

УДК 544.4.678.744.7

ОКИСНЮВАЛЬНА ПОЛІКОНДЕНСАЦІЯ ПОХІДНИХ АНІЛІНУ ЗА НАЯВНОСТІ ПОЛІВІНІЛОВОГО СПИРТУ

В. Дутка, Г. Галечко, Г. Стасишин

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

Досліджено кінетику окиснювальної поліконденсації *o*-анізидину та *o*-толуїдину за наявності полівінілового спирту (ПВС). Процес окиснювальної поліконденсації автокаталітичний. Визначено, що зі збільшенням концентрації *o*-анізидину та *o*-толуїдину в реакційному середовищі константи швидкості окиснювальної поліконденсації зростають. З'ясовано, що в процесі полімеризації *o*-анізидину та *o*-толуїдину в матриці ПВС формується гнучкий полімерний композит. Показано, що структура плівкових композитів ПВС–поліортотолуїдин (ПВС–ПоТі) та ПВС–поліортоанізидин (ПВС–ПоАн) є аморфною склоподібною матрицею, у якій формуються електропровідні області. ІЧ–ФП спектральні дослідження показують, що між макромолекулами полівінілового спирту та електропровідними полімерами існує міжмолекулярна взаємодія. Уведення в матрицю ПВС поліортоанізидину (ПоАн) та поліортотолуїдину (ПоТі) приводить до появи піка, який простежується при 1700 см^{-1} і 1500 см^{-1} , що свідчить про появу в сумарному спектрі характеристичних частот для поліаміноаренів. Отриманий полімер–полімерний композит володіє добрими плівкоутворюючими властивостями.

Ключові слова: поліортоанізидин, поліортотолуїдин, полівініловий спирт, поліанілін, полімер–полімерні композити, електропровідні полімери.

Електропровідні полімери (ЕПП) є матеріалами, які володіють унікальними властивостями і можуть застосовуватись для одержання багатьох сучасних сенсорних пристроїв. Молекулярна структура ЕПП впливає на електричні властивості, робить можливим їх взаємодію з багатьма хімічними частинками, що дає можливість створення широкого спектру сенсорів для аналізу розчинів та газів [1–3]. Більшість електропровідних полімерів зі спряженою системою π -електронних зв'язків, зокрема, поліанілін та його похідні (поліаміноарени), дуже важко піддаються технологічній переробці через низьку розчинність, незадовільні механічні та термомеханічні властивості, що стримує їхнє широке практичне використання. Поліпшити фізико-хімічні властивості електропровідних полімерів можна шляхом створення композитів з високоеластичними або термопластичними полімерами, які переважно є діелектриками. У таких композитах електропровідні полімерні наповнювачі можуть забезпечити перехід ізолятор–провідник при значно нижчих вмістах, порівняно з металічними та вуглецевими наповнювачами, причому наповнювач і діелектрична матриця мають близькі значення питомої густини, що забезпечує стійкість таких систем до розшарування [4–6].

Електропровідні полімерні композити з полівініловим спиртом (ПВС) отримували в умовах окисної полімеризації *o*-анізидину та *o*-толуїдину за наявності певної кількості пероксидисульфату амонію (ПДСА). У роботі використовували ПВС з молекулярною масою 120 000, яку визначали візкозиметрично. Макромолекули ПВС містили 2,5 % залишкових ацетатних груп. Для виготовлення розчинів використовували бідистильовану воду. У приготовлений розчин полімеру ПВС додавали певну кількість *o*-анізидину чи *o*-толуїдину, який попередньо розчиняли в 10 мл 0,1 М HCl та інтенсивно перемішували. Після чого додавали розраховану кількість окисника ПДСА і перемішували. Після реакції отриманий композит осаджували ацетоном, висушували та вивчали його фізико-хімічні властивості. Для одержання кінетичних кривих отриманий розчин поміщали в кювету спектрофотометра і вимірювали оптичну густину. Кінетичні криві характеризуються індукційним періодом, величина якого залежить від концентрації вихідних компонентів. Кінетичні криві, одержані за зміною оптичної густини розчину (D) за фіксованою довжиною хвилі за різних вихідних концентраціях *o*-анізидину та *o*-толуїдину, подібні. Залежності зміни оптичної густини від часу будували в координатах $\ln D$ від t .

