

УДК 544.4.678.744.7

ОСОБЛИВОСТІ ОКИСНЮВАЛЬНОЇ ПОЛІКОНДЕНСАЦІЇ АНІЛІНУ ЗА НАЯВНОСТІ ВОДОРОЗЧИННИХ ПОЛІМЕРІВ

В. Дутка, Г. Заставська, Г. Стасишин, М. Коваль

*Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна
e-mail: gzastavska@gmail.com*

Вивчено кінетику окиснювальної поліконденсації аніліну в полімерних матрицях поліметакрилової кислоти (ПМАК) та полівінілового спирту (ПВС). У всіх випадках полімерна матриця чинить вплив на швидкість процесу. Формування поліаніліну за наявності водорозчинного полімеру має дві стадії, які свідчать про автокаталітичний характер процесу окиснення. На кінетику окиснювальної поліконденсації впливає спосіб підготовки реакційного середовища. Вивчено процеси набрякання зазначених спирту, кислоти у водних розчинах. З'ясовано, що ступінь набрякання залежить від природи полімерної матриці та рН середовища. Дослідження в'язкості й електропровідності водних розчинів ПМАК й ПВС з аніліном свідчать про взаємодію мономеру з полімерною матрицею. У ході окиснювальної поліконденсації аніліну за наявності полівінілового спирту та поліметакрилової кислоти ПВС отримують полімер-полімерні композити, які мають електропровідні та плівкоутворювальні властивості.

Ключові слова: поліметакрилова кислота, полівініловий спирт, поліанілін, полімер-полімерні композити, електропровідні полімери.

Полімер-полімерні композиційні матеріали (ППМ) мають комплекс цінних властивостей, тому їхньому одержанню та вивченню фізико-хімічних властивостей приділяють велику увагу [1–3]. Важливу роль в одержанні таких полімерів відіграє сумісність обох типів макромолекул і можливість кожного з компонентів виявляти свої ліпші якості. Особливу увагу дослідників сконцентровано на одержанні матеріалів, які б мали електропровідні та плівкоутворювальні властивості. Такі ППМ можна отримувати, проводячи окиснювальну полімеризацію похідних аніліну за наявності водорозчинних полімерів. Треба очікувати, що в разі використання в композитах електропровідних полімерів матриць з високо-пластичними властивостями, зокрема з поліакрилатами, полікарбонатами, полівінілхлоридом тощо. [4, 5] можна отримувати ППМ з особливими властивостями. Особливий інтерес останнім часом викликають композити на основі полівінілового спирту [6] та поліметилметакрилату (ПММА) [7]. Композити ЕПП з діелектричними матрицями перспективні для використання як мембрани для розділення газів. Сьогодні добре вивчено хімічні та електрохімічні методи синтезу полімерів, зокрема поліаніліну (ПАН) [8]. Науковий інтерес до ароматичних полімерів зумовлений їхніми властивостями, насамперед, високою термічною стабільністю та електропровідністю. Полімер-полімерні композити на основі ПВС мають унікальні плівкоутворювальні властивості, тому вивченню умов їхнього одержання та дослідження фізико-хімічних параметрів приділяють значну увагу [9].

Ми дослідили особливості одержання полімер-полімерних композитів (ПАН), полівінілового спирту (ПВС) та поліметакрилової кислоти (ПМАК). Такі композити містять полімерні поліаміноарени, здатні змінювати забарвлення, і відповідно, спектральні характеристики під дією електричного поля або температури та мають добрі плівкоутворювальні властивості [6, 10].

