

**Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Российский химико-технологический
университет имени Д.И. Менделеева»**

На правах рукописи



Гривин Антон Владиславович

**Кинетические закономерности дисперсионной окислительной
полимеризации анилина в водных растворах разветвленного
поливинилового спирта**

1.4.4. Физическая химия

1.4.10. Коллоидная химия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научные руководители:

к.х.н. Райтман Олег Аркадьевич

д.х.н. Межуев Ярослав Олегович

Москва – 2026

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ	11
1.1 Строение, свойства и применение полианилина (ПАНИ)	11
1.1.1 Строение полианилина (ПАНИ)	11
1.1.2 Основные свойства и применение ПАНИ	14
1.2 Основные методы получения ПАНИ	20
1.2.1 Электрохимическая полимеризация анилина	20
1.2.2 Химическая полимеризация анилина	21
1.2.3 Сравнительная характеристика методов синтеза ПАНИ	23
1.3 Механизм и кинетика окислительной полимеризации анилина	24
1.3.1 Механизм окислительной полимеризации анилина	24
1.3.2 Кинетические модели, описывающие процесс окислительной полимеризации анилина	31
1.3.3 Влияние pH на процесс окислительной полимеризации анилина	36
1.3.4 Сравнительный анализ механизмов окислительной полимеризации анилина	41
1.4 Синтез стабилизированных дисперсий ПАНИ в водных растворах	42
1.4.1 Дисперсионная окислительная полимеризация анилина	42
1.4.2 Окислительная полимеризация анилина в присутствии различных полимерных стабилизаторов	43
1.4.3 Влияние добавок водорастворимого полимерного стабилизатора на кинетику дисперсионной окислительной полимеризации анилина	50
1.5 Постановка задач диссертационной работы в свете рассмотренных данных литературы	52
ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	54
2.1 Свойства и характеристики исходных веществ	54
2.2 Синтез разветвленных ПВС путем модификации линейного ПВС эпихлоргидрином в щелочной среде	58
2.3 Получение сухих образцов разветвленных ПВС	58
2.4 Исследование коллоидно-химических свойств водных растворов линейного и разветвленных ПВС	59
2.4.1 Определение динамической вязкости	59
2.4.2 Определение поверхностного натяжения	60

2.4.3	Определение межфазного натяжения на границе раздела «водный раствор ПВС–толуол»	61
2.4.4	Определение краевых углов смачивания поверхности тефлона	61
2.4.5	Определение гидродинамических размеров макромолекул разветвленного ПВС	62
2.5	Исследование процесса суспензионной полимеризации стирола в присутствии ПВС	62
2.5.1	Методика суспензионной полимеризации стирола в присутствии ПВС	62
2.5.2	Исследование морфологии полимерных микросфер полистирола	63
2.5.3	Исследование распределения по размерам частиц полистирола, стабилизированных ПВС в водных дисперсиях	63
2.6	Исследование кинетики окислительной полимеризации анилина в присутствии ПВС, выступающих в роли стабилизатора	64
2.6.1	Методика окислительной полимеризации анилина в присутствии ПВС	64
2.6.2	Методика окислительной полимеризации анилина в присутствии разветвленного ПВС при различной массовой концентрации стабилизатора	65
2.7	Синтез и исследование свойств водных дисперсий ПАНИ, полученных окислительной полимеризацией анилина в присутствии разветвленных ПВС	66
2.7.1	Синтез водных дисперсий частиц ПАНИ, стабилизированных разветвленными ПВС	66
2.7.2	Определение размеров, распределения частиц по размерам, а также заряда частиц ПАНИ, стабилизированных разветвленными ПВС в водных дисперсиях	66
2.8	Определение строения линейного и разветвленного ПВС, а также интерполимерных комплексов ПАНИ и ПВС спектроскопическим методом	67
2.8.1	ИК-спектроскопия	67
2.8.2	ЯМР-спектроскопия	67
ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ		68
3.1	Спектроскопическое определение строения продуктов химической модификации линейного ПВС эпихлоргидрином в щелочной среде	68
3.1.1	ЯМР-спектроскопия	68
3.1.2	ИК-спектроскопия	71
3.2	Коллоидно-химические свойства водных растворов линейного и разветвленных ПВС	73
3.2.1	Определение средневязкостной молекулярной массы линейного и разветвленных ПВС	73

3.2.2	Определение гидродинамического диаметра макромолекулярных клубков разветвленных ПВС с различной средневязкостной молекулярной массой.....	80
3.2.3	Определение поверхностной активности ПВС с различной средневязкостной молекулярной массой	81
3.2.4	Определение краевых углов смачивания, работы адгезии и смачивания тефлоновой поверхности водными растворами ПВС с различной средневязкостной молекулярной массой	84
3.3	Суспезионная полимеризация стирола в присутствии разветвленного ПВС	90
3.4	Исследование кинетики окислительной полимеризации анилина в присутствии ПВС	94
3.4.1	Потенциометрические зависимости реакционной смеси и зависимости текущей концентраций анилина от времени.....	94
3.4.2	Механизм и кинетическая модель процесса окислительной полимеризации анилина в присутствии ПВС	98
3.4.3	Определение эффективных констант скоростей каталитической стадии и произведения констант $k_1K_dK_H$ процесса окислительной полимеризации анилина в присутствии ПВС в интервале температур 15–45°C.....	101
3.4.4	Определение энергетических параметров каталитической и некаталитической стадии процесса окислительной полимеризации анилина в присутствии ПВС	104
3.4.5	Определение констант скоростей процесса окислительной полимеризации анилина при 5°C.....	109
3.4.6	Исследование кинетики окислительной полимеризации анилина в присутствии разветвленных ПВС при различной массовой концентрации стабилизатора.....	111
3.4.7	ИК-спектроскопия комплексов ПАНИ с разветвленными ПВС	113
3.4.8	Исследование распределения частиц ПАНИ, стабилизированных разветвленными ПВС в водной среде.....	115
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....		118
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....		121

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность и степень разработанности темы. Обеспечение устойчивости водных дисперсий полианилина (ПАНИ), образующихся в результате полимеризации анилина в кислой среде требует использования макромолекулярных стабилизаторов. Для получения агрегативно устойчивых суспензий ПАНИ обычно используются линейные неионогенные полимеры, такие как поли(*N*-винил-2-пирролидон), полиэтиленгликоль и поливиниловый спирт (ПВС), что позволяет достичь эффекта стерической стабилизации. Вместе с тем, размер образующихся частиц ПАНИ обычно достаточно велик (300–500 нм), что ограничивает потенциал их применения в создании антикоррозионных и антистатических покрытий, электропроводящих красок и чернил, сенсоров, носителей фармакологически активных веществ. Уменьшение размера частиц дисперсной фазы продуктов окислительной полимеризации анилина достигается увеличением концентрации и среднечисловой молекулярной массы водорастворимых макромолекулярных стабилизаторов, причем оба подхода демонстрируют ограниченную эффективность. Эффективность стерической стабилизации ПАНИ может быть повышена в результате значительного увеличения плотности сегментов Куна внутри макромолекулярного клубка полимеров-стабилизаторов, однако это требует разветвления их цепи. Ранее на кафедре биоматериалов РХТУ им. Д.И. Менделеева был выполнен ряд работ по установлению закономерностей синтеза разветвленного ПВС, однако систематическое исследование его коллоидно-химических свойств и способности к стерической стабилизации частиц не проводилось. Поэтому данная диссертация посвящена решению актуальной проблемы установления коллоидно-химических свойств водных растворов разветвленного ПВС различных молекулярных масс, а также его использованию для стабилизации полимерных частиц, образующихся в процессе их синтеза, в том числе в условиях окислительной полимеризации анилина. Разработанный подход позволил обеспечить формирование ПАНИ-содержащих частиц размером

менее 200 нм, что может быть важным для его переработки и получения функциональных наноматериалов. Кроме того, разветвленный ПВС оказывал значительное влияние на скорость некаталитической и каталитической стадии окислительной полимеризации анилина. Последнее обстоятельство позволило уточнить механизм окислительной полимеризации анилина в присутствии водорастворимых разветвленных макромолекул.

Цель работы состоит в установлении коллоидно-химических свойств водных растворов разветвленного ПВС различных средневязкостных молекулярных масс и кинетических закономерностей дисперсионной окислительной полимеризации анилина в водных растворах разветвленного ПВС.

Для достижения поставленной цели необходимо решить **следующие задачи:**

- разработать подход к вычислению средневязкостных молекулярных масс синтезированных макромолекул разветвленного ПВС и верифицировать их значения путем сравнения размеров макромолекулярных клубков определенных вискозиметрическим методом и методом динамического лазерного светорассеяния;
- получить экспериментально изотермы поверхностного натяжения на границе раздела «водный раствор разветвленного ПВС–воздух» тензиометрическим методом и интерпретировать их профиль;
- получить экспериментально изотермы смачивания поверхности тефлона водными растворами синтезированных разветвленных макромолекул ПВС гониометрическим методом. На основе экспериментальных изотерм смачивания построить изотермические зависимости работы адгезии и работы смачивания поверхности тефлона от концентрации водных растворов разветвленного ПВС различных средневязкостных молекулярных масс;
- определить влияние на константы скорости и энергии активации каталитической и некаталитической стадий реакции окислительной полимеризации анилина концентрации и средневязкостной молекулярной

массы растворенного в воде разветвленного ПВС;

- установить влияние средневязкостной молекулярной массы разветвленного ПВС на размер частиц, образующихся в результате окислительной полимеризации анилина;

- показать принципиальную возможность использования разветвленного ПВС в качестве стерического стабилизатора при проведении радикальной суспензионной полимеризации стирола.

Научная новизна диссертационной работы состоит в следующем:

- разработан итерационный метод вычисления средневязкостных молекулярных масс продуктов разветвления цепи линейного ПВС в результате его химической модификации эпихлоргидрином в щелочной среде;

- показано, что с увеличением средневязкостной молекулярной массы разветвленного ПВС возрастает его поверхностная активность, при этом последующее увеличение концентрации разветвленного ПВС приводит лишь к небольшому уменьшению поверхностного натяжения его водных растворов, что предположительно связано с экранированием межфазной границы «вода–воздух» адсорбированными разветвленными макромолекулами;

- выдвинуто предположение, что изменение точки инверсии смачивания поверхности тефлона водными растворами линейного и разветвленного ПВС определяется соотношением факторов экранирования межфазной поверхности уже адсорбированными разветвленными макромолекулами и прироста плотности полярных гидроксильных групп внутри макромолекулярного клубка в результате разветвления цепи;

- обнаружено, что с увеличением средневязкостной молекулярной массы ПВС вызванным разветвлением цепи, наблюдается уменьшение размера частиц продуктов окислительной полимеризации анилина в водном растворе, что может быть следствием прироста плотности гидроксильных групп внутри макромолекулярного клубка. Показана принципиальная

возможность использования разветвленного ПВС высокой степени гидролиза в качестве стерического стабилизатора в суспензионной полимеризации стирола;

– обнаружено и объяснено возрастание значений констант скорости каталитической стадии окислительной полимеризации анилина при увеличении концентрации и средневязкостной молекулярной массы разветвленного ПВС, растворенного в реакционной системе;

– в предположении об образовании водородных связей между гидроксильными группами остатков ПВС и аминогруппами мономера выведено уравнение, объясняющее экспериментально установленную обратно пропорциональную зависимость между константой скорости некаталитической стадии окислительной полимеризации анилина и концентрацией разветвленного ПВС в реакционной системе;

– обнаружено увеличение энергии активации каталитической стадии окислительной полимеризации анилина на 8–12 кДж/моль, а также изменение ее общего кинетического порядка с первого на второй при увеличении температуры с 5°C до 15°C при проведении реакции в водном растворе разветвленного ПВС.

Теоретическая и практическая значимость. Теоретическая значимость диссертации состоит в разработке итерационного метода расчета средневязкостных молекулярных масс разветвленного ПВС, установлении закономерностей его адсорбции из водных растворов, а также кинетических закономерностей дисперсионной окислительной полимеризации анилина в присутствии разветвленного ПВС. Практическая значимость работы состоит в возможности получения водных дисперсий ПАНИ и полистирола при использовании в качестве стабилизатора разветвленного ПВС.

Методология и методы исследования. При выполнении данной диссертационной работы использованы современные физико-химические методы исследования, такие как ИК-спектроскопия, ЯМР-спектроскопия, вискозиметрия, динамическое лазерное светорассеяние, гониометрия (анализ

форм капель), тензиометрия, потенциометрия и сканирующая электронная микроскопия, адекватные поставленным задачам.

На защиту выносятся:

- итерационный метод определения средневязкостных молекулярных масс синтезированных макромолекул разветвленного ПВС и его верификация сравнением размеров макромолекулярных клубков вычисленных вискозиметрическим методом и установленных методом динамического лазерного светорассеяния;
- закономерности изменения поверхностного натяжения на границе раздела «водный раствор разветвленного ПВС–воздух» от концентрации и средневязкостной молекулярной массы разветвленного ПВС в водном растворе, а также закономерности смачивания поверхности тефлона водными растворами синтезированных разветвленных макромолекул ПВС различных средневязкостных молекулярных масс и концентраций;
- кинетические закономерности окислительной полимеризации анилина в водных растворах разветвленного ПВС различных средневязкостных молекулярных масс и концентраций;
- использование разветвленного ПВС для обеспечения стабилизации водных дисперсий ПАНИ и полистирола.

Степень достоверности результатов. Представленные результаты получены комплексом современных физико-химических методов исследования, они взаимно согласованы и непротиворечивы.

Апробация работы. Основные результаты, приведенные в данной диссертации, были представлены на следующих научных конференциях: XXVIII Всероссийская конференция молодых ученых-химиков (с международным участием, Нижний Новгород, 2025); XVII Международная научно-практическая конференция, посвященная 25-летию Института химии и проблем устойчивого развития Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева (Москва, 2025); Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-

2025», секция «Химия» (Москва, 2025); X Бакеевская школа-конференция «Макромолекулярные нанообъекты и полимерные композиты» (Москва, 2025).

Публикации. Основные результаты данной диссертации опубликованы в 8 печатных работах: из них 2 статьи в изданиях, индексируемых международными базами данных Web of Science/Scopus и 6 тезисов докладов на конференциях.

Объем и структура диссертационной работы. Диссертационная работа изложена на 138 страницах машинописного текста, содержит 47 рисунков и 20 таблиц, построена традиционно и состоит из следующих разделов: введение, обзор литературы, экспериментальная часть, результаты и их обсуждение, заключение, список процитированной литературы, содержащий 177 источников.

Личный вклад автора. Автор принимал непосредственное участие на всех стадиях выполнения работы: выбора темы диссертационной работы, постановки задачи, планирования и выполнения экспериментальных исследований, обсуждения результатов, формулирования выводов, а также написания научных публикаций и апробации. Диссертационная работа написана лично автором.

Благодарности. Автор выражает глубокую благодарность научному руководителю, заведующему кафедрой физической химии РХТУ им. Д.И. Менделеева к.х.н. О.А. Райтману, научному руководителю заведующему кафедрой биоматериалов д.х.н. Я.О. Межуеву, к.х.н. А.М. Нечаевой, к.х.н. И.И. Крайнику, а также заведующему кафедрой коллоидной химии д.х.н. Н.Н. Гавриловой.

Финансирование. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 25-69-00012).

ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1 Структура, свойства и применение полианилина (ПАНИ)

1.1.1 Структура полианилина (ПАНИ)

Органические полупроводники служат основой для конструирования электронных устройств: полевых транзисторов, светодиодов, солнечных батарей и датчиков. Среди проводящих полимеров наиболее изучен и прост в получении полианилин (ПАНИ). Благодаря стабильности, простоте синтеза и регулируемой электропроводности, этот полимер считается перспективным для широкого круга применений. ПАНИ используют в катализе, накопителях энергии, электродных материалах, датчиках и солнечных элементах [1].

ПАНИ является сопряженным полимером, основу которого составляют фениленовые кольца, соединенные amino- и иминогруппами (рисунок 1).

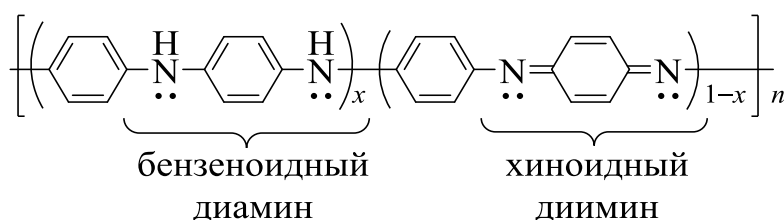


Рисунок 1 – Структура ПАНИ ($0 < x < 1$ – мольная доля восстановленных участков цепи, n – степень полимеризации) [2,3]

Наличие атомов азота в цепи позволяет получать различные формы ПАНИ за счет окислительно-восстановительных и кислотно-основных превращений [1,4].

Полностью восстановленная, непротонированная форма ($x=1$) называется лейкоэмеральдиновым основанием; частично окисленная форма ($x=0,5$) – эмеральдиновым основанием; предельно окисленная форма ($x=0$) – пернигранилиновым основанием. Все эти формы, а также промежуточные состояния могут быть реализованы в зависимости от условий синтеза ПАНИ [2,3,5].

На рисунке 2 приведена схема взаимных превращений различных форм ПАНИ.

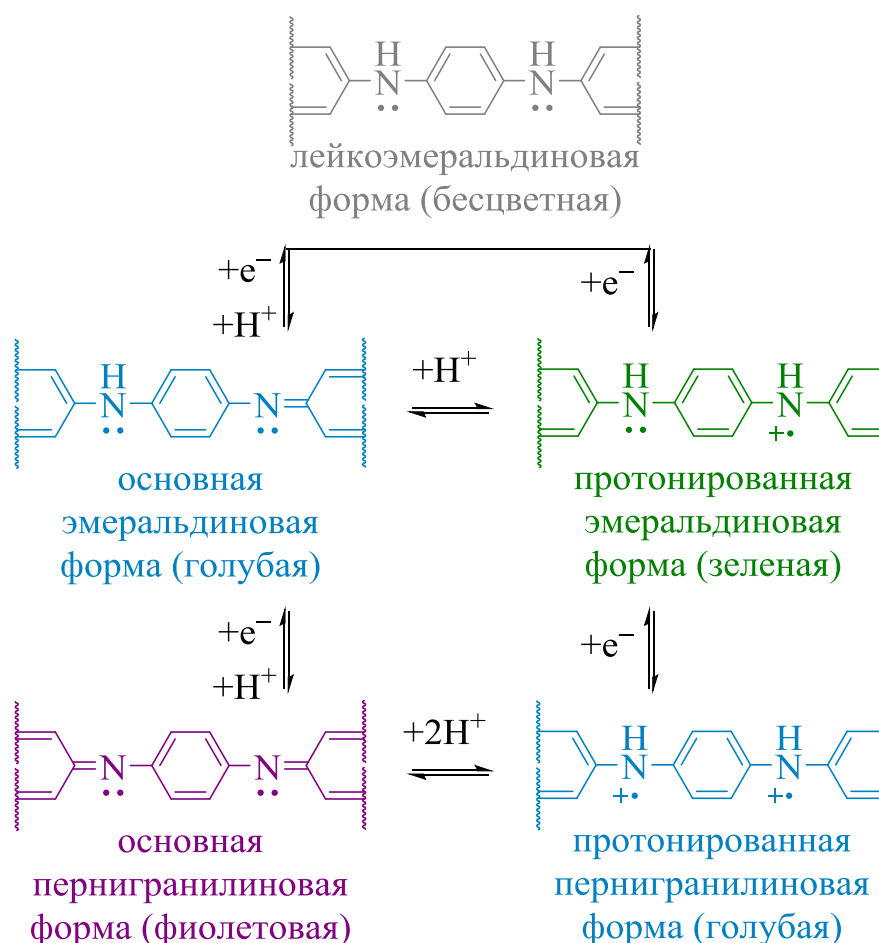


Рисунок 2 – Химические превращения различных форм ПАНИ [6,7]

Наиболее важная в прикладном отношении форма ПАНИ – протонированный эмеральдин – образуется при окислительной полимеризации анилина в водных растворах кислот. Эта форма обладает электропроводностью (0,01–10 См/см), которая обусловлена образованием делокализованных катион-радикалов в полимерной цепи. Положительный заряд звеньев ПАНИ уравнивается отрицательно заряженными противоионами, природа которых определяется используемой кислотой. Протонированная эмеральдиновая форма ПАНИ стабильна, однако ее трудно перерабатывать, так как она депротонируется и разлагается при температуре ниже температуры плавления [6,7].

Проблему ограниченной технологичности можно решить приготовлением дисперсий ПАНИ. Другой подход заключается в замене неорганических противоионов на анионы органических кислот, например,

додецилбензолсульфоновой или камфорсульфоновой кислоты. Такие формы ПАНИ растворимы в некоторых органических растворителях [8].

При переходе в щелочную среду протонированный эмеральдин превращается в непроводящую форму – эмеральдиновое основание. В отличие от протонированной формы, эмеральдиновое основание частично растворимо в некоторых органических растворителях, например, в *N*-метилпирролидоне [9].

Боргидрид натрия NaBH_4 , дитионид натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, а также гидразин N_2H_4 восстанавливают эмеральдиновую форму до непроводящего лейкоэмеральдина [10].

Окисление эмеральдиновой формы сильными окислителями, например, пероксодисульфатом аммония или пероксидом водорода, приводит к образованию полностью окисленной формы ПАНИ – пернигранилина [11]. Кислотно-основной переход пернигранилина происходит в сильноокислой среде, при $pH=0-1$ [11].

В таблице 1 приведены характеристики (цвет, максимум поглощения λ_{max}) протонированной и основной форм пернигранилина и эмеральдина, а также значения pH , при которых образуется каждая форма [6,12,13].

Таблица 1 – Свойства и условия образования различных форм ПАНИ [6,12,13]

ПАНИ	Цвет	λ_{max} , нм	pH
Протонированная форма			
Пернигранилин	голубой	350; 690	<0,5–1,0
Эмеральдин	зеленый	350; 430; 810	<6,0–7,0
Основная форма			
Пернигранилин	фиолетовый	340; 540	>0,5–1,0
Эмеральдин	голубой	340; 610	>6,0–7,0

1.1.2 Основные свойства и применение ПАНИ

ПАНИ и композиты на его основе широко применяются в электронике, медицине, накоплении энергии, сенсорике, защите поверхностей и других областях. Благодаря уникальному сочетанию электропроводности, механической и термической стабильности, а также биосовместимости, эти материалы востребованы во многих отраслях промышленности. Ниже рассмотрены наиболее важные свойства и соответствующие им области применения, в которых ПАНИ используется в качестве основного или вторичного материала [14–16].

1. Электрические характеристики

Электропроводность ПАНИ проявляется в форме эмеральдиновой соли. При добавлении кислоты к эмеральдиновому основанию протонируется атом азота иминовой группы, в результате чего ПАНИ переходит из непроводящего основания в проводящую солевую форму. Обычно электропроводность ПАНИ варьируется от 10^{-12} (для нелегированного эмеральдинового основания) до 10 См/см и выше (для допированной эмеральдиновой соли) [14].

Благодаря уникальным электрохимическим свойствам ПАНИ, его применяют в качестве функциональной основы проводящих волокон, электромагнитных экранов, устройств хранения данных, а также антистатических покрытий [14].

2. Полупроводниковые свойства

Благодаря высокой электронной проводимости ПАНИ является перспективным полупроводниковым материалом и используется в солнечных батареях, а также в органических полевых транзисторах. Данные по термоэлектрической мощности и электропроводности ПАНИ в ионной жидкости указывают на то, что этот полимер является полупроводником *p*-типа [17]. Были исследованы электрические свойства пленок ПАНИ, легированных борной кислотой. Предполагается, что после термической обработки такая легированная пленка проявляет полупроводниковые

свойства. Электропроводность ПАНИ, легированного борной кислотой, при комнатной температуре составляет $1,02 \cdot 10^{-4}$ См/см [14].

3. Емкостные свойства

Мировая энергетика по-прежнему базируется на ископаемом топливе (включая природный газ), которое, несмотря на высокую энергоотдачу, создает серьезные экологические проблемы. В связи с этим актуален переход к альтернативным, возобновляемым и экологичным источникам – гидроэнергии, ветроэнергетике, топливным элементам. Однако их широкое внедрение невозможно без эффективных систем накопления энергии. Именно здесь наиболее перспективными накопителями выступают суперконденсаторы, представляющие большой коммерческий интерес для таких областей, как электроника и электротехника.

ПАНИ благодаря своей высокой электропроводности и большой удельной емкости широко применяется в суперконденсаторах в качестве электродного материала. По электрохимическим характеристикам ПАНИ превосходит традиционные неорганические электродные материалы [18].

Для изготовления суперконденсаторов на основе ПАНИ применяют различные углеродные материалы, такие как графен, фуллерены, углеродные нанотрубки и оксид графена. Полимер-неорганические наноматериалы (например, ПАНИ/ $\text{MoS}_2\text{--MnO}_2$, ПАНИ/ Ag--MnO_2 , ПАНИ– MnO) также используют для этой цели. Кроме того, существует широкий спектр полимерных нанокомпозитов ПАНИ, перспективных для применения в изготовлении суперконденсаторов [18].

4. Применение ПАНИ для формирования защитных покрытий

Композиты на основе ПАНИ повышают коррозионную стойкость металлов, защищая их поверхность от воздействия воды и кислорода [19].

Покрытие из сульфат-допированного ПАНИ эффективно защищает нержавеющую сталь от коррозии в условиях, имитирующих работу топливных элементов [20]. Показано, что такое покрытие значительно превосходит фосфат-допированный ПАНИ по способности к защите стали от

коррозии [20]. На никелированной стали покрытие из ПАНИ также обеспечило высокую защиту от коррозии [21]. Также сообщалось о создании композитов из ПАНИ и графена для эффективной защиты стали от коррозии [22]. Силановые покрытия, содержащие композит празеодим/ПАНИ, перспективны в качестве ингибиторов коррозии [23]. Также были исследованы антикоррозионные свойства покрытий ПАНИ, содержащих силикагель, хромат цинка и алкидную смолу [14]. Покрытия ПАНИ с алкидной смолой обеспечивают эффективную и экологичную защиту от коррозии в кислых, щелочных и солевых средах [14].

5. Антистатические свойства

Установлено, что добавление ПАНИ к полимолочной кислоте придает материалу высокие антистатические свойства: поверхностное сопротивление составляет $2,45 \cdot 10^{10}$ Ом/кв [24]. Это позволяет использовать композиты ПАНИ/поли(молочная кислота) для достижения требуемого поверхностного сопротивления и применения в антистатической упаковке [24]. Также был получен нанокомпозит ПАНИ с органоглиной. Данный материал продемонстрировал способность к эффективному широкополосному поглощению микроволнового излучения, а также обладал достаточной термической и механической стабильностью. Это позволяет использовать его как для защиты от СВЧ-излучения, так и в составе антистатических упаковочных материалов [15].

6. Сенсорные свойства

На основе ПАНИ и его нанокомпозитов разработаны различные сенсоры, в том числе химические и биологические [25].

В обзоре [15] рассмотрено несколько типов сенсорных систем, в которых электрохимические свойства ПАНИ изменяются в ответ на присутствие аналита. Основной механизм таких сенсоров заключается в ферментативном превращении субстрата, приводящем к изменению pH или образованию пероксида водорода, что, в свою очередь, влияет на степень протонирования и окислительное состояние ПАНИ, а значит – на его

электрический отклик. Пористая трехмерная структура гидрогеля обеспечивает быструю диффузию ионов и молекул к цепи ПАНИ, что позволяет регистрировать сигнал в реальном времени.

Одним из наиболее ярких примеров является глюкозный сенсор на основе Pt-PANI гидрогеля [15,26]. В этой работе ПАНИ сшивали фитиновой кислотой, а затем на его поверхность осаждали наночастицы платины. Иммобилизация глюкозооксидазы на таком гибридном материале позволила достичь высокой чувствительности к глюкозе за счет синергического каталитического действия Pt и ПАНИ. Аналогичный подход использован для создания биосенсоров на метаболиты человека (мочевая кислота, холестерин, триглицериды) – в этих системах ферменты уриказа, холестеринэстераза/холестериноксидаза и липаза/глицеролкиназа/глицерол-3-фосфатоксидаза были ковалентно пришиты к гидрогелю ПАНИ с наночастицами Pt [15,26].

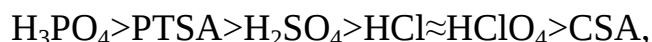
Чувствительность к пероксиду водорода была продемонстрирована на ПАНИ-полистиролсульфонатном гидрогеле, полученном при $pH=5$. После ковалентной иммобилизации пероксидазы хрена материал проявлял быстрый токовый отклик на пероксид водорода с пределом обнаружения 76 нМ и чувствительностью $148 \text{ мкА} \cdot \text{мМ}^{-1}$ [15,27]. Примечательно, что гидрогель, синтезированный при $pH=0$, давал значительно худшие характеристики, что авторы объяснили отсутствием необходимых «голова-к-голове» связанных анилиновых фрагментов, отвечающих за эффективную электронную связь между ферментом и полимером [15,27].

Чистый ПАНИ не способен детектировать сероводород H_2S , потому что молекулы H_2S не изменяют проводимость ПАНИ. Однако прививка наночастиц золота Au к ПАНИ приводит к образованию нанокомпозита ПАНИ/Au, который легко обнаруживает H_2S . Чувствительность системы достигает 0,1 ppb [25]. Наноструктуры ПАНИ также использовали для определения аммиака NH_3 [25,28], хлороводорода HCl [15], гидразина N_2H_4

[29], хлороформа CHCl_3 [25,30], оксидов углерода CO , CO_2 [25,31] и метанола CH_3OH [15].

7. Термостабильность и легирование

В работе [8] было исследовано влияние легирования различными кислотами на стабильность пленок ПАНИ в диапазоне температур 100–200°C. Термическая стабильность легированного ПАНИ убывает в ряду кислот:



где PTSA – *пара*-толуолсульфоновая кислота, а CSA – камфорсульфоновая кислота.

Однако порядок стабильности проводимости после термической обработки отличается. При нагреве до 150°C наилучшее сохранение проводимости демонстрируют образцы, легированные PTSA и CSA – они сохраняют около 20% исходной проводимости после 3 ч выдержки. Это делает их предпочтительным выбором для сенсоров, гибкой электроники и покрытий, работающих при умеренных температурах ($\leq 150^\circ\text{C}$) [8].

Напротив, при длительном воздействии 200°C лучшие результаты показывают ПАНИ, легированный H_2SO_4 и H_3PO_4 (сохраняют 6% и 3,5% проводимости, соответственно), тогда как PTSA сохраняет лишь 0,55%, а CSA полностью теряет проводимость уже за 1 ч. Следовательно, для высокотемпературных применений (например, электроды суперконденсаторов, термоотверждаемые антикоррозионные покрытия) более пригодны H_2SO_4 и H_3PO_4 [8].

HCl и HClO_4 малоприспособны для практического использования: их проводимость резко падает при нагреве и снижается примерно на 40% за 6 месяцев хранения на воздухе из-за улетучивания допанта. В то же время образцы с H_2SO_4 , PTSA и CSA демонстрируют высокую долговременную стабильность на воздухе (падение менее 10% за полгода) [8].

8. Механические свойства

Механические свойства ПАНИ заметно различаются в зависимости от формы образца и метода его получения. ПАНИ, синтезированный химической окислительной полимеризацией, представляет собой порошок, который для большинства механических испытаний прессуют в таблетки. Модуль Юнга таких таблеток из соли ПАНИ (хлорид) составляет $0,9 \pm 0,2$ ГПа, а для ПАНИ в форме основания – $1,3 \pm 0,2$ ГПа [16]. Эти значения сопоставимы, например, с модулем спрессованного в таблетку полистирола ($0,80 \pm 0,02$ ГПа) [16]. Наиболее высокие показатели демонстрируют свободностоящие пленки, полученные методом полива раствора: их модуль Юнга может достигать $\sim 1,56$ ГПа, а прочность на разрыв – ~ 88 МПа [16].

В отличие от них, тонкие пленки, осажденные электрохимически, как правило, обладают высокой пористостью и неудовлетворительными механическими характеристиками, из-за чего их практическое использование в качестве самостоятельных материалов ограничено. В целом, механические свойства ПАНИ сильно коррелируют с его плотностью и пористостью. Более плотные и менее дефектные образцы имеют более высокий модуль упругости, что достигается использованием более высокого давления прессования (оптимальное – ~ 300 МПа и выше) [16] или формированием плотных свободностоящих пленок из раствора.

9. Биомедицинские приложения

ПАНИ, как один из наиболее известных проводящих полимеров, обладает значительным биомедицинским потенциалом, благодаря своей биосовместимости. Благодаря своим уникальным свойствам композиты на основе ПАНИ находят применение в адресной доставке лекарств [15], тканевой инженерии [32], заживлении ран [32] и в биосенсорах [33]. Например, изучали нановолокна ПАНИ/поликапролактон/желатин для регенерации сердечной ткани [34]. Также были изучены композитные нановолокна ПАНИ/желатин, которые улучшали формирование, созревание и способность к сокращению миотрубок по сравнению с нановолокнами из

чистого желатина, благодаря сочетанию топографических и электропроводящих свойств [34]. Такие нановолокна можно использовать для улучшения организации клеток скелетных мышц, их созревания и функциональности, а также для стимуляции тканеобразования [32].

1.2 Основные методы получения ПАНИ

Чаще всего ПАНИ синтезируют с помощью химической (окислительной) либо электрохимической полимеризации анилина в присутствии легирующих добавок [35].

Регулируя параметры синтеза – температуру, продолжительность процесса, окислительную способность реагента, тип вводимой легирующей добавки, природу растворителя, а в случае электрохимического метода – еще и потенциал электрода, – удастся получать ПАНИ, обладающий разнообразными физико-химическими характеристиками [36].

1.2.1 Электрохимическая полимеризация анилина

Электрохимический синтез проводящих полимеров – это электроорганический процесс, при котором на поверхности электрода в результате переноса электронов между мономером и электродом образуется полимер. Мономер превращается в катион-радикал. Образовавшиеся радикалы вступают в реакцию полимеризации быстрее, чем успевают диффундировать от поверхности электрода в раствор [37].

Процесс электрохимической полимеризации анилина проводится в реакторе с трехэлектродным узлом, который включает рабочий электрод, электрод сравнения (обычно насыщенный каломельный) и вспомогательный электрод (противоэлектрод) [37]. Чаще всего в качестве рабочего электрода используют платиновый [38]. Помимо него, для нанесения пленки ПАНИ применяют электропроводящее стекло с покрытием из оксида индия–олова [37], а также железо [39], медь [40], золото [41], графит [42] и нержавеющую сталь [43,44]. Полимеризацию обычно проводят в водных растворах,

содержащих фоновые электролиты и кислоту; это позволяет получать пленку ПАНИ. Для более эффективного синтеза проводящего ПАНИ возможно использование ионных жидкостей [43,44].

Электрохимический синтез ПАНИ проводят тремя основными методами [37]:

- Потенциостатический (хроноамперометрия) – при фиксированном потенциале 0,7–1,2 В (относительно насыщенного каломельного электрода). При этом образуется полимерный порошок, который слабо удерживается на электроде [45].
- Гальваностатический (хронопотенциометрия) – при фиксированной плотности тока $\leq 10 \text{ мА/см}^2$. Двухэлектродную систему погружают в раствор электролита, содержащий анилин, и пропускают ток; на поверхности платинового электрода формируется пленка ПАНИ [46].
- Потенциодинамический (циклическая вольтамперометрия) – потенциал циклически изменяют от –0,2 до 0,7–1,2 В (относительно насыщенного каломельного электрода). Это приводит к образованию однородной полимерной пленки, которая прочно удерживается на поверхности электрода. Затем такую пленку ПАНИ можно восстановить или окислить для регулирования электропроводности [47].

На электрохимический синтез ПАНИ существенно влияет природа легирующего аниона, pH раствора, материал электрода и температура [36,48].

1.2.2 Химическая полимеризация анилина

Для осуществления химической полимеризации анилина необходимы три реагента: мономер (анилин), окислитель и кислота. Природа кислоты, а, в частности, ее pK_a , является одним из факторов, влияющих на физико-химические свойства ПАНИ: морфологию, молекулярную массу, кристалличность, оптические свойства, растворимость и электропроводность [49]. В равновесии протонирования участвует только хинондииминный сегмент, содержащий два иминовых азота с $pK_{a1}=1,05$ и $pK_{a2}=2,55$ [49].

Следовательно, любая кислота, значение pK_a которой находится в пределах от 1,05 до 2,55, может служить легирующей добавкой [50].

Чаще всего при синтезе ПАНИ в качестве легирующих кислот (допантов) используют соляную кислоту HCl и серную кислоту H_2SO_4 [51]. Применяют также органические кислоты, например, *пара*-толуолсульфоновую, метилсульфоновую, додецилбензолсульфоновую, камфорсульфоновую и лауриновую [52–55]. В этих случаях кислота одновременно служит поверхностно-активным веществом и протонирующим агентом.

В качестве окислителей чаще всего используют пероксидисульфат аммония $(NH_4)_2S_2O_8$ [56], пероксидисульфат калия $K_2S_2O_8$ [56], пероксид водорода H_2O_2 [56,57] и йодат калия KIO_3 [56,58]. Также в качестве окислителей применяют соединения переходных металлов – диоксид марганца MnO_2 [59], диоксид церия CeO_2 [59], нитрат серебра $AgNO_3$ [59], оксид ванадия(V) V_2O_5 [59], ванадат натрия $NaVO_3$ [56], сульфат церия(IV) $Ce(SO_4)_2$ [56], хромат калия K_2CrO_4 [56], дихромат калия $K_2Cr_2O_7$ [56], дихромат цинка $ZnCr_2O_7$ [60], ванадат цинка $Zn(VO_3)_2$ [61], феррицианид калия $K_3Fe(CN)_6$ [62], хлорид железа(III) $FeCl_3$ [56,63,64], а также хлораурат $HAuCl_4$ [59]. Кроме того, используют смеси окислителей [65].

Пероксидисульфат аммония – наиболее распространенный окислитель. При использовании этого окислителя выход ПАНИ достигает 90–95% [66].

Для получения эмеральдиновой соли ПАНИ с высоким выходом полимеризацию проводят в кислой среде ($1 < pH \leq 3$) с использованием различных кислот или буферных растворов [67]. Обычно молярное отношение пероксидисульфата аммония к анилину не превышает 1,25. Большие количества пероксидисульфата аммония не используются, так как они вызывают окислительную дегградацию полимера [68–70].

Чтобы подавить побочные реакции и получить высокомолекулярный ПАНИ, температуру поддерживают в диапазоне 0–5°C [71]. Добавление в реакционную смесь солей, например, хлорида лития $LiCl$, хлорида кальция

CaCl_2 или нитрата лития LiNO_3 , также способствуют образованию ПАНИ с более высокой молекулярной массой [72].

