

На правах рукописи

Межуев Ярослав Олегович

**ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ
ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ
АРОМАТИЧЕСКИХ АМИНОВ**

02.00.06 – высокомолекулярные соединения

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва 2011

Работа выполнена в Учебно-научном центре «Биоматериалы» Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева

Научный руководитель доктор химических наук, профессор
Коршак Юрий Васильевич

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Паписов Иван Михайлович
(Московский автомобильно-дорожный государственный технический университет)

доктор химических наук, профессор
Телешов Эдуард Никанорович
(Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова)

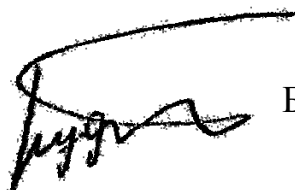
Ведущая организация: **Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова.**

Защита состоится 25 мая 2011 г. в 10:00 на заседании диссертационного совета Д 212.204.01 при Российском химико-технологическом университете им. Д.И. Менделеева (125047 г. Москва, Миусская пл., д. 9) в конференц зале.

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева

Автореферат диссертации разослан 22 апреля 2011 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
Д 212.204.01



Будницкий Ю.М.

Актуальность темы. В настоящее время наблюдается все более возрастающий интерес к изучению полисопряженных систем, благодаря комплексу специфических свойств, присущих только этому классу полимеров. Из большого числа полисопряженных систем значительный интерес представляют полианилин (ПАНИ) и его производные, материалы на основе которых, перспективны для применения в молекулярной электронике, биоаналитических системах, а также для придания коррозионной стойкости металлам.

Несмотря на почти полувековую историю систематического исследования полианилина и его производных, до настоящего времени нет окончательной ясности в корреляции свойств полимерного продукта с условиями его синтеза. В целом, полианилин является понятием собирательным благодаря наличию широких вариаций его строения связанных с реализацией различных редокс-состояний и положением протолитического равновесия, определяющих свойства полимерного продукта, что в свою очередь определяется условиями его синтеза. Именно в связи со значительным влиянием условий синтеза полианилина на его свойства возникает необходимость изучения количественных закономерностей, позволяющих рассчитывать концентрации всех компонентов в реакционной смеси в любой заданный момент времени, а также предсказывать микроструктуру полимерной цепи. Таким образом, очевидна необходимость изучения механизма и кинетики окислительной полимеризации анилина и его производных. Вместе с тем широко обсуждаемые в литературе многочисленные механизмы и соответствующие им кинетические модели окислительной полимеризации анилина противоречивы и не в состоянии объяснить, всех известных закономерностей гомополимеризации и сополимеризации ароматических аминов, что ясно обозначило необходимость проведения дальнейших исследований в этом направлении. Настоящая работа посвящена рассмотрению основных закономерностей полимеризации анилина и его производных, а также исследованию механизма и кинетики этих процессов.

Цель работы состоит в установлении кинетических закономерностей окислительной полимеризации анилина и его производных для выяснения механизма и создания кинетической модели полимеризации для получения полимеров с заданным комплексом свойств.

Задача исследования:

- установление механизма и кинетических закономерностей окислительной полимеризации ароматических аминов с целью выявления взаимосвязи между условиями синтеза и свойствами образующихся полимеров.
- установление влияния комплексообразующих добавок на скорость окислительной полимеризации анилина.

Научная новизна:

- Предложен новый механизм окислительной полимеризации анилина, предполагающий образование комплекса с переносом заряда между хинодииминными фрагментами растущей полимерной цепи и мономером, позволяющий объяснить закономерности окислительной полимеризации анилина и его производных.

- На основании предложенного механизма построена кинетическая модель, находящаяся в удовлетворительном согласии с экспериментом, а также рассчитаны константы скорости и энергии активации некоторых элементарных стадий для окислительной полимеризации анилина и 2-метоксианилина (о-анизидина).
- Показано, что полимеризация анилина в водной среде в присутствии поли-N-винилпирролидона (ПВП) протекает с образованием полимер-полимерных комплексов ПАНИ-ПВП, что приводит к заметному возрастанию скорости реакции.
- На основе кинетических данных предложен механизм окислительной полимеризации N-этиланилина, допускающий одноэлектронный перенос как с непротонированной, так и протонированной форм мономера.

Практическая значимость:

- Полученные закономерности позволяют прогнозировать микроструктуру полимерной цепи и степень протонирования полимерного продукта, что оказывает существенное влияние на свойства образующихся полимеров и определяет области их дальнейшего практического применения.
- Обнаружено повышение селективности обратноосмотических мембран на основе поливинилового спирта при их модификации полианилином, а также влияние степени окисления цепи полианилина на селективность и производительность мембран.

Личный вклад автора. Автор принимал непосредственное участие в постановке задачи, изучении кинетических закономерностей полимеризации анилина и его производных и исследовании строения и свойств конечных полимеров, а также в изготовлении модифицированных мембран для обратного осмоса.

Апробация работы. Материалы диссертации докладывались на международной конференции 1st Russian – Hellenic Symposium with international participation and young scientist's school Ираклион, Греция 2010 и на международном конгрессе молодых ученых МКХТ в 2008, 2009 и 2010 году.

Публикации. По теме диссертации опубликовано две статьи в рекомендованных ВАК журналах. Всего по теме диссертации опубликовано 9 работ.

Объем и структура диссертации. Диссертация изложена на 149 страницах и включает введение, литературный обзор, обсуждение результатов, экспериментальную часть, выводы и список литературных источников и содержит 47 рисунков и 1 таблицу, 127 библиографических ссылок.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

1. Зависимости выхода и относительной вязкости растворов полианилина, поли(о-анизидина) и полиантрахилоновой кислоты в N –метилпирролидоне от условий синтеза.

В целях оптимизации синтеза полианилина, поли(о-анизидина) и полиантрахилоновой кислоты, а также выявления влияния электронной природы заместителей на соотношение процессов окислительной полимеризации и окислительной деструкции были исследованы зависимости выхода и относительной вязкости растворов этих полимеров в N -

метилпирролидоне от соотношения мономера и окислителя (пероксидисульфата аммония) в реакционной системе, длительности реакции, а также температуры синтеза.