У роботі використовували ПВС з молекулярною масою 120 000, яку визначали віскозиметрично. Молекулярна маса ПМАК становила 35 000, а ПАК 20 000. Для виготовлення розчинів використовували бідистильовану воду. Відносну в'язкість отриманих композицій вимірювали віскозиметром ВПЖ-2. Час витікання досліджуваних розчинів та води визначали з точністю до 0,2 с. За відношенням часу витікання розчину до часу витікання води визначали відносну в'язкість розчинів η . Питому електропровідність σ вимірювали при 293 К в атмосфері аргону використовуючи міст змінного струму Р5021 за частоти 0,8 кГц. У всіх випадках похибка у визначенні електропровідності не перевищувала 3,0 %. Швидкість набрякання визначали на набухнометрі Догадкіна, швидкість окиснювальної поліконденсації – спектрофотометрично на фотоелектроколориметрі КФК-2 .

Важливою стадією процесу одержання ППМ є підготовка розчинів водорозчинних полімерів, які застосовують у ході окиснювальної поліконденсації. Першою стадією розчинення ПВС, ПМАК чи поліакрилової кислоти (ПАК) є процес набрякання полімерної матриці. Оскільки ПМАК, ПАК та ПВС містять карбоксильні й гідроксильні групи, то слід очікувати впливу рН середовища на першу стадію процесу набрякання досліджуваних полімерів. Вивчення кінетики процесу набрякання підтверджує наш висновок. Перша стадія набрякання триває від 25 до 45 хв. Надалі в разі інтенсивного перемішування утворюється в'язкий полімерний розчин, додавання до нього аніліну та пероксидисульфату амонію дає змогу формувати полімер-полімерні комплекси. Кінетика набрякання полімерних матриць у буферних розчинах показана на рис. 1,2. Криві набрякання, мають вигляд класичних залежностей з виходом на ділянку "плато", яка відповідає максимальному ступеню набрякання.

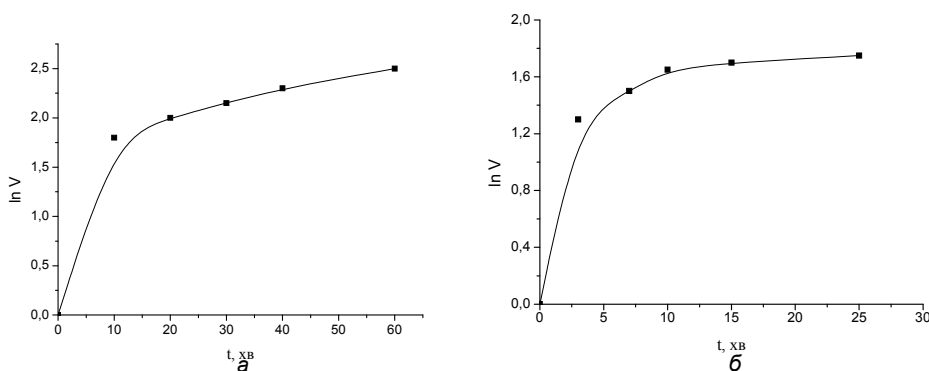


Рис. 1. Кінетика набрякання поліакрилової кислоти *a* та полівінілового спирту *б* при рН = 6,78.

Досліджувані полімери мають різний ступінь набрякання H , причому найбільше значення H має ПВС, яке дорівнює 10,5 мл/г, при pH 6,78 для ПАК та ПМАК ступені набрякання значно нижчі і становлять 4,63 та 3,99 мл/г відповідно. Оскільки синтез ППК проводять у кислих розчинах та доцільно дослідити процеси набрякання полімерів у розчинах при $pH < 2$. Для досліджень використали матриці ПАК, ПВС та ПМАК.

Як і треба було очікувати, у кислих середовищах числові значення H зменшилося, причому для ПВС це зменшення найбільше, тоді як для ПАК та ПМАК зміна ступеня набрякання невисока. Як можна бачити з наведених результатів, максимальні ступені набрякання вінілових полімерів у кислих розчинах значно зменшуються порівняно з нейтральними ($pH = 6,86$) і не перевищують 4,45 мл/г. Найбільший ступінь набрякання характеризується ПАК, за нею іде ПВС, а ПМАК має найнижчий ступінь набрякання, що збігається з результатами, отриманими в нейтральних розчинах.

