

На правах рукописи

Пискарева Александра Ивановна

**Окислительная полимеризация
пиррола в водных растворах
поли-(N-винилпирролидона)**

02.00.06 – Высокомолекулярные соединения

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук

Москва – 2013

Работа выполнена в Российском химико-технологическом университете имени Д. И. Менделеева в Учебно-научном центре «Биоматериалы».

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Коршак Юрий Васильевич, профессор
кафедры материаловедения и защиты от
коррозии Российского химико-
технологического университета
им. Д. И. Менделеева

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Паписов Иван Михайлович, профессор
кафедры химии Московского автомобильно-
дорожного государственного технического
университета (МАДИ)

доктор химических наук, профессор
Тигер Роальд Павлович, заведующий
лабораторией жидкофазных и межфазных
процессов Института химической физики
им. Н. Н. Семенова РАН

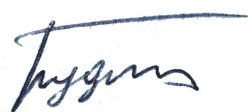
Ведущая организация: Московский государственный университет
тонких химических технологий
им. М. В. Ломоносова, г. Москва

Защита состоится « » _____ 2013 года в _____ на заседании
диссертационного совета Д 212.204.01 при РХТУ им. Д. И. Менделеева (125047 г.
Москва, Миусская пл., д. 9) в конференц-зале.

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре РХТУ
им. Д.И. Менделеева.

Автореферат диссертации разослан « » _____ 2013 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 212.204.01



.М. Будницкий

Актуальность темы. Уникальный комплекс физико-химических свойств, включая наличие электрической проводимости, характерный только для полисопряженных систем, привлекает интерес к всестороннему изучению закономерностей их синтеза. Особое место среди полисопряженных систем занимает полипиррол, обладающий высокой электрической проводимостью в допированном состоянии, зависящей от кислотности среды и уровня окисления цепи, атмосферостойкостью и антикоррозионной активностью, что обозначило его применение для создания амперометрических сенсоров, конденсаторов и источников тока, обладающих высокими эксплуатационными характеристиками. Полипиррол перспективен для получения на его основе покрытий, обладающих антистатическими и антикоррозионными свойствами.

Несмотря на значительные перспективы применения полипиррола в указанных областях, возможности его использования существенно ограничены ввиду того, что он является сшитым и неплавким полимером. Обыкновенно полипиррол наносят на поверхность подложки электрохимической полимеризацией или окислительной полимеризацией из газовой фазы. Причем первый метод требует строгого контроля условий проведения процесса для обеспечения достаточной адгезии и приемлемых механических свойств получаемых покрытий, а второй слишком дорог и применяется лишь в исключительных случаях. Образование устойчивых водных дисперсий полипиррола – поли-(N-винилпирролидон) позволяет наносить их на различные поверхности из водных сред. При этом полипиррол обеспечивает антикоррозионные и антистатические свойства таких покрытий, а поли-(N-винилпирролидон) - повышенную адгезию к металлам и равномерное нанесение на поверхность. Вместе с тем свойства таких покрытий зависят от размеров частиц дисперсной фазы, которые определяются молекулярной массой и концентрацией поли-(N-винилпирролидона) в реакционной системе, а также кинетическими параметрами окислительной полимеризации пиррола. Таким образом, исследование физико-химических закономерностей протекания окислительной полимеризации пиррола в водных растворах поли-(N-винилпирролидона) является актуальной задачей.

Цель работы состоит в установлении закономерностей окислительной полимеризации пиррола в водных растворах поли-(N-винилпирролидона) для синтеза устойчивых водных дисперсий полипиррола с прогнозируемым размером частиц и шириной распределения частиц по размерам, которые могут быть использованы в получении композиционных покрытий на различных поверхностях.

Задачи исследования:

- установление механизма и количественных кинетических закономерностей окислительной полимеризации пиррола под действием персульфата аммония в водном растворе в присутствии поли-(N-винилпирролидона), а также в его отсутствие;
- установление влияния молекулярной массы и концентрации поли-(N-винилпирролидона) на скорость окислительной полимеризации пиррола, стабильность и свойства дисперсной системы полипиррол – поли-(N-винилпирролидон) – вода;

- получение антикоррозионных покрытий на основе водных дисперсий полипиррола, стабилизированных сополимером N-винилпирролидона и аллилглицидилового эфира.

Научная новизна:

- впервые предложен механизм окислительной полимеризации пиррола персульфатом аммония, объясняющий наличие автокатализа образованием комплекса с переносом заряда между пирролом и окисленными фрагментами полипиррольных цепей (биполяронами);

- предложена кинетическая модель окислительной полимеризации пиррола, хорошо согласующаяся с результатами эксперимента, как в присутствии поли-(N-винилпирролидона), так и в его отсутствии;

- показано, что в условиях окислительной полимеризации пиррола в водных растворах поли-(N-винилпирролидона) образуются устойчивые водные дисперсии, при этом частицы дисперсной фазы построены цепями полипиррола и поли-(N-винилпирролидона) связанными водородной связью;

- обнаружено уменьшение размеров частиц дисперсной фазы с ростом соотношения концентраций поли-(N-винилпирролидона) и пиррола в исходной реакционной системе и увеличением молекулярной массы поли-(N-винилпирролидона);

- показано существенное понижение энергии активации одноэлектронного переноса с молекулы пиррола на персульфат-ион в присутствии поли-(N-винилпирролидона);

- установлено, что константы скорости одноэлектронного переноса и комплексообразования линейно возрастают с увеличением молекулярной массы поли-(N-винилпирролидона) в реакционной системе до 40 кДа;

Практическая значимость:

- установленные закономерности окислительной полимеризации пиррола в присутствии поли-(N-винилпирролидона) позволяют предсказывать влияние условий проведения реакции на характер распределения образующихся частиц дисперсной фазы по размерам, а также на скорость протекания процесса, что имеет существенное значение для получения композиционных материалов на основе стабилизированных водных дисперсий полипиррола;

- на основе дисперсий полипиррола, стабилизированных сополимером N-винилпирролидона и аллилглицидилового эфира, получены антикоррозионные покрытия, которые наносились из водной среды на поверхности железа и цинка и обладали антистатическими свойствами.

Личный вклад автора. Автор принимал непосредственное участие в постановке и решении задач, выполнении экспериментальной работы по изучению закономерностей окислительной полимеризации пиррола в водных растворах поли-(N-винилпирролидона), получении антикоррозионных покрытий, обсуждении результатов и формулировании выводов.

Апробация работы. Материалы диссертации были представлены на международной конференции 2nd и 3^d Russian – Hellenic Symposium with international participation and young scientist's school, Ираклион, Греция в 2011 и 2012 годах.

Публикации. По теме диссертационной работы опубликовано 9 печатных работ, в том числе 6 в рекомендуемых ВАК журналах.

Объем и структура диссертации. Диссертация изложена на 115 страницах и включает введение, обзор литературы, обсуждение результатов, экспериментальную часть, выводы и список литературных источников и содержит 30 рисунков, 28 схем и 8 таблиц, 223 библиографические ссылки.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

1. Некоторые аспекты окислительной полимеризации пиррола персульфатом аммония в водных растворах

Для выявления влияния мольного соотношения персульфат аммония/пиррол в исходной реакционной смеси на выход полипиррола были получены соответствующие экспериментальные зависимости (Рис.1). Показано, что максимальный выход полипиррола достигается при полуторократном избытке окислителя в реакционной системе. Кроме того, выход полипиррола зависит от величины рН раствора которым осуществляют промывку, причем, чем больше величина рН, тем меньше выход полипиррола особенно в области высоких мольных избытков окислителя (Рис. 1). Выход полипиррола также зависит от температуры проведения окислительной полимеризации пиррола и достигает максимального значения при 35⁰С.

