

На правах рукописи

Киселева

Киселева Светлана Георгиевна

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АНИЛИНА В ГЕТЕРОФАЗНОЙ СИСТЕМЕ

02.00.06 – Высокомолекулярные соединения

**Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук**

Москва – 2003

Работа выполнена в ордена Трудового Красного Знамени
Институте нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева
Российской академии наук.

Научные руководители: доктор химических наук
Карпачева Галина Петровна,
кандидат химических наук
Орлов Андрей Васильевич

Официальные оппоненты:
доктор химических наук, профессор
Волков Владимир Васильевич,
доктор физико-математических наук
Ельяшевич Галина Казимировна

Ведущая организация: Институт проблем химической физики РАН

Защита состоится «11» декабря 2003 года в 10 час. на заседании
диссертационного совета Д 002.234.01 в Институте нефтехимического
синтеза им. А.В. Топчиева РАН по адресу: 119991, ГСП-1, Москва,
Ленинский проспект, 29, конференц-зал.

Афтореферат разослан «6» ноября 2003 года

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук



Сорокина Е.Ю.

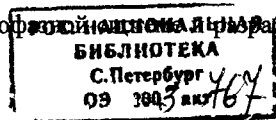
2003-A
19166

Общая характеристика работы.

Полимеры с системой сопряженных двойных связей уже свыше 40 лет служат объектами теоретических и прикладных исследований макромолекулярной химии. Фундаментальные исследования в этой области позволили выявить их необычные свойства, вытекающие из специфической электронной структуры, что вызвало к жизни ряд новых направлений научных исследований и технических приложений.

Обладая высокой стабильностью в условиях эксплуатации, полианилин (ПАНИ) занимает особое место среди полисопряженных систем. Хорошо изученный процесс окислительной полимеризации анилина позволяет, варьируя условия синтеза, получать полимеры с различной химической структурой и комплексом ценных свойств, обеспечивающих широкий диапазон областей его потенциального использования, например, в микроэлектронике, для создания газоразделительных мембран, сорбентов, химических и биосенсоров, в качестве антистатического, электродного, антикоррозионного, электрохромного материала и др. Однако, жесткость полимерной цепи и, как следствие, нерастворимость в большинстве органических растворителей является серьезным препятствием для его широкого практического применения. Получаемые пленки и покрытия имеют плохие механические свойства и для их улучшения приходится вводить добавки, например поливинилового спирта, поливинилхлорида, полиэфиров.

В последние годы возрос интерес к композиционным материалам на основе ПАНИ, что послужило толчком для разработки методов темплайтной, интеркаляционной, межфазной полимеризации анилина, позволяющих непосредственно в ходе синтеза получать материалы с ценными физико-химическими свойствами. В основе этих методов синтеза ПАНИ лежит реакция окислительной полимеризации анилина, протекающая в гетерофазной системе. Однако, до сих пор остаются не изученными особенности протекания полимеризации анилина в этих условиях. Поэтому задача исследования закономерностей полимеризации анилина в гетерофазной системе является актуальной.



методов получения ПАНи покрытий *in situ* представляется актуальной как в научном, так и в практическом аспектах.

Работа выполнена в соответствии с планами научных исследований Института нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН по заданиям РАН (Госрегистрация № 01.9.70001073, по проектам РФФИ №№ 97-03-32730 и 00-03-33194 и 6-ого конкурса-экспертизы проектов молодых ученых РАН по фундаментальным и прикладным исследованиям, проект 118).

Цель работы. 1) исследование особенностей окислительной полимеризации анилина в гетерофазной системе в присутствии субстратов различной природы (твердых и жидких; дисперсных и пленочных; органических и минеральных); 2) изучение структуры ПАНи покрытий, образующихся в ходе полимеризации на поверхности субстратов; 3) с использованием разработанного метода получение бислойных полимерных композиций на основе поливинилтриметилсилана (ПВТМС) и ПАНи и исследование их газоразделительных свойств.

Научная новизна. Впервые установлено, что при химической окислительной полимеризации анилина в присутствии введенного в реакционную систему субстрата химически и кинетически независимо друг от друга протекают два процесса: полимеризация в объеме реакционного раствора и полимеризация на поверхности субстрата – пограничная полимеризация анилина. Изучены кинетические особенности полимеризации анилина в гетерофазной системе в присутствии введенных в реакционную систему субстратов как каталитически активных в реакции окисления анилина, так и инертных.

Впервые осуществлена полимеризация анилина на границе двух несмешивающихся жидкостей (водный раствор кислоты/гексан (толуол) и показано, что образующийся ПАНи инкапсулирует диспергированные в водной фазе капли органического растворителя.

Впервые получены бислойные полимерные композиции на основе ПВТМС и ПАНи и изучены их газоразделительные свойства в зависимости от условий синтеза ПАНи и его химической структуры. Показано, что полученные

композиционные пленки обладают хорошим сочетанием селективности и газопроницаемости для разделения O_2/N_2 , He/CH_4 , He/N_2 , CO_2/CH_4 .

Практическая значимость. Разработанный метод пограничной полимеризации анилина позволяет получать тонкие бездефектные ПАНИ покрытия на поверхностях различной природы, что может быть использовано для получения антистатических, антикоррозионных покрытий, защитных электромагнитных экранов, в мембранных технологиях, для получения композиционных материалов.

Апробация работы. Основные положения работы докладывались на Всероссийской научной конференции «Мембраны-98», Москва, 1998 г.; XVI Менделеевском съезде по общей и прикладной химии, Санкт-Петербург, 1998 г.; на научной конференции МИФИ, Москва 1998 г.; Второй Всероссийской конференции молодых ученых «Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии», Саратов, 1999 г.; на Северо-Кавказской региональной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Перспектива-2000», Нальчик, 2000 г.; на Российско-Украинском симпозиуме по высокомолекулярным соединениям, Донецк, 2001 г.; на 2-ой школе молодых ученых в рамках VII Международной конференции «Наукоемкие химические технологии-2001», Ярославль, 2001 г.; на Всероссийской конференции «Современные проблемы химии высокомолекулярных соединений: высокоэффективные и экологически безопасные процессы синтеза природных и синтетических полимеров и материалов на их основе», Улан-Удэ, 2002 г.; на Международной конференции «Spectroelectrochemistry of Conducting Polymers», Москва 2002 г.; на научной конференции ИНХС РАН, 2003 г.; на XVII Менделеевском съезде по общей и прикладной химии, Казань, 2003 г.

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 4 статьи и 11 тезисов докладов.

Структура и объем диссертации. Работа состоит из введения, пяти глав, выводов и списка литературы. Текст изложен на 58 страницах и включает 35 рисунков и 12 таблиц. Список литературы содержит 226 наименований.

