

На правах рукописи

Осадченко Сергей Владимирович

**Стабилизированные дисперсии
полианилина в водных растворах
поли(N-винилпирролидона)**

Специальность 02.00.06 – Высокомолекулярные соединения

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва – 2013

Работа выполнена в УНЦ «Биоматериалы» Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева.

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Штильман Михаил Исаакович
руководитель Учебно-научного центра «Биоматериалы»
РХТУ имени Д.И. Менделеева

Официальные оппоненты: кандидат химических наук, доцент
Оносова Людмила Александровна,
доцент кафедры химической технологии полимерных
композиционных лакокрасочных материалов и
покрытий Российского химико-технологического
университета имени Д. И. Менделеева

доктор химических наук, профессор
Телешов Эдуард Никанорович,
главный научный сотрудник Научно-исследовательского
Физико-химического института имени Л.Я. Карпова

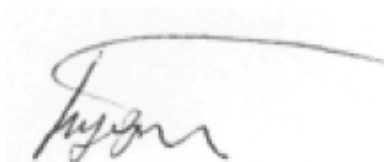
Ведущая организация: Институт элементоорганических соединений имени
А.Н. Несмеянова Российской академии наук

Защита состоится 5 июня 2013 г в 14.00 на заседании диссертационного совета
Д 212.204.01 при Российском химико-технологическом университете имени
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 имени Д. И. Менделеева.

Автореферат диссертации разослан «18» апреля 2013 г.

Ученый секретарь
Диссертационного Совета
Д 212.204.01



Ю.М. Будницкий

Актуальность темы. Полианилин и его производные обладают комплексом особых свойств, что определило интерес к исследованию данного полимеров и область его применения. Высокая электрическая проводимость, активность в окислительно-восстановительных процессах и протолитических равновесиях, а также низкая токсичность полианилина определили его применение в молекулярной электронике, изготовлении сенсорных и разделительных систем и медико-биологических областях. Вместе с тем, свойства полианилина и его производных в зависимости от уровня окисления и степени протонирования полимерной цепи варьируются в широких пределах. Это обуславливает необходимость тщательного контроля условий проведения синтеза полианилина с целью получения материалов на его основе удовлетворяющих заданным требованиям. Однако прогнозирование свойств образующегося полианилина до настоящего времени остается задачей нетривиальной, ввиду отсутствия ясности в ряде аспектов механизма и кинетики окислительной полимеризации анилина. Несмотря на наличие ряда работ, посвященных исследованию физико-химических закономерностей окислительной полимеризации анилина, их результаты весьма противоречивы и не позволяют объяснить многих экспериментально установленных фактов, включая аналитическое описание полученных кинетических данных. Кроме того, полианилин растворяется лишь в ограниченном числе растворителей, причем, только в дедопированной форме, что обозначило необходимость исследования дисперсных систем на основе полианилина.

В настоящей работе систематически исследованы закономерности образования и свойства водных дисперсий полианилина стабилизированных поли-(N-винилпирролидоном), а также применение этих систем в создании новых композиционных наночистотационных мембран.

Цель работы заключается в установлении закономерностей окислительной полимеризации анилина в водных растворах поли-(N-винилпирролидона) для получения материалов на основе системы полианилин - поли-(N-винилпирролидон), обладающих прогнозируемым комплексом свойств.

Задачи работы:

- выявление влияния молекулярной массы и концентрации поли-(N-винилпирролидона) на скорость окислительной полимеризации анилина и физико-химические свойства образующихся дисперсных систем;
- получение высокопроизводительных наночистотационных композиционных мембран на основе системы полианилин - поли-(N-винилпирролидон);
- выявление кинетических закономерностей окислительной полимеризации анилина в водных растворах поли-(N-винилпирролидона);

Научная новизна:

- показано, что частицы дисперсной фазы построены из цепей полианилина и поли-(N-винилпирролидона), находящихся во взаимодействии за счет водородных связей.

- установлено уменьшение размеров частиц дисперсной фазы при увеличении молекулярной массы и концентрации поли-(N-винилпирролидона) в реакционной системе.
- показано, что форма частиц дисперсной фазы зависит от молекулярной массы поли-(N-винилпирролидона) в водном растворе, причем с ростом молекулярной массы поли-(N-винилпирролидона) возрастает анизодиаметричность частиц.
- предложена кинетическая модель окислительной полимеризации анилина, количественно учитывающая гетерогенный характер течения процесса на завершающих стадиях и справедливая как в присутствии поли-(N-винилпирролидона), так и в его отсутствии.
- показано и объяснено влияние молекулярной массы и концентрации поли-(N-винилпирролидона) на скорость окислительной полимеризации анилина в водных растворах.

Практическая значимость:

- показано, что при окислительной полимеризации анилина в присутствии поли-(N-винилпирролидона) в зависимости от условий синтеза образуются водосовместимые или гидрофильные системы, пригодные для создания устойчивых функциональных покрытий на поверхности полимерных пористых субстратов.
- получены композиционные мембраны с разделительным слоем на основе системы полианилин - поли-(N-винилпирролидон), обладающие высокой производительностью и селективностью по отношению к веществам с молекулярной массой более 900 Да.

Личный вклад автора. При выполнении работы, автор принимал непосредственное участие в постановке задачи, проведении экспериментов на всех стадиях работы, обсуждении полученных результатов, формулировании выводов и написании публикаций.

Апробация работы. Материалы диссертационной работы были представлены на международной конференции 3^d Russian – Hellenic Symposium with international participation and young scientist's school, Ираклион, Греция в 2012 году.

Публикации. По теме диссертационной работы опубликовано 6 печатных работ, в том числе – 3 в рекомендованных ВАК журналах.

Объем и структура диссертации. Диссертация изложена на 121 страницах и включает введение, обзор литературы, обсуждение результатов, экспериментальную часть, выводы и список литературных источников и содержит 35 рисунков и 10 таблиц, 13 схем и 155 литературных ссылок.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

1. Закономерности окислительной полимеризации анилина в водных растворах поли-(N-винилпирролидона)

Хорошо известно, что при полимеризации анилина в водной среде при умеренных температурах в присутствии пероксидисульфата аммония происходит быстрое

образование полианилина, содержащего в своей цепи аминокислотные и хинондииминные фрагменты, выпадающего из реакционной среды в виде осадка темно-зеленого или темно-коричневого цвета, в зависимости от соотношения звеньев.

Как было показано, в отличие от этого при полимеризации анилина в водной среде присутствии поли-(N-винилпирролидона) образуются внешне гомогенные или слегка опалесцирующие системы. Их исследование показало, что они представляют собой стабилизированные дисперсии наноразмерных частиц. Типичный пример распределения частиц по размерам в таких системах представлен на рис. 1.

