

НЕОРГАНІЧНА, АНАЛІТИЧНА ТА ФІЗИЧНА ХІМІЯ

О. І. Аксіментьєва, Г. В. Мартинюк*, О. М. Євчук, І. В. Мартинюк Н. Т. Скорейко*
 Львівський національний університет ім. Івана Франка
 * Рівненський державний гуманітарний університет

УДК 544.163;544.164

ДОСЛІДЖЕННЯ СТРУКТУРИ ТА КІНЕТИКИ ОКИСНЮВАЛЬНОЇ ПОЛІМЕРИЗАЦІЇ АНІЛІНУ В РОЗЧИНІ ПОЛІВІНІЛОВОГО СПИРТУ

Інтерес до композиційних полімерних матеріалів зумовлений розвитком нових галузей науки та техніки, зокрема, органічної або „пластичної” електроніки, сенсорики, гнучких перетворювачів енергії, антистатичного захисту [1], а також інтервенційної кардіології (стендування коронарних артерій, аортокоронарне шунтування, протезування аортальних, мітральних, трикуспідальних клапанів, електрокардіостимулювання) [2].

Однак широке практичне використання таких матеріалів стримується через їхні недосконалі фізико-механічні властивості, погану здатність до термопластичної обробки, що можна усунути шляхом створення їх композитів з промисловими пластичними полімерами[1,3].

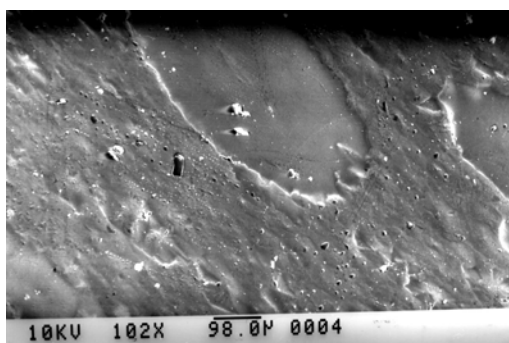
Методика експерименту

Вплив полімерної матриці на структуру отриманих композитів (полівініловий спирт – поліанілін (ПВС-ПАН), полівініловий спирт – полі-орто-толуїдин (ПВС-ПоТІ)) досліджували методом скануючої електронної (СЕМ) та оптичної мікроскопії (мікроскоп МИБ-3) з цифровою фотокамерою „Nicon-2500”, збільшення 100-600 разів.

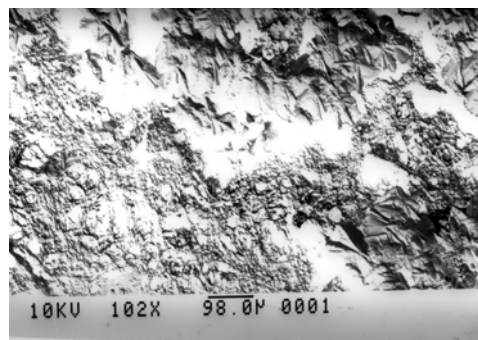
Вивчення кінетики полімеризації аніліну в розчинах ПВС різної концентрації проводили використовуючи фотоелектроколориметр КФК-3 при температурі 294К [4]. Зразки готували методом поливу композиції на поверхню предметного скла та монолітизації плівки протягом 48годин при кімнатній температурі та 4-6годин у термостаті при 323-333К. Зміну оптичної густини фіксували на довжині хвилі 633 нм. За розчин порівняння було взято 0.5 М розчин H_2SO_4 . Вихідні концентрації амоній персульфату та анілін сульфату становили $2,5 \cdot 10^{-2}$ н в 0.5 М H_2SO_4 . Концентрація ПВС змінювалась в межах 0~ 5мас. % .

Результати дослідження та їх обговорення

Згідно представлених СЕМ зображень вільної плівки ПВС (рис. 1, а) та плівки, отриманої механічним перемішуванням ПАН в розчині ПВС (рис.1, б) можна встановити, що при такому способі утворення композиту структура плівки неупорядкована, розподіл електропровідного наповнювача в матриці нерівномірний.



