

## КИНЕТИКА ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПИРРОЛА В ВОДНОМ РАСТВОРЕ ПОЛИ(N-ВИНИЛПИРРОЛИДОНА)

Я. О. Межуев, Ю. В. Коршак, М. И. Штильман, А. И. Пискарева, И. В. Соловьева

*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева*

Поступила в редакцию 30.12.2012 г.

**Аннотация.** Исследована кинетика окислительной полимеризации пиррола в водном растворе в присутствии поли(N-винилпирролидона). Показано наличие автокатализа, построена кинетическая модель и определены ее параметры, а также проведен анализ влияния поли(N-винилпирролидона) на значения энергий активации элементарных стадий.

**Ключевые слова:** пиррол, кинетика, механизм, поли(N-винилпирролидон) полимеризация.

**Abstract.** The kinetics of oxidative polymerization of pyrrole in an aqueous solution with poly(N-vinylpyrrolidone) was studied. It was shown that autocatalysis takes place. The kinetic model and its parameters were determined. The influence of poly(N-vinylpyrrolidone) on the values of activation energies of elementary stages was analyzed.

**Key words:** pyrrole, kinetics, mechanism, poly(N-vinylpyrrolidone), polymerization.

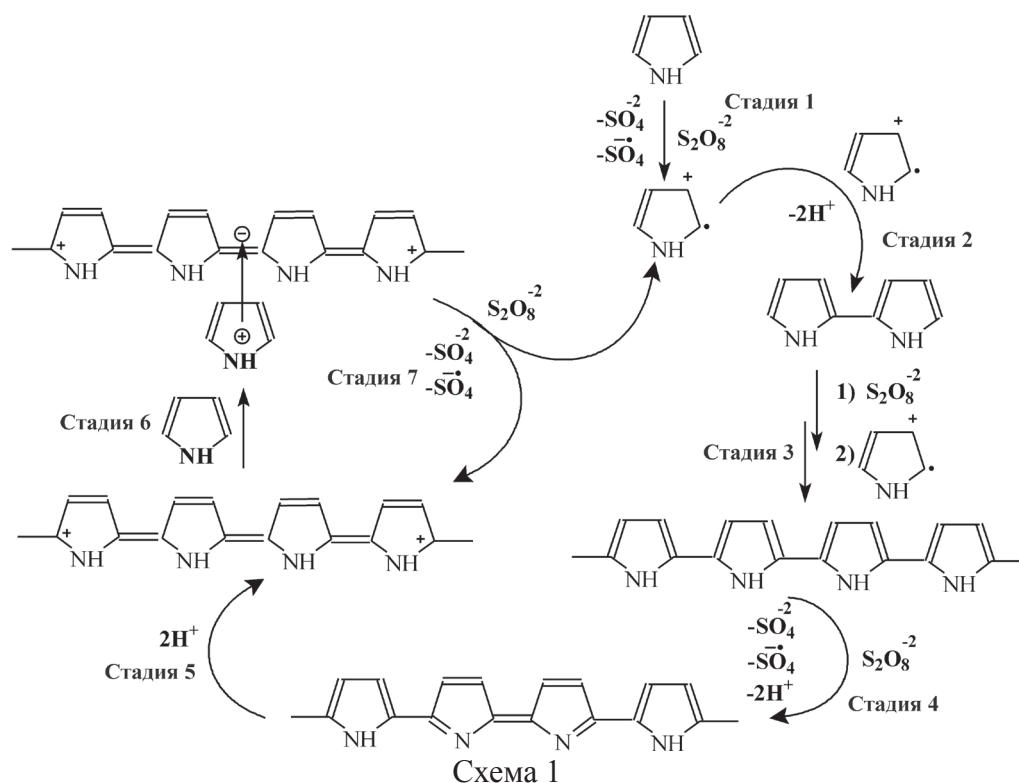
### ВВЕДЕНИЕ

Известно, что полипиррол является сшитым полимером и не образует истинных растворов ни в одном из известных растворителей, что обуславливает ряд трудностей его исследования, переработки и применения. В этом отношении особый интерес представляют стабилизированные дисперсии полипиррола в воде в присутствии ряда водорастворимых полимеров, таких как поли(N-винилпирролидон) (ПВП), поливиниловый спирт и полиэтиленоксид [1-4]. Известно, что введение ПВП в реакционную систему позволяет получать стабилизированные водные дисперсии полипиррола с размерами частиц 100 – 200 нм [1].

