sh	$\gamma(\text{C-H})_{1,2,4}$ ^{84,105,124}
831	831	825	826	825	$\gamma(\text{C-H})_{1,4}$ ^{84,105,124}
762	763	761	757	758	$\gamma(\text{C-H})_{\text{mono}}$; $\gamma(\text{C-H})_{1,2}$ ^{84,89,105,124}
741	740	741	741	741	$\gamma(\text{C-H})_{\text{mono}}$; $\gamma(\text{C-H})_{1,2}$ ^{84,89,105,124}
726	727	726	726	-----	$\gamma(\text{C-H})_{\text{mono}}$; $\gamma(\text{C-H})_{1,2}$ ^{84,105,124}
695	695	695	695	695	$\gamma(\text{C-C})_{\text{mono}}$ ^{105,124} ; $\nu(\text{S-O})\text{SO}_3^{2-}$ ²⁴
619	619	618	618	618	HSO_4^- ; SO_4^{2-} ^{24,84,124}
592	593	592	592	596	HSO_4^- ^{84,105,124} ; $\nu(\text{S-C})\text{SO}_3^{2-}$ ²⁴

Tabela A3. Asignacija FTIR traka dedopiranih uzoraka PANI-0.02-40-dedop, PANI-0.02-72-dedop, PANI-0.05-dedop, PANI-0.1-dedop i PANI-0.2-dedop u spektralnoj oblasti 4000–500 cm⁻¹ (slike 47 i 48).

Položaji traka u spektrima dedopiranih uzoraka (cm ⁻¹)					Asignacija
PANI-0.02-40-dedop	PANI-0.02-72-dedop	PANI-0.05-dedop	PANI-0.1-dedop	PANI-0.2-dedop	
3265	3265	3266	3265	3265	H-vezana $\nu(\text{N-H})_{\text{sec}}$ ¹⁰⁵
3200	3198	3198	3198	3198	H-vezana $\nu(\text{N-H})_{\text{sec}}$ ¹⁰⁵
3055	3055	3055	3055	3054	H-vezana $\nu(\text{N-H})_{\text{sec}}$ ¹⁰⁵
1586	1586	1586	1586	1586	$\nu_s(\text{C=C})_Q$ u $-\text{N}=\text{C}_6\text{H}_4=\text{N}-$ ⁸⁴
1506	1504	1505	1505	1505	$\nu_s(\text{C=C})_B$ u $-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}-$ ⁸⁴
1445	1445	1445	1445	1445	$\nu(\text{C=C})_{\text{mono}}$ i/ili $\nu(\text{C=C})_{1,2,4}$ ⁵⁵
1415	1416	1415	1416	1414	$\nu_s(\text{C=C})_{\text{PHZ}}$ ²⁴
-----	-----	-----	1380	1380	$\nu(\text{C=N})_Q$, u QB_tQ ($\text{Q}=\text{B}_t=\text{Q}$) ^{68,105}
1363	1364	1365	1365	-----	$\nu(\text{C-N}_{\text{terc}})_{\text{PHZ}}$ ^{84,105,111}
1337	1344	-----	1337	1341	$\nu(\text{C-N})_{1,2,4}$ ¹⁰⁵
1298	1299	1300	1299	1300	$\nu(\text{C-N}_{\text{sec}})_{1,4}$ u QB_CQ , QBB i BBQ ^{4,24,55,69,95,105}
-----	-----	1263	-----	-----	$\nu(\text{C-N})_{\text{prim}}$ ⁸⁹
1240	1239	1241	1239	1240	$\nu(\text{C-N})_{\text{BBB}}$ ^{4,24,55,69,95,105}
1173	1174	1172	1172	1171	$\nu(\text{C-N}=\text{O})$ u $\text{B-N}=\text{Q}$; $\delta(\text{C-H})_{\text{Ar}}$ ¹⁰⁵
1148	1148	1146	1146	1146	$\nu(\text{C-NH-})$ u B-N-Q ; $\delta(\text{C-H})_{\text{Ar}}$ ¹⁰⁵
1078	1078	1080	-----	1078	PHZ ; $\delta(\text{C-H})_{\text{mono}}$ ¹⁰⁵
1042	1042	1042	1041	1041	$\nu_s(\text{O=S=O})\text{OSO}_3^-$; $\nu_s(\text{O=S=O})\text{SO}_3^{-2}$ ^{4,84,124}
906	906	-----	-----	-----	$\gamma(\text{C-H})_{1,2,4}$ ^{24,105,124} , $\gamma(\text{C-H})_{1,2,4,5}$ ^{89,111}
858	860	859	856	858	$\gamma(\text{C-H})_{1,2,4}$ ^{84,105,124}
832	830	833	830	827	$\gamma(\text{C-H})_{1,4}$ ^{84,105,124}
759	759	760	761	756	$\gamma(\text{C-H})_{\text{mono}}$; $\gamma(\text{C-H})_{1,2}$ ^{84,89,105,124}
741	741	740	740	740	$\gamma(\text{C-H})_{\text{mono}}$; $\gamma(\text{C-H})_{1,2}$ ^{84,89,105,124}

(Nastavak na sledećoj strain)

Tabela A3. (Nastavak).

Položaji traka u spektrima dedopiranih uzoraka (cm ⁻¹)					Asignacija
PANI-0.02-40-dedop	PANI-0.02-72-dedop	PANI-0.05-dedop	PANI-0.1-dedop	PANI-0.2-dedop	
725	725	725	724	725	$\gamma(\text{C-H})_{\text{mono}}$; $\gamma(\text{C-H})_{1,2}$ ^{84,105,124}
695	695	695	695	695	$\gamma(\text{C-C})_{\text{mono}}$ ^{105,124} ; $\nu(\text{S-O})\text{SO}_3$ ²⁴
591	588	594	592	-----	$\nu(\text{S-C})\text{SO}_3$ ²⁴

Tabela A4. Asignacija FTIR traka dopiranih uzoraka PANI-NS-4, PANI-NS-24, PANI-S-4 i PANI-S-24 u spektralnoj oblasti 4000–500 cm^{-1} (slike 59 i 60).

Položaji traka u spektrima dopiranih uzoraka (cm^{-1})				Asignacija
PANI-NS-4	PANI-NS-24	PANI-S-4	PANI-S-24	
1610 sh	1608 sh	-----	-----	$\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{Q}}$ u $-\text{N}=\text{Q}=\text{N}-$; $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{PHZ}}$ ¹¹¹
1562	1562	1565	1560	$\nu_{\text{s}}(\text{C}\sim\text{C})_{\text{SQ}}$ u $-\text{NH}^{+\bullet}-\text{C}_6\text{H}_4-$ $\nu_{\text{s}}(\text{C}=\text{C})_{\text{Q}}$ u $-\text{NH}^{+}=\text{C}_6\text{H}_4=\text{NH}^{+}-$ ⁸⁴
1483	1480	1488	1489	$\nu_{\text{s}}(\text{C}\sim\text{C})_{\text{B}}$ $\nu_{\text{s}}(\text{C}=\text{C})_{\text{B}}$ u $-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}-$ ⁸⁴
-----	1446 sh	1447sh	1447sh	$\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{mono}}$ i/ili $\nu(\text{C}=\text{C})_{1,2,4}$ ⁵⁵
-----	-----	1404 sh	1401sh	$\nu_{\text{s}}(\text{C}=\text{C})_{\text{PHZ}}$ ²⁴
1304	1302	1304	1304	$\nu(\text{C}-\text{N}_{\text{sec}})_{1,4}$ u QB_{CQ} , QBB i BBQ ^{4,24,55,69,95}
1245	1244	1244	1243	$\nu(\text{C}-\text{N}^{+\bullet})_{\text{polaron}}$; $\nu(\text{C}-\text{N})_{\text{BBB}}$ ^{4,24,55,69,95,105}
1139	1142	1140	1141	$\nu(\text{C}-\text{NH}^{+}=\text{O})$ u $\text{B}-\text{NH}^{+}=\text{Q}$ i/ili $\text{B}-\text{NH}^{+\bullet}-\text{B}$; $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_3)\text{HSO}_4^{-}$; $\delta(\text{C}-\text{H})_{\text{Ar}}$ ¹⁰⁵
1108	1119	1108	1108	$\nu_{\text{as}}(\text{SO}_3)\text{HSO}_4^{-}$ ⁸⁶ ; SO_4^{2-} ; $\delta(\text{C}-\text{H})_{\text{Ar}}$ ^{24,85}
-----	-----	1042sh	1041sh	$\nu_{\text{s}}(\text{O}=\text{S}=\text{O})\text{OSO}_3^{-}$; $\nu_{\text{s}}(\text{O}=\text{S}=\text{O})\text{SO}_3^{-}$ ^{24,84,124} $\nu_{\text{s}}(\text{SO}_3)\text{HSO}_4^{-}$ ^{84,124}
880	880	879	880	$\nu(\text{S}-\text{OH})\text{HSO}_4^{-}$ ^{85,105,124}
822	821	819	821	$\gamma(\text{C}-\text{H})_{1,4}$ ^{85,105,124}
805	800	804	800	$\gamma(\text{C}-\text{H})_{1,4}$ ^{85,105,124}
709	708	706	694	$\gamma(\text{C}-\text{C})_{\text{mono}}$ ^{85,105,124} ; $\nu(\text{S}-\text{O})\text{SO}_3$ ²⁴
618	619	616	616	HSO_4^{-} ; SO_4^{2-} ^{24,84,124}
599	597	592	578	HSO_4^{-} ^{84,105,124} ; $\nu(\text{S}-\text{C})\text{SO}_3$ ²⁴
510	510	502	502	$\delta(\text{C}-\text{C})_{\text{mono}}$ ⁸⁹

Tabela A5. Assignacija FTIR traka dedopiranih uzoraka PANI-NS-4-dedop, PANI-NS-24-dedop, PANI-S-4-dedop i PANI-S-24-dedop u spektralnoj oblasti 4000–500 cm⁻¹ (slike 61 i 62).