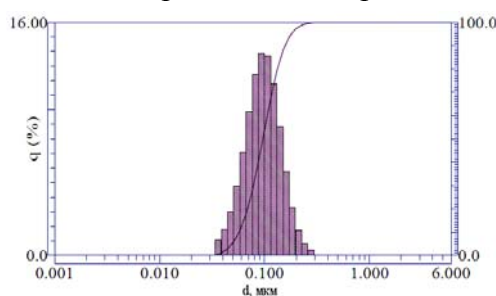


Рис.1. Распределение по размерам стабилизированных частиц полианилина в среде водного раствора поли(N-винилпирролидона) 40000

С целью исследования реологических свойств, стабилизированной поли-(N-винилпирролидоном) (ПВП) водной дисперсии полианилина, были получены зависимости вязкости реакционной системы от времени в процессе окислительной полимеризации анилина в среде 16% водных растворов ПВП четырех различных молекулярных масс, в присутствии 1,25 кратного мольного избытка пероксидисульфата аммония в качестве окислителя. Экспериментально определенные методом ротационной вискозиметрии текущие значения вязкости реакционной системы во времени в процессе окислительной полимеризации анилина пероксидисульфатом аммония в среде водных растворов ПВП приведены на рис.2.

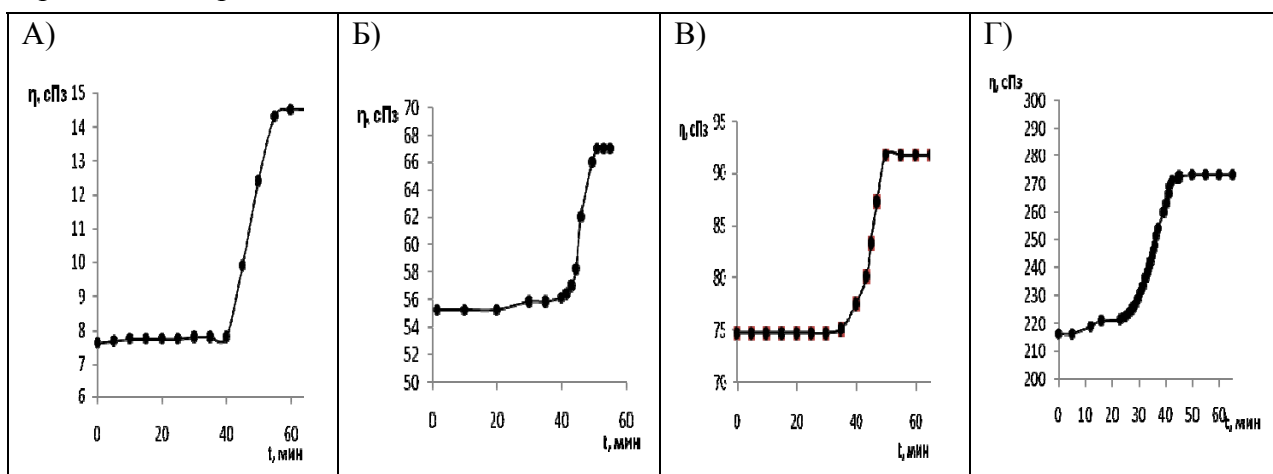


Рис.2. Зависимость вязкости реакционной системы от времени в процессе окислительной полимеризации анилина в водном растворе ПВП. Молекулярные массы ПВП: А) – 12400; Б) – 24000; В) – 40000; Г) – 360000. $[AniH^+]_0 = 0,032$ моль/л; $[Ox]_0 = 0,04$ моль/л; ω (ПВП) = 16 % масс. 298 К

Для всех исследованных молекулярных масс ПВП наблюдалось увеличение вязкости реакционной среды во времени, что объясняется структурированием системы при образовании в ней полианилина. Вместе с тем нарастание вязкости реакционных систем происходит за короткое время после длительного индукционного периода, что согласуется с известным автокаталитическим течением окислительной полимеризации анилина.

Устойчивой тенденцией, наблюдаемой на всех полученных зависимостях вязкости реакционной системы от времени, является уменьшение значения времени, соответствующего началу увеличения вязкости реакционной системы с увеличением молекулярной массы ПВП в водном растворе. Так как с увеличением молекулярной массы ПВП в растворе локальная плотность сегментов приближается к средней плотности, что равносильно увеличению интенсивности перекрывания макромолекулярных клубков, то образование уже низших олигомеров анилина достаточно для структурирования системы в растворах ПВП высокой молекулярной массы.

Так, с увеличением молекулярной массы ПВП в водном растворе линейно увеличивается вклад полианилина в вязкость системы ($\Delta\eta$) при постоянной концентрации полианилина и ПВП (рис. 3). Вклад полианилина в вязкость системы полианилин – ПВП ($\Delta\eta$) оценивается как разность вязкостей системы по завершению полимеризации анилина и до начала полимеризации:

$$\Delta\eta = \eta_{\text{кон}} - \eta_{\text{нач}} \quad (1)$$

где: $\eta_{\text{кон}}$ – конечная вязкость реакционной системы; $\eta_{\text{нач}}$ – начальная вязкость реакционной системы.

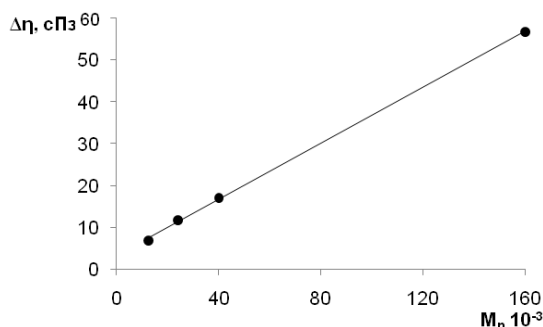


Рис.3. Зависимость разности вязкостей реакционной системы по завершению окислительной полимеризации анилина и до ее начала от молекулярной массы ПВП в водном растворе.

Вместе с тем применение реологических методов эффективно не только для анализа качественных закономерностей структурирования системы ПВП – вода в процессе окислительной полимеризации анилина, но и позволяет определить форму частиц дисперсной фазы методом капиллярной вискозиметрии. Зависимости вязкости системы полианилин – ПВП от ее разбавления водным раствором ПВП были получены для ПВП четырех различных молекулярных масс 8000, 12400, 24000 и 40000. В соответствии с законом Эйнштейна, вязкость разбавленных дисперсных систем линейно увеличивается с объемной долей дисперсной фазы в соответствии с уравнением (2).

$$\eta/\eta_0 = 1+k\phi \quad (2)$$

где: η_0 – вязкость дисперсионной среды [сПз]; η – вязкость дисперсной системы [сПз]; k – коэффициент формы частиц дисперсной фазы; ϕ – объемная доля дисперсной фазы.

Экспериментальные данные по зависимости вязкости дисперсной системы полианилин – ПВП – вода от объемной доли дисперсной фазы приведены на рис. 4.