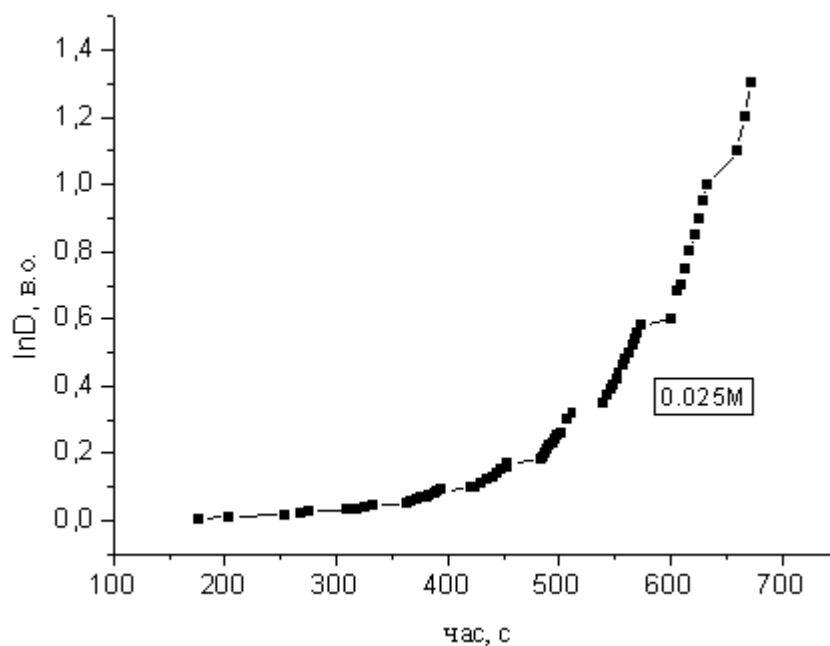


Рис. 1. Залежність оптичної густини реакційної суміші від часу. Концентрація *o*-толуїдину дорівнює 0,025 моль/л; концентрація $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ – 0,1 моль/л; ПВС=2 %; HCl = 0,1 моль/л

Отримані криві є типовими для процесів окиснювальної поліконденсації похідних аніліну в розчинах. Можна зазначити дві основні ділянки зміни оптичної густини в часі. Перша – повільна, потім простежується перехідна область, а друга – ділянка швидкої зміни оптичної густини. За тангенсом кута нахилу отриманих залежностей були розраховані ефективні константи швидкості окиснювальної поліконденсації для першої (k_1) та другої стадій (k_2). Типову криву зміни оптичної густини з часом наведено на рис. 1. Отримані дані свідчать про те, що на числові значення як k_1 , так і k_2 впливає вихідна концентрація *o*-анізідину та *o*-толуїдину (табл. 1, 2). Полімерна матриця ПВС впливає як на початкові етапи полімеризаційного процесу, а саме, на процес ініціювання, так і на стадію росту макромолекули.

Таблиця 1

Константи швидкості реакції окиснювальної поліконденсації *o*-анізідину за наявності полівінілового спирту

Концентрація <i>o</i> -анізідину, моль/л	$k_1 \times 10^3, \text{с}^{-1}$	$k_2 \times 10^3, \text{с}^{-1}$
0,01	1,85	4,5
0,025	6,16	9,31
0,050	7,44	12,23

Отримані результати з вивчення швидкості окиснення *o*-толуїдину мають подібний характер до процесу окиснювальної поліконденсації *o*-анізідину (табл. 2). Ефективні константи швидкостей зростають за збільшення концентрації мономера. Про це свідчать і залежності констант швидкості від концентрації *o*-анізідину і *o*-толуїдину за наявності в реакційному середовищі полівінілового спирту.