Položaji traka u spektrima dedopiranih uzoraka (cm ⁻¹)				Assignacija
PANI-NS-4-dedop	PANI-NS-24-dedop	PANI-S-4-dedop	PANI-S-24-dedop	
3289	-----	-----	-----	H-vezana $\nu(\text{N-H})_{\text{sec}}$ ¹⁰⁵
-----	-----	3265	3266	H-vezana $\nu(\text{N-H})_{\text{sec}}$ ¹⁰⁵
-----	3237	-----	-----	H-vezana $\nu(\text{N-H})_{\text{sec}}$ ¹⁰⁵
3027	3052	2989	3051	H-vezana $\nu(\text{N-H})_{\text{sec}}$ ¹⁰⁵
1591	1589	1591	1589	$\nu_s(\text{C=C})_Q$ u $-\text{N}=\text{C}_6\text{H}_4=\text{N}-$ ⁸⁴
1499	1499	1502	1500	$\nu_s(\text{C=C})_B$ u $-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}-$ ⁸⁴
1450	1445	1448	1447	$\nu(\text{C=C})_{\text{mono}}$ i/ili $\nu(\text{C=C})_{1,2,4}$ ⁵⁵
-----	-----	1415	1416	$\nu_s(\text{C=C})_{\text{PHZ}}$ ²⁴
1380	1379	1379	1379	$\nu(\text{C=N})_Q$ u QB_tQ ($\text{Q}=\text{B}_t=\text{Q}$) ^{68,105}
1307	1306	1303	1303	$\nu(\text{C-N}_{\text{sec}})_{1,4}$ u QB_cQ , QBB i BBQ ^{4,24,55,69,95,105}
1240	1239	1237	1239	$\nu(\text{C-N})_{\text{BBB}}$ ^{4,24,55,69,95,105}
1166	1167	1165	1166	$\nu(\text{C-N}=\text{O})$ u $\text{B-N}=\text{Q}$; $\delta(\text{C-H})_{\text{Ar}}$ ¹⁰⁵
-----	-----	1146	1146	$\nu(\text{C-NH-})$ u B-N-Q ; $\delta(\text{C-H})_{\text{Ar}}$ ¹⁰⁵
1107	1113	-----	-----	$\delta(\text{C-H})_{\text{Ar}}$ ^{24,85}
-----	-----	1041	1041	$\nu_s(\text{O=S=O})\text{OSO}_3^-$; $\nu_s(\text{O=S=O})\text{SO}_3^-$ ^{24,84,124}
832	833	831	831	$\gamma(\text{C-H})_{1,4}$ ^{85,105,124}
748	744	744	745	$\gamma(\text{C-H})_{\text{mono}}$; $\gamma(\text{C-H})_{1,2}$ ^{85,89,105,124}
696	695	695	696	$\gamma(\text{C-C})_{\text{mono}}$ ^{85,105,124} , $\nu(\text{S-O})\text{SO}_3$ ²⁴
505	502	507	501	$\delta(\text{C-C})_{\text{mono}}$ ⁸⁹

Tabela A6. Asignacija FTIR traka dedopiranih uzoraka PANI-0.2, PANI-Coll-0.1, PANI-Coll-0.5, PANI-Coll-1, PANI-Coll-5 i PANI-Coll-10 u spektralnoj oblasti 4000–500 cm⁻¹ (slika 71 i 72).

Položaji traka u spektrima dopiranih uzoraka (cm ⁻¹)						Asignacija
PANI-0.2	PANI-Coll-0.1	PANI-Coll-0.5	PANI-Coll-1	PANI-Coll-5	PANI-Coll-10	
1579	1576	1577	1577	1577	1578	$\nu_s(\text{C}\sim\text{C})_{\text{SQ}}$ u $-\text{NH}^+-\text{C}_6\text{H}_4$ $\nu_s(\text{C}=\text{C})_{\text{Q}}$ u $-\text{NH}^+=\text{C}_6\text{H}_4=\text{NH}^+$ ⁸⁴
1493	1495	1494	1494	1497	1497	$\nu_s(\text{C}\sim\text{C})_{\text{B}}$ $\nu_s(\text{C}=\text{C})_{\text{B}}$ u $-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}$ ⁸⁴
1445	1445	1445	1445	1445	1445	$\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{mono}}$ i/ili $\nu(\text{C}=\text{C})_{1,2,4}$ ⁵⁵
1416	1415	1415	1416	1415	1416	$\nu_s(\text{C}=\text{C})_{\text{PHZ}}$ ²⁴
1301	1301	1301	1302	1303	1305	$\nu(\text{C}-\text{N}_{\text{sec}})_{1,4}$ u QB_{CQ} , QBB i BBQ ^{4,24,55,69,95}
-----	-----	-----	-----	-----	1264 sh	$\nu(\text{C}-\text{N})_{\text{prim}}$ ⁸⁹
1246	1241	1242	1244	1245	1242	$\nu(\text{C}-\text{N}^+)_{\text{polaron}}$; $\nu(\text{C}-\text{N})_{\text{BBB}}$ ^{4,24,55,69,95,105}
1146	1143	1144	1146	1146	1146	$\nu(\text{C}-\text{NH}^+=)$ u $\text{B}-\text{NH}^+=\text{Q}$ i/ili $\text{B}-\text{NH}^+-\text{B}$; $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_3)\text{HSO}_4^-$; $\delta(\text{C}-\text{H})_{\text{Ar}}$ ¹⁰⁵
1107	1111	1116	1111	1112	1112	$\nu_{\text{as}}(\text{SO}_3)\text{HSO}_4^-$ ⁸⁶ ; SO_4^{2-} ; $\delta(\text{C}-\text{H})_{\text{Ar}}$ ^{24,85}
1039	1040	1040	1041	1040	1042	$\nu_s(\text{O}=\text{S}=\text{O})\text{OSO}_3^-$; $\nu_s(\text{O}=\text{S}=\text{O})\text{SO}_3^-$ ^{24,84,124} $\nu_s(\text{SO}_3)\text{HSO}_4^-$ ^{84,124}
880	882	878	877	879	878	$\nu(\text{S}-\text{OH})\text{HSO}_4^-$ ^{85,105,124}
824	822	823	825	823	824	$\gamma(\text{C}-\text{H})_{1,4}$ ^{85,105,124}
807	807	807	806	805	807	$\gamma(\text{C}-\text{H})_{1,4}$ ^{85,105,124}
759	762	759	759	765	758	$\gamma(\text{C}-\text{H})_{\text{mono}}$ i $\gamma(\text{C}-\text{H})_{1,2}$ ^{85,89,105,124}
742	741	740	740	740	741	$\gamma(\text{C}-\text{H})_{\text{mono}}$ i $\gamma(\text{C}-\text{H})_{1,2}$ ^{85,89,105,124}
695	694	695	694	694	694	$\gamma(\text{C}-\text{C})_{\text{mono}}$ ^{85,105,124} ; $\nu(\text{S}-\text{O})\text{SO}_3^-$ ²⁴
617	618	618	618	618	619	HSO_4^- ; SO_4^{2-} ^{24,84,124}
587	589	589	586	593	596	HSO_4^- ^{84,105,124} ; $\nu(\text{S}-\text{C})\text{SO}_3^-$ ²⁴
512	504	506	509	506	513	$\delta(\text{C}-\text{C})_{\text{mono}}$ ⁸⁹

Tabela A7. Asignacija FTIR traka dopiranih uzoraka PANI-0.1, PANI-0.1%-Fe, PANI-1%-Fe i PANI-10%-Fe u spektralnoj oblasti 4000–500 cm⁻¹. (slike 87 i 88)

Položaji traka u spektrima dopiranih uzoraka (cm ⁻¹)				Asignacija
PANI-0.1	PANI-0.1%-Fe	PANI-1%-Fe	PANI-10%-Fe	
1577	1579	1580	1577	$\nu(\text{C}\sim\text{C})_{\text{SQ}}$ u $-\text{NH}^+-\text{C}_6\text{H}_4$ $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{Q}}$ u $-\text{NH}^+=\text{C}_6\text{H}_4=\text{NH}^+-$ ⁸⁴
1497	1496	1499	1491	$\nu_{\text{s}}(\text{C}\sim\text{C})_{\text{B}}$ $\nu_{\text{s}}(\text{C}=\text{C})_{\text{B}}$ u $-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}-$ ⁸⁴
1445	1445	1445	-----	$\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{mono}}$ i/ili $\nu(\text{C}=\text{C})_{1,2,4}$ ⁵⁵
1415	1415	1416	1410	$\nu_{\text{s}}(\text{C}=\text{C})_{\text{PHZ}}$ ²⁴
1301	1300	1301	1304	$\nu(\text{C}-\text{N}_{\text{sec}})_{1,4}$ u QB_{CQ} , QBB i BBQ ^{4,24,55,69,95}
1241	1244	1244	1246	$\nu(\text{C}-\text{N}^{+\bullet})_{\text{polaron}}$; $\nu(\text{C}-\text{N})_{\text{BBB}}$ ^{4,24,55,69,95,105}
1144	1144	1146	1139	$\nu(\text{C}-\text{NH}^+=)$ u $\text{B}-\text{NH}^+=\text{Q}$ ili $\text{B}-\text{NH}^+-\text{B}$; $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_3)\text{HSO}_4^-$; $\delta(\text{C}-\text{H})_{\text{Ar}}$ ¹⁰⁵
1110sh	1111	1116sh	1110	$\nu_{\text{as}}(\text{SO}_3)\text{HSO}_4^-$ ⁸⁶ ; SO_4^{2-} ; $\delta(\text{C}-\text{H})_{\text{Ar}}$ ^{24,85}
1040	1041	1041	1040	$\nu_{\text{s}}(\text{O}=\text{S}=\text{O})\text{OSO}_3^-$; $\nu_{\text{s}}(\text{O}=\text{S}=\text{O})\text{SO}_3^-$ ^{24,84,124} $\nu_{\text{s}}(\text{SO}_3)\text{HSO}_4^-$ ^{84,124}
878	880sh	880sh	878	$\nu(\text{S}-\text{OH})\text{HSO}_4^-$ ^{85,105,124}
863sh	863sh	863sh	-----	$\gamma(\text{C}-\text{H})_{1,2,4}$ ^{84,105,124}
823	824	827	822	$\gamma(\text{C}-\text{H})_{1,4}$ ^{85,105,124}
802	803sh	808sh	805	$\gamma(\text{C}-\text{H})_{1,4}$ ^{85,105,124}
759	760	759	758	$\gamma(\text{C}-\text{H})_{\text{mono}}$ i $\gamma(\text{C}-\text{H})_{1,2}$ ^{85,89,105,124}
741	741	740	-----	$\gamma(\text{C}-\text{H})_{\text{mono}}$ i $\gamma(\text{C}-\text{H})_{1,2}$ ^{85,89,105,124}
-----	725	726	-----	$\gamma(\text{C}-\text{H})_{\text{mono}}$ i $\gamma(\text{C}-\text{H})_{1,2}$ ^{85,105,124}
708	694	695	694	$\gamma(\text{C}-\text{C})_{\text{mono}}$ ^{85,105,124} ; $\nu(\text{S}-\text{O})\text{SO}_3^-$ ²⁴
615	618	619	618	HSO_4^- ; SO_4^{2-} ^{24,84,124}
589	589	588	589	HSO_4^- ^{84,105,124} ; $\nu(\text{S}-\text{C})\text{SO}_3^-$ ²⁴
509	508	509	510	$\delta(\text{C}-\text{C})_{\text{mono}}$ ⁸⁹

Tabela A8. Asignacija FTIR traka dopiranih uzoraka PANI-0.1, PANI-0.1-H₂SO₄ i PANI-1%-Fe-H₂SO₄ u spektralnoj oblasti 4000–500 cm⁻¹ (slike 87 i 89).