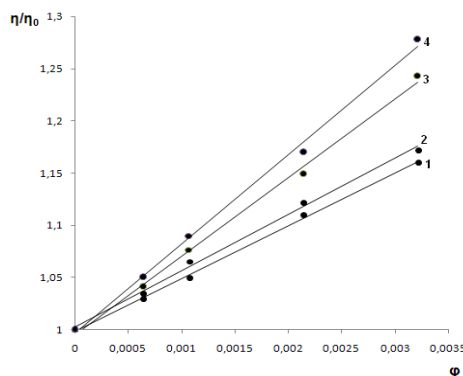


Рис.4. Зависимости в координатах « $\eta/\eta_0 - \phi$ » для системы полианилин – ПВП, содержащей ПВП различных молекулярных масс: 1-8000; 2 – 12400; 3 - 24000; 4 – 40000. $[AniH^+]_0 = 0,032$ моль/л; $[Ox]_0 = 0,04$ моль/л; ω (ПВП) = 16 % масс.

Моделирование частиц дисперсной фазы эллипсоидами вращения (в пределе цилиндрическим стержнем) позволяет использовать соотношение Куна – Симха (3) для определения соотношения длин большой и малой полуосей эллипсоида вращения (p).

$$k = 14/15 + (p^2/5)[1/(3(\ln 2p - \lambda)) + 1/(\ln 2p - \lambda + 1)] \quad (3)$$

где: λ – параметр, зависящий от предполагаемой формы частиц, равный 1,5 для эллипсоида вращения и 1,8 для цилиндрического стержня.

Коэффициенты формы (k), соотношения длин больших и малых полуосей эллипсоида вращения (высоты и диаметра основания цилиндрического стержня) рассчитанные по уравнениям (2) и (3), а также средние диаметры частиц дисперсной фазы (d), определенные методом светорассеяния, сведены в таблицу 1.

Таблица 1. Коэффициенты формы частиц полианилина, соотношения длин больших и малых полуосей эллипсоида вращения (высоты и диаметра основания для модели цилиндрического стержня) и среднечисловые размеры частиц дисперсной фазы в водных растворах ПВП различных молекулярных масс.

М (ПВП)	К	р (модель эллипсоида вращения; $\lambda = 1,5$)	р (модель цилиндрического стержня $\lambda = 1,8$)	d (мкм)
8000	50,5	23,5	22,3	3,39
12400	53,7	24,5	23,3	2,08
24000	75,2	30	28,3	0,475
40000	85,5	32,7	30,7	0,106

При всех исследованных молекулярных массах ПВП в водном растворе частицы полианилина имеют палочкообразную форму, причем моделирование частиц, как эллипсоидом вращения, так и цилиндрическим стержнем приводят к схожим результатам. Вместе с тем увеличение молекулярной массы ПВП приводит к увеличению отношения длины цилиндра к диаметру основания.

С увеличением массовой доли полианилина в системе закономерно увеличивается размер его частиц, причем особенно быстро в области высоких концентраций дисперсной фазы, как это показано в таблице 2.

Таблица 2. Зависимость размера частиц полианилина от его массовой доли в среде водного ПВП 40000, при температуре 298К.

ω % (ПАНИ)	0,127	0,191	0,254	0,508
d (мкм)	0,106	0,162	0,48	2,48

Столь резкое увеличение размеров частиц дисперсной фазы с увеличением массовой доли полианилина в системе при постоянной концентрации ПВП 40000 свидетельствует о недостаточной эффективности стабилизации системы в области низких отношений концентраций ПВП/полианилин. С другой стороны данные ИК-спектроскопии указывают на образование водородных связей между вторичными аминогруппами полианилина и амидным карбонилем ПВП (рис. 5). Последнее согласуется с появлением новой полосы поглощения 1639см^{-1} в ИК-спектре системы полианилин – ПВП, соответствующей валентным колебаниям амидного карбонила ПВП, участвующего в образовании водородной связи. Полный анализ данных ИК-спектров приведен в тексте диссертации.

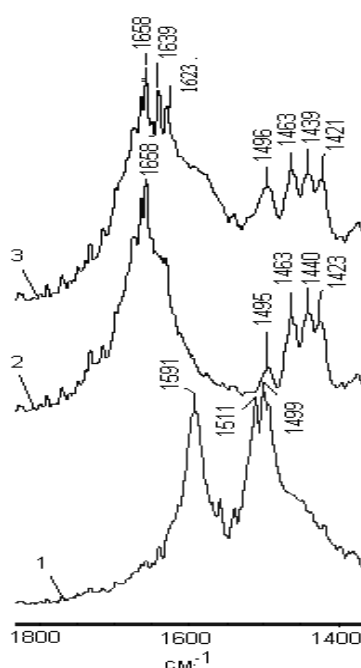


Рис. 5. ИК-спектры: 1- полианилина; 2- ПВП; 3 – системы полианилин – ПВП, полученной сушкой соответствующей водной дисперсии.

Таким образом, данные ИК-спектроскопии подтверждают, что частицы дисперсной фазы, построены цепями полианилина и ПВП взаимодействующими посредством образования водородной связи C=O---H-N.

Очевидно, что стабильность исследуемых водных дисперсий полианилина обеспечивается выгодными специфическими взаимодействиями между участками цепи ПВП не участвующими в образовании частиц дисперсной фазы и молекулами воды. Вместе с тем при уменьшении отношения концентраций ПВП/полианилин система резко теряет стабильность ввиду изоляции значительного числа фрагментов цепи ПВП внутри частиц дисперсной фазы, что полностью согласуется с данными таблицы 2.

3.2. Кинетические закономерности окислительной полимеризации анилина в водных растворах ПВП.

Согласно данным литературы, окислительная полимеризация анилина начинается со стадии медленного одноэлектронного переноса с молекулы анилина на пероксидисульфат-ион с образованием катион-радикалов анилина, которые далее быстро рекомбинируют с образованием димера (схема 1). Димер (п-аминодифениламин) далее вступает в акт одноэлектронного переноса с образованием соответствующего катион-радикала, который быстро рекомбинирует с катион-радикалом мономера с образованием тримера и.т.д. (схема 1). Рост цепи полианилина рекомбинацией катион-радикалов полимеров анилина с катион-радикалами анилина в настоящее время надежно установлен.