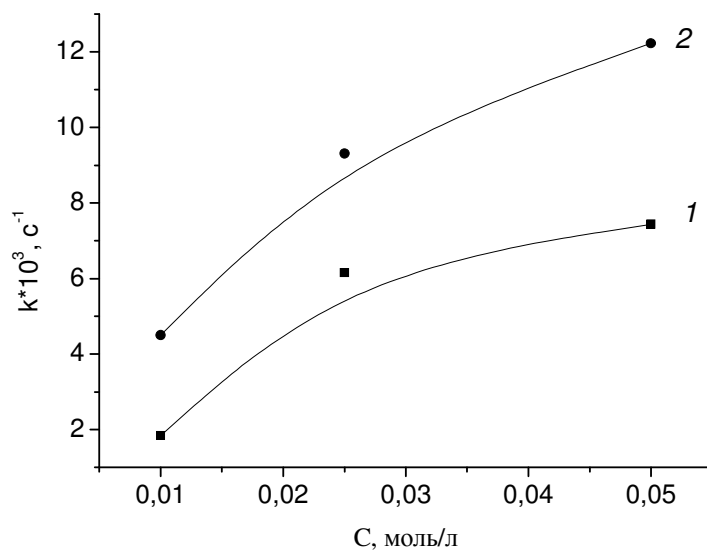
Залежності констант швидкості k_1 та k_2 від вихідної концентрації *o*-анізідину (рис. 3, *a*) та *o*-толуїдину (рис. 3, *б*) за наявності полівінілового спирту свідчать про неоднаковий вплив полімерної матриці на досліджуваний процес. У випадку *o*-анізідину константи швидкості як першої, так і другої стадій процесу зростають пропорційно росту мономера в системі (рис. 3, *a*).

Таблиця 2

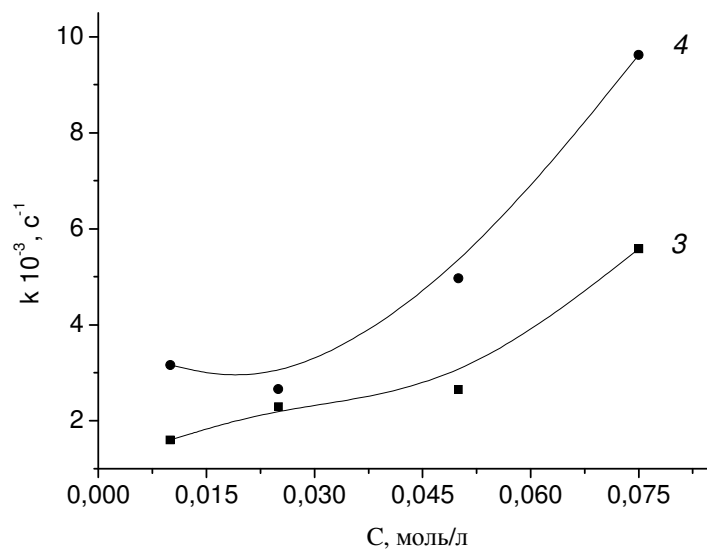
Константи швидкості реакції окиснювальної поліконденсації *o*-толуїдину за наявності полівінілового спирту

Концентрація <i>o</i> -толуїдину	$k_1 \times 10^3, \text{с}^{-1}$	$k_2 \times 10^3, \text{с}^{-1}$
0,01	1,6	3,16
0,025	2,29	2,66
0,05	2,65	4,97
0,075	5,85	9,62

Водночас, ефективні константи для обох стадій окиснювальної поліконденсації процесу у випадку *o*-толуїдину дещо інші (рис. 3, б).