Položaji traka u spektrima dopiranih uzoraka (cm ⁻¹)			Asignacija
PANI-0.1	PANI-0.1-H ₂ SO ₄	PANI-1%-Fe-H ₂ SO ₄	
1577	1560	1566	$\nu_s(\text{C}\sim\text{C})_{\text{SQ}}$ u $-\text{NH}^+-\text{C}_6\text{H}_4$ $\nu_s(\text{C}=\text{C})_{\text{Q}}$ u $-\text{NH}^+=\text{C}_6\text{H}_4=\text{NH}^+-$ ⁸⁴
1497	1482	1479	$\nu_s(\text{C}\sim\text{C})_{\text{B}}$ $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{B}}$ u $-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}-$ ⁸⁴
1445	-----	-----	$\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{mono}}$ i/ili $\nu(\text{C}=\text{C})_{1,2,4}$ ⁵⁵
1415	-----	-----	$\nu_s(\text{C}=\text{C})_{\text{PHZ}}$ ²⁴
1301	1302	1300	$\nu(\text{C}-\text{N}_{\text{sec}})_{1,4}$ u QB_{CQ} , QBB i BBQ ^{4,24,55,69,95}
1241	1245	1243	$\nu(\text{C}-\text{N}^{+\cdot})_{\text{polaron}}$; $\nu(\text{C}-\text{N})_{\text{BBB}}$ ^{4,24,55,69,95,105}
1144	1141sh	1141sh	$\nu(\text{C}-\text{NH}^+=)$ u $\text{B}-\text{NH}^+=\text{Q}$ i/ili $\text{B}-\text{NH}^+-\text{B}$; $\delta(\text{C}-\text{H})_{\text{Ar}}$ ¹⁰⁵
1110sh	1107	1104	$\nu_{\text{as}}(\text{SO}_3)\text{HSO}_4^-$ ⁸⁶ ; SO_4^{2-} ; $\delta(\text{C}-\text{H})_{\text{Ar}}$ ^{24,85}
878	880	879	$\nu(\text{S}-\text{OH})\text{HSO}_4^-$ ^{85,105,124}
863	-----	-----	$\gamma(\text{C}-\text{H})_{1,2,4}$ ^{84,105,124}
823	823sh	823sh	$\gamma(\text{C}-\text{H})_{1,4}$ ^{85,105,124}
802sh	802	798	$\gamma(\text{C}-\text{H})_{\text{mono}}$ i $\gamma(\text{C}-\text{H})_{1,2}$ ^{85,105,124}
759	-----	-----	$\gamma(\text{C}-\text{H})_{\text{mono}}$ i $\gamma(\text{C}-\text{H})_{1,2}$ ^{85,89,105,124}
741	-----	-----	$\gamma(\text{C}-\text{H})_{\text{mono}}$ i $\gamma(\text{C}-\text{H})_{1,2}$ ^{85,89,105,124}
708	708	701	$\gamma(\text{C}-\text{C})_{\text{mono}}$ ^{85,105,124} ; $\nu(\text{S}-\text{O})\text{SO}_3^{2-}$ ²⁴
615	615	614	HSO_4^- ; SO_4^{2-} ^{24,84,124}
589	589	583	HSO_4^- ^{84,105,124} ; $\nu(\text{S}-\text{C})\text{SO}_3^{2-}$ ²⁴
509	505	501	$\delta(\text{C}-\text{C})_{\text{mono}}$ ⁸⁹

Tabela A9. Asignacija FTIR traka dopiranih uzoraka PANI-Aceton-1.5, PANI-ACN-1.5, PANI-DMSO-1.5, PANI-EtOH-1.5 i PANI-IPA-1.5 u spektralnoj oblasti 4000–500 cm⁻¹ (slike 109 i 110). Zbog uštede prostora imena uzoraka su skraćena na: Aceton-1.5, ACN-1.5; DMSO-1.5; EtOH-1.5; IPA-1.5, redom.

Položaji traka u spektrima dopiranih uzoraka (cm ⁻¹)						Asignacija
PANI-0.2	Aceton-1.5	ACN-1.5	DMSO-1.5	EtOH-1.5	IPA-1.5	
----	3446	----	----	3640	----	$\nu(\text{N-H})_{\text{sec}}$ u B-NH-B/Q=N-B ¹⁵⁰ H-vezan $\nu(\text{O-H})_{\text{Ar}}$ ⁸⁴
----	3263	----	----	----	----	H-vezana $\nu(\text{N-H})_{\text{sec}}$ ¹⁰⁵
----	----	----	3238	----	----	H-vezana $\nu(\text{N-H})_{\text{sec}}$ ¹⁰⁵
----	3201	3200	----	3202	3198	H-vezana $\nu(\text{N-H})_{\text{sec}}$ ¹⁰⁵
----	----	----	3137	----	----	H-vezana $\nu(\text{N-H})_{\text{sec}}$ ¹⁰⁵
----	3055	3059	3055	3056	3056	H-vezana $\nu(\text{N-H})_{\text{sec}}$ ¹⁰⁵
----	1718	~1720	----	----	----	$\nu(\text{C=O})_{\text{Q}}$ ¹⁵⁰
----	----	~1685	----	----	----	$\nu(\text{C=O})_{\text{Q}}$ u para-supstutuisanim lancima i/ili u intramolekulskoj vodoničnoj vezi C=O•••H-N ¹⁵⁰
----	1633	1635	1635	----	----	makazaste $\delta(\text{N-H})_{\text{prim}}$ ¹⁵⁰ ; $\nu(\text{C=C})_{\text{PHZ}}$; $\nu(\text{C=N})_{\text{PHZ}}$ ¹¹¹
----	1601	1601	1600	----	----	$\nu(\text{C=C})_{\text{Q}}$ u -N=Q=N-; $\nu(\text{C=C})_{\text{PHZ}}$ ¹¹¹
1579	1579	1572	1576	1573	1569	$\nu_{\text{s}}(\text{C}\sim\text{C})_{\text{SQ}}$ u -NH ⁺ -C ₆ H ₄ $\nu_{\text{s}}(\text{C=C})_{\text{Q}}$ u -NH ⁺ =C ₆ H ₄ =NH ⁺ - ⁸⁴
1494	1507	1507	1505	1503	1496	$\nu_{\text{s}}(\text{C}\sim\text{C})_{\text{B}}$ $\nu_{\text{s}}(\text{C=C})_{\text{B}}$ u -NH-C ₆ H ₄ -NH- ⁸⁴
1445	1445	1450	1445	1450	1451	$\nu(\text{C=C})_{\text{mono}}$ i/ili $\nu(\text{C=C})_{1,2,4}$ ⁵⁵
1416	1415	1402	1400	1416	1416	$\nu_{\text{s}}(\text{C=C})_{\text{PHZ}}$ ²⁴
----	1364	1354	1365	----	----	$\nu(\text{C-N}_{\text{terc}})_{\text{PHZ}}$ ^{84,105,111}
----	1346		1345	----	----	$\nu(\text{C-N})_{1,2,4}$ ¹⁰⁵
1303	1296	1298	1288	1299	1300	$\nu(\text{C-N}_{\text{sec}})_{1,4}$ u QB _C Q, QBB i BBQ ^{4,24,55,69,95}
1255	1242	1234	1232	1238	1242	$\nu(\text{C-N}^{+\cdot})_{\text{polaron}}$; $\nu(\text{C-N})_{\text{BBB}}$ ^{4,24,55,69,95,105}

(Nastavak na sledećoj strain)

Tabela A9. (Nastavak).

Položaji traka u spektrima dopiranih uzoraka (cm ⁻¹)						Asignacija
PANI-0.2	Aceton-1.5	ACN-1.5	DMSO-1.5	EtOH-1.5	IPA-1.5	
-----	1209	-----	-----	-----	-----	PHZ ¹¹¹
-----	1174	1174	1174	-----	-----	$\nu(\text{C-NH=})$ u B-N=Q; $\delta(\text{C-H})_{\text{Ar}}$ ¹⁰⁵
1146	1157	1143sh	-----	1148	1146	$\nu(\text{C-NH}^+=)$ u B-NH ⁺ =Q i/ili B-NH ⁺ -B; $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_3)\text{HSO}_4^-$; $\delta(\text{C-H})_{\text{Ar}}$ ¹⁰⁵
1112	1121	1120	1114	~1117sh	1118	$\nu_{\text{as}}(\text{SO}_3)\text{HSO}_4^-$ ⁸⁶ ; SO_4^{2-} ; $\delta(\text{C-H})_{\text{Ar}}$ ^{24,85}
-----	-----	1077	1077	-----	-----	PHZ; $\delta(\text{C-H})_{\text{mono}}$ ¹⁰⁵
1041	1042	1041	1041	1042	1042	$\nu_{\text{s}}(\text{O=S=O})\text{OSO}_3^-$; $\nu_{\text{s}}(\text{O=S=O})\text{SO}_3^-$ ^{24,84,124} $\nu_{\text{s}}(\text{SO}_3)\text{HSO}_4^-$ ^{84,124}
-----	1025	-----	1024	-----	-----	$\delta(\text{C-H})$ ¹¹¹
-----	1002	1003	1002	1003	-----	$\delta(\text{C-H})$ ¹¹¹
-----	907	-----	-----	-----	-----	$\gamma(\text{C-H})_{1,2,4}$ ^{24,105,124} ; $\gamma(\text{C-H})_{1,2,4,5}$ ^{89,111}
~888	-----	-----	-----	-----	-----	$\nu(\text{S-OH})\text{HSO}_4^-$ ^{85,105,124}
-----	865	-----	-----	-----	-----	$\gamma(\text{C-H})_{1,2,4}$ ^{24,105,124} ; $\gamma(\text{C-H})_{1,2,4,5}$ ^{89,111}
-----	847	848	843	-----	-----	$\gamma(\text{C-H})_{1,2,4}$ ^{24,105,124}
824	832	833	-----	829	827	$\gamma(\text{C-H})_{1,4}$ ^{85,105,124}
806	-----	-----	-----	-----	-----	$\gamma(\text{C-H})_{1,4}$ ^{85,105,124}
760	755	756	755	759	755	$\gamma(\text{C-H})_{\text{mono}}$ i $\gamma(\text{C-H})_{1,2}$ ^{85,89,105,124}
740	741	742	741	-----	-----	$\gamma(\text{C-H})_{\text{mono}}$ i $\gamma(\text{C-H})_{1,2}$ ^{85,89,105,124}
695	695	691	694	694	691	$\gamma(\text{C-C})_{\text{mono}}$ ^{85,105,124} ; $\nu(\text{S-O})\text{SO}_3$ ²⁴
618	617	620	617	619	618	HSO_4^- ; SO_4^{2-} ^{24,84,124}
590	605	594	-----	590	587	HSO_4^- ^{84,105,124} ; $\nu(\text{S-C})\text{SO}_3$ ²⁴
508	520	498	494	506	511	$\delta(\text{C-C})_{\text{mono}}$ ⁸⁹

Tabela A10. Asignacija FTIR traka dopiranih uzoraka PANI-Aceton-24, PANI-ACN-24, PANI-DMSO-24, PANI-EtOH-24 i PANI-IPA-24 u spektralnoj oblasti 4000–500 cm^{-1} (slike 111 i 112). Zbog uštede prostora imena uzoraka su skraćena na: Aceton-24, ACN-24; DMSO-24; EtOH-24; IPA-24, redom.