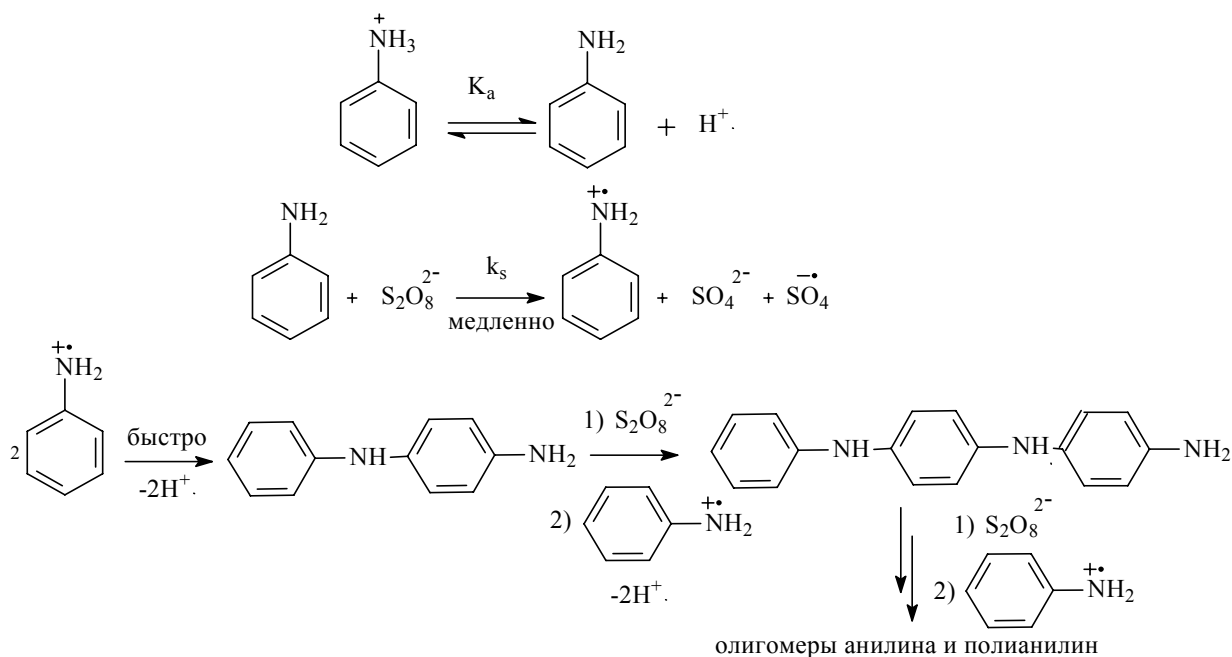


Схема 1

Вместе с тем известно, что окислительная полимеризация анилина является автокаталитическим процессом. С целью объяснения автокатализа ранее был предложен механизм предполагающий образование комплекса с переносом заряда (КПЗ) между хинондииминными фрагментами олигомеров анилина и полианилина и мономером,

который способен быстро окисляться под действием пероксидисульфат-иона. Указанный механизм предполагает справедливость стадий, приведенных на схеме 1, однако предполагает параллельное протекание процессов приведенных на схеме 2:

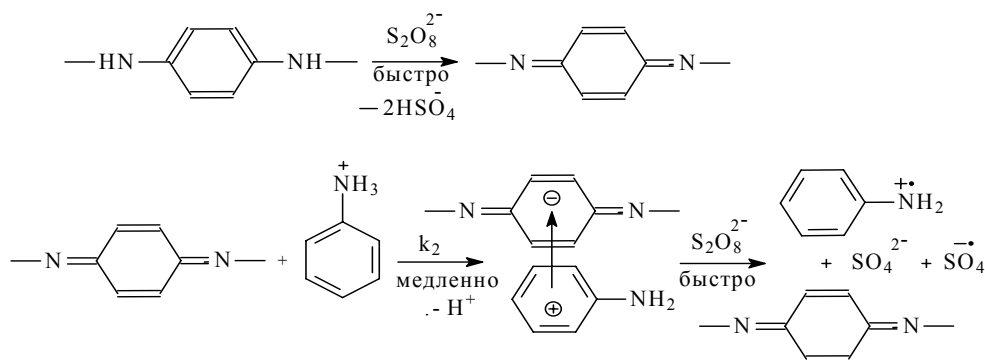


Схема 2

В данной работе построена кинетическая модель окислительной полимеризации анилина с учетом гетерогенного течения процесса и проведено ее применение для количественного описания экспериментальных данных как присутствию ПВП, так и в его отсутствии.

Согласно литературным данным олигомеры полианилина, начиная с тетрамера, не растворимы в реакционной среде. Поэтому, большая часть хинондиминных фрагментов, доступных для комплексообразования с мономером находится на поверхности их агрегатов. На основании допущения, что адсорбционное равновесие устанавливается быстро и подчиняется изотерме Ленгмюра, а скорость десорбции продуктов окисления КПЗ высока, принимая лимитирующей стадией взаимодействие с образованием КПЗ в адсорбционном слое, в диссертационной работе было выведено уравнение (4) для расчета скорости окислительной полимеризации анилина.

$$W = W_s + W_c = K_a k_s [\text{AniH}^+] [\text{Ox}] / [\text{H}^+] + k_c ([\text{AniH}^+]_0 - [\text{AniH}^+]) [\text{AniH}^+] / (1 + K [\text{AniH}^+]) \quad (4)$$

где: W - скорость окислительной полимеризации анилина; W_s - скорость одноэлектронного переноса; W_c - скорость комплексообразования k_s , k_c - константы скорости одноэлектронного переноса с молекулы анилина на пероксидисульфат-ион и комплексообразования; $[\text{Ani}]$ - текущая концентрация анилина; $[\text{Ox}]$ - текущая концентрация окислителя; $[\text{H}^+]$ - текущая концентрация протонов; $[\text{AniH}^+]$ - концентрация протонированной формы анилина; K_a - константа кислотности катиона фениламмония.

Скорость одноэлектронного переноса (W_s), согласно уравнению (4) быстро убывает с увеличением конверсии мономера за счет увеличения кислотности среды и значительна лишь в начальный момент времени. Последнее обстоятельство позволяет принять ее величиной практически постоянной в начальный момент времени и пренебрежимо малой уже при невысоких конверсиях мономера (менее 1%). С учетом этого допущения уравнение (4) можно трансформировать в более простое уравнение (5).

$$W = -d[\text{AniH}^+] / dt = W_s + k_c ([\text{AniH}^+]_0 - [\text{AniH}^+]) [\text{AniH}^+] / (1 + K [\text{AniH}^+]) \quad (5)$$

При анализе уравнения (5) необходимо рассмотреть два предельных случая:

1) Сильная адсорбция мономера на поверхности полианилина ($1 \ll K[\text{AniH}^+]$).

С учетом указанного приближения уравнение (5) трансформируется в дифференциальное уравнение (6):

$$-d[\text{AniH}^+]/dt = W_s + k_{c1}([\text{AniH}^+]_0 - [\text{AniH}^+]) \quad (6)$$

интеграл, которого выражается уравнением (7)

$$\ln([\text{AniH}^+]_0 - [\text{AniH}^+]) = \ln(W_s/k_{c1}) + k_{c1}t \quad (7)$$

2) Слабая адсорбция мономера на поверхности полианилина ($K[\text{AniH}^+] \ll 1$).

