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

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научные руководители:

к.х.н. Райтман Олег Аркадьевич

д.х.н. Межуев Ярослав Олегович

Москва – 2026

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» на кафедре физической химии и кафедре биоматериалов

Научные руководители: **Райтман Олег Аркадьевич**, доцент, кандидат химических наук, заведующий кафедрой физической химии ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»

Межуев Ярослав Олегович, доцент, доктор химических наук, заведующий кафедрой биоматериалов ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»

Официальные оппоненты: **Акопова Татьяна Анатольевна**, доктор химических наук, ведущий научный сотрудник, заведующий лабораторией твердофазных химических реакций Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт синтетических полимерных материалов имени Н.С. Ениколопова»

Борисов Илья Леонидович, доктор химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории полимерных мембран Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт нефтехимического синтеза имени А.В. Топчиева»

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет» (ФГБОУ ВО «КНИТУ»)

Защита состоится 27 октября 2026 г. в 14:00 на заседании диссертационного совета РХТУ.1.4.02 федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» (125047, г. Москва, Миусская пл., 9) в малом актовом зале.

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре и на сайте https://www.muctr.ru/university/departments/ods/inhouse/inhouse_announcements/ федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева».

Автореферат разослан _____

Ученый секретарь диссертационного совета
РХТУ.1.4.02 д.х.н., доцент Мурашова Н.М.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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°С до 15°С 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 выносится:

– 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 РНФ (проект № 25-69-00012).

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** дана характеристика степени разработанности и актуальности темы диссертационной работы, обозначены ее цели, задачи, научная новизна, теоретическая и практическая значимость, а также приведены сведения об апробации, публикациям по теме диссертации и личном вкладе автора.

В **обзоре литературы** (глава 1) проведено рассмотрение методов получения и направлений применения ПАНИ, освещены различные взгляды на механизм и количественное описание кинетики окислительной полимеризации анилина, а также дан анализ установленных ранее закономерностей дисперсионной окислительной полимеризации анилина.

В **экспериментальной части** (глава 2) дано подробное описание свойств исходных веществ, методик проведения исследований и использованных методов исследования.

Глава 3 **(Результаты и обсуждение)** является основной и посвящена описанию и анализу экспериментально установленных коллоидно-химических свойств разветвленного ПВС, а также кинетических закономерностей окислительной полимеризации анилина в водных растворах разветвленного ПВС.

Разветвление цепи исходного линейного поливинилового спирта проводилось по реакции, представленной на схеме 1, в экспериментальных условиях, подобранных таким образом, чтобы исключить образование макромолекулярной сетки.

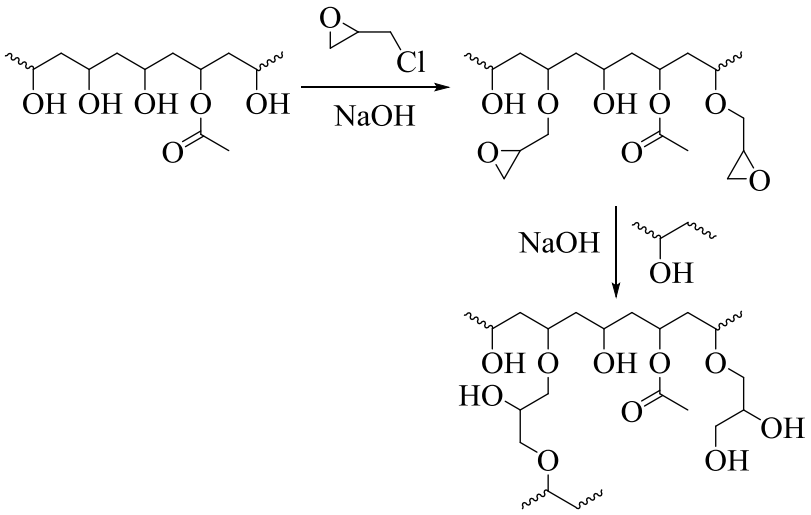


Схема 1 – Разветвление цепи линейного поливинилового спирта

Для определения коллоидно-химических свойств водных растворов разветвленного ПВС были синтезированы его образцы в результате модификации линейного ПВС эпихлоргидрином в щелочной среде, используя принципы, ранее описанные в диссертационной работе М.В. Стенькиной «Синтез и применение разветвленных полимеров на основе поливинилового спирта». Продукты разветвления цепи линейного ПВС выделяли через разные промежутки времени (10, 20,

30, 40 и 50 мин), что позволило синтезировать ряд разветвленных макромолекул ПВС, отличающихся плотностью разветвления цепи и средневязкостной молекулярной массой. Для водных растворов разветвленного ПВС была определена характеристическая вязкость в линейных координатах «$\sqrt{2(\eta_{уд}-\ln\eta_{отн})} - c$» (рисунок 1), соответствующих уравнению Соломона-Куиты (1).

$$\sqrt{2\left(\eta_{уд} - \ln \eta_{отн}\right)} = [\eta]_{\text{br}} c\,, \qquad (1)$$

где $\eta_{\text{отн}}$, $\eta_{\text{уд}}$, $[\eta]_{\text{br}}$ – относительная, удельная и характеристическая вязкости водного раствора разветвленного ПВС; c – концентрация разветвленного ПВС в растворе.

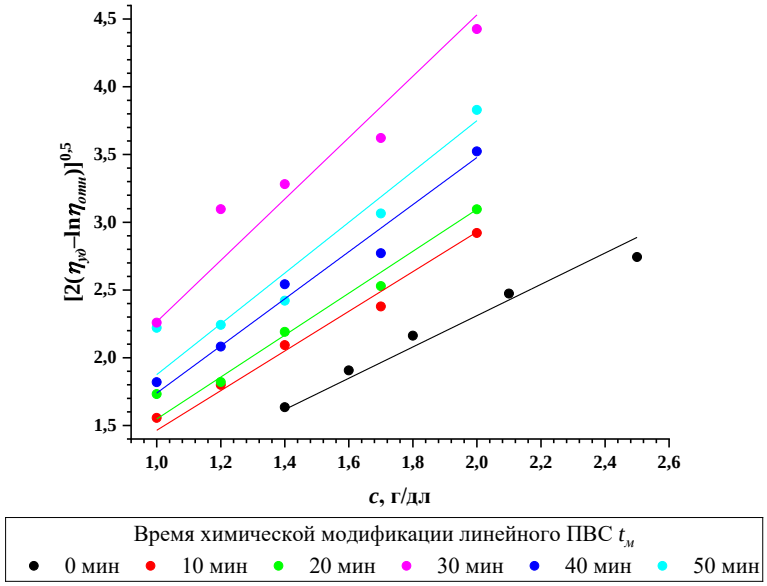


Рисунок 1 – Зависимость в линейных координатах «$\sqrt{2(\eta_{уд}-\ln\eta_{отн})} - c$» для водных растворов линейного и разветвленного ПВС при температуре 25°С