Смесь перемешивают 2–3 часа, затем осажденную эмеральдиновую соль фильтруют, 5–6 раз промывают деионизированной водой, добавляют этанол и ацетон для обеспечения, и, наконец, сушат. Эмеральдиновое основание получают обработкой эмеральдиновой соли гидроксидом аммония NH_4OH [73].

1.2.3 Сравнительная характеристика методов синтеза ПАНИ

Электрохимический синтез позволяет получать чистый и однородный полимер, осажденный на электрод. При этом не требуются дополнительные химические реагенты, а значит, отпадает необходимость в специальной очистке ПАНИ от растворителя, непрореагировавшего мономера и окислителя. Кроме того, благодаря ограниченному набору реагентов, электрохимический метод создает меньше химических отходов, что экологически предпочтительнее [43].

Электрохимическая полимеризация анилина позволяет получать ПАНИ с различными свойствами и морфологией. Однако электрохимический способ получения ПАНИ относительно дорог и энергозатратен. Кроме того, загрязнение электрода снижает эффективность процесса, а выбор электролита ограничен. Тем не менее, если требуются тонкие пленки и полимеры с более упорядоченной структурой, предпочтение отдают электрохимическому методу [43].

Химический метод получения ПАНИ прост и дешев. Окислительная полимеризация анилина более эффективна для массового производства, чем электрохимическая. Этот метод также используется для получения композитов: проводящий полимер можно нанести на любую подложку (матрицу). В этом его неоспоримое преимущество перед электрохимическим методом, для которого подложка обязательно должна быть проводником [7].

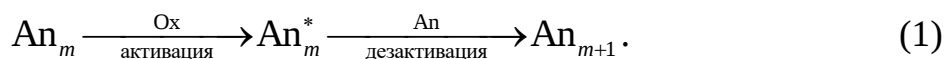
Как химические, так и электрохимические методы проведения полимеризации анилина имеют свои преимущества и недостатки, и выбор метода зависит от конкретной задачи. В данном исследовании выбран метод окислительной полимеризации в соответствии с целью работы – изучить кинетические закономерности дисперсионной полимеризации анилина в присутствии разветвленного ПВС. При этом вопросы синтеза разветвленного ПВС были рассмотрены ранее в диссертационной работе М.В. Стенькиной [74].

1.3 Механизм и кинетика окислительной полимеризации анилина

1.3.1 Механизм окислительной полимеризации анилина

Понимание механизма окислительной полимеризации необходимо для управления синтезом ПАНИ. В данном разделе последовательно рассмотрены три различных механизма полимеризации анилина, которые наиболее часто обсуждаются в литературе [75–83].

В статье [75] механизм полимеризации анилина описан как особый тип цепного процесса реактивации (1):



Рост цепи включает повторяющиеся акты активации и дезактивации полимерной структуры. Полимерная цепь An_m активируется окислителем с образованием An_m^* , после чего присоединяет молекулу мономера образуя более длинную цепь An_{m+1} [75].

Для окислительной полимеризации необходимо значительное количество окислителя, поскольку данный реагент затрачивается на каждом этапе присоединения мономера. Следовательно, его концентрация должна быть соизмерима с концентрацией мономера. Окислитель функционирует на всем протяжении синтеза, принимая участие в окислительно-восстановительных реакциях вплоть до момента включения последней молекулы мономера в состав полимерной цепи [75].

Рассмотренный механизм не дает детального описания химизма процесса окислительной полимеризации анилина.

Предполагается, что инициирование окислительной полимеризации анилина происходит через формирование катион-радикала. Данное заключение подтверждено с использованием метода спиновых ловушек [76–80]. Схема процесса приведена на рисунке 3 [78,81].

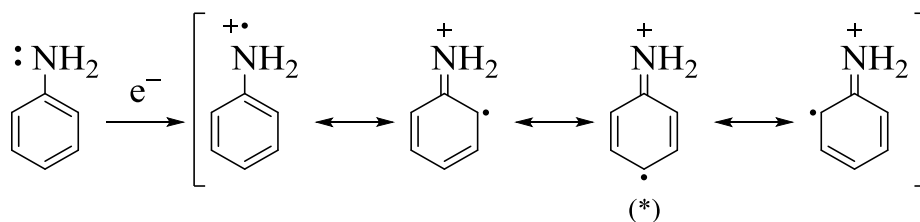


Рисунок 3 – Зарождение цепи с образованием катион-радикала анилина [78,81]

Данная стадия протекает медленно и соответствует периоду индукции. Катион-радикал анилина существует в нескольких резонансных формах, из которых форма (*) предполагается наиболее стабильной [76].

Дальнейшее образование сопряженных цепей ПАНИ относится к реакциям электрофильного замещения, поскольку атакующий катион-радикал действует как электрофил [76].

Соединение мономерных звеньев происходит по типу «голова к хвосту», в результате чего формируется димер анилина – *пара*-аминодифениламин (*пара*-семидин). Соответствующая схема приведена на рисунке 4.

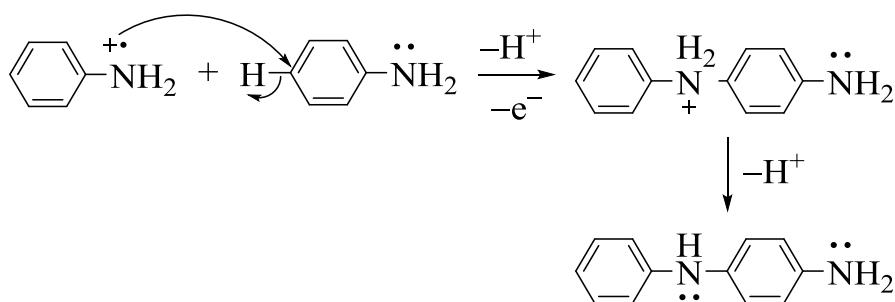


Рисунок 4 – Образование *пара*-семидина по механизму электрофильного замещения [78]

Однако даже при таком типе связей структура ПАНИ может быть неоднородной. В зависимости от положения атаки электрофила в

ароматическом кольце могут образовываться связи *орто*-, *пара*- и *мета*-типа между звеньями. Из-за наличия в анилине электронодонорного заместителя, направляющего электрофильную атаку в *орто*- и *пара*-положения, образование *мета*-изомеров маловероятно [77].

Другой возможный путь заключается в том, что два катион-радикала анилина могут реагировать с образованием димера и удалением двух протонов. Реакция протекает по типу «голова к хвосту», как показано на рисунке 5 [77].

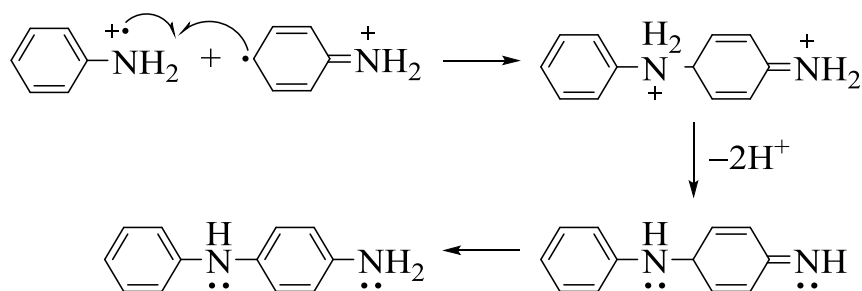


Рисунок 5 – Образование *пара*-семидина по механизму рекомбинации двух катион-радикалов [78]

Считается, что лимитирующей стадией полимеризации является образование катион-радикалов анилина. Экспериментально показано, что добавление небольшого количества промежуточного продукта начальной стадии – *пара*-семидина – резко ускоряет полимеризацию. Таким образом, процесс можно рассматривать как автокаталитический [77].

На втором этапе развития цепи *пара*-семидин окисляется до нового катион-радикала, как показано на рисунке 6 [78].

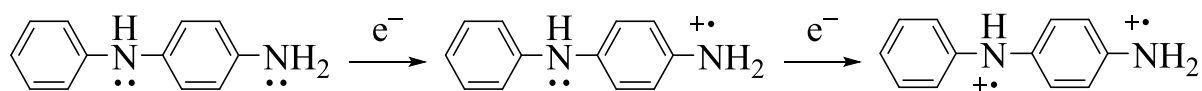


Рисунок 6 – Образование катион-радикала *пара*-семидина [78]

На следующей стадии образовавшийся радикал димера способен взаимодействовать либо с катион-радикалом мономера, либо с другим подобным димерным радикалом, что ведет к формированию тримеров или тетрамеров. Этот процесс продолжается вплоть до образования длинных полимерных цепей, как это схематически изображено на рисунке 7 [77].

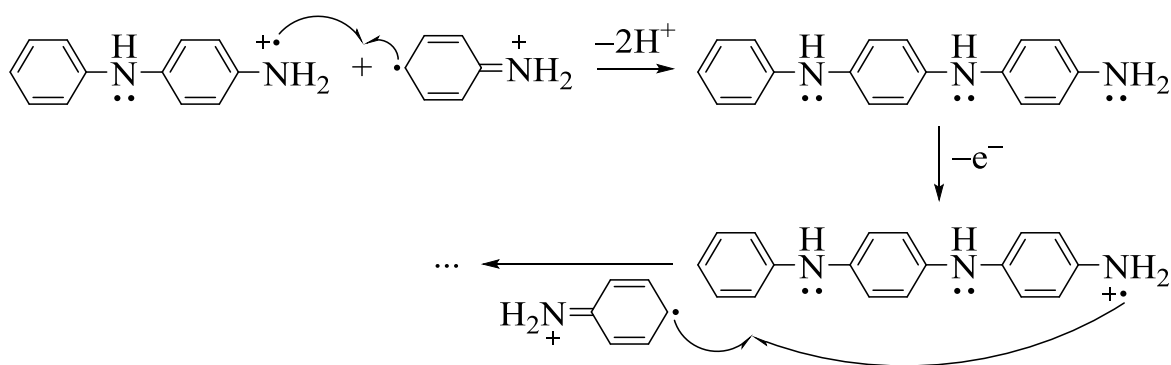


Рисунок 7 – Образование цепей ПАНИ [78]

Согласно описанному механизму, полимерные цепи представляют собой полностью восстановленную форму ПАНИ – лейкоэмеральдин. При избытке сильного окислителя эта форма окисляется до пернигранилина, как показано на рисунке 8 [78].

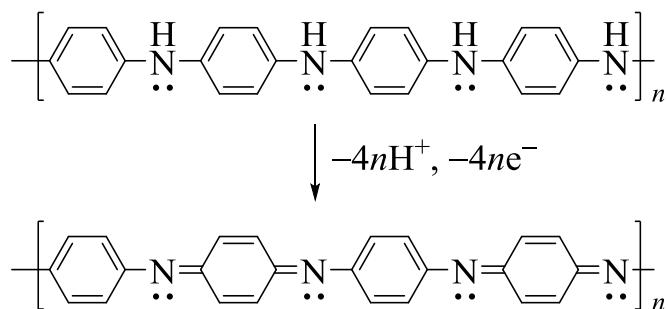


Рисунок 8 – Окисление лейкоэмеральдина до пернигранилина [78]

Если реакцию проводят в стехиометрических условиях или с избытком анилина, полностью окисленный пернигранилин вступает в окислительно-восстановительную реакцию с мономером, и превращается в эмеральдиновое основание (рисунок 9) [78].

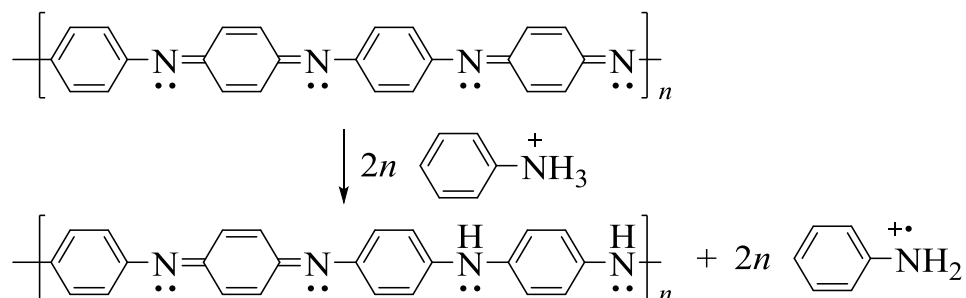


Рисунок 9 – Восстановление пернигранилина с образованием эмеральдиновой формы [78]

При снижении pH эмеральдиновое основание переходит в эмеральдиновую соль (рисунок 10).

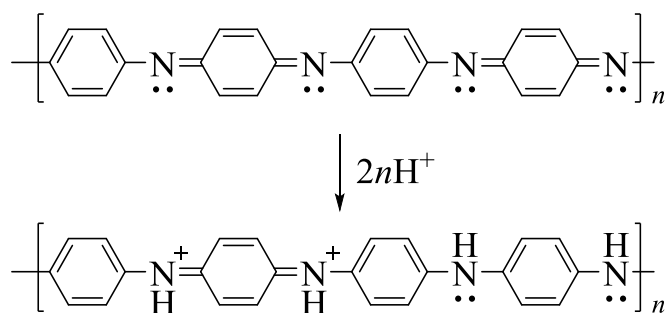


Рисунок 10 – Образование эмеральдиновой соли [78]

Протонированная эмеральдиновая форма является наиболее стабильной формой ПАНИ, которая может обратимо окисляться до пернигранилина или восстанавливаться до лейкоэмеральдина [79].

Помимо описанных выше реакций образования цепи ПАНИ, протекают также побочные реакции, представленные на рисунке 11 [80].

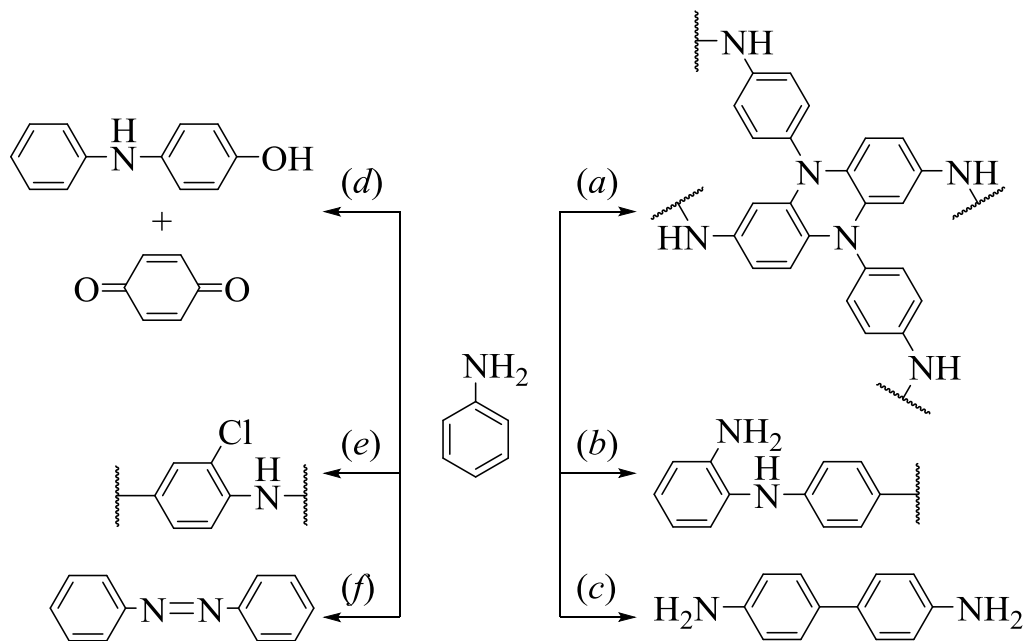


Рисунок 11 – Побочные продукты, образующиеся в процессе окислительной полимеризации анилина [80]

ПАНИ может содержать небольшое количество феназиновых колец (рисунок 11, а). Их появление объясняется разветвлением цепи, происходящим во время синтеза. Феназинсодержащие олигомеры, как часто предполагается, также могут участвовать в росте цепей [81,82].

Также возможно побочное образование олигомеров анилина с *орто*-связями в результате электрофильного замещения (рисунок 11, b)

[81,82]. При определенных значениях pH образуются бензидиновые структуры за счет соединения «хвост к хвосту» (рисунок 11, с) [81,82].

Протонированная форма пернигранилина нестабильна: ее концевые amino- и иминогруппы могут подвергаться гидролизу с образованием гидроксильных и хиноидных групп (рисунок 11, d) [81,82]. Гидролиз активных центров происходит непрерывно как в процессе олигомеризации, так и после прекращения роста полимера. Гидролиз концевой иминогруппы эффективно блокирует дальнейший рост цепи. Понижение температуры полимеризации приводит к увеличению молекулярной массы ПАНИ, что связано с замедлением гидролиза [81,82].

В системах, содержащих соляную кислоту HCl , хлорид лития $LiCl$ или хлорид натрия $NaCl$ возможно также введение хлора в ароматическое кольцо (рисунок 11, e) [81,82]. В некоторых случаях образуются структуры с азогруппами (рисунок 11, f) [81,82].

В работах [80,82] рассмотренный выше механизм, основанный на представлении о непосредственном окислении мономера пернигранилином был подвергнут критике. Основанием для критики стала невысокая степень завершенности реакции по мономеру (несколько процентов), при которой начинает проявляться автоускорение полимеризации анилина. Так сложно допустить промежуточное образование пергнигранилина (сильный окислитель) в присутствии высокой концентрации анилина, выполняющего роль восстановителя. Сомнение в правомерности объяснения автокатализа окислительной полимеризации анилина предположением об окислении анилина пернигранилином усилилось после обнаружения невозможности прямого окисления анилина метиленовым синим, моделирующим хинондииминные фрагменты пернигранилина, в условиях при которых обычно протекает полимеризация анилина [85].

С целью интерпретации явления автокатализа, наблюдаемого при окислительной полимеризации ароматических аминов, был предложен механизм, схема которого приведена на рисунке 12 [83,84,86].

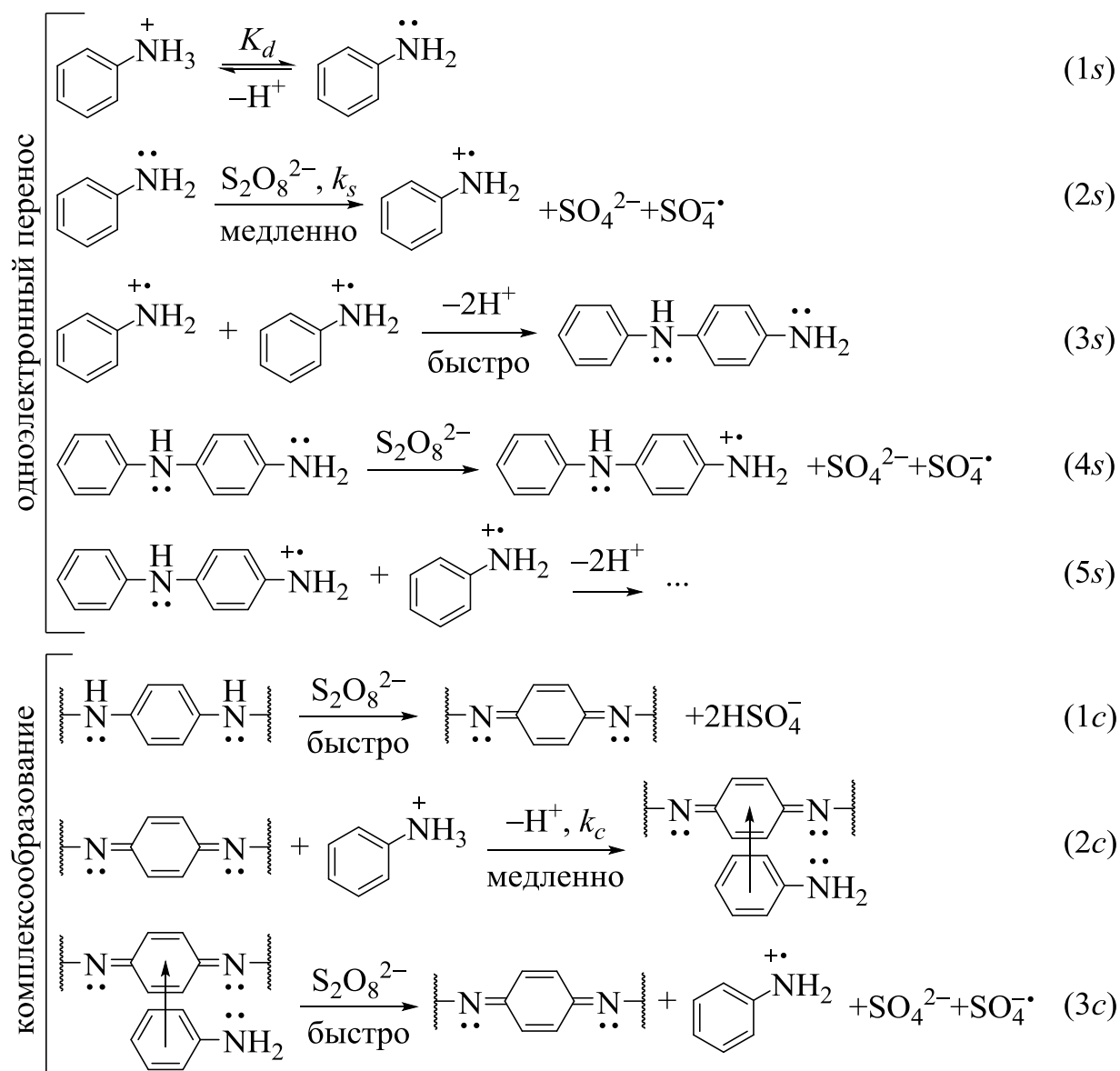


Рисунок 12 – Механизм процесса окислительной полимеризации анилина с участием одноэлектронного переноса (некаталитическая стадия) и комплексобразования (каталитическая стадия) [83]

Данный механизм состоит из двух стадий – каталитической и некаталитической. Когда степень конверсии мономера остается невысокой, скорость полимеризационного процесса определяется именно некаталитической стадией. Последняя представляет собой одноэлектронное окисление основной (нейтральной) формы мономера (рисунок 12, стадия 2s), которая пребывает в равновесии со своей солевой формой (рисунок 12, стадия 1s) [80,82].

В каталитической стадии мономер (донор) и *n*-меры (акцепторы), несущие хинондииминовые фрагменты формируют комплекс с переносом заряда (рисунок 12, стадия 2с), который затем быстро окисляется с образованием катион-радикала (рисунок 12, стадия 3с) [80,82].

Из-за того, что *n*-меры, несущие электроноакцепторные протонированные хинондииминовые фрагменты, обладают крайне низкой растворимостью в реакционной среде и формируют новую фазу в процессе агрегации, адсорбция мономера является необходимым условием, предшествующим формированию комплекса с переносом заряда. Указанный комплекс возникает непосредственно на поверхности агрегированных частиц *n*-меров ароматических аминов [80,82].

Как на каталитической, так и на некаталитической стадиях образуются катион-радикалы мономера. Они участвуют в реакциях рекомбинации друг с другом с образованием димера, а также с другими олигомерными и полимерными катионами-радикалами (рисунок 12, стадии 3с, 4с и 5с) [80,82]. Автоускорение при окислительной полимеризации обусловлено каталитическим действием протонированных форм хинондииминовых фрагментов, тогда как индукционный период обусловлен необходимостью накопления достаточного количества этих фрагментов [80,82]. При этом, реакции, приведенные на рисунке 11 принимаются, побочными и не оказывающими значительного влияния на скорость реакции полимеризации анилина. Вместе с тем, данные процессы обуславливают дефекты в цепи ПАНИ, а также могут оказывать влияние на морфологию и процессы самосборки продуктов полимеризации анилина, как это предполагается в работах Я. Стейскала [82].

1.3.2 Кинетические модели, описывающие процесс окислительной полимеризации анилина

На первом этапе наблюдается индукционный период, сопровождающийся накоплением анилиновых олигомеров. Далее следует

стремительный экзотермический этап наращивания полимерной цепи. Для количественного описания указанного двухстадийного процесса была предложена упрощенная кинетическая модель (2) [87]:

$$-\frac{dC_M}{dt} = k_1 C_M C_{Ox} + k_2 \sigma C_M P, \quad (2)$$

где C_M и C_{Ox} – молярная концентрация мономера и окислителя, соответственно; t – время; σ – коэффициент формы поверхности; k_1 и k_2 – константы скорости для стадий индукционного периода и развития полимерной цепи, соответственно.

В качестве параметра P принята эквивалентная концентрация полимера, выступающая в качестве автокатализатора. Ее можно выразить, используя материальный баланс по мономеру, следующим образом:

$$-\frac{dC_M}{dt} = k_1 C_M C_{Ox} + k_2 \sigma C_M (C_M^0 - C_M). \quad (3)$$

Значение константы скорости развития цепи k_2 существенно выше, чем константа скорости начала полимеризации k_1 . Таким образом, появление полимерных молекул приводит к ускорению окислительной полимеризации. Сходный эффект самоускорения регистрируется также при добавлении затравки ПАНИ в реакционную смесь на начальном этапе [88].

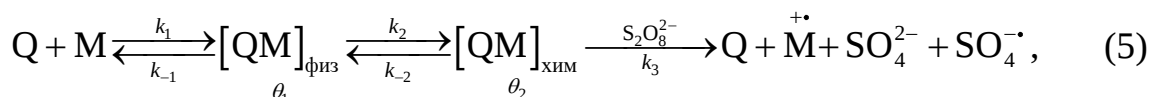
На скорость протекания полимеризации также оказывает влияние наличие в реакционной смеси различных инертных нерастворимых веществ, таких как оксид алюминия, силикагель, углерод, целлюлоза, синтетические полимеры и другие [87].

Таким образом, общая скорость окислительной полимеризации определяется суммой скоростей некаталитической стадии (одноэлектронный перенос) r_{nc} и каталитической стадии (комплексобразование) r_c . Уравнение скорости окислительной полимеризации анилина имеет вид (4) [89]:

$$-\frac{dC_M}{dt} = r_{nc} + r_c. \quad (4)$$

ПАНИ не только катализирует окислительную полимеризацию анилина, но и сам образует новую фазу. В связи с этим адсорбция анилина на

поверхности ПАНИ становится главным процессом, который во многом задает вид кинетических зависимостей [83,85,89]. В общем случае возможна как физическая, так и химическая адсорбция ароматического амина; между этими двумя состояниями адсорбата существует равновесие. При рассмотрении кинетики каталитического действия ПАНИ была принята схема (5), которая обобщает механизм, приведенный на рисунке 12 (стадии 2с и 3с) [90]:



где Q – хинондииминовые фрагменты ПАНИ; θ_1 и θ_2 – поверхностные концентрации физически адсорбированного и хемосорбированного ароматического амина соответственно; θ_∞ – суммарная поверхностная концентрация всех центров адсорбции легированного ПАНИ; $k_1, k_{-1}, k_2, k_{-2}, k_3$ – константы скорости соответствующих стадий [90].

Используя принцип квазистационарности Боденштейна-Семенова в отношении поверхностных концентраций физически адсорбированного и хемосорбированного мономера, получаются уравнения (6) и (7) [90]:

$$\frac{d\theta_1}{dt} = k_1(\theta_\infty - \theta_1 - \theta_2)C_M + k_{-2}\theta_2 - (k_{-1} + k_2)\theta_1 = 0, \quad (6)$$

$$\frac{d\theta_2}{dt} = k_2\theta_1 - k_{-2}\theta_2 - k_3\theta_2C_{Ox} = 0. \quad (7)$$

При решении системы алгебраических уравнений (6) и (7), получается уравнение (8) [90]:

$$\theta_2 = \frac{k_1 k_2 \theta_\infty C_M}{k_{-1} k_{-2} + k_1(k_2 + k_{-2})C_M + k_3(k_1 C_M + k_{-1} + k_2)C_{Ox}}. \quad (8)$$

Таким образом, скорость катализируемого полимером окисления мономера может быть записана в виде (9) [90]:

$$r_c = k_3 \theta_2 C_{Ox} s = \frac{k_1 k_2 k_3 \theta_\infty C_M C_{Ox} s}{k_{-1} k_{-2} + k_1(k_2 + k_{-2})C_M + k_3(k_1 C_M + k_{-1} + k_2)C_{Ox}}, \quad (9)$$

где s – площадь поверхности раздела на единицу объема реакционной системы (удельная поверхность).

Учитывая скорость полимеризации в течение периода индукции [90]

$$r_{nc} = k_{nc} C_M C_{Ox}, \quad (10)$$

и подставив уравнения (9) и (10) в уравнение (4), получается соотношение (11) [90]:

$$-\frac{dC_M}{dt} = k_{nc} C_M C_{Ox} + \frac{k_1 k_2 k_3 \theta_\infty C_M C_{Ox} s}{k_{-1} k_{-2} + k_1 (k_2 + k_{-2}) C_M + k_3 (k_1 C_M + k_{-1} + k_2) C_{Ox}}. \quad (11)$$

Величина s зависит от степени превращения мономера и среднего радиуса частиц, образуемых полимером, в соответствии с уравнением (12) [90]:

$$s = \frac{3M_M}{d_p \bar{R}} (C_M^0 - C_M) = \varepsilon (C_M^0 - C_M), \quad (12)$$

где M_M – молекулярная масса мономера; d_p – плотность полимера; $\bar{R}$ – средний радиус частиц, образующихся в результате полимеризации; ε – постоянная величина, зависящая от структурных особенностей и размеров образующихся полимерных частиц.

Подставив уравнение (12) в (11), получается уравнение (13) [90]:

$$-\frac{dC_M}{dt} = k_{nc} C_M C_{Ox} + \frac{k_1 k_2 k_3 \theta_\infty \varepsilon C_M (C_M^0 - C_M) C_{Ox}}{k_{-1} k_{-2} + k_1 (k_2 + k_{-2}) C_M + k_3 (k_1 C_M + k_{-1} + k_2) C_{Ox}}. \quad (13)$$

Экспериментальные кинетические данные показывают, что скорость каталитического окисления ароматического амина зависит от концентрации окислителя опосредованно через текущую концентрацию мономера. Это означает, что лимитирующей стадией является не взаимодействие с окислителем, а практически необратимое медленное образование хемосорбированной формы ароматического амина. Соответственно, константы скорости k_2 и k_{-2} , отвечающие за эту стадию, должны быть небольшими. Таким образом, можно записать окончательное кинетическое уравнение (14) [90]:

$$-\frac{dC_M}{dt} = k_{nc}C_M C_{Ox} + \frac{K_M k_2 \varepsilon \theta_\infty (C_M^0 - C_M) C_M}{K_M C_M + 1}, \quad (14)$$

где $K_M = k_1/k_{-1}$ – константа адсорбционного равновесия мономера.

Сравнение полученного уравнения (14) с первично экспериментально установленным уравнением (3) позволяет получить теоретическое выражение (15) для параметра σ [90]:

$$\sigma = \frac{K_M \varepsilon \theta_\infty}{K_M C_M + 1}. \quad (15)$$

Как видно, σ зависит не только от свойств поверхности, которые определяют равновесную степень заполнения, но и от размера образующихся полимерных частиц и концентрации мономера. Зависимость σ от концентрации мономера означает возможность изменения общего порядка скорости окисления мономера, катализируемого полимером [90].

Хотя данные о структуре адсорбционных слоев на поверхности полимера при окислительной полимеризации отсутствуют, можно предположить образование комплексов, стабилизированных переносом заряда и водородными связями, в результате хемосорбции, как показано ранее на рисунке 12. Физическая адсорбция мономера, предшествующая хемосорбции, может быть обусловлена силами Ван-дер-Ваальса. Перенос заряда и образование водородных связей между мономером и полученным полимером, косвенно согласуются с сильной ассоциацией цепей в растворах ПАНИ, которая ослабевает при переходе от эмеральдиновой формы к лейкоэмеральдиновой [90].

Изложенные в данном разделе кинетическая модель и отвечающий ей механизм предполагается применить с последующей коррекцией для описания окислительной полимеризации анилина в системе, содержащей водорастворимый стабилизатор – разветвленный ПВС.

1.3.3 Влияние pH на процесс окислительной полимеризации анилина

В научной литературе неоднократно рассматривалось, как параметры синтеза воздействуют на свойства и морфологию продуктов окисления анилина. Согласно многочисленным экспериментальным данным, концентрация мономера и окислителя, их молярное соотношение, природа и количество кислот либо иных добавок заметно сказываются на ходе полимеризации, а также на структуре образующегося полимера. Как правило, перечисленные факторы оказывают опосредованное влияние, изменяя pH реакционной смеси [91].

Реакционная способность протонированных форм мономера отличается от непротонированных тем, что окисление приводит к образованию разных продуктов. Анилин имеет первичную аминогруппу, в то время как его олигомеры и ПАНИ содержат вторичные аминогруппы и/или окисленные иминогруппы. Кроме того, феназиновые структуры могут включать третичные аминогруппы или звенья типа *N*-фенилфеназина (четвертичные атомы азота). Эти группы протонируются при различных значениях pH , поэтому возможны различные пути реакции [92].

Окисление анилина возможно в широком интервале pH – от -1 до 14 . Продукты окисления, образующиеся при разных pH , имеют радикально различающиеся свойства. Электропроводность протонированных продуктов окисления анилина может варьироваться от 10^{-15} до 10^2 См/см [91].

В соответствии с константами протонирования азотсодержащих групп мономера и полимерной цепи, участвующих в реакции, процесс можно разделить на три диапазона pH , которые показаны на рисунке 13 [91].

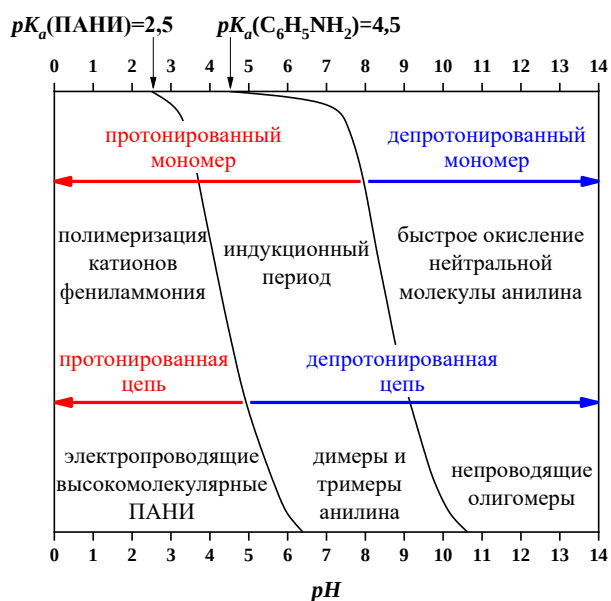


Рисунок 13 – Влияние pH на механизм окислительной полимеризации анилина и свойства образующегося ПАНИ [91]

1. Окисление при $pH > 4,0$

При $pH > 4,0$ аминогруппы не протонируются, и концевые аминогруппы действуют как центры окисления, атакуя *орто*- и *пара*-положения нейтральных молекул мономера. Из-за низкой растворимости в воде часть олигомеров осаждается, окрашивается в коричневый цвет и теряет электропроводность, поскольку их молекулы имеют нерегулярное строение (соединены не через *пара*-, а через *орто*-положение или с образованием циклических фрагментов). В этом диапазоне pH образуются только олигомеры, полимеризация не происходит [93].

Димеры и олигомеры анилина окисляются легче, чем мономер, поскольку в более длинных молекулах положительный заряд (возникающий при окислении) эффективней делокализуется по сопряженной системе. Следовательно, окисление олигомеров с более высокой молекулярной массой более вероятно, чем окисление мономера [93].

В щелочной среде присоединение мономера к растущей цепи происходит быстрее, чем межмолекулярная и внутримолекулярная циклизация с образованием феназиноподобных структур [93].

Схемы описанных превращений, происходящих в данном интервале pH , приведены на рисунке 14.

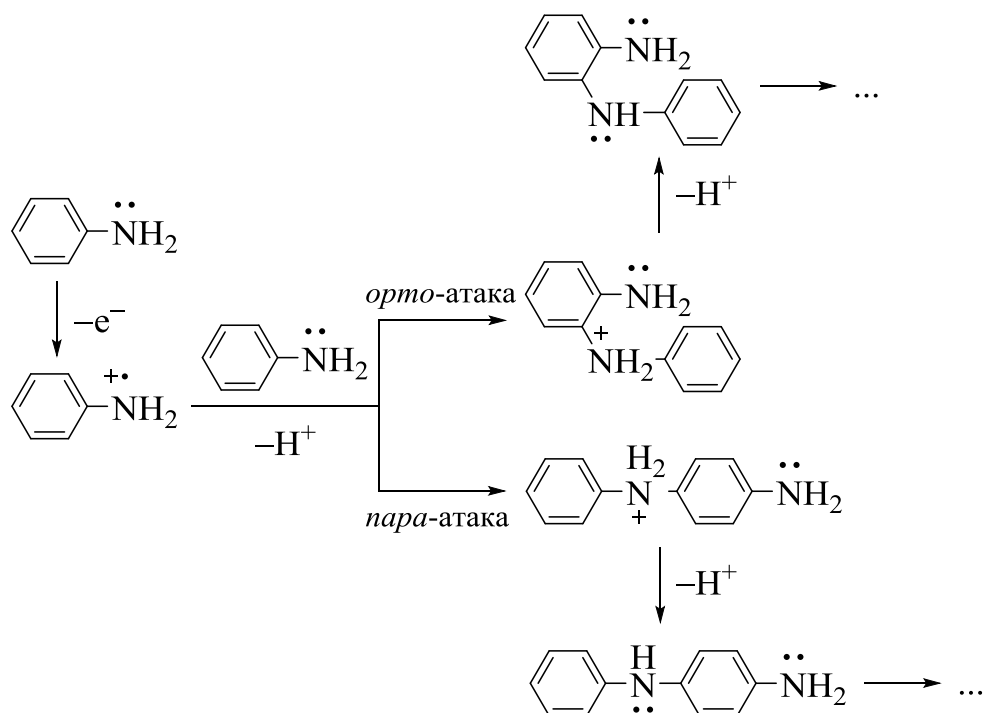


Рисунок 14 – Схема химических превращений анилина в процессе его окислительной полимеризации при $pH > 4,0$ [93]

2. Окисление при $pH=2,5-4,0$

В этом диапазоне pH могут протонироваться анилин и первичные аминогруппы олигомеров, тогда как вторичные аминогруппы и иминогруппы – нет. В этих условиях наблюдается дисбаланс окислительно-восстановительных процессов, что приводит к медленному образованию циклических димеров и феназинсодержащих структур, которые впоследствии могут инициировать рост полимерной цепи. Катионы анилина в этих условиях не окисляются. Олигомеризация идет медленно, а полимеризация не происходит [76].

Схемы описанных превращений, происходящих в данном интервале pH , приведены на рисунке 15.