Максимальні ступені набрякання H досліджуваних полімерів наведені у табл. 1.

Таблиця 1

Максимальні ступені набрякання полімерів при різних pH , мл/г

pH середовища	Полівініловий спирт	Поліметакриловакислота	Поліакриловакислота
6,86	10,5	3,99	4,62
1,68	4,25	3,64	4,45

Імовірно, різні ступені набрякання полімерів пов'язані з їхньою структурою та наявністю вільного об'єму. У процесі набрякання відбувається збільшення розмірів зразка зі збільшенням кількості розчинника, що дифундував у полімер. У цьому разі відстань між макромолекулами поступово зростає. Проникнення молекул розчинника між макромолекулами полімеру приводить до збільшення відстані між окремими сегментами та ланцюгами полімеру.

З огляду на ступені набрякання матриць ПМАК і ПВС саме ці полімери обрано для формування композитів з електропровідним полімером – ПАН.

Отримані результати свідчать про можливість взаємодії полімерна матриця–анілін (АН). Методом віскозиметрії визначено відносні в'язкості полімерних розчинів різної концентрації ПВС, ПМАК та композицій, які містили досліджувані полімери і 0,002 моль/л аніліну. Збільшення кількості ПВС у водному розчині приводить до зростання відносної в'язкості (див. рис. 2). Уведення до водного розчину аніліну приводить до невеликого зростання відносної в'язкості порівняно з вихідним розчином ПВС. Цей факт свідчить про взаємодію полімерна матриця–АН, яка призводить до зміни конформаційного стану макромолекули ПВС та зростання в'язкості (див. рис. 2).

Збільшення концентрації іоногенного полімеру ПМАК приводить до зростання відносної в'язкості, а додавання до розчину 0,002 моль аніліну значно збільшує η (див. рис. 2) порівняно з ПВС. Додаток АН до розчину ПМАК приводить до утворення солеподібної сполуки, яка більш здатна до дисоціації, ніж вихідний полімер. Збільшення ступеня дисоціації приводитиме до зміни конформаційного стану ПМАК, що і впливатиме на відносну в'язкість розчину.

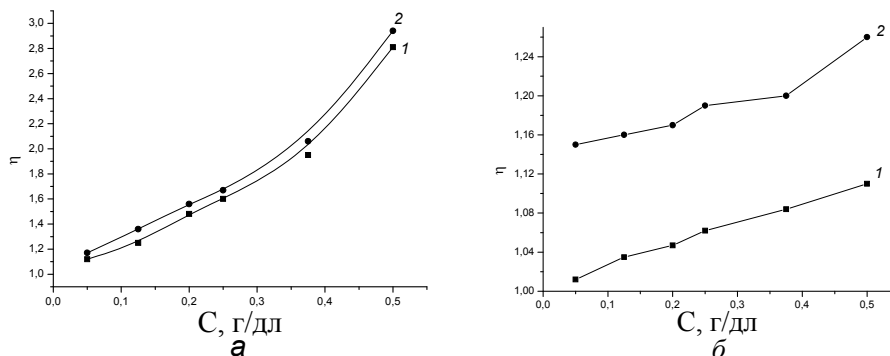


Рис. 2. Залежність відносної вязкості η розчинів ПВС (1. а) і ПВС з додатком аніліну (2. а) та ПМАК (1. б) і ПМАК з додатком аніліну (2. б) від концентрації полімерів.

Вивчення електропровідності розчинів ПВС і ПМАК з аніліном підтверджує висновок про взаємодію полімерна матриця–мономер. Залежність електропровідності досліджуваних розчинів ПВС і ПМАК з доданками 0,002 моль аніліну показано на рис. 3.