Вычисление средневязкостной молекулярной массы было произведено по уравнению Марка-Куна-Хаувинка (2) с учетом известных констант a=0,77 и K=2·10^{-4} дл/г для водного раствора ПВС при 25°С. Вместе с тем, уравнение Марка-Куна-Хаувинка может быть использовано для линейных полимеров, тогда как для разветвленных макромолекул необходим пересчет величины $[\eta]_{\text{br}}$ в эквивалентную эффективную величину $[\eta]_{\text{lin}}$ по уравнению Зимма-Килба (3) с учетом наперед заданного g-фактора. В свою очередь g-фактор подлежит вычислению в соответствии с аппроксимацией (4), если известно среднее количество разветвлений, приходящихся на одну цепь (b). Величина b для случая химической модификации линейного ПВС эпихлоргидрином в щелочной среде может быть рассчитана по уравнению (5). Вместе с тем, среднее число разветвлений, приходящихся на одну макромолекулу (b), нуждается в коррекции вследствие его занижения в силу недооценки средневязкостной молекулярной массы, что приводит к возникновению итерационной процедуры, описываемой уравнениями (2)–(5).

$$\bar{M}_{\eta}^{(i)} = \left(\frac{[\eta]_{\text{lin}}^{(i)}}{K}\right)^{1/a}, \qquad (2)$$

$$\frac{[\eta]_{\text{br}}}{[\eta]_{\text{lin}}^{(i)}} \approx \sqrt{g^{(i)}}\,, \qquad (3)$$

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

$$b^{(i)} = \frac{\bar{M}_{\eta t_м}^{(i-1)}}{\bar{M}_{\eta 0}} - 1, \quad (5)$$

где $\bar{M}_\eta^{(i)}$ – средневязкостная молекулярная масса разветвленного ПВС, 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; $g^{(i)}$ – *g*-фактор, который равен отношению среднеквадратичных радиусов инерции разветвленной и линейной макромолекул ПВС равной молекулярной массы в θ-растворителе, вычисленному на *i*-ой итерации; $\bar{M}_{\eta 0}$ – средневязкостная молекулярная масса исходного линейного ПВС.

Уточнение итерационным методом значений средневязкостной молекулярной массы макромолекул разветвленного ПВС, выделенного из реакционной системы через разные промежутки времени, поясняется таблицей 1.

Таблица 1 – Уточнение методом итераций средневязкостной молекулярной массы разветвленного ПВС, выделенного после химической модификации линейного ПВС эпихлоргидрином в водном растворе гидроксида натрия в течение заданного времени

$t_м$, мин	0 итерация		1 итерация				2 итерация			
	$[\eta]_{\text{lin}}^{(0)}=[\eta]_{\text{br}}$, дл/г	$\bar{M}_\eta^{(0)}$, кДа	$b^{(1)}$	$g^{(1)}$	$[\eta]_{\text{lin}}^{(1)}$, дл/г	$\bar{M}_\eta^{(1)}$, кДа	$b^{(2)}$	$g^{(2)}$	$[\eta]_{\text{lin}}^{(2)}$, дл/г	$\bar{M}_\eta^{(2)}$, 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

Рассчитанные значения среднвязкостных молекулярных масс и характеристической вязкости (в пересчете на линейные полимеры со средневязкостной молекулярной массой эквивалентной разветвленным) образцов разветвленного ПВС позволяют оценить их средний гидродинамический диаметр по уравнению Флори-Фокса (6).

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

где $\bar{M}_\eta^{(2)}$ – средневязкостная молекулярная масса разветвленного ПВС, вычисленная на 2-й итерации; $[\eta]_{\text{lin}}^{(2)}$ – характеристическая вязкость, вычисленная на 2-й итерации для водного раствора линейного ПВС со средневязкостной молекулярной массой равной средневязкостной молекулярной массе разветвленного ПВС; $\Phi=2,1 \cdot 10^{23}$ моль$^{-1}$ – константа Флори.

С другой стороны, средний гидродинамический диаметр макромолекулярных клубков разветвленного ПВС в водном растворе может быть определен методом динамического лазерного светорассеяния. Результаты, полученные вискозиметрическим методом, а также методом динамического лазерного светорассеяния находятся в удовлетворительном соответствии, что верифицирует вычисленные значения средневязкостных молекулярных масс (рисунок 2).

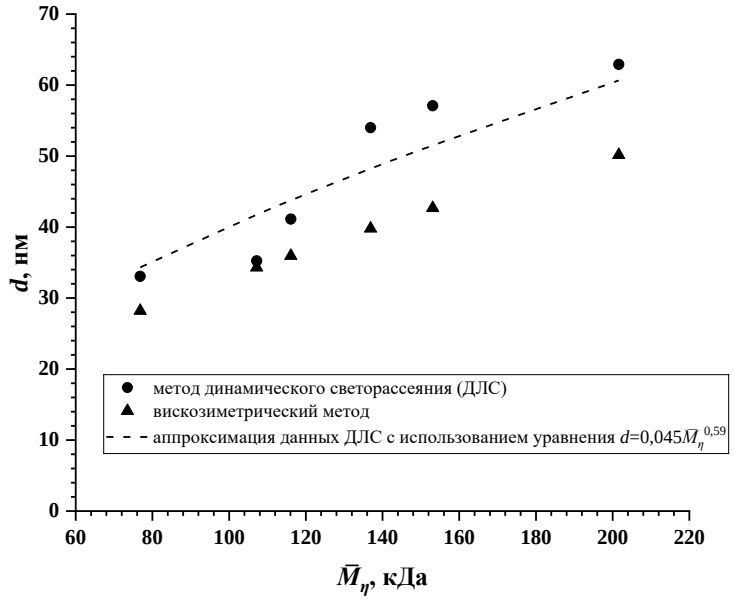


Рисунок 2 – Зависимости средних гидродинамических диаметров макромолекулярных клубков разветвленного ПВС в водном растворе от их средневязкостной молекулярной массы, полученные методами вискозиметрии и динамического лазерного светорассеяния

Строение разветвленного ПВС было охарактеризовано методами HSQC, а также ИК-спектроскопии и подробно рассмотрено в диссертации. Результаты ИК-спектроскопии согласуются с предположением о приросте плотности полярных гидроксильных групп внутри макромолекулярных клубков с увеличением средневязкостной молекулярной массы вызванным разветвлением макромолекул ПВС.

Увеличение концентрации разветвленного ПВС приводит к умеренному снижению поверхностного натяжения на границе раздела фаз «водный раствор ПВС–воздух». Так после быстрого уменьшения поверхностного натяжения в области малых концентраций разветвленного ПВС для макромолекул со средневязкостной молекулярной массой, превышающей 153,1 кДа следует участок изотермы поверхностного натяжения, в котором убыль поверхностного натяжения с ростом концентрации растворенного полимера минимальна, после которого поверхностное натяжение раствора снижается вновь (рисунок 3). Это позволяет 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.