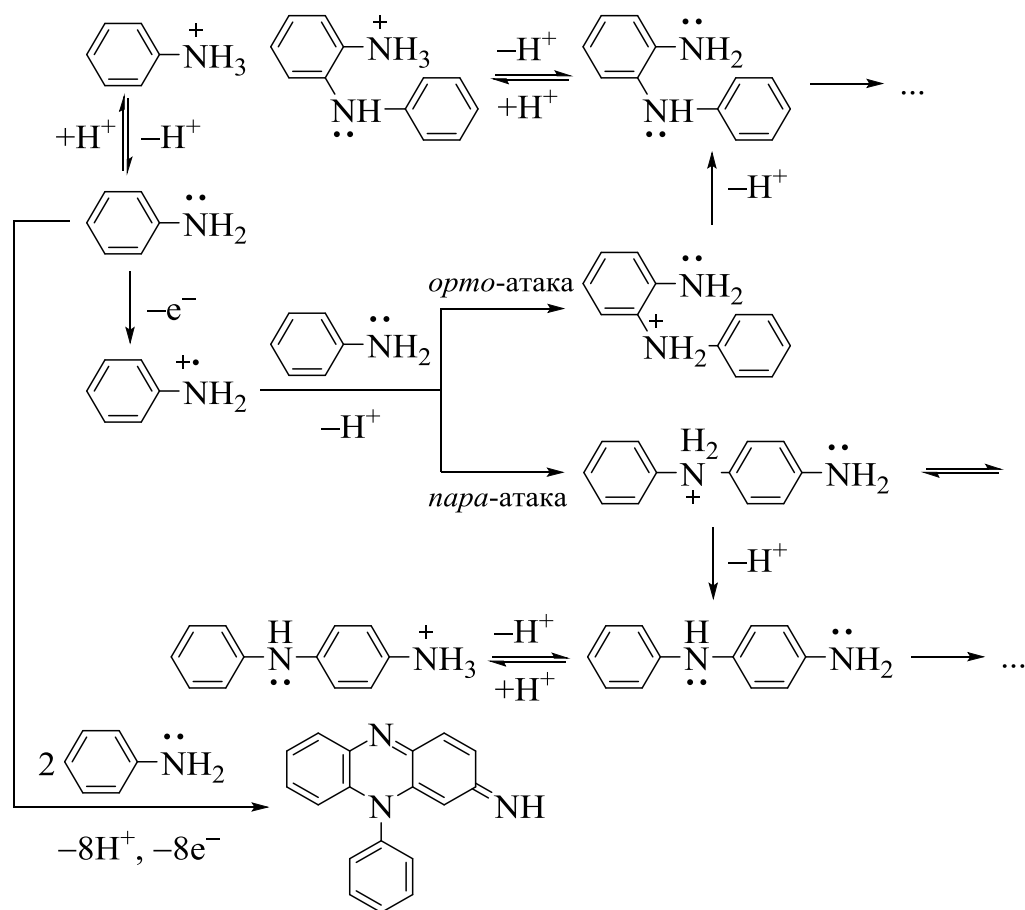


Рисунок 15 – Схема химических превращений анилина в процессе его окислительной полимеризации при $pH=2,5-4,0$ [76]

3. Окисление при $pH < 2,5$

При этом диапазоне pH все первичные аминогруппы и иминогруппы протонированы.

Медленная начальная стадия при $pH=2,5$ соответствует периоду индукции, где выделение тепла незначительно. Концентрация легко окисляемых непротонированных молекул анилина очень низка, поэтому скорость реакции сильно снижена, и образуются лишь короткие олигомеры (димеры и тримеры). Окислительная реакция *орто*-семидина с анилином или внутримолекулярная циклизация тримеров ведут к образованию стабильных феназиновых структур, которые затем становятся центрами зарождения для роста цепей. По ходу реакции смесь становится все более неоднородной, из-за нерастворимости промежуточных продуктов, а ее синяя окраска усиливается. Этот этап важен для последующей полимеризации [76].

По завершении индукционного периода начинается быстрая экзотермическая стадия, характеризующаяся ростом полимерной цепи. В этих условиях рост цепи возможен только через замещение в *пара*-положении, причем более 95% мономеров соединяются по типу «голова к хвосту». В результате формируются регулярные полимерные цепи с высокой молекулярной массой. Регулярная цепь с хорошо развитой системой π -сопряжения обладает наименьшей энергией, благодаря делокализации положительных поляронов. Поэтому рост любых других структур, энергетически менее выгодных, прекращается [69,94,95].

Схемы описанных превращений, происходящих в данном интервале pH , приведены на рисунке 16.

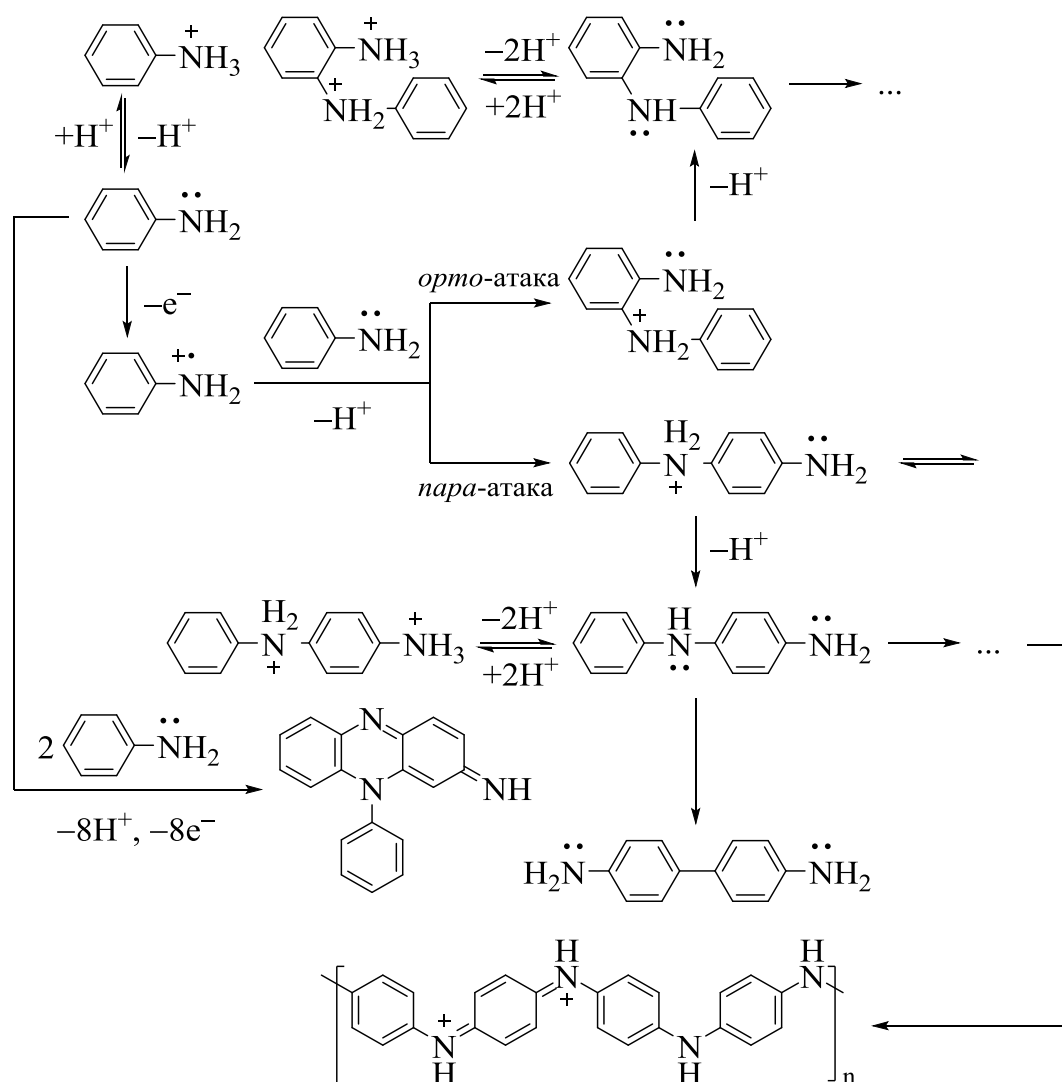


Рисунок 16 – Схема химических превращений анилина в процессе его окислительной полимеризации при $pH < 2,5$ [76]

Хотя представление об образовании феназиновых структур в процессе окислительной полимеризации анилина может быть использовано для объяснения эффектов наноструктурирования полимерных продуктов, оно, очевидно, не может объяснить экспериментально наблюдаемого эффекта автокатализа [83]. При этом побочное образование феназиновых циклов, не интегрированных в полимерную цепь, также может оказывать влияние на формирование наноструктур ПАНИ.

В данном диссертационном исследовании окислительную полимеризацию анилина в присутствии разветвленных ПВС, выступающих в роли стабилизаторов, проводили при диапазоне pH , обеспечивающем преимущественное образование эмеральдиновой формы.

1.3.4 Сравнительный анализ механизмов окислительной полимеризации анилина

В литературе предложено несколько моделей окислительной полимеризации анилина. Наиболее полной и внутренне непротиворечивой является работа [83]. В ней процесс рассматривается как гетерогенный автокаталитический, включающий образование комплекса с переносом заряда между мономером (донором) и протонированными хинондиаминными фрагментами растущей цепи (акцептором) на поверхности агрегатов n -меров. Авторы выводят количественное кинетическое уравнение, объединяющее гомогенную и гетерогенную стадии, и объясняют автокатализ каталитическим действием новой фазы. Механизм четко трактует роль pH среды, предсказывает влияние заместителей и добавок [83].

Альтернативные механизмы хорошо объясняют отдельные особенности, присущие многогранному процессу окислительной полимеризации. В работе [76] основной упор сделан на роль pH и самосборку феназинов, однако отсутствует количественная кинетическая модель и не объяснена причина автокатализа. Также остаются не вполне понятным механизмы влияния феназиновых фрагментов на скорость роста полимерной цепи. Модель,

предложенная в работах [79,80], трактует полимеризацию как редокс-процесс с «живым» ростом, но игнорирует гетерогенность и не описывает индукционный период. Работа [75] предлагает слишком общую концепцию «реактационной цепной полимеризации», применимую к любым процессам (включая биосинтез), но не содержит деталей, специфичных для анилина, и не объясняет селективность *para*-связывания.

Таким образом, подход, предложенный в работе [83], объединяет химизм, кинетику и поверхностные явления в единую количественную модель окислительной полимеризации ароматических аминов.

1.4 Синтез стабилизированных дисперсий ПАНИ в водных растворах

1.4.1 Дисперсионная окислительная полимеризация анилина

Среди методов синтеза проводящих полимеров широко распространена дисперсионная полимеризация, основанная на стерической стабилизации образующихся нерастворимых в реакционной системе частиц. В этом процессе мономер растворим в реакционной среде, а образующийся полимер в тех же условиях нерастворим. Для предотвращения агрегации частицы стабилизируют с помощью стерического полимерного стабилизатора, адсорбированного на их поверхности. Стабилизатор растворим в дисперсионной среде, где его полимерные цепи находятся в развернутой конформации. Создаваемый этими цепями исключенный объем, препятствует сближению частиц, так, что силы притяжения оказываются недостаточны для агрегации [43].

Например, водные дисперсии ПАНИ можно получить, используя в качестве стабилизатора водорастворимые синтетические полимеры или биополимеры. Присутствие биополимеров часто обеспечивает биосовместимость получаемого композитного материала на основе ПАНИ, что открывает перспективы для его биомедицинского применения [96–98].

1.4.2 Окислительная полимеризация анилина в присутствии различных полимерных стабилизаторов

Дисперсии ПАНИ с различными водорастворимыми стабилизаторами обычно получают по классической методике окислительной полимеризации анилина, используя в качестве окислителя – пероксидисульфат аммония. Другие окислители используются редко. Однако в работе [99] дисперсии синтезировали при комнатной температуре, используя в качестве стерического стабилизатора поли(*N*-винилимидазол-4-аминостирол), и окислитель – йодат калия. Пероксидисульфат аммония в данном случае неприменим, так как образует нерастворимый комплекс со стабилизатором. Стабилизатор содержит боковые анилиновые звенья, которые участвуют в полимеризации, что приводит к образованию стерически стабилизированных частиц ПАНИ в форме «рисовых зерен». Такая форма полимера технологичнее сыпучего порошка, получаемого при обычном химическом синтезе.

В статье [100] предложен метод стабилизации полупроводящих частиц ПАНИ, с использованием поли(винилметилового эфира) в качестве стерического стабилизатора. Этот стабилизатор позволяет редиспергировать высушенные частицы ПАНИ как в воде, так и в органических средах. Кроме того, поли(винилметилвый эфир) стабилизирует дисперсию ПАНИ даже при низкой концентрации.

В статье [101] описан способ получения и свойства коллоидов ПАНИ с использованием реакционноспособного стерического стабилизатора – поли(2-(диметиламино)этилметакрилат-*co*-4-аминостирола). Этот полиэлектролитный стабилизатор содержит реакционноспособный сомономер – 4-аминостирол, который способствует химической прививке стабилизатора на поверхность частиц ПАНИ.

В статье [102] описан синтез коллоидов ПАНИ с использованием полимерного стерического стабилизатора на основе полиэтиленоксида, имеющего узкое молекулярно-массовое распределение и общую формулу –

$\text{H}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{NC}_6\text{H}_5(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m\text{H}$, где $(n+m)=125\pm6$. Этот стабилизатор содержит третичную аминогруппу, которая, участвует в полимеризации анилина *in situ*, что обеспечивает химическое закрепление стабилизатора на поверхности частиц ПАНИ.

В статье [103] описаны условия получения стабильных водных дисперсий ПАНИ, путем полимеризации анилина в растворе поли(2-акриламидо-2-метил-1-пропансульфоновой кислоты). Преимущество использования сильных полимерных кислот состоит в том, что отпадает необходимость добавлять в реакционную смесь низкомолекулярные кислоты для поддержания pH , требуемого для синтеза ПАНИ. Это позволяет получить более стабильную и однородную дисперсию.

Полимеризация в присутствии смеси двух полимеров с разной стабилизирующей способностью позволяет регулировать размер наночастиц [96–98]. Например, при использовании смеси стабилизаторов ПВП и поли(*N*-изопропилакриламида) в разных соотношениях получают дисперсии с гидродинамическим диаметром от 220 до 460 нм. Показано, что диаметр частиц ПАНИ увеличивается с ростом доли поли(*N*-изопропилакриламида) в смеси [96–98].

Наночастицы, стабилизированные термочувствительными полимерами – поли(*N*-изопропилакриламидом) и гидроксипропилцеллюлозой, агрегируют, когда температура превышает температуру фазового перехода T_{pt} каждого стабилизатора: 32°C для поли(*N*-изопропилакриламида) и 42°C для гидроксипропилцеллюлозы [96–98]. При охлаждении ниже T_{pt} дисперсии обратимо восстанавливаются. Данный эффект можно использовать для отделения наночастиц от растворимых примесей. В отличие от этого, на коллоидное состояние наночастиц ПАНИ, стабилизированных с помощью ПВП, изменение температуры оказывает не столь значительное влияние [96–98]. Для наночастиц ПАНИ, синтезированных в присутствии ПВП в качестве стабилизатора, характерна обратимая зависимость УФ-видимых спектров от pH раствора. При изменении pH от 1 до 10 наблюдался сдвиг полос

поглощения, соответствующий переходу между эмеральдиновой соли и эмеральдиновым основанием. Это свидетельствует о том, что оболочка из стабилизатора не препятствует диффузии малых молекул и ионов к поверхности проводящего ядра [96–98]. Дисперсии наночастиц ПАНИ, стабилизированные термочувствительным полимером поли(*N*-изопропилакриламидом) или его смесью с ПВП, интенсивно поглощают ближнее ИК-излучение. Это поглощение вызывает локальный нагрев наночастиц, что приводит к коллапсу цепей поли(*N*-изопропилакриламида) и последующей агрегации частиц [96–98]. Этот эффект демонстрирует возможность локального нагрева наночастиц, что может быть использовано для уничтожения опухолевых клеток при терапии рака или для разрушения белковых агрегатов при нейродегенеративных заболеваниях (например, болезни Альцгеймера) [96–98]. Кроме того, возможность бесконтактного управления агрегацией с помощью безопасного ближнего ИК-излучения позволяет регулировать время пребывания наночастиц в биологических тканях [96–98].

В статьях [104,105] описан синтез наночастиц ПАНИ при комнатной температуре с использованием пектина в качестве стабилизатора. На основе композита ПАНИ/пектин можно разработать датчик в виде полимерной ленты для обнаружения кишечной палочки в молоке и молочных продуктах. Полученные колориметрические сенсорные полоски ПАНИ/пектин сохраняют свою чувствительность при комнатной температуре до шести месяцев.

В статье [106] описан синтез наночастиц ПАНИ, стабилизированных природным полисахаридом гуммиарабиком, при $pH=1$. Гуммиарабик успешно стабилизировал коллоидные дисперсии ПАНИ в белковой среде. Этот простой биоматериал можно использовать для получения ПАНИ-содержащих коллоидных систем, перспективных для применения в биологических и биомедицинских целях, которые сочетают биосовместимость и электрическую проводимость.

Картофельный крахмал также может быть использован для коллоидной стабилизации ПАНИ [107].

Также показано [108], что прямое диспергирование ПАНИ в растворе ПВП является наиболее простым способом получения его коллоидов. Подобные дисперсии обладают антиоксидантными свойствами, высокой антибактериальной эффективностью и стабильностью при хранении.

В таблице 2 приведена сводная характеристика условий синтеза дисперсий ПАНИ в присутствии различных синтетических полимерных и биополимерных стабилизаторов.

Таблица 2 – Условия синтеза дисперсий ПАНИ в присутствии различных стабилизаторов, размеры образующихся частиц d , их форма и удельная электропроводность κ пленок, отлитых из растворов ($\bar{M}_w$ – средневесовая молекулярная масса, β – молярное отношение мономера к окислителю, T – температура)

Стабилизатор и его характеристики		Условия полимеризации				Характеристика дисперсии		Источник
Название	$\bar{M}_w$, кДа	$\beta = \frac{n_M}{n_{Ox}}$ (окислитель)	Допант	Концентрация стабилизатора	T , °C	d , нм (форма)	κ , См/см	
поли(<i>N</i> -винилимидазол-4-аминостирол)	≈47,3	1:1 (KIO ₃)	HCl	10 г/л	комнатная	60×30 (рисовые зерна)	0,01	[99]
поли(винилметилэфир)	не указано	1:1,25 (NH ₄) ₂ S ₂ O ₈	HCl	4,5 масс. %	5	≈200–300 (сферические)	не указано	[100]
поли(2-(диметиламино)этилметакрилат- -co-4-аминостирол)	не указано	не указано (H ₂ O ₂ /Fe ³⁺)	HCl	не указано	не указано	70±20 (сферические)	4·10 ⁻⁴	[101]
поли(метакриловая кислота)- <i>функ</i> - -поли(этиленгликоль)1500	не указано	не указано ((NH ₄) ₂ S ₂ O ₈)	H ₂ SO ₄	не указано	не указано	≈150 (сферические)	не указано	[109]
H(OCH ₂ CH ₂) _n NC ₆ H ₅ (CH ₂ CH ₂ O) _m H ((<i>n</i> + <i>m</i>)=125±6)	не указано	1:1 ((NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ или KIO ₃)	HCl	20–60 г/л	20	не указан (несферические)	0,1–1,0	[102]
поли(2-акриламидо-2-метил-1- -пропансульфоновая кислота)	≈2000,0	1:1 ((NH ₄) ₂ S ₂ O ₈)	без допанта	66,7 мол. %	25	≈80–100 (сферические)	0,012	[103]

Продолжение таблицы 2

Стабилизатор и его характеристики		Условия полимеризации				Характеристика дисперсии		Источник
Название	$\bar{M}_w$, кДа	$\beta = \frac{n_M}{n_{Ox}}$ (окислитель)	Допант	Концентрация стабилизатора	T, °C	d, нм (форма)	κ , См/см	
ПВП	360,0	1:1 ((NH ₄) ₂ S ₂ O ₈)	HCl	4,0 масс. %	20	220±10 (сферические)	не указано	[96–98]
поли(<i>N</i> -изопропилакриламид)	≈300,0	1:1 ((NH ₄) ₂ S ₂ O ₈)	HCl	4,0 масс. %	20	460±10 (сферические)	не указано	
гидроксипропилцеллюлоза	≈370,0	2:1 ((NH ₄) ₂ S ₂ O ₈)	HCl	4,0 масс. %	20	350±10 (сферические)	не указано	
поли(этиленоксид)- <i>функ-пара</i> - -аминобензойная кислота	35,0	1:1,5 ((NH ₄) ₂ S ₂ O ₈)	HCl	50 масс. %	0	80×50 (рисовые зерна)	8·10 ⁻³	[110]
пектин	не указано	1:2,25 ((NH ₄) ₂ S ₂ O ₈)	HCl	40 г/л	комнатная	200×50 (рисовые зерна)	2,74·10 ⁻⁴ – –8,66·10 ⁻⁴	[104,105]
полисахарид гуммиарабик	не указано	1,25:1 ((NH ₄) ₂ S ₂ O ₈)	H ₂ SO ₄	28,6 г/л	35	≈500 (сферические)	не указано	[106]
картофельный крахмал	не указано	не указано ((NH ₄) ₂ S ₂ O ₈)	HCl	50 масс. %	20	391,4–482,4 (сферические)	не указано	[107]
ПВП	360,0	2:1 ((NH ₄) ₂ S ₂ O ₈)	HCl	20 г/л	не указано	163±18 (сферические)	не указано	[108,111,112]
поли(виниловый спирт- <i>со</i> -ацетат) (86 мол. % звеньев винилового спирта)	72,0 230,0	1:1 ((NH ₄) ₂ S ₂ O ₈)	HCl	10 масс. %	0–5	150–200 (сферические)	0,1	[113,114]
поли(4-стиролсульфонат натрия)	70,0	не указано ((NH ₄) ₂ S ₂ O ₈)	HCl	не указано	0	150 (сферические)	0,11	[115]

Окончание таблицы 2

Стабилизатор и его характеристики		Условия полимеризации				Характеристика дисперсии		Источник
Название	$\bar{M}_w$, кДа	$\beta = \frac{n_M}{n_{Ox}}$ (окислитель)	Допант	Концентрация стабилизатора	T, °C	d, нм (форма)	κ , См/см	
фосфорилированный ПВС (степень полимеризации 1700, 88 мол. % звеньев винилового спирта)	не указано	2:1 $((NH_4)_2S_2O_8)$	HCl	50–60 масс. %	0	60–100 (сферические)	<7	[116]
поли(акриламид- <i>co</i> -акриловая кислота)	5000,0	не указано $((NH_4)_2S_2O_8)$	HCl	не указано	не указано	500–700 (сферические)	не указано	[117]
гуммиарабик (гумми акации)	не указано	1,13:1 $((NH_4)_2S_2O_8)$	H ₂ SO ₄	40 г/л	50	200–450 (сферические)	не указано	[118]
хондроитинсульфат	не указано	1:1 $((NH_4)_2S_2O_8)$	HCl	не указано	0–0,3	273±60 (сферические)	не указано	[119]

Анализ методов синтеза дисперсий ПАНИ с различными стабилизаторами показывает, что синтетические стабилизаторы наиболее эффективны для обеспечения электропроводности и минимизации размера частиц. При этом другие условия синтеза (тип окислителя, температура, допант и молярное отношение мономер:окислитель) были практически одинаковы для всех рассмотренных методик.

1.4.3 Влияние добавок водорастворимого полимерного стабилизатора на кинетику дисперсионной окислительной полимеризации анилина

Добавление водорастворимых полимерных стабилизаторов в реакционную систему при окислительной полимеризации анилина влияет как на размер образующихся частиц ПАНИ, так и на кинетические параметры реакции. Основным фактор, определяющий эти параметры – молекулярная масса и концентрация используемого стабилизатора [9,84,120].

Если исходить из предположения о взаимном переплетении цепей стабилизатора и макромолекул ПАНИ, то следует ожидать повышения локальной плотности сегментов стабилизатора в приповерхностной области частиц по мере увеличения его молекулярной массы. Указанное обстоятельство, в свою очередь, вероятно, обеспечит дополнительную стабилизацию системы благодаря более выраженному действию стерического и структурно-механического факторов [120].

Так, например, в работе [120] исследовали влияние молекулярной массы ПВП на скорость окислительной полимеризации анилина. В диапазоне молекулярных масс 8–40 кДа повышение молекулярной массы ПВП сопровождалось ростом значений констант скорости для каталитической и некаталитической стадий, который продолжался вплоть до определенного предела. При последующем же увеличении молекулярной массы (вплоть до 360 кДа) наблюдалась обратная тенденция: константы скорости начинали уменьшаться.

Более равномерное распределение сегментов ПВП по объему водного раствора, достигаемое за счет повышения его молекулярной массы, ведет к увеличению числа положений, удобных для одноэлектронного переноса. Именно это, как полагают, и вызывает рост соответствующих констант скорости [120].

Однако при очень высоких молекулярных массах стабилизатора константы скоростей снижаются из-за повышения динамической вязкости системы [120].

Также в работе [121] была исследована кинетика дисперсионной полимеризации анилина в присутствии полиэтиленоксида различной молекулярной массы.

Когда в роли стабилизатора выступал полиэтиленоксид, наблюдалось изменение порядка автокаталитической реакции с первого (при молекулярных массах 300 и 3000 Да) на второй (при 6000, 12000 и 35000 Да). Данный факт свидетельствует об уменьшении константы адсорбционного равновесия мономера и коррелирует с увеличением плотности расположения звеньев стабилизатора на поверхности частиц дисперсной фазы по мере возрастания его молекулярной массы [121].

Влияние молекулярной массы полиэтиленоксида на константы скорости каталитической и некаталитической стадий заметно проявляется только до некоторого порогового значения; после достижения этого порога порядок реакции изменяется. Последующее же увеличение молекулярной массы стабилизатора уже не сказывается на кинетических характеристиках процесса [121].

В статье [9] было изучено влияние добавления в реакционную систему ПВС с молекулярной массой 50 кДа на энергию активации процесса окислительной полимеризации анилина. Показано, что добавление линейного ПВС в реакционную систему приводило к повышению энергии активации каталитической стадии, а также к изменению кинетического порядка этой стадии.

Следовательно, на основании изучения кинетических закономерностей окислительной полимеризации анилина, протекающей в водных средах с добавлением водорастворимых полимерных стабилизаторов, можно сформулировать ряд заключений [9,84,120,121]:

- Когда молекулярная масса водорастворимого полимерного стабилизатора достигает достаточно больших значений, последующее ее повышение перестает оказывать какое-либо воздействие на величины констант скорости [121].
- Рост энергии активации каталитической стадий обусловлен как повышением плотности сегментов стабилизатора на поверхности частиц ПАНИ, так и образованием интерполимерных комплексов посредством водородных связей. На рисунке 17 показана схема такого взаимодействия ПАНИ с водорастворимыми полимерными стабилизаторами [9,84,120,121].

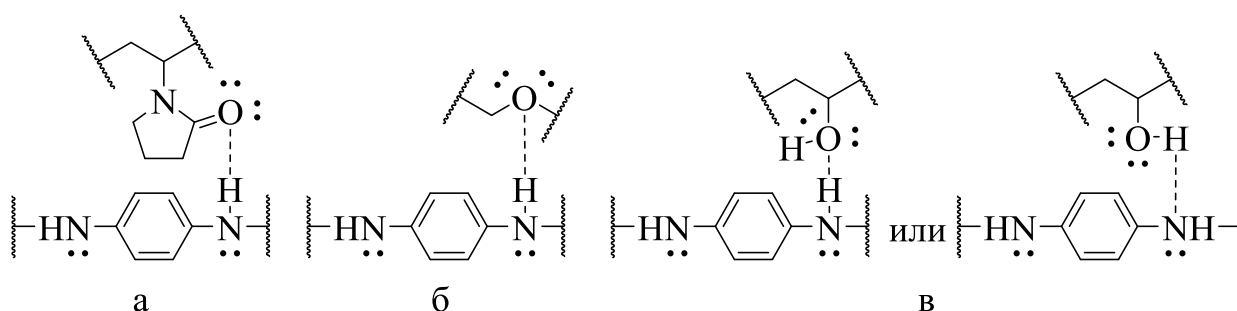


Рисунок 17 – Схема образования интерполимерных комплексов ПАНИ с водорастворимыми стабилизаторами за счет водородных связей

(а – ПВП, б – полиэтиленоксид, в – ПВС) [9,84,120,121]

- В определенных диапазонах молекулярных масс водорастворимого полимерного стабилизатора порядок каталитической реакции может изменяться с первого на второй [8,117,118].

1.5 Постановка задач диссертационной работы в свете рассмотренных данных литературы

Современные представления о механизме окислительной полимеризации анилина описывают процесс как гетерогенный и автокаталитический, включающий некаталитическую стадию в объеме

раствора и каталитическую стадию на поверхности образующихся полимерных агрегатов [83]. Введение водорастворимого полимерного стабилизатора, в частности разветвленного ПВС, способно влиять на обе стадии [9]. В литературе имеются сведения о влиянии концентрации и молекулярной массы линейного ПВС на кинетику процесса и размер образующихся наночастиц ПАНИ, однако для разветвленного ПВС такие данные отсутствуют. Не изучена также принципиальная возможность применения разветвленного ПВС в качестве стерического стабилизатора в других гетерофазных процессах, например при радикальной суспензионной полимеризации стирола.

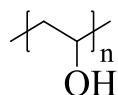
Таким образом, выполненный литературный обзор позволил сформулировать основные направления экспериментального исследования, которые сфокусированы на выявление взаимосвязи между молекулярными характеристиками разветвленного ПВС, его поверхностной активностью и эффективностью в качестве стерического стабилизатора при синтезе макромолекулярных дисперсий. Предполагается, что разветвленная архитектура цепей и молекулярная масса использованных полимеров определяют их поведение на межфазных границах, а также способность контролировать кинетику гетерофазных процессов полимеризации и размер образующихся частиц. Полученные в работе результаты позволяют расширить представления о роли разветвленных водорастворимых полимеров в синтезе стабилизированных дисперсий, а также кинетических закономерностях реакции окислительной полимеризации ароматических аминов, протекающей в их присутствии.

ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1 Свойства и характеристики исходных веществ

Ниже приведены некоторые физико-химические свойства используемых в работе веществ (таблицы 3–12).

Поливиниловый спирт (ПВС)



В работе использован ПВС марки «PVA-1799» от компании «ТексХим».

Таблица 3 – Физико-химические свойства ПВС [122]

Физико-химическое свойство	Значение
Средневесовая молекулярная масса $\bar{M}_w$, кДа	$\approx 80,0$
Степень гидролиза α , %	99,0-100,0

Дистиллированная вода

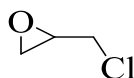


В работе использована бидистиллированная вода.

Таблица 4 – Физико-химические свойства воды [123]

Физико-химическое свойство	Значение
Температура плавления $T_{\text{пл}}$, °C	0,0
Температура кипения $T_{\text{кип}}$, °C	100,0
Молярная масса M , г/моль	18,015
Плотность при 25°C ρ , г/см ³	0,997

Эпихлоргидрин



В работе использован эпихлоргидрин от компании «Кемстор» с чистотой более 99,8 масс. %.

Таблица 5 – Физико-химические свойства эпихлоргидрина [123–125]

Физико-химическое свойство	Значение
Температура плавления $T_{пл}$, °C	–25,85
Температура кипения $T_{кип}$, °C	84,87
Молярная масса M , г/моль	92,525
Плотность при 20°C ρ , г/см ³	1,1812
Растворимость в воде при 20°C, г/(100 г)	6,015

Гидроксид натрия

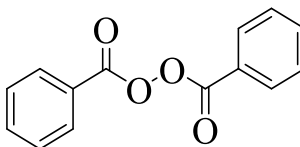


В работе использован гидроксид натрия классификации «х.ч.» производства «Химмед» с содержанием основного вещества более 99 масс. %.

Таблица 6 – Физико-химические свойства гидроксида натрия [123,124]

Физико-химическое свойство	Значение
Температура плавления $T_{пл}$, °C	323,0
Молярная масса M , г/моль	39,997
Плотность ρ , г/см ³	2,13
Растворимость в воде при 25°C, г/(100 г)	113,0

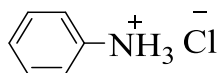
Бензоилпероксид



В работе использован бензоилпероксид с содержанием основного вещества 75 масс. % компании «Sigma Aldrich».

Таблица 7 – Физико-химические свойства бензоилпероксида [123]

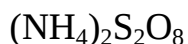
Физико-химическое свойство	Значение
Температура плавления $T_{пл}$, °C	105
Молярная масса M , г/моль	242,227

Анилин солянокислый

В работе использован анилин солянокислый классификации «х.ч.» производства компании «Лабтех».

Таблица 8 – Физико-химические свойства солянокислого анилина [124,125]

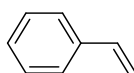
Физико-химическое свойство	Значение
Температура плавления $T_{пл}$, °C	198,15
Молярная масса M , г/моль	129,589
Плотность при 4°C ρ , г/см ³	1,2215
Растворимость в воде при 25°C, г/(100 г)	107,35

Пероксидисульфат (персульфат) аммония

В работе использован пероксидисульфат аммония с содержанием основного вещества 98,83 масс. % компании «РусХим».

Таблица 9 – Физико-химические свойства пероксидисульфата аммония [123,124]

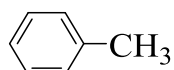
Физико-химическое свойство	Значение
Температура плавления $T_{пл}$, °C	120,0
Молярная масса M , г/моль	228,18
Плотность ρ , г/см ³	1,982
Растворимость в воде при 20°C, г/(100 г)	83,5

Стирол

В работе использован стирол с содержанием основного вещества 99 масс. % компании «LabStore».

Таблица 10 – Физико-химические свойства стирола [123]

Физико-химическое свойство	Значение
Температура плавления $T_{пл}$, °C	–30,65
Температура кипения $T_{кип}$, °C	145
Молярная масса M , г/моль	104,150
Плотность при 25°C ρ , г/см ³	0,9016

Толуол

В работе использован толуол с содержанием основного вещества 99 масс. % компании «Русхим».

Таблица 11 – Физико-химические свойства толуола [123]

Физико-химическое свойство	Значение
Температура плавления $T_{пл}$, °C	–94,95
Температура кипения $T_{кип}$, °C	110,63
Молярная масса M , г/моль	92,139
Плотность при 20°C ρ , г/см ³	0,8668

Калия бромид

В работе использован калия бромид классификации «х.ч.» производства компании «Реахим».

Таблица 12 – Физико-химические свойства бромида калия [123]

Физико-химическое свойство	Значение
Температура плавления $T_{пл}$, °C	734,0
Молярная масса M , г/моль	119,01
Плотность ρ , г/см ³	2,75
Растворимость в воде при 25°C, г/(100 г)	68,1

2.2 Синтез разветвленных ПВС путем модификации линейного ПВС эпихлоргидрином в щелочной среде

Линейный ПВС массой 5 г растворяли в 80 мл бидистиллированной воды при температуре 90°C и перемешивании в течение часа. Далее раствор охлаждали до температуры 80°C и к нему добавляли 1,85 г (0,02 моль) эпихлоргидрина, а также раствор 0,8 г (0,02 моль) гидроксида натрия в 20 мл бидистиллированной воды и проводили модификацию при перемешивании в течение заданного времени t_m (10, 20, 30, 40 и 50 мин) [74,126,127].

На рисунке 18 приведена установка для получения разветвленных ПВС, модифицированных эпихлоргидрином в щелочной среде.

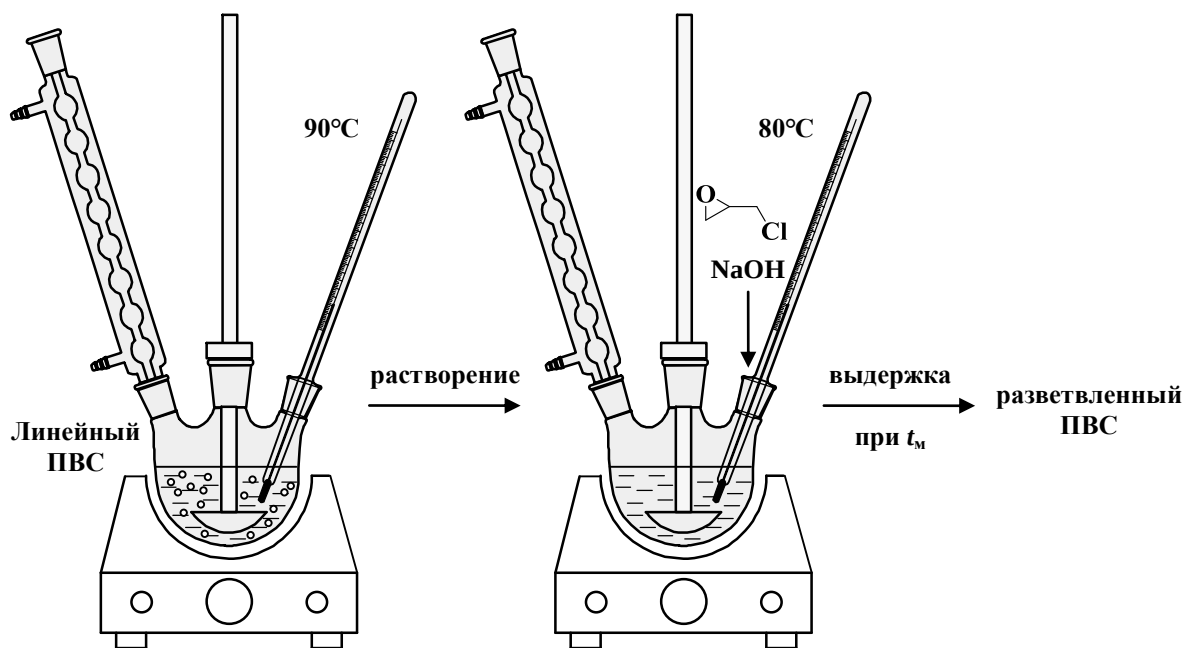


Рисунок 18 – Установка для получения разветвленных ПВС

2.3 Получение сухих образцов разветвленных ПВС

Очистка образцов разветвленных ПВС, полученных химической модификацией линейного ПВС эпихлоргидрином в щелочной среде в течение различного времени, от низкомолекулярных примесей осуществлялась методом диализа относительно бидистиллированной воды с использованием

коммерческой мембраны с молекулярно-массовым отсечением 8000–14000 Да.

После очистки образцы разветвленных ПВС высушивали методом возгонки, используя лиофильную сушилку Martin Christ Alpha 1-4LD. Лيوфильная сушка – это способ удаления растворителя, при котором образец замораживают и помещают в вакуумную камеру, где происходит возгонка растворителя.