а



б

Рис. 1. СЕМ зображення вільної плівки ПВС (а), плівки ПВС–ПАН, отриманої механічним змішуванням (б).

Для композитів, отриманих полімеризацією аміноарену в розчині ПВС картина суттєво відрізняється. Як видно з представлених на рис. 2. світлин, діелектрична полімерна матриця і спряжений поліаміноарен утворюють цілісну композитну структуру. Порівняння морфології “чистої” плівки ПАН, отриманої полімеризацією аніліну на поверхні SnO_2 (рис.2, а) та композиційної плівки, отриманої полімеризацією аніліну в матриці ПВС (рис.2, б) вказує на суттєвий вплив матриці на структуру плівки. Дослідження цієї структури при великих збільшеннях дає змогу відзначити можливість упорядкування (самоорганізації) в отриманому композиті з утворенням майже правильних шестикутників, побудованих з глобул ПВС, в середині яких розташовані частинки спряженого поліаміноарену.

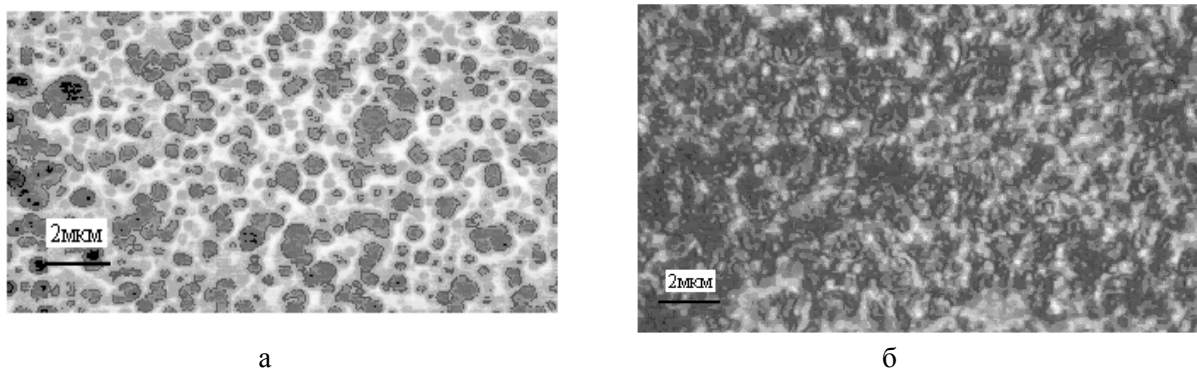


Рис. 2. Мікрофотографії а) плівки ПАН, отриманої електрохімічною полімеризацією аніліну на поверхні SnO_2 ; б) композиту ПВС-ПАН отриманого окиснювальною полімеризацією аніліну в 2.5 % розчині ПВС. Збільшення 500 разів

Спряжений поліаміноарен, як і ПВС, має глобулярну структуру [4]. Розміри глобул, згідно даних, отриманих для плівок поліаренів на платині становлять 0,1-3 мкм. В синтезованому композиті розподіл частинок за розмірами є більш рівномірним. Переважають частинки з близьким діаметром (0,3-0,4 мкм), що можливо є наслідком впливу полімерної матриці на процес полімеризації аміноаренів. Однак це питання вимагає окремого дослідження.

Також досліджувалась кінетика окиснювальної полімеризації аміноаренів (аніліну, *o*-толуїдину) в розчині полівінілового спирту. Для реєстрації часової залежності нагромадження продукту реакції був обраний спектрофотометричний метод [5].

Процес полімеризації аміноаренів (аніліну, *o*-толуїдину та ін.) є доволі складним і відбувається за механізмом окисного сполучення або конденсації ароматичних амінів [3]. На першому етапі відбувається окиснення мономеру з відривом одного електрона та утворення катіон-радикалу, який може ізомеризуватись в хіноїдний катіон-радикал. Сполучення таких первинних та ізомеризованих радикалів за принципом “голова-хвіст” приводить до утворення димеру, що супроводжується депротонуванням. В подальшому відбуваються послідовні процеси окиснення димеру і окисного сполучення з мономером, які зумовлюють ріст полімерного ланцюга.