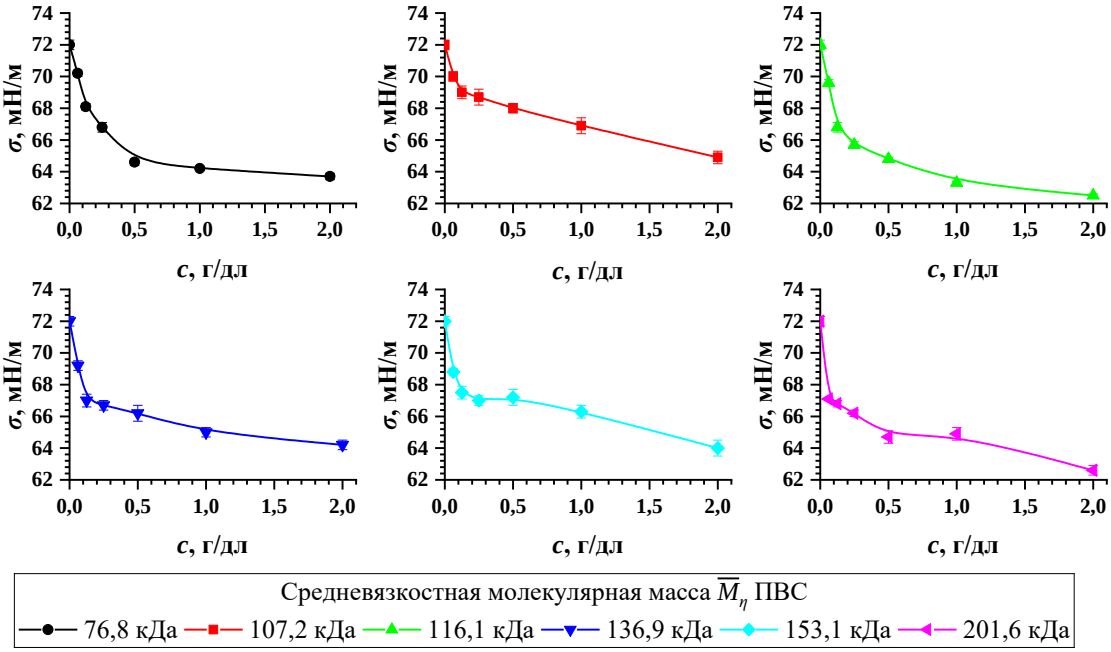


Рисунок 3 – Изотермы поверхностного натяжения на границе раздела «водный раствор ПВС–воздух» при температуре 25°С

Так, средневязкостная молярная поверхностная активность $\overline{G}_\eta$, задаваемая уравнением (7), экспоненциально возрастает с увеличением средневязкостной молекулярной массы разветвленного ПВС в водном растворе (рисунок 4), что вероятно вызвано уменьшением его растворимости в воде.

$$\overline{G}_\eta = -\overline{M}_\eta \lim_{c\to 0}\left(\frac{\partial\sigma}{\partial c}\right)_T, \qquad (7)$$

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

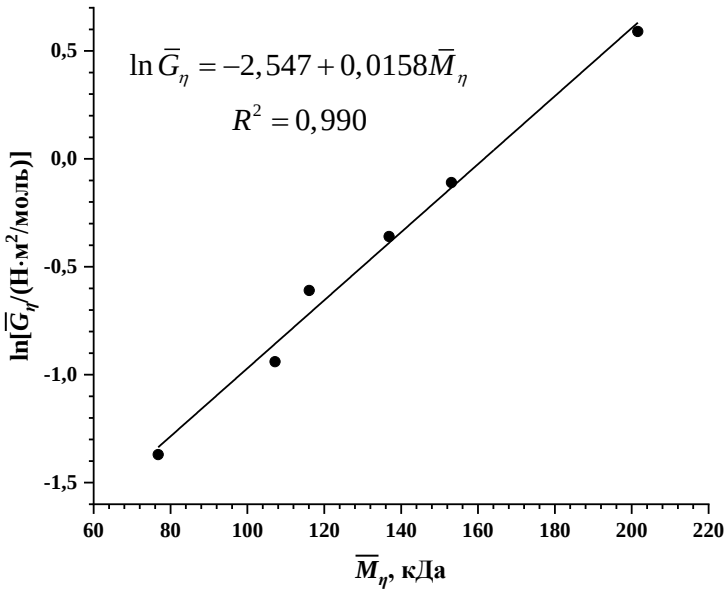


Рисунок 4 – Зависимость в координатах «$\ln\overline{G}_\eta$–$\overline{M}_\eta$» для водных растворов исходного линейного ПВС и продуктов разветвления его цепи (температура 25°С)

Как можно видеть (рисунок 3), что, несмотря на экспоненциальное увеличение поверхностной активности ПВС в результате прироста его средневязкостной молекулярной массы вызванного разветвлением цепи, уже при малых концентрациях способность к последующей

адсорбции из водных растворов значительно уменьшается, что может быть обусловлено экранированием межфазной поверхности адсорбированными разветвленными макромолекулами. Данный вывод также согласуется с быстрым уменьшением способности разветвленного ПВС к гидрофилизации поверхности тефлона с ростом его концентрации в водном растворе (рисунок 5).

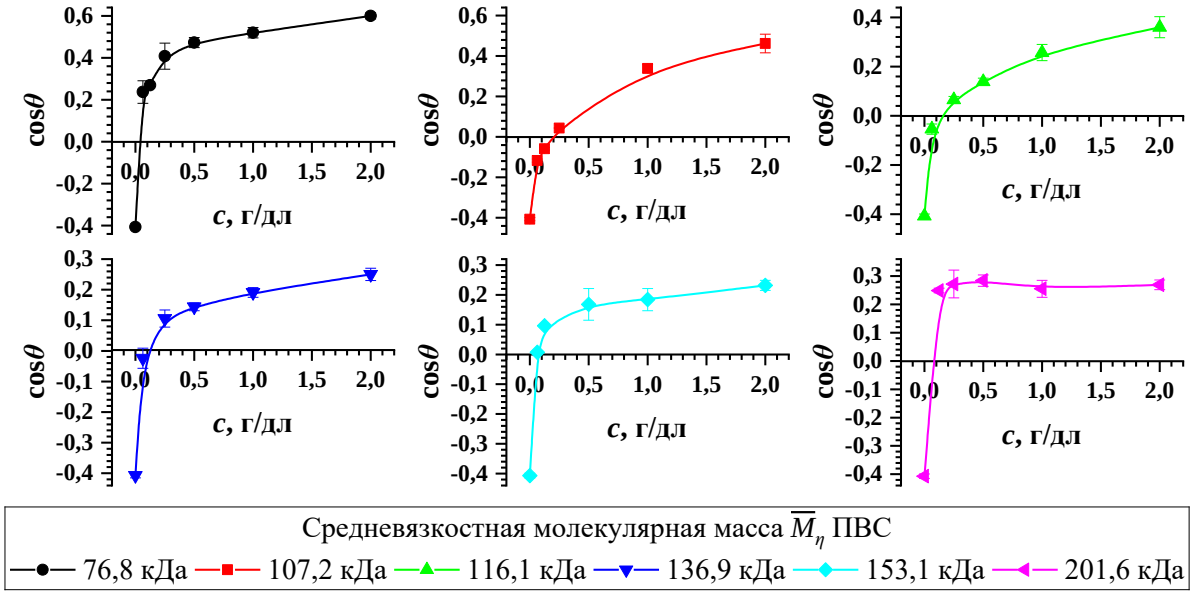


Рисунок 5 – Изотермы смачивания тефлона водными растворами разветвленного ПВС с различными средневязкостными молекулярными массами (температура 25°С)

При этом наблюдается экспоненциальное уменьшение точки инверсии смачивания поверхности тефлона с увеличением средневязкостной молекулярной массы разветвленного ПВС в водном растворе, что можно связать с приростом плотности гидроксильных групп внутри макромолекулярных клубков разветвленного ПВС (рисунок 6).