Леофильная сушка состоит из нескольких этапов. Вначале идет подготовка образцов для леофильной сушки. Образцы помещают в чашки Петри и замораживают в течение нескольких часов при температуре -40°C . Далее следует непосредственно сушка. После заморозки образцы помещают в леофильную сушилку и сушат в режиме основной сушки в течение трех суток. В этом режиме давление понижают до нескольких мбар, и к высушиваемому материалу подводится ровно такое количество теплоты, которого хватит для возгонки льда. В этой фазе сушки из образца сублимируется около 95% всей воды. Заключительным этапом является дополнительная сушка. В этом режиме происходит удаление незамороженных молекул воды. Температура этого режима выше, чем в основной фазе сушки. Давление на этом этапе снижают, чтобы стимулировать десорбцию (обычно в диапазоне нескольких мкбар).

2.4 Исследование коллоидно-химических свойств водных растворов линейного и разветвленных ПВС

2.4.1 Определение динамической вязкости

Определение динамической вязкости водных растворов линейного ПВС и разветвленных ПВС, синтезированных химической модификацией линейного ПВС эпихлоргидрином в растворе гидроксида натрия в течение различного времени, осуществлялось методом капиллярной вискозиметрии с использованием вискозиметра Уббелоде ВПЖ-4 ($d=0,62$ мм; $K=0,01$ мм²/с²) [127].

Навески линейного ПВС (1,25 г) и разветвленного ПВС (1 г) растворяли в 50 мл бидистиллированной воды при температуре 90°C и перемешивании в течение часа. Растворы меньших концентраций готовились путем разбавления [127].

Вискозиметрические измерения проводились в термостате при температуре $25 \pm 0,2^\circ\text{C}$. Чтобы избежать каких-либо эффектов старения растворов ПВС, измерения времени истечения проводились на свежих растворах ПВС в течение суток. Все растворы были отфильтрованы через воронки Шотта перед введением в вискозиметр. Время истечения каждого раствора измерялось не менее пяти раз, чтобы получить измерения с точностью 0,2 с [127].

2.4.2 Определение поверхностного натяжения

Для определения поверхностного натяжения образцов линейного и синтезированных из него разветвленных ПВС путем химической модификации эпихлоргидрином в щелочной среде, были взяты их навески 2 г, которые растворяли в 100 мл бидистиллированной воды при 90°C и перемешивании в течение часа. При этом были получены растворы с массовой концентрацией 2 г/дл, из которых путем разбавления были приготовлены растворы меньших концентраций. Чтобы избежать каких-либо эффектов старения растворов ПВС, измерения поверхностного натяжения проводились на свежих растворах ПВС в течение суток [127].

Для измерения поверхностного натяжения на границе раздела «водный раствор ПВС–воздух» применяли метод отрыва кольца Дю Нуи, реализованный с помощью тензиометра Kruss K6 (производство Германия). Устройство калибровали по бидистиллированной воде в интервале рабочих температур – $25 \pm 1^\circ\text{C}$. Результат представляет собой усредненное значение поверхностного натяжения, полученное на основании трех сходящихся измерений [127].

2.4.3 Определение межфазного натяжения на границе раздела «водный раствор ПВС–толуол»

В отличие от стирола, толуол не подвержен окислению и преждевременной полимеризации, которые могли бы повлиять на измеряемое межфазное натяжение. Поскольку их поверхностные свойства практически идентичны, толуол можно использовать в качестве модели стирола [127].

Величины межфазного натяжения на границе раздела фаз – «водный раствор ПВС–толуол» – определяли методом «висящей» капли, применяя тензиометр Teclis Tracker (производство Франция). При этом в качестве исследуемых жидкостей использовали как чистую воду, так и водные растворы ПВС. Настройку прибора проводили в интервале рабочих температур $25 \pm 1^\circ\text{C}$. Для каждой концентрации ПВС определяли установившееся межфазное натяжение, то есть значение, которое переставало меняться со временем [127].

2.4.4 Определение краевых углов смачивания поверхности тефлона

Гидрофилизация тефлоновых подложек с нанесенными на них каплями водных растворов линейного ПВС и разветвленных ПВС, полученных химической модификацией в течение заданного времени линейного ПВС эпихлоргидрином в среде водного раствора гидроксида натрия, характеризовалась при помощи измерения краевого угла методом «сидячей» капли [127].

Измерения проводились на оборудовании KRUSS GmbH Germany. Капля водного раствора соответствующего ПВС объемом 2–3 мкл наносили на стационарную тефлоновую поверхность. Измерения проводились 5–7 раз для каждого образца до определения сходящихся результатов [127].

2.4.5 Определение гидродинамических размеров макромолекул разветвленного ПВС

Размер макромолекулярных спиралей разветвленного ПВС с различной средневязкостной молекулярной массой в водном растворе измеряли на приборе Photocor (Россия) методом динамического лазерного светорассеяния (ДЛС) [127].

2.5 Исследование процесса суспензионной полимеризации стирола в присутствии ПВС

2.5.1 Методика суспензионной полимеризации стирола в присутствии ПВС

Разветвленный ПВС получали химической модификацией линейного ПВС эпихлоргидрином в щелочной среде в течение 50 мин. Затем 3,6 г этого разветвленного ПВС растворяли в 300 мл дистиллированной воды при 90°C и интенсивном перемешивании. Далее в систему вводили 100 г стирола, содержащего 1 масс. % предварительно растворенного бензоилпероксида (инициатор). Процесс суспензионной полимеризации осуществляли в атмосфере азота при 80°C и постоянном перемешивании (800 об/мин). Пробы отбирали каждые 15 мин, выделяя и взвешивая частицы полистирола. Аналогично полимеризацию проводили и в присутствии линейного ПВС [127].

На рисунке 19 приведена установка для осуществления суспензионной полимеризации стирола.

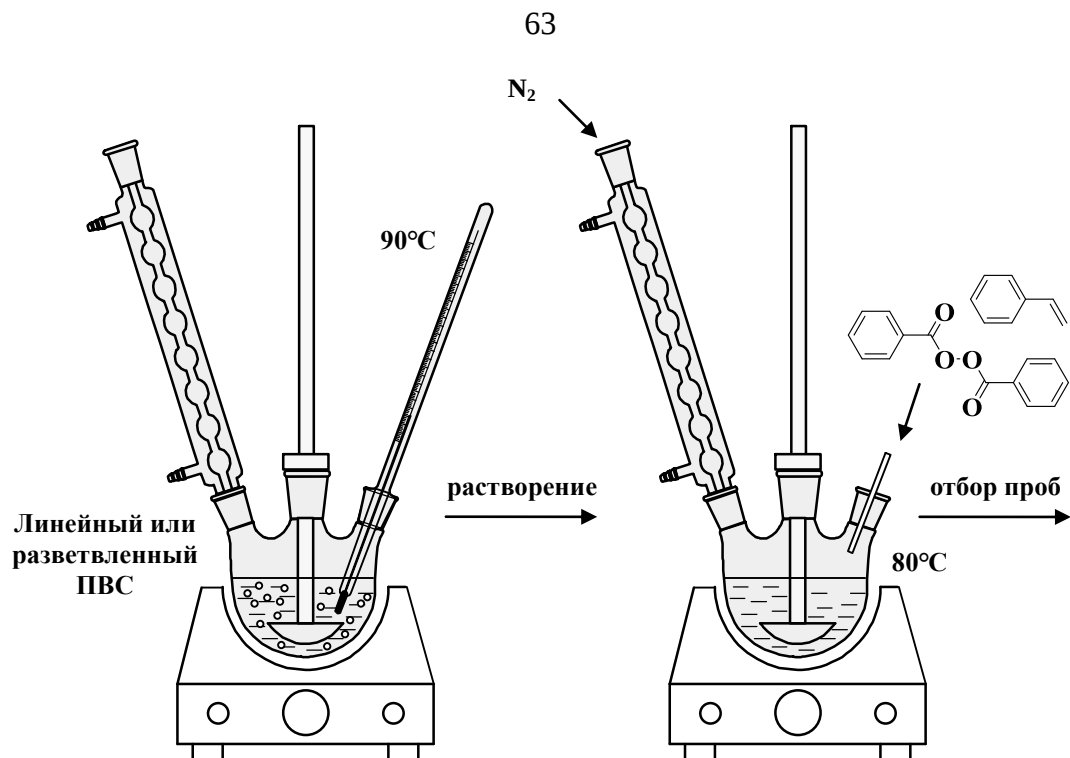


Рисунок 19 – Установка для проведения суспензионной полимеризации
стирола в присутствии ПВС

2.5.2 Исследование морфологии полимерных микросфер полистирола

Частицы полистирола, полученные суспензионной полимеризацией стирола в присутствии ПВС в качестве стерического стабилизатора, визуализировали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе S-570 (Япония). Стабилизированную дисперсию полимерных микросфер разбавляли дистиллированной водой в 50 раз, отбирали пробу и помещали на предметный столик. После высушивания дисперсии в течение 24 ч при 25°C делали микрофотографии при ускоряющем напряжении 1 кВ [127].

2.5.3 Исследование распределения по размерам частиц полистирола, стабилизированных ПВС в водных дисперсиях

Распределение частиц полистирола по размерам и их ζ -потенциал в дисперсиях, стабилизированных разветвленными ПВС, которые были синтезированы химической модификацией линейного ПВС эпихлоргидрином в щелочной среде в течение заданного времени, определяли на приборе

Zetasizer Nano ZS (Malvern) с помощью программного обеспечения Zetasizer Ver. 7.02 [127].

2.6 Исследование кинетики окислительной полимеризации анилина в присутствии ПВС, выступающих в роли стабилизатора

2.6.1 Методика окислительной полимеризации анилина в присутствии ПВС

К 0,66 г линейного либо разветвленного ПВС, растворенного в 50 мл бидистиллированной воды, добавляли 1,29 г (0,01 моль) солянокислого анилина. Разветвленные ПВС были предварительно синтезированы путем химической модификации линейного полимера эпихлоргидрином в растворе гидроксида натрия в течение заданного времени. После этого в реакционную смесь вводили 2,85 г (0,0125 моль) пероксодисульфата аммония, предварительно растворенного в 50 мл бидистиллированной воды. Оба раствора перед реакцией выдерживали при постоянной температуре на протяжении 30 мин. Температуру проведения реакции варьировали в интервале от 5°C до 45°C с шагом в 10°C. Кинетика полимеризации исследовалась потенциометрически – фиксировалось изменение pH системы весь период полимеризации до достижения постоянного значения pH [126].

Для измерений применяли рН-метр модели «рН-420», оснащенный термокомпенсатором. Прибор градуировали по трем стандартным буферным растворам с $pH=4,0$, $7,0$ и $10,0$ отдельно для каждой температуры. Реакционные смеси перемешивали с помощью магнитной мешалки модели Heidolph MR Hei-Standart. Чтобы обеспечить режим, приближенный к изотермическому, использовали термостат ВТ5-1 производства фирмы «Термэкс» [126].

На рисунке 20 приведена установка для исследования кинетики окислительной полимеризации анилина потенциометрическим методом.

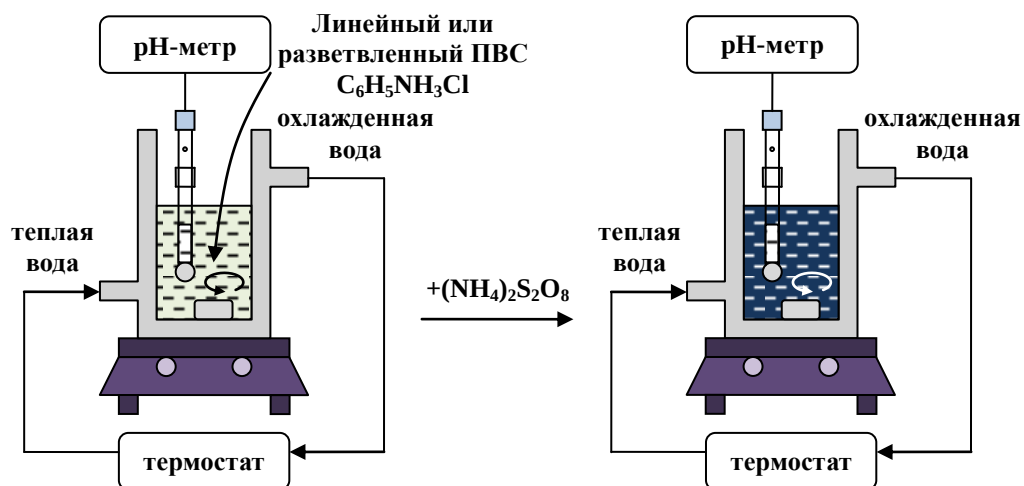


Рисунок 20 – Установка для проведения окислительной полимеризации анилина

2.6.2 Методика окислительной полимеризации анилина в присутствии разветвленного ПВС при различной массовой концентрации стабилизатора

В заранее приготовленный раствор разветвленного ПВС, синтезированного путем химической модификации в течение 50 мин линейного ПВС эпихлоргидрином в щелочном растворе заданной массы (0,1, 0,24, 0,38, 0,52 и 0,66 г) в 50 мл бидистиллированной воды добавляли 1,29 г (0,01 моль) солянокислого анилина. После этого в реакционную смесь вводили 2,85 г (0,0125 моль) пероксодисульфата аммония, предварительно растворенного в 50 мл бидистиллированной воды. Оба раствора перед реакцией выдерживали при температуре 35°C на протяжении 30 мин. Кинетика полимеризации исследовалась потенциометрически – фиксировалось изменение pH системы весь период полимеризации до достижения постоянного значения pH [126].

Для измерений применяли pH-метр модели «pH-420», оснащенный термокомпенсатором. Прибор градуировали по трем стандартным буферным растворам с $pH=4,0$, $7,0$ и $10,0$ отдельно для каждой температуры. Реакционные смеси перемешивали с помощью магнитной мешалки модели Heidolph MR Hei-Standart. Чтобы обеспечить режим, приближенный к

изотермическому, использовали термостат BT5-1 производства фирмы «Термэкс» [126].

2.7 Синтез и исследование свойств водных дисперсий ПАНИ, полученных окислительной полимеризацией анилина в присутствии разветвленных ПВС

2.7.1 Синтез водных дисперсий частиц ПАНИ, стабилизированных разветвленными ПВС

К 2 г разветвленного ПВС, растворенного в 50 мл бидистиллированной воды, добавляли 0,129 г (0,001 моль) солянокислого анилина. Разветвленный ПВС был предварительно синтезирован путем химической модификации линейного полимера эпихлоргидрином в растворе гидроксида натрия в течение 50 мин. После этого в реакционную смесь вводили 2,85 г (0,0125 моль) пероксодисульфата аммония, предварительно растворенного в 50 мл бидистиллированной воды. Оба раствора перед реакцией выдерживали при температуре 35°C на протяжении 30 мин. Процесс синтеза дисперсий ПАНИ осуществляли по достижении постоянного значения pH [126].

2.7.2 Определение размеров, распределения частиц по размерам, а также заряда частиц ПАНИ, стабилизированных разветвленными ПВС в водных дисперсиях

Распределение частиц по размерам и ζ -потенциал дисперсий ПАНИ, стабилизированных разветвленными ПВС, синтезированных химической модификацией линейного ПВС эпихлоргидрином в щелочной среде в течение заданного времени, определяли при помощи прибора Zetasizer Nano ZS марки «Malvern» с использованием программного обеспечения «Zetasizer Ver. 7.02» [126].

2.8 Определение строения линейного и разветвленного ПВС, а также интерполимерных комплексов ПАНИ и ПВС спектроскопическим методом

2.8.1 ИК-спектроскопия

ИК-спектры образцов линейного ПВС и разветвленных ПВС, полученных химической модификацией эпихлоргидрином в растворе гидроксида натрия в течение заданного времени, а также ПАНИ и интерполимерных комплексов ПАНИ с разветвленными ПВС регистрировали с помощью таблеток, которые готовили прессованием 1 мг полимерного образца со 100 мг бромида калия, используя спектрометр Nicolet-380 [126,127].

2.8.2 ЯМР-спектроскопия

^1H , ^{13}C , а также HSQC ЯМР-спектры образцов линейного ПВС и разветвленного ПВС, полученного химической модификацией линейного ПВС эпихлоргидрином в растворе гидроксида натрия в течение 50 мин, записывались в дейтерированной воде D_2O на ЯМР-спектрометре Bruker Avance 500 [127].

ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

3.1 Спектроскопическое определение строения продуктов химической модификации линейного ПВС эпихлоргидрином в щелочной среде

Химически сшитые гидрогели ПВС получают путем реакции нуклеофильного присоединения эпихлоргидрина к гидроксильным группам ПВС в щелочной среде. Образующиеся при этом гели обладают низкой плотностью сшивки. На одну макромолекулу приходится в среднем около трех узлов сшивки [35,128–130]. Это обстоятельство создает предпосылки для оптимизации условий и кинетического контроля гелеобразования, путем интенсификации гидролиза вводимых в цепь глицидильных групп, а также за счет выделения макромолекулярных продуктов из реакционной системы до потери ею способности к вязкому трению [127,131,132].

Методами ^1H , ^{13}C ЯМР, а также HSQC и ИК-спектроскопии показано, что синтезированные макромолекулярные продукты – разветвленные ПВС имеют все типичные сигналы, характерные для линейного ПВС, а также сигналы, свидетельствующие о разветвлении полимерной цепи [126,127,133–141].

3.1.1 ЯМР-спектроскопия

На рисунке 21 приведен HSQC-спектр разветвленного ПВС с его предполагаемой структурой и отнесением сигналов [127,142–145]. В таблице 13 приведены основные пики и относящиеся к ним фрагменты [127,142–145].

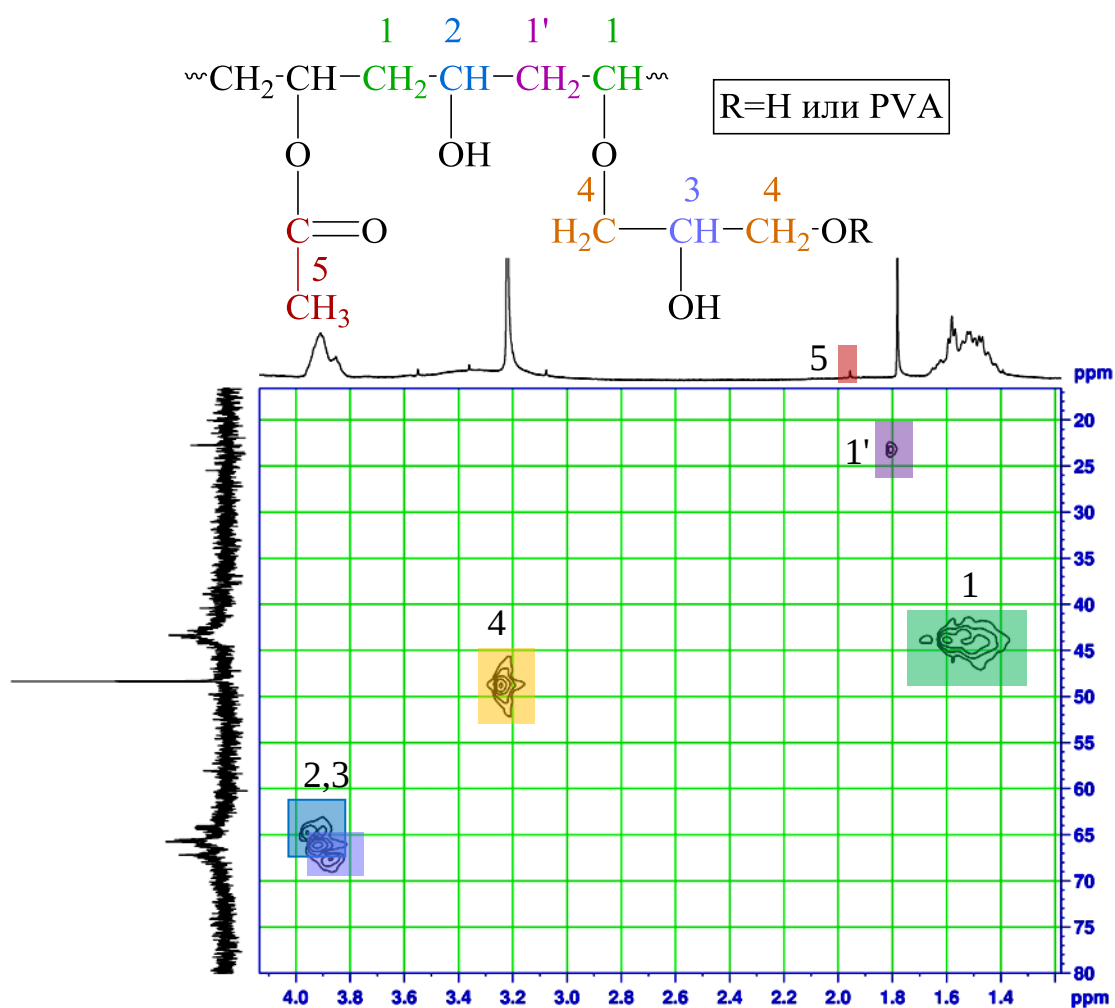


Рисунок 21 – HSQC-спектр разветвленного ПВС (растворитель D₂O) [127]

Таблица 13 – Химические сдвиги δ ¹H и ¹³C ЯМР и их отнесение для разветвленных ПВС [127,142–145]

Область	¹ H ЯМР		¹³ C ЯМР	
	δ , м.д.	Фрагмент	δ , м.д.	Фрагмент
1	1,4–1,7	$-\text{CH}_2-$	43,35	$-\text{CH}_2-$
1'	1,8	$-\text{CH}_2-\text{CH}-$ O	22–24	$-\text{CH}_2-\text{CH}-$ O
2, 3	3,8–4,0	$-\text{CH}-$ O	65,53	$-\text{CH}-$ O
4	3,22	$-\text{CH}_2\text{O}-$	48,36	$-\text{CH}_2\text{O}-$
5	1,95	CH_3CO	—	CH_3CO

Мультиплет, наблюдаемый в области 1,4–1,7 м.д. (1) относится к протонам метиленовых групп CH_2 различной стереохимической конфигурации в основной цепи ПВС [127].

В спектре разветвленного ПВС, синтезированного химической модификацией линейного ПВС эпихлоргидрином в щелочной среде, наблюдается важный сигнал при 1,8 м.д. (1'), отсутствующий в спектре исходного линейного ПВС. Этот четко выраженный сигнал связан с протонами метиленовых групп CH_2 в точках разветвления глицидилового эфира, образующихся при сшивании ПВС эпихлоргидрином в щелочной среде [127].

Область перекрывающихся мультиплетов при 3,8–4,0 м.д. (2, 3) относится к протонам метиновых групп CH в различном окружении основной цепи ПВС. Это смещение вниз по полю отражает снижение электронной плотности из-за замещения кислорода α -эфиром и усиления взаимодействия водородных связей с участием этих протонов метиновых групп CH [127,142].

Незначительный сигнал с химическим сдвигом около 1,95 м.д. (5) соответствует протонам метильных фрагментов остаточных ацетильных групп CH_3CO [127,143].

В спектре ^{13}C ЯМР основные сигналы проявляются в области 60–70 м.д., в то время как характерный сигнал при 48,36 м.д. является доказательством разветвления структуры исходного линейного ПВС. Этот сигнал, коррелирует с протонным сигналом 3,22 м.д. (4) и относится, по всей видимости, к метиленовым группам CH_2 разветвляющих цепь единиц, а также к метиновым группам CH небольшого числа звеньев сочлененных по типу «голова к голове» [127,145].

Широкая область в пределах 4,5–5,0 м.д. представляет собой быстро обменивающиеся протоны как из гидроксильных групп ПВС OH , так и из остаточной воды H_2O [127].

3.1.2 ИК-спектроскопия

ИК-спектры исходного линейного ПВС и макромолекул разветвленного ПВС, полученных химической модификацией линейного ПВС в течение заданного времени, регистрировали с таблеток, которые готовили прессованием 1 мг полимерного образца со 100 мг бромида калия (рисунок 22) [126,127].

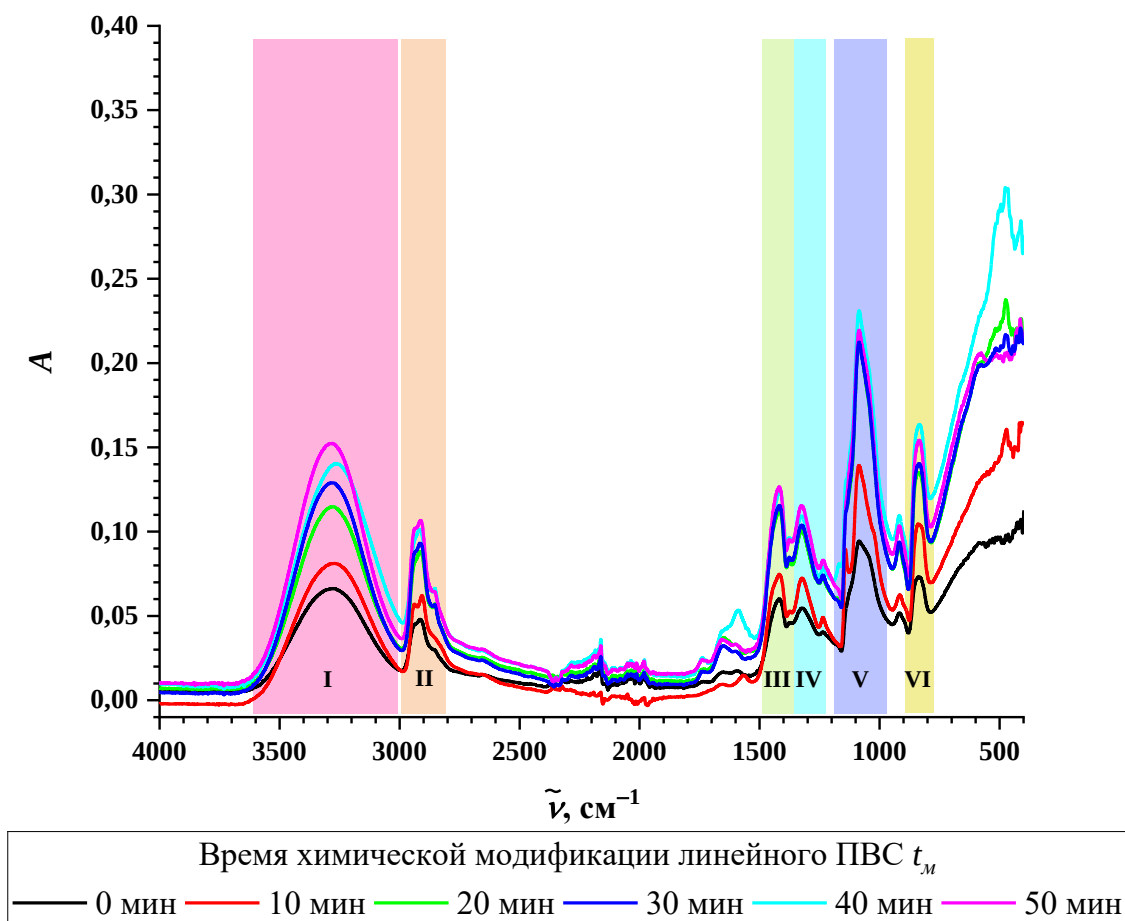


Рисунок 22 – ИК-спектры линейного и разветвленных ПВС [126,127]

В ИК-спектрах линейного и разветвленного ПВС присутствуют все характерные для этих полимеров сигналы [146–150]. В таблице 14 приведены основные колебания в области характеристических частот ПВС.

Таблица 14 – Основные колебания в ИК-спектрах ПВС [146–150]

Область	Тип колебания	$\tilde{\nu}$, см^{-1}
I	$\nu(\text{O-H})$	3600–3000
II	$\nu_s(\text{C-H})$, $\nu_{as}(\text{C-H})$	3000–2840
III	$\delta(\text{O-H})$	1500–1450

Окончание таблицы 14

Область	Тип колебания	$\tilde{\nu}$, см ⁻¹
IV	$\delta(\text{C-H})$	1450–1350
V	$\nu_{\text{as}}(\text{C-O-C})$	1100
VI	$\delta(\text{C-O-C})$	850

Валентные колебания гидроксильных групп $\nu(\text{O-H})$ проявляются в широком интервале частот 3600–3000 см⁻¹ (I), что связано со способностью гидроксильной группы образовывать водородные связи [127,146–150].

Симметричные $\nu_s(\text{C-H})$ и асимметричные $\nu_{\text{as}}(\text{C-H})$ валентные колебания C–H-связи метиленовых групп CH₂ наблюдаются около 3000–2840 см⁻¹ (II), а деформационные колебания метиленовых групп CH₂ $\delta(\text{C-H})$ – при 1450–1350 см⁻¹ (IV). Примерно в этом же диапазоне (1500–1450 см⁻¹) также наблюдаются плоскостные деформационные колебания гидроксильной группы $\delta(\text{O-H})$ (III). В дополнение наблюдается повышение интенсивности валентных колебаний C–H-связи метиленовых групп CH₂, что также является подтверждением разветвления цепи линейного ПВС [127,146–150].

Простая эфирная связь обуславливает появление характеристической полосы валентных асимметричных колебаний фрагмента C–O–C $\nu_{\text{as}}(\text{C-O-C})$ при 1100 см⁻¹ (V). Также проявляется полоса деформационных колебаний фрагмента C–O–C $\delta(\text{C-O-C})$ при 850 см⁻¹ (VI) [127,146–150].

Наблюдается, что рост продолжительности химической модификации ПВС сопровождается повышением интенсивности полос валентных колебаний $\nu(\text{O-H})$. Данное явление обусловлено увеличением плотности гидроксильных групп внутри макромолекулярных клубков вследствие разветвления полимерной цепи, что способствует образованию водородных связей. Также значительно возрастает интенсивность полосы валентных $\nu_{\text{as}}(\text{C-O-C})$ и деформационных колебаний $\delta(\text{C-O-C})$ фрагмента C–O–C, что связано с образованием простых эфирных групп, а также дополнительных гидроксильных групп в цепи разветвленного ПВС [127].

Механизм разветвления цепи ПВС с образованием идентифицируемых методом ИК-спектроскопии фрагментов, приведен на рисунке 23 [127].

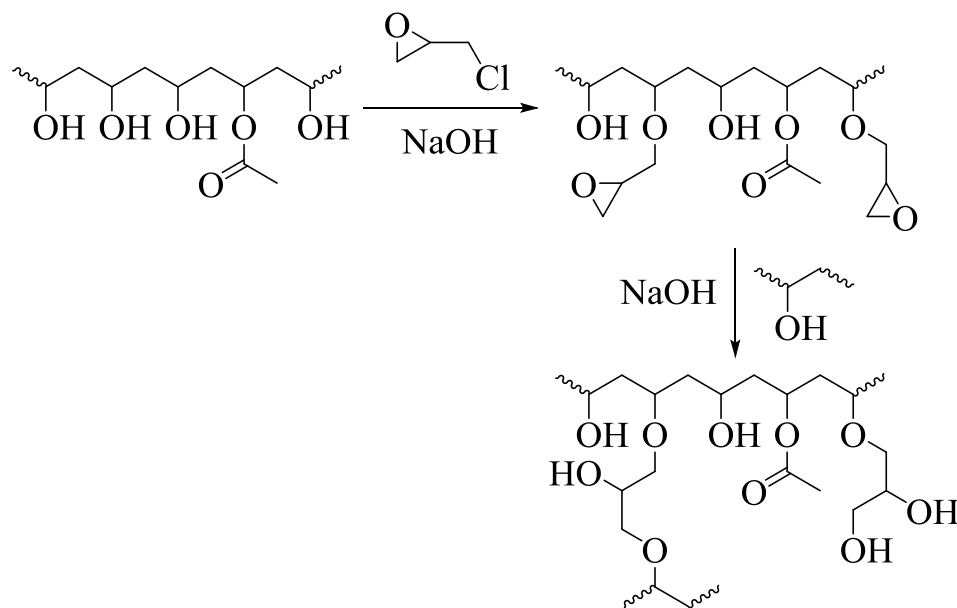


Рисунок 23 – Механизм химической модификации линейного ПВС эпихлоргидрином в водном растворе гидроксида натрия [127]

3.2 Коллоидно-химические свойства водных растворов линейного и разветвленных ПВС

3.2.1 Определение средневязкостной молекулярной массы линейного и разветвленных ПВС

Разветвление цепи линейного ПВС путем химической модификации эпихлоргидрином в щелочной среде сопровождается увеличением вязкости реакционной системы во времени. Поэтому для водных растворов исходного линейного и разветвленного ПВС, синтезированных через 10, 20, 30, 40 и 50 мин химической модификации, были получены экспериментальные зависимости вязкости от концентрации [127].

Относительная вязкость представляет собой отношение времени истечения раствора к времени истечения растворителя:

$$\eta_{\text{отн}} = \frac{\eta}{\eta_0} \approx \frac{\tau}{\tau_0}, \quad (16)$$

где η , η_0 – динамические вязкости раствора ПВС и растворителя – воды, соответственно; τ , τ_0 – времена истечения раствора ПВС и растворителя – воды, соответственно.

Удельная вязкость определяется соотношением (17):

$$\eta_{уд} = \eta_{отн} - 1. \quad (17)$$

Приведенная вязкость представляет собой отношение удельной вязкости к массовой концентрации:

$$\eta_{пр} = \frac{\eta_{уд}}{c}. \quad (18)$$

Для оценки концентрационной зависимости вязкости растворов полимеров, а также определения характеристической вязкости $[\eta]$ было использовано десять эмпирических уравнений [151–153]. В таблице 15 приведены константы, а также коэффициенты детерминации R^2 , определенные из этих уравнений [127].

Таблица 15 – Параметры уравнений и коэффициенты детерминации, определенные из зависимости вязкости водных растворов ПВС от концентрации (K_X , K_K , $K_{ШБ}$, K_M , $K_{Кр}$, $K_{АРГ}$, K_Φ , K_G , K'_G – константы соответствующих уравнений) [127]

$t_{м},$ мин	Уравнение Хаггинса $\eta_{пр} = [\eta] + K_X [\eta]^2 c \quad (19)$			Уравнение Кремера $\frac{\ln \eta_{отн}}{c} = [\eta] + K_K [\eta]^2 c \quad (20)$		
	$[\eta]$, дл/г	K_X	R^2	$[\eta]$, дл/г	$-K_K$	R^2
0	1,474±0,221	0,161±0,053	0,755	1,144±0,031	0,107±0,089	0,966
10	1,787±0,220	0,193±0,046	0,855	1,472±0,052	0,117±0,016	0,947
20	1,976±0,403	0,141±0,069	0,662	1,573±0,108	0,117±0,029	0,844
30	1,929±0,487	0,284±0,087	0,779	1,663±0,081	0,104±0,020	0,903
40	2,581±0,104	0,140±0,104	0,378	1,901±0,209	0,109±0,038	0,729
50	3,364±0,111	0,119±0,065	0,527	2,139±0,142	0,095±0,021	0,874

Продолжение таблицы 15

$t_{\text{м}},$ мин	Уравнение Шульца-Блашке			Уравнение Мартина		
	$\eta_{np} = [\eta] + K_{ШБ} [\eta] \eta_{y0} \quad (21)$			$\ln \eta_{np} = \ln [\eta] + K_M [\eta] c \quad (22)$		
	$[\eta], \text{дл/г}$	$K_{ШБ}$	R^2	$[\eta], \text{дл/г}$	K_M	R^2
0	1,598±0,143	159,8±14,3	0,834	1,545±0,011	0,108±0,036	0,746
10	1,993±0,105	199,3±10,5	0,942	1,925±0,011	0,116±0,026	0,871
20	2,159±0,216	215,9±21,6	0,823	2,127±0,012	0,101±0,043	0,647
30	2,346±0,209	234,6±20,9	0,916	2,236±0,011	0,132±0,039	0,790
40	2,717±0,506	271,7±50,6	0,688	2,815±0,013	0,079±0,062	0,348
50	3,670±0,635	367,0±63,5	0,719	3,614±0,012	0,073±0,041	0,518
$t_{\text{м}},$ мин	Уравнение Крейса			Уравнение Аррениуса-Рохера-Гофмана		
	$\eta_{np} = [\eta] + K_{Кр} \frac{\eta_{y0}^2}{c} \quad (23)$			$\frac{\ln \eta_{отн}}{c} = [\eta] + K_{АРГ} \ln \eta_{отн} \quad (24)$		
	$[\eta], \text{дл/г}$	$K_{Кр}$	R^2	$[\eta], \text{дл/г}$	$-K_{АРГ}, \text{дл/г}$	R^2
0	1,684±0,105	0,051±0,011	0,871	1,269±0,091	0,255±0,057	0,871
10	2,139±0,054	0,049±0,005	0,975	1,645±0,095	0,346±0,060	0,918
20	2,316±0,136	0,046±0,009	0,889	1,756±0,208	0,369±0,125	0,745
30	2,627±0,116	0,045±0,006	0,956	1,831±0,165	0,329±0,091	0,812
40	2,994±0,303	0,039±0,011	0,804	2,070±0,457	0,396±0,240	0,476
50	3,978±0,444	0,031±0,009	0,788	2,433±0,393	0,431±0,181	0,654
$t_{\text{м}},$ мин	Уравнение Фуосса			Уравнение Геллера I		
	$\frac{1}{\eta_{np}} = \frac{1}{[\eta]} + \frac{K_{\Phi}}{[\eta]} c^{0,5} \quad (25)$			$\frac{1}{\eta_{np}} = \frac{1}{[\eta]} - K_{Г} c \quad (26)$		
	$[\eta], \text{дл/г}$	$-K_{\Phi},$ $(\text{дл/г})^{0,5}$	R^2	$[\eta], \text{дл/г}$	$-K_{Г}$	R^2
0	1,277	2,9±0,9	0,773	1,605	0,080±0,028	0,736
10	1,645	3,2±0,7	0,868	2,024	0,081±0,017	0,886
20	1,832	3,1±1,5	0,591	2,227	0,071±0,032	0,628
30	1,880	3,8±1,1	0,788	2,421	0,083±0,024	0,798
40	2,488	3,0±2,8	0,275	2,976	0,053±0,045	0,319
50	2,899	3,7±2,0	0,529	3,745	0,052±0,030	0,508

Окончание таблицы 15

$t_{\text{м}},$ мин	Уравнение Геллера II			Уравнение Соломона-Куиты	
	$0,5c \left(\frac{1}{\eta_{\text{уд}}} + \frac{1}{\ln \eta_{\text{отн}}} \right) = \frac{1}{[\eta]} - K'_G c \quad (27)$			$\sqrt{2(\eta_{\text{уд}} - \ln \eta_{\text{отн}})} = [\eta]c \quad (28)$	
	$[\eta], \text{дл/г}$	K'_G	R^2	$[\eta], \text{дл/г}$	R^2
0	1,441	0,066±0,028	0,645	1,155±0,021	0,999
10	1,818	0,065±0,021	0,759	1,464±0,023	0,999
20	1,972	0,072±0,037	0,550	1,548±0,032	0,998
30	2,105	0,052±0,029	0,512	1,739±0,035	0,998
40	2,525	0,079±0,055	0,412	1,875±0,064	0,995
50	3,077	0,073±0,034	0,606	2,266±0,070	0,996

На рисунке 24 приведены линейные анаморфозы соответствующих зависимостей вязкости от концентрации [127].