Основное содержание работы.

Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы ее цели, определены научная новизна и возможные области применения.

В первой главе «Литературный обзор» проанализированы и обобщены имеющиеся в литературе сведения о методах синтеза ПАНИ, описаны существующие методы полимеризации анилина на поверхности различных субстратов, рассмотрены возможные механизмы окислительной полимеризации анилина, а также влияние условий полимеризации на основные физико-химические характеристики ПАНИ.

Во второй главе «Экспериментальная часть» приведены характеристики используемых реагентов и растворителей. Подробно описаны методики проведения окислительной полимеризации анилина в присутствии тонко дисперсных твердых субстратов (Al_2O_3 , сополимер стирола и дивинилбензола (полисорб-3)) и жидких (гексан, толуол). Описана методика получения бислойных композиций на основе ПВТМС и ПАНИ. Приводятся все использованные методы исследования и оборудование.

В главах 3-5 излагаются и обсуждаются полученные результаты.

Глава 3. Кинетические особенности окислительной полимеризации анилина в присутствии введенного в реакционную среду субстрата.

Исследованы особенности протекания окислительной полимеризации анилина в гетерофазной системе в присутствии введенных в реакционную среду твердых и жидких субстратов – тонко дисперсных порошков Al_2O_3 и полисорба-3, пленки ПВТМС, гексана и толуола. Несмотря на различия в химической природе, структуре и физическом состоянии субстратов, реакция имеет один общий признак – наличие межфазной поверхности. Поэтому основное внимание в работе уделено влиянию поверхности субстрата на характер реакции полимеризации анилина.

В качестве модельной выбрана реакция окислительной полимеризации анилина в водном растворе соляной кислоты под действием персульфата аммония как наиболее распространенный и хорошо изученный способ

получения ПАНИ. Зависимость выхода ПАНИ от времени при полимеризации в растворе и в присутствии субстратов различной природы имеет S-образный вид, типичный для автокаталитического характера окислительной полимеризации анилина.

Продуктом полимеризации анилина в гетерофазной системе является композиционный материал с поверхностным ПАНИ покрытием. В формировании слоя ПАНИ существенную роль играют физические процессы (сорбция мономера, матричный эффект поверхности, диффузия), а также осаждение образующегося полимера из объема реакционного раствора. В связи с этим исследование зависимости конверсии мономера от времени не дает реального представления о процессе формирования ПАНИ в присутствии субстрата и особенностях протекающих при этом химических процессов. Поэтому при изучении кинетических особенностей образования ПАНИ на поверхности субстрата проводили сравнение зависимостей конверсии мономера и выхода полимера от времени при полимеризации в объеме реакционного раствора (ОП) и в присутствии введенного в реакционную систему субстрата (ПС).

При анализе зависимости выхода ПАНИ и конверсии мономера от времени при полимеризации анилина в объеме реакционного раствора и в присутствии твердого субстрата - тонкодисперсного порошка Al_2O_3 обнаружена существенная разница в индукционных периодах в ОП и ПС. Определенная по кривым зависимости конверсии анилина от времени эта разница составляет $\Delta_1 = t_{\text{инд.конв. (ОП)}} - t_{\text{инд.конв. (ПС)}} = 26$ мин., а по кривым зависимости от времени выхода ПАНИ $\Delta_2 = t_{\text{инд.вых. (ОП)}} - t_{\text{инд.вых. (ПС)}} = 50$ мин. Если бы индукционный период зависел только от каталитического действия Al_2O_3 в реакции окисления анилина до катион-радикала, то Δ_2 и Δ_1 должны были бы быть близкими по величине. Это указывало бы на протекание полимеризации только в объеме реакционного раствора. Тот факт, что Δ_2 значительно больше Δ_1 , свидетельствует об участии межфазной поверхности не только в окислении мономера, но и в дальнейших реакциях рекомбинации катион-радикалов и роста полимерной цепи.

Если бы реакция полимеризации протекала только в объеме реакционного раствора и поверхность субстрата не принимала участия в образовании ПАНИ, увеличение скорости образования ПАНИ в присутствии субстрата определялось бы только увеличением концентрации катион-радикалов в реакционной системе при внесении субстрата. А поскольку реакция образования катион-радикалов напрямую связана с конверсией мономера, то разница между скоростями процесса ОП и ПС на кинетических кривых конверсии мономера и выхода полимера была бы одинаковой. В действительности же имеет место существенное отличие скоростей реакции, определенное из зависимостей конверсии мономера и выхода полимера от времени для ОП и ПС. Оценить эти различия позволяют значения констант скоростей конверсии мономера и образования полимера в ОП и ПС.

Уравнение скорости образования ПАНИ для ПС, выведенное при следующих допущениях: 1) доля побочных реакций минимальна, поэтому $[An]$ и $[P]$ рассчитываются из стехиометрии реакции; 2) для окисления 1 моля анилина требуется 1,25 моль персульфата аммония ($[Ox]$), имеет вид

$$d[P]/dt = k_{1(вых)} ([An]_0 - [P])([Ox]_0 + 0.8[P]) + k_{2(вых)}' [P]([An]_0 - [P]) \quad (2)$$

где $k_{2(вых)}' = k_{2(вых)} \times \delta \times \phi$. Фактор дисперсности $\delta = S_{ПАНИ}/[P]$, где $S_{ПАНИ}$ – поверхность ПАНИ, участвующая в катализе реакции окисления анилина. Коэффициент ϕ , учитывает изменение химической активности (А) и концентрации (С) интермедиатов, сорбированных на поверхности субстрата, а также влияние матричного эффекта (М) поверхности, т.е. $\phi = f(A, C, M)$.

Таблица 3.1.

Значения констант скорости конверсии мономера (ОП/ПС) и выхода ПАНИ

РЕАКЦИЯ	$k_{1(конв)} \cdot 10^3$ $M^{-1} \text{ мин}^{-1}$	$k_{2'(конв)}$ $M^{-1} \text{ мин}^{-1}$	$k_{1(вых)} \cdot 10^4$ $M^{-1} \text{ мин}^{-1}$	$k_{2'(вых)}$ $M^{-1} \text{ мин}^{-1}$
ОП	1,1±0,02	3,31±0,05	5,90±0,14	1,12±0,02
ПС	2,6±0,04	4,50±0,07	16,80±0,25	4,36±0,06

Приведенные в таблице 3.1 значения констант скоростей свидетельствуют о протекании реакции полимеризации анилина не только в объеме реакционного раствора, но и на межфазной поверхности.