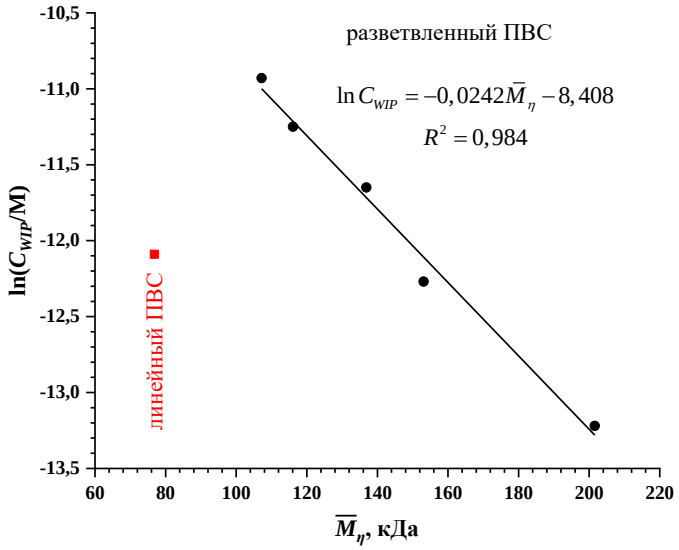


Рисунок 6 – Зависимость точки инверсии смачивания тефлона от средневязкостной молекулярной массы ПВС в водном растворе (температура 25°С)

Вместе с тем, при небольшой плотности разветвления цепи ПВС имеет место скачкообразное увеличение точки инверсии смачивания, что согласуется со снижением способности к адсорбции

разветвленных полимеров по сравнению с линейными аналогами близкой молекулярной массы (рисунок 6).

Также по данным о краевых углах смачивания (рисунок 5) с использованием уравнения (8) были построены концентрационные зависимости работы адгезии (W_a) к поверхности тефлона водных растворов разветвленного ПВС различных средневязкостных молекулярных масс (рисунок 7).

$$W_a = \sigma_{21}\left(1+\cos\theta\right), \qquad (8)$$

где σ_{21} – поверхностное натяжение на границе раздела фаз «водный раствор ПВС − воздух»; $\cos\theta$ – косинус краевого угла смачивания тефлона водным раствором ПВС.

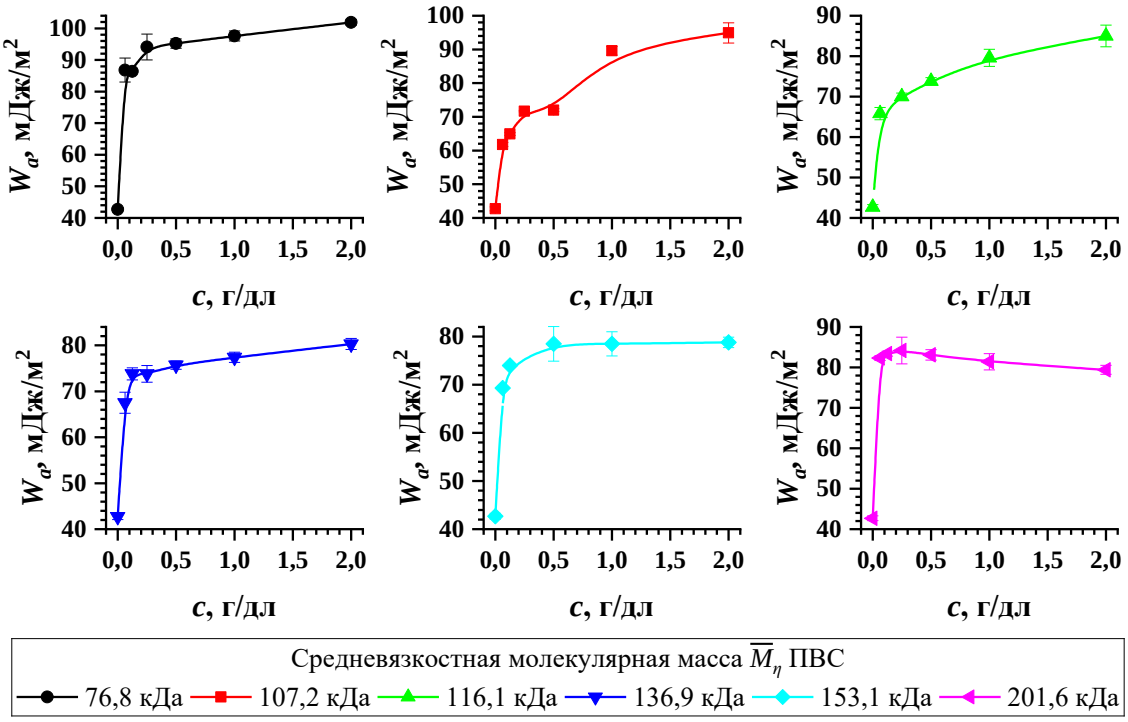


Рисунок 7 – Зависимость работы адгезии водных растворов ПВС с разной средневязкостной молекулярной массой к поверхности тефлона от концентрации полимера (температура 25°С)

Как видно, в области высоких средневязкостных молекулярных масс ПВС, обусловленных разветвлением его цепи, наблюдается эффект компенсации увеличения $\cos\theta$ уменьшением поверхностного натяжения σ_{21} с ростом концентрации растворенных макромолекул, так, что работа адгезии достигает максимального значения и почти не зависит от концентрации полимера уже при ее небольшом значении. Последнее обстоятельство в совокупности с разветвленной архитектурой синтезированных макромолекул ПВС позволяет предполагать возможность их использования в качестве стерического стабилизатора при синтезе полимерных микрочастиц и наночастиц. В связи с этим, была показана принципиальная возможность использования разветвленного ПВС для стабилизации микрочастиц полистирола, образующихся в результате радикальной суспензионной полимеризации стирола. Хотя линейный ПВС со степенью гидролиза

99% и продукт его химической модификации эпихлоргидрином в щелочной среде – разветвленный ПВС со средневязкостной молекулярной массой 201,6 кДа схожим образом снижали поверхностное натяжение на межфазной границе «вода–толуол», только разветвленный полимер обеспечивал стерическую стабилизацию микрочастиц полистирола. При этом вклад электростатической составляющей в стабилизацию микрочастиц полистирола был незначителен, в силу малого значения их электрокинетического потенциала, который составлял –9 мВ. По данным динамического лазерного светорассеяния среднечисловой диаметр микрочастиц полистирола, стабилизированных разветвленным ПВС, составил 5,4 мкм при значении *PDI*=0,007, что качественно согласуется с данными сканирующей электронной микроскопии (рисунок 8).