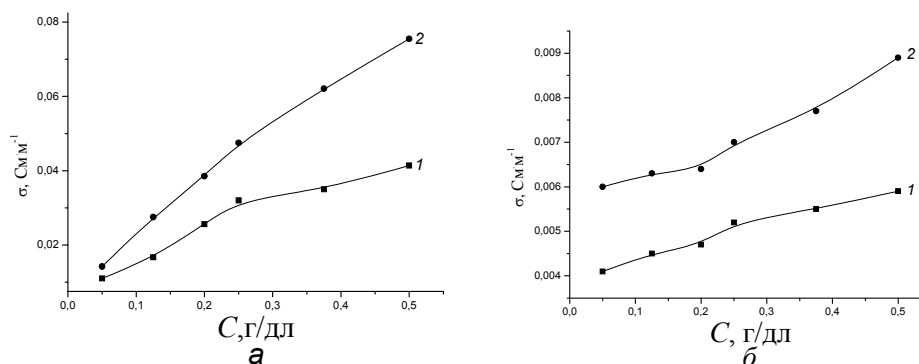


Рис. 3. Залежність електропровідності водних розчинів полімерів від концентрації: а) – ПМАК (1); ПМАК-Ан (2); б) – ПВС (1); ПВС- Ан (2).

Зазначимо, що електропровідність розчинів з ПМАК значно вища ніж розчинів з ПВС. Зростання концентрації ПМАК та ПВС в розчині приводить до зростання електропровідності, причому σ ПМАК більша, ніж σ ПВС. Додавання Ан до розчинів ПМАК приводить до пропорційного зростання електропровідності. Електропровідність композитів ПМАК та ПМАК-Ан містить дві складові електропровідності полімерної матриці та електропровідність аніліну.

У випадку розчинів ПВС зростання концентрації полімеру приводить до збільшення σ , а додавання до розчину 0,02 моль/л Ан суттєво збільшує електропровідність. Причому криві зміни електропровідності в обох випадках практично паралельні й відрізняються від відповідних залежностей для ПМАК. Така залежність може свідчити, що полімерна матриця ПВС має слабку електропровідність порівнянно з ПМАК. Залежність відносної в'язкості та електропровідності досліджуваних систем за різного вмісту Ан показано на рис. 4. Концентрація полімерів у всіх випадках дорівнювала 0,5 г/дл.

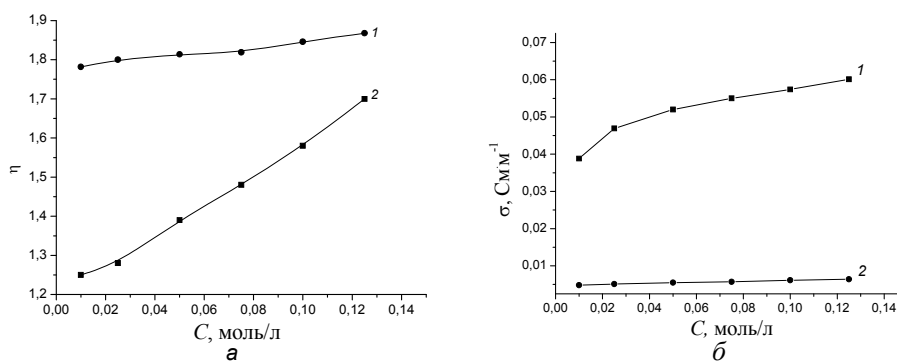


Рис. 4. Залежність в'язкості η (а)-ПВС-Ан (1), ПМАК-Ан (2) і електропровідності σ (б) ПМАК-Ан (1), ПВС-Ан (2) полімеру від концентрації аніліну.