Значительная разница в соотношении констант скоростей конверсии анилина и образования ПАНИ $((k_2'_{\text{(вых)}})_{\text{ПС}}/k_2'_{\text{(вых)}})_{\text{ОП}}:(k_2'_{\text{(конв)}})_{\text{ПС}}/k_2'_{\text{(конв)}})_{\text{ОП}}=2,9$ в ОП и ПС говорит о более сложном характере полимеризации анилина в присутствии субстрата.

Показано увеличение на 10-12% выхода ПАНИ при полимеризации анилина в присутствии Al_2O_3 по сравнению с ОП. Это может быть связано прежде всего с активностью Al_2O_3 в процессах окисления, что особенно важно в условиях недостатка персульфата аммония в реакционной системе. Кроме того, при протекании реакции на поверхности субстрата под влиянием матричного и концентрационного эффектов значительно ускоряется процесс роста цепи ПАНИ по сравнению с побочными реакциями, ведущими к увеличению доли низкомолекулярных продуктов.

Изучено влияние соотношения $V_{\text{реакц. р-ра}}/V_{\text{субстрата}}$ на кинетику ПС при постоянстве концентрации (0,02 моль/л) и соотношения реагентов, объема реакционного раствора, температуры реакции. В таблице 3.2 представлены значения констант скоростей $k_{2(\text{вых})}'$ и индукционных периодов в зависимости от соотношения $V_{\text{реакц. р-ра}}/V_{\text{субстрата}}$.

Таблица 3.2.

Константы скорости $k_{2(\text{вых})}'$ и индукционные периоды $t_{\text{инд}}$, в зависимости от

соотношения $V_{\text{реакц. р-ра}}/V_{\text{субстрат}}$

$V_{\text{реакц. р-ра}}/V_{\text{субстрат}}$	$k_{2(\text{вых})}', \text{М}^{-1} \text{мин}^{-1}$	$t_{\text{инд}}, \text{мин}$
5:1	$5,51 \pm 0,07$	20
10:1	$4,36 \pm 0,06$	30
50:1	$1,55 \pm 0,02$	45

Полученные данные свидетельствуют о зависимости скорости образования ПАНИ при ПС от количества субстрата и, следовательно, от площади

межфазной поверхности: чем больше площадь межфазной поверхности, тем выше скорость образования ПАНи и меньше индукционный период.

Чтобы исключить каталитическое действие субстрата на скорость окисления анилина, для исследования кинетических особенностей полимеризации анилина в присутствии инертного по отношению к реакции окисления анилина субстрата использовали полисорб. Несмотря на то, что значения удельной поверхности используемых полисорба-3 и Al_2O_3 близки (~ 120 и ~ 130 m^2/g , соответственно), площади межфазной поверхности в реакции значительно отличаются за счет гидрофобности последнего.

Значения констант скоростей $k_2'_{(конв)}$, $k_2'_{(вых)}$ и индукционных периодов $t_{инд(конв)}$, $t_{инд(вых)}$, при ОП и ПС с полисорбом-3 и Al_2O_3 в качестве субстратов представлены в таблице 3.3.

Таблица 3.3.

Значения k_2' и $t_{инд}$ для ОП и ПС с полисорбом-3 и Al_2O_3 .

Реакции	$k_2'_{(конв)}$, $M^{-1} \text{ мин}^{-1}$	$t_{инд(конв)}$, мин	$k_2'_{(вых)}$, $M^{-1} \text{ мин}^{-1}$	$t_{инд(вых)}$, мин
ОП	$3,31 \pm 0,05$	45	$1,12 \pm 0,02$	85
ПС (полисорб-3)	$6,12 \pm 0,09$	44	$5,40 \pm 0,08$	70
ПС (Al_2O_3)	$4,50 \pm 0,07$	19	$4,36 \pm 0,06$	30

Из представленных данных видно, что при использовании инертного носителя на кривых зависимости конверсии мономера от времени наблюдается увеличение индукционного периода реакции ПС по сравнению с Al_2O_3 . Тот факт, что индукционные периоды при ОП и ПС в присутствии полисорба-3 практически совпадают, свидетельствуют о том, что полисорб-3 не участвует в реакции окисления анилина до катион-радикалов.

Данные, полученные при анализе зависимости выхода ПАНи от времени, указывают на существенную роль внесенного субстрата (даже, если он не участвует в реакции окисления) в снижении индукционного периода и

увеличении скорости образования ПАНи при ПС. В этом случае уравнение скорости образования ПАНи следует записать следующим образом:

$$d[P]/dt = k_{1(\text{вых})}'([An]_0 - [P])([Ox]_0 + 0,8[P]) + k_{2(\text{вых})}'[P]([An]_0 - [P]),$$

где $k_{1(\text{вых})}' = k_{1(\text{вых})} \times \phi_1$ и $k_{2(\text{вых})}' = k_{2(\text{вых})} \times \delta \times \phi_2$. Коэффициенты ϕ_1 и ϕ_2 , учитывают влияние межфазной поверхности на скорость образования ПАНи и определяются изменениями концентрации и химической активности интермедиатов на межфазной поверхности за счет их сорбции и матричного эффекта.

Таким образом, на основании полученных экспериментальных данных можно заключить, что при полимеризации анилина в гетерофазной системе одновременно протекают два существенно разных химических процесса: образование ПАНи на поверхности субстрата и полимеризация анилина в объеме реакционного раствора. Однако гравиметрический метод не дает возможности определить их вклады в формирование ПАНи покрытия.

Для решения этой задачи был изучен процесс образования полимерного покрытия на пленках ПВТМС. Площадь пленки мала по сравнению с размерами реакционного сосуда и не оказывает заметного влияния на течение реакции в объеме. Рост покрытия на поверхности субстрата оценивали по увеличению оптической плотности электронных спектров поглощения в области 500-750 нм.

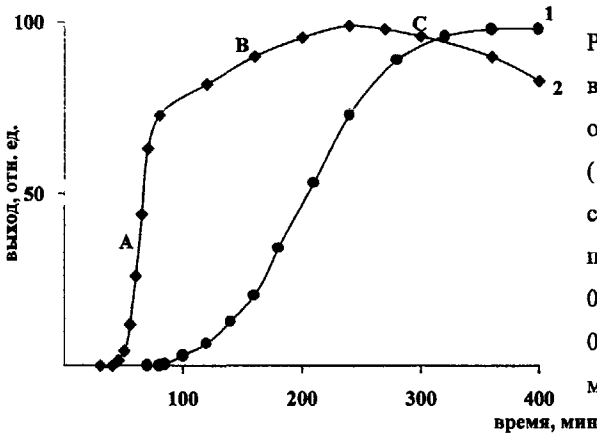


Рис. 3.1. Зависимость выхода ПАНи от времени в объемной полимеризации (1) и в присутствии субстрата (2). Субстрат — пленка ПВТМС. $[анилин] = 0.02$ моль/л, $[(NH_4)_2S_2O_8] = 0.02$ моль/л, $[HCl] = 0.1$ моль/л, $T = 0^\circ C$.