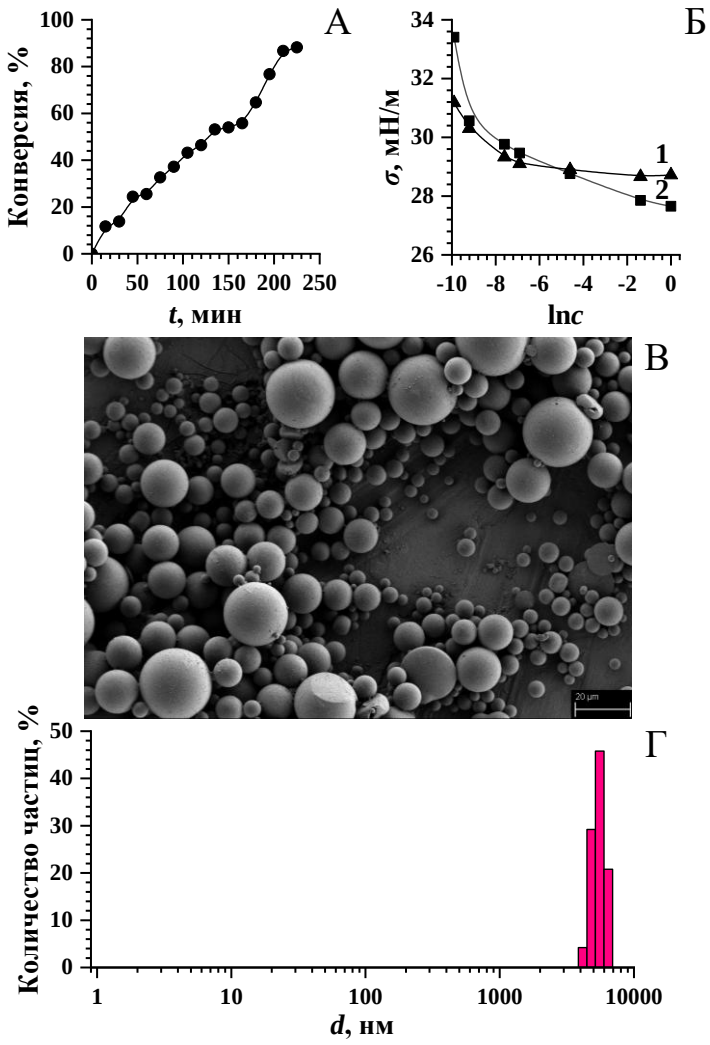


Рисунок 8 – Суспензионная полимеризация стирола в присутствии разветвленного ПВС (201,6 кДа) в качестве стабилизатора: А − кинетическая кривая (*T*=80°С, концентрация бензоилпероксида 1 масс. % в пересчете на мономер); Б − изотермы межфазного натяжения «водный раствор ПВС–толуол» (1 − линейный ПВС; 2 − разветвленный ПВС с $\bar{M}_\eta$=201,6 кДа); В – СЭМ полученных микрочастиц полистирола; Д − распределение количества микрочастиц полистирола по диаметру, основанное на данных ДЛС

Также разветвленный ПВС был использован для стабилизации наночастиц ПАНИ в водной дисперсионной среде. Показано, что добавление в реакционную систему разветвленного ПВС приводило не только к стерической стабилизации образующихся наночастиц ПАНИ, но и к значительному его влиянию на кинетические закономерности реакции полимеризации анилина. Кинетику окислительной полимеризации анилина в водном растворе разветвленного ПВС исследовали потенциометрическим методом. При этом в качестве основы был принят механизм окислительной полимеризации, объясняющий автокаталитическое протекание этой реакции

образованием комплексов с переносом заряда между мономером и окисленными участками цепи ПАНИ. Данный механизм, а также подходы к описанию кинетики окислительной полимеризации анилина были развиты ранее в работах Ю.В. Коршака, Я.О. Межуева, С.В. Осадченко и соавторов. Анализ кинетики окислительной полимеризации анилина с учетом адсорбции мономера на образующемся ПАНИ, формирующем новую фазу, ранее позволил вывести уравнение (9):

$$-\frac{\mathrm{d}C_M}{\mathrm{d}t} = k_1 C_M C_{Ox} + \frac{K_M k_2 \varepsilon \theta_\infty \left(C_M^0 - C_M\right) C_M}{K_M C_M + 1}, \qquad (9)$$

где C_M, C_{Ox} – текущая концентрация анилина и пероксодисульфата 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 (9) в предположении, что $K_M C_M \ll 1$, а каталитическая стадия имеет второй порядок, позволяет получить уравнение (10) линейное в координатах «$\ln[(C_M^0 - C_M)/C_M]$–t».

$$\ln\left(\frac{C_M^0 - C_M}{C_M}\right) = \xi' + k_2' C_M^0 t, \qquad (10)$$

где $k_2' = K_M k_2 \varepsilon \theta_\infty$ – эффективная константа скорости каталитической стадии второго порядка;

$\xi' = \ln\left|\dfrac{k_2' C_M^0 - \sqrt{4 r_1 k_2' + \left(k_2' C_M^0\right)^2}}{k_2' C_M^0 + \sqrt{4 r_1 k_2' + \left(k_2' C_M^0\right)^2}}\right|$; $r_1 = k_1 C_M C_{Ox}$ – скорость некаталитической стадии.

Напротив, если выполняется условие $K_M C_M \gg 1$, то каталитическая стадия имеет первый порядок и интегрирование уравнения (9) приводит к уравнению (11), линейному в координатах «$\ln(C_M^0 - C_M)$–t».

$$\ln\left(C_M^0 - C_M\right) = \xi'' + k_2'' t, \qquad (11)$$

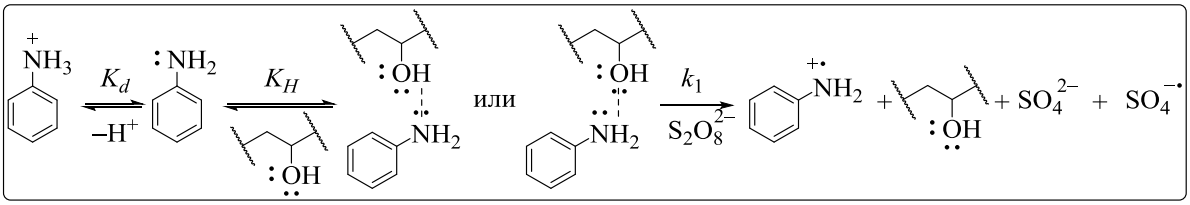
где $k_2'' = k_2 \varepsilon \theta_\infty$ – эффективная константа скорости каталитической стадии первого порядка;

$\xi'' = \ln\left|\dfrac{r_1}{k_2''}\right|$.