С учетом указанного приближения уравнение (5) трансформируется в дифференциальное уравнение (8):

$$-d[\text{AniH}^+]/dt = W_s + k_{c2}([\text{AniH}^+]_0 - [\text{AniH}^+])[\text{AniH}^+] \quad (8)$$

интеграл которого выражается уравнением (9)

$$\ln([\text{AniH}^+]_0 - [\text{AniH}^+]) / [\text{AniH}^+] = a + k_{c2}[\text{AniH}^+]_0 t, \quad (9)$$

где: $a = \ln(([\text{AniH}^+]_0^2 + 4W_s/k_{c2})^{1/2} - [\text{AniH}^+]_0) / (([\text{AniH}^+]_0^2 + 4W_s/k_{c2})^{1/2} + [\text{AniH}^+]_0)$

С целью проверки адекватности уравнения (5) экспериментальным данным была проведена окислительная полимеризация солянокислого анилина в водном растворе, содержащем ПВП и без него при трех различных температурах. Глубина протекания реакции контролировалась потенциометрическим методом. Так как в ходе окислительной полимеризации анилина (схема 3) выделяются протоны, то текущие концентрации мономера в любой момент времени могут быть рассчитаны исходя из pH реакционной системы по уравнению (10):

$$[\text{AniH}^+] = [\text{AniH}^+]_0 - (10^{-pH} - [H^+]_0) / g \quad (10)$$

где: $[\text{AniH}^+]_0$, $[\text{AniH}^+]$ – начальная и текущая концентрации солянокислого анилина;

$g = ([H^+]_к - [H^+]_0) / [\text{AniH}^+]_0$ – количество протонов выделяющихся на один моль вступившего в реакцию солянокислого анилина; $[H^+]_0$, $[H^+]_к$ – начальная и конечная концентрации протонов в реакционной системе.

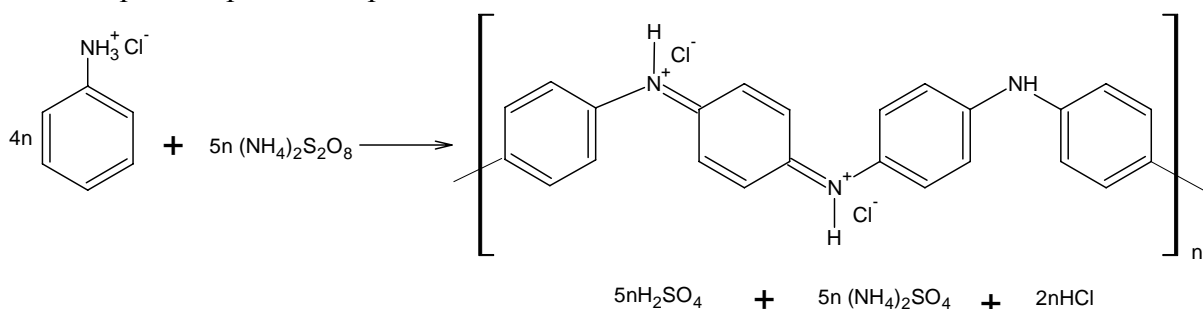


Схема 3

При окислительной полимеризации анилина в водном растворе в отсутствие ПВП следует ожидать сильной адсорбции анилина на поверхности агрегатов его олигомеров, так как согласно исходному предположению именно этот процесс обеспечивает резко выраженное автокаталитическое течение реакции. Последнее означает выполнение условия $1 \ll K[\text{AniH}^+]$, что приводит к первому порядку автокаталитического члена по концентрации мономера, как это предписывает уравнение (7). Линейность

экспериментальных зависимостей в координатах $\langle \ln([AniH^+]_0 - [AniH^+]) - t \rangle$ (рис.6Б) в отсутствие ПВП подтверждает справедливость предположения о сильной адсорбции мономера на поверхности агрегатов нерастворимых в реакционной среде олигомеров анилина. Экспериментальные зависимости рН реакционной среды от времени, а также экспериментальные и теоретические кинетические кривые, полученные в процессе окислительной полимеризации анилина в отсутствие ПВП, приведены на рис.6А и рис. 6В соответственно.

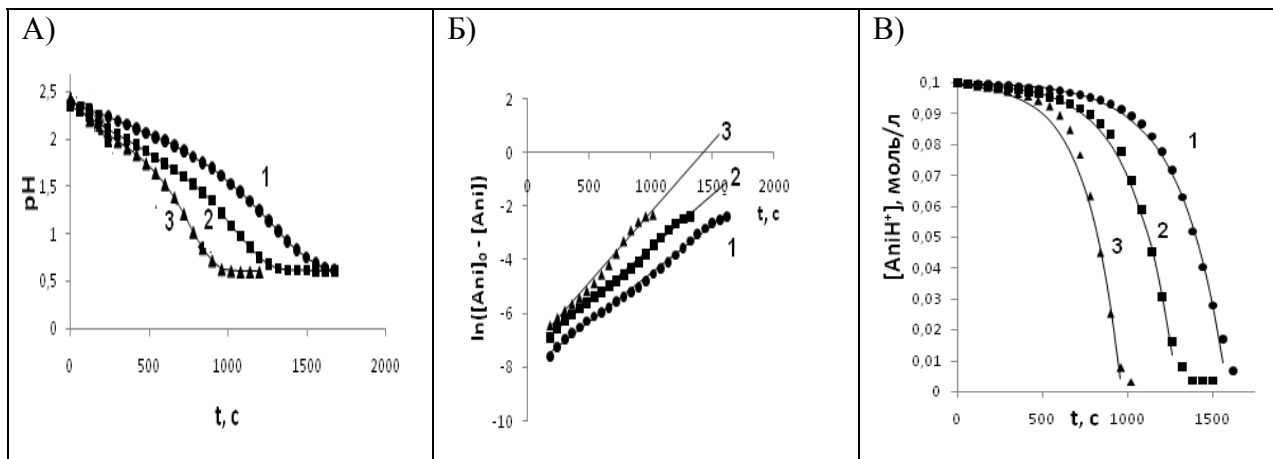


Рис.6. Зависимости: А) рН реакционной среды от времени в процессе окислительной полимеризации анилина; Б) в координатах $\langle \ln([AniH^+]_0 - [AniH^+]) - t \rangle$ при различных температурах: 1-25⁰С, 2-30⁰С, 3-35⁰С. В) Экспериментальные и теоретические кинетические кривые в условиях окислительной полимеризации анилина в 0,1М водном растворе в присутствии 1,25 кратного мольного избытка пероксидисульфата аммония. 1-25⁰С, 2-30⁰С 3-35⁰С

Константы скорости комплексообразования (k_{CI}), определенные по тангенсу угла наклона прямых в координатах $\langle \ln([AniH^+]_0 - [AniH^+]) - t \rangle$, составляют $3.75 \cdot 10^{-3}$, $4.15 \cdot 10^{-3}$, $4.9 \cdot 10^{-3} \text{ c}^{-1}$ при температурах 25, 30 и 35⁰С соответственно, энергия активации комплексообразования составляет 20.5кДж/моль. Константы скорости одноэлектронного переноса (k_s) составляют $1.3 \cdot 10^{-2}$, $2.27 \cdot 10^{-2}$, $3.76 \cdot 10^{-2} \text{ л/(моль} \cdot \text{с)}$ при температурах 25, 30 и 35⁰С соответственно. Энергия активации одноэлектронного переноса составляет 81 кДж/моль.