На кривой зависимости от времени выхода ПАНИ, образующегося на поверхности субстрата, четко видны три участка А, В и С. Участок А включает индукционный период. Дальнейшее нарастание слоя ПАНИ протекает с постоянной и высокой относительной скоростью при полном отсутствии полимера, образующегося в объеме реакционного раствора, который мог бы адсорбироваться на поверхности субстрата. Выход ПАНИ на этом участке составляет более 70%. Рост слоя ПАНИ на субстрате продолжается с постоянной, но меньшей скоростью и на участке В. Начало этого участка кривой практически совпадает по времени с началом полимеризации анилина в объеме реакционного раствора (кривая 1). Отсюда следует предположение, что именно участок В характеризует адсорбционную полимеризацию. Этим термином определяется процесс осаждения ПАНИ из водных растворов на поверхности различных субстратов. На долю ПАНИ, образовавшегося в реакционном объеме и адсорбированного на пленке ПАНИ, сформировавшегося на поверхности субстрата на участке А, приходится менее 30%.

Таким образом, основная масса высокомолекулярного ПАНИ образуется на поверхности субстрата по границе раздела фаз за то время, пока полимеризация в объеме еще не началась. Эту реакцию мы назвали пограничной полимеризацией анилина в отличие от известной адсорбционной полимеризации.

Показано, что при увеличении концентрации анилина от 0.02 моль/л до 0.2 моль/л становится трудным разделить реакции пограничной и адсорбционной полимеризации. Кривая выхода ПАНИ на поверхности субстрата приобретает S-образный вид, характерный для объемной полимеризации, что указывает на существенный вклад в данных условиях адсорбционной полимеризации. Высокая скорость реакции нивелирует различие в кинетических кривых образования ПАНИ в объеме раствора и на поверхности субстрата, особенно когда межфазная поверхность мала.

По мере завершения процесса полимеризации на кинетических кривых ПС наблюдается постепенное уменьшение содержания ПАНИ (участок С), доходящее до 20 %. Это может быть связано с постепенной деструкцией

полимера в конце реакции окислительной полимеризации. При этом в выбранном временном интервале не наблюдается снижения выхода ПАНИ в ОП. Когда реакция полимеризации в объеме реакционного раствора протекает еще с высокой скоростью, рост ПАНИ покрытия на пленке ПВТМС уже завершается. Это также подтверждает то, что при полимеризации анилина в гетерофазной системе слой ПАНИ на субстрате начинает формироваться в ходе пограничной полимеризации, а не является результатом адсорбции олигомерных или полимерных продуктов из объема реакционного раствора. Пограничная полимеризация на участке А не зависит от протекания ОП, тогда как участок В, представляющий собой адсорбционную полимеризацию, является ее прямым следствием.

Таким образом, показано, что при полимеризации анилина в гетерофазной системе имеют место два кинетически независимых друг от друга процесса — образование ПАНИ в объеме реакционного раствора и на поверхности внесенного субстрата.

Показано, что закономерности, наблюдаемые для процесса полимеризации анилина в гетерофазной системе твердый субстрат/жидкость выполняются и для полимеризации анилина в системе жидкость/жидкость. В этом случае межфазная поверхность, кроме того, что каталитически инертна, является эквипотенциальной. Время жизни молекул жидкости на межфазной поверхности $\sim 10^{-7}$ сек. Это приводит к ослаблению матричного эффекта поверхности жидкого субстрата. В работе впервые исследована окислительная полимеризация анилина в двухфазной системе вода/гексан, вода/толуол, где в

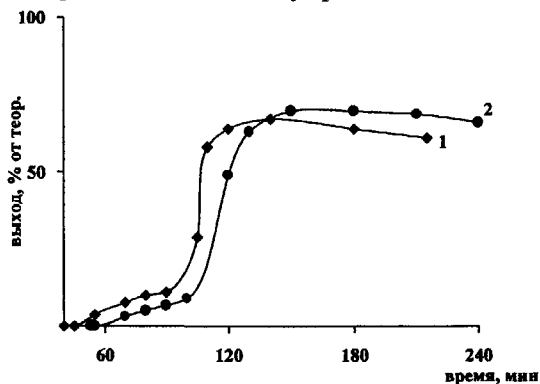


Рис. 3.2 Зависимость выхода ПАНИ от времени при полимеризации в присутствии жидкого субстрата: толуол (1), гексан (2). (Условия как на рис. 3.1)

качестве дисперсионной среды выступает водная фаза реакционного раствора, а роль дисперсной фазы играет толуол или гексан.

На кинетических кривых (рис.3.2) также, как в случае пленки ПВТМС, наблюдаются три участка А, В, С. Как видно из рисунка, кривые 1 и 2 имеют одинаковый характер. Отличия в индукционных периодах могут быть связаны с различием площадей межфазной поверхности при одинаковых условиях реакции и соотношениях объемов органической и водной фаз, вследствие различной природы гексана и толуола.

Кривые 1 и 2 довольно быстро замедляются. Выход ПАНИ при этом составляет не более 10% (участок А). Затем скорость процесса опять нарастает (участок В) и конечный выход полимера достигает 70%. Необходимо отметить, что на этом участке кинетических кривых оценивался суммарный выход ПАНИ (в объеме и на поверхности). Вероятно, что, как и в случае ПВТМС, в системе жидкость/жидкость, участок А кинетической кривой соответствует пограничной полимеризации анилина, протекающей до начала полимеризации в объеме, а участок В – полимеризации в объеме реакционного раствора и адсорбционной полимеризации.