Položaji traka u spektrima dopiranih uzoraka (cm^{-1})						Asignacija
PANI-0.2	Aceton-24	ACN-24	DMSO-24	EtOH-24	IPA-24	
-----	3453	3467	-----	-----	-----	$\nu(\text{N-H})_{\text{sec}}$ u B-NH-B/Q=N-B ¹⁵⁰ H-vezan $\nu(\text{O-H})_{\text{Ar}}$ ⁸⁴
-----	3257	3261	-----	-----	-----	H-vezana $\nu(\text{N-H})_{\text{sec}}$ ¹⁰⁵
-----	3236	3236	3238	-----	-----	H-vezana $\nu(\text{N-H})_{\text{sec}}$ ¹⁰⁵
-----	-----	-----	-----	3202	3198	H-vezana $\nu(\text{N-H})_{\text{sec}}$ ¹⁰⁵
-----	3061	3058	3055	3055	3054	H-vezana $\nu(\text{N-H})_{\text{sec}}$ ¹⁰⁵
-----	-----	-----	-----	2696	-----	
-----	-----	-----	1639	-----	-----	makazaste $\delta(\text{N-H})_{\text{prim}}$ ¹⁵⁰ ; $\nu(\text{C=C})_{\text{PHZ}}$; $\nu(\text{C=N})_{\text{PHZ}}$ ¹¹¹
-----	-----	-----	1600	-----	-----	$\nu(\text{C=C})_{\text{Q}}$ u -N=Q=N-; $\nu(\text{C=C})_{\text{PHZ}}$ ¹¹¹
1579	1576	1576	1587 1572	1585 1572	1569	$\nu_{\text{s}}(\text{C}\sim\text{C})_{\text{SQ}}$ u $-\text{NH}^+-\text{C}_6\text{H}_4$ $\nu_{\text{s}}(\text{C=C})_{\text{Q}}$ u $-\text{NH}^+=\text{C}_6\text{H}_4=\text{NH}^+$ - ⁸⁴
1494	1503	1501	1505	1599	1501	$\nu_{\text{s}}(\text{C}\sim\text{C})_{\text{B}}$ $\nu_{\text{s}}(\text{C=C})_{\text{B}}$ u $-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}-$ ⁸⁴
1445	1446	1447	1445	1449	1446	$\nu(\text{C=C})_{\text{mono}}$ i/ili $\nu(\text{C=C})_{1,2,4}$ ⁵⁵
1416	~1405	1418	1416	1403	1416	$\nu_{\text{s}}(\text{C=C})_{\text{PHZ}}$ ²⁴
-----	-----	-----	1353	-----	-----	$\nu(\text{C-N}_{\text{terc}})_{\text{PHZ}}$ ^{84,105,111}
-----	1343	-----	-----	-----	-----	$\nu(\text{C-N})_{1,2,4}$ ¹⁰⁵
1303	1291	1296	1288	1300	1300	$\nu(\text{C-N}_{\text{sec}})_{1,4}$ u $\text{QB}_\text{C}\text{-Q}$, QBB i BBQ ^{4,24,55,69,95}
1255	1242	1242	1233	1241	1241	$\nu(\text{C-N}^+)_{\text{polaron}}$; $\nu(\text{C-N})_{\text{BBB}}$ ^{4,24,55,69,95,105}
-----	1175sh	-----	-----	-----	-----	$\nu(\text{C-NH=})$ u B-N=Q; $\delta(\text{C-H})_{\text{Ar}}$ ¹⁰⁵
1146	1154	1147	1155	1146	1148	$\nu(\text{C-NH}^+=)$ u B-NH ⁺ =Q ili B-NH ⁺ -B; $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_3)\text{HSO}_4^-$; $\delta(\text{C-H})_{\text{Ar}}$ ¹⁰⁵
1112	1120sh	1119	1114	~1115sh	~1117	$\nu_{\text{as}}(\text{SO}_3)\text{HSO}_4^-$ ⁸⁶ ; SO_4^{2-} ; $\delta(\text{C-H})_{\text{Ar}}$ ^{24,85}
(Nastavak na sledećoj strain)						

Tabela A10. (Nastavak).

Položaji traka u spektrima dopiranih uzoraka (cm ⁻¹)						Asignacija
PANI-0.2	Aceton-24	ACN-24	DMSO-24	EtOH-24	IPA-24	
-----	-----	-----	1080	-----	-----	PHZ; $\delta(\text{C-H})_{\text{mono}}$ ¹⁰⁵
1041	1042	1042	1041	1041	1041	$\nu_s(\text{O}=\text{S}=\text{O})\text{OSO}_3^-$; $\nu_s(\text{O}=\text{S}=\text{O})\text{SO}_3^-$ ^{24,84,124} ; $\nu_s(\text{SO}_3)\text{HSO}_4^-$ ^{84,124}
-----	1024	-----	-----	-----	-----	$\delta(\text{C-H})$ ¹¹¹
-----	1002	-----	-----	-----	-----	$\delta(\text{C-H})$ ¹¹¹
~888	-----	-----	-----	878	-----	$\nu(\text{S-OH})\text{HSO}_4^-$ ^{85,105,124}
-----	-----	-----	840	-----	-----	$\gamma(\text{C-H})_{1,2,4}$ ^{24,105,124}
824	831	827		826	828	828
806	-----	-----	-----	-----	-----	$\gamma(\text{C-H})_{1,4}$ ^{85,105,124}
760	758	756	755	760	757	$\gamma(\text{C-H})_{\text{mono}}$ ^{85,89,105,124}
740	-----	-----	742	-----	-----	$\gamma(\text{C-H})_{\text{mono}}$ i $\gamma(\text{C-H})_{1,2}$ ^{85,89,105,124}
695	695	691	694	694	693	$\gamma(\text{C-C})_{\text{mono}}$ ^{85,105,124} ; $\nu(\text{S-O})\text{SO}_3^{24}$
618	617	620	617	619	618	HSO_4^- ; SO_4^{2-} ^{24,84,124}
590	590	589	-----	590	591	HSO_4^- ^{84,105,124} ; $\nu(\text{S-C})\text{SO}_3^{24}$
508	509	508	496	506	507	$\delta(\text{C-C})_{\text{mono}}$ ⁸⁹

PRILOG B

Tabela B1. Značenje oznaka vibracija za trake u Ramanskim spektrima sintetisanih uzoraka.

BR. VIBRACIJE	OZNAKE VIBRACIJA ZA TRAKE U RAMANSKIM SPEKTRIMA	ZNAČENJE TRAKA
1	$\nu(\text{C-C})_{\text{B}}$ i $\nu(\text{C}\sim\text{C})_{\text{B}}$	C-C i C~C istežuća vibracija benzenoidnog prstena
2	$\nu(\text{C-C})_{\text{Phz}}$ i $\nu(\text{C}\sim\text{C})_{\text{Phz}}$	C-C i C~C istežuća vibracija fenazinskog prstena
3	$\nu(\text{C-C})_{\text{Saf}}$ i $\nu(\text{C}\sim\text{C})_{\text{Saf}}$	C-C i C~C istežuća vibracija safraninskog prstena
4	$\nu(\text{C-C})_{\text{Pho}}$ i $\nu(\text{C}\sim\text{C})_{\text{Pho}}$	C-C i C~C istežuća vibracija fenoksazinskog prstena
5	$\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{Q}}$	C=C istežuća vibracija hinoidnog prstena
6	$\nu(\text{C}\sim\text{C})_{\text{SQ}}$	C~C istežuća vibracija semihinoidnog prstena
7	$\nu_{\text{quad}}(\text{PyZ})_{\text{Phz}}$	„quadrant” istežuća vibracija tetrasupstituisanog pirazinskog prstena u okviru fenazinske strukture
8	$\nu(\text{C-C})_{\text{Q}}$	C-C istežuća vibracija hinoidnog prstena
9	$\delta(\text{N-H})_{\text{SQ}}$	N-H deformaciona vibracija u ravni semihinoidnog prstena
10	$\nu(\text{C}=\text{N})_{\text{Q}}$	C=N istežuća vibracija u hinoidnom prstenu
11	$\nu(\text{B})_{\text{mono}}$ i $\nu(\text{B})_{1,2}$	Istežuća vibracija <i>mono-</i> i <i>orto-</i> supstituisanog benzenoidnog prstena
12	$\nu(\text{B})_{\text{Phz}}$, $\nu(\text{B})_{\text{Saf}}$ i $\nu(\text{B})_{\text{Pho}}$	Istežuća vibracija benzenoidnog prstena u okviru fenazinskih, safraninskih i fenoksazinskih struktura
13	$\nu(\text{C}\sim\text{N}^+)_{\text{Saf}}$ i $\nu(\text{C}\sim\text{N}^+)_{\text{Phz}}$	C~N ⁺ istežuća vibracija tercijarne amino grupe pozitivno naelektrisane safraninske i fenazinske strukture
14	$\nu(\text{C}\sim\text{N}^{+\bullet})_{\text{polaron}}$	C~N ⁺ istežuća vibracija radikal katjona u okviru polaronske strukture
15	$\nu_{\text{s}}(\text{C-N})_{\text{B}}$, $\nu_{\text{s}}(\text{C-N})_{\text{Q}}$ i $\nu_{\text{s}}(\text{C-N})_{\text{Phz}}$	C-N simetrično istežuća vibracija benzenoidnog, hinoidnog i fenazinskog prstena

(Nastavak na sledećoj strain)

Tabela B1. (Nastavak).

BR. VIBRACIJE	OZNAKE VIBRACIJA ZA TRAKE U RAMANSKIM SPEKTRIMA	ZNAČENJE
16	$\delta(\text{C-H})_B$, $\delta(\text{C-H})_{SQ}$ i $\delta(\text{C-H})_Q$	C-H deformaciona vibracija u ravni benzenoidnog, semihinoidnog i hinoidnog prstena
17	B_{mono}	Vibracije monosupstituisanog benzenovog prstena
18	$\gamma_{\text{wag}}(\text{C-N-C})$	C-N-C klanjajuća vibracija
19	$\delta(B)$	Deformaciona vibracija van ravni benzenoidnog prstena
20	$\gamma(\text{C-H})_B$ i $\gamma(\text{CvH})_{SQ}$	C-H deformaciona vibracija van ravni benzenoidnog i semihinoidnog prstena
21	def(Q)	Deformaciona vibracija van hinoidnog prstena
22	$\gamma(\text{C}\sim\text{C})_{SQ}$	C~C deformaciona vibracija van ravni semihinoidnog prstena
23	$\nu(\text{C-S})$ u SPANI	C-S istežuća vibracija sulfonovskih aromatičnih prstenova
24	$\delta(\text{SO}_2)$ u SPANI	SO ₂ deformacione vibracije HSO ₃ grupe sulfonovskih aromatičnih prstenova
25	Phz i, Pho	Vibracije fenazina i fenoksazina
26	$\gamma_{\text{tors}}(\text{C-N-C})_B$	C-N-C torziona vibracija benzenoidnih prstenova
27	$\delta(\text{N-H})$	N-H deformaciona vibracija van ravni prstena
28	$\gamma_{\text{wag}}(\text{C-H})$	C-H klanjajuća vibracija
29	$\gamma(\text{C-N-C})_B$	C-N-C deformaciona vibracija van ravni benzenoidnog prstena

Oznake: „v” – istežuća vibracija; „v_s” – simetrična istežuća vibracija; „v_{quad}” – „quadrant” istežuća vibracija; „def” – deformaciona vibracija; „γ” – deformaciona vibracija van ravni prstena; „γ_{wag}” – klanjajuća deformaciona vibracija van ravni prstena; „γ_{tors}” – torziona deformaciona vibracija van ravni prstena; „δ” – deformaciona vibracija u ravni prstena; „B” – benzenoidni prsten; „Q” – hinoidni prsten; „SQ” – semihinoidni prsten; „Phz” – fenazinski prsten; „Saf” – safraninski prsten; „Pho” – fenoksazinski prsten; „Pyz” – pirazinski prsten; „SPANI” – sulfonovani polianilin; „1,2” – orto-disupstituisani aromatični prsten; „mono” – monosupstituisani aromatični prsten; „polaron” – polaronska struktura; „-” – oznaka za jednostruku vezu; „=” – oznaka za dvostruku vezu; „~” – oznaka za vezu između jednostruke i dvostruke veze.