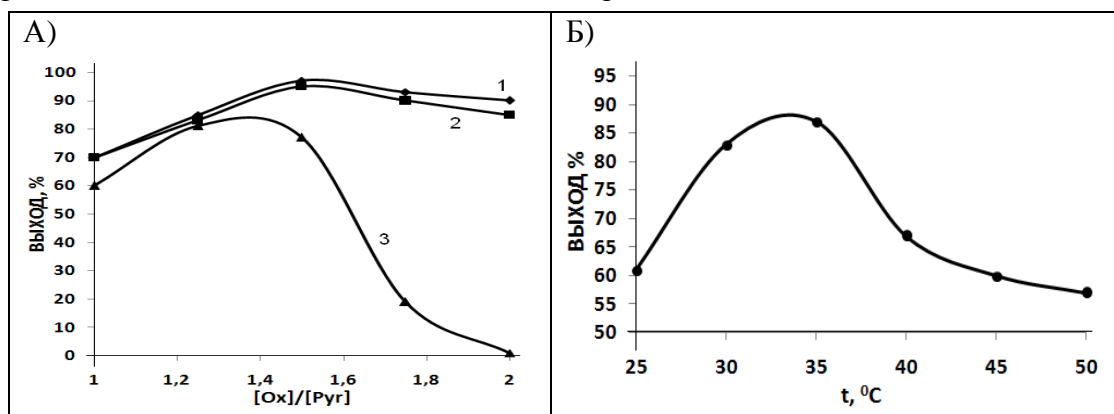


Рис.1. Зависимость выхода полипиррола от соотношения окислитель/пиррол при температуре 25⁰С: А) после промывки 100 мл: 1 - дистиллированной воды; 2 - 5% водного раствора Na_2CO_3 ; 3 - 10% водного раствора КОН. (Длительность полимеризации 24 часа). Б) Зависимость выхода полипиррола от температуры синтеза при мольном избытке персульфата аммония по отношению к пирролу равном 1,5 (Длительность полимеризации 1 час).

Низкий выход полипиррола в области малых мольных отношений окислитель/пиррол связан с нехваткой персульфата аммония для формирования высших олигомеров пиррола и полипиррола. С другой стороны, значительный избыток окислителя приводит к серии побочных превращений с участием персульфат-иона и полипиррола, что согласуется с существенным снижением выхода полипиррола при более чем 1,5 кратном избытке окислителя, особенно после промывки полимерного продукта 10% водным раствором КОН. Последнее означает, что избыток окислителя способствует продуцированию групп в полипиррольной цепи, реакционноспособных по отношению к

водной щелочи. Это подтверждается изменениями, наблюдаемыми в ИК-спектре полипиррола после его окисления 10% водной перекисью водорода при 40⁰С в течение 3 часов (Рис. 2). В частности увеличение интенсивности полосы поглощения 1717см⁻¹ свидетельствует о введении в β-положение части пиррольных остатков цепи карбонильной группы (Рис. 2).

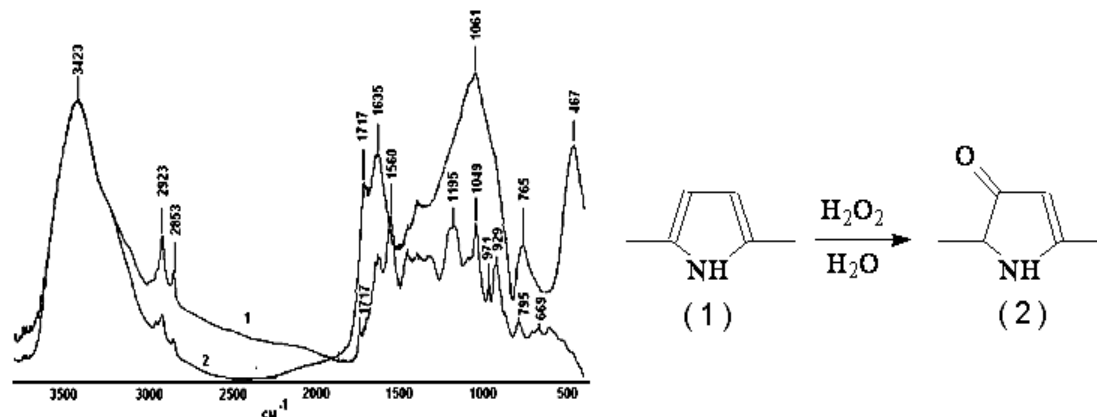


Рис.2. ИК-спектры образцов: 1 - полипиррола; 2 – окисленного полипиррола.

Известно, что карбонильная группа в ИК-спектре дает полосы с высокой интенсивностью, поэтому малая интенсивность поглощения в области 1717см⁻¹ свидетельствует о малой концентрации карбонильных групп в цепи полипиррола, образующегося в мягких условиях. Окисление полипиррольной цепи по β-положению непосредственно связано с отмеченной выше деструкцией полипиррольной цепи при обработке 10% водным раствором КОН. Вероятный механизм деструкции частично окисленной полипиррольной цепи в водной щелочи приведен на схеме 1 и включает сопряженное присоединение гидроксид-иона по Михаэлю с последующей фрагментацией.

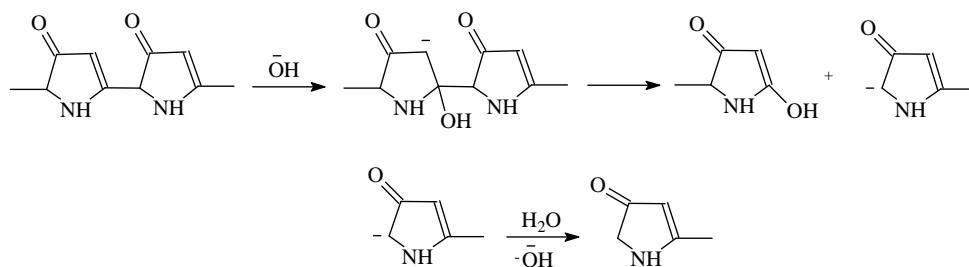


Схема 1. Механизм щелочной деструкции полипиррола, полученного в избытке окислителя

Кроме того, установлено, что уменьшение концентрации пиррола в реакционной системе приводит к увеличению его выхода. Так, при длительности синтеза 24 часа и температуре 25⁰С выход полипиррола составлял 97 %; 85% и 71 % при концентрации пиррола в реакционной системе равной 0,01; 0,03 и 0,05 моль/л соответственно.

Таким образом, показано, что для достижения наибольшего выхода полипиррола в условиях окислительной полимеризации пиррола персульфатом аммония в водной среде необходима температура 30 - 35⁰С, а также 1,25 – 1,5-кратный мольный избыток окислителя по отношению к мономеру, концентрация которого должна быть как можно меньше.

2. Механизм и кинетические закономерности окислительной полимеризации пиррола персульфатом аммония

Известно, что окислительная полимеризация пиррола под действием хлорида железа(III) является бимолекулярным процессом и, в целом, согласуется с механизмом, предложенным Диасом, который, как предполагалось рядом авторов, справедлив для любых используемых окислителей (схема 2). Кроме того, параллельно с формированием полипиррольной цепи происходит ее частичное окисление с образованием биполяронов (схема 2).