Ранее в работе [5] было показано наличие автокатализа при окислительной полимеризации пиррола в отсутствие ПВП и предложен механизм, допускающий образование комплекса с переносом заряда между электронодефицитными фрагментами цепи полипиррола и электроноизбыточным мономером (Схема 1).

© Межуев Я. О., Коршак Ю. В., Штильман М. И., Пискарева А. И., Соловьева И. В., 2013

Окислительная полимеризация пиррола начинается с медленной стадии одноэлектронного переноса с молекулы пиррола на пероксидисульфат-ион с образованием катион-радикалов пиррола (Схема 1, стадия 1) и последующей быстрой рекомбинации катион-радикалов пиррола (Схема 1, стадия 2). Последовательное повторение стадий одноэлектронного переноса, ответственного за образование катион-радикалов пиррола и их рекомбинации приводит к формированию олигомеров пиррола, а затем и полипиррола, как это ранее отмечалось многими авторами (Стадия 3, схема 1)[6]. Олигомеры полипиррола подвержены дальнейшему окислению (Стадия 4, схема 1) и протонированию в кислой среде (Стадия 5, схема 1) [6], что приводит к возникновению значительного электронного дефицита на некоторых участках его цепей. Далее следует медленное образование комплекса с переносом заряда между электронодефицитными фрагментами цепи олигомеров пиррола и электроноизбыточным мономером (Стадия 6, схема 1). Последующее быстрое окисление этого комплекса приводит к образованию катион-радикалов пиррола



(Стадия 7, схема 1) и объясняет наблюдаемый эффект автокаталитического ускорения.

Принимая стадии одноэлектронного переноса (Стадия 1, схема 1) и комплексообразования (Стадия 6, схема 1) медленными, в работе [5] показана справедливость кинетического уравнения (1) вплоть до конверсии пиррола 75%.

$$-d[\text{Pyr}]/dt = k_1[\text{Pyr}][\text{Ox}] + k_2[\text{PPyr}][\text{Pyr}], \quad (1)$$

где:  $[\text{Pyr}]$  – текущая концентрация пиррола;  $[\text{PPyr}]$  – концентрация полипиррола;  $[\text{Ox}]$  – текущая концентрация окислителя;  $k_1$  – константа скорости одноэлектронного переноса с молекулы пиррола на пероксидисульфат-ион;  $k_2$  – константа скорости комплексообразования,  $t$  – время.

Настоящая работа посвящена рассмотрению кинетических особенностей окислительной полимеризации пиррола в водном растворе ПВП.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В 50мл дважды дистиллированной воды растворяют 0.111г ПВП «Fluka», молекулярной массой 40000. Затем в полученном растворе растворяют 0.067г пиррола «ХЧ». Также растворяют 0.456г пероксидисульфата аммония «ЧДА» в 50мл дважды дистиллированной

воды. Растворы термостатируют в течение 30 минут, после чего смешивают в реакторе на 250мл и продувают аргоном. Окислительная полимеризация пиррола проводится при температурах 25, 30 и 350С соответственно. Так как в процессе окислительной полимеризации пиррола выделяются протоны (Схема 2), то за ходом реакции следят по показаниям рН-метра (Экотест-2000) вплоть до прекращения изменения его показаний во времени.

Исследование строения системы полипиррол – ПВП проводилось методом ИК-спектроскопии (спектрофотометр NICOLET - 380). В 50мл дважды дистиллированной воды последовательно растворяют 0.444г ПВП (40000) и 0.067г пиррола. Также в 50мл дважды дистиллированной воды растворяют 0.456г пероксидисульфата аммония «ЧДА». Растворы термостатируют в течение 30 минут при температуре 25 °С, после чего смешивают в реакторе на 250мл и продувают аргоном. По истечению 24 часов реакцию смесь подвергают диализу, затем замораживают и лиофильно сушат (CHRISTR LPHA 1-4LD). Для удаления остаточной воды систему полипиррол - ПВП переносят в вакуумный сушильный шкаф и сушат при 40 °С с ловушкой наполненной жидким азотом. 10<sup>-3</sup>г получен-