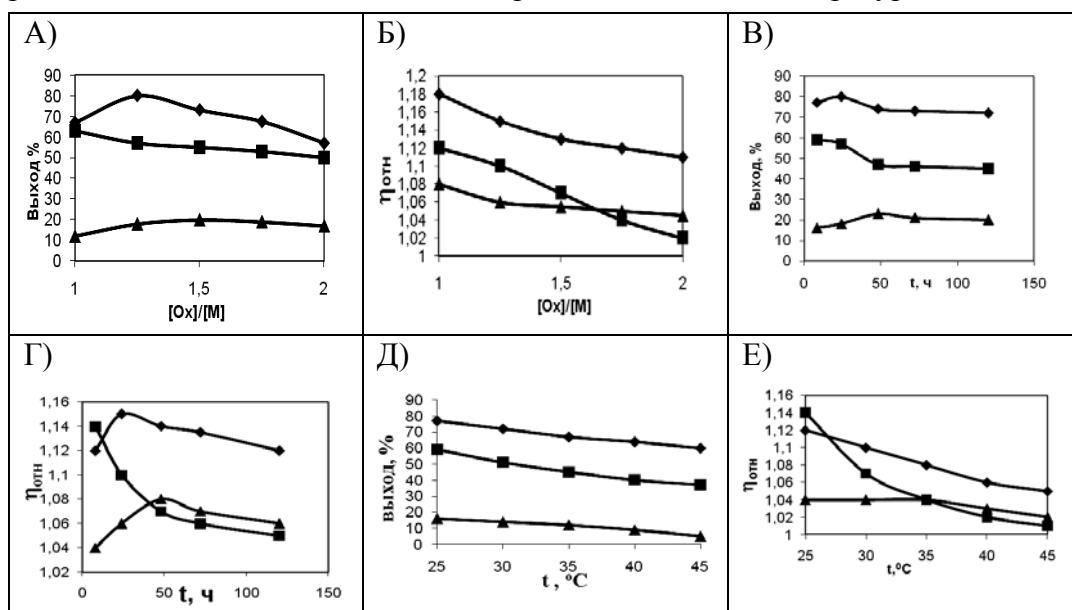


Рис. 1. Зависимости выхода и относительной вязкости растворов полианилина ◆, поли(о-анизидина) ■, полиантраниловой кислоты ▲ в N-метилпирролидоне от соотношения мономер/окислитель в исходной реакционной смеси, длительности и температуры синтеза.

Относительная вязкость растворов всех исследованных полимеров снижается с увеличением температуры синтеза (Рис.1Е) и мольного избытка окислителя в исходной реакционной смеси (Рис.1Б), что связано с увеличением скорости окислительной деструкции полианилина и его производных.

Увеличение скорости окислительной деструкции полианилина и его производных с ростом температуры синтеза, также находится в соответствии с уменьшением выхода полимерных продуктов при повышении температуры (Рис. 1Д).

В общем случае, зависимость выхода и относительной вязкости полимеров от времени реакции, температуры синтеза и мольного избытка окислителя определяется соотношением активности мономеров в окислительной полимеризации и соответствующих полимеров в окислительной деструкции.

Способность полимеров к окислительной деструкции определяется их строением, причем введение электронодонорных заместителей увеличивает, а электроноакцепторных заместителей снижает скорость окислительной деструкции, что находится в соответствии с катион-радикальной природой интермедиатов образующихся в этом процессе. Активность полимеров в окислительной деструкции возрастает в ряду полиантраниловая кислота < полианилин < поли(о-анизидин).

В свою очередь, активность мономеров в окислительной полимеризации определяется стабильностью образующихся из них катион-радикалов. Так как электронодонорные заместители увеличивают, а электроноакцепторные снижают стабильность катион-радикалов, то амины, имеющие повышенную электронную плотность, более реакционноспособны в окислительной полимеризации, чем электронодефицитные, что

согласуется с увеличением активности мономеров в ряду: антралиловая кислота < анилин < о-анизидин. Таким образом, чем более активен мономер в окислительной полимеризации, тем более активен его полимер в окислительной деструкции.

Так для поли(о-анизида) относительная вязкость его растворов в N – метилпирролидоне и выход снижаются с увеличением мольного избытка окислителя, ростом температуры и увеличением длительности синтеза (Рис.1. А - Е). Зависимости выхода полиантралиловой кислоты и полианилина от мольного избытка окислителя и длительности синтеза обнаруживают экстремум (Рис. 1А, В). Очевидно, что увеличение мольного избытка окислителя одновременно способствует увеличению скорости полимеризации и окислительной деструкции. Увеличение скорости окислительной полимеризации способствует увеличению выхода полимерного продукта, а увеличение скорости окислительной деструкции напротив, приводит к снижению выхода полимера и относительной вязкости его растворов. Именно соотношением скоростей этих двух одновременно протекающих процессов определяется положение максимума на зависимостях выхода полианилина и полиантралиловой кислоты от мольного избытка окислителя в реакционной системе и длительности процесса.

2. Кинетика и механизм окислительной полимеризации анилина, о-анизида и N – этиланилина.

В настоящее время в литературе не существует единой точки зрения на механизм и кинетику окислительной полимеризации анилина и его производных. Так в работе Yen Wei был рассмотрен механизм окислительной полимеризации анилина, включающий окисление анилина (2) до п-аминодифениламина (3). Последующее окисление п-аминодифениламина приводит к образованию протонированной формы N-фенил-1,4-бензохинондиимина (4), депротонирование которого приводит к образованию нитрениевого катиона (5), который далее взаимодействует с анилином по механизму ароматического электрофильного замещения, как показано ниже на схеме 1.

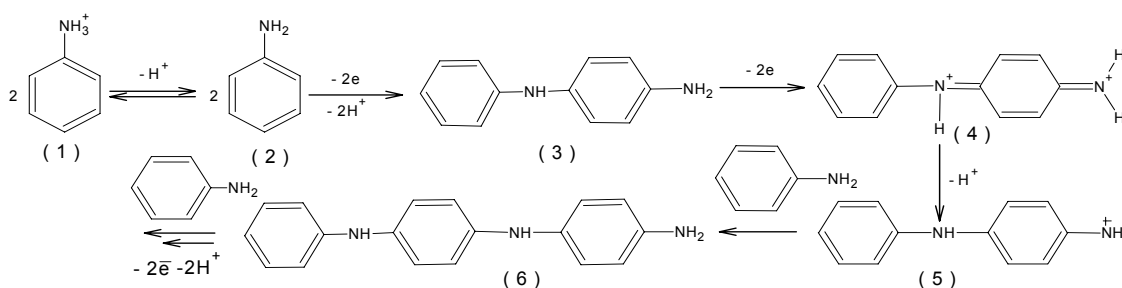


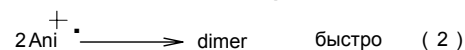
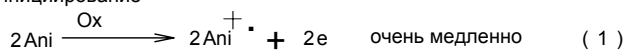
Схема 1

Данный механизм находится в противоречии с рядом фактов: 1. N – незамещенные хинондиимины неустойчивы в кислых водных растворах; 2. В кислой среде почти весь анилин протонирован, а катион фениламмония не активен в реакциях электрофильного замещения с участием слабых электрофилов; 3. Процесс окислительной полимеризации анилина сопровождается выделением протонов в реакционную среду, что должно приводить к уменьшению концентрации непротонированного анилина и снижению скорости реакции во времени. Однако общеизвестно, что окислительная полимеризация анилина напротив,

является автокаталитическим процессом. 4. Также известно, что ароматические диамины более активны в реакциях электрофильного замещения, по сравнению с анилином, что должно приводить к разветвлению цепи уже на ранних стадиях процесса полимеризации и последующей сшивке путем электрофильной атаки активным центром растущей цепи по аминокбензойным фрагментам низших олигомеров, что также находится в противоречии с экспериментом.