Tabele sa asignacijama traka u Ramanskim spektrima

Tabela B2. Asignacija Raman traka dopiranih uzoraka PANI-0.02-40, PANI-0.02-72, PANI-0.05, PANI-0.1 i PANI-0.2 u spektralnoj oblasti 2000–400 cm^{-1} . Talasna dužina lasera je 532 nm (slika 49).

Položaji traka u spektrima dopiranih uzoraka (cm^{-1}) Laser 532 nm					Asignacija	Reference
PANI-0.02-40	PANI-0.02-72	PANI-0.05	PANI-0.1	PANI-0.2		
1628 sr	1626 sr	1624 r	1629 r	1629 r	$\nu(\text{C}\sim\text{C})_{\text{B}}$, $\nu(\text{C}\sim\text{C})_{\text{Phz}}$, $\nu(\text{C}\sim\text{C})_{\text{Saf}}$	84
1591 vj	1591 vj	1590 vj	1586 r	1588 vj	$\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{Q}}$, $\nu(\text{C}\sim\text{C})_{\text{SQ}}$	131,84
1560 vj	1562 vj	1561 vj	1563 vj	1563 vj	$\nu_{\text{quad}}(\text{Pyz})_{\text{Phz}}$, $\nu(\text{C}\sim\text{C})_{\text{Q}}$	131,84
1541 vj	1537 vj	1535 vj	1542 vj	1534 vj	$\delta(\text{N}\sim\text{H})_{\text{SQ}}$	84
1474 sr	-----	-----	1476 j	1477 r	$\nu(\text{C}=\text{N})_{\text{Q}}$ u PANI i Saf	84
1454 sr	1455 sr	1456 sr	1461 r	1451 sr	$\nu(\text{C}\sim\text{C})_{\text{B}}$, $\nu(\text{B})_{\text{momo}}$, $\nu(\text{B})_{1,2}$	151,85
1405 j	1407 j	1407 sr	1405 vj 1389 vj	1405 j 1389 j	$\nu(\text{B})_{\text{Phz}}$, $\nu(\text{B})_{\text{Saf}}$, $\nu(\text{B})_{\text{Pzo}}$	84
1357 j	1357 j	1355 j	1357 vj	-----	$\nu(\text{C}\sim\text{N}^+)_{\text{Saf}}$	84
1341 j	1341 j	1340 j	1342 vj	1341 j	$\nu(\text{C}\sim\text{N}^+)_{\text{polaron}}$	84
1249 sr	1239 sr	1248 sr	1245 sr 1231 sr	1250 sr 1234 sr	$\nu_{\text{s}}(\text{C}\sim\text{N})_{\text{B}}$	84
1179 sr	1173 sr	1175 sr	1183 sr	1181 sr	$\delta(\text{C}\sim\text{H})_{\text{B}}$	112,84
-----	-----	-----	1149 sr	1151 r	$\delta(\text{C}\sim\text{H})_{\text{Q}}$	112
805 s	806 s	809 s	806 s	813 s	$\gamma(\text{C}\sim\text{H})_{\text{B}}$, $\gamma(\text{C}\sim\text{H})_{\text{SQ}}$	112
-----	-----	-----	728 vs	731 vs	$\gamma(\text{C}\sim\text{C})_{\text{SQ}}$	112
605 s	606 s	602 s	603 s	606 s	$\nu(\text{C}\sim\text{S})$ i $\delta(\text{SO}_3)$ u SPANI, $\delta(\text{C}\sim\text{C})_{\text{B}}$	112

(Nastavak na sledećoj strain)

Tabela B2. (Nastavak).

Položaji traka u spektrima dopiranih uzoraka (cm^{-1}) Laser 532 nm					Asignacija	Reference
PANI-0.02-40	PANI-0.02-72	PANI-0.05	PANI-0.1	PANI-0.2		
576 vs	570 vs	572 vs	570 s	572 s	Phz, Pho	84,112
522 vs	529 vs	527 s	525 vs	525 vs	$\gamma_{\text{tors}}(\text{C-N-C})_{\text{B}}$	85
413 s	408 s	410 s	408 s	411 s	$\gamma_{\text{wag}}(\text{C-H}), \gamma(\text{C-N-C})_{\text{B}}, \text{Phz}$	84,112

Tabela B3. Asignacija Raman traka dedopiranih uzoraka PANI-0.02-40-dedop, PANI-0.02-72-dedop, PANI-0.05-dedop, PANI-0.1-dedop i PANI-0.2-dedop u spektralnoj oblasti 2000–400 cm^{-1} . Talasna dužina lasera je 532 nm (slika 50).

Položaji traka u spektrima dedopiranih uzoraka (cm^{-1}) Laser 532 nm					Asignacija	Reference
PANI-0.02-40-dedop	PANI-0.02-72-dedop	PANI-0.05-dedop	PANI-0.1-dedop	PANI-0.2-dedop		
1628 sr	1628 sr	1622 r	1627 r	1624 r	$\nu(\text{C-C})_{\text{B}}$, $\nu(\text{C-C})_{\text{Phz}}$, $\nu(\text{C-C})_{\text{Saf}}$	84
1587 sr	1591 sr	1590 j	1590 vj	1590 j	$\nu(\text{C=C})_{\text{Q}}$	84
1557 vj	1557 vj	1557 vj	1557 vj	1553 vj	$\nu(\text{C-C})_{\text{Q}}$, $\nu(\text{C-C})_{\text{Phz}}$	84
1510 r	1510 r	1505 j	1494 vj	1488 vj	$\nu(\text{C=N})_{\text{Q}}$ u PANI i Saf	84
-----	-----	1469 r	1475 vj	1468 vj	$\nu(\text{C-C})_{\text{B}}$, $\nu(\text{B})_{\text{momo}}$, $\nu(\text{B})_{1,2}$	151,85
1390 j	1390 j	1399 j	1399 j	1403 j	$\nu(\text{B})_{\text{Phz}}$, $\nu(\text{B})_{\text{Saf}}$, $\nu(\text{B})_{\text{Pzo}}$	84
1340 j	1346 j	1339 j	1339 j	1337 j	$\nu(\text{C-N}^+)_{\text{Phz}}$, $\nu(\text{C-N}^+)_{\text{Saf}}$	84,85
1248 sr	1248 sr	1242 sr	1239 sr	1237 sr	$\nu_{\text{s}}(\text{C-N})_{\text{B}}$	84
1180 sr	1180 sr	1177 sr	1168 sr	1164 sr	$\delta(\text{C-H})_{\text{B}}$	112
1160 r	1152 r	-----	-----	-----	$\delta(\text{C-H})_{\text{Q}}$	112
809 s	809 s	808 s	809 s	805 s	$\gamma(\text{C-H})_{\text{B}}$	85
605 s	605 s	606 s	604 s	604 s	$\nu(\text{C-S})$ i $\delta(\text{SO}_3)$ u SPANI, $\delta(\text{C-C})_{\text{B}}$	112
567 vs	567 vs	573 s	572 s	571 s	Phz, Pzo	84,112
-----	-----	-----	524 vs	520 vs	$\gamma_{\text{tors}}(\text{C-N-C})_{\text{B}}$	85
411 vs	411 vs	410 s	412 s	411 s	$\gamma_{\text{wag}}(\text{C-H})$, $\gamma(\text{C-N-C})_{\text{B}}$, Phz	84

Tabela B4. Asignacija Raman traka dopiranih PANI-0.2, PANI-BM-4, PANI-BM-24, PANI-M-4 i PANI-M-24 u spektralnoj oblasti 2000–400 cm^{-1} . Talasna dužina lasera je 532 nm (slika 63).

Položaji traka u spektrima dopiranih uzoraka (cm^{-1}) Laser 532 nm					Asignacija	Reference
PANI-0.2	PANI-BM-4	PANI-BM-24	PANI-M-4	PANI-M-24		
1629 r	-----	-----	1619 r	1629 r	$\nu(\text{C}\sim\text{C})_{\text{B}}$, $\nu(\text{C}\sim\text{C})_{\text{PHZ}}$, $\nu(\text{C}\sim\text{C})_{\text{Saf}}$	85
1588 vj	1600 vj	1591 vj	1596 vj	1587 vj	$\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{Q}}$, $\nu(\text{C}\sim\text{C})_{\text{SQ}}$	85
1563 vj	1575 r	1562 r	1568 vj	1558 vj	$\nu_{\text{quad}}(\text{PyZ})_{\text{Phz}}$, $\nu(\text{C}\sim\text{C})_{\text{Q}}$	85
1534 vj	-----	-----	-----	1531 vj	$\delta(\text{N}\sim\text{H})_{\text{SQ}}$	85
-----	1514 vj	1514 j	1518 vj	1507 r	$\delta(\text{N}\sim\text{H})_{\text{SQ}}$	112,85
1477 r	-----	-----	-----	-----	$\nu(\text{C}=\text{N})_{\text{Q}}$ u PANI i Saf	85
1451 m	-----	1442 m	-----	1454 m	$\nu(\text{C}\sim\text{C})_{\text{B}}$, $\nu(\text{B})_{\text{momo}}$, $\nu(\text{B})_{1,2}$	151,85
1405 j 1389 j	1412 m	1403 m	1417 m	1406 m	$\nu(\text{B})_{\text{Phz}}$, $\nu(\text{B})_{\text{Saf}}$, $\nu(\text{B})_{\text{Pzo}}$	84,85
1341 j	1335 j	1336 m	1345 j	1335 m	$\nu(\text{C}\sim\text{N}^{+\bullet})_{\text{polaron}}$, $\nu(\text{C}\sim\text{N}^{+})$	85
1250 m 1234 m	1258 m 1239 m	1244 m	1253 m	1259 m	$\nu_{\text{s}}(\text{C}\sim\text{N})_{\text{B}}$	85
1181 m	1173 j	-----	1172 m	1171 m	$\delta(\text{C}\sim\text{H})_{\text{SQ}}$	85
1151 r	-----	1163 j	-----	-----	$\delta(\text{C}\sim\text{H})_{\text{Q}}$	85
-----	878 r	876 r	878 r	868 r	$\gamma_{\text{wag}}(\text{C}\sim\text{N}\sim\text{C})$, $\delta(\text{B})$	121
813 s	812 m	806 m	817 m	809	$\gamma(\text{C}\sim\text{H})_{\text{B}}$, $\gamma(\text{C}\sim\text{H})_{\text{SQ}}$	85
731 vs	-----	-----	-----	-----	$\gamma(\text{C}\sim\text{C})_{\text{SQ}}$	112
606 s	607 s	605 s	607 s	603 s	$\nu(\text{C}\sim\text{S})$ i $\delta(\text{SO}_3)$ u SPANI , $\delta(\text{C}\sim\text{C})_{\text{B}}$	85
572 s	578 s	579 s	577 vs	571 vs	Phz, Pzo	85
525 vs	525 s	516 s	527 s	523 s	$\gamma_{\text{tors}}(\text{C}\sim\text{N}\sim\text{C})_{\text{B}}$	85
411 s	421 m	411 s	417 m	410 s	$\gamma_{\text{wag}}(\text{C}\sim\text{H})$, $\gamma(\text{C}\sim\text{N}\sim\text{C})_{\text{B}}$, Phz	85

Tabela B5. Asignacija Raman traka dopiranih uzoraka PANI-0.2, PANI-BM-4-dedop, PANI-BM-24-dedop, PANI-M-4-dedop i PANI-M-24-dedop u spektralnoj oblasti 2000–400 cm^{-1} . Talasna dužina lasera je 532 nm (slika 64).