Для дальнейших расчетов были взяты значения характеристических вязкостей, вычисленные из уравнения Соломона-Куиты, так как полученные линейные зависимости характеризуются наиболее высоким коэффициентом детерминации R^2 . При этом уравнение Соломона-Куиты не только позволяет добиться беспрецедентно высокой точности описания экспериментальных данных, но и не содержит каких-либо констант, непосредственно связывая удельную, относительную, характеристическую вязкость и концентрацию растворов линейного и разветвленных ПВС [127].

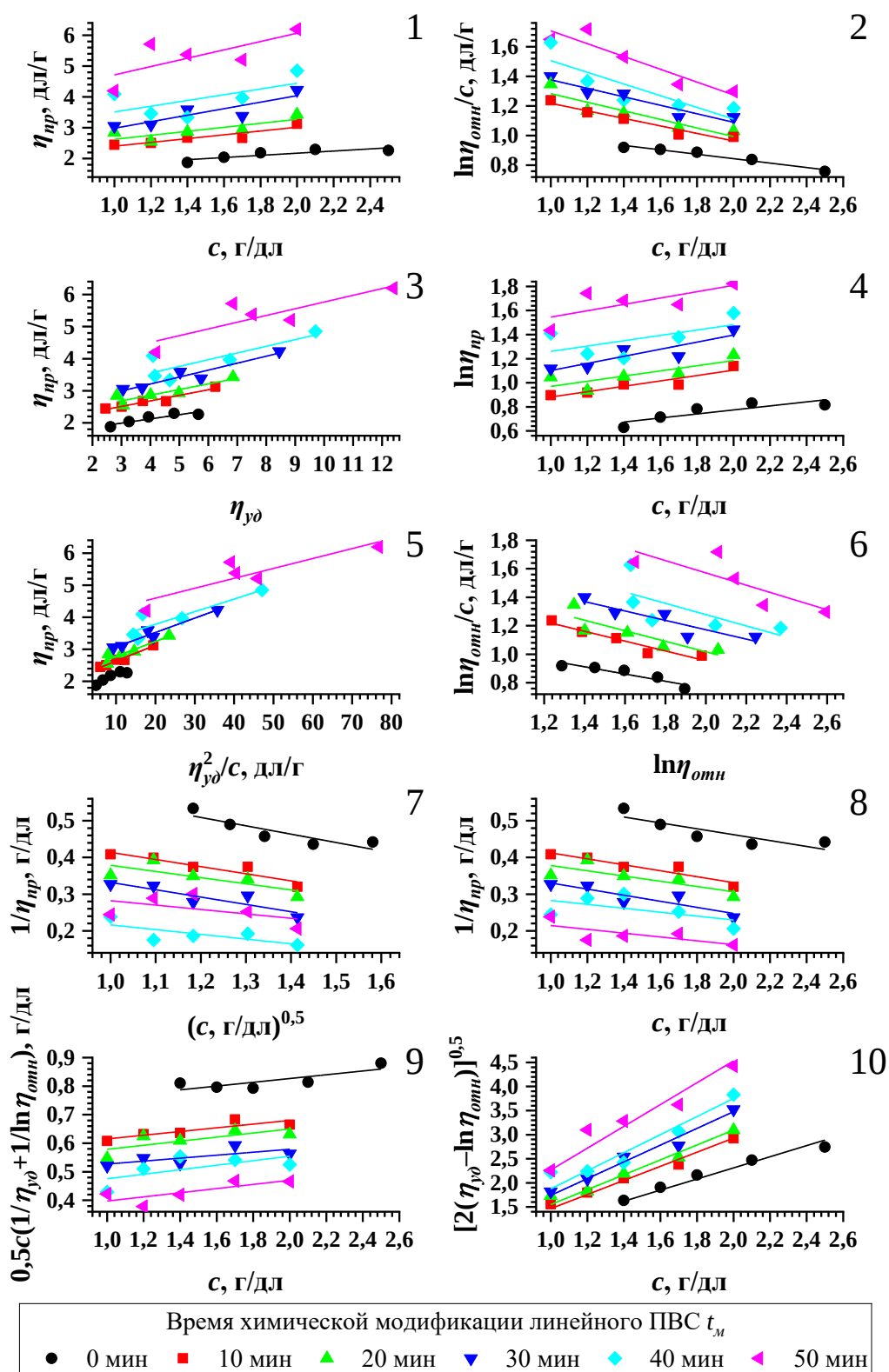


Рисунок 24 – Зависимости вязкости водных растворов ПВС от концентрации, аппроксимированные уравнениями: 1 – Хаггинса; 2 – Кремера; 3 – Шульце-Блашке; 4 – Мартина; 5 – Крейса; 6 – Аррениуса-Рохера-Гофмана; 7 – Фуосса; 8 – Геллера (I); 9 – Геллера (II); 10 – Соломона-Куиты [127]

Так как образующийся в результате химической модификации ПВС является разветвленным полимером, то непосредственная подстановка в уравнение Марка-Куна-Хаувинка (29) характеристической вязкости его водного раствора приводит к заниженным значениям средневязкостной молекулярной массы [127].

$$\bar{M}_{\eta}^{(i)} = \left(\frac{[\eta]_{\text{lin}}^{(i)}}{K} \right)^{1/a}, \quad (29)$$

где $\bar{M}_{\eta}^{(i)}$ – средневязкостная молекулярная масса, вычисленная на i -ой итерации; $[\eta]_{\text{lin}}^{(i)}$ – характеристическая вязкость, вычисленная на i -ой итерации для водного раствора линейного ПВС со средневязкостной молекулярной массой равной средневязкостной молекулярной массе разветвленного ПВС (на нулевой итерации в уравнение (29) было подставлено значение $[\eta]_{\text{br}}$, вычисленное в соответствии с уравнением Соломона-Куиты (28)) [154]; $a=0,77$ и $K=2 \cdot 10^{-4}$ дл/г – константы уравнения Марка-Куна-Хаувинка для растворов линейного ПВС в воде при 25°C [127,155].

Поэтому необходимо осуществить перерасчет по уравнению Зимма-Килба (30) характеристической вязкости раствора разветвленного ПВС в характеристическую вязкость раствора гипотетического линейного ПВС, обладающего той же средневязкостной молекулярной массой, что и разветвленный полимер [127,156].

$$\frac{[\eta]_{\text{br}}}{[\eta]_{\text{lin}}^{(i)}} \approx \sqrt{g^{(i)}}, \quad (30)$$

где $g^{(i)}$ – g -фактор, который равен отношению среднеквадратичных радиусов инерции разветвленной и линейной макромолекул ПВС равной молекулярной массы в θ -растворителе, вычисленный на i -ой итерации [127].

g -фактор для статистически разветвленных макромолекул с трифункциональными узлами разветвления был вычислен по уравнению (31), полученному аппроксимацией полиномом четвертой степени табличных данных [127,157].

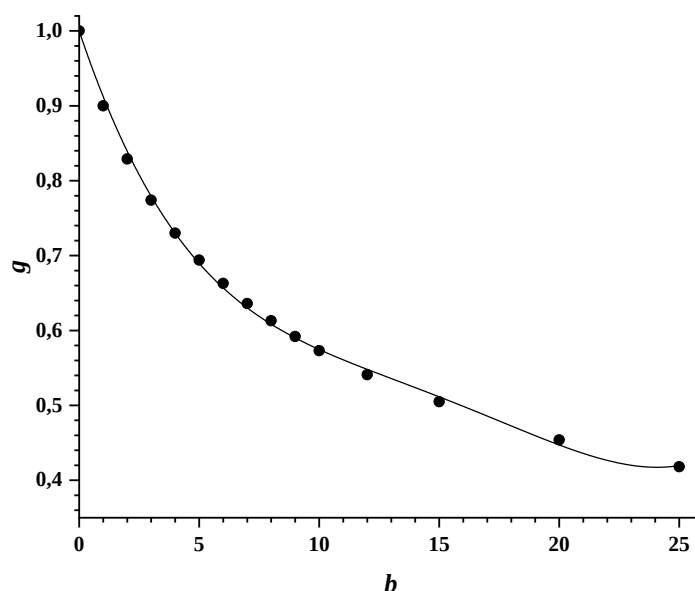


Рисунок 25 – Аппроксимация полиномом четвертой степени зависимости g -фактора от числа разветвлений [127]

$$g^{(i)} = 6,05 \cdot 10^{-6} b^{(i)4} - 3,73 \cdot 10^{-4} b^{(i)3} + 8,44 \cdot 10^{-3} b^{(i)2} - 9,57 \cdot 10^{-2} b^{(i)} + 1, \quad (31)$$

где $b^{(i)}$ – число разветвлений, приходящихся в среднем на одну цепь, вычисленные на i -ой итерации [127].

Так как случайное введение коротких боковых 1,2-диольных групп, образующихся в результате гидролиза глицидильных фрагментов, очевидно, не оказывает существенного влияния на среднеквадратичный радиус инерции макромолекул, то последний значительно изменяется лишь за счет небольшого числа длинных разветвлений цепи. Таким образом, принимая, что основной вклад в прирост молекулярной массы химически модифицированного ПВС вносят длинные разветвления цепи, можно дать оценку величине $b^{(i)}$ согласно уравнению (32) [127]:

$$b^{(i)} = \frac{\bar{M}_{\eta_{t_m}}^{(i-1)}}{\bar{M}_{\eta_0}} - 1, \quad (32)$$

где $\bar{M}_{\eta_{t_m}}^{(i-1)}$ – средневязкостная молекулярная масса разветвленного ПВС выделенного через t_m мин химической модификации, вычисленная на $(i-1)$ итерации по уравнению (29); $\bar{M}_{\eta_0}$ – средневязкостная молекулярная масса исходного линейного ПВС.

Как видно, необходимость в реализации итерационного подхода вызвана коррекцией числа разветвлений, приходящихся на одну макромолекулу вследствие недооценки ее средневязкостной молекулярной массы, вычисленной по уравнению (29). Применение итерационного метода отображено в таблице 16 [127].

Таблица 16 – Уточнение методом итераций средневязкостной молекулярной массы разветвленного ПВС, выделенного после химической модификации линейного ПВС эпихлоргидрином в водном растворе гидроксида натрия в течение заданного времени [127]

$t_{\text{в}}, \text{ мин}$	0 итерация		1 итерация				2 итерация			
	$[\eta]_{\text{лин}}^{(0)} = [\eta]_{\text{бр}}, \text{ дл/г}$	$\bar{M}_{\eta}^{(0)}, \text{ кДа}$	$b^{(1)}$	$g^{(1)}$	$[\eta]_{\text{лин}}^{(1)}, \text{ дл/г}$	$\bar{M}_{\eta}^{(1)}, \text{ кДа}$	$b^{(2)}$	$g^{(2)}$	$[\eta]_{\text{лин}}^{(2)}, \text{ дл/г}$	$\bar{M}_{\eta}^{(2)}, \text{ кДа}$
0	1,155	76,8	0,00	1,00	1,155	76,8	0,00	1,00	1,155	76,8
10	1,464	104,4	0,36	0,97	1,486	106,5	0,39	0,96	1,494	107,2
20	1,548	112,3	0,46	0,96	1,580	115,3	0,50	0,95	1,588	116,1
30	1,739	130,6	0,70	0,94	1,794	136,0	0,77	0,93	1,803	136,9
40	1,875	144,0	0,88	0,92	1,955	152,0	0,98	0,91	1,966	153,1
50	2,266	184,2	1,40	0,88	2,416	200,1	1,61	0,87	2,429	201,6

Из таблицы видно, что для получения сходящихся значений средневязкостной молекулярной массы разветвленных ПВС достаточно произвести две итерации [127].

3.2.2 Определение гидродинамического диаметра макромолекулярных клубков разветвленных ПВС с различной средневязкостной молекулярной массой

Используя рассчитанные ранее средневязкостные молекулярные массы и характеристическую вязкость разветвленного ПВС (в пересчете на линейные аналоги с эквивалентной массой), их средний гидродинамический диаметр оценивали по уравнению Флори-Фокса (33) [127,158]:

$$\bar{d}_{\text{vis}} \approx 2 \left(\frac{\bar{M}_{\eta}^{(2)} [\eta]_{\text{лин}}^{(2)}}{6^{2/3} \Phi} \right)^{1/3}, \quad (33)$$

где $\bar{M}_\eta^{(2)}$ и $[\eta]_{\text{lin}}^{(2)}$ – средневязкостная молекулярная масса и характеристическая вязкость разветвленного поливинилового спирта, вычисленная на второй итерации; $\Phi=2,1 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$ – константа Флори [127,159].

Средний гидродинамический диаметр макромолекулярных клубков разветвленного ПВС в водном растворе определяли также методом ДЛС. Полученные данные хорошо согласуются с результатами вискозиметрии, что подтверждает рассчитанные значения средневязкостных молекулярных масс. На рисунке 26 приведены зависимости среднего диаметра макромолекулярных клубков разветвленного ПВС в водном растворе от его средневязкостной молекулярной массы, полученные методами вискозиметрии и ДЛС [127].

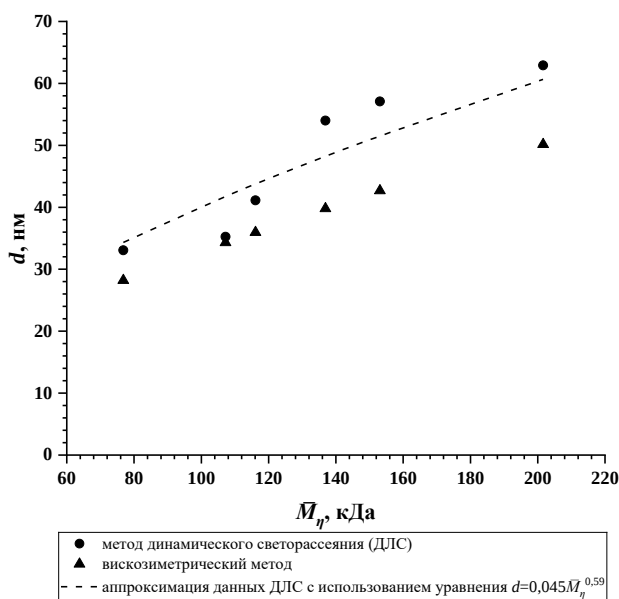


Рисунок 26 – Зависимость средних диаметров макромолекулярных клубков разветвленного ПВС в водном растворе от средневязкостной молекулярной массы, определенные методами вискозиметрии и ДЛС [127]

3.2.3 Определение поверхностной активности ПВС с различной средневязкостной молекулярной массой

При растворении в воде синтезированные макромолекулы разветвленного ПВС способствовали умеренному уменьшению

поверхностного натяжения с 72 до 62–64 мН/м. Изотермы поверхностного натяжения линейного ПВС и разветвленных ПВС приведены на рисунке 27 [127].

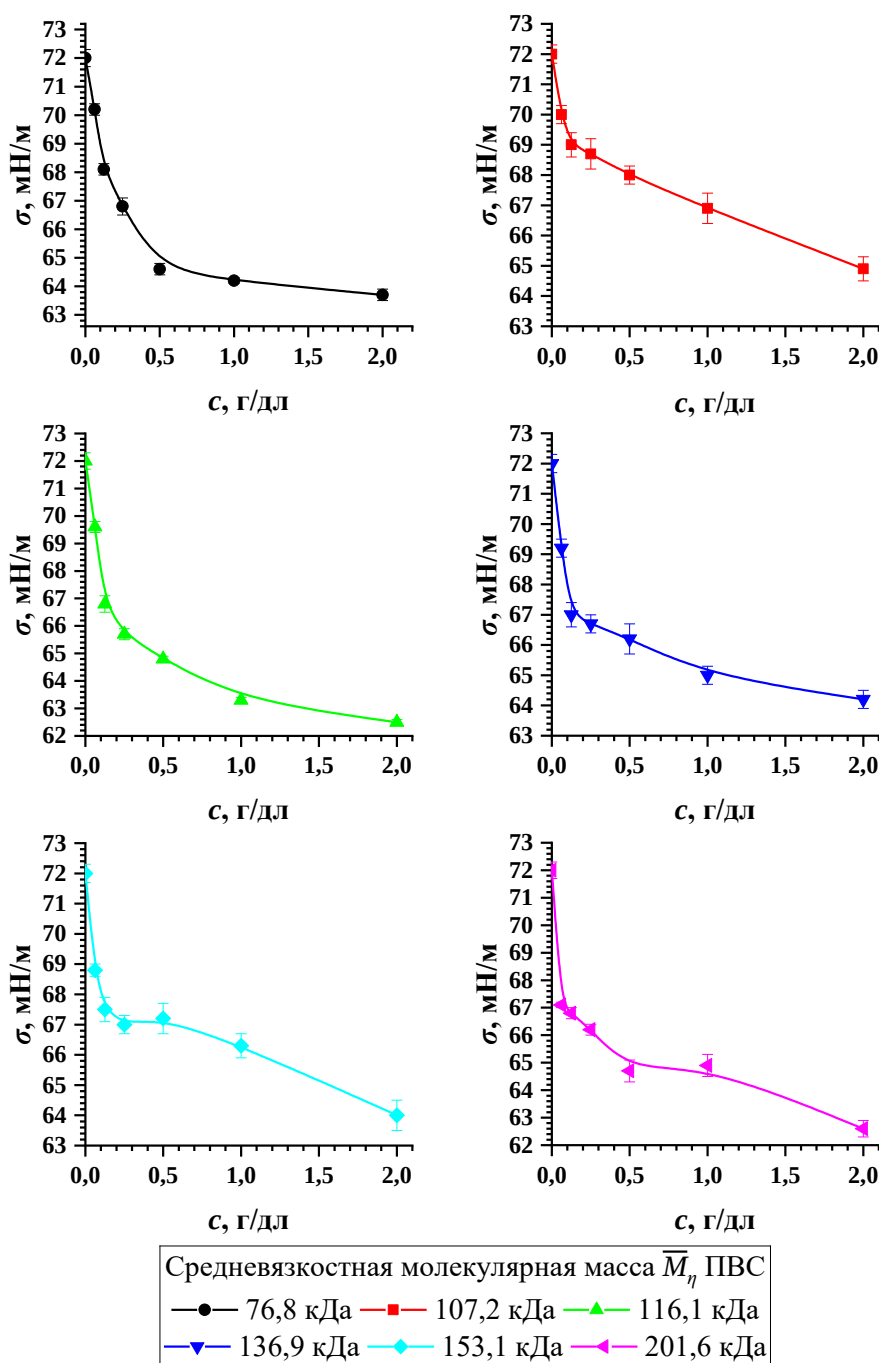


Рисунок 27 – Изотермы поверхностного натяжения водных растворов ПВС с разной средневязкостной молекулярной массой (температура 25°C) [127]

Так, если адсорбция исходного линейного ПВС удовлетворительно подчиняется изотерме Ленгмюра, то для разветвленных макромолекул ПВС наблюдались значительные отклонения от нее [127].

Средневязкостную поверхностную активность $\bar{G}_\eta$ образцов ПВС определяли по тангенсу угла наклона касательной, проведенной из начального участка изотермы поверхностного натяжения, взятого с противоположным знаком и умноженного на средневязкостную молекулярную массу в соответствии с уравнением [127]:

$$\bar{G}_\eta = -\bar{M}_\eta \lim_{c \rightarrow 0} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial c} \right)_T, \quad (34)$$

где σ – поверхностное натяжение на границе раздела фаз «водный раствор ПВС–воздух».

Поверхностная активность разветвленного ПВС экспоненциально увеличивалась с ростом его средневязкостной молекулярной массы в исследованном диапазоне ее значений. Полученная зависимость приведена на рисунке 28 [127].

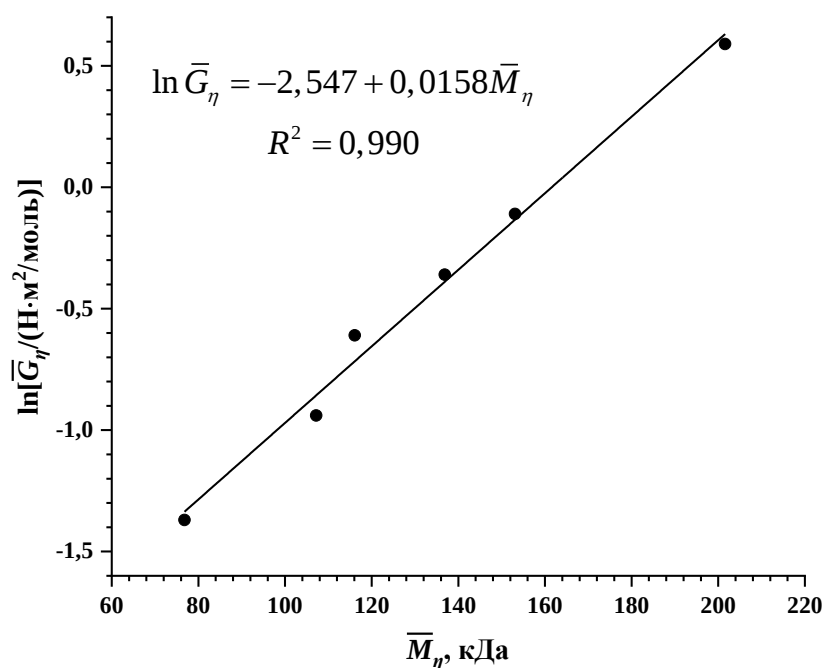


Рисунок 28 – Зависимость средневязкостной поверхностной активности водных растворов ПВС от его средневязкостной молекулярной массы (температура 25°C) [127]

Увеличение поверхностной активности разветвленного ПВС является следствием уменьшения его растворимости в воде с ростом молекулярной массы. Данное обстоятельство также ограничивает диапазон концентраций

водных растворов разветвленного ПВС величиной 2 г/дл, в пределах которого может быть построена изотерма поверхностного натяжения. Также видно, что линейный ПВС, несмотря на наименьшую поверхностную активность, наиболее эффективно снижает поверхностное натяжение в области концентраций до 0,5 г/дл [127].

3.2.4 Определение краевых углов смачивания, работы адгезии и смачивания тефлоновой поверхности водными растворами ПВС с различной средневязкостной молекулярной массой

Обнаружено, что изотермы поверхностного натяжения водных растворов разветвленного ПВС с $\bar{M}_\eta > 153,1$ кДа характеризуются наличием диапазона концентраций, в котором поверхностное натяжение почти не уменьшается с ростом концентрации макромолекул, а затем вновь значительно убывает. Перечисленные обстоятельства позволяют предположить, что по мере увеличения средневязкостной молекулярной массы ПВС, вызванного разветвлением цепи, возрастет способность к адсорбции его небольшого количества вследствие уменьшения растворимости в воде, однако адсорбированные макромолекулы разветвленного ПВС препятствуют его дальнейшей адсорбции, вероятно, в результате экранирования поверхности адсорбента. Таким образом, имеет место последовательность стадий модификации межфазной границы разветвленным ПВС и последующей адсорбции разветвленного ПВС на модифицированной им поверхности [127].

Это предположение согласуется с изменением значений точек инверсии смачивания и профиля изотерм смачивания тефлона водными растворами разветвленного ПВС по мере увеличения его средневязкостной молекулярной массы. Примеры фотографий капель водных растворов ПВС, нанесенных на поверхность тефлона, приведены на рисунке 29, а изотермы смачивания в координатах $\cos\theta$ – c (θ – краевой угол смачивания тефлона водным раствором ПВС) приведены на рисунке 30 [127].

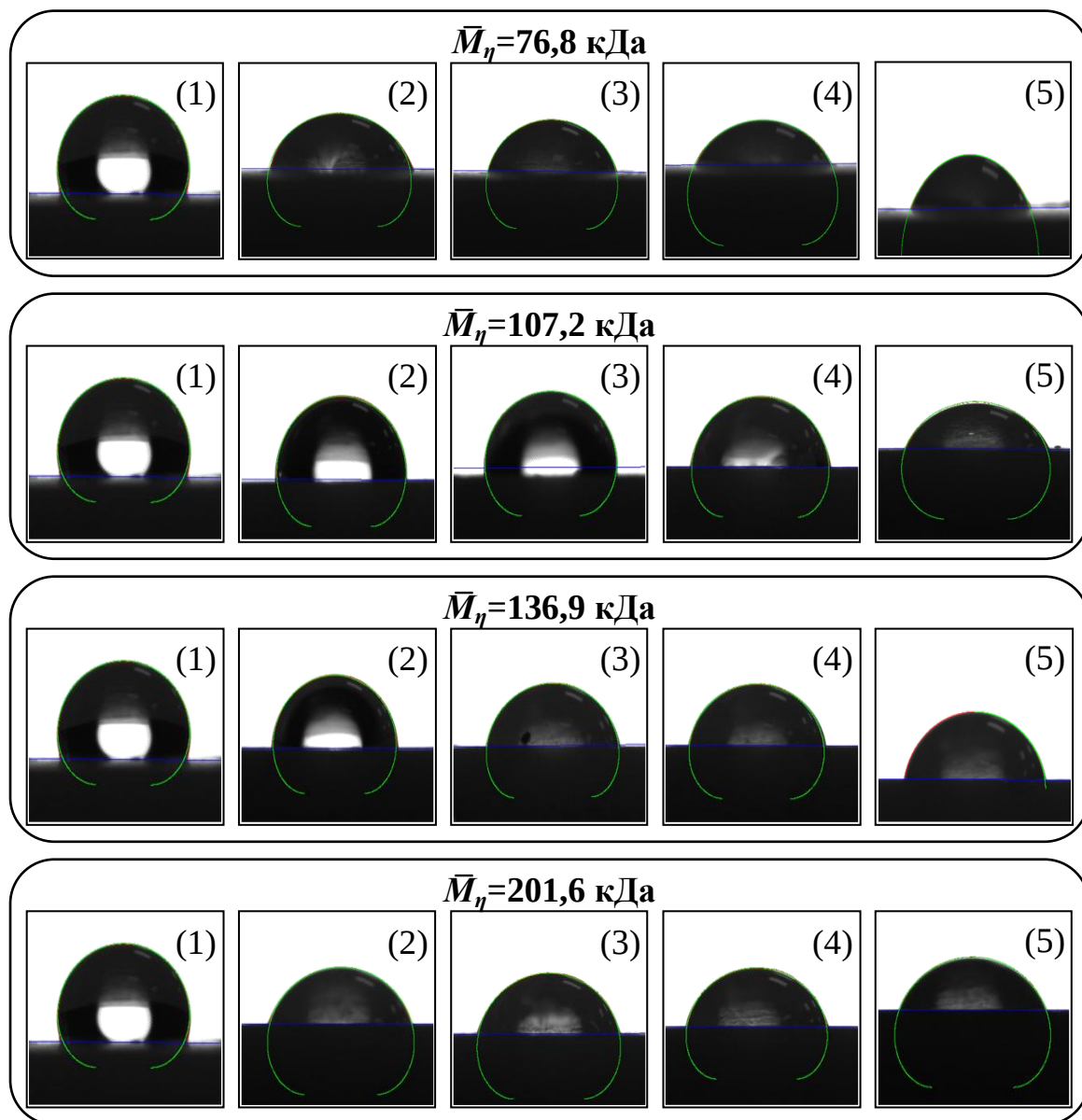


Рисунок 29 – Микрофотографии стационарной капли образцов водных растворов ПВС с различной средневязкостной молекулярной массой на поверхности тефлона при концентрациях:

(1) $c=0$ г/дл; (2) $c=0,0625$ г/дл; (3) $c=0,125$ г/дл; (4) $c=0,5$ г/дл; (5) $c=1$ г/дл

[127]

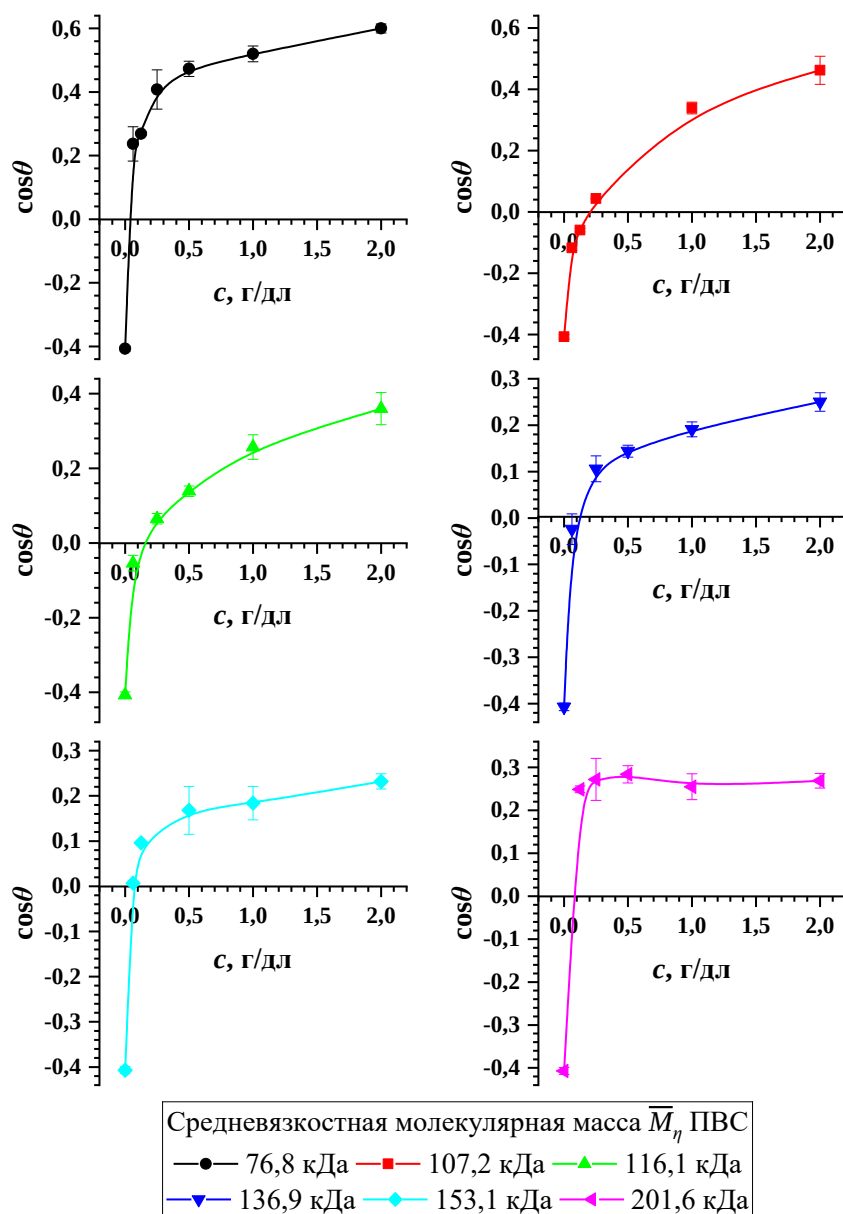


Рисунок 30 – Изотермы смачивания тефлона водными растворами ПВС с различными средневязкостными молекулярными массами (температура 25°C) [127]

Так, точка инверсии смачивания тефлона водным раствором линейного ПВС (76,8 кДа) составляет 0,043 г/дл ($5,60 \cdot 10^{-6}$ М) и скачкообразно возрастает до 0,204 г/дл ($1,95 \cdot 10^{-5}$ М) при переходе к разветвленному ПВС со средневязкостной молекулярной массой 107,2 кДа и далее экспоненциально убывает до 0,039 г/дл ($2,12 \cdot 10^{-6}$ М) с ростом средневязкостной молекулярной массы до 201,6 кДа, вызванным разветвлением цепи. Описанная зависимость приведена на рисунке 31 [127].

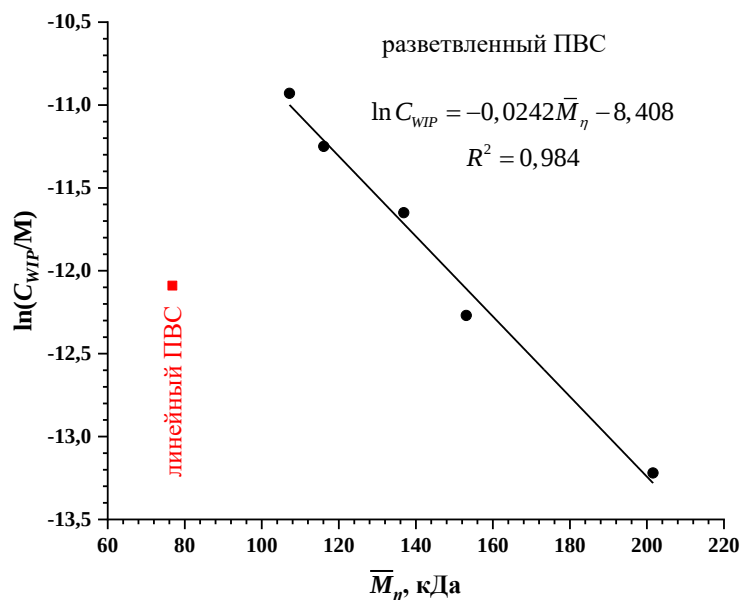


Рисунок 31 – Зависимость точки инверсии смачивания тефлона от средневязкостной молекулярной массы ПВС в водном растворе (температура 25°C) [127]

Увеличение точки инверсии смачивания при переходе от исходного линейного ПВС к разветвленному ПВС со средневязкостной молекулярной массой 107,2 кДа обусловлено резким уменьшением адсорбционной способности последнего вследствие экранирования межфазной поверхности небольшим числом первично адсорбированных разветвленных макромолекул, как это обсуждалось выше [127]. Последующее экспоненциальное уменьшение точки инверсии смачивания с ростом средневязкостной молекулярной массы разветвленного ПВС (с 107,2 до 201,6 кДа) вызвано увеличением плотности полярных гидроксильных групп макромолекул вследствие разветвления цепи [127]. Напротив, в области высоких концентраций разветвленного ПВС его способность к гидрофилизации тефлона значительно уменьшается, что предположительно связано с уменьшением адсорбции полимера вследствие отмеченного выше эффекта экранирования поверхности [127]. При этом адсорбция разветвленного ПВС имеет место на границах раздела фаз «водный раствор ПВС–воздух» и «водный раствор ПВС–тефлон». Последнее обстоятельство позволяет объяснить характер концентрационных зависимостей работы

адгезии W_a и работы смачивания W_w поверхности тефлона водными растворами разветвленного ПВС различных средневязкостных молекулярных масс, рассчитанных по уравнениям (35) и (36) соответственно [127].

$$W_a = \sigma_{21}(1 + \cos \theta), \quad (35)$$

$$W_w = \sigma_{21} \cos \theta. \quad (36)$$

Зависимости работы адгезии и смачивания от концентрации ПВС приведены на рисунке 32 [127].

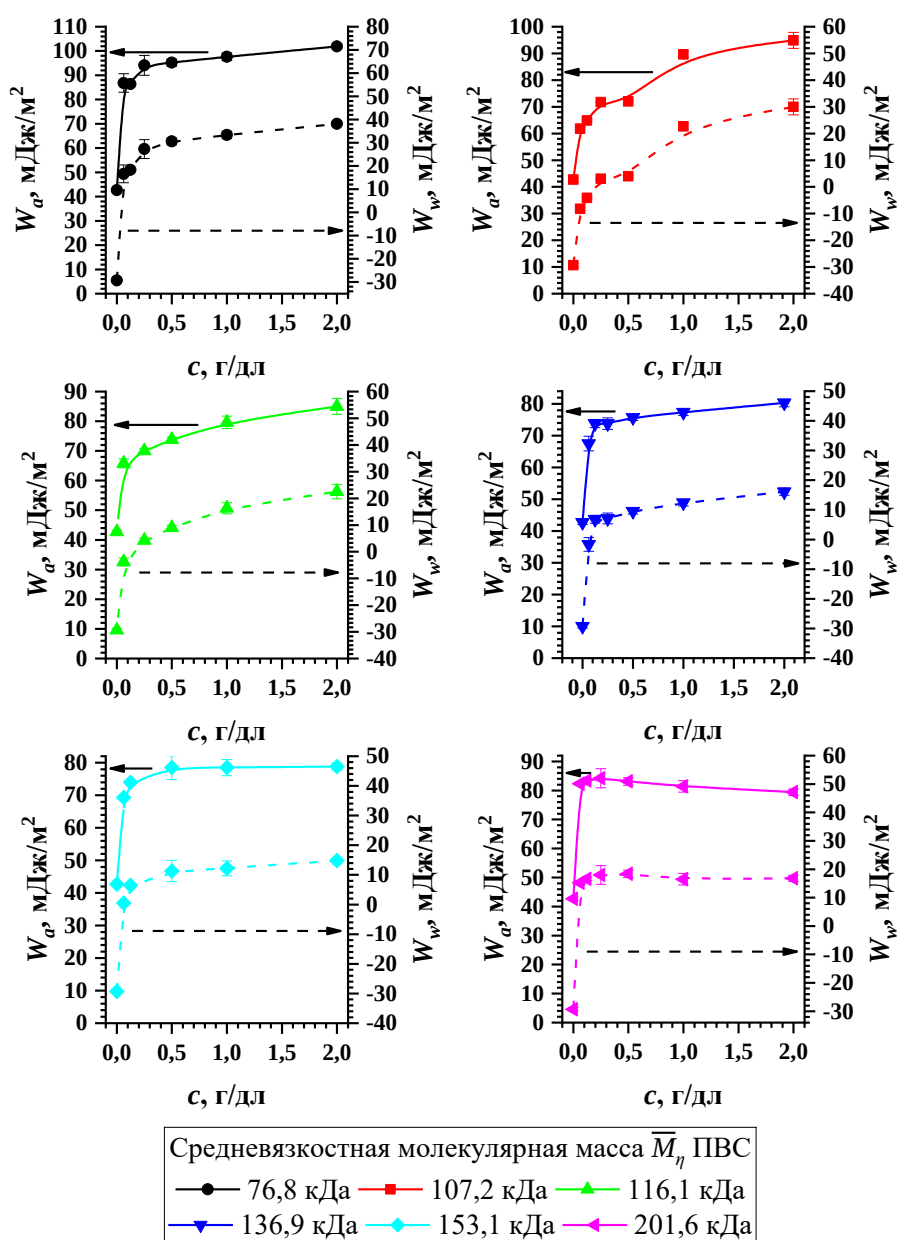


Рисунок 32 – Зависимость работ адгезии и смачивания тефлона от концентрации водных растворов ПВС разной средневязкостной молекулярной массы (температура 25°C) [127]

Как видно, с ростом средневязкостной молекулярной массы при концентрации макромолекул, превышающей 0,0625 г/дл наблюдается тенденция к вырождению концентрационной зависимости работы адгезии и работы смачивания тефлона водными растворами разветвленного ПВС [127]. Если в случае линейного ПВС, а также разветвленного ПВС с относительно небольшой средневязкостной молекулярной массой (не превышающей 136,9 кДа), $\cos\theta$ по мере увеличения концентрации макромолекул в водном растворе растет быстрее, чем снижается поверхностное натяжение на границе раздела «водный раствор разветвленного ПВС–воздух» σ_{21} , то с увеличением средневязкостной молекулярной массы прирост $\cos\theta$ компенсируется убылью σ_{21} [127]. Последнее обстоятельство приводит к исчезновению зависимости работы адгезии и работы смачивания тефлона водными растворами разветвленного ПВС от концентрации макромолекул [127]. При этом изменение величины $\cos\theta$ с концентрацией макромолекул в растворе определяется убылью поверхностного натяжения на границах раздела фаз «водный раствор ПВС–воздух» σ_{21} , а также «водный раствор ПВС–тефлон» σ_{23} в соответствии с уравнением Юнга (37) [127]:

$$\cos\theta = \frac{\sigma_{31} - \sigma_{23}}{\sigma_{21}}, \quad (37)$$

где σ_{31} – поверхностное натяжение на границе раздела фаз «тефлон–воздух»; σ_{23} – межфазное натяжение на границе раздела фаз «водный раствор разветвленного ПВС–тефлон».