a



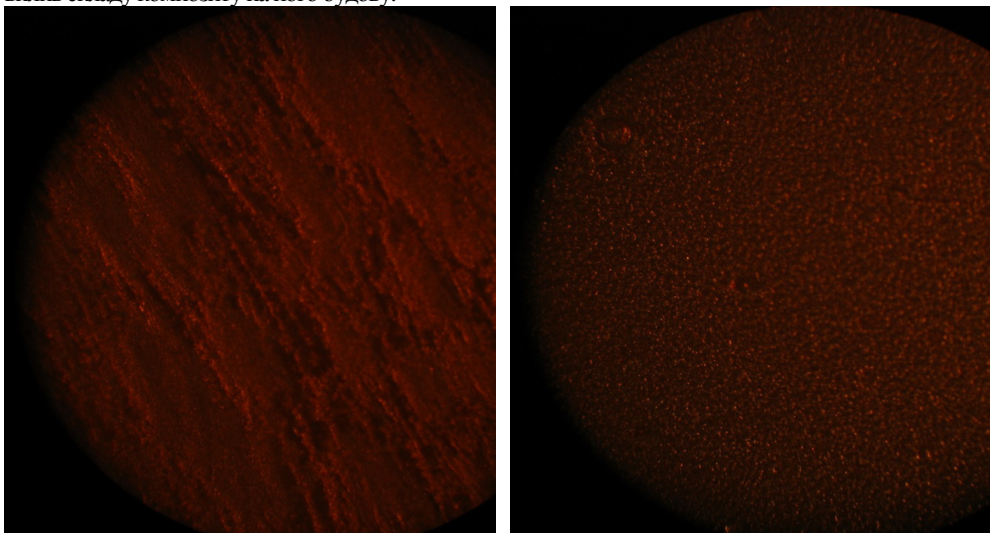
б

Рис. 2. Залежність констант швидкості k_1 (1, 3) та k_2 (2, 4) реакцій окиснювальної поліконденсації від концентрації *o*-анізидину (*a*) та *o*-толуїдину (*б*) в матриці ПВС

Можна зробити висновок, що природа мономера чинить вплив на процес формування електропровідного полімеру за наявності ПВС.

Отримані полімер-полімерні композити мають здатність до плівкоутворення і з них можна отримати еластичні плівки на різних поверхнях. Сформовані на тефлоновому субстраті композиційні плівки ПВС–ПоТі та ПВС–ПоАн мають світло-зелене забарвлення, властиве електропровідній формі поліаміноарену (емеральдину), та незначну прозорість, зумовлену наявністю матриці ПВС (рис. 3). Під час дослідження морфології плівки в оптичному мікроскопі (рис. 4) можна простежувати рівномірний розподіл ПоАн і ПоТі в матриці полівінілового спирту. Сформований композит складається зі склоподібних областей, морфологію яких наведено на рис. 3, 4. За достатніх збільшень ($\times 120$) під час мікроскопічних досліджень простежуються частинки електропровідного полімеру (ПоАн), рівномірно розподіленого у полімерній матриці.

Під час дослідження морфології композитів ПоАн і ПоТі з ПВС простежується суттєвий вплив складу композиту на його будову.



ПВС–ПоАн концентрація *o*-анізідину під час синтезу 0,01 моль/л

a

ПВС–ПоАн концентрація *o*-анізідину під час синтезу 0,025 моль/л

б

Рис. 3. Світлини поверхні композитів ПВС–ПоАн. Збільшено у 120 разів

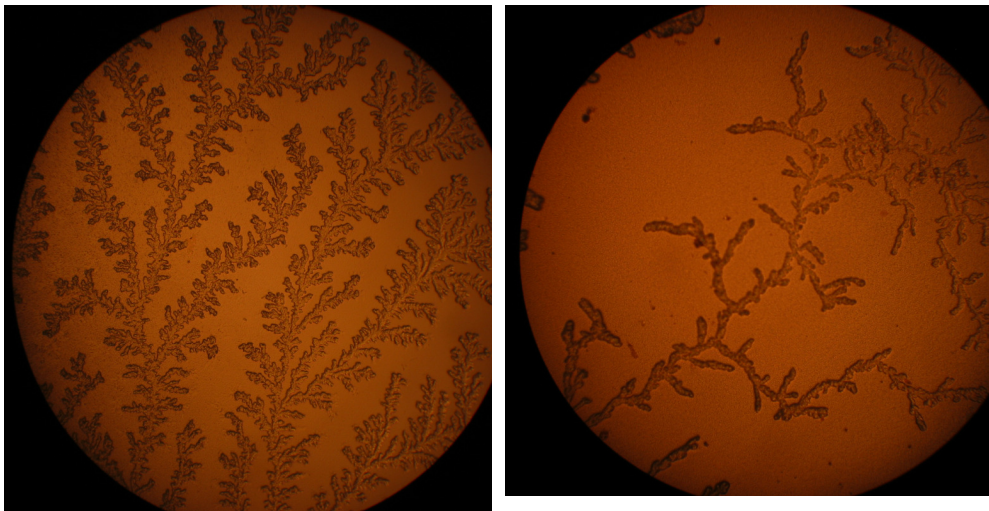
ПВС–ПоТі концентрація *o*-толуїдину під час синтезу 0,01моль/л*a*ПВС–ПоТі концентрація *o*-толуї-дину під час синтезу 0,025моль/л*b*

Рис. 4. Світлини поверхні композитів ПВС–ПоТі. Збільшено у 120 разів

За малих вмістів ПоАн (до досягнення порогу перколяції) електропровідний полімер перебуває в діелектричній полімерній матриці ПВС у вигляді глобулярних агрегатів, не зв'язаних між собою. За збільшення вмісту ПоАн в матриці починають формуватися лінійні ланцюжки електропровідного полімеру. За досягнення перколяційного порогу (> 2 %) відбувається формування сітки електропровідного полімеру в матриці ПВС, що зумовлює досягнення високої електропровідності композиту і її наближення до рівня провідності індивідуального електропровідного полімеру.