Položaji traka u spektrima dedopiranih uzoraka (cm^{-1}) Laser 532 nm					Asignacija	Reference
PANI-0.2-dedop	PANI-BM-4-dedop	PANI-BM-24-dedop	PANI-M-4-dedop	PANI-M-24-dedop		
1624 r	-----	-----	1630 r	1635 r	$\nu(\text{C-C})_{\text{B}}$, $\nu(\text{C-C})_{\text{Phz}}$, $\nu(\text{C-C})_{\text{Saf}}$	85
1590 j	1587 j	1591 j	1591 j	1595 j	$\nu(\text{C=C})_{\text{Q}}$	85
1553 vj	1560 j	1559 j	1560 j	1560 j	$\nu(\text{C-C})_{\text{Q}}$, $\nu(\text{C-C})_{\text{Phz}}$	85
1488 vj	1483 vj	1484 vj	1484vj	1476 vj	$\nu(\text{C=N})_{\text{Q}}$ u PANI i Saf	85
1468 vj	-----	-----	-----	-----	$\nu(\text{C-C})_{\text{B}}$, $\nu(\text{B})_{\text{momo}}$, $\nu(\text{B})_{1,2}$	151,85
1403 j	1413 sr	1415 sr	1415 sr	1414 sr	$\nu(\text{B})_{\text{Phz}}$, $\nu(\text{B})_{\text{Saf}}$, $\nu(\text{B})_{\text{Pzo}}$	84,85
1337 j	1351 sr	1352 sr	1350 sr	1350 sr	$\nu(\text{C-N}^+)_{\text{Phz}}$, $\nu(\text{C-N}^+)_{\text{Saf}}$	85
1237 sr	1218 sr	1217 sr	1218 sr	1219 sr	$\nu_{\text{s}}(\text{C-N})_{\text{B}}$, $\nu_{\text{s}}(\text{C-N})_{\text{Q}}$	121,85
1164 sr	1164 sr	1165 sr	1164 sr	1165 sr	$\delta(\text{C-H})_{\text{Q}}$	85
805 s	813 vs	821 vs	810 s	811 s	$\gamma(\text{C-H})_{\text{B}}$	85
-----	777 s	779 s	776 s	778 s	def(Q)	85
-----	750 s	751 s	750 s	750 s	def(Q)	85
604 s	608 s	602 vs	608 s	607 s	$\nu(\text{C-S})$ i $\delta(\text{SO}_3)$ u SPANI, $\delta(\text{C-C})_{\text{B}}$	85
571 s	-----	575 vs	575 vs	578 vs	Phz, Pzo	85
520 vs	526 s	532 s	526 s	522 s	$\gamma_{\text{tors}}(\text{C-N-C})_{\text{B}}$	85
411 s	418 s	418 s	418 s	416 s	$\gamma_{\text{wag}}(\text{C-H})$, $\gamma(\text{C-N-C})_{\text{B}}$, Phz	85

Tabela B6. Asignacija Raman traka dopiranih uzoraka PANI-0.2, PANI-KOL-0.1, PANI-KOL-0.5, PANI-KOL-1, PANI-KOL-5 i PANI-KOL-10 u spektralnoj oblasti 2000–400 cm^{-1} . Talasna dužina lasera je 532 nm (slika 74).

Položaji traka u spektrima dopiranih uzoraka (cm^{-1}) Laser 532 nm						Asignacija	Reference
PANI-0.2	PANI-KOL-0.1	PANI-KOL-0.1	PANI-KOL-1	PANI-KOL-5	PANI-KOL-10		
1626 r	1619 r	1622 r	1625 r	1621 r	1622 r	$\nu(\text{C}\sim\text{C})_{\text{B}}$, $\nu(\text{C}\sim\text{C})_{\text{Phz}}$, $\nu(\text{C}\sim\text{C})_{\text{Saf}}$	112
1595 vj	1594 vj	1594 vj	1593 vj	1594 vj	1593 vj	$\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{Q}}$, $\nu(\text{C}\sim\text{C})_{\text{SQ}}$	112,131
1565 vj	1570 vj	1564 vj	1570 vj	1567 vj	1570 vj	$\nu_{\text{quad}}(\text{PyZ})_{\text{Phz}}$, $\nu(\text{C}\sim\text{C})_{\text{Q}}$	131
1539 vj	1538 vj	1537 vj	1536 vj	1538 vj	1539 vj	$\delta(\text{N}\sim\text{H})_{\text{SQ}}$	112
1458 r	1457 sr	1459 sr	1458 sr	1458 sr	1456 sr	$\nu(\text{C}\sim\text{C})_{\text{B}}$, $\nu(\text{B})_{\text{momo}}$, $\nu(\text{B})_{1,2}$	85,151
1412 sr	1418 sr	1413 sr	1410 sr	1417 sr	1415 sr	$\nu(\text{B})_{\text{Phz}}$, $\nu(\text{B})_{\text{Saf}}$, $\nu(\text{B})_{\text{Pzo}}$	84
1343 j	1343 j	1342 j	1334 j	1342 j	1343 j	$\nu(\text{C}\sim\text{N}^{++})_{\text{polaron}}$, $\nu(\text{C}\sim\text{N}^+)$	112
1246 sr	1267 sr	1266 sr	1266 sr	1264 sr	1262 sr	$\nu_{\text{s}}(\text{C}\sim\text{N})_{\text{B}}$, $\nu_{\text{s}}(\text{C}\sim\text{N})_{\text{Phz}}$	121
1172 sr	1179 sr	1176 sr	1182 sr	1178 sr	1180 sr	$\delta(\text{C}\sim\text{H})_{\text{SQ}}$	112
1002 sr	1003 vs	998 vs	1000 vs	1000 vs	1001 vs	Bmono	117
813 vs	814 vs	812 vs	816 vs	813 vs	820 vs	$\gamma(\text{C}\sim\text{H})_{\text{B}}$, $\gamma(\text{C}\sim\text{H})_{\text{SQ}}$	85
611 vs	609 vs	608 vs	608 vs	612 vs	607 vs	$\nu(\text{C}\sim\text{S})$ i $\delta(\text{SO}_3)$ u SPANI, $\delta(\text{C}\sim\text{C})_{\text{B}}$	3
573 vs	575 vs	562 vs	563 vs	564 vs	----	Phz, Pzo	84,112
532 vs	530 vs	529 s	530 s	530 s	531 s	$\delta(\text{NH})$ (polaron), $\gamma_{\text{tors}}(\text{C}\sim\text{N}\sim\text{C})_{\text{B}}$ (bipolaron)	85,131
417 vs	418 s	416 s	414 s	410 s	411 s	$\gamma(\text{C}\sim\text{N}\sim\text{C})_{\text{B}}$ (polaron), $\gamma_{\text{wag}}(\text{C}\sim\text{H})$ (bipolaron), Phz	85,112,131

Tabela B7. Asignacija Raman traka dopiranih uzoraka PANI-0.1, PANI-0.1%Fe, PANI-1%Fe, PANI-10%Fe, PANI-0.1-H+ i PANI-0.1%Fe-H+ u spektralnoj oblasti 2000–400 cm^{-1} . Talasna dužina lasera je 532 nm (slika 90 i 91).

Položaji traka u spektrima dopiranih uzoraka (cm^{-1}) Laser 532 nm						Asignacija	Reference
PANI-0.1	PANI-0.1%Fe	PANI-1%Fe	PANI-10%Fe	PANI-0.1-H+	PANI-1%Fe-H+		
1630 sr	1630 sr	1636 r	1633 r	----	----	$\nu(\text{C}\sim\text{C})_{\text{B}}$, $\nu(\text{C}\sim\text{C})_{\text{PHZ}}$, $\nu(\text{C}\sim\text{C})_{\text{Saf}}$	112
1589 vj	1592 vj	1591 vj	1592 vj	1592 vj	1588 vj	$\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{Q}}$, $\nu(\text{C}\sim\text{C})_{\text{SQ}}$	112,131
1570 vj	1568 vj	1567 vj	1564 vj	1565 vj	1561 vj	$\nu_{\text{quad}}(\text{Pyz})_{\text{Phz}}$, $\nu(\text{C}\sim\text{C})_{\text{Q}}$	131
1539 vj	1537vj	1543 vj	----	----	----	$\delta(\text{N}\sim\text{H})_{\text{SQ}}$	112
----	----	----	1511 vj	1510 vj	1504 vj	$\delta(\text{N}\sim\text{H})_{\text{SQ}}$	85,112
1453 sr	1456 sr	1454 sr	----	----	----	$\nu(\text{C}\sim\text{C})_{\text{B}}$, $\nu(\text{B})_{\text{momo}}$, $\nu(\text{B})_{1,2}$	85,151
1409 j	1411 sr	1408 sr	1411 sr	1405 sr	1407 sr	$\nu(\text{B})_{\text{Phz}}$, $\nu(\text{B})_{\text{Saf}}$, $\nu(\text{B})_{\text{Pzo}}$	112
1362 j	1359 j	----	----	1342 j	1345 j	$\nu(\text{C}\sim\text{N}^+)_{\text{Phz}}$, $\nu(\text{C}\sim\text{N}^+)_{\text{Saf}}$	112
1338 j	1342 j	1341 j	1341 j	1329 j	1332 j	$\nu(\text{C}\sim\text{N}^+)_{\text{polaron}}$, $\nu(\text{C}\sim\text{N}^+)$	112
1254 sr	1253 sr	1253 sr	1254 sr	1250 sr	1256 sr	$\nu_{\text{s}}(\text{C}\sim\text{N})_{\text{B}}$	121
----	----	----	1218 sr	----	1220 sr	$\nu_{\text{s}}(\text{C}\sim\text{N})_{\text{B}}$, $\nu_{\text{s}}(\text{C}\sim\text{N})_{\text{Q}}$	121
1179 sr	1182 sr	1176 sr	1170 j	1176 j	1172 j	$\delta(\text{C}\sim\text{H})_{\text{SQ}}$	112
----	857 r	860 vs	873 r	----	----	$\gamma_{\text{wag}}(\text{C}\sim\text{N}\sim\text{C})$, $\delta(\text{B})$	121
810 vs	822 vs	820 vs	811 s	810 s	810 s	$\gamma(\text{C}\sim\text{H})_{\text{B}}$, $\gamma(\text{C}\sim\text{H})_{\text{SQ}}$	85
608 vs	607 s	607 vs	604 s	601 s	601 s	$\nu(\text{C}\sim\text{S})$ i $\delta(\text{SO}_3)$ u SPANI, $\delta(\text{C}\sim\text{C})_{\text{B}}$	3
----	577 s	576 vs	----	576 vs	575 vs	Phz, Pzo	84,112
527 vs	531 s	528 vs	532 s	522 s	516 s	$\delta(\text{NH})$ (polaron), $\gamma_{\text{tors}}(\text{C}\sim\text{N}\sim\text{C})_{\text{B}}$ (bipolaron)	85,131
----	417 s	417 vs	417 s	412 s	416 s	$\gamma(\text{C}\sim\text{N}\sim\text{C})_{\text{B}}$ (polaron), $\gamma_{\text{wag}}(\text{C}\sim\text{H})$ (bipolaron), Phz	85,112,131