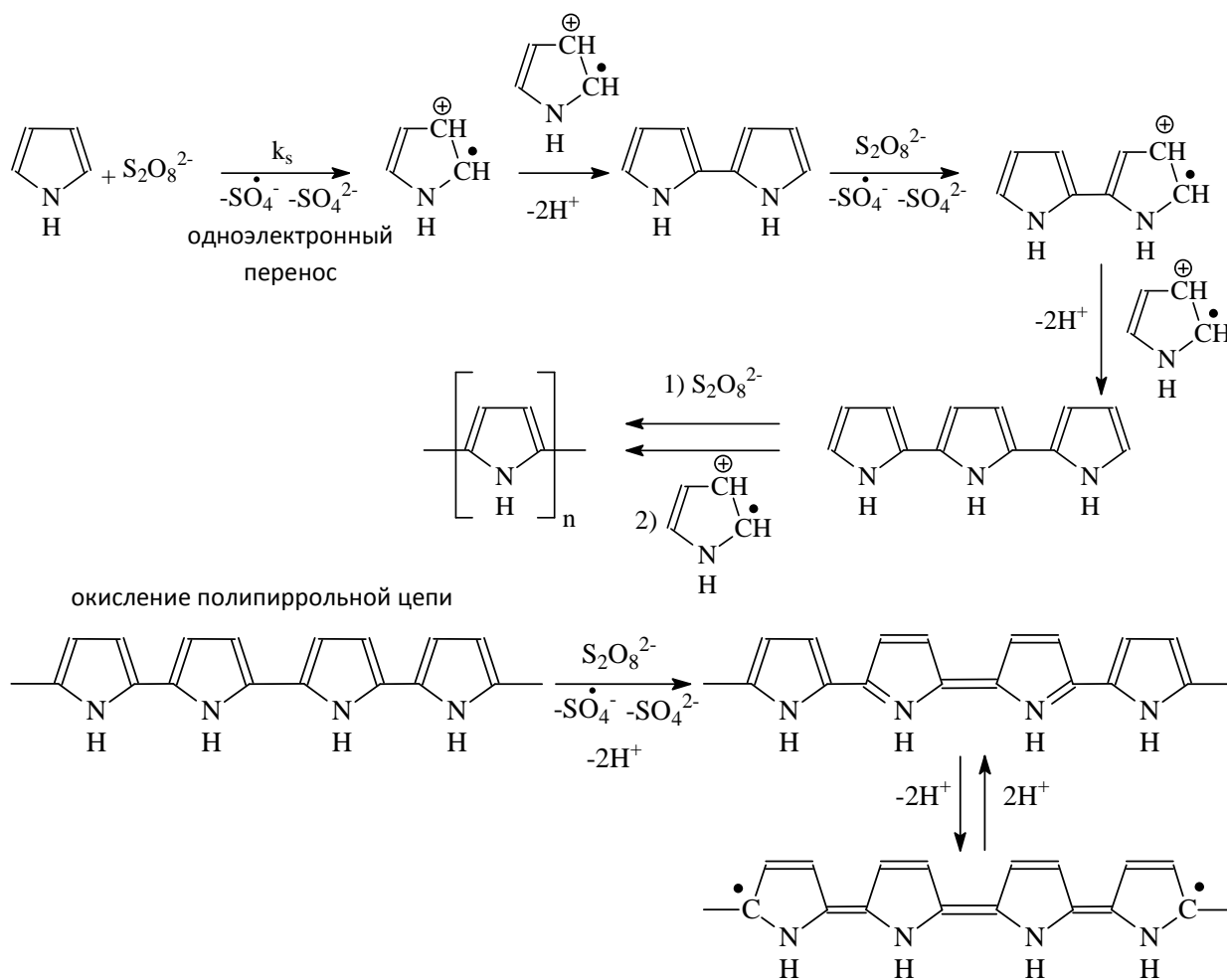


Схема 2. Механизм Диаса окислительной полимеризации пиррола.

В литературе имеются данные по окислительной полимеризации пиррола персульфатом натрия, которые свидетельствуют о том, что имеет место автоускорение, наличие которого механизм Диаса не объясняет. Вместе с тем, систематического исследования закономерностей окислительной полимеризации пиррола под действием персульфатов не проводились. Очевидно, что переход от бимолекулярной кинетики окислительной полимеризации пиррола под действием $FeCl_3$ к автокаталитической при использовании персульфата аммония в качестве окислителя свидетельствует о смене механизма процесса. Для объяснения наблюдаемых изменений в настоящей работе выдвинуто предположение об образовании комплекса с переносом заряда (КПЗ) между мономером и электронодефицитными фрагментами цепи полипиррола (схема 3). Таким

образом, в процессе окислительной полимеризации пиррола под действием персульфатов появляется альтернативный канал формирования активных центров (катион-радикалов пиррола) связанный с образованием КПЗ (схема 3).

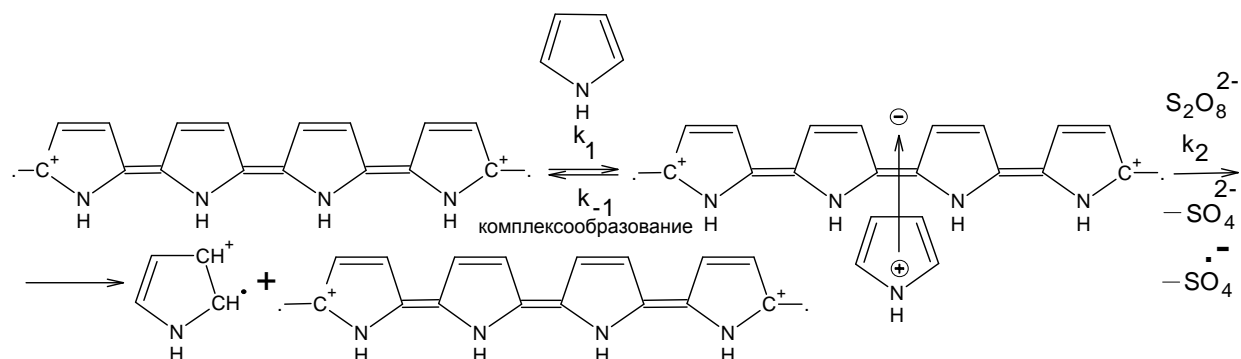


Схема 3. Образование комплекса с переносом заряда в процессе окислительной полимеризации пиррола.

Принимая, что скорости одноэлектронного переноса с молекулы пиррола на персульфат-ион и комплексообразования наименьшие, а окисление КПЗ и процессы рекомбинации катион-радикалов являются быстрыми стадиями, в настоящей работе было выведено кинетическое уравнение (1), описывающее скорость окислительной полимеризации пиррола с учетом автокатализа, наличие которого предполагается стадией комплексообразования, приведенной на схеме 3.

$$-d[\text{Pyr}]/dt = k_s[\text{Pyr}][\text{Ox}] + \alpha k_1[\text{PPyr}][\text{Pyr}] \quad (1)$$

С учетом уравнений материального баланса (2) и (3)

$$[\text{Ox}] = [\text{Ox}]_0 - ([\text{Pyr}]_0 - [\text{Pyr}]) \quad (2)$$

$$[\text{PPyr}] = [\text{Pyr}]_0 - [\text{Pyr}] \quad (3)$$

итоговое кинетическое уравнение (4) имеет вид:

$$-d[\text{Pyr}]/dt = k_s[\text{Pyr}]([\text{Ox}]_0 - ([\text{Pyr}]_0 - [\text{Pyr}])) + k_a([\text{Pyr}]_0 - [\text{Pyr}])[\text{Pyr}], \quad (4)$$

где: k_s – константа скорости одноэлектронного переноса, α – коэффициент, учитывающий долю электронодефицитных звеньев полипиррола, участвующих в образовании комплекса с переносом заряда (коэффициент стерической доступности), $\alpha k_1 = k_a$ – константа скорости комплексообразования, $[\text{Pyr}]_0$, $[\text{Pyr}]$ – начальная и текущая концентрации пиррола соответственно; $[\text{Ox}]_0$, $[\text{Ox}]$ – начальная и текущая концентрации окислителя соответственно; $[\text{PPyr}]$ – текущая концентрация полипиррола и олигомеров пиррола.

Интегрирование уравнения (4) приводит к искомой зависимости текущей концентрации пиррола от времени (5).

$$[\text{Pyr}] = a[\text{Pyr}]_0 / ((k_a - k_s)[\text{Pyr}]_0 + k_s[\text{Ox}]_0 \exp(at)) \quad (5)$$

$$\text{где: } a = (k_a - k_s)[\text{Pyr}]_0 + k_s[\text{Ox}]_0$$

С целью проверки предложенной в настоящей работе кинетической модели была проведена окислительная полимеризация пиррола в водном растворе, как в присутствии, так и в отсутствии поли-(N-винилпирролидона) (ПВП). Варьировались температура проведения реакции, молекулярная масса и концентрация ПВП в реакционной системе.