Альтернативный механизм окислительной полимеризации анилина предполагает быстрый одноэлектронный перенос с молекулы мономера на катион-радикалы n-меров анилина с образованием n-меров и катион-радикалов мономера (стадия 4), как показано ниже на схеме 2.

Инициирование



Рост цепи

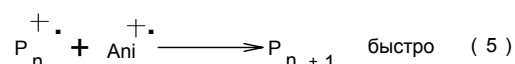
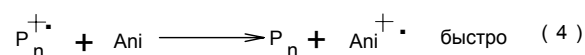
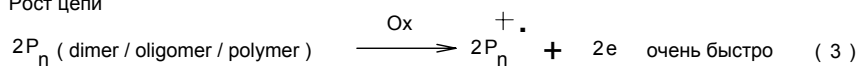


Схема 2

Этот процесс маловероятен, так как устойчивость катион-радикалов n-меров анилина существенно выше, чем катион-радикалов мономера, что согласуется с увеличением скорости одноэлектронного переноса на окислитель при переходе от анилина к его олигомерам. Таким образом, данный механизм предполагает наличие автокатализа, но не объясняет, каким образом n-меры анилина участвуют в формировании активного центра мономера.

В настоящей работе выдвинуто предположение об образовании комплекса с переносом заряда между мономером и хинодииминными фрагментами полимерной цепи, позволяющее объяснить наличие автокатализа и устранить указанные противоречия.

Общепринято, что процесс окислительной полимеризации ароматических аминов начинается с медленного акта одноэлектронного переноса с молекулы мономера на пероксидисульфат-ион с образованием катион-радикалов мономера с последующей их быстрой рекомбинацией «голова к хвосту» с образованием димеров и выделением протонов в реакционную среду (Схема 3). Рост цепи полианилина осуществляется последовательностью актов одноэлектронного переноса с образованием катион-радикалов и их рекомбинации.

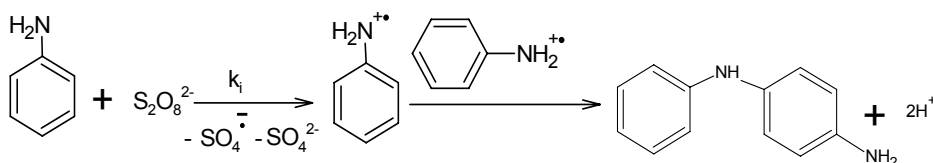


Схема 3

Хинодииминные фрагменты образуются из аминокбензойных, путем их окисления (Схема 4).

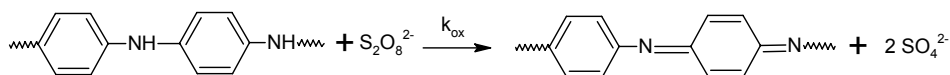


Схема 4

Образование хинодииминных фрагментов в условиях окислительной полимеризации анилина согласуется с увеличением оптической плотности максимума поглощения в интервале длин волн 340–450 нм (Рис. 2).

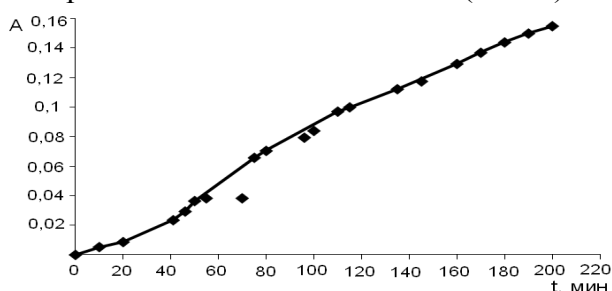


Рис. 2. Зависимость оптической плотности (A), соответствующей максимуму поглощения в области длин волн 340–450 нм от времени (t мин), при полимеризации солянокислого анилина пероксидисульфатом аммония в водном растворе ($[Ani]_0 = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $[Ox]_0 = 10^{-2}$ моль/л).

С целью объяснения наличия автокатализа, в настоящей работе было выдвинуто предположение об образовании комплекса с переносом заряда с участием анилина и протонированных форм хинодииминных фрагментов. Протонирование хинодииминных фрагментов протекает быстро и обратимо и создает дополнительный электронный дефицит, который способствует увеличению стабильности образующегося комплекса (Схема 5). Далее комплекс с переносом заряда быстро окисляется с образованием катион-радикалов анилина (Схема 5).

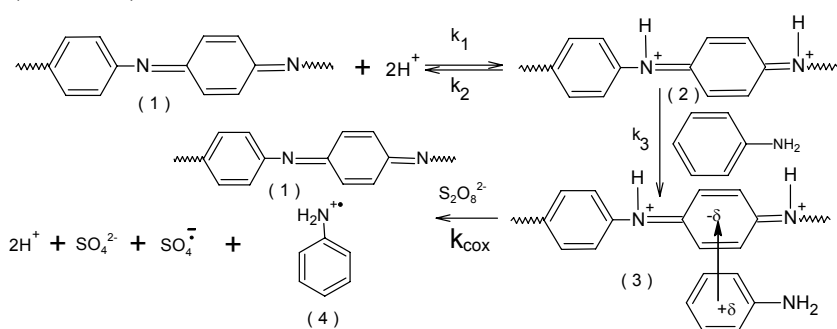


Схема 5

Очевидно, что при окислительной полимеризации анилина необходима предварительная активация хинодииминных фрагментов путем протонирования непосредственно перед актом комплексообразования с мономером. В то же время, при полимеризации более электроноизбыточного о-анилидина комплексообразование происходит без предварительного протонирования, что согласуется с нулевым порядком скорости комплексообразования по концентрации протонов (уравнение 2).