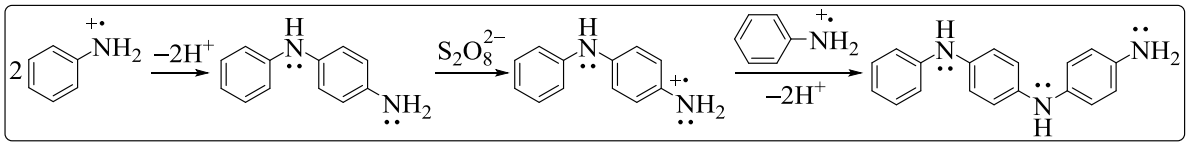
В обоих рассмотренных выше случаях предполагалось, что при t=0, скорость некаталитической стадии составляет $r_1 = k_1 C_M^0 C_{Ox}^0$ и принимается равной нулю при $t > 0$.

В данной работе, описанный ранее механизм полимеризации ароматических аминов, был модифицирован с учетом образования водородных связей между анилином и гидроксильными группами ПВС, как представлено на схеме 2.

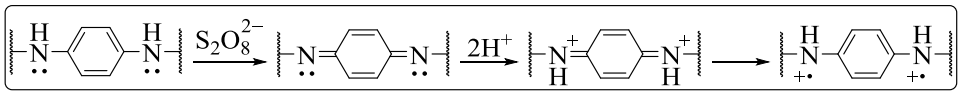
Некаталитическая стадия



Развитие цепи (быстро)



Окисление цепи (быстро)



Каталитическая стадия

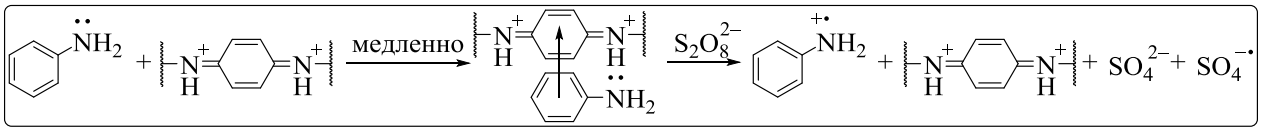


Схема 2 – Механизм полимеризации ароматических аминов с учетом образования водородных связей между анилином и гидроксильными группами ПВС

С учетом влияния образования водородных связей между гидроксильными группами ПВС и анилином на скорость некаталитической стадии, как показано на схеме 1, можно записать кинетическое уравнение (12).

$$r_1 = \frac{k_1 K_d K_H C_M^0 C_{Ox}^0 C_{PVA}^0}{C_{H^+}^0}, \qquad (12)$$

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.

После подстановки уравнения (12) в выражения для ξ' и ξ'' можно вычислить произведения констант $k_1K_dK_H$ по уравнениям (13) и (14) для случая реализации второго и первого порядка каталитической стадии полимеризации анилина соответственно.

$$k_1 K_d K_H = \frac{k_2' C_M^0 C_{H^+}^0}{4 C_{Ox}^0 C_{PVA}^0}\left[\left(\frac{1+e^{\xi'}}{1-e^{\xi'}}\right)^2 - 1\right], \qquad (13)$$

$$k_1 K_d K_H = \frac{k_2'' C_{H^+}^0 e^{\xi''}}{C_M^0 C_{Ox}^0 C_{PVA}^0}. \qquad (14)$$

Кинетические кривые окислительной полимеризации анилина в водных растворах разветвленного ПВС различных молекулярных масс были получены при температуре 5°С, 15°С,

25°C, 35°C и 45°C. Как видно, при температуре, превышающей 15°C наблюдался второй порядок каталитической стадии полимеризации анилина, а также удовлетворительная линеаризация экспериментальных кинетических данных в координатах «$\ln[(C_M^0-C_M)/C_M]$–t» (рисунок 9, А–Г). Напротив, при температуре 5°C порядок каталитической стадии полимеризации анилина был первым, что согласуется с удовлетворительной линеаризацией экспериментальных данных в координатах «$\ln(C_M^0-C_M)$–t» (рисунок 9, Д). Изменение порядка каталитической стадии связано с экзотермическим характером адсорбции мономера на образующихся в реакционной системе частицах, построенных цепями ПАНИ и ПВС, взаимодействующими посредством образования водородных связей. Таким образом, с уменьшением температуры можно ожидать увеличения константы равновесия K_M, что в соответствии с кинетическим уравнением (9) способствует уменьшению порядка каталитической стадии по мономеру.

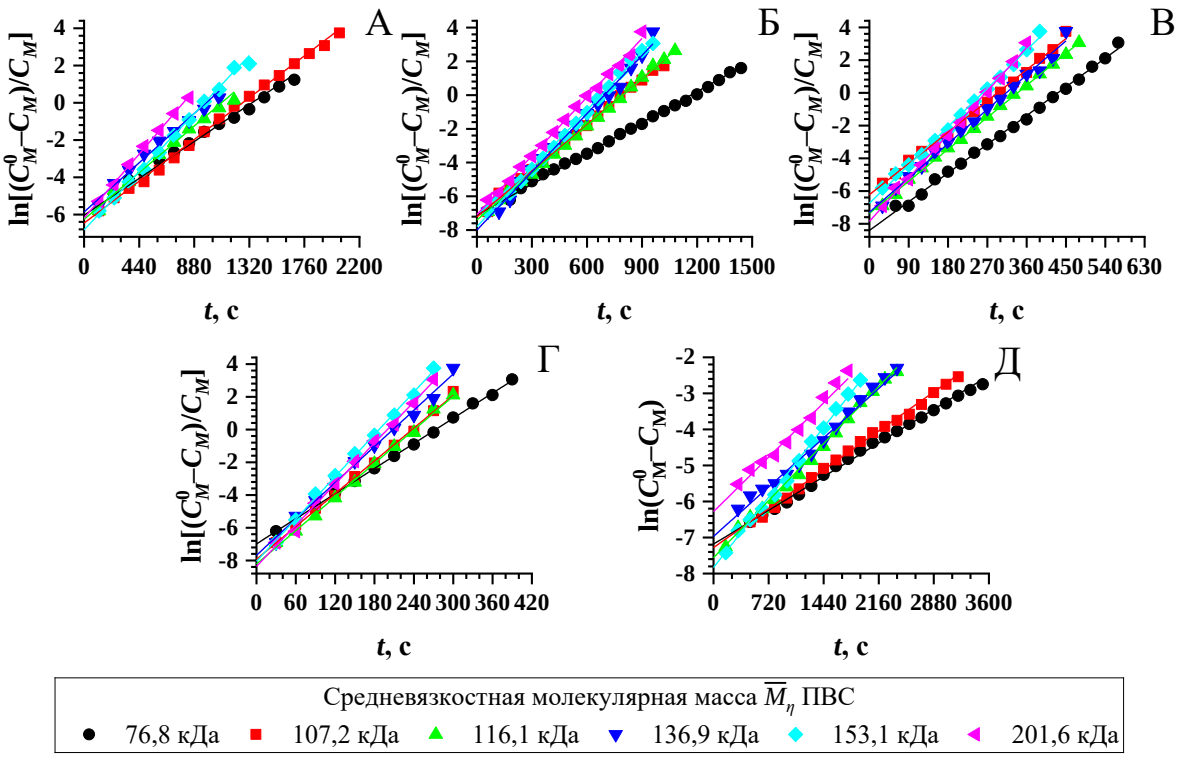


Рисунок 9 – Линейные анаморфозы в координатах «$\ln[(C_M^0-C_M)/C_M]$–t» для полимеризации анилина под действием пероксодисульфата аммония в присутствии линейного и разветвленного ПВС с различными средневязкостными молекулярными массами при температуре: А – 15°C, Б – 25°C, В – 35°C, Г – 45°C, Д – 5°C (C_M^0=0,1 М, C_{Ox}^0=0,125 М, C_{PVA}^0=0,15 М)