Как видно, величина $\cos\theta$ значительно уменьшается с увеличением средневязкостной молекулярной массы, главным образом, вследствие увеличения σ_{23} . Поэтому с ростом средневязкостной молекулярной массы ПВС в результате разветвления цепи наблюдается уменьшение его способности к адсорбции на поверхности раздела фаз «водный раствор разветвленного ПВС–тефлон» [127].

Хотя с увеличением средневязкостной молекулярной массы линейных полимеров обычно наблюдается быстрое увеличение способности к

адсорбции на межфазных границах, прирост средневязкостной молекулярной массы, вызванный разветвлением цепи, может оказывать обратный эффект вследствие экранирования поверхности адсорбента адсорбированными на ранних стадиях разветвленными макромолекулами [127]. Так, несмотря на уменьшение способности к адсорбции ПВС на межфазных границах вызванное разветвлением цепи, ответственный за это эффект экранирования поверхности адсорбента разветвленными макромолекулами адсорбата, может обеспечивать высокую эффективность стерической стабилизации микрочастиц [127]. Последнее обстоятельство наряду с высокой и почти не зависящей от концентрации водных растворов разветвленного ПВС с $\bar{M}_\eta=201,6$ кДа работой адгезии к неполярным поверхностям, создают предпосылки для использования этого полимера в качестве стерического стабилизатора при проведении суспензионной полимеризации [127].

3.3 Суспензионная полимеризация стирола в присутствии разветвленного ПВС

В данной работе разветвленный ПВС с молекулярной массой 201,6 кДа использовали в качестве стабилизатора при суспензионной полимеризации стирола [127]. Кинетическая кривая полимеризации, полученная гравиметрическим методом, типична для суспензионной полимеризации этого мономера: небольшое ускорение реакции на 170 минуте вызвано развитием гель-эффекта [127]. Описанная зависимость приведена на рисунке 33 [127].

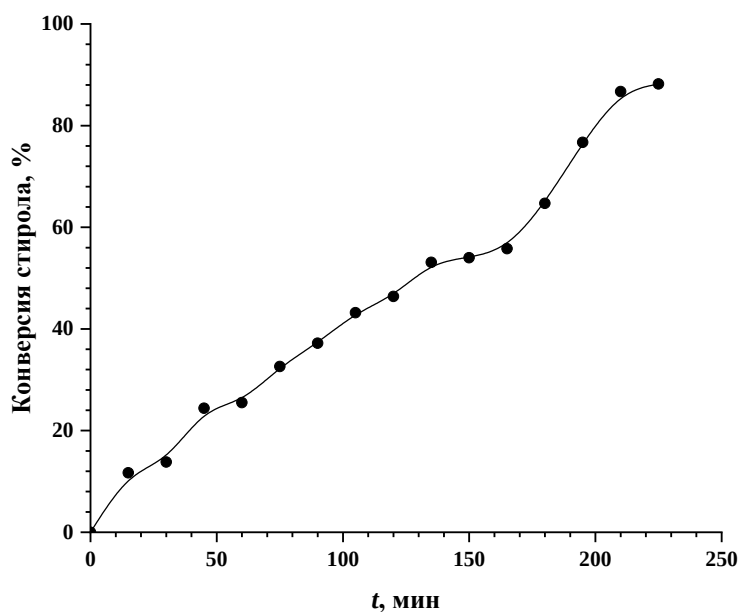


Рисунок 33 – Кинетическая кривая суспензионной полимеризации стирола в присутствии разветвленного ПВС (201,6 кДа)

($T=80^{\circ}\text{C}$, $C_{\text{бензоилпероксид}}=1$ масс. % относительно стирола) [127,160]

Средний размер частиц полистирола, определенный методом ДЛС, составил 5,4 мкм при индексе полидисперсности $PDI=0,007$ [127]. Микрофотография частиц полистирола, полученная методом СЭМ и гистограмма распределения микрочастиц полистирола по диаметрам, полученная методом динамического рассеяния света приведены соответственно на рисунках 34 и 35 [127,160].

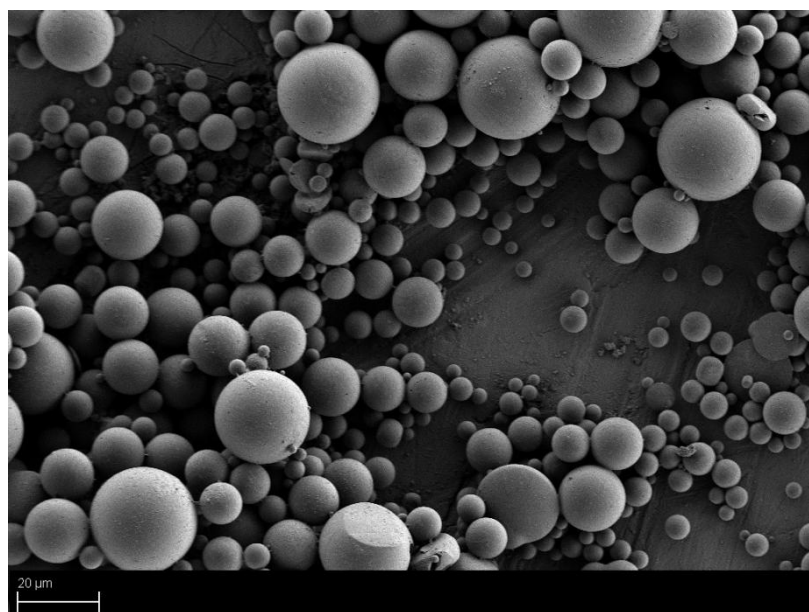


Рисунок 34 – Микрофотография СЭМ частиц полистирола [127,160]

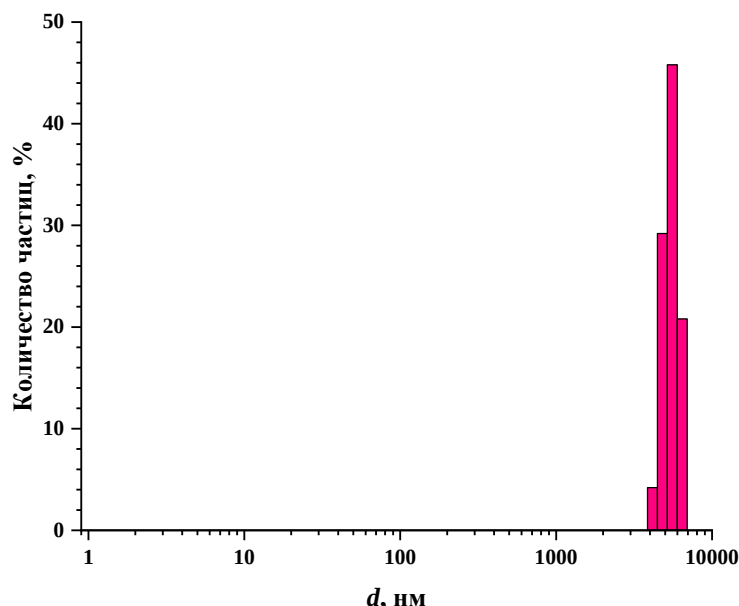


Рисунок 35 – Распределение количества микрочастиц полистирола по диаметру на основе данных ДЛС [127]

ζ -потенциал частиц, стабилизированных разветвленным ПВС, был мал по абсолютной величине и отрицателен ($\zeta \approx -9$ мВ) [127]. Этот результат согласуется с неионогенной природой реагентов и стабилизатора. Следовательно, вклад электростатической стабилизации незначителен, и достигнутая коллоидная стабильность частиц объясняется преимущественно стерическим механизмом [127]. Успешная суспензионная полимеризация стирола в присутствии разветвленного ПВС, скорее всего, обусловлена экранированием поверхности раздела адсорбированными макромолекулами, что способствует стерической стабилизации образующихся частиц [127].

Несмотря на то, что разветвленный ПВС снижает межфазное натяжение в меньшей степени, чем его линейный аналог, суспензионная полимеризация приводит к образованию дисперсии с умеренной шириной распределения частиц по диаметру [127]. В то же время на межфазной границе раздела «вода–толуол» различия между линейным и разветвленным ПВС в их способности уменьшать межфазное натяжение минимизируются. Причиной этого, по-видимому, служит подвижность макромолекул в адсорбционном слое, а также возможность располагаться как в водной, так и в органической

среде в непосредственной близости от границы раздела фаз (рисунок 36) [127].

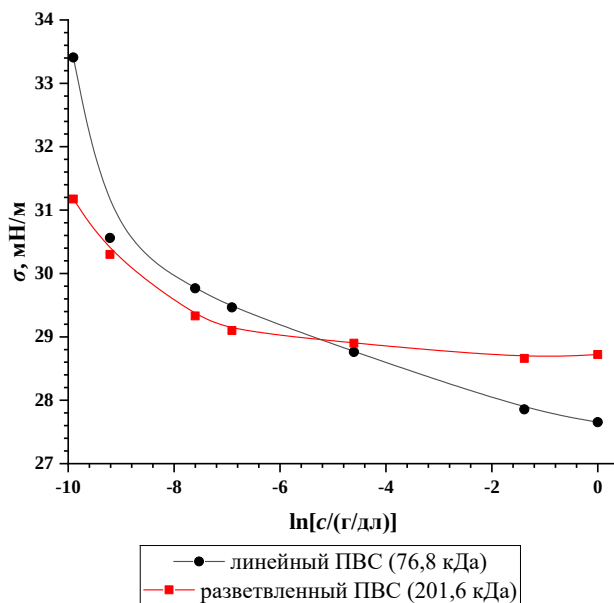


Рисунок 36 – Изотермы межфазного натяжения на границе раздела
«водный раствор ПВС–толуол» [127]

В то же время линейный ПВС со степенью гидролиза выше 99% оказался неэффективным в качестве стабилизатора при суспензионной полимеризации стирола, приводя к коагуляции [127,161]. Это контрастирует с линейным ПВС, имеющим более низкую степень гидролиза (87–89%), который эффективно стабилизирует частицы полистирола благодаря своей более высокой поверхностной активности; остаточные ацетатные группы в таких полимерах могут даже образовывать псевдомицеллярные агрегаты, способствующие коллоидной стабилизации [127]. Примечательно, что разветвленный ПВС с молекулярной массой 201,6 кДа, даже при степени гидролиза более 99%, обеспечивает успешную суспензионную полимеризацию с получением стабильных частиц микрометрового размера [127]. Это указывает на то, что разветвленный ПВС обеспечивает более эффективную стерическую стабилизацию против коагуляции, чем его линейный аналог, несмотря на более низкую адсорбционную способность при высоких концентрациях [127].

(Результаты, представленные в разделах 3.1–3.3, отражены в публикации [127]: **Grivin A.V.**, Kraynik I.I., Kabanov D.A., Nechaeva A.M., Markova G.D., Burmitskaya E.S., Shulgin A.M., Andreeva A.V., Zakharova V.A., Raitman O.A., Samusenko S.O., Levina I.I., Motyakin M.V., Dyatlov V.A., Gorbunova I.Yu., Gritskova I.A., Meshalkin V.P., Mezhuev Ya.O. Colloidal properties and potential applications of branched poly(vinyl alcohol) // *Colloids and Interfaces*. 2026. Vol. 10, № 3. P. 41. – DOI: 10.3390/colloids10030041.)

3.4 Исследование кинетики окислительной полимеризации анилина в присутствии ПВС

3.4.1 Потенциометрические зависимости реакционной смеси и зависимости текущей концентраций анилина от времени

Чтобы экспериментально верифицировать кинетическую модель, а также определить ее параметры, необходимо получить ряд кинетических кривых, то есть определить зависимости текущих концентраций анилина от времени. При изучении процессов окислительной полимеризации анилина наиболее простым и приемлемым способом контроля текущих концентраций выступает потенциометрический метод, базирующийся на измерении pH реакционной среды по ходу процесса [84,86,126].

Потенциометрические кинетические зависимости pH реакционной системы от времени приведены на рисунке 37 для диапазона температур от 5 до 45°C при окислительной полимеризации анилина в водной среде под действием пероксидисульфата аммония в присутствии линейного ПВС и разветвленных ПВС различной средневязкостной молекулярной массы [126].

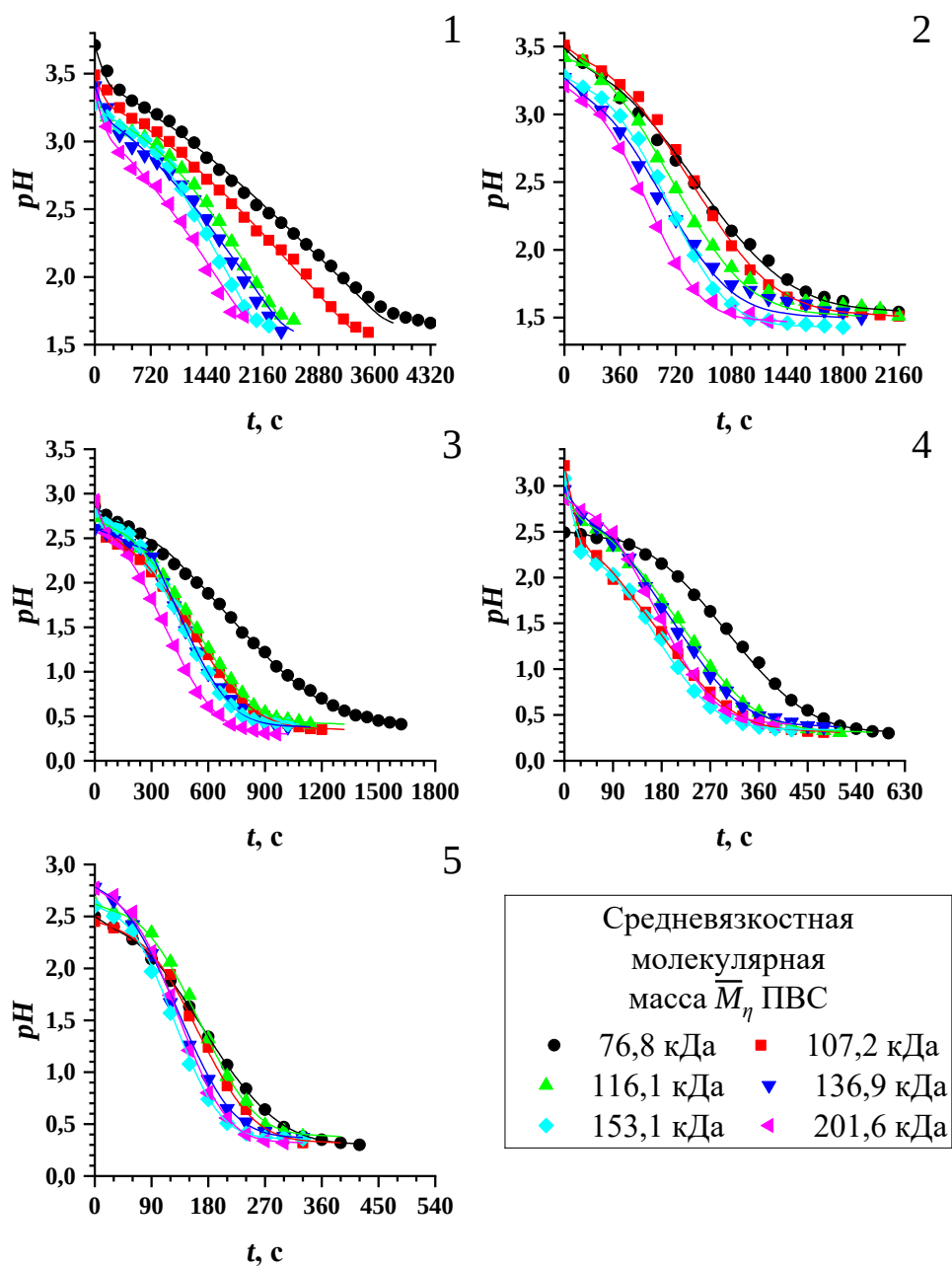


Рисунок 37 – Зависимости pH реакционной системы в процессе окислительной полимеризации анилина под действием пероксидисульфата аммония в присутствии ПВС с различной средневязкостной молекулярной массой при температуре T : 1 – 5°C, 2 – 15°C, 3 – 25°C, 4 – 35°C, 5 – 45°C ($C_M^0=0,1$ М, $C_{Ox}^0=0,125$ М, $C_{PVA}^0=0,15$ М) [126]

Далее полученные потенциометрические зависимости пересчитывались на текущие концентрации мономера по уравнению [84]:

$$C_M = C_M^0 \left(1 - \frac{C_{H^+} - C_{H^+}^0}{C_{H^+}^f - C_{H^+}^0} \right) = C_M^0 \left(1 - \frac{10^{-pH} - 10^{-pH_0}}{10^{-pH_f} - 10^{-pH_0}} \right), \quad (38)$$

где C_M^0 , C_M – начальная и текущая концентрации мономера; C_{H^+} , $C_{H^+}^0$, $C_{H^+}^f$ – текущая, начальная и конечная концентрации протонов в системе, соответственно; pH , pH_0 , pH_f – текущее, начальное и конечное значение pH реакционной системы, соответственно.

Уравнение (38) справедливо при достижении полной степени превращения анилина. Поэтому кинетические измерения проводились в условиях, обеспечивающих почти полную конверсию анилина по завершении реакции [84].

На рисунке 38 представлены кинетические кривые процесса окислительной полимеризации анилина в водной среде, инициируемой пероксидисульфатом аммония, в присутствии линейного ПВС и разветвленных аналогов с различными значениями средневязкостной молекулярной массы [126].

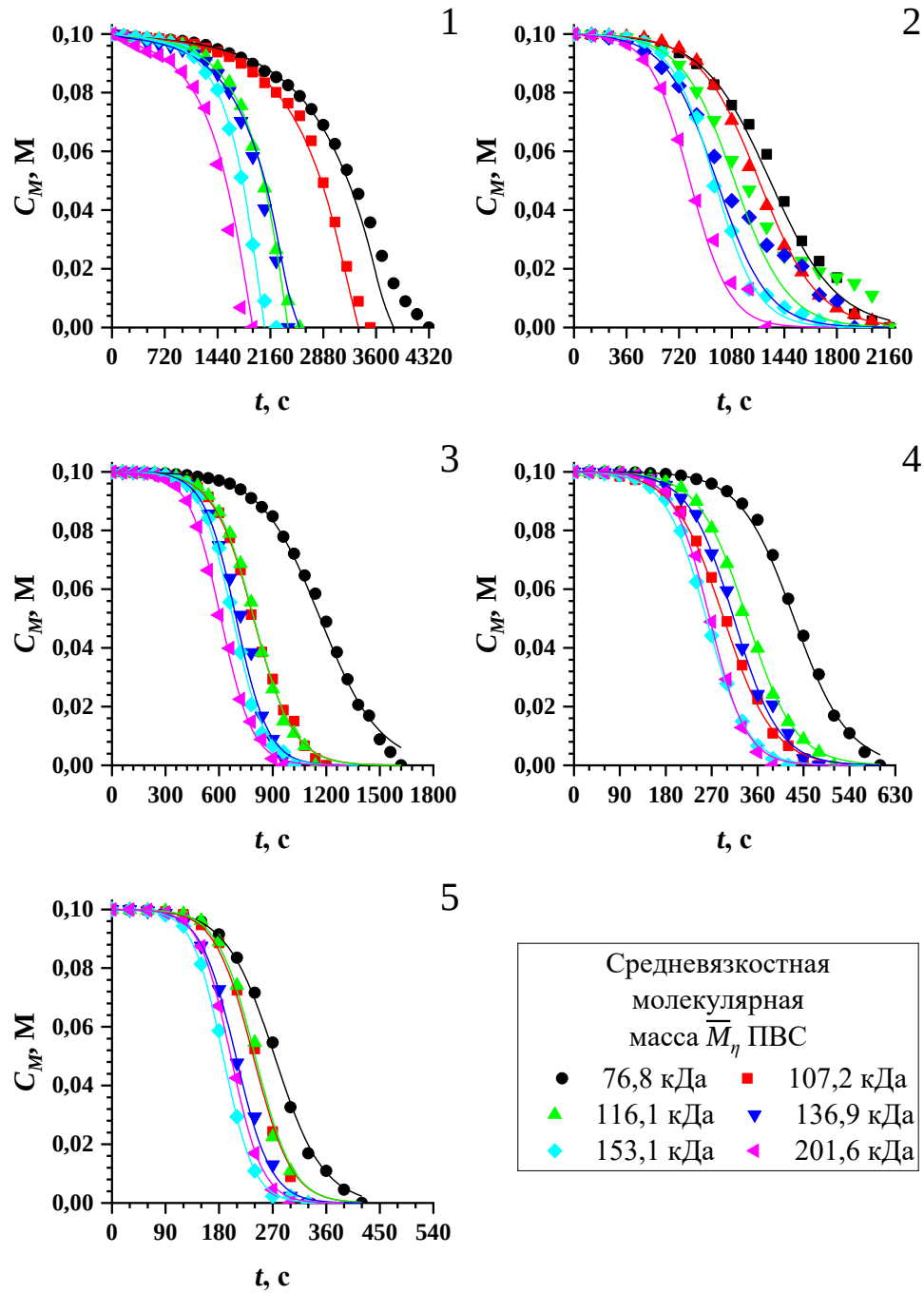


Рисунок 38 – Кинетические кривые процесса окислительной полимеризации анилина под действием пероксидисульфата аммония в присутствии ПВС с различной средневязкостной молекулярной массой при температуре T :

1 – 5°C, 2 – 15°C, 3 – 25°C, 4 – 35°C, 5 – 45°C

($C_M^0=0,1$ М, $C_{Ox}^0=0,125$ М, $C_{PVA}^0=0,15$ М) [126]

3.4.2 Механизм и кинетическая модель процесса окислительной полимеризации анилина в присутствии ПВС

Анализ кинетики окислительной полимеризации анилина с учетом адсорбции мономера на образующемся ПАНИ, формирующем новую фазу, ранее позволил вывести уравнение (39) [90]:

$$-\frac{dC_M}{dt} = k_1 C_M C_{Ox} + \frac{K_M k_2 \varepsilon \theta_\infty (C_M^0 - C_M) C_M}{K_M C_M + 1}, \quad (39)$$

где C_M , C_{Ox} – текущая концентрация анилина и пероксидисульфата аммония, соответственно; K_M – константа адсорбционного равновесия анилина на поверхности ПАНИ; ε – константа, зависящая от размера первичных агрегатов цепей ПАНИ; θ_∞ – предельная адсорбционная емкость ПАНИ по анилину; k_1 , k_2 – константа скорости некаталитической стадии и истинная константа скорости каталитической стадии окислительной полимеризации анилина соответственно.

Интегрирование уравнения (39) в предположении, что $K_M C_M \ll 1$, а каталитическая стадия имеет второй порядок, позволяет получить уравнение (40) линейное в координатах $\ln[(C_M^0 - C_M)/C_M] - t$ [84,86,90].

$$\ln\left(\frac{C_M^0 - C_M}{C_M}\right) = \xi' + k'_2 C_M^0 t, \quad (40)$$

где $k'_2 = K_M k_2 \varepsilon \theta_\infty$ – эффективная константа скорости каталитической

стадии второго порядка; $\xi' = \ln\left|\frac{k'_2 C_M^0 - \sqrt{4r_1 k'_2 + (k'_2 C_M^0)^2}}{k'_2 C_M^0 + \sqrt{4r_1 k'_2 + (k'_2 C_M^0)^2}}\right|$; $r_1 = k_1 C_M C_{Ox}$ –

скорость некаталитической стадии [84,86,90].

Напротив, если выполняется условие $K_M C_M \gg 1$, то каталитическая стадия имеет первый порядок и интегрирование уравнения (39) приводит к уравнению (41), линейному в координатах $\ln(C_M^0 - C_M) - t$ [84,90].

$$\ln(C_M^0 - C_M) = \xi'' + k''_2 t, \quad (41)$$

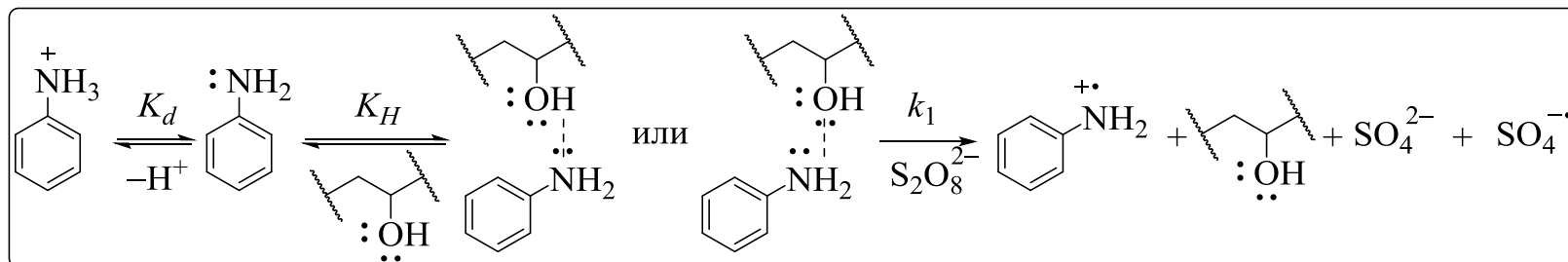
где $k_2'' = k_2 \varepsilon \theta_\infty$ – эффективная константа скорости каталитической стадии первого порядка [84,90]; $\xi'' = \ln \left| \frac{r_1}{k_2''} \right|$.

При выводе уравнений (40) и (41) предполагалось, что при $t=0$, скорость некаталитической стадии составляет $r_1 = k_1 C_M^0 C_{Ox}^0$ и равна нулю при $t>0$ [84,90].

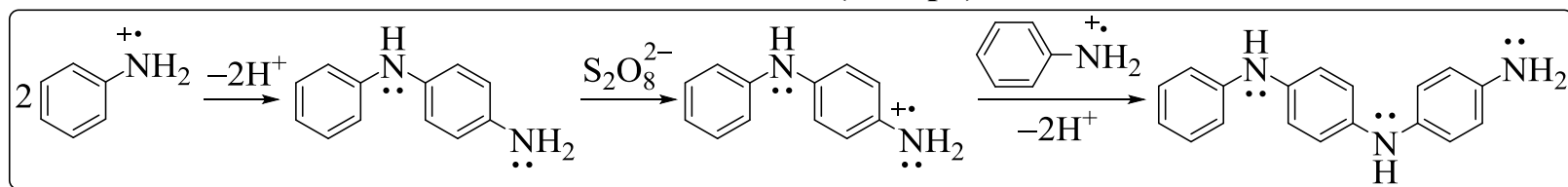
Эффективную константу скорости каталитической стадии k_2' и k_2'' определяли по тангенсу угла наклона линейных анаморфоз кинетических кривых, а константу скорости некаталитической стадии k_1 определяли из отрезков ξ' и ξ'' , отсекаемых линейными анаморфозами на оси ординат [84,90,126].

На рисунке 39 изображена предлагаемая схема механизма для некаталитической и каталитической стадий процесса окислительной полимеризации анилина в присутствии ПВС [126].

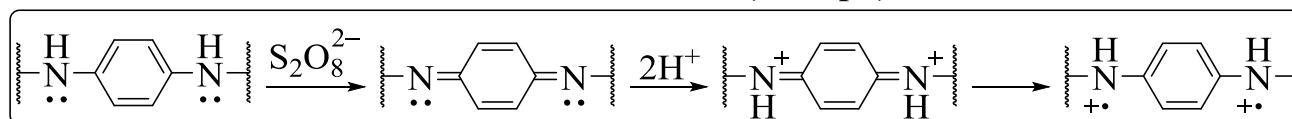
Некаталитическая стадия



Развитие цепи (быстро)



Окисление цепи (быстро)



Каталитическая стадия

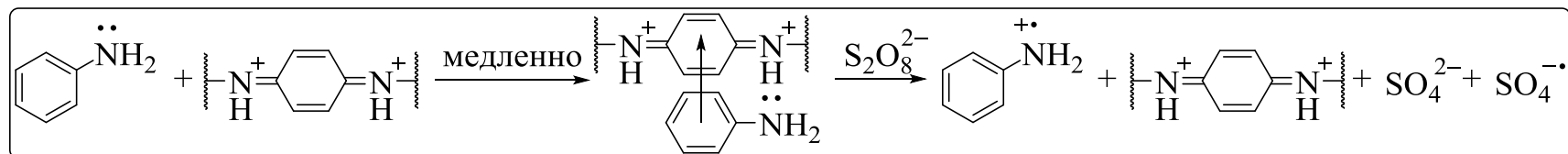


Рисунок 39 – Предлагаемая схема механизма для некаталитической и каталитической стадий процесса окислительной полимеризации анилина в присутствии ПВС [126]

Предполагая, что на стадиях диссоциации катиона фениламмония и последующего образования водородных связей между анилином и гидроксильными группами ПВС равновесие устанавливается быстро, уравнение для скорости некаталитической стадии окислительной полимеризации анилина будет иметь вид (42) [126]:

$$r_1 = \frac{k_1 K_d K_H C_M^0 C_{Ox}^0 C_{PVA}^0}{C_{H^+}^0}, \quad (42)$$

где $C_{H^+}^0$, C_{Ox}^0 – начальные концентрации протонов и пероксидисульфата аммония; C_{PVA}^0 – концентрация гидроксильных групп ПВС; K_d – константа диссоциации катиона фениламмония; K_H – константа равновесия взаимодействия анилина с гидроксильными группами ПВС [126].

Подставляя уравнение (42) в уравнения для расчета ξ' и ξ'' , и выражая произведение констант $k_1 K_d K_H$, получаются уравнения (43) и (44) для случаев второго и первого порядка каталитической стадии соответственно [126].

$$k_1 K_d K_H = \frac{k_2' C_M^0 C_{H^+}^0}{4 C_{Ox}^0 C_{PVA}^0} \left[\left(\frac{1 + e^{\xi'}}{1 - e^{\xi'}} \right)^2 - 1 \right], \quad (43)$$

$$k_1 K_d K_H = \frac{k_2'' C_{H^+}^0 e^{\xi''}}{C_M^0 C_{Ox}^0 C_{PVA}^0}. \quad (44)$$

3.4.3 Определение эффективных констант скоростей каталитической стадии и произведения констант $k_1 K_d K_H$ процесса окислительной полимеризации анилина в присутствии ПВС в интервале температур 15–45°C

Кинетические кривые, приведенные на рисунке 40, линейны в координатах $\ln[(C_M^0 - C_M)/C_M] - t$, что свидетельствует о выполнении условия $K_M C_M \ll 1$, которое соответствует второму порядку каталитической стадии полимеризации анилина [126].

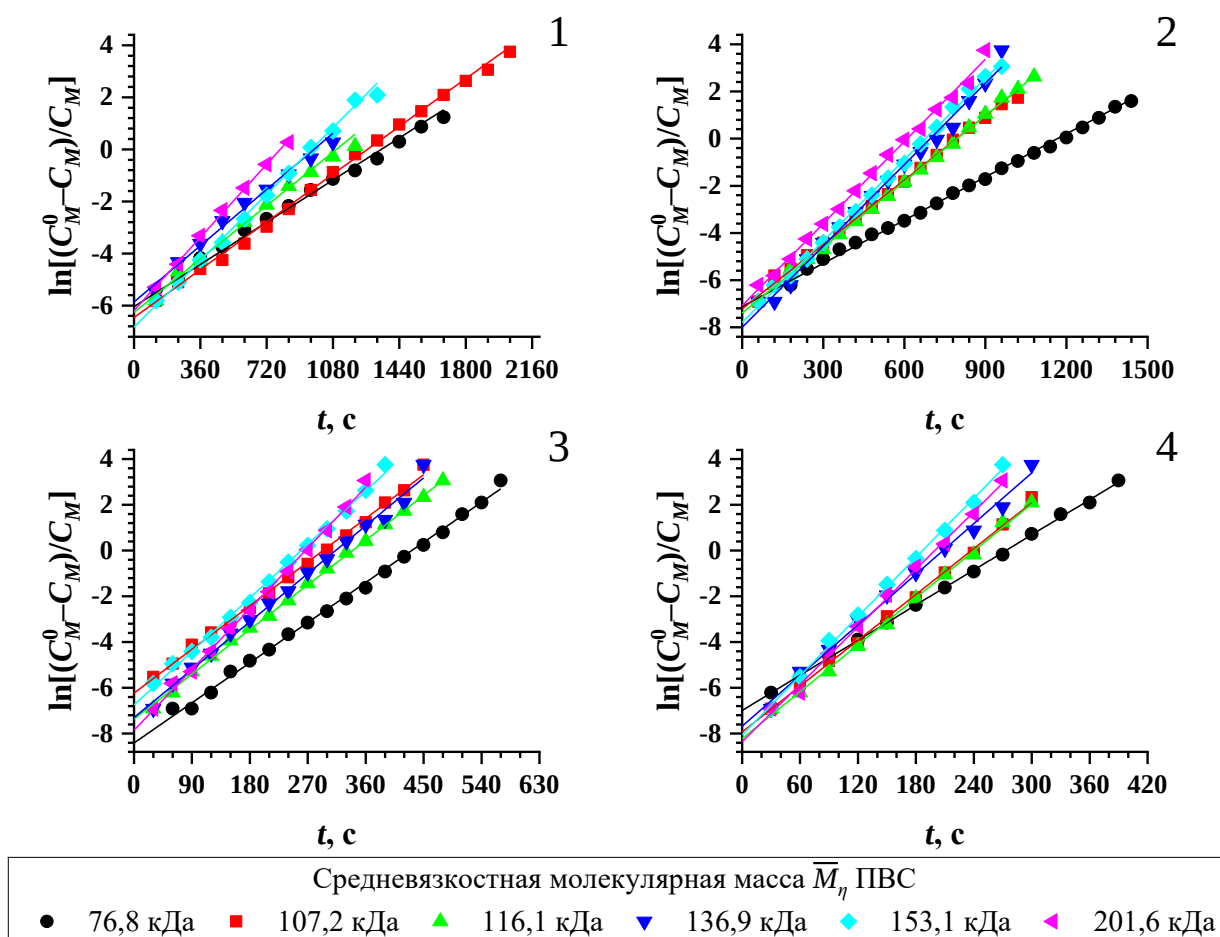


Рисунок 40 – Линейные анаморфозы в координатах $\ln[(C_M^0 - C_M)/C_M] - t$ для полимеризации анилина под действием пероксидисульфата аммония в присутствии ПВС с различными средневязкостными молекулярными массами при температуре T : 1 – 15°C, 2 – 25°C, 3 – 35°C, 4 – 45°C

$$(C_M^0 = 0,1 \text{ М}, C_{Ox}^0 = 0,125 \text{ М}, C_{PVA}^0 = 0,15 \text{ М}) [126]$$

Значения эффективных констант скоростей каталитической стадии второго порядка k_2' вычислены по тангенсам угла наклона прямых в координатах $\ln[(C_M^0 - C_M)/C_M] - t$ для полимеризации анилина и приведены в таблице 17 [126].

Таблица 17 – Эффективные константы скорости каталитической стадии второго порядка полимеризации анилина при различных температурах и средневязкостных молекулярных массах ПВС [126]

$\bar{M}_\eta$, кДа	k'_2 , л/(моль·с) при T , °С			
	15	25	35	45
76,8	0,045	0,061	0,195	0,256
107,2	0,051	0,091	0,212	0,334
116,1	0,057	0,093	0,217	0,342
136,9	0,060	0,115	0,233	0,369
153,1	0,071	0,115	0,260	0,431
201,6	0,078	0,116	0,295	0,419

Как видно, с увеличением средневязкостной молекулярной массы разветвленного ПВС эффективные константы скорости каталитической стадии второго порядка возрастают. Это, вероятно, вызвано увеличением плотности сегментов разветвленного ПВС с ростом плотности разветвления его цепи [126].

Вычисленные по уравнению (43) величины произведения констант $k_1 K_d K_H$ для окислительной полимеризации анилина в интервале температур 15–45°С в присутствии разветвленного ПВС различных средневязкостных молекулярных масс, сведены в таблице 18 [126].

Таблица 18 – Произведения констант $k_1K_dK_H$ при различных температурах и средневязкостных молекулярных массах ПВС [126]

$\bar{M}_\eta$, кДа	$k_1K_dK_H \cdot 10^7$, л/(моль·с) при T , °C			
	15	25	35	45
76,8	1,86	3,65	7,48	39,87
107,2	1,32	4,28	13,52	22,76
116,1	2,21	5,66	9,30	11,74
136,9	4,95	5,04	9,21	15,17
153,1	2,15	4,11	13,49	18,34
201,6	5,28	6,27	8,44	8,87

3.4.4 Определение энергетических параметров каталитической и некаталитической стадии процесса окислительной полимеризации анилина в присутствии ПВС

Для исследования температурной зависимости эффективной константы скорости и определения эффективной энергии активации каталитической стадии использовали уравнение Аррениуса в логарифмической форме:

$$\ln k'_2 = \ln k'_{02} - \frac{E'_{a2}}{R} \frac{1}{T}, \quad (45)$$

где k'_{02} – эффективный предэкспоненциальный множитель каталитической стадии; E'_{a2} – эффективная энергия активации каталитической стадии; $R=8,314$ Дж/(моль·К) – универсальная газовая постоянная.