Прямой одноэлектронный перенос с молекулы мономера на пероксидисульфат - ион определяет скорость реакции в начальный период времени (Схема 3). Накопление хинондииминных фрагментов в реакционной системе за счет окисления аминокбензойных фрагментов (Схема 4) объясняет альтернативный путь формирования катион-радикалов мономера через предварительное образование комплекса с переносом заряда с последующим его быстрым окислением (Схема 5). Таким образом, суммарная скорость окислительной полимеризации анилина и о-анизида может быть представлена как сумма скоростей процессов прямого одноэлектронного переноса (W_i) и комплексообразования (W_{cs}):

$$W=W_i+W_{cs} \quad (1)$$

С учетом кинетики элементарных стадий в настоящей работе получена следующая система дифференциальных уравнений, выражающая зависимость текущих концентраций всех компонентов реакционной системы от времени.

$$-d[M]/dt=k_i[M_0][Ox]+k_{cs}[M_0][a][H^+]^n \quad (2)$$

$$d[Ox]/dt=d[M]/dt-d[a]/dt \quad (3)$$

$$[H^+]=2([Ox]_0-[Ox])+[M]-[MH^+] \quad (4)$$

$$d[a]/dt=k_{ox}([M]_0-[M]-2[a])[Ox] \quad (5)$$

$$[M]=[M_0](1+[H^+]/K_a) \quad (6)$$

где: $[M]$, $[M]_0$ – текущая и начальная суммарная концентрация протонированной и непротонированной форм мономера, $[MH^+]$ – концентрация протонированной формы мономера, $[M_0]$ – концентрация непротонированной формы мономера, $[Ox]$, $[Ox]_0$ – текущая и начальная концентрации окислителя, $[a]$ – концентрация хинондииминных фрагментов, $[H^+]$ – концентрация протонов, K_a – константа кислотности кислоты сопряженной мономеру, k_i , k_{ox} , k_{cs} – константы скорости прямого одноэлектронного переноса, окисления и комплексообразования соответственно, n – порядок по концентрации протонов ($n = 2$ – в случае окислительной полимеризации анилина, $n = 0$ – в случае окислительной полимеризации 2-метоксианилина), t – время.

Система уравнений (2) – (6) выведена в предположении, что окислительная полимеризация ароматических аминов протекает в кинетической области. Это предположение подтверждается тем фактом, что при окислительной полимеризации анилина и о-анизида в сильно разбавленных растворах выпадение осадка наблюдается лишь на завершающей стадии процесса. Тогда, допустимо принять, что процесс протекает в кинетической области, и лишь в самом конце процесса, когда концентрация полимера столь велика, что молекулярная составляющая расклинивающего давления превалирует над электростатической составляющей, начинается коагуляция полимера, а процесс переходит в диффузионную область. Таким образом, возникновение лиофобной стабилизированной системы обусловлено существованием электростатического барьера коагуляции.

Определение констант скоростей и энергий активации прямого одноэлектронного переноса с молекул анилина и о-анизида на пероксидисульфат-ион, проводилось аппроксимацией системой уравнений (2) – (6) экспериментальных зависимостей рН

реакционной системы от времени. Эти данные были получены при полимеризации солянокислого анилина и солянокислого о-анизида в разбавленном водном растворе в момент начала реакции, когда концентрация продуктов реакции мала ($[a] = 0$), при трех различных температурах (Рис. 3).

Полученные кинетические кривые соответствуют второму общему порядку с константами скоростей 0.0152, 0.0488, 0.157 л/(моль·с) в случае окислительной полимеризации анилина и 0.0675, 0.101, 0.2075 л/(моль·с) в случае окислительной о-анизида при температурах 25, 35 и 45⁰С соответственно. Энергии активации прямого одноэлектронного переноса с молекул анилина и о-анизида на персульфат-ион равны соответственно 95.4 и 48.15 кДж/моль.

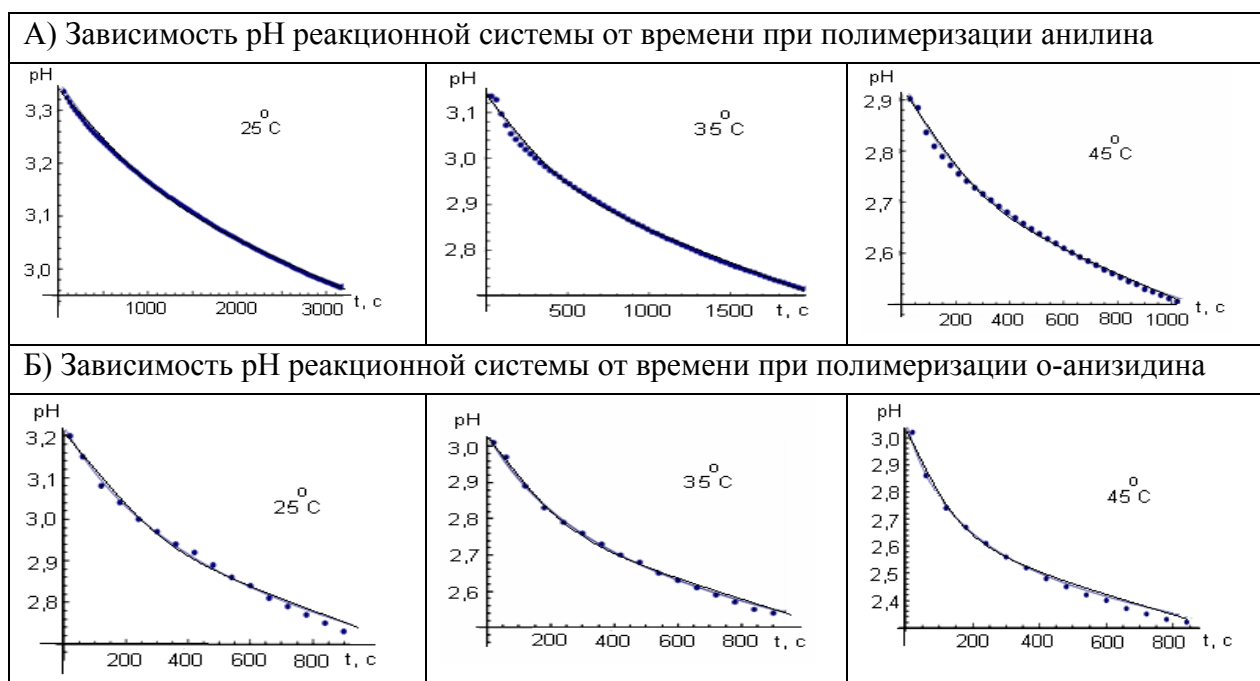


Рис. 3. Экспериментальные зависимости рН реакционной системы от времени в условиях окислительной полимеризации анилина (А) и о-анизида (Б), концентрацией 0,01 М, пероксидисульфатом аммония в водном растворе при температурах 25⁰С, 35⁰С и 45⁰С соответственно и их аппроксимация решением системы уравнений (2) – (6) в предположении отсутствия хиноидиминных фрагментов ($[a] = 0$).