Драматические изменения кинетики окислительной полимеризации анилина наблюдаются при наличии в реакционной системе ПВП. Так в присутствии ПВП не наблюдается линейности в координатах $\langle \ln([AniH^+]_0 - [AniH^+]) - t \rangle$, а уравнение (7) не выполняется. Напротив, линейность экспериментальных данных по текущей концентрации мономера наблюдается в координатах $\langle \ln([AniH^+]_0 - [AniH^+])/[AniH^+] - t \rangle$ (рис. 7А), что свидетельствует о выполнении уравнений (8) и (9). Последнее обстоятельство свидетельствует о понижении значения константы адсорбционного равновесия анилина на поверхности агрегатов его олигомеров в присутствии ПВП. Понижение константы адсорбционного равновесия анилина на поверхности агрегатов его олигомеров в присутствии ПВП объясняется связыванием цепей ПВП с цепями

полианилина посредством образования водородных связей, что создает пространственные трудности адсорбции мономера. Экспериментальные и теоретические кинетические кривые, полученные в процессе окислительной полимеризации анилина в присутствии ПВП, приведены на рис.7Б.

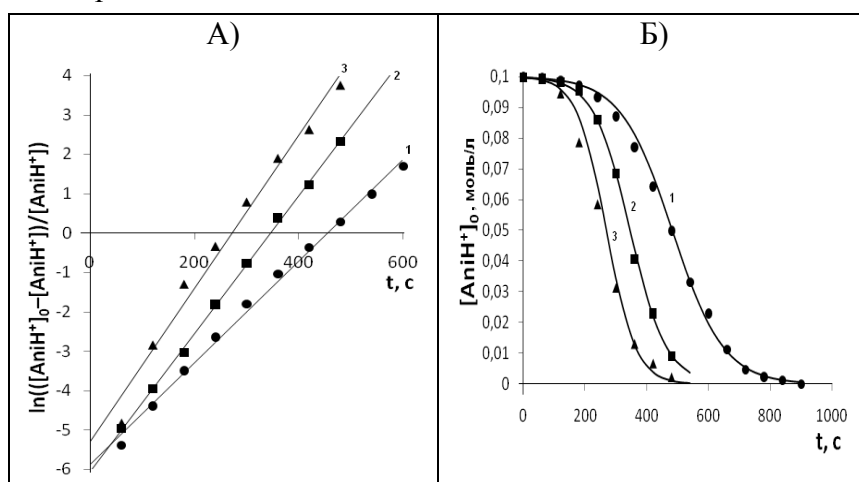


Рис.7. А) Зависимость в координатах « $\ln([AniH^+]_0 - [AniH^+])/[AniH^+]$ » – t » для окислительной полимеризации солянокислого анилина в водном растворе ПВП при температуре: 1-25⁰С, 2-30⁰С, 3-35⁰С. Б) Теоретические и экспериментальные зависимости текущей концентрации солянокислого анилина в процессе его окислительной полимеризации под действием пероксидисульфата аммония в водном растворе ПВП при температуре: 1-25⁰С, 2-30⁰С, 3-35⁰С

Константы скорости комплексообразования в условиях окислительной полимеризации анилина в водном растворе ПВП составляют 0.12; 0.17; 0.22 л/(моль·с) при температурах 25, 30 и 35⁰С соответственно, энергия активации комплексообразования составляет 46.3 кДж/моль. Константы скорости одноэлектронного переноса (k_s) составляют $1.79 \cdot 10^{-2}$; $1.83 \cdot 10^{-2}$; $1.88 \cdot 10^{-2}$ л/(моль·с) при температурах 25, 30 и 35⁰С соответственно. Энергия активации одноэлектронного переноса с молекулы анилина на пероксидисульфат-ион в водном растворе ПВП весьма мала и составляет 3.8 кДж/моль, что вероятно связано со стабилизацией электрофильного переходного состояния одноэлектронного переноса нуклеофильным амидным карбонилем ПВП, как это показано на схеме 4.

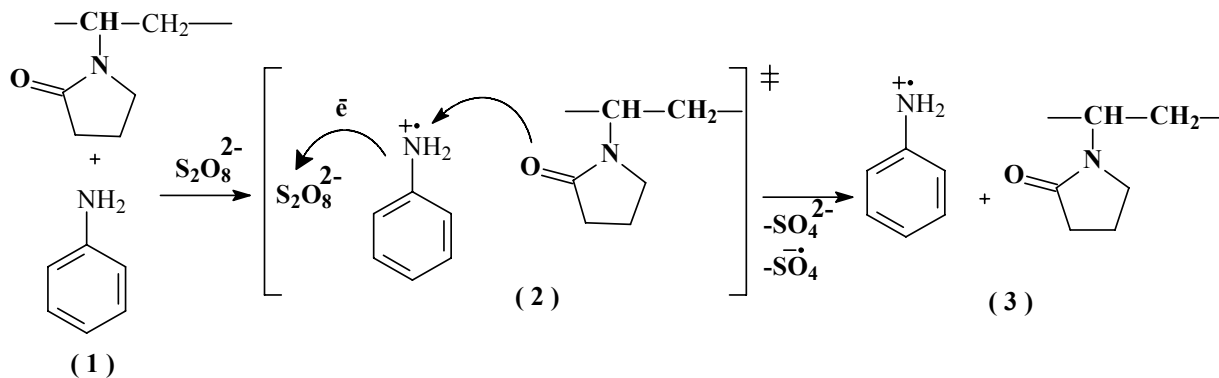


Схема 4

Существенное влияние на скорость окислительной полимеризации анилина оказывает молекулярная масса и концентрация ПВП в водном растворе. Так, справедливость уравнения (9) была показана для описания кинетики окислительной полимеризации анилина в водных растворах ПВП различных молекулярных масс (рис. 8А) и концентраций (рис. 8Б).