Так как окислительная полимеризация пиррола сопровождается выделением протонов, то для проведения кинетических измерений был использован метод

потенциометрии. Текущие концентрации протонов определялись путем регистрации рН реакционной системы через заданные промежутки времени.

Текущая концентрация мономера определялась по уравнению (6) исходя из измерений рН реакционной системы во времени.

$$[Pyr] = [Pyr]_0 - k ([H^+] - [H^+]_0) / k \quad (6)$$

где: $[H^+]_0$, $[H^+]$, $[H^+]_k$ – начальная, текущая и конечная концентрации протонов;

$k = ([H^+]_k - [H^+]_0) / [Pyr]_0$ – количество протонов, выделяющихся на один моль вступившего в реакцию пиррола.

Результаты аппроксимации экспериментальных зависимостей текущих концентраций пиррола, рассчитанных по уравнению (6), от времени теоретическим уравнением (5) приведены на Рис. 3. Константы скорости одноэлектронного переноса с молекулы пиррола на персульфат-ион (k_s) составляют 0.01, 0.017 и 0.03 л/(моль·с) при температурах 25, 30 и 35⁰С соответственно. Энергия активации одноэлектронного переноса составляет 84 кДж/моль.

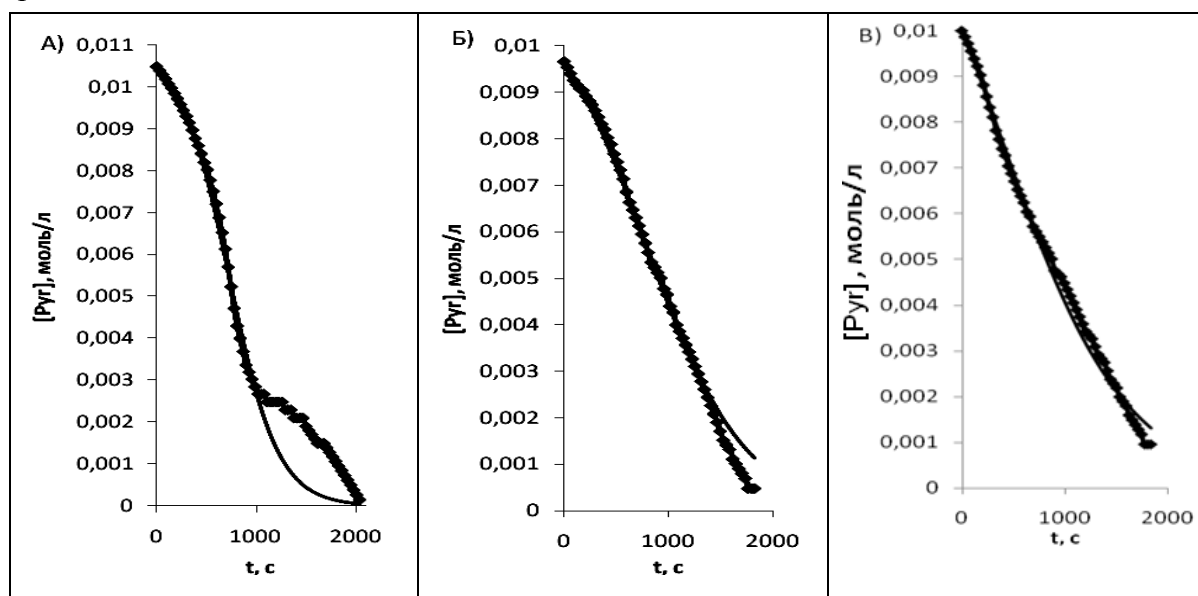


Рис.3. Экспериментальные зависимости текущих концентраций пиррола от времени, аппроксимированные теоретическим уравнением (5) при температурах 25⁰С-А, 30⁰С-Б и 35⁰С-В соответственно.

Высокое значение энергии активации одноэлектронного переноса с молекулы пиррола для окислительно-восстановительных процессов, очевидно, связано с электростатическим отталкиванием отрицательно заряженного персульфат-иона и электроноизбыточного пиррола в переходном состоянии. Это предположение согласуется с низким значением энергии активации окисления пиррола положительно заряженным Fe^{3+} - ионом, которое, согласно данным литературы, составляет 32 кДж/моль.

Автокаталитический характер течения окислительной полимеризации пиррола подтверждается увеличением скорости процесса при диспергировании в реакционной системе полипиррола, синтезированного заранее. Причем, чем выше концентрация диспергированного полипиррола, тем в большей степени увеличивается скорость процесса (Рис. 4).

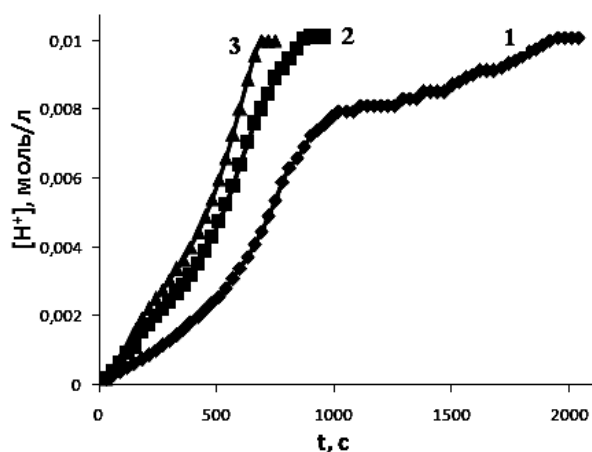


Рис.4. Зависимости текущих концентраций протонов в условиях окислительной полимеризации пиррола двукратным избытком персульфата аммония в водном растворе при температуре 25 °С и концентрации пиррола 0,01 моль/л. Концентрация диспергированного полипиррола: 1 – без полипиррола; 2 – 0,05 г/дл; 3 – 0,1 г/дл.

Данные УФ-спектроскопии подтверждают результаты кинетических измерений методом потенциометрии, о чем свидетельствует хорошая сходимость полученных текущих концентраций пиррола (Рис. 5).

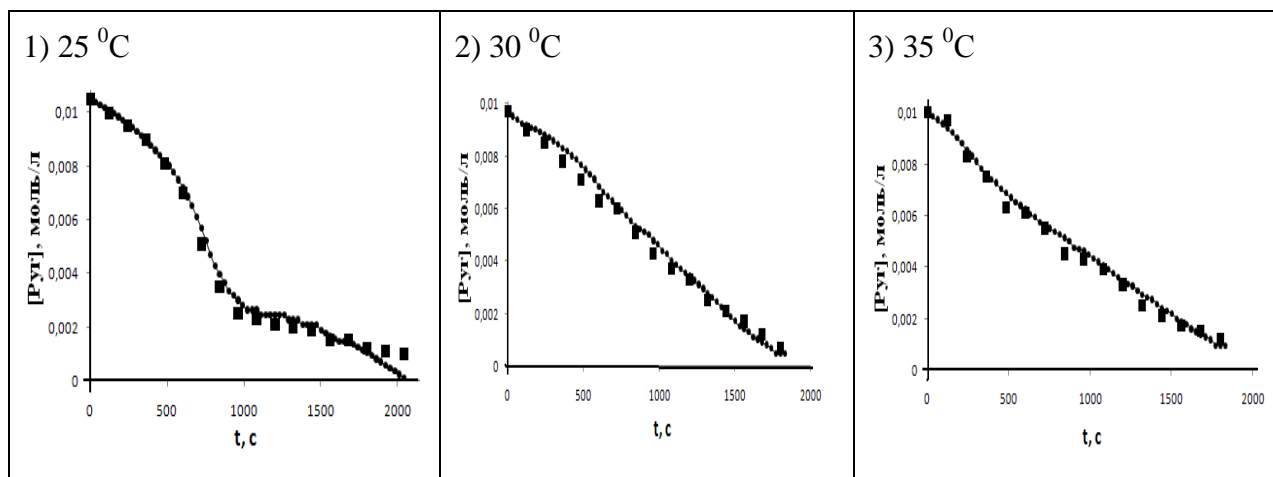


Рис. 5. Текущие концентрации пиррола при его окислении персульфатом аммония (0,02 моль/л) при различных температурах, найденные потенциометрическим методом - \circ и методом регистрации УФ – спектров - \blacksquare . $[Pyr]_0 = 0,01$ моль/л.