Таким образом, полученные результаты позволяют описать реакцию полимеризации анилина в гетерофазной системе следующим образом. При наличии межфазной поверхности в реакционной системе на ней происходит координация мономера и активных мономерных частиц (катион-радикалов). Их концентрация и химическая активность выше, чем в объеме раствора. Как следствие, скорость окисления анилина возрастает, индукционный период уменьшается. На поверхности начинается образование ПАНИ покрытия. Концентрация мономера в реакционном растворе уменьшается. Скорость пограничной полимеризацией определяется концентрацией мономера и мономерных катион-радикалов, а первичные акты роста цепи происходят на поверхности субстрата. Постепенно с большим индукционным периодом начинается полимеризация в объеме реакционного раствора. С появлением в системе порошка ПАНИ за счет автокатализа концентрация мономера резко падает. При этом доступ мономера к межфазной поверхности ограничивается, и

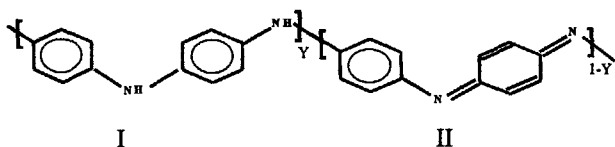
реакция пограничной полимеризации завершается. Образующиеся в реакционном растворе нерастворимые олигомеры и полимеры анилина адсорбируются на межфазной поверхности. В отличие от пограничной полимеризации в адсорбционной полимеризации рост полимерных заготовок происходит в объеме реакционного раствора с последующей агрегацией и адсорбцией на межфазной поверхности.

Таким образом, установлено, что формирование слоя ПАНи на межфазной поверхности в ходе реакции окислительной полимеризации анилина обусловлено тремя, протекающими в системе химическими процессами - пограничной полимеризацией, адсорбционной полимеризацией и деструкцией. Их влияние определяется концентрацией реагентов, временем реакции и соотношением объемов реакционного раствора и субстрата.

Глава 4. Структура полианилинового слоя.

Исследование химической структуры ПАНи покрытия на поверхности твердого дисперсного субстрата (Al_2O_3 , полисорб-3) затруднено из-за невозможности отделения слоя ПАНи от твердого носителя. Полимеризация анилина на жидком субстрате позволяет по окончании реакции удалить жидкий носитель и исследовать химическую структуру образующегося ПАНи. Анализ ИК-спектров образцов ПАНи в нейтральной форме, полученного на гексане и в объеме реакционного раствора, показал, что по всем основным характеристическим полосам поглощения ИК-спектры хорошо согласуются с описанными в литературе.

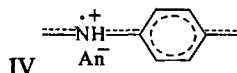
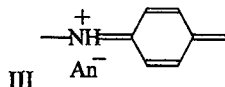
ПАНи, образующийся в гетерофазной системе в условиях пограничной полимеризации имеет смешанную степень окисления, обусловленную чередованием фениленаминовых (I) и хинондииминных (II) звеньев.



Однако, в спектрах образцов имеются существенные отличия. В ИК-спектрах ПАНи, полученного в объеме реакционного раствора и в присутствии жидкого субстрата при концентрации реагентов 0.2 моль/л наблюдаются полосы малой интенсивности в области $1115_{\text{плечо}}$, 1050 , 953 и $850_{\text{плечо}}$ см^{-1} , а также 740 и 690 см^{-1} , обусловленные наличием в структуре полимера 1,2,4- и 1,2-замещенных ароматических колец. В ИК-спектре ПАНи, полученного при низкой концентрации реагентов (0.02 моль/л), что обеспечивает преимущественный вклад в формирование ПАНи пограничной полимеризации, наблюдается лишь слабо выраженное плечо при 830 см^{-1} и очень слабые пики 950 и 745 см^{-1} . Это говорит о минимальном количестве 1,2,4- и 1,2-замещенных ароматических колец в структуре полимера.

Таким образом, полимеризация анилина в присутствии субстрата обеспечивает снижение содержания в полимере дефектных структур, связанных с положением замещения в ароматическом кольце. Это, возможно, связано с ориентационным эффектом межфазной поверхности по отношению к молекулам мономера. Увеличение концентрации реагентов в реакционной смеси способствует повышению доли ПАНи, образующегося в объеме реакционного раствора, обладающего более дефектной структурой.

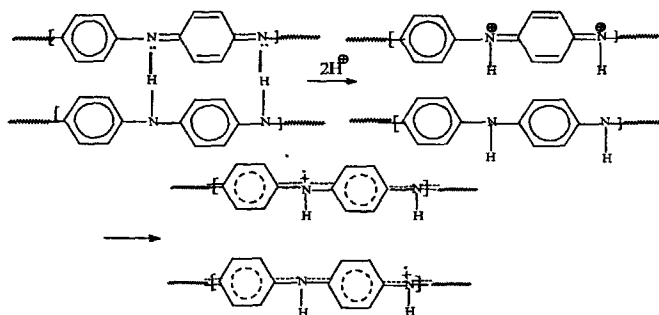
Отличительной чертой ИК-спектров образцов, полученных на гексане, является появление пика 1147 см^{-1} , сопряженного с полосой 1167 см^{-1} . Поглощение в этой области указывает на присутствие свободных носителей заряда. Причем в ПАНи, полученном при низкой концентрации реагентов, интенсивность полосы 1147 см^{-1} выше интенсивности полосы 1167 см^{-1} , что может быть связано с появлением заряженных участков цепи, имеющих следующие структуры:



Наличие заряженных структурных фрагментов не связано с неполным дедопированием образцов, т.к. данные элементного анализа не показывают наличие молекул допанта (Cl) в исследуемых образцах. Характер спектров при

этом практически не изменяется. Кроме того, необходимо отметить, что для ПАНИ, полученного в гетерофазной системе при низкой концентрации реагентов наблюдается довольно высокое фоновое поглощение в области $4000 - 2500 \text{ см}^{-1}$, указывающее на высокую степень сопряжения в этом полимере.

Причиной появления в нейтральной форме ПАНИ, синтезированного в присутствии субстрата, фрагментов, содержащих ион-радикальные звенья, является усиление межцепного взаимодействия регулярно упакованных, благодаря структурирующему действию межфазной поверхности, полимерных цепей. В этом случае возможно образование межцепных комплексов по типу хингидронного из хинодииминных и фениленаминовых звеньев соседних цепей, которые дополнительно стабилизированы образованием водородных связей. В определенных условиях (понижение концентрации реагентов, повышение температуры, изменение pH среды, адсорбция воды) из димерных хингидронных структур образуются катион-радикальные структуры типа полухинонов и солей Вюрстера. Они стабилизируются за счет мезомерного эффекта.



Подтверждением образования заряженных звеньев в структуре нейтрального ПАНИ является расщепление полос поглощения в области 1600 и 1500 см^{-1} и появление нескольких пиков небольшой интенсивности 1616 , 1633 и 1647 см^{-1} (валентные колебания связи $\text{C}=\text{N}$ в изолированных хинодииминных звеньях) и 1461 , 1450 и 1422 см^{-1} (валентные колебания $\text{C}-\text{C}$ связи изолированных бензольных колец). Такие изменения в ИК-спектрах могут быть следствием нарушения последовательностей фениленаминовых и

хиноидиминных звеньев и появления в структуре ПАНИ изолированных катион-радикальных звеньев.