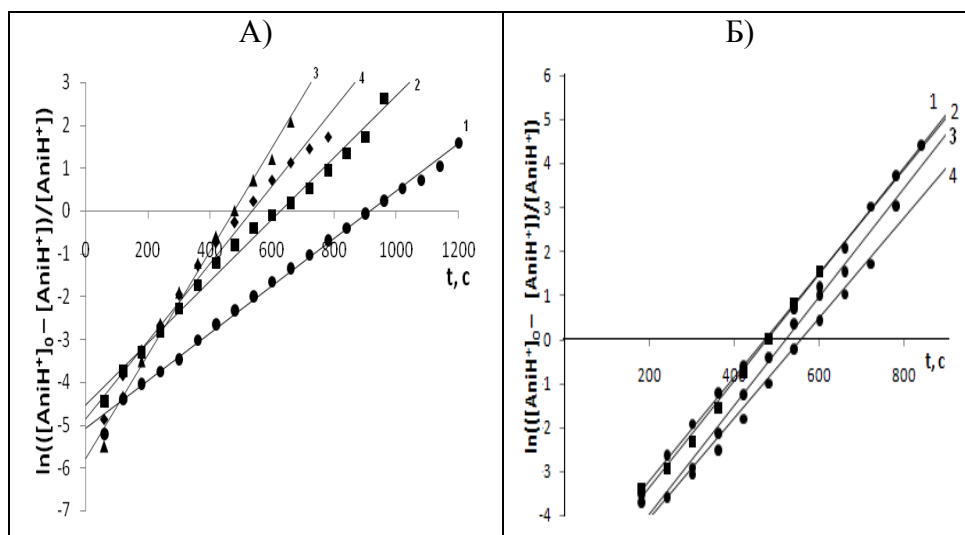


Рис.8. А) - Зависимости в координатах $\ln\left(\frac{[AniH^+]_0 - [AniH^+]}{[AniH^+]}\right) - t$ для ПВП четырех различных молекулярных масс 1-8000; 2-24000; 3-40000; 4-360000. ($[AniH^+]_0=0,1$ моль/л, $[Ox]_0=0,125$ моль/л), $[PVP]_0 = 0,1$ моль/л). Б) - Зависимости в координатах $\ln\left(\frac{[AniH^+]_0 - [AniH^+]}{[AniH^+]}\right) - t$ для окислительной полимеризации солянокислого анилина в водном растворе ($[AniH^+]_0=0,1$ моль/л, $[Ox]_0=0,125$ моль/л), содержащем ПВП 40000 четырех различных концентраций: 1--0,1; 2-0,2; 3-0,3; 4-0,4 моль/л в расчете на составное повторяющееся звено

Константы скорости комплексообразования определены по тангенсу угла наклона прямых в координатах $\ln\left(\frac{[AniH^+]_0 - [AniH^+]}{[AniH^+]}\right) - t$ и составляют $5,38 \cdot 10^{-2}$; $7,22 \cdot 10^{-2}$; $12 \cdot 10^{-2}$; $8,67 \cdot 10^{-2}$ л/(моль·с) при молекулярных массах ПВП в растворе 8000, 24000, 40000 и 360000 г/моль. Константы скорости одноэлектронного переноса с молекулы анилина на пероксидисульфат-ион (k_s) составляют $0,62 \cdot 10^{-2}$; $1,28 \cdot 10^{-2}$; $1,79 \cdot 10^{-2}$; $1,55 \cdot 10^{-2}$ л/(моль·с) при молекулярных массах ПВП в растворе 8000, 24000, 40000 и 360000 соответственно.

Как следует из данных таблицы 1, с увеличением молекулярной массы ПВП уменьшается размер частиц полианилина в реакционной системе. Последнее равносильно увеличению удельной поверхности частиц полианилина и эффективной концентрации хинондииминных фрагментов на их поверхности, что приводит к увеличению величины адсорбции мономера и как следствие к увеличению скорости комплексообразования. Однако с увеличением молекулярной массы ПВП в водном растворе растет его вязкость, причем особенно значительно в области высоких молекулярных масс. Последнее приводит к замедлению диффузии анилина к хинондииминным фрагментам, расположенным на поверхности агрегатов полианилина, что находит отражение в

наблюдаемом уменьшении скорости комплексообразования, при наличии в растворе ПВП 360000, по сравнению с его полимерными гомологами меньшей молекулярной массы.

Вычисленные значения констант скоростей одноэлектронного переноса и комплексообразования определенные в растворах ПВП различных концентраций приведены в таблице 3.

Таблица 3. Константы скорости одноэлектронного переноса и комплексообразования в условиях окислительной полимеризации анилина в водных растворах ПВП различной концентрации. ($[AniH^+]_0=0,1$ моль/л, $[Ox]_0=0,125$ моль/л).

[PVP], моль/л	0	0,1	0,2	0,3	0,4
k_s , л/(моль·с)	$1,3 \cdot 10^{-2}$	$1,79 \cdot 10^{-2}$	$4,8 \cdot 10^{-2}$	$1,79 \cdot 10^{-2}$	$0,75 \cdot 10^{-2}$
k_{c2} , л/(моль·с)	-	0,121	0,115	0,113	0,112

Присутствие ПВП в реакционной системе значительно ускоряет одноэлектронный перенос с молекулы анилина на пероксидисульфат-ион вследствие стабилизации переходного состояния, как показано на схеме 4, однако увеличение концентрации ПВП сверх двукратного мольного избытка по составным повторяющимся звеньям по отношению к мономеру, приводит к снижению константы скорости одноэлектронного переноса (таблица 3). Наблюдаемый эффект вероятно является следствием роста вязкости реакционной системы.

Напротив, значение константы скорости комплексообразования почти не зависит от соотношения мономер/ПВП в исходном растворе. Последнее, согласуется с выдвинутым предположением, о быстрой адсорбции анилина на поверхности агрегатов олигомеров с последующим медленным образованием КПЗ в адсорбционном слое.

3.5. Композиционные мембраны с селективным слоем на основе системы полианилин – ПВП

Современные коммерческие полимерные мембраны, получаемые методом фазовой инверсии, обладают низкой проницаемостью в области отсечки веществ молекулярной массой от 1000 до 5000. Низкая производительность мембран, полученных методом фазовой инверсии, связана со значительной толщиной плотного разделительного слоя. Альтернативой методу фазовой инверсии является создание композиционных мембран, где плотный разделительный слой может обладать как значительной селективностью в заданной области молекулярных масс, так и достаточно высокой проницаемостью, достигаемой как подбором материалов для разделительного слоя, так и контролем его толщины. Вместе с тем, общеизвестно, что проведение полимеризации вблизи границы раздела фаз позволяет получать тонкие пленки на поверхности подложечных материалов.

В настоящей работе с целью создания высокопроницаемых мембран, обладающих значительной селективностью в области молекулярных масс до 1000, исследовалось влияние условий нанесения разделительного слоя на основе полимерной системы полианилин–поли-(N-винилпирролидон) на поверхности ультрафильтрационной

полисульфоновой подложки. Селективный слой наносили путем проведения эмульсионной полимеризации анилина на поверхности полисульфоновой подложки, предварительно обработанной водным раствором окислителя (пероксидисульфата аммония). При этом полисульфовую подложку, обработанную водным раствором окислителя, погружали в раствор анилина в гептане в строго регламентированных условиях.

ИК-Фурье НПВО спектры системы полианилин – ПВП нанесенной на поверхность полисульфоновой подложки обнаруживают две полосы поглощения 3265 см^{-1} и 3240 см^{-1} , которые согласуются с валентными колебаниями связей N-H, участвующих в образовании водородных связей с амидным карбонилем ПВП и сульфоновой группы полисульфона соответственно (Рис. 9).