Эффективные энергии активации определяли по тангенсу угла наклона зависимости, построенной в координатах $\ln k'_2 - 1/T$.

Температурные зависимости констант скоростей каталитической стадии приведены на рисунке 41.

В исследованном интервале температур эффективная энергия активации каталитической стадии почти не зависела от степени разветвления цепи ПВС.

Так эффективные энергии активации каталитической стадии составили 48,3, 49,1, 47,0, 46,3, 47,2 и 45,1 кДж/моль в присутствии ПВС, подвергнутого

химической модификации эпихлоргидрином в щелочной среде в течение 0, 10, 20, 30, 40 и 50 мин соответственно. В отсутствии стабилизатора (ПВС) энергия активации каталитической стадии окислительной полимеризации анилина составляет 37,5 кДж/моль [126].

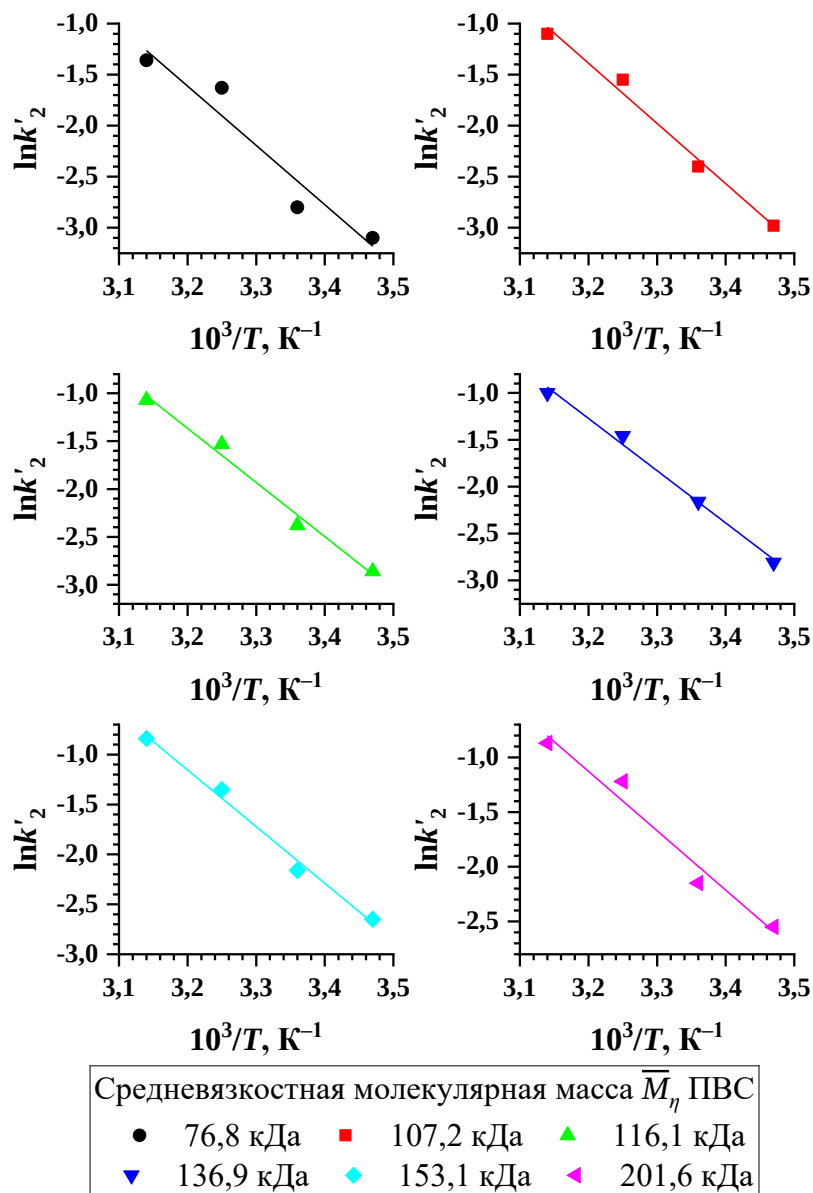


Рисунок 41 – Температурная зависимость констант скоростей каталитической стадии процесса окислительной полимеризации анилина в присутствии ПВС с различной средневязкостной молекулярной массой [126]

Таким образом, добавление в реакцию систему стерического стабилизатора осложняет формирование комплекса с переносом заряда между мономером и каталитически активными окисленными участками цепи ПАНИ, и сопровождается увеличением энергии активации каталитической

стадии примерно на 8–12 кДж/моль [126]. Несмотря на увеличение энергии активации каталитической стадии окислительной полимеризации анилина при добавлении разветвленного ПВС, с ростом его средневязкостной молекулярной массы наблюдается увеличение соответствующих значений констант скоростей k'_2 [126]. Это может быть следствием локального концентрирования мономера вследствие образования водородных связей с гидроксильными группами цепей ПВС, которые образуют сетку зацеплений с цепями ПАНИ при формировании частиц дисперсной фазы (интерполимерных комплексов) [126].

Температурная зависимость произведения констант $k_1K_dK_H$ является более сложной и включает в себя температурные зависимости каждой константы по отдельности, представленные уравнением Аррениуса (46) для константы скорости некаталитической стадии и изобарой Вант-Гоффа (47) и (48) для констант равновесия процессов диссоциации катиона фениламмония и образования водородных связей между анилином и гидроксильными группами ПВС [126]:

$$k_1 = k_{01} e^{\frac{E_{a1}}{RT}}, \quad (46)$$

$$K_d = e^{\frac{\Delta_d S}{R}} e^{-\frac{\Delta_d H}{RT}}, \quad (47)$$

$$K_H = e^{\frac{\Delta_H S}{R}} e^{-\frac{\Delta_H H}{RT}}, \quad (48)$$

где k_{01} – предэкспоненциальный множитель некаталитической стадии; E_{a1} – энергия активации некаталитической стадии; $\Delta_d H$ и $\Delta_d S$ – энтальпия и энтропия диссоциации катиона фениламмония, соответственно; $\Delta_H H$ и $\Delta_H S$ – энтальпия и энтропия взаимодействия гидроксильных групп полимера-стабилизатора с мономером, соответственно.

Объединив уравнения (46)–(48) в виде произведения, и прологарифмировав полученное соотношение, получится температурная зависимость произведения констант $k_1K_dK_H$ вида (49) [126]:

$$\ln(k_1 K_d K_H) = \left(\ln k_{01} + \frac{\Delta_d S + \Delta_H S}{R} \right) - \frac{E_{a1} + \Delta_d H + \Delta_H H}{R} \frac{1}{T}, \quad (49)$$

из которой по тангенсу угла наклона зависимости, построенной в координатах $\ln(k_1 K_d K_H) - 1/T$ можно определить суммы энергии активации некаталитической стадии E_{a1} , энтальпии диссоциации катиона фениламмония $\Delta_d H$ и энтальпии взаимодействия гидроксильных групп полимера-стабилизатора с мономером $\Delta_H H$. Полученные зависимости приведены на рисунке 42 [126].

Так $E_{a1} + \Delta_d H + \Delta_H H$ составили 75, 73, 42, 30, 57 и 14 кДж/моль в присутствии ПВС, подвергнутого химической модификации эпихлоргидрином в щелочной среде в течение 0, 10, 20, 30, 40 и 50 мин соответственно [126].

Уменьшение суммы энергии активации некаталитической стадии E_{a1} , энтальпии диссоциации катиона фениламмония $\Delta_d H$ и энтальпии взаимодействия гидроксильных групп полимера-стабилизатора с мономером $\Delta_H H$ по мере увеличения плотности разветвления цепи ПВС и соответственно увеличения плотности сегментов макромолекул ПВС внутри макромолекулярного клубка подтверждает эффект локального концентрирования мономера вследствие образования водородных связей с гидроксильными группами цепей ПВС, которые образуют сетку зацеплений с цепями ПАНИ при формировании частиц дисперсной фазы (интерполимерных комплексов) [126].

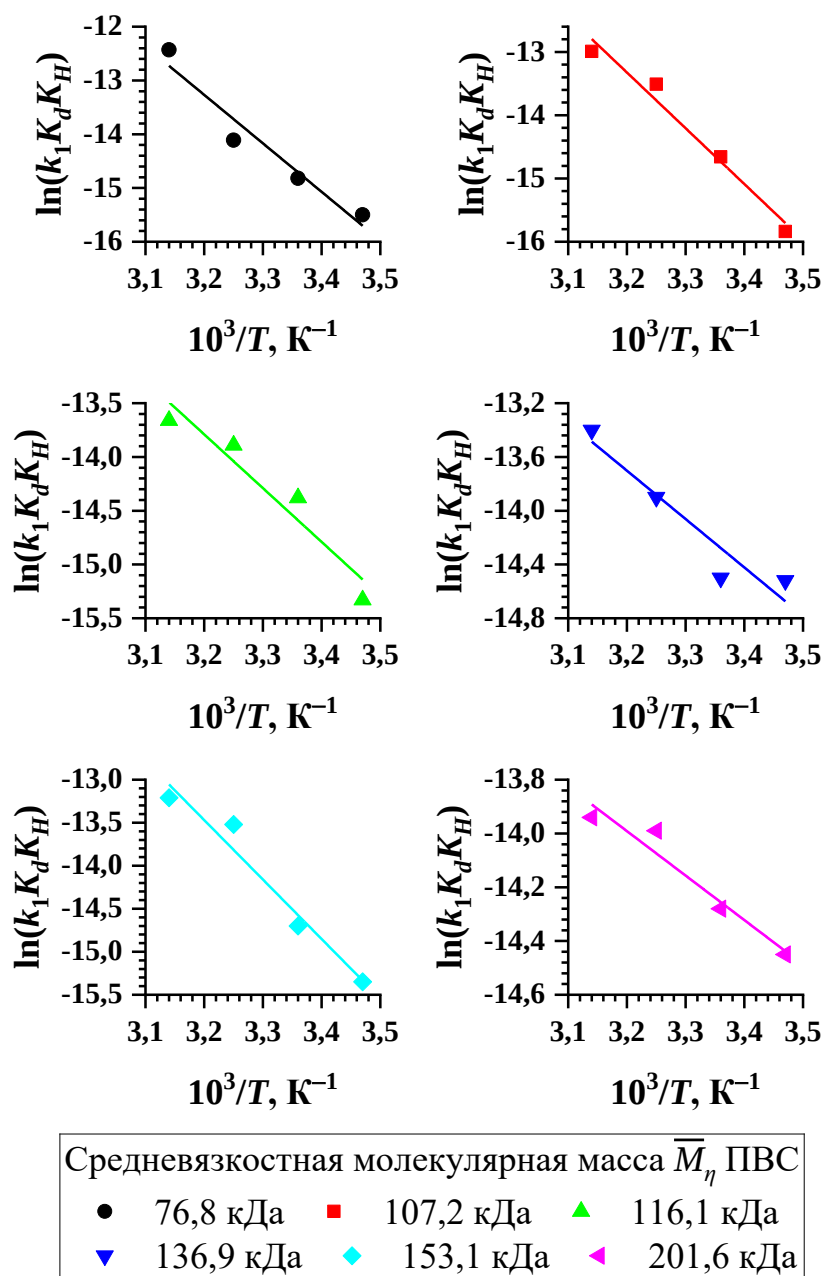


Рисунок 42 – Температурная зависимость произведения констант $k_1K_dK_H$ процесса окислительной полимеризации анилина в присутствии ПВС с различной средневязкостной молекулярной массой [126]

Как видно, температурные зависимости произведений констант $k_1K_dK_H$ носят немонотонный характер, что является следствием зависимости Δ_dH и Δ_HH от температуры, а также низкой точности определения параметров некаталитической стадии, вследствие относительной нечувствительности уравнения (40) к небольшим вариациям величины ζ' , которая и определяет значения произведений констант $k_1K_dK_H$ [126]. При этом сами значения сумм

$E_{a1} + \Delta_d H + \Delta_H H$ с учетом наличия зависимости $\Delta_d H$ и $\Delta_H H$ от температуры, являются оценочными и эффективными величинами [126].

3.4.5 Определение констант скоростей процесса окислительной полимеризации анилина при 5°C

Примечательно, что проводимая при температуре 5°C окислительная полимеризация анилина в присутствии макромолекул разветвленного ПВС различной средневязкостной молекулярной массы подчиняется кинетическому уравнению (41) с каталитическим членом первого порядка [126].

Произведение констант $k_1 K_d K_H$, характеризующее скорость некаталитической стадии, рассчитанное по уравнению (44), составляет $1,0 \cdot 10^{-7}$, $1,8 \cdot 10^{-7}$, $3,2 \cdot 10^{-7}$, $3,7 \cdot 10^{-7}$, $3,0 \cdot 10^{-7}$ и $9,3 \cdot 10^{-7}$ л/(моль·с) при температуре 5°C в присутствии ПВС, подвергнутого химической модификации эпихлоргидрином в щелочной среде в течение 0, 10, 20, 30, 40 и 50 мин соответственно [126].

Константы скорости каталитической стадии первого порядка k_2'' составляют $1,3 \cdot 10^{-3}$, $1,5 \cdot 10^{-3}$, $2,2 \cdot 10^{-3}$, $1,9 \cdot 10^{-3}$, $2,7 \cdot 10^{-3}$ и $2,1 \cdot 10^{-3}$ с⁻¹ при температуре 5°C в присутствии ПВС, подвергнутого химической модификации эпихлоргидрином в щелочной среде в течение 0, 10, 20, 30, 40 и 50 мин соответственно [126].

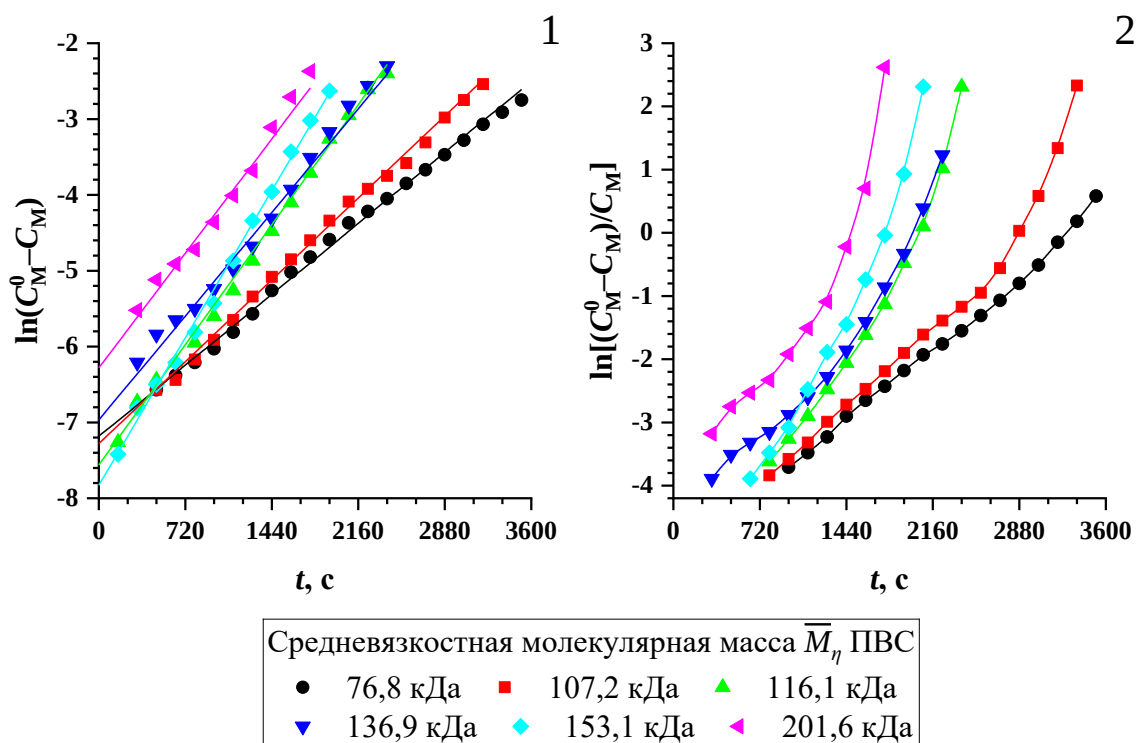


Рисунок 43 – Зависимости в координатах $\ln(C_M^0 - C_M) - t - 1$ и $\ln[(C_M^0 - C_M)/C_M] - t - 2$ для полимеризации анилина под действием пероксидисульфата аммония в присутствии ПВС с различными средневязкостными молекулярными массами

$$(C_M^0 = 0,1 \text{ М}, C_{Ox}^0 = 0,125 \text{ М}, C_{PVA}^0 = 0,15 \text{ М}, T = 5^\circ\text{C}) [126]$$

Таким образом, уменьшение температуры проведения окислительной полимеризации анилина способствует реализации условия $K_M C_M \gg 1$ за счет увеличения значения константы адсорбционного равновесия мономера [126]. Данный эффект связан с экзотермическим характером адсорбции, которая по определению является процессом самопроизвольным и, как правило, сопровождается уменьшением энтропии. В соответствии с уравнением изобары Вант-Гоффа следует ожидать прироста значения константы адсорбционного равновесия с уменьшением температуры. Термотропная смена порядка каталитической стадии фиксировалась также в ходе окислительной полимеризации анилина без добавления водорастворимого высокомолекулярного стабилизатора. Однако в этом случае она происходила при более низкой концентрации мономера и более высокой температуре [90,126]. Следовательно, присутствие разветвленного ПВС способствует

снижению константы адсорбционного равновесия мономера K_M на поверхности частиц формирующейся дисперсной фазы, а также изменения порядка каталитической стадии с первого на второй [126]. Последнее обстоятельство можно объяснить экранированием захваченными цепями макромолекулярного стабилизатора (ПВС) каталитически активных окисленных участков цепи ПАНИ, образующих комплекс с переносом заряда при взаимодействии с мономером [126].

3.4.6 Исследование кинетики окислительной полимеризации анилина в присутствии разветвленных ПВС при различной массовой концентрации стабилизатора

Кинетика полимеризации анилина была также исследована в водных растворах с различной концентрацией разветвленного ПВС ($\bar{M}_\eta=201,6$ кДа) при температуре 35°C [126]. Соответствующие кинетические кривые и их линейные анаморфозы приведены на рисунке 44 [126].

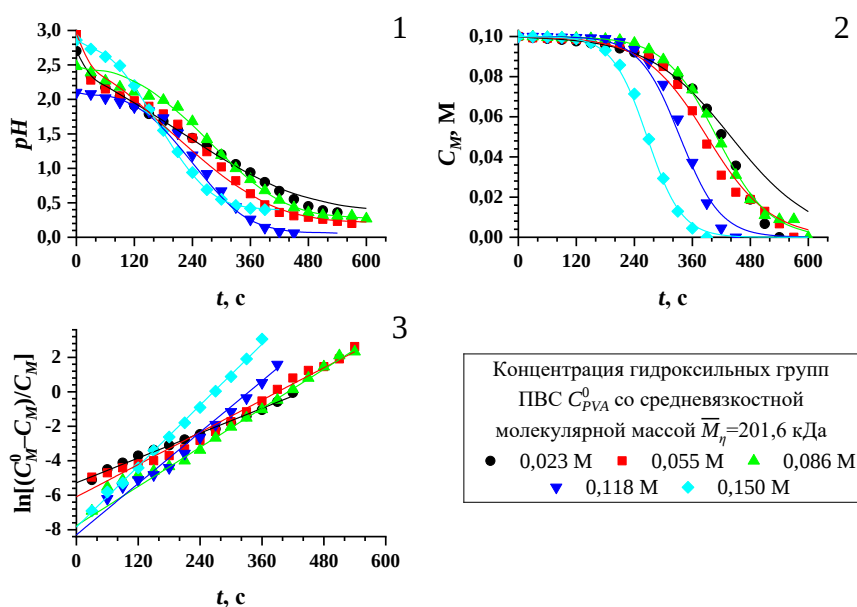


Рисунок 44 – Потенциометрические зависимости – 1, кинетические кривые – 2 и линейные анаморфозы $\ln[(C_M^0 - C_M)/C_M] - t$ – 3 для окислительной полимеризации анилина в водном растворе разветвленного ПВС с разной концентрацией ($C_M^0=0,1$ М, $C_{Ox}^0=0,125$ М, $T=35^\circ\text{C}$) [126]

Эффективная константа скорости каталитической стадии второго порядка k'_2 линейно возрастала с увеличением концентрации разветвленного ПВС C_{PVA}^0 [126]. По всей видимости, это можно объяснить ранее отмеченным эффектом локального концентрирования мономера вследствие его взаимодействия с гидроксильными группами цепей разветвленного ПВС, которые образуют сетку зацеплений с цепями ПАНИ при формировании частиц дисперсной фазы [126]. Произведение констант $k_1K_dK_H$, напротив, убывало с ростом концентрации разветвленного ПВС C_{PVA}^0 , как это следует из уравнения (43) [126]. Последнее обстоятельство согласуется с механизмом некаталитической стадии, приведенным на рисунке 39, и подтверждает взаимодействие мономера и гидроксильных групп разветвленного ПВС с образованием водородных связей [126]. Описанные выше зависимости эффективных констант скоростей и произведения констант $k_1K_dK_H$ приведены на рисунке 45 [126].

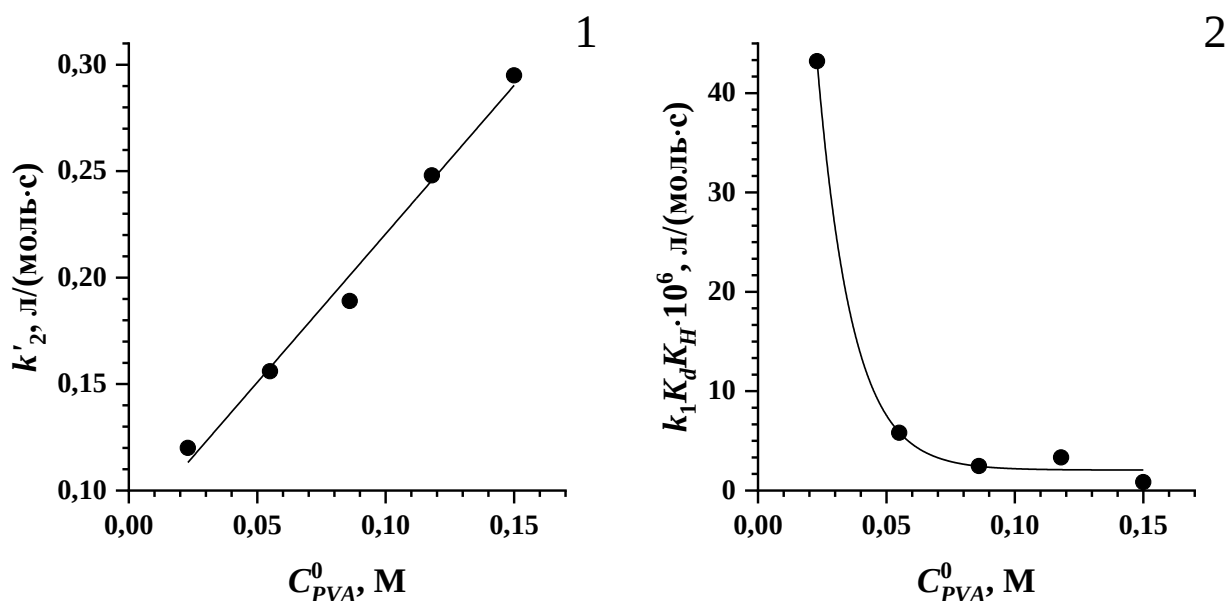


Рисунок 45 – Зависимости в координатах $k'_2-C_{PVA}^0$ – 1 и $k_1K_dK_H-C_{PVA}^0$ – 2 (разветвленный ПВС с $\bar{M}_\eta=201,6$ кДа, $C_M^0=0,1$ М, $C_{Ox}^0=0,125$ М, $T=35^\circ\text{C}$) [126]

Таким образом, кинетические данные согласуются с участием гидроксильных групп ПВС в окислительной полимеризации анилина посредством образования водородных связей с мономером, а также с увеличением плотности сегментов внутри макромолекулярного клубка по

мере увеличения плотности разветвления цепи (средневязкостной молекулярной массы) ПВС [126,127].

Последнее обстоятельство должно способствовать образованию водородных связей между иминогруппами ПАНИ и гидроксильными группами ПВС и подтверждается данными ИК-спектроскопии [126].

3.4.7 ИК-спектроскопия комплексов ПАНИ с разветвленными ПВС

Структура синтезированного ПАНИ и интерполимерных комплексов ПАНИ с ПВС подтверждалась методом ИК-спектроскопии [126].

На рисунке 46 приведены ИК-спектры чистого ПАНИ, а также ПАНИ, полученного в процессе полимеризации, проведенной при 25°C в присутствии разветвленных ПВС различной средневязкостной молекулярной массы [126].

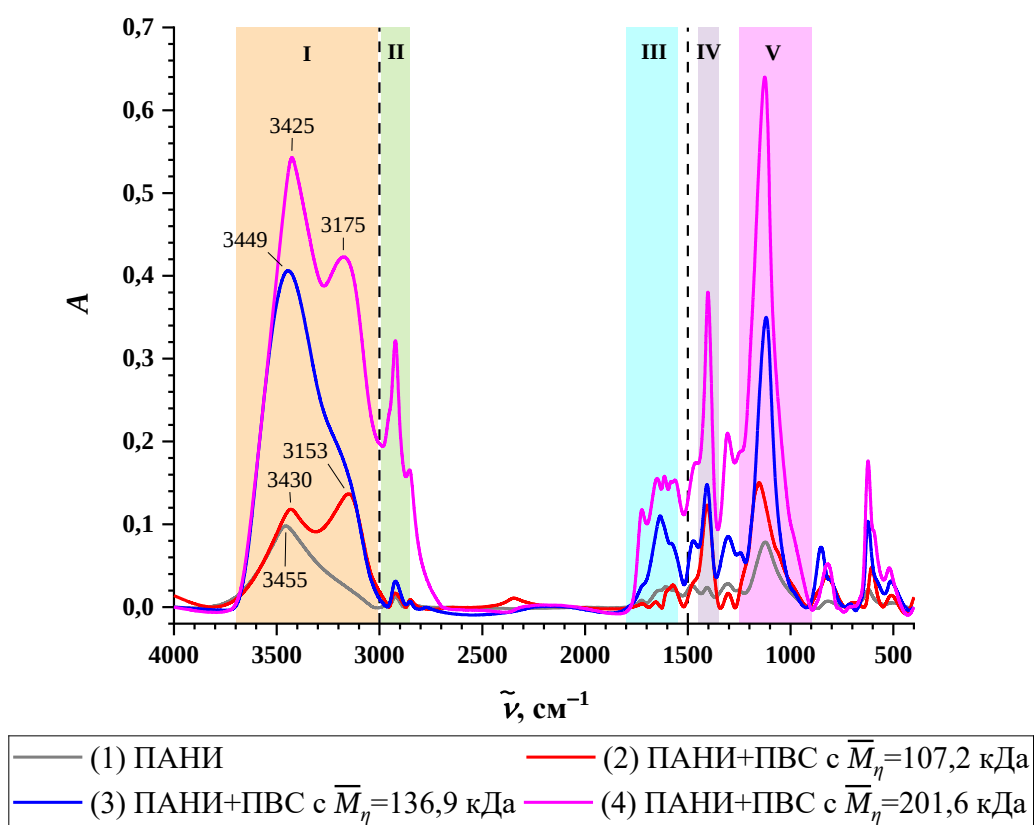


Рисунок 46 – ИК-спектры ПАНИ и интерполимерных комплексов ПАНИ с разветвленным ПВС с различной средневязкостной молекулярной массой [126]

В ИК-спектрах ПАНИ и частиц, построенных цепями ПАНИ и разветвленного ПВС, присутствуют все характерные сигналы для этих полимеров и их интерполимерных комплексов [126,162–175]. В таблице 14 приведены основные колебания в области характеристических частот синтезированных интерполимерных комплексов ПАНИ [126].

Таблица 19 – Основные колебания в ИК-спектрах ПАНИ и интерполимерных комплексов ПАНИ с ПВС [126]

Область	Тип колебания	$\tilde{\nu}$, см ⁻¹
I	$\nu(\text{O-H})$, $\nu(\text{N-H})_{\text{вторичные}}$	3600–3000
II	$\nu_s(\text{C-H})$, $\nu_{as}(\text{C-H})$	3000–2840
III	$\nu_{as}(\text{C-N})$, $\nu_{as}(\text{C-C})$	1600–1700
IV	$\delta(\text{C-H})$	1450–1350
V	$\nu_s(\text{C-O})$	1250–900

Валентные колебания гидроксильной группы $\nu(\text{O-H})$ и вторичной аминогруппы $\nu(\text{N-H})$ интерполимерных комплексов ПАНИ и разветвленного ПВС проявляются в интервале частот 3600–3000 см⁻¹ (I) [126,176,177].

В диапазоне волновых чисел около 3000–2840 см⁻¹ (II) проявляются симметричные $\nu_s(\text{C-H})$ и асимметричные $\nu_{as}(\text{C-H})$ валентные колебания C–H-связи метиленовых групп CH₂ разветвленных ПВС, входящих в состав интерполимерного комплекса с ПАНИ, а также деформационные колебания метиленовых групп CH₂ $\delta(\text{C-H})$ – при 1450–1350 см⁻¹ (IV) [126,176,177].

Также наблюдаются пики в области при 1600–1700 см⁻¹ (III), относящиеся к асимметричным валентным колебаниям связей C=N $\nu_{as}(\text{C-N})$ и C=C $\nu_{as}(\text{C-C})$ хиноидных фрагментов ПАНИ [126,176,177].

В области 1250–900 см⁻¹ (V) проявляется интенсивная полоса валентных колебаний C–O-связи разветвленных ПВС $\nu_s(\text{C-O})$ [126].

С увеличением средневязкостной молекулярной массы разветвленного ПВС наблюдается как увеличение интенсивности поглощения в области 3100–3500 см⁻¹, так и уменьшение значений волновых чисел полос валентных колебаний O–H и N–H-связей [126]. Последнее обстоятельство согласуется с

усилением тенденции к взаимодействию вторичных аминогрупп ПАНИ и гидроксильных групп остатков разветвленных ПВС посредством образования водородных связей [126].

3.4.8 Исследование распределения частиц ПАНИ, стабилизированных разветвленными ПВС в водной среде

Можно ожидать, что увеличение средневязкостной молекулярной массы разветвленного ПВС будет способствовать приросту агрегативной устойчивости стабилизированных им водных ПАНИ [126]. Последнее предположение согласуется с данными ДЛС [126]. Так исходный линейный ПВС не обеспечивал коллоидной стабильности водных дисперсий ПАНИ, что приводило к формированию коагулята [126]. При стабилизации ПАНИ разветвленным ПВС со средневязкостными молекулярными массами 107,2 и 136,9 кДа формирование коагулята подавлялось, однако распределение частиц по диаметрам носило выраженный бимодальный характер [126]. Увеличение средневязкостной молекулярной массы разветвленного ПВС до 153,1 и 201,6 кДа приводило к подавлению процессов агрегации, унимодальному распределению частиц по диаметрам, уменьшению среднего диаметра и полидисперсности частиц дисперсной фазы [126]. Распределения частиц ПАНИ с разветвленными ПВС приведены на рисунке 47 [126].

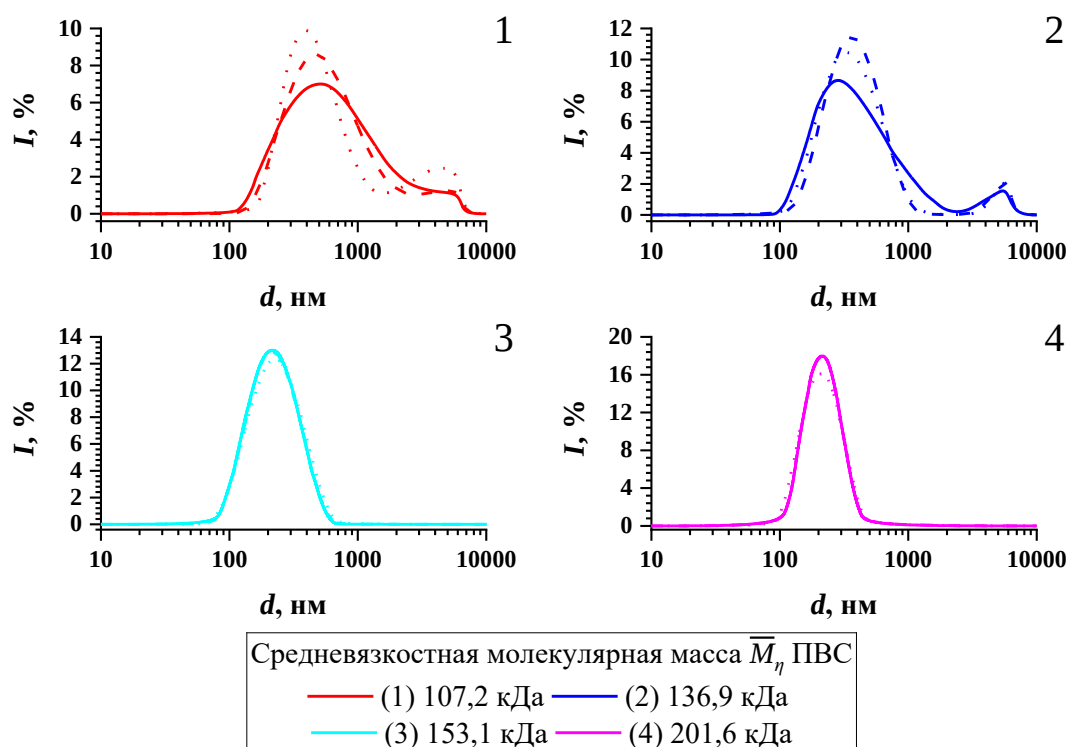


Рисунок 47 – Распределение частиц дисперсной фазы по диаметрам, построенных цепями ПАНИ и разветвленного ПВС с различными средневязкостными молекулярными массами

($C_M^0=0,01$ М, $C_{Ox}^0=0,125$ М, $C_{PVA}^0=0,45$ М, $T=35^\circ\text{C}$) [126]

Параметры, характеризующие распределение по диаметру частиц дисперсной фазы, построенных цепями разветвленного ПВС и ПАНИ, приведены в таблице 20 [126].

Таблица 20 – Параметры, характеризующие распределение по диаметру частиц, построенных цепями разветвленного ПВС и ПАНИ [126]

$\bar{M}_\eta$, кДа	Распределение	Z-средний диаметр $\bar{d}_z$, нм	Индекс полидисперсности PDI
107,2	Бимодальное	475,8	0,377
136,9		367,5	0,381
153,1	Унимодальное	186,5	0,181
201,6		188,0	0,099

Как видно, стабилизация дисперсий ПАНИ разветвленным ПВС со средневязкостными молекулярными массами 153,1 и 201,6 кДа позволяет достичь получения наночастиц диаметром менее 200 нм [126].

Использование разветвленного ПВС с $\bar{M}_\eta=201,6$ кДа в качестве стабилизатора позволяет также добиться узкого распределения наночастиц по диаметрам [126].

Примечательно, что абсолютная величина ζ -потенциала частиц не превышала 1 мВ, что, вероятно, является следствием большого расстояния от ядра агрегатов до плоскости поверхности скольжения, по которой происходил разрыв двойного электрического слоя, а также сорбции сторонних ионов цепями разветвленного ПВС [126]. Таким образом, механизм стабилизации частиц ПАНИ разветвленным ПВС является стерическим [126]. Электропроводность пленок, отлитых из водных дисперсий ПАНИ стабилизированных разветвленным ПВС, после очистки диализом и тщательной сушки составляла $(2\pm 0,5)\cdot 10^{-6}$ См/см и почти не зависела от молекулярной массы стабилизатора [126]. Таким образом, дисперсионная полимеризация анилина может представлять интерес для формирования антистатических покрытий [126].

(Результаты, представленные в разделе 3.4, отражены в публикации [126]: **Grivin A.V.**, Kraynik I.I., Fedko I.S., Nechaeva A.M., Markova G.D., Baranov O.V., Suvorov D.S., Zakharova V.A., Raitman O.A., Polunin S.V., Vinokurov E.G., Gorbunova I.Yu., Meshalkin V.P., Mezhev Ya.O. The kinetics of the synthesis of polyaniline nanoparticles stabilized by branched polyvinyl alcohol // *Macromol. Chem. Phys.* 2025. Vol. 226, № 22. P. e00283.)

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Совокупность проведенных исследований, в рамках выполнения данной диссертационной работы, позволяет сформулировать следующие выводы:

1. Показано удовлетворительное взаимное соответствие размеров макромолекулярных клубков разветвленного ПВС в водных растворах, определенных методами динамического лазерного светорассеяния и вискозиметрии с итерационным учетом влияния разветвления цепи на характеристическую вязкость.

2. Показано, что несмотря на экспоненциальное увеличение поверхностной активности ПВС в результате прироста средневязкостной молекулярной массы вызванного разветвлением цепи, уже при малых концентрациях способность к последующей его адсорбции из водных растворов значительно уменьшается, что может быть обусловлено экранированием межфазной поверхности адсорбированными разветвленными макромолекулами.

3. Установлено увеличение точки инверсии смачивания поверхности тефлона при переходе от водных растворов линейного ПВС к водным растворам разветвленного ПВС со средневязкостной молекулярной массой 107,2 кДа, что является следствием экранирования межфазной поверхности первично адсорбированными макромолекулами разветвленного ПВС. Последующее экспоненциальное уменьшение точки инверсии смачивания при увеличении средневязкостной молекулярной массы вызванным разветвлением цепи ПВС может быть объяснено приростом плотности полярных гидроксильных групп внутри макромолекулярного клубка, согласующимся с данными ИК-спектроскопии.

4. Показана возможность использования водных растворов разветвленного ПВС для проведения дисперсионной окислительной полимеризации анилина и суспензионной полимеризации стирола. Обнаружено, что увеличение средневязкостной молекулярной массы разветвленного ПВС в водном растворе способствует уменьшению размеров

частиц, образующихся при проведении окислительной полимеризации анилина, построенных цепями ПАНИ и разветвленного ПВС, взаимодействующими посредством образования водородных связей.

5. Установлено увеличение значений констант скорости каталитической стадии окислительной полимеризации анилина с ростом концентрации и средневязкостной молекулярной массы разветвленного ПВС, что объясняется локальным концентрированием мономера у поверхности каталитически активных частиц дисперсной фазы.

6. Обнаружено обратно пропорциональное изменение эффективной константы скорости некаталитической стадии окислительной полимеризации анилина с концентрацией разветвленного ПВС в реакционной системе, что может быть объяснено образованием водородных связей между гидроксильными группами остатков ПВС и аминок группами мономера.