Tabela B8. Asignacija Raman traka dopiranih uzoraka PANI-0.2, PANI-Aceton-1.5, PANI-ACN-1.5, PANI-DMSO-1.5, PANI-EtOH-1.5, PANI-IPA-1.5 u spektralnoj oblasti 2000–400 cm^{-1} . Talasna dužina lasera je 532 nm ([slika 113](#)).

Položaji traka u spektrima dopiranih uzoraka (cm^{-1})						Asignacija	Reference
PANI-0.2	PANI-Aceton-1.5	PANI-ACN-1.5	PANI-DMSO-1.5	PANI-EtOH-1.5	PANI-IPA-1.5		
1634 j	1626	~1625 r	1633 j	1624 r	1627 j	$\nu(\text{C}\sim\text{C})_{\text{B}}$, $\nu(\text{C}\sim\text{C})_{\text{PHZ}}$, $\nu(\text{C}\sim\text{C})_{\text{Saf}}$	112
1587 j	1599	1595 vj	1596 vj	1595 vj	1588 vj	$\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{Q}}$, $\nu(\text{C}\sim\text{C})_{\text{SQ}}$	131,151
1563 vj	-----	1564 vj	1557 vj	1554 vj	1555 r	$\nu_{\text{quad}}(\text{PyZ})_{\text{Phz}}$, $\nu(\text{C}\sim\text{C})_{\text{Q}}$	131
1537 r	1546	1538 vj	1538 vj	1538 vj	1534 vj	$\delta(\text{N}\sim\text{H})_{\text{SQ}}$	151
-----	1495	-----	1496 r	1478 sr	-----	$\nu(\text{C}=\text{N})_{\text{Q}}$ u PANI i Saf	151
-----	1460	1451 sr	1457 sr	1457 sr	1456 sr	$\nu(\text{C}\sim\text{C})_{\text{B}}$, $\nu(\text{B})_{\text{momo}}$, $\nu(\text{B})_{1,2}$	85,151
-----	1405	1410 sr	1410 sr	1419 sr	1413 sr	$\nu(\text{B})_{\text{Phz}}$, $\nu(\text{B})_{\text{Saf}}$, $\nu(\text{B})_{\text{Pzo}}$	112
1388 vj	-----	-----	-----	-----	-----	$\nu(\text{C}\sim\text{N}^+)_{\text{Phz}}$, $\nu(\text{C}\sim\text{N}^+)_{\text{Saf}}$	112
1361 sr	-----	-----	1374 j	1366 r	-----	$\nu(\text{C}\sim\text{N}^+)_{\text{Phz}}$, $\nu(\text{C}\sim\text{N}^+)_{\text{Saf}}$	112
1340 j	1352	1345 j	1344 j	1348 sr	1347 j	$\nu(\text{C}\sim\text{N}^{+\bullet})_{\text{polaron}}$, $\nu(\text{C}\sim\text{N}^+)$	112
-----	1299	-----	1300 sr	1304 r	-----	$\nu(\text{C}\sim\text{N}^{+\bullet})_{\text{polaron}}$, $\nu(\text{C}\sim\text{N}^+)_{\text{Phz}}$	152
-----	-----	-----	-----	1266 sr	1261 sr	$\nu_{\text{s}}(\text{C}\sim\text{N})_{\text{B}}$, $\nu_{\text{s}}(\text{C}\sim\text{N})_{\text{Phz}}$	121,151
1248 sr	1241	1249 sr	1243 sr	----	----	$\nu_{\text{s}}(\text{C}\sim\text{N})_{\text{B}}$	151
-----	-----	-----	1213 sr	-----	-----	$\nu_{\text{s}}(\text{C}\sim\text{N})_{\text{B}}$, $\nu_{\text{s}}(\text{C}\sim\text{N})_{\text{Q}}$	121
1180 sr	----	1185 r	1186 s	1182 sr	1181 sr	$\delta(\text{C}\sim\text{H})_{\text{B}}$	151
1153 r	1157	1155 s	1150 s	----	----	$\delta(\text{C}\sim\text{H})_{\text{Q}}$	85
----	----	844 vs	844 vs	830 vs	839 vs	$\delta(\text{C}\sim\text{C})_{\text{B}}$	153
808 vs	----	----	----	----	----	$\gamma(\text{C}\sim\text{H})_{\text{B}}$, $\gamma(\text{C}\sim\text{H})_{\text{SQ}}$	85
733 vs	----	----	----	----	----	$\gamma(\text{C}\sim\text{C})_{\text{SQ}}$	112
605 s	----	611 s	609 s	612 s	604 s	$\nu(\text{C}\sim\text{S})$ i $\delta(\text{SO}_3)$ u SPANI, $\delta(\text{C}\sim\text{C})_{\text{B}}$	85

(Nastavak na sledećoj strain)

Tabela B8. (Nastavak).

Položaji traka u spektrima dopiranih uzoraka (cm^{-1}) Laser 532 nm						Asignacija	Referenca
PANI-0.2	PANI-Aceton-1.5	PANI-ACN-1.5	PANI-DMSO-1.5	PANI-EtOH-1.5	PANI-IPA-1.5		
571 s	----	556 vs	557 vs	560 vs	554 vs	Phz, Pzo	112
----	----	529 vs	529 vs	527 s	524 s	$\delta(\text{NH})$ (polaron), $\gamma_{\text{tors}}(\text{C-N-C})_{\text{B}}$ (bipolaron)	85,131
409 vs	----	410 s	412 vs	409 vs	409 vs	$\gamma(\text{C-N-C})_{\text{B}}$ (polaron), $\gamma_{\text{wag}}(\text{C-H})$ (bipolaron), Phz	85,112,131

Tabela B9. Asignacija Raman traka dopiranih uzoraka PANI-0.2, PANI-Aceton-24, PANI-ACN-24, PANI-DMSO-24, PANI-EtOH-24, PANI-IPA-24 u spektralnoj oblasti 2000–400 cm^{-1} . Talasna dužina lasera je 532 nm (slika 114).

Položaji traka u spektrima dopiranih uzoraka (cm^{-1})						Asignacija	Reference
PANI-0.2	PANI-Aceton-24	PANI-ACN-24	PANI-DMSO-24	PANI-EtOH-24	PANI-IPA-24		
1634 j	1628 r	1623 r	1633 j	1631 r	1626 j	$\nu(\text{C}\sim\text{C})_{\text{B}}$, $\nu(\text{C}\sim\text{C})_{\text{Phz}}$, $\nu(\text{C}\sim\text{C})_{\text{Saf}}$	112
1587 j	1592 vj 1585 vj	1592 vj	1594 vj	1596 vj 1590 vj	1587 vj	$\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{Q}}$, $\nu(\text{C}\sim\text{C})_{\text{SQ}}$	131,151
1563 vj	1564 vj	1560 vj	1559 vj	1562 vj	1554 vj	$\nu_{\text{quad}}(\text{PyZ})_{\text{Phz}}$, $\nu(\text{C}\sim\text{C})_{\text{Q}}$	131
1537 r	1546 vj	----	1540 vj	1541 vj	1536 vj	$\delta(\text{N}\sim\text{H})_{\text{SQ}}$	151
-----	1483 r	----	1496 sr	1517 j	----	$\nu(\text{C}=\text{N})_{\text{Q}}$ u PANI i Saf	112
-----	1453 sr	1453 sr	1448 sr	1454 sr 1440 sr	1455 sr	$\nu(\text{C}\sim\text{C})_{\text{B}}$, $\nu(\text{B})_{\text{momo}}$, $\nu(\text{B})_{1,2}$	85,151
-----	1411 j	1415 sr	1410 sr	1421 sr	1414 sr	$\nu(\text{B})_{\text{Phz}}$, $\nu(\text{B})_{\text{Saf}}$, $\nu(\text{B})_{\text{Pzo}}$	112
1388 vj	-----	-----	1372 j	-----	-----	$\nu(\text{C}\sim\text{N}^+)_{\text{Phz}}$, $\nu(\text{C}\sim\text{N}^+)_{\text{Saf}}$	112
1361 sr	-----	-----	-----	-----	-----	$\nu(\text{C}\sim\text{N}^+)_{\text{Phz}}$, $\nu(\text{C}\sim\text{N}^+)_{\text{Saf}}$	112
1340 j	1346 j	1346 j	1344 j	1343 j	1341 j	$\nu(\text{C}\sim\text{N}^+)_{\text{polaron}}$, $\nu(\text{C}\sim\text{N}^+)$	112
-----	-----	-----	1299 sr	-----	-----	$\nu_{\text{s}}(\text{C}\sim\text{N})_{\text{B}}$, $\nu_{\text{s}}(\text{C}\sim\text{N})_{\text{Phz}}$	121,151
1248 sr	1255 sr	1251 sr	1245 sr	1265 sr	1268 sr	$\nu_{\text{s}}(\text{C}\sim\text{N})_{\text{B}}$, $\nu_{\text{s}}(\text{C}\sim\text{N})_{\text{Phz}}$	121
1180 sr	1187 r	1181 sr	1184 s	1178 sr	1176 sr	$\delta(\text{C}\sim\text{H})_{\text{B}}$	151
1153 r	-----	-----	1149 s	-----	-----	$\delta(\text{C}\sim\text{H})_{\text{Q}}$	85
----	-----	-----	-----	-----	843 r	$\delta(\text{C}\sim\text{C})_{\text{B}}$	153
808 vs	810 vs	811 vs	804 vs	812 vs	804 vs	$\gamma(\text{C}\sim\text{H})_{\text{B}}$, $\gamma(\text{C}\sim\text{H})_{\text{SQ}}$	85
733 vs	-----	-----	-----	-----	-----	$\gamma(\text{C}\sim\text{C})_{\text{SQ}}$	112
605 s	609 s	608 s	608 s	606 s	608 s	$\nu(\text{C}\sim\text{S})$ i $\delta(\text{SO}_3)$ u SPANI, $\delta(\text{C}\sim\text{C})_{\text{B}}$	85

(Nastavak na sledećoj strain)

Tabela B9. (Nastavak).