Система дифференциальных уравнений (2) – (6) не может быть решена аналитически, но ее решение доступно численными методами. С целью проверки адекватности предложенной кинетической модели была изучена окислительная полимеризация солянокислого анилина в водном растворе, концентрацией 0.1М под действием пероксидисульфата аммония в качестве окислителя при трех различных температурах. Экспериментальные зависимости рН реакционной системы от времени, полученные при высокой концентрации анилина (0,1М) при трех различных температурах были аппроксимированы решением системы дифференциальных уравнений (2) – (6) с набором констант скоростей прямого электронного переноса, ранее определенных, при малой концентрации анилина (Рис. 4).

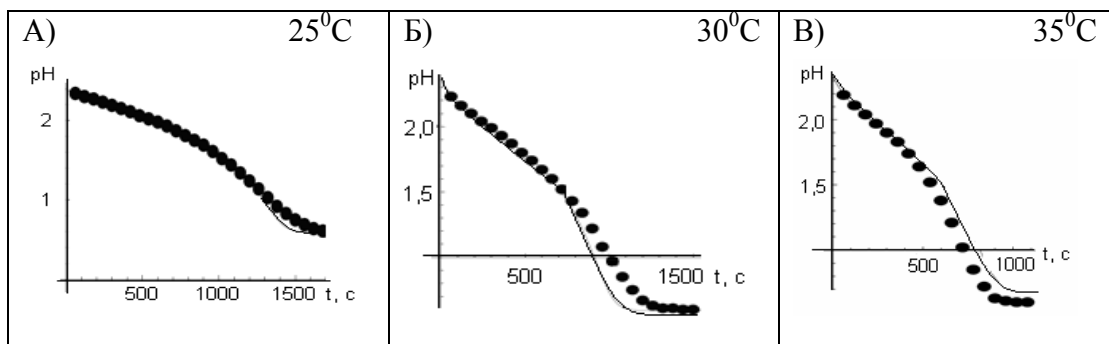


Рис. 4. Экспериментальные зависимости pH реакционной среды от времени в процессе окислительной полимеризации анилина (0,1 моль/л) пероксидисульфатом аммония в водном растворе при температурах 25, 30 и 35⁰С соответственно и их аппроксимация теоретическими кривыми.

Полученные значения констант скоростей и энергий активации прямого одноэлектронного переноса, окисления и комплексообразования для случая окислительной полимеризации анилина сведены в таблицу 1.

Таблица 1. Константы скорости и энергии активации прямого одноэлектронного переноса, окисления и комплексообразования в условиях окислительной полимеризации анилина.

t, ⁰ С	k _{ox} л/(моль·с)	k _{cs} , л ³ /(моль ³ ·с)	k _i л/(моль·с)
25	0.055	9,9·10 ³	0.0152
30	0.095	7,3·10 ³	0,029
35	0.167	5,4·10 ³	0.0488
E _a	84,7 кДж/моль	- 45.7 кДж/моль	95.4 кДж/моль

Для определения констант скоростей и энергий активации окисления и комплексообразования была проведена окислительная полимеризация солянокислого о-анилидина в 0.1 М водном растворе, полученные кинетические кривые при температурах 25, 30, 35 и 45⁰С были аппроксимированы решением системы уравнений (2) – (6) (Рис. 5).

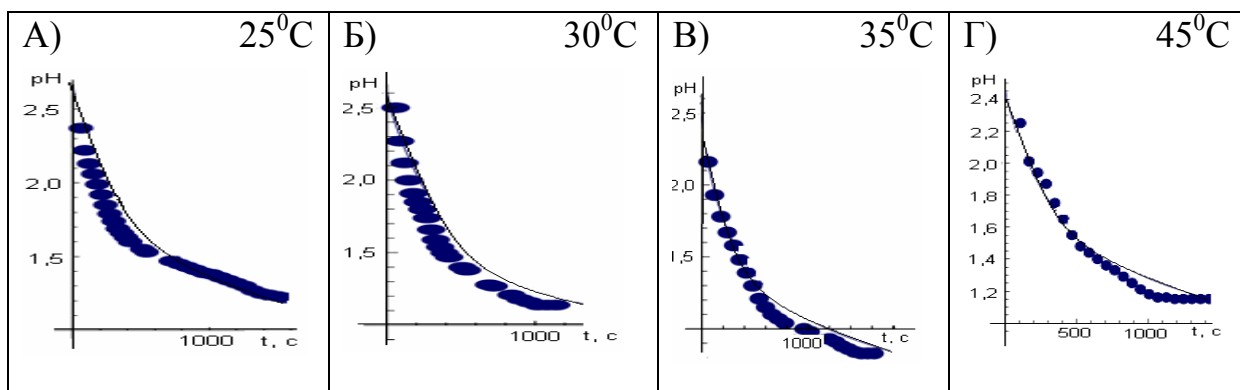


Рис. 5. Экспериментальные зависимости pH реакционной среды от времени в процессе окислительной полимеризации о-анилидина (0,1 моль/л) пероксидисульфатом аммония в водном растворе при температурах 25, 30, 35 и 45⁰С соответственно и их аппроксимация теоретическими кривыми.

Полученные значения констант скоростей и энергий активации прямого одноэлектронного переноса, окисления и комплексообразования для случая окислительной полимеризации о-анилидина сведены в таблицу 2.

Таблица 2. Константы скорости и энергии активации прямого одноэлектронного переноса, окисления и комплексообразования в условиях окислительной полимеризации *o*-анизидина.

$t, ^\circ\text{C}$	k_{ox} л/(моль·с)	k_{cs} л/(моль·с)	k_i л/(моль·с)
25	0.025	55	0.068
30	0.034	49.5	0,085
35	0.062	40	0.101
45	0.12	34	0.208
E_a	64.2 кДж/моль	-19,5 кДж/моль	45.67 кДж/моль

Отрицательные значения энергии активации скорости комплексообразования связаны с обратимостью этой стадии в условиях окислительной полимеризации анилина и *o*-анизидина, и соответствуют энтальпии этого процесса.

В этой связи представляет интерес полимеризация *N*-замещенных производных анилина, так как они не способны к образованию хинодииминных фрагментов в условиях химического окисления. В настоящей работе рассмотрена полимеризация *N*-этиланилина в солянокислом водном растворе под действием пероксидисульфата аммония в качестве окислителя. Отсутствие хинодииминных фрагментов в составе цепи солянокислого поли(*N*-этиланилина) согласуется с отсутствием интенсивного поглощения в его ИК – спектре в интервале волновых чисел от 1620 до 2900 см^{-1} и значительном упрощении его вида по сравнению с ИК – спектром полианилина.

Аналогично механизму окислительной полимеризации анилина и некоторых его производных, первой стадией механизма окислительной полимеризации *N*-этиланилина предполагается прямой одноэлектронный перенос с молекулы мономера на пероксидисульфат-ион с образованием катион-радикалов, которые затем быстро рекомбинируют с образованием димера, как показано на схеме 6.