Низькі значення порогу перколяції для даних композитів (близько 2 %), а також структурні особливості отриманих плівок свідчать на користь припущення про можливість виникнення структурного матричного ефекту, який полягає у здатності полімерної матриці впливати на довжину і хімічну будову ланцюгів дочірнього полімеру (поліаміноарену), в тім числі на їхню просторову структуру [7, 8]. Наявність структур цього типу забезпечує збереження як властивостей, притаманних матриці ПВС, так і напівпровідникового характеру електропровідності, властивого спряженим полімерам [9].

Використання спектральних методів для дослідження електропровідних ПоАн та ПоАн дає змогу досліджувати структурні та міжфазові взаємодії як між молекулами однієї природи, так частинками (поверхнями) різної природи, а також оцінити співіснування різних форм похідних поліаніліну.

Спектральний аналіз зразків проводили в межах $500\text{--}4\,000\text{ см}^{-1}$. ІЧ-ФП-спектри досліджених зразків зображено на рис. 5, 6.

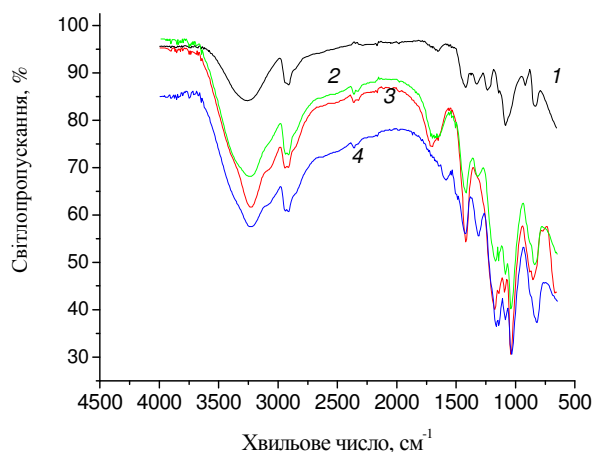


Рис. 5. ІЧ–ФП-спектр плівок ПВС–ПоАн: 1 – ПВС; 2 – ПВС–0,01 ПоАн; 3 – ПВС–0,025 ПоАн; 4 – ПВС–0,05 ПоАн

Інфрачервоні спектроскопічні дослідження полівінілового спирту та полімер-полімерних композитів полівінілового спирту з поліортоанізином наведено на рис. 5. Спектр полівінілового спирту характеризується широкою смугою поглинання за хвильового числа 3300 см^{-1} , яка відповідає коливанням ОН групи полівінілового спирту [6]. Уведення в матрицю ПВС поліанізинову приводить до появи піка, який простежується при 1700 см^{-1} і 1500 см^{-1} , що свідчить про появу в сумарному спектрі характеристичних частот для поліанізинову. Значне збільшення кількості поліанізинову в матриці ПВС приводить до зниження смуги поглинання при 1700 см^{-1} , що свідчить про взаємодію макромолекул ПВС та ПоАн.

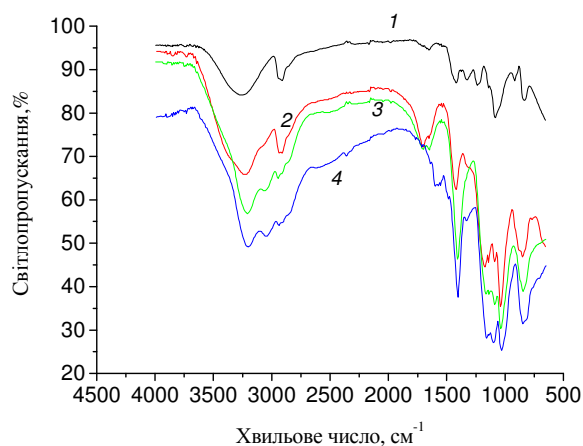


Рис. 6. ІЧ–ФП-спектр плівок ПВС–ПоТі: 1 – ПВС; 2 – ПВС–0,01 ПоТі; 3 – ПВС–0,025 ПоТі; 4 – ПВС–0,05 ПоТі.