Продукт реакції – поліанілін або поліортотолуїдин – є забарвленою речовиною, і дає смуги поглинання в області 380-420 нм (π - π^* - перехід у забороненій зоні), 600-650 нм (n - π перехід і амінохіноїдній системі) та 700-800 нм (поглинання носіїв у поляронній зоні) [1,3,6,7].

За законом Бугера-Ламберта-Бера [5], концентрація забарвленої речовини прямо пропорційна оптичній густині розчину (D):

$$D = \varepsilon C l \quad (1)$$

де ε – молярний коефіцієнт поглинання, C – концентрація речовини, l – товщина кювети. Якщо оптична густина змінюється внаслідок утворення продукту реакції, а в початковий момент часу концентрація продукту, і відповідно, оптична густина $D=0$, то для опису кінетики реакції можна застосувати кінетичне рівняння:

$$dD/dt = k (dx/dt), \quad (2)$$

де x – концентрація продукту реакції в момент часу t .

Інтегрування цього рівняння та представлення його у вигляді напівлогарифмічної залежності дає вираз:

$$\ln D = kt \quad (3)$$

Отже, вивчаючи залежність оптичної густини розчину від часу, можна знайти константу швидкості реакції. Встановлено, що нагромадження продуктів окиснювальної полімеризації (поліаміноаренів) у реакційній суміші описується *s*-подібною кінетичною кривою, характерною для складних полімеризаційних процесів, зокрема, автокаталітичних [3]. Представлення отриманих даних у напівлогарифмічних координатах дозволяє виділити 3 ділянки кінетичної кривої – початкову, перехідну і кінцеву з виходом в область „плато” (рис. 3). Лінійна залежність $\ln D - t$, яка спостерігається на початковій та кінцевій ділянці кінетичної кривої, дає підстави для формального опису швидкості реакції полімеризації аніліну на початкових та на кінцевих стадіях кінетичним рівнянням першого порядку. За наявності ПВС у реакційному розчині загальний вигляд кінетичних кривих майже не змінюється, проте на лінійних ділянках напівлогарифмічних залежностей можна відзначити зміну нахилу (рис. 4).

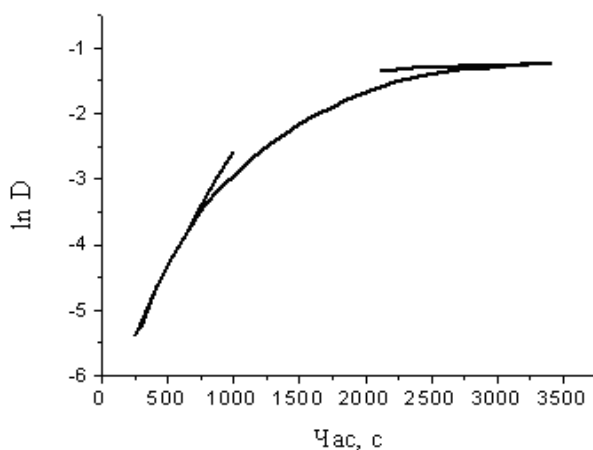


Рис. 3. Залежність логарифму оптичної густини реакційної суміші від часу полімеризації аніліну ($C=2.5 \cdot 10^{-2} M$) за наявності $2.5 \cdot 10^{-2} M (NH_4)_2S_2O_8$ у $0.5 M H_2SO_4$, при $T = 293 K$. Концентрація ПВС = 0