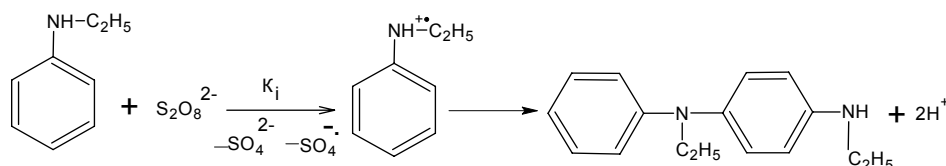


Схема 6

В этом случае, очевидно, что общая скорость окислительной полимеризации *N*-этиланилина равна скорости прямого одноэлектронного переноса с молекулы мономера на пероксидисульфат-ион и подчиняется уравнению (7)

$$W_i' = k_i' [\text{EAn}][\text{Ox}], \quad (7)$$

где: W_i' – скорость прямого одноэлектронного переноса; k_i' – константа скорости прямого одноэлектронного переноса; $[\text{EAn}]$ – текущая концентрация *N*-этиланилина; $[\text{Ox}]$ – текущая концентрация окислителя.

Проверка адекватности кинетического уравнения (7) экспериментальным зависимостям рН реакционной среды от времени выявила значительные расхождения теории с экспериментом.

Удовлетворительного соответствия между экспериментальными данными и результатами расчета можно достичь, если допустить возможность совместного протекания

прямого одноэлектронного переноса с непротонированной и протонированной формы N-этиланилина на окислитель (Схема 7). Предполагается, что прямой одноэлектронный перенос с протонированной формы N-этиланилина требует участия более сильного окислителя, чем свободный пероксидисульфат-ион, что достигается его протонированием в переходном состоянии (Схема 7).

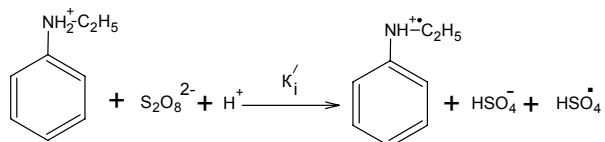


Схема 7

Кинетическое уравнение, соответствующее данной стадии, имеет вид:

$$W_i'' = k_i'' [\text{EAnH}^+] [\text{Ox}] [\text{H}^+], \quad (8)$$

где: W_i'' – скорость прямого одноэлектронного переноса с протонированной формы N-этиланилина; k_i'' – константа скорости прямого одноэлектронного переноса с протонированной формы N-этиланилина; $[\text{EAnH}^+]$ – текущая концентрация протонированной формы N-этиланилина; $[\text{Ox}]$ – текущая концентрация окислителя.

Тогда общая скорость окислительной полимеризации N-этиланилина равна сумме скоростей прямого одноэлектронного переноса с протонированной и непротонированной форм N-этиланилина.

$$W = k_i' [\text{EAn}] [\text{Ox}] + k_i'' [\text{EAnH}^+] [\text{Ox}] [\text{H}^+] \quad (9)$$

Уравнение (9) находится в хорошем соответствии с экспериментом, причем константы скорости k_i' и k_i'' имеют близкие значения, что связано со структурной близостью переходных состояний с участием непротонированной и протонированной форм мономера. Это позволяет ограничиться рассмотрением лишь одной константы скорости $k_i = k_i' = k_i''$.

Экспериментальные зависимости рН реакционной системы от времени, полученные при трех различных температурах, были аппроксимированы теоретической зависимостью (9) с учетом принятого приближения: $k_i = k_i' = k_i''$ (Рис.6).

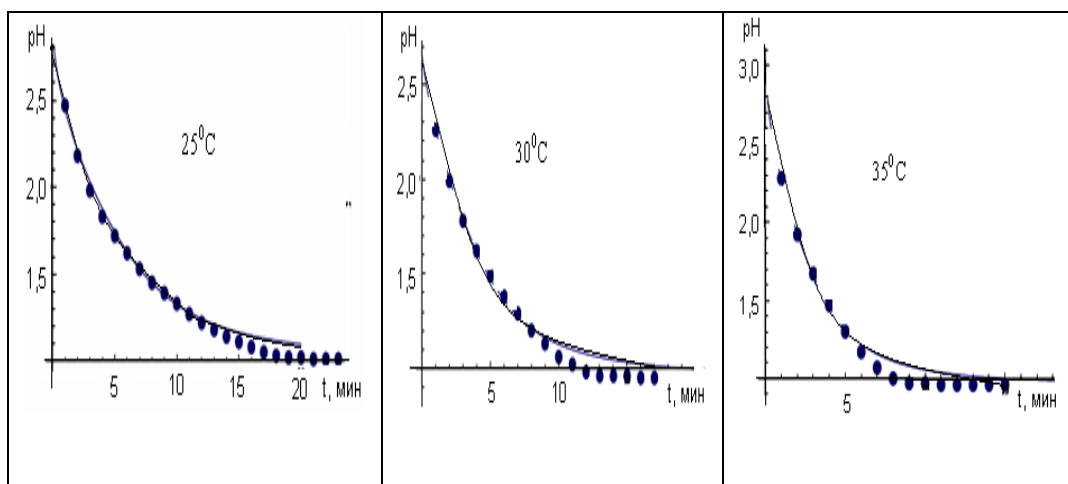


Рис. 6. Экспериментальные зависимости рН реакционной среды от времени (мин) при температурах 25,30 и 35⁰С аппроксимированные теоретической зависимостью (9).

Константы скорости одноэлектронного переноса равны 47.4, 63 и 89 л/(моль мин), при температурах 25, 30 и 35⁰С соответственно, а энергия активации этого процесса составляет 47.6 кДж/моль.

Полученные экспериментальные зависимости свидетельствуют о ключевой роли протолитических равновесий при окислительной полимеризации N – замещенных ароматических аминов и отсутствии автокатализа, связанного с образованием хинондииминных фрагментов.

2. Окислительная полимеризация анилина в водных растворах поли(N-винилпирролидона) (ПВП).

При полимеризации анилина в солянокислом водном растворе в присутствии ПВП под действием персульфата аммония в качестве окислителя образуется темно синий раствор, из которого не происходит выпадения осадка даже при длительном стоянии. Раствор устойчив к действию уксусной кислоты и водного раствора хлорида натрия. Учитывая низкую растворимость полианилина в подавляющем большинстве растворителей, факт образования устойчивой системы представляется особенно интересным. По завершению окисления анилина в водном растворе ПВП его вязкость заметно увеличивается по сравнению с исходным раствором ПВП, что указывает на вероятное образование полианилина значительной молекулярной массы. Если комплекс ПВП – ПАНИ выделить лиофильной сушкой, то его последующее растворение в воде происходит легко, также возможно непосредственное растворение полианилина в водном растворе ПВП при нагревании и интенсивном перемешивании. Таким образом, полученная система является термодинамически обратимой (гомогенный раствор или лиофильная коллоидная система).