Кроме того, подтверждением существования в структуре нейтрального ПАНИ, полученного в условиях пограничной полимеризации, заряженных звеньев является наличие в электронных спектрах поглощения, наряду с основными полосами в области 325 и 630 нм, поглощения в области 380, 580 и 700 нм, характерного для заряженных фрагментов структуры.

ИК-спектры ПАНИ в солевой форме, полученного в условиях пограничной полимеризации на пленке ПВТМС, с хорошей степенью точности совпадают с литературными данными для протонированного ПАНИ. Наблюдается общий сдвиг полос в низкочастотную область и рост фонового поглощения, характерный для солевой формы ПАНИ. Наблюдается значительное увеличение интенсивности и ширины полос поглощения в области 1300 , 1144 и 1120 см^{-1} , обусловленное появлением заряда и делокализацией электронов вдоль цепи ПАНИ. Обращает на себя внимание расщепление полос в области 1580 и 1480 см^{-1} для ПАНИ, полученного в объеме реакционного раствора. В случае допированной формы ПАНИ это говорит о нарушении выровненности химической структуры полимера и присутствии в нем различных структурных фрагментов: фениленаминовых (I) и хиноидиминных (II), кватернизованных хиноидиминных (III) и катион-радикальных (IV).

Что касается спектров ПАНИ, полученного по реакции пограничной полимеризации, то основными в ИК-спектре являются полосы: 1587 , 1480 см^{-1} (примерно одинаковой интенсивности) и 1295 , 1120 см^{-1} (последняя интенсивнее). Это свидетельствует о катион-радикальной структуре ПАНИ, образующегося на поверхности ПВТМС. Других структур в продуктах реакции на поверхности ПВТМС не наблюдается. Сдвиг последних двух полос в низкочастотную область и увеличение их относительной интенсивности могут быть обусловлены более высокой степенью сопряжения в ПАНИ, образующемся на поверхности полимерной пленки. Это подтверждено батохромным сдвигом длинноволновой полосы в электронном спектре поглощения ПАНИ, снижением ее интенсивности и увеличением ширины что связано с ориентирующим

действием межфазной поверхности на рост макромолекулы в приграничном слое, приводящим к формированию развернутых стержнеобразных молекул ПАНИ. Это обусловлено образованием более планарной структуры между соседними ароматическими кольцами в цепи макромолекулы. При этом снижается количество дефектов в цепи сопряжения и увеличивается его длина. Рост интенсивности в ближней ИК-области электронного спектра поглощения (1000-2500 нм) и появление поглощения свободных носителей в области 2500 нм подтверждает образование линейной структуры ПАНИ, формирующегося на поверхности субстрата.

В процессе роста ПАНИ покрытия происходят изменения его химической структуры, связанные с изменением степени окисления. Наблюдения за изменениями электронных спектров поглощения дедопированных образцов показали, что полимер, образующийся на поверхности субстрата до начала полимеризации в объеме, как и должно быть, имеет более окисленную форму, о чем свидетельствует положение максимума в спектре поглощения в области 560 нм. С началом полимеризации в объеме спектр поглощения сдвигается в область 630 нм и положение его не изменяется до завершения реакции. Положение максимума в спектре поглощения указывает на то, что образующийся полимер имеет стандартную структуру эмеральдинового основания, когда хиноидиминных и фениленаминных звеньев примерно поровну. При этом с началом объемной полимеризации ПАНИ, образовавшийся в реакции пограничной полимеризации, как бы исключается из общей реакции. На его поверхности идет лишь адсорбция полимера, образующегося в объеме, а сам он в реакции катализа окислительной полимеризации уже не участвует. Таким образом, процесс пограничной полимеризации не только кинетически, но и химически не зависит от хода объемной полимеризации анилина.

Особенностью ПАНИ, формирующегося на поверхности субстрата в отличие от полимера, полученного из объема реакционного раствора, является отсутствие дефектных структур и образование полностью допированной катион-радикальной структуры полимера при концентрации кислоты $[HCl] = 0.1$ моль/л.

Необходимо отметить, что в спектре бислойной композиции имеется интенсивный дублет 1247, 1244 см^{-1} (интенсивность второго пика меньше). В ПВТМС в этой области имеется дублет 1250, 1248 см^{-1} , характеризующий группу $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, в котором полоса 1248 см^{-1} является более интенсивной. То есть в спектре бислойной композиции имеет место сдвиг полосы в более низкочастотную область и обращение интенсивностей. Это говорит об изменении структуры приграничного слоя ПВТМС вследствие взаимодействия поверхности подложки и образующегося на ней слоя ПАНИ, что также подтверждается наличием в спектре композиционной пленки интенсивных пиков 841 и 751 см^{-1} , появляющихся в результате низкочастотного сдвига полос в области 860 – 760 см^{-1} , относящихся к валентным колебаниям связи Si-C.

Таким образом, спектральные исследования показали, что при полимеризации анилина в гетерофазной системе в силу ориентирующего эффекта межфазной поверхности растущие в приграничном слое стержнеобразные макромолекулы ориентируются друг относительно друга. Это способствует их плотной упаковке и обеспечивает увеличение межцепного взаимодействия, что является причиной возникновения заряженных звеньев в структуре нейтрального ПАНИ, полученного на поверхности субстрата. В допированном состоянии образующийся на поверхности субстрата ПАНИ имеет полностью катион-радикальную структуру.

Исследование надмолекулярной структуры слоя ПАНИ, образующегося на межфазной поверхности, показало, что в отличие от глобулярной структуры полимера, образующегося в объеме реакционного раствора, ПАНИ, полученный по реакции пограничной полимеризации на пленке ПВТМС, имеет плотную, тонко структурированную текстуру, неразличимую по морфологии.

В случае жидкого субстрата образование ПАНИ слоя происходит на поверхности диспергированных в реакционном растворе капель органической жидкости. При этом образовавшийся полимер инкапсулирует капли жидкого носителя, образуя твердые «скорлупки» ПАНИ. При концентрации мономера 0,2 моль/л ПАНИ покрытие удерживает растворитель внутри капель. При

уменьшении концентрации реагентов до 0,02 моль/л слой ПАНИ становится тонким и при выделении полимера скорлупки разрушаются.

Глава 5. Бислойные композиции поливинилтриметилсилан-полианилин.

В оптимальных условиях пограничной полимеризации анилина получена бислойная композиция, представляющая собой подложку – ПВТМС с тонким слоем ($d=0,5-1$ мкм) ПАНИ на ее поверхности.

В процессе поиска оптимальных условий проведения пограничной полимеризации анилина установлены факторы, влияющие на качество образующихся полимерных покрытий.