Дослідження в'язкості та електропровідності вихідних полімер-полімерних композицій за різного вмісту аніліну підтверджують висновок про взаємодію між молекулами полімерних матриць та мономеру Ан. В'язкість розчинів ПВС-Ан – висока і слабо зростає зі збільшенням концентрації мономеру. У випадку розчину ПМАК-Ан зростання концентрації аніліну приводить до значного збільшення η , що свідчить про значну взаємодію між макромолекулами полімеру та азотовмісного мономеру. Як і треба було очікувати електропровідність розчинів ПВС-Ан невисока і слабо зростає зі збільшенням вмісту Ан. Числові значення σ для розчинів ПМАК-Ан значно вищі, ніж для розчинів ПВА-Ан. Хід залежності зміни електропровідності розчинів ПМАК-Ан від зміни концентрації АН підтверджує висновок про взаємодію макромолекул полімерної матриці з молекулами мономеру Ан.

Композити електропровідного полімеру поліаніліну з полівініловим спиртом отримували, додаючи до розчинів, які містили полімер та Ан, пероксиди сульфат амонію (ПДСА). Кінетику окиснювальної поліконденсації визначали за зміною оптичної густини розчину за фіксованої довжини хвилі в разі різних вихідних концентрацій ПВС відображено на рис. 5.

Зміна оптичної густини з часом засвідчує, що кінетика окиснювальної поліконденсації Ан в розчинах полімеру складна. Можна виокремити 2 основні ділянки зміни оптичної густини в часі. На першій стадії процесу, який відбувається з індукційним періодом формуються активні центри, після певного часу простежується перехідна ділянка, після якої оптична густина змінюється дуже швидко. Такі кінетичні криві характерні для автокаталітичних процесів. Побудова кінетичних кривих у логарифмічних координатах дала змогу визначити константи швидкості першої та другої стадій процесу (табл. 2).

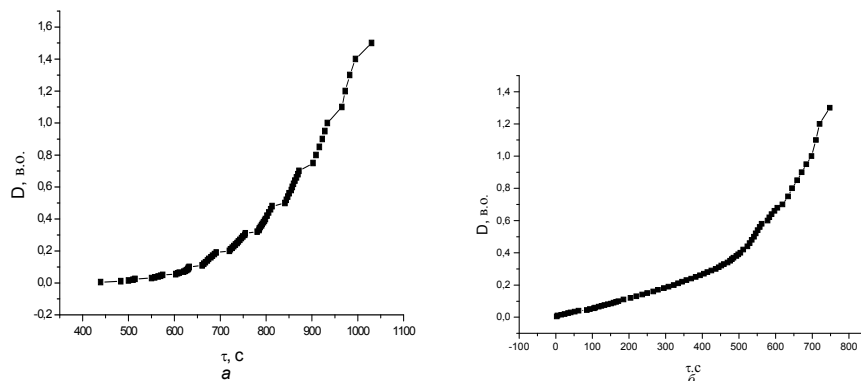


Рис. 5. Зміна оптичної густини D реакційної суміші з часом. Концентрація аніліну, моль/л :
 a – 0,01; $б$ – 0,05. Концентрація ПДСА–0,1 моль/л, Концентрація хлоридної кислоти 0,1 моль/л,
концентрація ПВС–0,2 г/дл.

Таблиця 2

Константи швидкості окиснювальної поліконденсації Ан за наявності 0,2 г/дл ПВС.
Концентрація окисника пероксидисульфату амонію–0,1 моль/л

Концентрація аніліну, моль/л	$k_1 \cdot 10^3, c^{-1}$	$k_2 \cdot 10^3, c^{-1}$
0.01	4.23	11.87
0.025	4.35	11.95
0.05	6.65	13.87

Отримані результати свідчать, що на швидкість першої та другої стадії впливає вихідна концентрація як Ан, так і окисника ПДСА. Криві окиснювальної поліконденсації Ан за наявності ПМАК мають подібний характер, однак константи швидкості першої та другої стадії процесу менші, що свідчить про вплив полімерної матриці на досліджуваний процес.