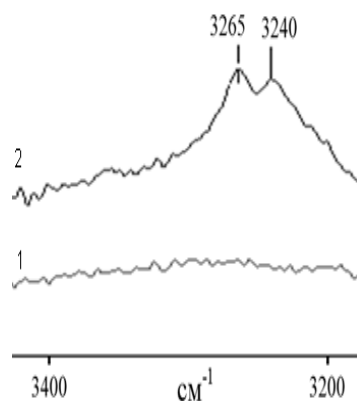


Рис. 9. ИК-Фурье НПВО спектры в области $3200 - 3400\text{ см}^{-1}$: 1- полисульфоновой подложки (ПС-100); 2-компонитной мембраны с селективным слоем полианилин – ПВП

Фундаментальной характеристикой нанофильтрационных и ультрафильтрационных мембран является их фильтрационный диапазон, под которым понимается зависимость селективности мембраны от молекулярной массы отсекаемых веществ. Для определения фильтрационного диапазона композиционных мембран с селективным слоем на основе системы полианилин – ПВП была получена мембрана по оптимизированной методике. Оптимизация синтеза композиционных мембран с селективным слоем на основе системы полианилин – ПВП подробно рассмотрена в диссертации.

Для определения фильтрационного диапазона мембраны были использованы вещества (таблица 4) с различными молекулярными массами в диапазоне от 100 до 900 Да.

Таблица 4. Характеристика испытываемых веществ

Вещество	Брутто – формула	Молекулярная масса, Да
Сульфат магния	MgSO_4	120,37
Метилоранжевый	$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{SO}_3$	327,34
Хромовый темно-синий	$\text{C}_{16}\text{H}_9\text{ClN}_2\text{Na}_2\text{O}_9\text{S}_2$	518,82
Прямой чисто-голубой	$\text{C}_{34}\text{H}_{12}\text{N}_6\text{S}_4\text{O}_{16}$	888,32

Зависимость селективности исследуемой мембраны от молекулярной массы веществ, по которым проводились испытания, представлена в виде гистограммы на рис.10.

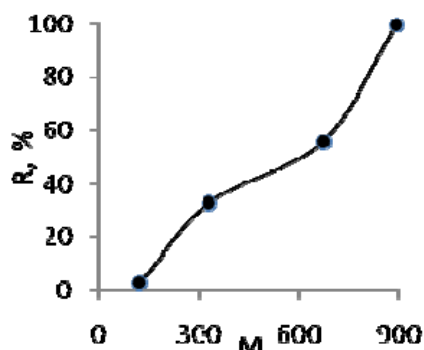


Рис. 10. Зависимость селективности композитной мембраны на основе системы полианилин – поли-(N-винилпирролидон) от молекулярной массы отделяемого вещества

Очевидно, что производительность мембраны не должна в существенной степени зависеть от природы растворенного вещества в фильтруемом растворе и определяется природой мембраны и растворителя. Для всех испытанных растворов производительность была одинакова и составила $G=0,27\text{см}^3/\text{см}^2\text{мин}$ при $P_{\text{раб}}=1$ бар и $t=25$ °С.

Исходя из данных графика (рис. 9), видно, что разделительные свойства мембраны входят в нанофильтрационный диапазон фильтрации. Вместе с тем производительность мембраны характерна для мембран ультрафильтрационного спектра, что в совокупности с ее высокой селективностью для веществ с молекулярной массой от 900 Да, позволяет использовать данные мембраны для специфических задач очистки и концентрирования.

ВЫВОДЫ

1. Показано, что кинетическая модель окислительной полимеризации анилина, учитывающая образование комплекса с переносом заряда между мономером и хинондииминными фрагментами полианилина в адсорбционном слое, позволяет достичь приемлемого соответствия между экспериментальными и теоретическими кинетическими кривыми, как в присутствии поли-(N-винилпирролидона), так и в его отсутствии.
2. Показано изменение порядка скорости комплексообразования в процессе окислительной полимеризации анилина с первого на второй в присутствии поли-(N-винилпирролидона), что объяснено уменьшением константы адсорбционного равновесия мономера на поверхности дисперсной фазы за счет дополнительного пространственного барьера создаваемыми цепями стабилизатора.
3. Показано, что с ростом концентрации поли-(N-винилпирролидона) в реакционной системе константа скорости одноэлектронного переноса с молекулы анилина на пероксидисульфат-ион сначала возрастает, а затем снижается, что объяснено соотношением эффектов стабилизации электрофильного переходного состояния нуклеофильным амидным карбонилем поли-(N-винилпирролидона) и роста вязкости,

тогда как константа скорости комплексообразования практически не зависит от концентрации стабилизатора.

4. Показано, что с увеличением молекулярной массы поли-(N-винилпирролидона) в реакционной системе вплоть до 40000 Да константы скорости одноэлектронного переноса и комплексообразования возрастают.

5. Установлено уменьшение размеров частиц дисперсной фазы и увеличение их анизодиаметричности с ростом молекулярной массы поли-(N-винилпирролидона) в реакционной системе в условиях окислительной полимеризации анилина.

6. Показана высокая селективность и производительность композиционных мембран с разделительным слоем на основе системы полианилин – поли-(N-винилпирролидон) при фильтрации водных растворов веществ с молекулярной массой свыше 900 Да.

Печатные работы, опубликованные по теме диссертации

1. Межуев Я.О., Коршак Ю.В., Штильман М.И., Осадченко С.В., Страхов И.С. / Гетерогенный катализ в процессе окислительной полимеризации анилина // Вестник ННГУ. 2012. № 6(1), С. 69 – 75.
2. Межуев Я.О., Коршак Ю.В., Штильман М.И., Пискарева А.И., Осадченко С.В./ Некоторые аспекты окислительной полимеризации анилина в водных растворе поли-(N-винилпирролидона)// Пластические массы. 2012. № 11.С. 27 – 31.
3. Осадченко С.В., Межуев Я.О., Коршак Ю.В., Штильман М.И. / Размер и форма частиц полианилина в водных растворах поли-(N-винилпирролидона) // Пластические массы. 2013. № 1, С. 10-14.
4. Salop M.A., Osadchenko S.V., Mezhuev Ya.O., Korshak Yu.V., Shtilman M.I. / The microstructure of polyaniline chain as a key factor of biocompatibility // 3^d Russian – Hellenic Symposium with international participation and young scientist's school. 6-13 may 2012 Crete-Greece, Heraklion. P. 49.
5. Osadchenko S.V., Korshak Yu.V., Mezhuev Ya.O., Salop M.A., Shtilman M.I. / Polyaniline – poly(N-vinylpyrrolidone) complex as an advanced material in medicine and biology // 3^d Russian – Hellenic Symposium with international participation and young scientist's school. 6-13 may 2012 Crete-Greece, Heraklion. P. 48.
6. Mezhuev Ya.O., Korshak Yu.V., Piskareva A.I., Osadchenko S.V., Solovyova I.V., Salop M.A., Shtilman M.I. / The study of kinetics of oxidative polymerization of aniline for the purpose of creation of polyaniline-based biocompatible materials // 3^d Russian – Hellenic Symposium with international participation and young scientist's school. 6-13 may 2012 Crete-Greece, Heraklion. P. 46.

Автор выражает благодарность к.х.н. Я.О. Межуеву за его участие в обсуждении полученных результатов и ценные рекомендации в процессе выполнения диссертационной работы.