Вычисленные по тангенсу угла наклона линейных анаморфоз кинетических кривых константы скорости каталитической стадии, а также рассчитанные по уравнениям (13) и (14) произведения $k_1K_dK_H$, приведены в таблице 2. Значения энергии активации каталитической стадии (E_{a2}), а также суммы $E_{a1}+\Delta_dH+\Delta_HH$, характеризующей влияние температуры на скорость некаталитической стадии полимеризации анилина в водных растворах разветвленного ПВС различных молекулярных масс, приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Кинетические параметры каталитической и некаталитической стадии окислительной полимеризации анилина в водных растворах разветвленного ПВС

$\bar{M}_\eta$, кДа	T, °C				E_{a2}, кДж/моль	T, °C				$E_{a1}+\Delta_d H+\Delta_H H$, кДж/моль
	15	25	35	45		15	25	35	45	
	k'_2, л/(моль·с)					$k_1K_dK_H\cdot10^7$, л/(моль·с)				
76,8	0,045	0,061	0,195	0,256	48,3	1,86	3,65	7,48	39,87	75
107,2	0,051	0,091	0,212	0,334	49,1	1,32	4,28	13,52	22,76	73
116,1	0,057	0,093	0,217	0,342	47,0	2,21	5,66	9,30	11,74	42
136,9	0,060	0,115	0,233	0,369	46,3	4,95	5,04	9,21	15,17	30
153,1	0,071	0,115	0,260	0,431	47,2	2,15	4,11	13,49	18,34	57
201,6	0,078	0,116	0,295	0,419	45,1	5,28	6,27	8,44	8,87	14

Энергия активации каталитической стадии полимеризации анилина в присутствии разветвленного ПВС превышала на 8−12 кДж/моль ее значение, определенное при проведении этой реакции в воде без добавления полимеров-стабилизаторов. Последнее обстоятельство можно объяснить пространственными препятствиями со стороны захваченных из водного раствора макромолекул разветвленного ПВС формированию комплексов с переносом заряда между мономером и окисленными участками цепи ПАНИ в адсорбционном слое. С другой стороны, с увеличением средневязкостной молекулярной массы разветвленного ПВС в водном растворе константы скорости каталитической стадии возрастают, что может быть следствием увеличения локальной концентрации гидроксильных групп внутри макромолекулярных клубков. При этом гидроксильные группы разветвленного ПВС могут образовывать водородные связи с молекулами мономера, способствуя их локальному концентрированию. Данное предположение согласуется с обнаруженным линейным увеличением константы скорости каталитической стадии полимеризации анилина с ростом концентрации разветвленного ПВС ($\bar{M}_\eta$=201,6 кДа) (рисунок 10, А). Напротив, величина произведения $k_1K_dK_H$ убывала обратно пропорционально концентрации разветвленного ПВС в реакционной системе, что согласуется с кинетическим уравнением (13), выведенным в предположении об образовании водородных связей между гидроксильными группами разветвленного полимера-стабилизатора и мономером (рисунок 10, Б).

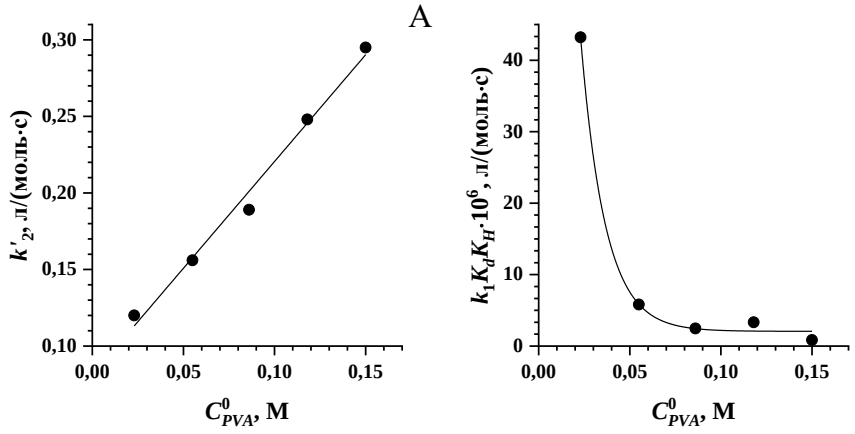


Рисунок 10 – Зависимости в координатах «k'_2–C^0_{PVA}» – А и «$k_1K_dK_H$–C^0_{PVA}» – Б (разветвленный ПВС с $\bar{M}_\eta$=201,6 кДа, C^0_M=0,1 М, C^0_{Ox} =0,125 М, 35°С)

Образование водородных связей между вторичными аминогруппами цепи ПАНИ и гидроксильными группами разветвленного ПВС согласуется с данными ИК-спектроскопии. Также в ИК-спектрах (рисунок 11) в области 3150–3500 $см^{-1}$ проявляются два максимума поглощения. Показано, что с увеличением средневязкостной молекулярной массы ПВС, вызванным разветвлением его цепи, наблюдается рост интенсивности полос валентных колебаний N–H и O–H связей в области 3150–3500 $см^{-1}$, что указывает на образование водородных связей между этими функциональными группами (рисунок 11).