Отже, на підставі отриманих даних можна зробити висновок, що в усіх випадках полімерна матриця впливає на швидкість окиснювальної поліконденсації аніліну за наявності ПВС і ПМАК.

1. Wallace G. G., Dastoor D. L., Officer D. L. Conjugated polymers: New materials for photovoltaics // Chem. Innovations. 2000. Vol. 30. N 1. P. 14–22.
2. Liu T., Christian B., Chu B. Nanofabrication in polymer matrixes // Prog. Polym. Sci. 2003. Vol. 28. P. 5–26.
3. Aksimentyeva O. I., Konopelnyk O. I., Grytsiv M. Ya. et al. Charge transport in electrochromic films of polyorthotoluidine // Functional Materials. 2004. Vol. 11. N 2. P. 300–304.
4. Dispenza C., Presti C., Belfiore C., Spadaro G. Electrically conductive hydrogel composites made of polyaniline nanoparticles and poly (N-vinyl-2-pyrrolidone) // Polymer. 2006. Vol. 47. P. 961–971.
5. Smirnov M. A., Bobrova N. V., Dmitrie N. I. Yu. Electroactive Hydrogels Based on Poly(acrylic acid) and Polypyrrole // Polymer Science. 2011. Vol. 53. N 1. P. 67–74.

6. *Mirmohseni A., Wallace G. G.* Preparation and characterization of processable electroactive polyaniline–polyvinyl alcohol composite // *Polymer*. 2003. Vol. 44. P. 3523–3528.
7. *Aksimentyeva O., Konopelnyk O., Tzish B.* Interaction of components and conductivity in polyaniline-polymethylmeth acrylate nanocomposites // *Rev. Adv. Mater. Sci.* 2010. Vol. 23. P. 30–34.
8. *Kapelle S., Rettig W., Lapouyade R.* Aniline dimers and trimers as model compounds for polyaniline: steric control of charge separation properties // *Chem. Phys. Let.* 2001. Vol. 348. P. 416–424.
9. *Tongfei Wu, Kevin O’Kelly, Biqiong Chen.* Poly(vinyl alcohol) particle-reinforced elastomer composites with water-active shape-memory effects. // *European Polymer J.* 2014. Vol. 53. P. 230–237.
10. *Aksimentyeva O. I.* Nanostructured Electrochromic Layers // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 2008. Vol. 497. P. 30–37.

FEATURES OXIDATIVE POLYCONDENSATION OF ANILINE IN THE PRESENCE WATER-SOLUBLE POLYMER

V. Dutka, G. Zastavska, H. Stasyshyn, M. Koval

*IvanFrankoNationalUniversity of Lviv
Kyryla&Mefodia Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine
e-mail: gzastavska@gmail.com*

Studied the kinetics of oxidative polymerization of aniline in a polymer matrix polymer of acrylic acid (PMAK) and polyvinyl alcohol (PVA). In all cases, the polymer matrix exert influence on the speed of the process. The formation of polyaniline in the presence of water-soluble polymer is characterized by two stages that indicate the nature avtocalitical oxidation process. On the kinetics of oxidative polycondensation affects method of preparing the reaction medium. Studied the processes of swelling PVA PMAK in aqueous solutions. It is shown that the degree of swelling depends on the nature of the polymer matrix and pH. Investigation viscosity and electrical conductivity of aqueous solutions of PVA and PMAK indicate a aniline monomer interaction with the polymer matrix. Curves An oxidative polycondensation in the presence of MAC are similar in nature, but the rate constant of the first and second stage of the process – smaller, indicating the influence of the polymer matrix in the study process. In the course oxidative polycondensation of aniline in the presence of PVA and PMAK obtained polymer-polymer composites, which have conductive and film-forming properties.

Key words: Aniline, polimeacrylic acid, polyvinyl alcohol, conducting polymers, conductivity, viscosity.

Стаття надійшла до редколегії 02.11.2015

Прийнята до друку 12.01.2016