Первое - химическая однородность поверхности подложки, отсутствие примесей, которые могут катализировать или ингибировать реакцию окисления, приводя к нарушению целостности покрытия и его равномерности.

Второе – высокая степень гомогенизации реакционного раствора. При низких скоростях перемешивания (3-10 об/мин) наблюдается очаговый рост ПАНИ на микропримесных центрах. Для его предотвращения скорость перемешивания должна быть увеличена до 30-40 об/мин. По данным измерений краевого угла смачивания бездефектная модификация поверхности ПВТМС наблюдается уже на первых минутах реакции при толщинах слоя ПАНИ менее 0,01 мкм.

Третье - проведение процессов дедопирования и передопирования путем длительного выдерживания образцов в дистиллированной воде с последующим медленным доведением pH до требуемого уровня для исключения возникновения локальных напряжений, приводящих к нарушению целостности покрытия.

Газоразделительные свойства композиционных пленок на основе ПАНИ и ПВТМС исследованы по следующим газам: O_2 , N_2 , CO_2 , CH_4 , He. Показано, что коэффициент проницаемости $P_{эф}$ композиционной пленки по всем газам ниже, чем у чистого ПВТМС. Однако эти значения у полученной композиции на два порядка выше, чем у образцов ПАНИ, полученных из раствора. Что касается

селективности газоразделения, то исходная композиционная пленка мало чем отличается от ПВТМС для пар газов O_2/N_2 и CO_2/CH_4 . Для He/N_2 и He/CH_4 после нанесения ПАни покрытия селективность значительно возрастает за счет того, что проницаемость по He падает незначительно по сравнению с O_2 , N_2 , CO_2 , CH_4 .

Дедопирование, приводящее к удалению молекул допанта (HCl) из ПАни и увеличивающее тем самым свободный объем, вызывает рост газопроницаемости более, чем в 2 раза только для O_2 и CO_2 . Газопроницаемость N_2 , CH_4 , He изменяется незначительно. Вероятно, это объясняется не инертным характером O_2 и CO_2 по отношению к эмеральдиновым структурам и возможностью допирования их этими газами. При этом наблюдается существенный рост селективности газоразделения O_2/N_2 до 8,2 и CO_2/CH_4 до 26,8. Таким образом, показано, что композиционная пленка характеризуется незначительным снижением газопроницаемости по сравнению с ПВТМС. При этом в 2-5 раз возрастает селективность.

Передопирование композиционных пленок кислотой того же состава и концентрации (0.1 М HCl), что и при получении, должно было бы восстановить структуру и мембранные характеристики исходной пленки. В действительности наблюдаемая в этом случае газопроницаемость оказалась ниже, чем в исходных образцах. Исключение составил только гелий. Его газопроницаемость не уменьшается и остается на уровне дедопированных образцов. При этом селективность по He/N_2 и He/CH_4 достигает значений 153 и 95, соответственно. Селективность разделения O_2/N_2 и CO_2/CH_4 немногим выше, чем у исходных пленок, но ниже, чем у дедопированных.

Повторное дедопирование передопированных образцов композиционной пленки приводит к результатам практически совпадающим с газопроницаемостью дедопированной пленки, полученной в первом цикле. При этом селективность газоразделения ухудшается. Это может быть связано с упоминавшимся выше возникновением локальных напряжений в двухслойной пленке и, как следствие, появлением микродефектов. Показано, что природа

кислоты не оказывает существенного влияния на газоразделительные параметры.

Зависимость коэффициентов газопроницаемости от кинетического диаметра газов, полученная для композиционной пленки в исходной, дедопированной и передопированной формах, подтверждает диффузионный механизм газопереноса, принятый для мембран на основе ПАНИ. Более того, несколько заниженные значения проницаемости O_2 по сравнению с CO_2 для пленки в дедопированной форме предполагают невысокую растворимость кислорода в слое ПАНИ. Это указывает на большее сходство газоразделительных свойств ПАНИ покрытия композиционной пленки с порошком эмеральдина, чем с пленкой, полученной из раствора в N-метилпирролидоне.

Показано, что изменение условий проведения реакции пограничной полимеризации (концентрации реагентов, кислотности среды, продолжительности реакции) влияет не только на качество ПАНИ покрытия, но и на ее газоразделительные характеристики композиционной пленки.

Показано, что газоразделительные параметры композиционных пленок зависят от условий получения. При концентрациях реагентов меньше оптимальной (0,02 моль/л) начинает превалировать очаговый механизм роста полимера, результатом чего является неоднородность по толщине ПАНИ покрытия. Проницаемость всех исследованных газов при этом повышается с одновременным ухудшением селективности газоразделения.

При концентрациях реагентов выше 0,02 моль/л, газопроницаемость образцов практически не снижается. Как упоминалось выше, с увеличением концентрации реагентов большую роль играет адсорбционная полимеризация, приводящая к образованию на поверхности погранично полученного ПАНИ рыхлого слоя полимера, осажженного из объема реакционного раствора. Практически не участвуя в процессе газоразделения, этот слой лишь ухудшает качество покрытия, что сказывается на селективности газоразделения. Так, в ряду концентраций 0.02; 0.03; 0.04 моль/л селективность по O_2/N_2 падает с 8.2 до 6.0 и далее до 5.5.

Увеличение продолжительности реакции полимеризации более 2 час. ведет к началу деструктивных процессов в ПАНИ покрытия, уменьшая его толщину и увеличивая концентрацию дефектов, что приводит к росту газопроницаемости, но снижает селективность.

Нанесение на поверхность ПВТМС последовательно двух слоев ПАНИ. приводит к резкому снижению газопроницаемости O_2 , N_2 , CO_2 , CH_4 . Эти значения близки к показателям допированных образцов. При этом газопроницаемость He практически не изменяется, в результате чего селективность разделения по He/CH_4 двухслойной (по ПАНИ) композиционной пленки оказалась равной 155. За счет резкого снижения газопроницаемости CH_4 высоких значений достигает и селективность по $CO_2/CH_4 = 36.3$.

Таким образом, метод пограничной окислительной полимеризации анилина позволяет непосредственно в ходе синтеза, минуя стадии выделения полимера, его нейтрализации, растворения и отливки пленок из высококипящих растворителей получать композиционные материалы для газоразделения на основе ПВТМС с ПАНИ покрытием.

Сравнение полученных нами данных с газоразделительными характеристиками большого числа полимерных материалов показывает, что композиционные пленки на основе ПВТМС и ПАНИ по большинству газов обладают удачным сочетанием селективности и газопроницаемости, особенно для разделения O_2/N_2 , He/CH_4 , He/N_2 , CO_2/CH_4 , что делает их перспективными для практического использования в мембранных технологиях газоразделения.