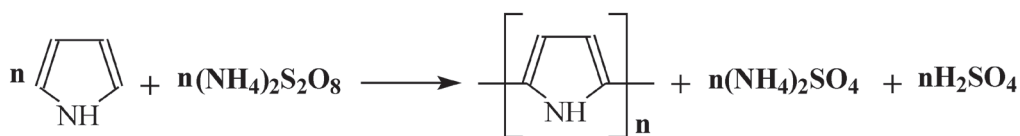


Схема 2

ного образца прессуют с 0,1г бромида калия и далее снимают ИК-спектр с таблетки. Также снимают ИК-спектр с таблетки, полученной прессованием 10<sup>-3</sup>г чистого ПВП с 0.1г бромида калия.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Особенностью окислительной полимеризации пиррола в водном растворе ПВП является образование устойчивой дисперсии без выпадения осадка полипиррола. Образец, полученный лиофильной сушкой водного раствора системы полипиррол – ПВП, также растворим в воде. В настоящей работе методом ИК-спектроскопии показано образование водородных связей N-H---O=C между составными повторяющимися звеньями полипиррола и поли(N-винилпирролидона). ИК-спектры чистого ПВП и комплекса полипиррол - ПВП в области 1500 – 1700см<sup>-1</sup> приведены на Рис.1.

Максимум поглощения в области 1658см<sup>-1</sup>, соответствует валентным колебаниям амид-

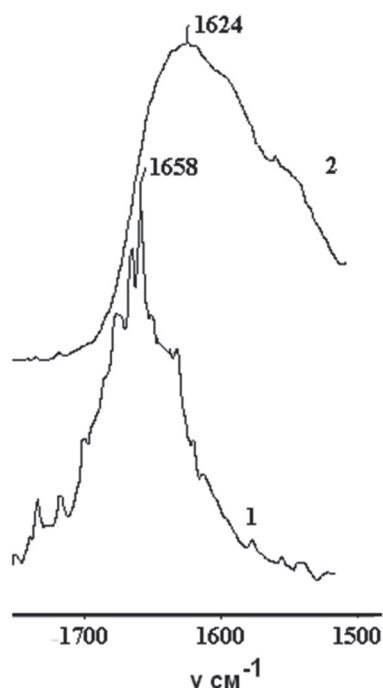


Рис.1. ИК-спектры чистого ПВП – (1) и комплекса полипиррол – ПВП –(2).

ного карбонила чистого ПВП, а максимум поглощения в области 1624см<sup>-1</sup>, соответствует валентным колебаниям амидного карбонила системы полипиррол-ПВП. Значительное уменьшение волнового числа и уширение максимума поглощения амидного карбонила, свидетельствуют об образовании прочной водородной связи между составными повторяющимися звеньями полипиррола и ПВП.

С целью выявления влияния добавок ПВП на скорость окислительной полимеризации пиррола была исследована кинетика его полимеризации в водном растворе в присутствии ПВП под действием пероксидисульфата аммония при трех различных температурах 25, 30 и 35 °С. Кинетические измерения проводились потенциометрически: измерением рН реакционной среды через равные промежутки времени вплоть до достижения его постоянного значения. Экспериментальные данные по зависимости рН реакционной среды от времени были пересчитаны в зависимость текущей концентрации протонов от времени (Рис. 2А), согласно уравнению (2).

$$[\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}} \quad (2)$$

Зависимости текущей концентрации протонов от времени (Рис. 2А) были пересчитаны в зависимости текущей концентрации пиррола от времени (Рис.2 Б), согласно уравнению (3).

$$[\text{Pyr}] = [\text{Pyr}]_0 - k([\text{H}^+] - [\text{H}^+]_0)/k, \quad (3)$$

где: [Pyr]<sub>0</sub>, [Pyr]– начальная и текущая концентрации пиррола; [H<sup>+</sup>]<sub>0</sub>, [H<sup>+</sup>] – начальная и текущая концентрации протонов в реакционной системе; k = ([H<sup>+</sup>]<sub>к</sub> – [H<sup>+</sup>]<sub>0</sub>)/[Pyr]<sub>0</sub> – количество протонов выделяющихся на один моль вступившего в реакцию пиррола; [H<sup>+</sup>]<sub>к</sub> – конечная концентрация протонов.