Согласно уравнению (4), скорость окислительной полимеризации пиррола сильно зависит от концентрации полипиррола в системе, что определяет влияние стабилизаторов образующихся дисперсий полипиррола на кинетику процесса. В качестве стабилизатора в настоящей работе использовался ПВП. При описании кинетики окислительной полимеризации пиррола в присутствии ПВП под действием персульфата аммония предполагалась справедливость уравнений (4) и (5). В начальный момент времени, когда концентрация олигомеров пиррола мала ($[Pyr]_0 \approx [Pyr]$), а скорость окислительной полимеризации определяется скоростью одноэлектронного переноса, уравнение (5) трансформируется в уравнение (7) с учетом начальных условий проведения эксперимента: $[Pyr]_0 = 0.01$ моль/л и $[Ox]_0 = 0.02$ моль/л.

$$100 \ln(1/[Pyr] + 100) = 529.8 + k_3 t \quad (7)$$

Уравнение (7) линейно в координатах « $100 \ln(1/[Pyr] + 100) - t$ » и хорошо согласуется с экспериментом в области низких концентраций пиррола (Рис. 6).

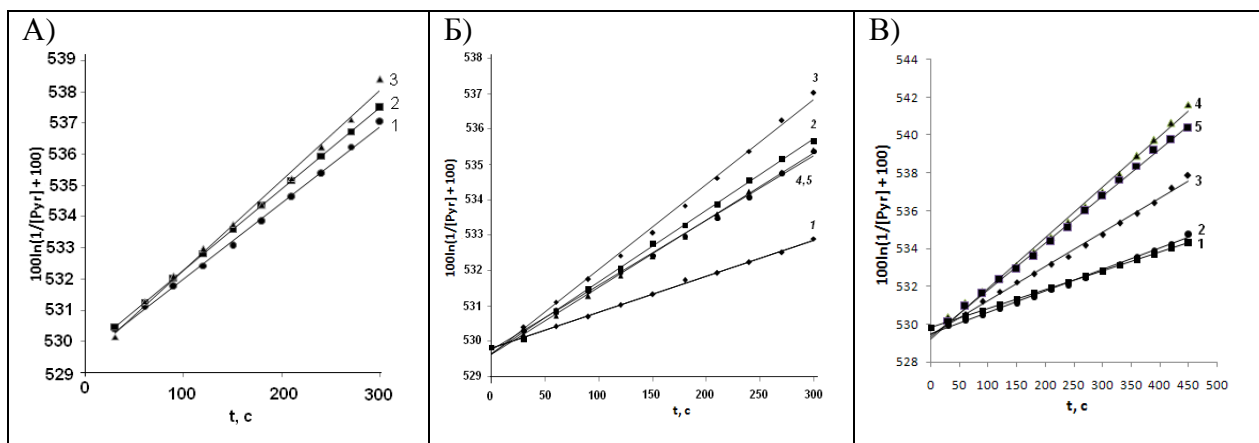


Рис. 6. Зависимость в координатах « $100\ln(1/[Pyr] + 100) - t$ »: А) – при различных температурах 1-25⁰С, 2-30⁰С и 3-35⁰С; Б) - при различных концентрациях ПВП в расчете на составное повторяющееся звено 1-без ПВП, 2- $5 \cdot 10^{-3}$; 3- 10^{-2} ; 4- $2 \cdot 10^{-3}$; 5- $4 \cdot 10^{-3}$ осн.моль/л; В) - для различных молекулярных масс ПВП 1-без ПВП; 2-8 кДа; 3-24 кДа; 4-40 кДа; 5-360 кДа. ($[Pyr]_0=0,01$ моль/л; $[Ox]_0=0,02$ моль/л, $[PVP]_0 = 0,01$ осн.моль/л).

Константы скорости одноэлектронного переноса с молекулы пиррола на персульфат-ион (k_s) в присутствии ПВП составляют 0.024; 0.026; 0.028 л/(моль с) при температурах 25, 30 и 35⁰С соответственно (Рис. 6А). Энергия активации одноэлектронного переноса с молекулы пиррола на персульфат-ион в присутствии ПВП составляет 12кДж/моль. Обращает на себя внимание значительное понижение энергии активации одноэлектронного переноса с 84кДж/моль в отсутствие ПВП, до 12кДж/моль в присутствии ПВП, что может быть объяснено сольватацией переходного состояния одноэлектронного переноса, обладающего выраженным положительным зарядом на пиррольном кольце, нуклеофильным кислородом амидной группы ПВП (схема 4).

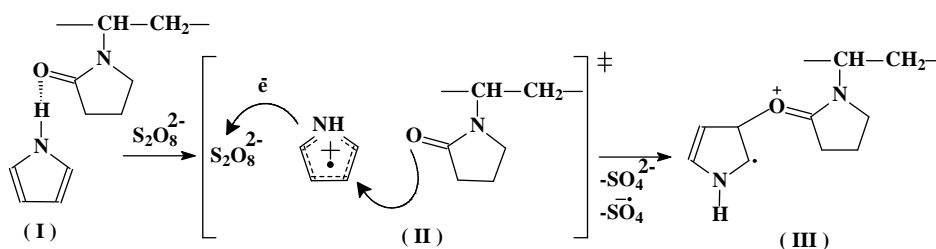


Схема 4.

С увеличением конверсии мономера увеличивается концентрация олигомеров пиррола и полипиррола, оказывающих автокаталитическое действие (схема 3). При высоких конверсиях пиррола, когда концентрация олигомеров пиррола и полипиррола велика, общая скорость окислительной полимеризации определяется скоростью образования КПЗ, а скоростью одноэлектронного переноса можно пренебречь. Это приближение позволяет упростить уравнение (5) в области высоких конверсий пиррола и использовать уравнение (8), линейное в координатах « $\ln(([Pyr]_0 - [Pyr])/[Pyr])/[Pyr]_0 - t$ ».

$$\ln(([Pyr]_0 - [Pyr])/[Pyr])/[Pyr]_0 = k_a t + C \quad (8)$$

где: С – константа.

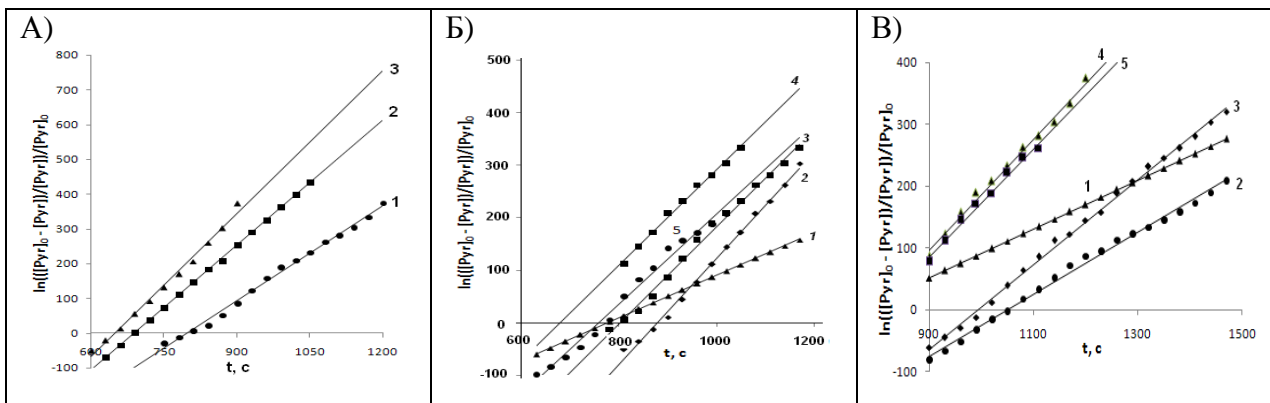


Рис. 7. Зависимость в координатах « $100\ln(1/[Pyr] + 100) - t$ »: А) - для трех различных температур 1-25⁰С, 2-30⁰С и 3-35⁰С; Б) - при различных концентрациях ПВП в расчете на составное повторяющееся звено 1-без ПВП, 2-5·10⁻³; 3-10⁻²; 4-2·10⁻³; 5-4·10⁻³ осн.моль/л; В) - для различных молекулярных масс ПВП 1-без ПВП; 2-8 кДа; 3-24 кДа; 4-40 кДа; 5-360 кДа. ([Pyr]₀=0,01 моль/л; [Ox]₀=0,02 моль/л, [PVP]₀ = 0,01 осн.моль/л).