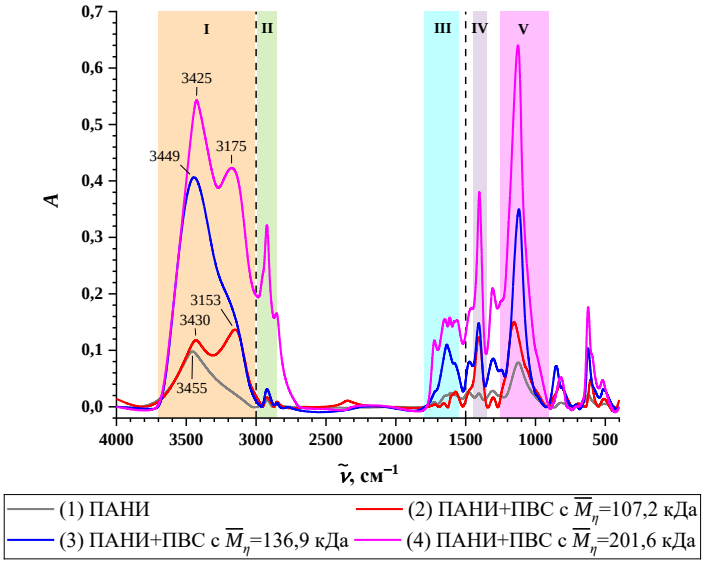


Рисунок 11 – ИК-спектры ПАНИ и интерполимерных комплексов ПАНИ с разветвленным ПВС различной средневязкостной молекулярной массы

Таким образом, с увеличением средневязкостной молекулярной массы разветвленного ПВС, добавленного в реакционную систему, можно ожидать прироста эффективности стерической стабилизации частиц продуктов окислительной полимеризации анилина. Данное предположение согласуется со значительным уменьшением *z*-среднего диаметра частиц продуктов окислительной полимеризации анилина в присутствии разветвленного ПВС с ~500 нм до 185−190 нм, а также трансформацией бимодального распределения в унимодальное при увеличении средневязкостной молекулярной массы полимера-стабилизатора с 107 кДа до 153 кДа (рисунок 12, таблица 3).

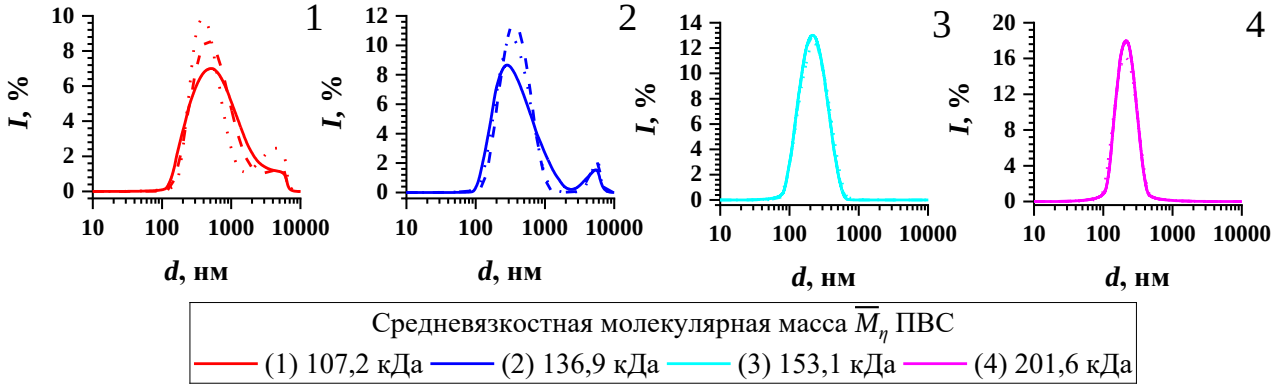


Рисунок 12 – Распределение по диаметрам частиц дисперсной фазы, построенных цепями ПАНИ и разветвленного ПВС со средневязкостными молекулярными массами (C^0_M=0,01 М, C^0_{Ox}=0,125 М, C^0_{PVA}=0,45 М, T=35°С)

Таблица 3 – Параметры, характеризующие распределение по диаметру частиц, построенных цепями разветвленного ПВС и ПАНИ

$\bar{M}_\eta$, кДа	Распределение	Z-средний диаметр $\bar{d}_z$, нм	Индекс полидисперсности *PDI*
107,2	Бимодальное	475,8 (81,1%) 3432 (18,9%)	0,377
136,9		367,5 (94,6%) 4936 (5,4%)	0,381
153,1	Унимодальное	186,5	0,181
201,6		188,0	0,099

Таким образом, разветвление цепи линейного ПВС в результате модификации эпихлоргидрином в щелочной среде открывает перспективы его использования для стерической стабилизации микрочастиц и наночастиц, образующихся в радикальной суспензионной полимеризации, а также в дисперсионной окислительной полимеризации ароматических аминов.

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 аминогруппами 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°С до 15°С 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 РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ АВТОРОМ:

1. **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 Y.O. Colloidal Properties and Potential Applications of Branched Poly(Vinyl Alcohol) // Colloids and Interfaces. – 2026. – Vol. 10, № 3. – P. 41. DOI: 10.3390/colloids10030041 (*Scopus, Web of Science*)

2. **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. DOI: 10.1002/macp.202500283 (*Scopus, Web of Science*)

3. **Гривин А.В.** Стерическая стабилизация наночастиц полианилина в водных растворах разветвленного поливинилового спирта / **А.В. Гривин**, А.М. Нечаева, В.А. Захарова, О.В. Баранов, Я.О. Межуев // X Бакеевская Всероссийская с международным участием школа-конференция для молодых ученых «Макромолекулярные нанообъекты и полимерные композиты». 06 – 09 октября 2025 г. – Россия, г. Москва. – С. 74.

4. **Гривин А.В.** Исследование кинетики процесса окислительной полимеризации анилина в присутствии поливиниловых спиртов различной степени разветвления / **А.В. Гривин**, Д.А. Кабанов, И.С. Федько, Я.О. Межуев, И.И. Крайник // XVII Международная научно-практическая конференция: Образование и наука для устойчивого развития. 15 – 18 апреля 2025 г. – Россия, г. Москва. – Ч. 1. – С. 207 - 208.

5. Кабанов Д.А. Получение разветвленных поливиниловых спиртов в качестве стабилизаторов суспензионной полимеризации / Д.А. Кабанов, И.С. Федько, **А.В. Гривин**, Я.О. Межуев, И.И. Крайник // XVII Международная научно-практическая конференция: Образование и наука для устойчивого развития. 15 – 18 апреля 2025 г. – Россия, г. Москва. – Ч. 1. – С. 228 - 229.

6. Fedko I.S. The effect of the branched polyvinyl alcohol on the kinetics of aniline oxidative polymerization / I.S. Fedko, D.A. Kabanov, **A.V. Grivin**, Y.O. Mezhuev, I.I. Kraynik // XVII Международная научно-практическая конференция: Образование и наука для устойчивого развития. 15 – 18 апреля 2025 г. – Россия, г. Москва. – Ч. 2. – С. 20 - 21.

7. **Гривин А.В.** Окислительная полимеризация анилина в присутствии водорастворимых стабилизаторов на основе разветвленного поливинилового спирта / **А.В. Гривин**, Хуань Ж., Д.А. Кабанов, И.С. Федько, И.И. Крайник // XXVIII Всероссийская конференция молодых ученых-химиков (с международным участием). 15 – 17 апреля 2025 г. – Россия, г. Нижний Новгород. – С. 253 - 254.

8. **Гривин А.В.** Исследование кинетики процесса окислительной полимеризации анилина в присутствии поливиниловых спиртов различной степени разветвления / **А.В. Гривин**, Д.А. Кабанов, И.С. Федько, И.И. Крайник // Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2025». 14 – 18 апреля 2025 г. – Россия, г. Москва. – С. 118.