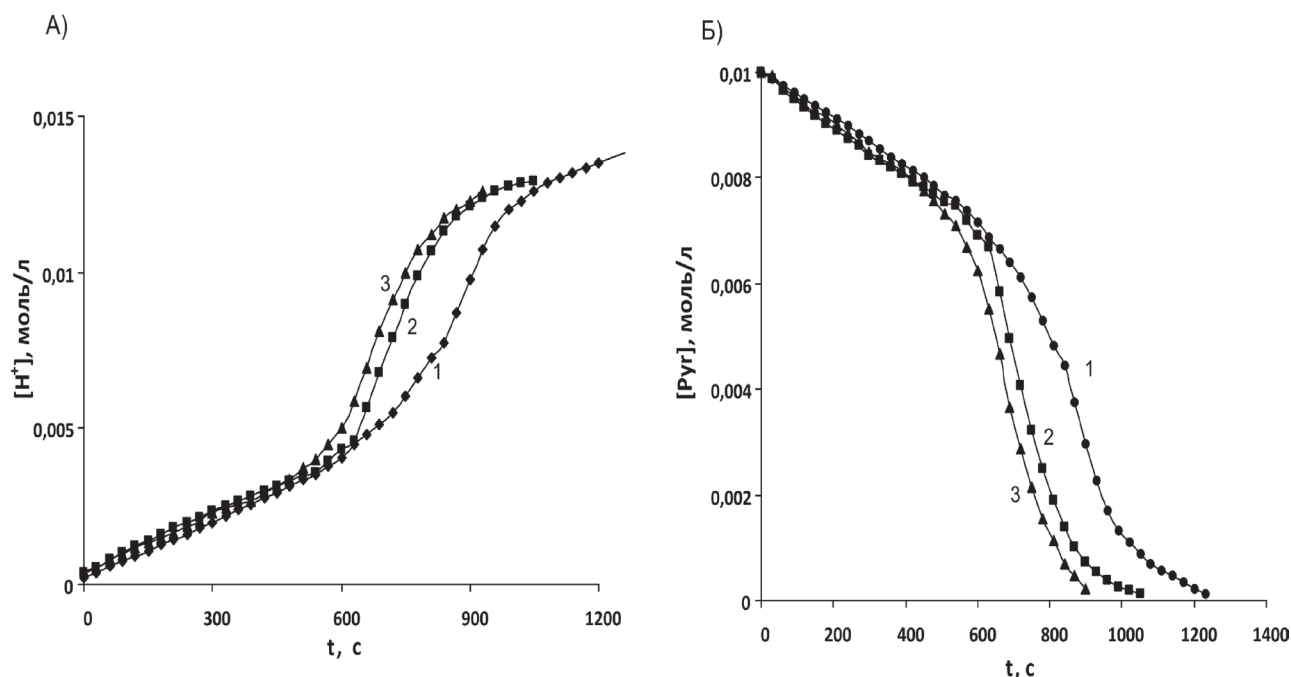


Рис.2. Зависимости текущих концентраций А) -  $[H^+]$  и Б)- $[Pyr]$  от времени (t,c) ( $[Pyr]_0=0.01$  моль/л,  $[Ox]_0=0.02$  моль/л). Концентрация ПВП в расчете на составное повторяющееся звено ( $[PVP]_0=0.01$  моль/л).

Полученные экспериментальные кинетические кривые свидетельствуют об автокаталитическом течении окислительной полимеризации пиррола в присутствии ПВП. Принимая справедливость кинетического уравнения (1) ранее выведенного для случая окислительной полимеризации пиррола [5] в отсутствие ПВП, возможно рассчитать константы скорости  $k_1$  и  $k_2$ . Принимая во внимание уравнения материального баланса (4) и (5)

$$[Ox] = [Ox]_0 - ([Pyr]_0 - [Pyr]) \quad (4)$$

$$[PPyr] = ([Pyr]_0 - [Pyr]) \quad (5)$$

уравнение (1) может быть записано в явном виде (6).

$$-\frac{d[Pyr]}{dt} = k_1[Pyr]([Ox]_0 - ([Pyr]_0 - [Pyr])) + k_2([Pyr]_0 - [Pyr])[Pyr] \quad (6)$$

В начальный момент времени, когда концентрация олигомеров пиррола мала ( $[Pyr]_0 \approx [Pyr]$ ), а скорость окислительной полимеризации определяется скоростью одноэлектронного переноса с молекулы пиррола на

пероксидисульфат-ион, кинетика подчиняется уравнению второго порядка (7).

$$-d[Pyr]/dt = k_1[Pyr]([Ox]_0 - ([Pyr]_0 - [Pyr])), \quad (7)$$

Интегрирование дифференциального уравнения (7) позволяет получить искомое уравнение кинетической кривой (8).

$$\frac{1}{[Pyr]} + \frac{1}{[Ox]_0 - [Pyr]_0} = \frac{[Ox]_0 \exp(k_1([Ox]_0 - [Pyr]_0)t)}{[Ox]_0 - [Pyr]_0} / [Pyr]_0, \quad (8)$$

Логарифмирование уравнения (8) с учетом начальных условий  $[Pyr]_0 = 0.01$  моль/л и  $[Ox]_0 = 0.02$  моль/л, приводит к уравнению (9) линейному в координатах « $100 \ln(\frac{1}{[Pyr]} + 100) - t$ ».

$$100 \ln(1/[Pyr] + 100) = 529.8 + k_1 t \quad (9)$$

Зависимости в координатах « $100 \ln(\frac{1}{[Pyr]} + 100) - t$ », построенные по дан-

ными о текущей концентрации пиррола во времени при температурах 25, 30 и 35 °С линей-

ны и приведены на Рис.3.