Константы скорости комплексообразования (k_a) были определены по тангенсу угла наклона прямых в координатах « $\ln(([Pyr]_0 - [Pyr])/[Pyr])/ [Pyr]_0 - t$ » при трех различных температурах 25, 30 и 35⁰С и составляют 0,913, 1,17 и 1,371 л/(моль с) соответственно (Рис. 7А). Энергия активации комплексообразования составляет 31кДж/моль.

В присутствии ПВП в реакционной системе константы скорости k_s и k_a увеличиваются, что связано с сольватацией катион-радикалов пиррола в соответствие со схемой 4. Однако в области высоких концентраций ПВП наблюдается уменьшение соответствующих констант скоростей, что может быть объяснено периферической сольватацией переходного состояния, которая препятствует подходу персульфат-иона, а также ростом вязкости реакционной среды (таблица 1, Рис. 6Б, Рис. 7Б).

Таблица 1. Константы скорости одноэлектронного переноса (k_s [л/(моль с)]) и комплексообразования (k_a [л/(моль с)]) при различных соотношениях начальных концентраций ПВП и пиррола. [Pyr]₀=0,01моль/л, [Ox]₀=0,02моль/л. [PVP]₀- начальная концентрация ПВП.

[PVP] ₀ , ОСНОВО-МОЛЬ/Л	0	5·10 ⁻³	10 ⁻²	2·10 ⁻²	4·10 ⁻²
k_s	10 ⁻²	2·10 ⁻²	2,4·10 ⁻²	1,9·10 ⁻²	1,9·10 ⁻²
k_a	0,37	1	0,92	0,9	0,86

Практически линейное увеличение констант скоростей k_s и k_a наблюдалось также и при увеличении молекулярной массы ПВП в реакционной системе вплоть до достижения ее определенного значения (40 кДа) (таблица 2, Рис. 6В, Рис. 7В).

Таблица 2. Значения констант скоростей одноэлектронного переноса (k_s [л/(мольс)]) и комплексообразования (k_a [л/(моль с)]) в растворах ПВП с различными молекулярными массами [Pyr]₀=0,01моль/л, [Ox]₀=0,02моль/л. [PVP]₀= 0,01моль/л.

M_n (ПВП)·10 ⁻³	Без ПВП	8	24	4	360
k_s	10 ⁻²	1,2·10 ⁻²	1,8·10 ⁻²	2,4·10 ⁻²	2,3·10 ⁻²
k_a	0,37	0,49	0,71	0,89	0,72

3. Размер и форма частиц дисперсной фазы, образующихся в процессе окислительной полимеризации пиррола в водном растворе ПВП

Особенностью окислительной полимеризации пиррола в водном растворе ПВП является образование устойчивой дисперсии без выпадения осадка полипиррола. Образец, полученный лиофильной сушкой водной дисперсии полипиррол – ПВП, растворим в воде. Полоса поглощения в ИК-спектре 1658см^{-1} соответствует валентным колебаниям амидного карбонила чистого ПВП, а максимум поглощения в области 1624см^{-1} , соответствует валентным колебаниям амидного карбонила системы полипиррол-ПВП, предварительно тщательно высушенной от воды. Значительное уменьшение волнового числа и уширение максимума поглощения амидного карбонила свидетельствуют об образовании прочной водородной связи между составными повторяющимися звеньями полипиррола и ПВП (Рис. 8 А). Это указывает на образование частиц дисперсной фазы, построенных цепями полипиррола и ПВП, связанных водородными связями, что равносильно образованию комплекса полипиррол – ПВП. Последнее обстоятельство объясняет высокую стабильность системы и значительный вклад в вязкость системы ПВП – вода полипиррола, образующегося в результате окислительной полимеризации пиррола (Рис. 8 Б).

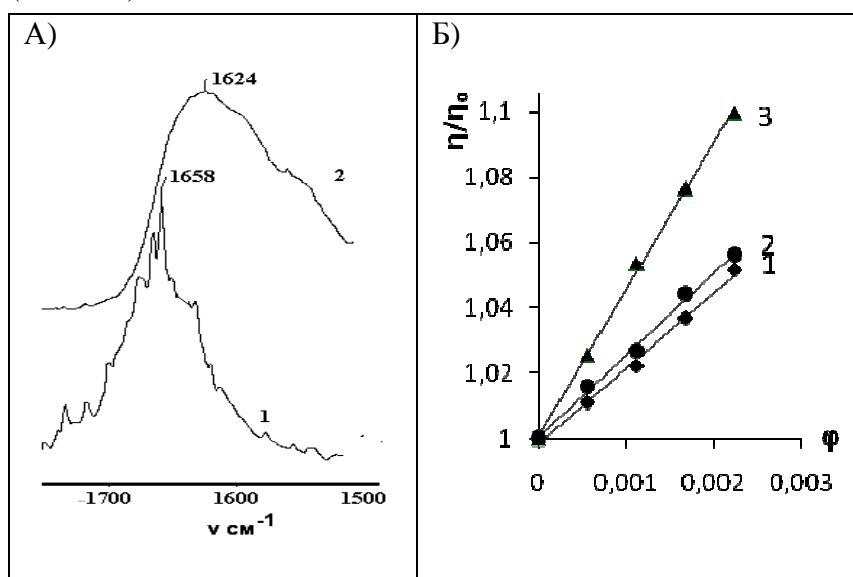


Рис. 8. А) ИК-спектры чистого ПВП – (1) и комплекса полипиррол – ПВП – (2). Б) Зависимости в координатах « $\eta/\eta_0 - \phi$ » для системы полипиррол – ПВП, содержащей ПВП различных молекулярных масс: 1 – 12,5 кДа; 2 – 24 кДа; 3 – 40 кДа.

Линейная зависимость вязкости стабилизированных дисперсий от объемной доли дисперсной фазы свидетельствует об Эйнштейновском поведении коллоидной системы полипиррол – ПВП – вода.

$$\eta/\eta_0 = 1+k\phi \quad (9)$$

где: η_0 – вязкость дисперсионной среды; η – вязкость дисперсной системы;

k – коэффициент формы частиц; ϕ – объемная доля дисперсной фазы.

По тангенсу угла наклона линейных зависимостей (Рис. 6) были определены коэффициенты формы частиц, полученных в водных растворах ПВП различных молекулярных масс (таблица 3). Согласно уравнению Куна-Симха геометрическая форма частиц дисперсной фазы может быть описана эллипсоидом вращения (в пределе цилиндрическим стержнем) с соотношением длин большой и малой полуосей (p), причем параметр (p) связан с коэффициентом формы уравнением (10).

$$k = 14/15 + (p^2/5)[1/(3(\ln 2p - \lambda)) + 1/(\ln 2p - \lambda + 1)] \quad (10)$$

где: p – соотношение длин большой и малой полуосей эллипсоида вращения (отношение высоты к диаметру основания цилиндра); λ – параметр, зависящий от предполагаемой формы частиц, равный 1.5 для эллипсоида вращения и 1.8 для цилиндрического стержня.