Položaji traka u spektrima dopiranih uzoraka (cm ⁻¹) Laser 532 nm						Asignacija	Reference
PANI-0.2	PANI-Aceton-24	PANI-ACN-24	PANI-DMSO-24	PANI-EtOH-24	PANI-IPA-24		
571 s	-----	556 vs	552 vs	547 vs	550 vs	Phz, Pzo	112
-----	-----	526 vs	528 vs	527 vs	521 vs	$\delta(\text{NH})$ (polaron), $\gamma_{\text{tors}}(\text{C-N-C})_{\text{B}}$ (bipolaron)	85,131
409 vs	413 vs	413 vs	406 vs	415 vs	399 vs	$\gamma(\text{C-N-C})_{\text{B}}$ (polaron), $\gamma_{\text{wag}}(\text{C-H})$ (bipolaron), Phz	85,112,131

PRILOG C

Tabela C1. Značenje oznaka vibracija za trake u UV-Vis spektrima sintetisanih uzoraka.

OZNAKE ELEKTRONSKIH PRELAZA	ZNAČENJE PRELAZA/TRAKE	POLOŽAJI TRAKA ELEKTRONSKIH PRELAZA (nm)				
		LB	EB	PB	HINONI	ANTHRAQUINONE
$(\pi \rightarrow \pi^*)_Q$ ¹³⁵	Prelaz sa π na π^* orbitalu Q prstena ¹³⁵	-----	-----	~283 ¹¹⁸	250–314 ₂	270 ¹³⁵
$(\pi \rightarrow \pi^*)_B$	Prelaz sa π na π^* orbitalu B prstena	~333–343 ^{118,154}	320–330 ¹¹⁸	~327 ¹¹⁸	308–398 ₂	320 ¹³⁵
$n \rightarrow \pi^*$ ili B→Q	Prelaz sa HOMO (n) orbitale B prstena na LUMO (π^*) orbitalu Q prstena (ekscitonska B→Q traka)	-----	~634–637 ^{67,116,117}	~530 ¹¹⁸	424–525 ₂	400 ¹³⁵

Oznake: „B” –benzenoidni prsten; „Q” – hinoidni prsten; „LB” – leukoemeraldin baza; „EB” – emeraldin baza; „PB” – pernigranilin baza; „ES” – emeraldin so; „HOMO” – najviša popunjena orbitala; „LUMO” – najniža nepopunjena orbitala.

Tabele sa asignacijama traka u UV-Vis spektrima

Tabela C2. Asignacija traka elektronskih prelaza u UV-Vis spektrima uzoraka PANI-0.02-40-dedop, PANI-0.02-72-dedop, PANI-0.05-dedop, PANI-0.1-dedop i PANI-0.2-dedop iz NMP rastvora (slika 51).

Položaji traka elektronskih prelaza (nm)					Asignacija	Reference
PANI-0.02-40-dedop	PANI-0.02-72-dedop	PANI-0.05-dedop	PANI-0.1-dedop	PANI-0.2-dedop		
275	276	276	275	277	$(\pi \rightarrow \pi^*)_Q$	13,52
356	345	337	337	334	$(\pi \rightarrow \pi^*)_B$	84
563	569	604	611	617	B \rightarrow Q	84

Tabela C3. Asignacija traka elektronskih prelaza u UV-Vis spektrima uzoraka PANI-0.2, PANI-BM-4-dedop, PANI-BM-24-dedop, PANI-M-4-dedop i PANI-M-24-dedop iz NMP rastvora (slika 65).

Položaji traka u spektrima dedopiranih uzoraka (nm)					Asignacija	Reference
PANI-0.2-dedop	PANI-BM-4-dedop	PANI-BM-24-dedop	PANI-M-4-dedop	PANI-M-24-dedop		
277	-----	-----	-----	-----	$(\pi \rightarrow \pi^*)_Q$	135
334	326	330	323	323	$(\pi \rightarrow \pi^*)_B$	85
617	631	633	625	624	B \rightarrow Q	85

Tabela C4. Asignacija traka elektronskih prelaza u UV-Vis spektrima uzoraka PANI-0.2, PANI-KOL-0.1, PANI-KOL-0.5, PANI-KOL-1, PANI-KOL-5 i PANI-KOL-10 iz NMP rastvora (slika 75).

Položaji traka elektronskih prelaza (nm)						Asignacija	Reference
PANI-0.2	PANI-KOL-0.1	PANI-KOL-0.1	PANI-KOL-1	PANI-KOL-5	PANI-KOL-10		
281	281	280	283	283	282	$(\pi \rightarrow \pi^*)_Q$	135
346	346	350	342	342	346	$(\pi \rightarrow \pi^*)_B$	84,85
611	610	610	600	600	592	B \rightarrow Q	84,85

Tabela C5. Asignacija traka elektronskih prelaza u UV-Vis spektrima uzoraka PANI-0.1, PANI-0.1%Fe, PANI-1%Fe, PANI-10%Fe, PANI-0.1-H⁺ i PANI-0.1%Fe-H⁺ iz NMP rastvora (slika 92).

Položaji traka elektronskih prelaza (nm)						Asignacija	Reference
PANI-0.1	PANI-0.1%Fe	PANI-1%Fe	PANI-10%Fe	PANI-0.1-H ⁺	PANI-1%Fe-H ⁺		
270	275	274	275	270	271	$(\pi \rightarrow \pi^*)_Q$	135
345	351	353	335	319	316	$(\pi \rightarrow \pi^*)_B$	84,85
593	605	589	593	615	614	B \rightarrow Q	84,85

Tabela C6. Asignacija traka elektronskih prelaza u UV-Vis spektrima uzoraka PANI-0.2, PANI-Aceton-1.5, PANI-ACN-1.5, PANI-DMSO-1.5, PANI-EtOH-1.5, PANI-IPA-1.5 iz NMP rastvora (slika 115).

Položaji traka elektronskih prelaza (nm)						Asignacija	Reference
PANI-0.2	PANI-Aceton-1.5	PANI-ACN-1.5	PANI-DMSO-1.5	PANI-EtOH-1.5	PANI-IPA-1.5		
278	276	275	277	279	273	$(\pi \rightarrow \pi^*)_Q$	135
342	379	379	379	347	347	$(\pi \rightarrow \pi^*)_B$	151
609	510	510	509	576	576	B \rightarrow Q	151

Tabela C7. Asignacija traka elektronskih prelaza u UV-Vis spektrima uzoraka PANI-0.2, PANI-Aceton-24, PANI-ACN-24, PANI-DMSO-24, PANI-EtOH-24, PANI-IPA-24 iz NMP rastvora (slika 115).

Položaji traka elektronskih prelaza (nm)						Asignacija	Reference
PANI-0.2	PANI-Aceton-24	PANI-ACN-24	PANI-DMSO-24	PANI-EtOH-24	PANI-IPA-24		
278	280	280	273	283	278	$(\pi \rightarrow \pi^*)_Q$	135
342	340	355	379	342	347	$(\pi \rightarrow \pi^*)_B$	151
609	592	553	509	563	577	B \rightarrow Q	151

PRILOG D: Objavljeni naučni radovi i saopštenja iz doktorske disertacije

Rad u vrhunskom međunarodnom časopisu (M₂₁)

1. Aleksandra A. Rakić, Snežana Trifunović i Gordana Ćirić-Marjanović, Dopant-free interfacial oxidative polymerization of aniline, *Synthetic Metals* 192 (2014) 56-65.
2. Aleksandra Rakić, Danica Bajuk-Bogdanović, Miloš Mojović, Gordana Ćirić-Marjanović, Maja Milojević, Slavko Mentus, Budimir Marjanović, Miroslava Trchová, Jaroslav Stejskal, Oxidation of aniline in dopant-free template-free dilute reaction media, *Materials Chemistry and Physics* 127 (2011) 501-510.

Rad u međunarodnom časopisu (M₂₃)

1. Aleksandra A. Rakić, Marija Vukomanović, Gordana Ćirić-Marjanović, Formation of nanostructured polyaniline by dopant-free oxidation of aniline in a water/isopropanol mixture, *Chemical Papers* 68 (2014) 372-383.

Saopštenje sa skupa međunarodnog značaja, štampano u celini (M₃₃)

1. Aleksandra A. Rakić, Vladimir B. Pavlović and Gordana N. Ćirić-Marjanović, Synthesis of polyaniline-collagen composites by dopant-free polymerization of aniline in aqueous solution, *Physical Chemistry 2012, Proceedings of the International Conference on Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry, 11th*, Belgrade, Serbia, Sept. 24-28, 2012. Proceedings, Volume II, pp. 517-519.
2. Aleksandra A. Rakić and Gordana N. Ćirić-Marjanović, Dopant-free polymerization of aniline in the water/isopropanol mixture, *Physical Chemistry 2012, Proceedings of the International Conference on Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry, 11th*, Belgrade, Serbia, Sept. 24-28, 2012. Proceedings, Volume II, pp. 520-522.
4. Aleksandra Rakić, Maja Milojević, Danica Bajuk-Bogdanović and Gordana Ćirić-Marjanović, The Oxidation of Aniline in Water: Influence of Aniline Concentration on the

Formation of Polyaniline Nanostructures, 10th International Conference on Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry, Belgrade, Serbia, Sept. 21-23, 2010. Proceedings, Volume II, pp. 432-434.

Saopštenje sa skupa međunarodnog značaja, štampano u izvodu (M₃₄)

1. Aleksandra A. Rakić and Gordana N. Ćirić-Marjanović, Synthesis of polyaniline by dopant-free interfacial polymerization of aniline, Tenth Young Researchers Conference – Materials Science and Engineering December 21-23, 2011. Program and the Book of Abstracts, pp. 46.

Прилог 1.

Изјава о ауторству

Потписани-а _____ Александра Ракић _____

број индекса _____

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

Наноструктуре полианилина синтетисане оксидативном

_____ полимеризацијом анилина у систему без додатка киселине _____

- 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, _____

Прилог 2.

**Изјава о истоветности штампане и електронске
верзије докторског рада**

Име и презиме аутора Александра Ракић

Број индекса _____

Студијски програм _____

Наслов рада Наноструктуре полианилина синтетисане оксидативном
полимеризацијом анилина у систему без додатка киселине

Ментор др Гордана Ћирић-Марјановић, ванредни професор

Потписани/а Александра Ракић

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, _____

Прилог 3.

Изјава о коришћењу

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

Наноструктуре полианилина синтетисане оксидативном

полимеризацијом анилина у систему без додатка киселине

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, _____

1. Ауторство - Дозвољаваате 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. Дозвољаваате 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. Дозвољаваате 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. Дозвољаваате 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. Дозвољаваате 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. Дозвољаваате 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.