В целях изучения строения, образующегося комплекса, были получены ИК – спектры полианилина, ПВП, а также системы образованной двумя этими полимерами (комплекса ПВП – ПАНИ) (Рис. 7).

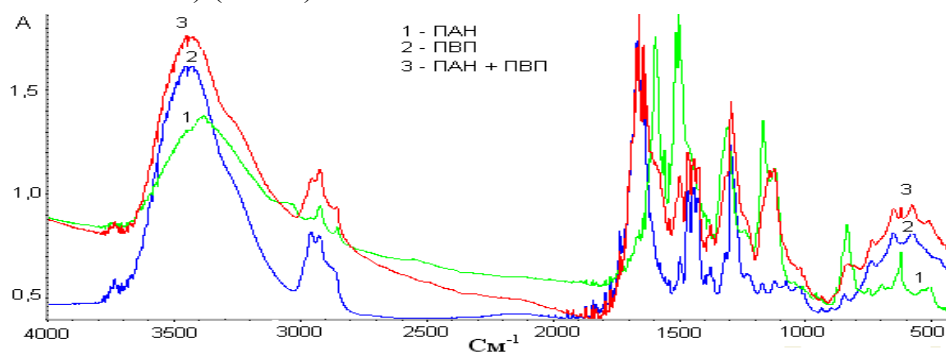


Рис. 7. ИК – спектры ПАНИ (1), ПВП (2), и комплекса ПАНИ - ПВП (3), полученные в таблетках KBr.

Так как понижение энергии системы за счет образования водородной связи =N- - -Н – Х с участием иминиевого азота хинондииминных фрагментов меньше чем за счет образования водородной связи С=О- - - Н – Х с участием карбонильной группы ПВП, то при образовании комплекса происходит переход связанных аминогрупп и воды от иминных групп хинондииминных фрагментов полианилина к амидному карбонилу ПВП, что

сопровождается повышением волнового числа валентных колебаний связи C = N полианилина с 1570 см^{-1} , для чистого полианилина до 1650 см^{-1} для полимер – полимерного комплекса и «оголением» хинондииминных фрагментов (Схема 8).

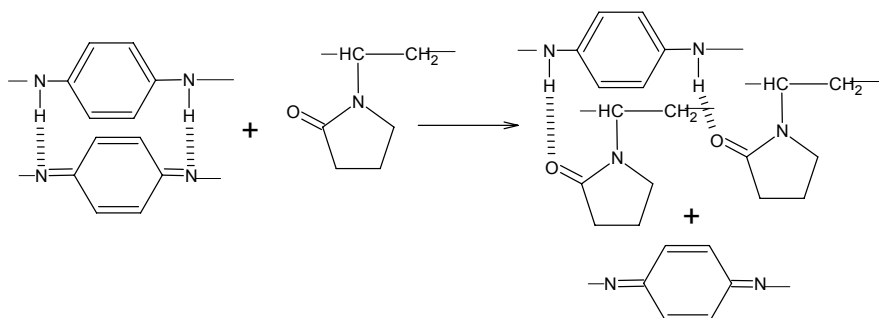


Схема 8. Перераспределение водородных связей при взаимодействии полианилина с ПВП.

Присутствие ПВП в реакционной системе увеличивает скорость окислительной полимеризации анилина, принципиально изменяя вид кинетической кривой, причем, чем выше молекулярная масса добавок ПВП, тем выше скорость реакции (Рис. 8). Известно, что поверхностная активность большинства полимеров возрастает с ростом их молекулярной массы. С ростом поверхностной активности следует ожидать большей степени дезагрегации п – меров анилина, что приводит к увеличению эффективной концентрации хинондииминных фрагментов в реакционной системе, а значит к увеличению общей скорости окислительной полимеризации анилина (Рис. 8).

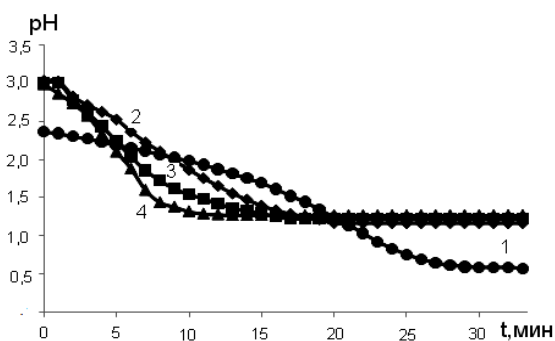


Рис. 8. Экспериментальные зависимости рН реакционной системы от времени при полимеризации анилина в водных растворах в присутствии ПВП с различной молекулярной массой ($[Анилин]/[ПВП] = 1: 1, t = 25^{\circ}C$); 1 – без ПВП, 2 – ММ(ПВП) = 8000, 3- ММ(ПВП)= 24000, 4-ММ(ПВП)= 40000.

Окислительная полимеризация анилина в присутствии ПВП заканчивается за первые десять минут, тогда как в его отсутствии необходимо около 30 мин для достижения рН реакционной системы буквально постоянным во времени. Необходимо отметить, что увеличение концентрации ПВП в реакционной системе свыше эквимольного количества не оказывает значительного воздействия на скорость реакции, а кинетические кривые параллельны друг другу, причем увеличение рН реакционной системы с ростом концентрации ПВП обусловлено увеличением основности реакционной среды.

3. Синтетические полимерные мембраны на основе сшитого поливинилового спирта модифицированного полианилином.

В общем случае селективность обратноосмотических мембран определяется распределением пор по размерам и диэлектрической проницаемостью мембраны. Проницаемость растворенного вещества ионной природы и воды при уменьшении диэлектрической проницаемости полимерного материала мембраны уменьшается, однако проницаемость воды убывает быстрее, что говорит о существовании оптимального значения диэлектрической постоянной полимера для мембраны с заданным распределением пор по размерам.

Для поливинилового спирта характерна высокая диэлектрическая проницаемость, гидрофильность, а также наличие значительной кристалличности, что очевидно создает трудности при изготовлении обратноосмотических мембран на его основе. Так мембрана, полученная нанесением поливинилового спирта из водного раствора на полиэфирсульфон, с последующей сшивкой обладает высокой производительностью по водному раствору хлорида натрия и малой селективностью по хлориду натрия (Таблица 3). Высокая производительность по раствору хлорида натрия и низкая селективность по хлориду натрия мембраны на основе сшитого поливинилового спирта (ПВС) вероятно связана со значительной степенью кристалличности ПВС в поверхностном слое, а также с высокой диэлектрической проницаемостью ПВС, что обозначило необходимость уменьшения степени кристалличности, диэлектрической проницаемости, а также гидрофильности материала мембраны.