Коэффициенты формы частиц дисперсной фазы, а также отношения длин больших и малых полуосей эллипсоида вращения (высоты и диаметра основания цилиндрического стержня), рассчитанные по уравнениям (9) и (10) соответственно, приведены в таблице 3.

Таблица 3. Коэффициенты формы и отношения длин большой и малой полуосей эллипсоида вращения для частиц комплексов полипиррол – ПВП, полученных в водных растворах ПВП различных молекулярных масс.

М (ПВП)	k	p (модель эллипсоида вращения; $\lambda = 1.5$)	p (модель цилиндрического стержня; $\lambda = 1.8$)
12500	23.1	14.3	13.3
24000	25.1	15.1	14.1
40000	44.9	21.7	20.5

Анализ показал, что для всех исследованных молекулярных масс ПВП в водном растворе образуются частицы комплексов полипиррол – ПВП палочкообразной формы, причем моделирование частиц как эллипсоидом вращения, так и цилиндрическим стержнем, приводит к схожим результатам (таблица 3). Кроме того, с увеличением молекулярной массы ПВП в водном растворе уменьшается размер частиц дисперсной фазы (таблица 4).

Таблица 4. Среднечисловые, среднеобъемные (средневесовые) диаметры частиц, полученных окислительной полимеризацией пиррола в водных растворах ПВП различных молекулярных масс. Начальные концентрации пиррола и персульфата аммония составляют 0,01 моль/л и 0,02 моль/л соответственно. Концентрация ПВП 1,11 г/дл. $d_{сч}$ – среднечисловой диаметр частиц дисперсной фазы; $d_{св}$ – средневесовой диаметр частиц дисперсной фазы; $d_{св}/d_{сч}$ – параметр полидисперсности.

Диаметр (d) М (ПВП)	$d_{сч}$, нм	$d_{св}$, нм	$d_{св}/d_{сч}$
8000	1816	1851	1,019
24000	268	879	3,23
40000	211	372	1,763
160000	170	234	1,376
360000	139	191	1,374

Из сказанного следует ожидать потерю устойчивости системы ПВП – полипиррол – вода, при увеличении концентрации полипиррола в дисперсии, так как именно взаимодействия свободных фрагментов цепи ПВП (не участвующих в образовании комплексов полипиррол – ПВП) с дисперсионной средой (водой) стабилизируют систему. С ростом соотношения концентраций составных повторяющихся звеньев полипиррол/ПВП средний диаметр частиц увеличивается, причем увеличение соотношения выше определенного значения приводит к возникновению бимодального

распределения частиц по размерам, что свидетельствует о развитии процессов коагуляции в дисперсной системе.

Таблица 5. Среднечисловые ($d_{сч}$) и средневесовые ($d_{св}$) диаметры частиц дисперсной фазы, усредненные по всем фракциям, в растворах ПВП 40000 различных молекулярных масс в зависимости от мольного соотношения ПВП и полипиррола (ПП) в расчете на составное повторяющее звено. $d_{сч1}$, $d_{сч2}$ - среднечисловые диаметры частиц дисперсной фазы фракций малого и большого размеров соответственно. $d_{св1}$, $d_{св2}$, - средневесовые диаметры частиц, соответствующих фракций малого и большого размеров. $d_{св}/d_{сч}$ – параметр полидисперсности.

ПВП/ПП	$d_{сч1}$, нм	$d_{сч2}$, нм	$d_{сч}$, нм	$d_{св1}$, нм	$d_{св2}$, нм	$d_{св}$, нм	$d_{св}/d_{сч}$
20	161	-	161	228	-	228	1.42
10	211	-	211	372	-	372	1.76
5	122	273	241	363	1104	545	2.26
3.33	161	714	277	188	905	899	3.46
2.5	221	1553	600	-	1751	1751	2.93

4. Получение антикоррозионных покрытий на основе комплексов сополимера аллилглицидилового эфира и N-винилпирролидона с полипирролом

Основным преимуществом систем полипиррол – ПВП является их водосовместимость, что позволяет отливать пленки и наносить покрытия из водных растворов на различные поверхности. Нанесение таких систем на различные поверхности из водной среды открывает возможности использования полипиррола для изготовления различных изделий. В настоящей работе таким методом были получены антикоррозионные покрытия, содержащие полипиррол, на поверхности железа и цинка.

Известно, что полипиррол проявляет значительную антикоррозионную активность, обладая при этом низкой адгезией к металлам. Для устранения этого недостатка в данной работе разработан метод нанесения комплекса сополимера, содержащего 89 % звеньев N-винилпирролидона и 11% звеньев аллилглицидилового эфира (СВПАГЭ) с полипирролом. При этом сополимер обеспечивает адгезию к металлам, а полипиррол ингибирует коррозию. Звенья N-винилпирролидона специфически взаимодействуют со звеньями полипиррольной цепи посредством образования водородной связи, что подтверждается данными ИК-спектроскопии, а звенья аллилглицидилового эфира обеспечивают сшивку покрытия на поверхности металла в процессе сушки за счет раскрытия эпоксидного цикла.

СВПАГЭ получали методом радикальной сополимеризации в растворе 1,4-диоксана при температуре 85⁰С с последующим осаждением полимерного продукта в изопропанол по стандартной методике. Далее СВПАГЭ растворяли в воде, после чего в приготовленном растворе проводили окислительную полимеризацию пиррола в присутствии персульфата аммония. В результате образовывалась стабильная дисперсия комплексов СВПАГЭ – полипиррол, которую наносили на поверхности железа и цинка. Сшивка нанесенного покрытия осуществлялась его сушкой в сушильном шкафу при

температуре 70⁰С. Реакции, лежащие в основе синтеза исследуемого антикоррозионного покрытия, приведены на схеме 5.

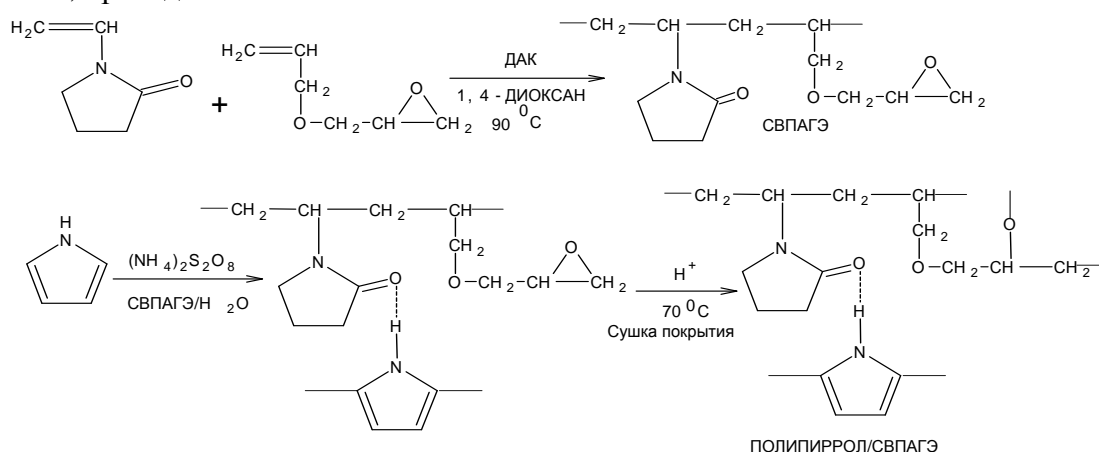


Схема 5.

Для тестирования покрытий на коррозионную стойкость использовался водный раствор HCl, содержащий NaCl и CuSO₄. Последний при взаимодействии с железом выделяет окрашенную медь. Капля указанного раствора наносилась на покрытие. Далее фиксировалось время от момента нанесения капли до выделения на поверхности меди. Это время известно как время защитного действия (ВЗД). Покрытия наносились на поверхности железа и цинка.