7. Показано, что гетерогенная природа каталитической стадии окислительной полимеризации анилина является причиной прироста ее энергии активации на 8–12 кДж/моль и изменения кинетического порядка с первого на второй при увеличении температуры с 5°C до 15°C при проведении этой реакции в водных растворах разветвленного ПВС.

Перспективы развития исследования включают поиск направлений и способов применения для полученных стабилизированных разветвленным ПВС водных дисперсий ПАНИ.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

ДЛС	—	динамическое лазерное светорассеяние
ИК	—	инфракрасная
ПВС	—	поливиниловый спирт
ПАНИ	—	полианилин
ПВП	—	поли(<i>N</i> -винил-2-пирролидон)
СЭМ	—	сканирующая электронная микроскопия
ЯМР	—	ядерный магнитный резонанс
HSQC	—	гетероядерная одноквантовая корреляционная
спектроскопия		

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Jahani S., Boguslawski K., Tecmer P. The relationship between structure and excited-state properties in polyanilines from geminal-based methods // RSC Adv. 2023. Vol. 13, № 40. P. 27898–27911.
2. MacDiarmid A.G. Synthetic metals: a novel role for organic polymers // Synth. Met. 2002. Vol. 125, № 1. P. 11–22.
3. Cavazzoni C. et al. Car-Parrinello molecular dynamics study of electronic and structural properties of neutral polyanilines // Phys. Rev. B. 2002. Vol. 66, № 16. P. 165110.
4. Epstein A.J. The polyanilines: model systems for diverse electronic phenomena // Conjugated Polymers / под ред. Brédas J.L., Silbey R. Dordrecht: Springer Netherlands, 1991. P. 211–228.
5. Rasmussen S.C. The early history of polyaniline II: elucidation of structure and redox states // Substantia. 2022. Vol. 6, № 1. P. 107–119.
6. Stejskal J., Kratochvíl P., Jenkins A.D. Polyaniline: forms and formation // Collect. Czechoslov. Chem. Commun. 1995. Vol. 60, № 10. P. 1747–1755.
7. Sapurina I., Stejskal J. The mechanism of the oxidative polymerization of aniline and the formation of supramolecular polyaniline structures // Polym. Int. 2008. Vol. 57, № 12. P. 1295–1325.
8. Li W., Wan M. Stability of polyaniline synthesized by a doping-dedoping-redoping method // J. Appl. Polym. Sci. 1999. Vol. 71, № 4. P. 615–621.
9. Межуев Я.О., Коршак Ю.В., Штильман М.И., Соловьева И.В., Салоп М.А. Кинетика окислительной полимеризации анилина в водных растворах поливинилового спирта // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. 2013. Т. 56, № 12. С. 39–43.
10. Moon D.-K. et al. Chemical reduction of the emeraldine base of polyaniline by reducing agents and its kinetic study // Makromol. Chem. 1993. Vol. 194, № 11. P. 3149–3155.

11. Sapurina I.Yu., Stejskal J. The effect of pH on the oxidative polymerization of aniline and the morphology and properties of products // *Russ. Chem. Rev.* 2010. Vol. 79, № 12. P. 1123–1143.
12. Mažeikienė R., Niaura G., Malinauskas A. A comparative multiwavelength Raman spectroelectrochemical study of polyaniline: a review // *J. Solid State Electrochem.* 2019. Vol. 23, № 6. P. 1631–1640.
13. Stejskal J., Kratochvíl P., Jenkins A.D. The formation of polyaniline and the nature of its structures // *Polymer.* 1996. Vol. 37, № 2. P. 367–369.
14. Babel V., Hiran B.L. A review on polyaniline composites: synthesis, characterization, and applications // *Polym. Compos.* 2021. Vol. 42, № 7. P. 3142–3157.
15. Pyarasani R.D., Jayaramudu T., John A. Polyaniline-based conducting hydrogels // *J. Mater. Sci.* 2019. Vol. 54, № 2. P. 974–996.
16. Valentová H., Stejskal J. Mechanical properties of polyaniline // *Synth. Met.* 2010. Vol. 160, № 7–8. P. 832–834.
17. Yakuphanoglu F., Şenkal B.F. Electronic and thermoelectric properties of polyaniline organic semiconductor and electrical characterization of Al/PANI MIS diode // *J. Phys. Chem. C.* 2007. Vol. 111, № 4. P. 1840–1846.
18. Gu H., Zhang H., Gao C., Liang C., Gu J., Guo Z. New Functions of Polyaniline // *ES Mater. Manuf.* 2018. Vol. 1. P. 3–12.
19. Lgaz H., Lee H., et al. Polyaniline-based hybrid coatings for corrosion protection: breakthroughs in nanocomposite design, self-healing, and corrosion sensing // *Polym. Test.* 2026. Vol. 154. P. 109053.
20. Huh J.H., Oh E.J., Cho J.H. Corrosion characteristics of electrochemically prepared phosphate doped polyaniline films in acidic chloride environments // *Synth. Met.* 2005. Vol. 153, № 1–3. P. 13–16.
21. Özyılmaz A.T., Kardaş G., Erbil M., Yazıcı B. The corrosion performance of polyaniline on nickel plated mild steel // *Appl. Surf. Sci.* 2005. Vol. 242, № 1–2. P. 97–106.

22. Lei Y., Wang S., Guo R., Li Z., Zhu W. An epoxy-based functional coating composed of sulfonated polyaniline, graphene oxide and molybdate: application in steel corrosion protection // *J. Ind. Eng. Chem.* 2025. Vol. 148. P. 569–582.
23. Najibzad A.S. et al. Active corrosion performance of magnesium by silane coatings reinforced with polyaniline/praseodymium // *Prog. Org. Coat.* 2020. Vol. 140. P. 105504.
24. Wong P.Y., Phang S.W., Baharum A. Effects of synthesised polyaniline (PAni) contents on the anti-static properties of PAni-based polylactic acid (PLA) films // *RSC Adv.* 2020. Vol. 10, № 65. P. 39693–39699.
25. Sen T., Mishra S., Shimpi N.G. Synthesis and sensing applications of polyaniline nanocomposites: a review // *RSC Adv.* 2016. Vol. 6, № 48. P. 42196–42222.
26. Zhai D. et al. Highly sensitive glucose sensor based on Pt nanoparticle/polyaniline hydrogel heterostructures // *ACS Nano.* 2013. Vol. 7, № 4. P. 3540–3546.
27. Jabłońska A., Pałys B. Effect of the polymerization bath on structure and electrochemical properties of polyaniline-poly(styrene sulfonate) hydrogels // *J. Electroanal. Chem.* 2017. Vol. 784. P. 115–123.
28. Liu C. et al. A high-performance flexible gas sensor based on self-assembled PANI-CeO₂ nanocomposite thin film for trace-level NH₃ detection at room temperature // *Sens. Actuators B Chem.* 2018. Vol. 261. P. 587–597.
29. Singh P. et al. Preparation, antibacterial activity, and electrocatalytic detection of hydrazine based on biogenic CuFeO₂/PANI nanocomposites synthesized using *Aloe barbadensis miller* // *New J. Chem.* 2022. Vol. 46, № 18. P. 8805–8816.
30. Mohamad Ahad I.Z., Harun S.W., Gan S.N., Phang S.W. Polyaniline (PAni) optical sensor in chloroform detection // *Sens. Actuators B Chem.* 2018. Vol. 261. P. 97–105.

31. Molina A., Escobar-Barrios V., Oliva J. A review on hybrid and flexible CO₂ gas sensors // *Synth. Met.* 2020. Vol. 270. P. 116602.
32. Alheety M.A., Majeed A.H., et al. Polyaniline-based scaffolds: synthesis, fabrication, and biomedical applications: a comprehensive review // *Chem. Phys. Impact.* 2025. Vol. 11. P. 100973.
33. Karthikeyan L., Ramalingam B., Arockiasamy S. Multimodal biomedical utility of polyaniline-based supramolecular nanomaterials // *Chem. Eng. J.* 2024. Vol. 493. P. 152530.
34. Ostrovidov S., Nakanishi A., Gao X. Gelatin–polyaniline composite nanofibers enhanced excitation–contraction coupling system maturation in myotubes // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2017. Vol. 9, № 49. P. 42444–42458.
35. Sharma P. et al. A comprehensive review on properties of polyvinyl alcohol (PVA) crosslinked with carboxylic acid // *J. Mater. Environ. Sci.* 2023. Vol. 14, № 10. P. 1236–1252.
36. Gvozdrenović M.M. et al. Electrochemical polymerization of aniline // *Electropolymerization* / ed. Schab-Balcerzak E. Rijeka: InTech, 2011. P. 77–96.
37. Bhadra S. et al. Progress in preparation, processing and applications of polyaniline // *Prog. Polym. Sci.* 2009. Vol. 34, № 8. P. 783–810.
38. Hidalgo-Acosta J.C., Climent V., Suárez-Herrera M.F., Feliu J.M. Enhanced electrochemical reversibility of ultrathin aniline oligomer films grown on Pt(111) // *Electrochem. Commun.* 2011. Vol. 13, № 12. P. 1304–1308.
39. Martyak N.M. et al. Electrochemical polymerization of aniline from an oxalic acid medium // *Prog. Org. Coat.* 2002. Vol. 45, № 1. P. 23–32.
40. Gvozdrenović M.M. et al. Electrochemical synthesis and corrosion behavior of polyaniline-benzoate coating on copper // *Synth. Met.* 2011. Vol. 161, № 13–14. P. 1313–1318.
41. Vacca A. et al. Coating of gold substrates with polyaniline through electrografting of aryl diazonium salts // *Electrochim. Acta.* 2014. Vol. 126. P. 81–89.

42. Babaiee M., Pakshir M., Hashemi B. Effects of potentiodynamic electropolymerization parameters on electrochemical properties and morphology of fabricated PANI nanofiber/graphite electrode // *Synth. Met.* 2015. Vol. 207. P. 107–116.
43. Beygisangchin M. et al. Preparations, properties, and applications of polyaniline and polyaniline thin films – a review // *Polymers.* 2021. Vol. 13, № 12. P. 2003.
44. Majeed A.H. et al. A review on polyaniline: synthesis, properties, nanocomposites, and electrochemical applications // *Int. J. Polym. Sci.* 2022. Vol. 2022. P. 1–19.
45. Lerma-García M.E., Cisneros-Sinencio L.F., Páramo-García U. Effect of PANI electrodeposition methods on copper substrate // *J. Res. Dev.* 2023. Vol. 9, № 24. P. 8–14.
46. De Carvalho Filho C.T., Benedetti A.V., Aoki I.V. Electrochemical synthesis, physical properties and corrosion behavior of electropolymerized polyaniline films developed on 316L stainless steel // *J. Appl. Polym. Sci.* 2025. Vol. 142, № 3. P. e56392.
47. Zhou H., Chen Y., Li X. One-step in situ electrochemical synthesis of polyaniline/CeO₂ composite coating for enhanced corrosion protection of mild steel // *Coatings.* 2025. Vol. 15, № 1. P. 74.
48. Yazdanpanah A., Shojaei A.F., Moradi S. Synthetic route of PANI (V): electrochemical polymerization // *Fundamentals and Emerging Applications of Polyaniline* / под ред. Yazdanpanah A. Amsterdam: Elsevier, 2019. P. 105–119.
49. Huang W.S., MacDiarmid A.G., Epstein A.J. Polyaniline: non-oxidative doping of the emeraldine base form to the metallic regime // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1987. № 23. P. 1784.
50. Aboul-Seoud A. Thermodynamic study of the dissociation of aniline hydrochloride // *Bull. Soc. Chim. Belg.* 1964. Vol. 73, № 9–10. P. 833–842.
51. Фадейкина И.Н., Ламакина О.С. Химический синтез полианилина в различных неорганических кислотах // *Вестник Международного*

университета природы, общества и человека «Дубна». 2016. № 2(34). С. 52–57.

52. Barbero C.A. Diverse methods to nanomanufacture colloidal dispersions of polyaniline without templates // *Nanomanufacturing*. 2023. Vol. 3, № 1. P. 57–90.

53. Babazadeh M. Aqueous dispersions of DBSA-doped polyaniline: one-pot preparation, characterization, and properties study // *J. Appl. Polym. Sci.* 2009. Vol. 113, № 6. P. 3980–3984.

54. Sinha S., Bhadra S., Khastgir D. Effect of dopant type on the properties of polyaniline // *J. Appl. Polym. Sci.* 2009. Vol. 112, № 5. P. 3135–3140.

55. Han M.G. et al. Preparation and characterization of polyaniline nanoparticles synthesized from DBSA micellar solution // *Synth. Met.* 2002. Vol. 126, № 1. P. 53–60.

56. Saeb M.R. et al. Synthetic route of polyaniline (I): conventional oxidative polymerization // *Fundamentals and Emerging Applications of Polyaniline*. Elsevier, 2019. P. 17–41.

57. Sun Z. et al. Chemical polymerization of aniline with hydrogen peroxide as oxidant // *Synth. Met.* 1997. Vol. 84, № 1–3. P. 99–100.

58. Chowdhury P., Saha B. Potassium iodate-initiated polymerization of aniline // *J. Appl. Polym. Sci.* 2007. Vol. 103, № 3. P. 1626–1631.

59. Sapurina I.Yu., Stejskal J. Oxidation of aniline with strong and weak oxidants // *Russ. J. Gen. Chem.* 2012. Vol. 82, № 2. P. 256–275.

60. Subathra M., Vellaisamy M. Oxidation kinetics of aniline by zinc dichromate // *J. Adv. Sci. Res.* 2022. Vol. 13, № 1. P. 209–212.

61. Mispa K.J., Subramaniam P., Murugesan R. Oxidative polymerization of aniline using zirconium vanadate, a novel polyaniline hybrid ion exchanger // *Des. Monomers Polym.* 2011. Vol. 14, № 5. P. 423–432.

62. Bhat N.V., Seshadri D.T. Novel oxidants for polymerization and crystallization of aniline // *J. Appl. Polym. Sci.* 2005. Vol. 95, № 3. P. 640–646.

63. Nestorovic G., Jeremic K., Jovanovic S. Kinetics of aniline polymerization initiated with iron(III) chloride // J. Serbian Chem. Soc. 2006. Vol. 71, № 8–9. P. 895–904.
64. Yasuda A., Shimidzu T. Chemical oxidative polymerization of aniline with ferric chloride // Polym. J. 1993. Vol. 25, № 4. P. 329–338.
65. Yan H., Kajita M., Toshima N. Polymerization of aniline using iron(III) catalyst and ozone, and kinetics of oxidation reactions in the catalytic system // Macromol. Mater. Eng. 2002. Vol. 287, № 8. P. 503–508.
66. Фадейкина И.Н., Ламакина О.С., Грибова Е.Д. Термическая устойчивость полианилина, полученного химическим и электрохимическим способами // Вестник Международного университета природы, общества и человека «Дубна». 2017. № 1(37). С. 48–52.
67. Boeva Zh.A., Sergeyev V.G. Polyaniline: synthesis, properties, and application // Polym. Sci. Ser. C. 2014. Vol. 56, № 1. P. 144–153.
68. Armes S.P., Miller J.F. Optimum reaction conditions for the polymerization of aniline in aqueous solution by ammonium persulphate // Synth. Met. 1988. Vol. 22, № 4. P. 385–393.
69. Tang S.-J. et al. Polymerization of aniline under various concentrations of APS and HCl // Polym. J. 2011. Vol. 43, № 8. P. 667–675.
70. Zheng X. et al. Polymerization of polyaniline under various concentrations of ammonium peroxydisulfate and hydrochloric acid by ultrasonic irradiation // J. Appl. Polym. Sci. 2021. Vol. 138, № 27. P. 50637.
71. Adams P.N. et al. Molecular weight dependence of the physical properties of protonated polyaniline films and fibers / ed. Bar-Cohen Y. Newport Beach, CA, USA, 2001. P. 475.
72. Mattoso L.H.C., MacDiarmid A.G., Epstein A.J. Controlled synthesis of high molecular weight polyaniline and poly(o-methoxyaniline) // Synth. Met. 1994. Vol. 68, № 1. P. 1–11.

73. Abu-Thabit N.Y. Chemical oxidative polymerization of polyaniline: a practical approach for preparation of smart conductive textiles // *J. Chem. Educ.* 2016. Vol. 93, № 9. P. 1606–1611.
74. Стенькина М.В. Синтез и применение разветвленных полимеров на основе поливинилового спирта: дис. канд. хим. наук: 1.4.7. – М., 2022. – 103 с.
75. Wei Y. Nonclassical or reactivation chain polymerization: a general scheme of polymerization // *J. Chem. Educ.* 2001. Vol. 78, № 4. P. 551.
76. Sapurina I.Yu., Shishov M.A. Oxidative polymerization of aniline: molecular synthesis of polyaniline and the formation of supramolecular structures // *New Polymers for Special Applications* / ed. De Souza Gomes A. InTech, 2012.
77. Goswami S. et al. Polyaniline and its composites engineering: a class of multifunctional smart energy materials // *J. Solid State Chem.* 2023. Vol. 317. P. 123679.
78. Bhandari S. Polyaniline // *Polyaniline Blends, Composites, and Nanocomposites*. Elsevier, 2018. P. 23–60.
79. Gospodinova N. et al. On the mechanism of oxidative polymerization of aniline // *Polymer*. 1993. Vol. 34, № 11. P. 2434–2437.
80. Gospodinova N., Terlemezyan L. Conducting polymers prepared by oxidative polymerization: polyaniline // *Prog. Polym. Sci.* 1998. Vol. 23, № 8. P. 1443–1484.
81. Giri H. et al. Polyaniline derivatives and their applications // *Trends and Developments in Modern Applications of Polyaniline* / ed. Năstase F. IntechOpen, 2023.
82. Stejskal J. et al. Conducting polymers: polyaniline // *Encyclopedia of Polymer Science and Technology* / ed. Mark H.F. 3rd ed. Wiley, 2015. P. 1–44.
83. Mezhuev Y.O., Korshak Y.V., Shtilman M.I. Oxidative polymerization of aromatic amines: kinetic features and possible mechanisms // *Russ. Chem. Rev.* 2017. Vol. 86, № 12. P. 1271–1285.

84. Межуев Я.О. Кинетика и механизм окислительной полимеризации ароматических аминов в водных средах: дис. д-ра хим. наук: 02.00.06. – М., 2013. – 327 с.
85. Mezhuev Y. et al. The influence of the methylene blue dye on the rate and the mechanism of the oxidative polymerization of aniline // *Macromol. Chem. Phys.* 2024. Vol. 225, № 16. P. 2400082.
86. Осадченко С.В. Стабилизированные дисперсии полианилина в водных растворах поли(N-винилпирролидона): дис. канд. хим. наук: 02.00.06. – М., 2013. – 121 с.
87. Tzou K., Gregory R.V. Kinetic study of the chemical polymerization of aniline in aqueous solutions // *Synth. Met.* 1992. Vol. 47, № 3. P. 267–277.
88. Lin C.-W. et al. Catalytic effects of aniline polymerization assisted by oligomers // *ACS Catal.* 2019. Vol. 9, № 8. P. 6596–6606.
89. Mezhuev Y.O., Korshak Y.V. Theory of chain growth in chemical oxidative polymerization of aniline derivatives // *Synth. Met.* 2020. Vol. 267. P. 116445.
90. Mezhuev Y.O. et al. EPR monitoring of aniline polymerization: kinetics and reaction mechanism // *Synth. Met.* 2021. Vol. 280. P. 116871.
91. Сапурина И.Ю., Стейскал Я. Влияние pH на окислительную полимеризацию анилина, морфологию и свойства продуктов // *Успехи химии.* 2010. Т. 79, № 12. С. 1218–1235.
92. Shi J. et al. The pH-controlled morphology transition of polyaniline from nanofibers to nanospheres // *Nanotechnology.* 2013. Vol. 24, № 17. P. 175602.
93. Stejskal J. et al. The genesis of polyaniline nanotubes // *Polymer.* 2006. Vol. 47, № 25. P. 8253–8262.
94. Lohrasbi M., Hedayat N., Chuang S.S.C. In-situ infrared study of the synthesis of polyaniline under acid and neutral pH // *Top. Catal.* 2014. Vol. 57, № 17–20. P. 1570–1575.

95. Ahmat D.O. et al. Acidity's impact on yield, morphological structure, and surface functionalities of polyaniline synthesised via oxidative polymerisation // *J. Phys. Sci.* 2023. Vol. 34, № 3. P. 67–79.
96. Bongiovanni Abel S. et al. Smart polyaniline nanoparticles with thermal and photothermal sensitivity // *Nanotechnology*. 2014. Vol. 25, № 49. P. 495602.
97. Chattopadhyay D., Chakraborty M., Mandal B.M. Dispersion polymerization of aniline using hydroxypropylcellulose as stabilizer: role of rate of polymerization // *Polym. Int.* 2001. Vol. 50, № 5. P. 538–544.
98. Riede A. et al. Polyaniline dispersions. 9. Dynamic light scattering study of particle formation using different stabilizers // *Langmuir*. 1998. Vol. 14, № 23. P. 6767–6771.
99. Bay R.F.C., Armes S.P., Pickett C.J., Ryder K.S. Poly(1-vinylimidazole-co-4-aminostyrene): steric stabilizer for polyaniline colloids // *Polymer*. 1991. Vol. 32, № 13. P. 2456–2460.
100. Chin B.D., Park O.O. Dispersion stability and electrorheological properties of polyaniline particle suspensions stabilized by poly(vinyl methyl ether) // *J. Colloid Interface Sci.* 2001. Vol. 234, № 2. P. 344–350.
101. Maeda S., Cairns D.B., Armes S.P. New reactive polyelectrolyte stabilizers for polyaniline colloids // *Eur. Polym. J.* 1997. Vol. 33, № 3. P. 245–253.
102. Tadros P. Preparation and characterisation of polyaniline colloids using a monodisperse poly(ethylene oxide)-based steric stabiliser // *J. Mater. Chem.* 1992. Vol. 2. P. 1251–1254.
103. Iakobson O.D. et al. A stable aqueous dispersion of polyaniline and polymeric acid // *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.* 2016. Vol. 52, № 6. P. 1005–1011.
104. Anbalagan A.C., Sawant S.N. Biopolymer stabilized water dispersible polyaniline for supercapacitor electrodes // *J. Electrochem. Soc.* 2018. Vol. 165, № 9. P. B140054.

105. Anjali M.K. et al. Polyaniline-pectin nanoparticles immobilized paper based colorimetric sensor for detection of *Escherichia coli* in milk and milk products // *Curr. Res. Food Sci.* 2022. Vol. 5. P. 823–834.
106. Gonçalves J.P. et al. In vitro biocompatibility screening of a colloidal gum arabic-polyaniline conducting nanocomposite // *Int. J. Biol. Macromol.* 2021. Vol. 173. P. 109–117.
107. Boudjelida S. et al. Synthesis and characterization of polyaniline emeraldine salt (PANI-ES) colloids using potato starch as a stabilizer to enhance the physicochemical properties and processability // *Materials*. 2024. Vol. 17, № 12. P. 2941.
108. Wu J.C.-C. et al. Effect of polyvinylpyrrolidone on storage stability, anti-oxidative and anti-bacterial properties of colloidal polyaniline // *Synth. Met.* 2016. Vol. 217. P. 202–209.
109. Kurbatov V.G. et al. Aqueous polyaniline dispersions stabilized by polymeric carboxyl-containing surfactants // *Russ. J. Appl. Chem.* 2016. Vol. 89, № 2. P. 200–205.
110. Mumtaz M. et al. Synthesis of polyaniline nano-objects using poly(vinyl alcohol)-, poly(ethylene oxide)-, and poly[(N-vinyl pyrrolidone)-co-(vinyl alcohol)]-based reactive stabilizers // *Langmuir*. 2009. Vol. 25, № 23. P. 13569–13580.
111. Stejskal J., Kratochvíl P., Helmstedt M. Polyaniline dispersions. 5. Poly(vinyl alcohol) and poly(N-vinylpyrrolidone) as steric stabilizers // *Langmuir*. 1996. Vol. 12, № 14. P. 3389–3392.
112. Somani P.R. Synthesis and characterization of polyaniline dispersions // *Mater. Chem. Phys.* 2003. Vol. 77, № 1. P. 81–85.
113. Gospodinova N., Mokreva P., Terlemezyan L. Stable aqueous dispersions of polyaniline // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1992. № 13. P. 923.
114. Gospodinova N. et al. Preparation and characterization of aqueous polyaniline dispersions // *Eur. Polym. J.* 1993. Vol. 29, № 10. P. 1305–1309.

115. Hwang J.Y. et al. Effect of poly(sodium 4-styrenesulfonate) stabilizer on synthesis and characterization of polyaniline nanoparticles // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 2003. Vol. 407, № 1. P. 7–13.
116. Chen F., Liu P. Preparation of polyaniline/phosphorylated poly(vinyl alcohol) nanoparticles and their aqueous redispersion stability // *AIChE J.* 2011. Vol. 57, № 3. P. 599–605.
117. Stejskal J. et al. Polyaniline dispersions 10. Coloured microparticles of variable density prepared using stabilizer mixtures // *Colloid Polym. Sci.* 2000. Vol. 278, № 7. P. 654–658.
118. Amarnath C.A. et al. Acacia stabilized polyaniline dispersions: preparation, properties and blending with poly(vinyl alcohol) // *Thin Solid Films.* 2008. Vol. 516, № 10. P. 2928–2933.
119. Abel S.B. et al. Synthesis of polyaniline (PANI) and functionalized polyaniline (F-PANI) nanoparticles with controlled size by solvent displacement method. Application in fluorescence detection and bacteria killing by photothermal effect // *Nanotechnology.* 2018. Vol. 29, № 12. P. 125604.
120. Межуев Я.О., Коршак Ю.В., Штильман М.И., Осадченко С.В., Долотко А.Р. Кинетика окислительной полимеризации анилина в водных растворах поли(Н-винилпирролидона) различных молекулярных масс // *Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология.* 2013. Т. 56, Вып. 3. С. 56–59.
121. Mezhuев Ya.O., Korshak Yu.V., Shtil'man M.I. Effect of poly(ethylene oxide) on the kinetics of oxidative polymerization of aniline // *Russ. J. Gen. Chem.* 2016. Vol. 86, № 11. P. 2520–2525.
122. *Polymer Data Handbook* / ed. Mark J.E. 2nd ed. Oxford; New York: Oxford University Press, 2009. 1250 p.
123. Lide D.R. *CRC Handbook of Chemistry and Physics.* 85th ed. Boca Raton: CRC Press, 2004.
124. Jouyban A. *Handbook of Solubility Data for Pharmaceuticals.* Boca Raton: CRC Press, 2010. 538 p.

125. Yaws C.L. The Yaws Handbook of Physical Properties for Hydrocarbons and Chemicals. 2nd ed. Oxford: Elsevier, 2015.
126. Grivin A.V., Kraynik I.I., Fedko I.S., Nechaeva A.M., Markova G.D., Baranov O.V., Suvorov D.S., Zakharova V.A., Raitman O.A., Polunin S.V., Vinokurov E.G., Gorbunova I.Yu., Meshalkin V.P., Mezhuev Ya.O. The kinetics of the synthesis of polyaniline nanoparticles stabilized by branched polyvinyl alcohol // *Macromol. Chem. Phys.* 2025. Vol. 226, № 22. P. e00283.
127. Grivin A.V., Kraynik I.I., Kabanov D.A., Nechaeva A.M., Markova G.D., Burmitskaya E.S., Shulgin A.M., Andreeva A.V., Zakharova V.A., Raitman O.A., Samusenko S.O., Levina I.I., Motyakin M.V., Dyatlov V.A., Gorbunova I.Yu., Gritskova I.A., Meshalkin V.P., Mezhuev Ya.O. Colloidal properties and potential applications of branched poly(vinyl alcohol) // *Colloids and Interfaces.* 2026. Vol. 10, № 3. P. 41.
128. Bo J. Study on PVA hydrogel crosslinked by epichlorohydrin // *J. Appl. Polym. Sci.* 1992. Vol. 46, № 5. P. 783–786.
129. Shui T., Chae M., Bressler D.C. Cross-linking of thermally hydrolyzed specified risk materials with epoxidized poly(vinyl alcohol) for tackifier applications // *Coatings.* 2020. Vol. 10, № 7. P. 630.
130. Li C. et al. PVA and CS cross-linking combined with in situ chimeric SiO₂ nanoparticle adhesion to enhance the hydrophilicity and antibacterial properties of PTFE flat membranes // *RSC Adv.* 2019. Vol. 9, № 33. P. 19205–19216.
131. Semenova M.V. et al. Kinetic features of the reaction of polyvinyl alcohol with epichlorohydrin in an alkaline medium // *Russ. J. Gen. Chem.* 2017. Vol. 87, № 5. P. 1047–1052.
132. Semenova M.V. et al. Synthesis of hemocompatible materials based on branched polyvinyl alcohol // *Russ. J. Appl. Chem.* 2016. Vol. 89, № 8. P. 1286–1291.

133. Kanth S. et al. One-pot synthesis of polyvinyl alcohol-piperazine cross-linked polymer for antibacterial applications // *J. Polym. Environ.* 2022. Vol. 30, № 11. P. 4749–4762.
134. Chang S. Analysis of polymer standards by Fourier Transform Infrared Spectroscopy-Attenuated Total Reflectance and Pyrolysis Gas Chromatography/Mass Spectroscopy and the creation of searchable libraries. Marshall University Forensic Science Program, 2012. 46 p.
135. Kazemnejadi M., Eslahi H., Sardarian A. A new approach to cross-linking of poly(vinyl alcohol) // *Chem. Eng. J.* 2019. Vol. 358. P. 1539–1551.
136. Salman S.A., Bakr N.A., Homad H.T. A study of FTIR and some mechanical properties of sodium iodide (NaI) salt filled polyvinyl alcohol (PVA) films // *Int. Lett. Chem. Phys. Astron.* 2018. Vol. 78. P. 30–38.
137. Soltani S. et al. Investigation of reaction conditions for preparation of medium molecular weight poly(vinyl alcohol) as emulsifier // *J. Polym. Res.* 2017. Vol. 24, № 9. P. 150.
138. Sabando C. et al. Preparation of poly(vinyl alcohol) microparticles for freeze protection of sensitive fruit crops // *Polymers.* 2022. Vol. 14, № 12. P. 2452.
139. Mansur H.S. et al. FTIR spectroscopy characterization of poly(vinyl alcohol) hydrogel with different hydrolysis degree and chemically crosslinked with glutaraldehyde // *Mater. Sci. Eng. C.* 2008. Vol. 28, № 4. P. 539–548.
140. Alwan T.J. et al. Preparation and characterization of the PVA nanofibers produced by electrospinning // *Madridge J. Nanotechnol. Nanosci.* 2016. Vol. 1, № 1. P. 1–3.
141. Nagarkar R., Patel J. Polyvinyl Alcohol: A Comprehensive Study // *Acta Sci. Pharm. Sci.* 2019. Vol. 3, № 4. P. 34–44.
142. Rotman S.G. et al. Poly(aspartic acid) functionalized poly(ϵ -caprolactone) microspheres with enhanced hydroxyapatite affinity as bone targeting antibiotic carriers // *Pharmaceutics.* 2020. Vol. 12, № 9. P. 885.

143. Riyajan S.-A. Environmentally friendly novel maleated poly(vinyl alcohol) grafted 1,4-butanediol modified with biopolymer for encapsulation of capsaicin // *J. Polym. Environ.* 2019. Vol. 27, № 11. P. 2637–2649.
144. Lomas J.S. ^1H NMR spectra of ethane-1,2-diol and other vicinal diols in benzene: GIAO/DFT shift calculations // *Magn. Reson. Chem.* 2013. Vol. 51, № 1. P. 32–41.
145. Katsuraya K. et al. Assignment of finely resolved ^{13}C NMR spectra of poly(vinyl alcohol) // *Polym. J.* 2001. Vol. 33, № 7. P. 539–543.
146. Jose J. et al. Effect of graphene loading on thermomechanical properties of poly(vinyl alcohol)/starch blend // *J. Appl. Polym. Sci.* 2015. Vol. 132, № 16. P. 41827.
147. Jipa I. et al. Potassium sorbate release from poly(vinyl alcohol)-bacterial cellulose films // *Chem. Pap.* 2012. Vol. 66, № 2. P. 132–140.
148. Blout E.R., Karplus R. The infrared spectrum of polyvinyl alcohol // *J. Am. Chem. Soc.* 1948. Vol. 70, № 3. P. 862–863.
149. Awada H., Daneault C. Chemical modification of poly(vinyl alcohol) in water // *Appl. Sci.* 2015. Vol. 5, № 4. P. 840–850.
150. Zhang H. et al. Preparation of cross-linked polyvinyl alcohol nanospheres and the synthesization of low-fouling modified membranes // *Sep. Purif. Technol.* 2011. Vol. 77, № 1. P. 162–170.
151. Masuelli M.A. Intrinsic viscosity determination of high molecular weight biopolymers by different plot methods. Chia gum case // *J. Polym. Biopolym. Phys. Chem.* 2018. Vol. 6, № 1. P. 13–25.
152. Шуляк И.В., Грушова Е.И., Паськова А.Н. Вискозиметрическое исследование водных и водно-солевых растворов полиэтиленгликолей // *Химия и технология органических веществ и биотехнология.* 2013. Т. 18, Вып. 4. С. 18–21.
153. Sakai T. Extrapolation procedures for intrinsic viscosity and for Huggins constant k' // *J. Polym. Sci. Part-2 Polym. Phys.* 1968. Vol. 6, № 9. P. 1659–1672.

154. Solomon O.F., Ciută I.Z. Détermination de la viscosité intrinsèque de solutions de polymères par une simple détermination de la viscosité // J. Appl. Polym. Sci. 1962. Vol. 6, № 24. P. 683–686.
155. Нестеров А.Е. Свойства растворов и смесей полимеров // Справочник по физической химии полимеров. Т. 1. Киев: Наукова думка, 1984.
156. Zimm B.H., Kilb R.W. Dynamics of branched polymer molecules in dilute solution // J. Polym. Sci. 1959. Vol. 37, № 131. P. 19–42.
157. Grechanovskii V.A. Degree of branching in polymeric chains // Russ. Chem. Rev. 1969. Vol. 38, № 12. P. 987–1000.
158. Fox T.G., Flory P.J. Intrinsic viscosity – temperature relationships for polyisobutylene in various solvents // J. Am. Chem. Soc. 1951. Vol. 73, № 5. P. 1909–1915.
159. El-Ashhab F. et al. The influence of gamma irradiation on the intrinsic properties of cellulose acetate polymers // J. Assoc. Arab Univ. Basic Appl. Sci. 2013. Vol. 14, № 1. P. 46–50.
160. Самусенко С.О. Синтез разветвлённых поливиниловых спиртов и их использование в качестве стабилизаторов при суспензионной полимеризации метилметакрилата: дипл. бакалавра по направлению 18.03.01 «Химическая технология». Профиль «Химия и технология функциональных полимеров». – М., 2024.
161. Olayo R., Daneault C. Poly(vinyl alcohol) as a stabilizer in the suspension polymerization of styrene: the effect of the molecular weight // J. Appl. Polym. Sci. 1998. Vol. 67, № 1. P. 71–77.
162. Morad M.A. et al. Preparation and characterization of conjugated PVA/PANi blend films doped with functionalized graphene for thermoelectric applications // Sci. Rep. 2024. Vol. 14, № 1. P. 2695.
163. Oliveira M.E.R. et al. Preparation and characterization of composite polyaniline/poly(vinyl alcohol)/palygorskite // J. Therm. Anal. Calorim. 2015. Vol. 119, № 1. P. 37–46.

164. Kizildag N. et al. Poly(vinyl alcohol)/polyaniline (PVA/PANI) conductive nanofibers by electrospinning // *Synth. Met.* 2013. Vol. 163, № 17–18. P. 1398–1406.
165. Honmote S., Lagashetty A., Venkataraman A. Synthesis and characterisation of polyaniline-polyvinyl alcohol-NiO nanocomposite film // *Indian J. Appl. Res.* 2011. Vol. 3, № 8. P. 91–93.
166. Rajamany R., Prakash S., Ismail Y.A. Synthesis and characterisation of polyaniline/polyvinyl alcohol composites as supercapacitor electrode materials // *Plast. Rubber Compos.* 2022. Vol. 51, № 5. P. 240–249.
167. Guerrero J.M. et al. Purification and glutaraldehyde activation study on HCl-doped PVA–PANI copolymers with different aniline concentrations // *Molecules.* 2018. Vol. 24, № 1. P. 63.
168. Hu R., Zheng J. Preparation of high strain porous polyvinyl alcohol/polyaniline composite and its applications in all-solid-state supercapacitor // *J. Power Sources.* 2017. Vol. 364. P. 200–207.
169. Khoshkbar Sadeghi A., Farbodi M. Preparation of polyaniline-polyvinyl alcohol-silver nanocomposite and characterization of its mechanical and antibacterial properties // *Sci. Eng. Compos. Mater.* 2018. Vol. 25, № 5. P. 975–982.
170. Mezhuev Ya.O. et al. Investigation of the structure of complexes of polyvinyl alcohol and polyaniline // *Int. Polym. Sci. Technol.* 2016. Vol. 43, № 8. P. 17–20.
171. Murtaza G. et al. Effect of polyvinyl alcohol on structural and dielectrical properties of polyaniline // *J. Polym. Res.* 2015. Vol. 22, № 5. P. 92.
172. Sangam Naidu K., Palaniappan S. Formation of PANI-PVA salt via H-bonding between PVA and PANI: aqueous coating for electrostatic discharge, sensor and corrosion applications // *Sens. Int.* 2020. Vol. 1. P. 100006.
173. Bhadra J. et al. Effects of aniline concentrations on the electrical and mechanical properties of polyaniline polyvinyl alcohol blends // *Arab. J. Chem.* 2017. Vol. 10, № 5. P. 664–672.

174. Андриянова А.Н., Латыпова Л.Р., Салихов Ш.М., Мустафин А.Г. Синтез и свойства производных полианилина // Вестник Башкирского университета. 2020. Т. 25, № 2. С. 291–296.
175. Prasutiyo Y.J., Manaf A., Hafizah M.A.E. Synthesis of polyaniline by chemical oxidative polymerization and characteristic of conductivity and reflection for various strong acid dopants // J. Phys. Conf. Ser. 2020. Vol. 1442, № 1. P. 012003.
176. Bhadra J., Sarkar D. Size variation of polyaniline nanoparticles dispersed in polyvinyl alcohol matrix // Bull. Mater. Sci. 2010. Vol. 33, № 5. P. 519–523.
177. Trchová M., Stejskal J. Polyaniline: the infrared spectroscopy of conducting polymer nanotubes (IUPAC Technical Report) // Pure Appl. Chem. 2011. Vol. 83, № 10. P. 1803–1817.