Выводы.

1. Изучена химическая окислительная полимеризация анилина в гетерофазной системе и впервые показано, что в присутствии введенного в реакционную среду субстрата химически и кинетически независимо друг от друга протекают два процесса: полимеризация в объеме реакционного раствора и полимеризация на поверхности субстрата – пограничная полимеризация анилина.

2. Показано, что в реакции пограничной полимеризации анилина, независимо от химической природы и агрегатного состояния субстрата, рост полимерной цепи осуществляется на межфазной поверхности в отличие от адсорбционной полимеризации, когда имеет место осаждение на поверхности полианилина, образовавшегося в объеме реакционного раствора.
3. Впервые осуществлена окислительная полимеризация анилина на границе несмешивающихся жидкостей (водный раствор кислоты/гексан (толуол)) и показано, что образующаяся полимерная пленка инкапсулирует диспергированные в водной фазе капли органического растворителя.
4. Установлено, что ориентирующее влияние межфазной поверхности обуславливает формирование стержнеобразных молекул полианилина, что обеспечивает их плотную упаковку. Это способствует увеличению межцепного взаимодействия, приводящего к образованию катион-радикальных звеньев в нейтральной форме полианилина.
5. Показано, что формирующийся на поверхности субстрата полианилин в допированном состоянии имеет полностью катион-радикальную структуру.
6. Впервые получены бислойные полимерные композиции на основе поливинилтриметилсилана и полианилина и изучены их газоразделительные свойства в зависимости от условий проведения пограничной полимеризации, формы полианилина, природы допирующего агента. Показано, что полученные композиционные пленки обладают удачным сочетанием селективности и газопроницаемости для разделения O_2/N_2 , He/CH_4 , He/N_2 , CO_2/CH_4

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях

1. Киселева С.Г., Орлов А.В., Сырцова Д.А. Новые композиционные материалы для газоразделительных мембран. Труды МИФИ-98, ч.IV, с.161-162.
2. Л.Э. Старанникова, Д.А. Сырцова, А.В. Орлов, С.Г. Киселева, В.В. Тепляков, Г.П. Карпачева. Газоразделительные свойства полимерных композиций на основе полианилина. Тезисы докладов Всероссийской научной конференции «Мембраны-98», Москва, 1998. с.75.
3. А.В. Орлов, С.Г. Киселева, Л.Э. Старанникова, Д.А. Сырцова, Г.П. Карпачева, В.В. Тепляков. Новые полимерные композиции на основе полианилина для процессов газоразделения. Тезисы докладов XVI

- Менделеевского съезда по общей и прикладной химии, Санкт-Петербург, 1998. т.2, с.424-425
4. О.Ю. Юрченко, С.Г. Киселева, А.В. Орлов, Г.П. Карпачева. Пограничная полимеризация анилина. Тезисы докладов Второй Всероссийской конференции молодых ученых «Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии». Саратов, 1999. с.209.
 5. А.В. Орлов, С.Г. Киселева, О.Ю. Юрченко, Г.П. Карпачева. Особенности окислительной полимеризации анилина в присутствии дополнительно внесенного субстрата. Высокомолекулярные соединения. А. 2000. т.42, с.2023-2032.
 6. С.Г. Киселева, О.Ю. Юрченко, А.В. Орлов. Особенности окислительной полимеризации анилина в присутствии дополнительно внесенного субстрата. Сб. материалов Северо-Кавказской региональной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Перспектива-2000». Изд-во Кабардино-Балкарского Государственного Университета. Нальчик, 2000. с.128-131.
 7. А.В. Орлов, О.Ю. Юрченко, С.Г. Киселева, В.С. Разуваева, Г.П. Карпачева. Гетерогенный сорбент на основе полианилина. Высокомолекулярные соединения. А. 2001. т.43. № 5. с.890-895.
 8. С.Г. Киселева, А.В. Орлов, Г.П. Карпачева. Окислительная полимеризация анилина в присутствии дополнительно внесенного субстрата. Тезисы докладов Российско-Украинского симпозиума по высокомолекулярным соединениям. Донецк, 2001. с.113.
 9. С.Г. Киселева, О.Ю. Юрченко, А.В. Орлов, Г.П. Карпачева. Композиционные материалы на основе полианилина. Тезисы докладов II Международной школы молодых ученых в рамках VII Международной конференции «Наукоемкие химические технологии-2001». Ярославль, 2001, с.159-161.
 10. A.V. Orlov, S.G. Kiseleva, O.Yu. Yurchenko, G.P. Karpacheva, L.V. Lukacheva, V.V. Teplyakov. Abstracts of presentation of II East-Asian Symposium "Polymers for Advanced Technologies". Volgograd, 2001. p.143-144.
 11. Г.П. Карпачева, А.В. Орлов, С.Г. Киселева, С.Ж. Озкан, О.Ю. Юрченко. Новые подходы к синтезу электроактивных полимеров. Тезисы Всероссийской — конференции «Современные проблемы химии высокомолекулярных соединений: высокоэффективные и экологически безопасные процессы синтеза природных и синтетических полимеров и материалов на их основе». Улан-Удэ, 2002. с.82.
 12. G.P. Karpacheva, A.V. Orlov, S.G. Kiseleva, S.Zh. Ozkan, O.Yu. Yurchenko. New approaches for synthesis of electroactive polymers. Book of Abstracts of International Conference «Spectroelectrochemistry of Conducting Polymers». Moscow, 2002. p.89-90.
 13. С.Г. Киселева, А.В. Орлов, Г.П. Карпачева, Г.Н. Бондаренко. Полимеризация анилина в гетерофазной системе. Тезисы докладов научной конференции ИХХС РАН. Москва, 2003. с.21.
 14. A.V. Orlov, S.G. Kiseleva, G.P. Karpacheva, V.V. Teplyakov, D.A. Syrtsova, L.E. Starannikova, T.L. Lebedeva. Composite films based on polyaniline: structure and gas separation properties. J.Applied Polymer Science. 2003.v.89. p.1379-1384.

15. С.Г. Киселева, А.В. Орлов, О.Ю. Юрченко, Г.П. Карпачева. Полимеризация анилина в гетерофазной системе. Тезисы докладов XVII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. Казань, 2003. с.195.

Принято к исполнению 3/11/2003
Исполнено 4/11/2003

Заказ № 414
Тираж: 100 экз

ООО «НАКРА ПРИНТ» ИНН 7727185283
Москва, Балаклавский пр-т, 20-2-93
(095) 318-40-68
www.autoreferat.ru

2005-A
19166

#19166