Показано, что с увеличением концентрации полипиррола в водной дисперсии ВЗД возрастает, а затем выходит на плато. Это свидетельствует о выраженном ингибировании коррозии полипирролом (Рис. 9).

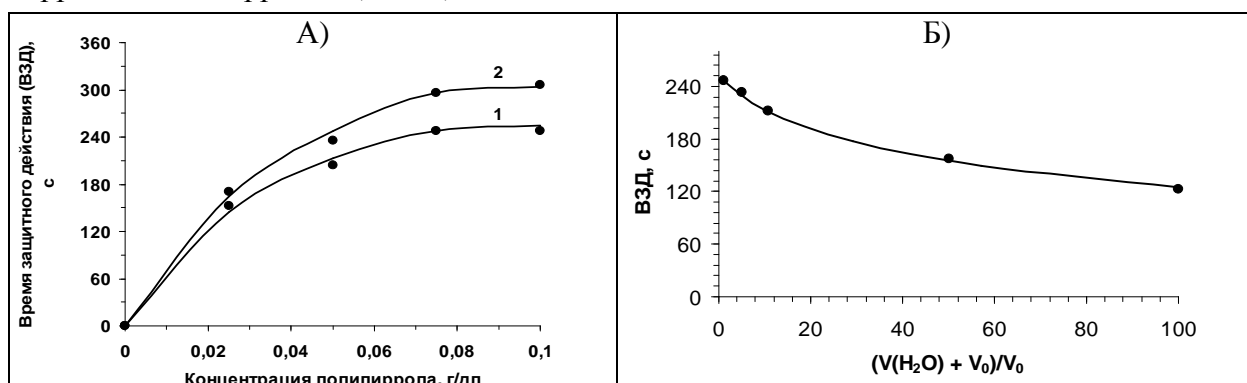


Рис. 9 - А) Зависимость ВЗД покрытий на поверхности: 1 – железа; 2 - цинка от концентрации полипиррола в водной дисперсии. Б) ВЗД покрытий на основе системы полипиррол – СВПАГЭ от разбавления исходного раствора: V₀ – объем дисперсии, содержащей 1 г/мл СВПАГЭ и 0,1 г/мл полипиррола; V(H₂O) – объем дистиллированной воды.

Показано, что ВЗД исследуемых антикоррозионных покрытий больше на поверхности цинка при любых концентрациях полипиррола в дисперсии, чем достигаемое нанесением на поверхность железа. Последний факт, вероятно, объясняется большей восстановительной активностью цинка, что облегчает перенос его электрона с поверхности.

Концентрация полипиррола и СВПАГЭ в водной среде также оказывает значительное влияние на ВЗД наносимых покрытий (Рис. 9Б). При разбавлении исходной водной дисперсии в сто раз ВЗД получаемых покрытий уменьшается только вдвое. Таким образом, можно рассчитывать на значительную экономию в расходе как СВПАГЭ, так и пиррола.

Следует отметить, что независимо от разбавления дисперсии перед нанесением, получаемые покрытия обладают электрической проводимостью около $2 \cdot 10^{-4}$ См/см. Хотя электрическая проводимость таких покрытий весьма мала (проводимость полипиррола может достигать 10^3 См/см), они явно обладают антистатическими свойствами. Так известно, что типичные антистатические покрытия должны иметь электрическую проводимость не менее 10^{-5} См/см.

В целом антикоррозионные покрытия на основе сшитой системы СВПАГЭ – полипиррол обладают хорошей защитной способностью и достаточной адгезией к металлам, а также проявляют антистатические свойства. Также покрытия характеризуются простотой нанесения, что позволяет рассчитывать на возможность их дальнейшего применения.

5. Выводы

1. Предложен механизм окислительной полимеризации пиррола, включающий образование комплекса с переносом заряда между окисленными участками полипиррольной цепи и мономером, объясняющий эффект автокатализа и находящийся в соответствии экспериментальными кинетическими данными.
2. Показано, что кинетическая модель окислительной полимеризации пиррола персульфатом аммония, построенная на основании предложенного механизма, находится в качественном и количественном согласии с результатами эксперимента.
3. Установлено, что цепь полипиррола окисляется с введением карбонильных групп, наличие которых обуславливает его способность деструктурировать в водных растворах щелочей.
4. Методом твердофазной ИК-спектроскопии показано наличие водородных связей между цепями полипиррола и поли-(N-винилпирролидона) в образующихся дисперсных системах.
5. Обнаружено уменьшение размеров частиц дисперсной фазы, образующихся при окислительной полимеризации пиррола в водных растворах поли-(N-винилпирролидона), с одновременным увеличением их анизодиаметричности с ростом молекулярной массы поли-(N-винилпирролидона) в водном растворе.
6. Показано, что константы скорости одноэлектронного переноса и комплексообразования возрастают линейно при увеличении молекулярной массы поли-(N-винилпирролидона) в водном растворе вплоть до достижения ее значения 40 кДа.
7. Получены антикоррозионные покрытия на основе дисперсий полипиррола, стабилизированных сополимером N-винилпирролидона и аллилглицидилового эфира, которые наносились из водного раствора на поверхности железа и цинка и обладали антистатическими свойствами.

6. Список работ, опубликованных по теме диссертации

1. Пискарева А.И., Коршак Ю.В., Межуев Я.О., Штильман М.И. Кинетика одноэлектронного переноса с молекулы пиррола на персульфат-ион // Пластические массы. 2012. № 5. С. 25 – 27.
2. Межуев Я.О., Коршак Ю.В., Штильман М.И., Пискарева А.И. Кинетика и механизм окислительной полимеризации пиррола персульфатом аммония в водном растворе // Вестник Воронежского государственного университета. Серия: Химия. Биология. Фармация. 2012. № 2. С. 42 – 48.
3. Межуев Я.О., Ю.В. Коршак, М.И. Штильман, А.И. Пискарева Активационные параметры одноэлектронного переноса с молекулы пиррола на персульфат-ион // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. 2012. Т.55. № 10. С. 42 – 45.
4. Межуев Я.О., Коршак Ю.В., Штильман М.И., Пискарева А.И., Соловьева И.В. Влияние концентрации поли-(N-винилпирролидона) на скорость окислительной полимеризации пиррола в водном растворе// Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. 2013. № 1. С. 74 – 79.
5. Межуев Я.О., Коршак Ю.В., Ваграмян Т.А., Абрашов А.А., Пискарева А.И., Юрьева Г.А., Штильман М.И. Новые антикоррозионные покрытия на основе сшитых сополимеров пиррола и эпоксидсодержащих соединений // Пластические массы. 2013. № 1. С. 25 – 31.
6. Межуев Я.О., Коршак Ю.В., Пискарева А.И., Штильман М.И. Размер и форма частиц полипиррола в водных растворах поли-(N-винилпирролидона) // Вестник МИТХ. 2013. Т.8. № 1, С. 66 – 70.
7. Mezhuev Y.O., Korshak Yu. V., Shtilman M.I., Piskareva A.I. Polyaniline and polypyrrole complexes – the new water soluble materials for medico – biological use// 2nd Russian – Hellenic Symposium with international participation and young scientist's school. 5-12 may 2011 Crete-Greece, Heraklion. P. 30-31.
8. Solovyova I.V., Piskareva A.I., Mezhuev Ya.O.,Shtilman M.I., Korshak Yu.V. Some aspects of application of polypyrrole – poly(N-vinylpyrrolidone) complex 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.
9. Piskareva A.I., Korshak Yu.V., Mezhuev Ya.O., Solovyova I.V., Shtilman M.I. Polypyrrole as a hemocompatible material // 3^d Russian – Hellenic Symposium with international participation and young scientist's school. 6-13 may 2012 Crete-Greece, Heraklion. P. 47.

Автор выражает благодарность руководителю УНЦ «Биоматериалы», д.х.н., профессору М.И. Штильману и к.х.н. Я.О. Межуеву за их участие в обсуждении полученных результатов и ценные рекомендации в процессе выполнения диссертационной работы.