Наиболее технологичным представляется решение, когда введением одного вещества можно достичь такой модификации мембраны, что одновременно будет наблюдаться уменьшение степени кристалличности поверхностного слоя, уменьшение диэлектрической проницаемости мембраны с одновременным увеличением гидрофобности. В качестве таких активных модификаторов были использованы два различных полианилина, полученных в присутствии эквимолярного количества и двукратного избытка пероксидисульфата аммония в водной среде в десятикратном избытке ПВС и отличающиеся относительным содержанием хиноидиминных фрагментов в полимерной цепи.

Введение полианилина в мембрану на основе сшитого ПВС, позволяет добиться увеличения селективности мембраны по хлориду натрия, однако производительность уменьшалась (Таблица 3).

Таблица 3. Характеристики мембран на основе ПВС модифицированных ПАНИ.

Материал мембраны	Производительность [л/(м ² ·час)]	Селективность проницаемости по NaCl [%]
ПВС	210	8
ПВС/ПАНИ 1	31	49,5
ПВС/ПАНИ 2	116	29
ПАНИ 1	230	0

ПАНИ 1 – полианилин, полученный полимеризацией анилина в присутствии эквимолярного количества пероксидисульфата аммония в качестве окислителя. ПАНИ 2 – полианилин, полученный полимеризацией анилина в присутствии двукратного избытка пероксидисульфата аммония в качестве окислителя.

Увеличение селективности и уменьшение производительности мембраны зависит от соотношения аминобензойных и хинодииминных фрагментов в цепи полианилина, используемого в качестве модификатора, причем, чем больше доля хинодииминных фрагментов, тем ниже селективность и выше производительность (Таблица 3).

Увеличение селективности и уменьшение производительности мембран на основе ПВС модифицированных полианилином вероятно связано с уменьшением диэлектрической проницаемости мембраны, а также с уменьшением степени кристалличности поверхностного слоя мембраны, за счет специфического взаимодействия цепей полианилина и поливинилового спирта по средствам образования водородных связей. Вместе с тем с ростом концентрации хинодииминных фрагментов увеличивается полярность полианилина, что приводит к возрастанию диэлектрической проницаемости мембраны и увеличению ее проницаемости как для воды, так и для хлорида натрия, что находится в соответствии с экспериментальными данными (Таблица 3).

Мембрана, полученная нанесением чистого полианилина на поверхность подложки, обнаружила высокую производительность при нулевой селективности, что связано с низкой способностью полианилина к образованию пленок и как следствие наличие ряда макродефектов.

Таким образом, применение полианилина в качестве компонента обратноосмотических мембран, на основе сшитого ПВС позволяет повысить их селективность, причем свойства полианилина как модификатора зависят от уровня его окисления, что лишний раз свидетельствует о важности регулирования микроструктуры цепи.

Выводы

1. Установлены закономерности окислительной полимеризации ароматических аминов в водных средах и объяснен эффект автокаталитического ускорения образованием комплекса с переносом заряда между мономером и хинодииминными фрагментами полианилиновой цепи. Определены основные параметры комплексообразования.
2. Предложена кинетическая модель процесса, находящаяся в удовлетворительном соответствии с результатами эксперимента.
3. Установлено, что в процессе полимеризации анилина и его гомологов наряду с ростом полимерной цепи протекает ее окислительная деструкция, приводящая к снижению молекулярной массы полимеров.
4. Выявлена ключевая роль протолитических равновесий при окислительной полимеризации N – замещенных анилинов и предложен механизм процесса.
5. Показано, что полимеризация анилина в водной среде в присутствии поли (N-винилпирролидона) протекает с образованием устойчивых полимер-полимерных комплексов.
6. Методами ИК- и ЯМР ¹H-спектроскопии исследованы полимеры анилина и его производных, установлено их строение и определены спектральные характеристики.

7. Показано значительное увеличение селективности по хлориду натрия обратноосмотических мембран на основе сшитого ПВС, модифицированных полианилином а также влияние степени окисления полианилина на селективность и производительность мембран.

Список работ, опубликованных по теме диссертации.

1. Межуев Я.О., Коршак Ю.В., Штильман М.И., Коледенков А.А., Устинова М.С./ Кинетика окисления аминокислотных фрагментов в условиях окислительной полимеризации анилина // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. 2011. Т. 54. № 2. С. 83 – 86.
2. Межуев Я.О., Коршак Ю.В., Штильман М.И., Коледенков А.А., Устинова М.С., Семенова И.Н./ Механизм и кинетика окислительной полимеризации N-этиланилина // Пластические массы. 2011. № 2. С. 22 – 24.
3. Межуев Я.О., Коршак Ю.В., Штильман М.И., Коледенков А.А./ Механизм окислительной полимеризации анилина // Успехи в химии и химической технологии. 2009. Т. XXIII. № 5. С. 82 – 86.
4. Межуев Я.О., Коршак Ю.В., Штильман М.И., Коледенков А.А./ Кинетическая модель окислительной полимеризации анилина // Успехи в химии и химической технологии. 2008. Т. XXII. № 5. С. 39 – 43.
5. Межуев Я.О., Коршак Ю.В., Штильман М.И., Коледенков А.А./ Исследование кинетики окислительной полимеризации анилина // Успехи в химии и химической технологии. 2008. Т. XXII. № 5. С. 43 - 47.
6. Межуев Я.О., Коршак Ю.В., Штильман М.И., Коледенков А.А./ Механизм и кинетика окислительной полимеризации анилина // Физико – химия полимеров. Синтез, свойства и применение. Тверь 2009. Выпуск 15. С. 216 - 221.
7. Межуев Я.О., Коледенков А.А., Коршак Ю.В., Штильман М.И., Семенова И.Н./ Кинетика одноэлектронного переноса в условиях окислительной полимеризации о-анилидина // Успехи в химии и химической технологии. 2010. Т. XXIV. № 4. С. 63 – 66.
8. Коледенков А.А., Межуев Я.О., Ткаченко Д.В., Коршак Ю.В., Штильман М.И., Устинова М.С., А.И. Пискарева, Т.А. Сальникова, Семенова И.Н./ Механизм окислительной полимеризации п-фенилендиамина // Успехи в химии и химической технологии. 2010. Т. XXIV. № 4. С. 44 – 47.
9. Mezhev Y.O., Korshak Yu. V., Shtilman M.I./ Polyaniline – material for medicine and biology // 1st Russian – Hellenic Symposium with international participation and young scientist's school. 3-9 may 2010 Crete-Greece, Heraklion. P. 62.