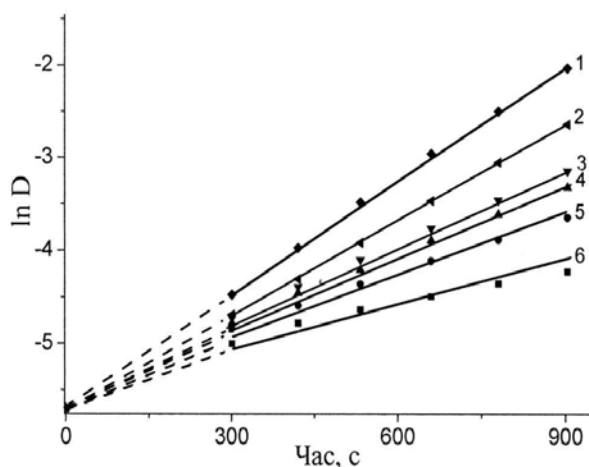


Рис. 4. Зміна логарифму оптичної густини реакційної суміші за наявності ПВС, мас. %:
1 – 0; 2 – 0.125; 3 – 0.375; 4 – 0.563; 5 – 1; 6 – 3

Як видно з даних, представлених у табл. 1, за наявності ПВС в реакційному розчині, константа швидкості, обчислена для початкової ділянки полімеризаційного процесу, (k_1) зменшується. Водночас, кінетичні константи для другої ділянки кінетичної кривої (k_2) залишаються майже незмінними. Отже, матриця ПВС впливає на початкові етапи полімеризації, а саме, гальмує швидкість процесу ініціювання та росту ланцюгів ПоП і ПАН. Для пояснення цього ефекту можна запропонувати декілька версій. Вочевидь, наявність розчинених молекул ПВС спричиняє загальне зростання в'язкості системи, тому дифузія молекул стає сповільненою, і, як наслідок, швидкість реакції ініціювання зменшується.

Таблиця 1

Константи швидкості реакції полімеризації о-толуїдину і аніліну в розчині ПВС

Концентрація ПВС, %	о-Толуїдин		Анілін	
	$K_1 \cdot 10^3, c^{-1}$	$k_2 \cdot 10^3, c^{-1}$	$k_1 \cdot 10^3, c^{-1}$	$K_2 \cdot 10^3, c^{-1}$
0	5.5 ± 0.20	0.7 ± 0.15	3.80 ± 0.15	0.8 ± 0.1
0.125	3.4 ± 0.15	0.7 ± 0.15	3.25 ± 0.15	0.8 ± 0.1
0.375	3.1 ± 0.15	0.9 ± 0.15	3.04 ± 0.15	0.9 ± 0.2
0.563	2.3 ± 0.20	0.8 ± 0.15	2.25 ± 0.15	0.8 ± 0.1
1.00	2.8 ± 0.15	0.5 ± 0.15	1.88 ± 0.15	0.8 ± 0.1
3.00	1.6 ± 0.10	0.8 ± 0.15	1.03 ± 0.15	0.9 ± 0.1

З іншого боку, можливо відбувається закріплення мономеру на макроланцюгах ПВС, який містить залишкові ацетатні групи, що спричиняє іммобілізацію мономеру та зародження ланцюгів на поверхні фібрил. Це зменшує рухливість і змінює просторову орієнтацію реагуючих речовин, що зменшує швидкість окиснення і окисного сполучення аміноарену (аніліну).

Процеси полімеризації (поліконденсації) аміноаренів за наявності матриці іншого полімеру високої молекулярної маси, зокрема такого як полівініловий спирт, за певних умов можна розглядати як матричний синтез [8].

В хімічному синтезі, зокрема, при синтезі нанорозмірних полімерних композитів термін "матричний синтез" застосовують для систем з так званими м'якими темплатами (шаблонами) [9]. М'який матричний синтез реалізується за умови хімічної і просторової відповідності (комплементарності) мономерів у зростаючому ланцюзі, з одного боку, і матриці з іншого; при цьому елементарні акти здійснюються між мономерами і зростаючими макромолекулами (а також олігомерами – при матричній поліконденсації), зв'язаними з матрицями. Як правило мономери і олігомери оборотно зв'язуються з матрицею достатньо слабкими міжмолекулярними взаємодіями – електростатичними, донорно-акцепторними. Методом матричного синтезу отримують полімер-полімерні композити, що мають більш впорядковану структуру, ніж отримані простим змішуванням розчинів полімерів, а також нанорозмірні композити, які не можна отримати з готових полімерів внаслідок нерозчинності одного з них. До таких полімерів відносяться і поліаміноарени, які не розчинні у воді та у більшості найбільш вживаних органічних розчинників. З іншого боку ПВС, який використано в даній роботі, характеризується досить великим вмістом залишкових ацетатних груп, що передбачає як електростатичну, так і хімічну взаємодію з аміногрупами молекул мономерів. В цьому випадку система має ознаки „матричної” полімеризації, підтвердженням перебігу якої є вплив полімерної матриці на кінетику процесу [8].