Аналогічний характер ІЧ-спектрів простежується для поліортотолуїдину (рис. 6). Уведення в матрицю полівінілового спирту поліортотолуїдину приводить до появи піка, який простежується при 1700 см^{-1} і 1400 см^{-1} , що свідчить про появу в сумарному спектрі характеристичних частот для поліортотолуїдину. Велике збільшення ПоТі в матриці приводить до зниження смуги поглинання при 1700 см^{-1} , що свідчить про взаємодію макромолекул ПоТі та ПВС.

Отже, визначено, що в процесі окиснювальної поліконденсації *o*-анізидину та *o*-толуїдину в матриці ПВС формується гнучкий полімерний композит. Дослідження морфології плівкових композитів свідчить про формування аморфної склоподібної матриці, в якій існують електропровідні області. Отримані полімер-полімерні композити володіють електропровідністю та мають плівкоутворювальні властивості. Такі полімер-полімерні композити можуть бути перспективними платформами для конструювання різних сенсорних пристроїв.

Роботу виконано за підтримки фінансування МОН України згідно з держбюджетною темою ХФ-58 Пр “Розроблення інтелектуальних сенсорних середовищ на основі спряжених полімерних систем для моніторингу стану довкілля”.

1. Liu T., Christian B., Chu B. Nanofabrication in polymer matrixes // Prog. Polym. Sci. 2003. Vol. 28. P. 5–26.
2. 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.
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. Aksimentyeva O., Konopelnyk O., Tzish B. et al. Interaction of components and conductivity in polyaniline-polymethylmeth acrylate nanocomposites // Rev. Adv. Mater. Sci. 2010. Vol. 23. P. 30–34.
5. 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.
6. Smirnov M. A., Bobrova N. V., Dmitrie N. I. Yu. et al. Electroactive Hydrogels Based on Poly(acrylic acid) and Polypyrrole // Polymer Science. 2011. Vol. 53. N 1. P. 67–74.
7. Mirmohseni A., Wallace G. G. Preparation and characterization of processable electroactive polyaniline-polyvinyl alcohol composite // Polymer. 2003. Vol. 44. P. 3523–3528.
8. Adhikary S., Banerji P. Polyaniline composite by in situ polymerization on a swollen PVA gel // Synthetic metals. 2009. Vol. 159. P. 2519–2524.
9. Arenas M. C., Sanches G., Martinez-Alvarez O., Castano V. M. Electrical and morphological properties of polyaniline-polyvinyl alcohol in situ nanocomposites // Composites: Part B. 2014. Vol. 56. P. 857–861.

**OXIDATIVE POLYCONDENSATION OF ANILINE DERIVATIVES IN THE
PRESENCE OF POLYVINYL ALCOHOL****V. Dutka, G. Halechko, H. Stasyshyn***¹Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla & Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine
e-mail: gzastavska@gmail.com*

Investigation the kinetics of oxidative polycondensation o-anizydynu and o-toluidine on the presence of polyvinyl alcohol (PVA). The kinetics of the oxidative polycondensation evidence avtocatalytic nature of the process. Was established that with increasing concentration of anizydynu and orthotoluidine rate constant increases. Defined that in the process of polymerization anizydynu and orthotoluidin in PVA matrix formed flexible polymer composite. It is shown that the morphology of composites is an amorphous glassy matrix, which are formed in the conductive region of PVA–PoTi and PVA–PoAn.

IR–FP spectral studies show that the spectrum of polyvinyl alcohol characterized by a broad absorption band at wave number $3\,300\text{ cm}^{-1}$ that corresponds to vibrations of OH groups of polyvinyl alcohol. An Introduction to matrix and PVA anizydynu and orthotoluidine leads to the appearance of the peak observed at $1\,700\text{ cm}^{-1}$ and $1\,500\text{ cm}^{-1}$, indicating the emergence of a total spectrum of characteristic frequencies for polyaminoarenes.

Key words: polianizydyn, poliortotoluyidyn, polyvinyl alcohol, polyaniline, polymer-polymer composites, conducting polymers.

Стаття надійшла до редколегії 01.11.2016
Прийнята до друку 04.01.2017