Висновки

1. На основі класичних, а також новітніх методів (матричний синтез, формування молекулярних композитів з розчинів полімерів) отримано струмопровідні полімер-полімерні композити спряжених поліаміноаренів (ПАН, ПоПІ) з діелектричною матрицею ПВС.
2. Виявлено вплив діелектричної матриці на кінетику окиснювальної полімеризації аміноаренів в розчинах полівінілового спирту.

РЕЗЮМЕ

Вивчено умови формування полімер-полімерних композитів шляхом механічного перемішування аміноаренів в розчині полівінілового спирту (ПВС), а також полімеризацією аміноаренів в матриці діелектричного полімеру,

При формуванні полімерних композитів полімеризацією аміноарену в розчині ПВС встановлено вплив матричного полімеру на кінетику початкових стадій процесу.

РЕЗЮМЕ

Изучены условия формирования полимер-полимерных композитов способом механического перемешивания аминокренов в растворе поливинилового спирта, а также полимеризацией аминокренов в матрице диелектрического полимера. При формировании полимерных композитов полимеризацией аминокренов в растворе поливинилового спирта установлено влияние матричного полимера на кинетику начальных стадий процесса.

SUMMARY

The conditions of formation of polymer-polymer composites were studied by mechanical stirring aminoarenes in the polyvinyl alcohol solution and by polymerization aminoarenes in dielectric polymer matrixes. In the formation of polymer composites polymerizing aminoarenes in the polyvinyl alcohol solution it became evident that polymer matrix influences the kinetics of process initial stages.

ЛІТЕРАТУРА

1. Heeger A. J. Semiconducting and metallic polymers: the fourth generation of polymeric materials / A. J. Heeger // Synth. Metals. – 2002. – Vol. 123. – P.23–42.
2. Jain K. K. Nanomedicine: application of nanobiotechnology in medical practice/ K. K. Jain // Med. Princ. Pract. – 2008. – Vol. 2, N. 17. – P. 89–101.
3. Аксіментьєва О. І. Електрохімічні методи синтезу та провідність спряжених полімерів / О. І. Аксіментьєва. – Л.: Світ, 1998. – 153 с.
4. Structure of near order in conducting polyarene films / O. I. Aksimentyeva, O. I. Konopelnik, O. G. Mykolaychuk [et al] // ICEPOM – 5 Conf. Abstr. – Kyiv: Naukovyi Svit. – 2004. – P. 115, 116.
5. Свердлова О. В. Электронные спектры в органической химии / О. В. Свердлова. – Л.: Химия, 1985. – 248 с.
6. Mirmchseni A. Preparation and characterization of processable electroactive polyaniline–polyvinyl alcohol composite / A. Mirmchseni, G. G. Wallace // Polymer. – 2003. – V. 44. – P. 3523–3528.
7. Transport and magneto–transport study on some conducting polyanilines/ S. Angappane, D. Srinivasan, G. Rangarajan [et al] // Physica B. – 2000. – V. 0284. – P. 1982, 1983.
8. Кабанов В. А. Комплексообразование между комплементарными полимерами и олигомерами в разбавленных растворах / В. А. Кабанов, И. М. Паписов //Высокомолекулярные соединения. А. – 1979. – Т. 21, №2. – С. 243–281.
9. Percolation–dominated conductivity in a conjugated polymer–carbon nanotube composite / J. N. Coleman, S. Curran, A. B. Dalton [et al]. // Phys. Rev. B. –1998. – V. 58, N. 12. – P. R7492 – R7498.

Поступило до редакції 12.10.2012 р.