Кинетика одноэлектронного переноса с молекулы пиррола на пероксидисульфат-ион подчиняется уравнению второго порядка (Рис.3) с константами скоростей 0.024; 0.026; 0.028 л/(моль·с) при температурах 25, 30 и 35 °С соответственно. Энергия активации одноэлектронного переноса с молекулы пиррола на пероксидисульфат-ион в присутствии ПВП составляет 12кДж/моль.

Обращает на себя внимание значительное понижение энергии активации одноэлектронного переноса с 84кДж/моль в отсутствии ПВП [5], до 12кДж/моль в присутствии ПВП, что может быть объяснено сольватацией переходного состояния одноэлектронного переноса, обладающего выраженным положительным зарядом на пиррольном кольце, нуклеофильным кислородом амидной груп-

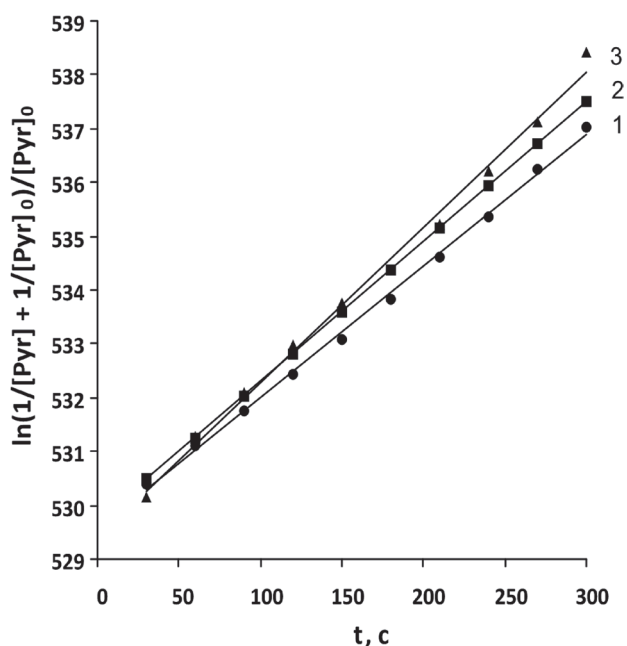


Рис.3 Зависимость в координатах « $100\ln(1/[Pyr] + 100) - t$ » для трех различных температур 1-25°С, 2-30°С и 3-35°С.

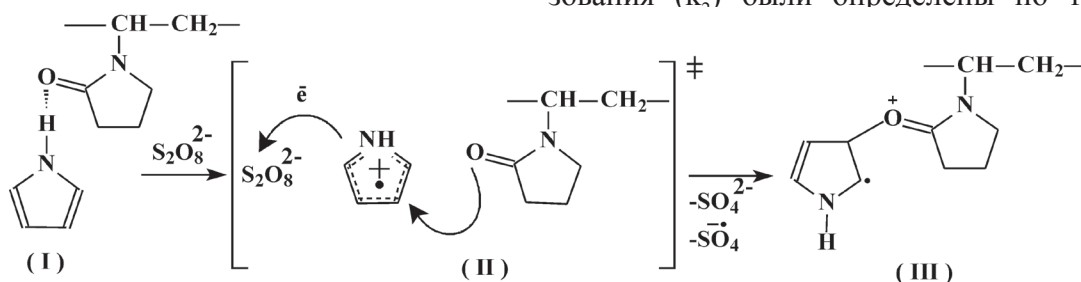


Схема 3.

пы ПВП (Схема 3).

Вероятно, одноэлектронный перенос заканчивается образованием оиевой формы катион-радикала пиррола (Схема 3, соединение III), как это ранее отмечалось для случая катионной полимеризации виниловых мономеров в амидных растворителях[7].

С увеличением конверсии мономера увеличивается концентрация олигомеров пиррола и полипиррола оказывающих автокаталитическое действие (Схема 1). При высоких конверсиях пиррола, когда концентрация олигомеров пиррола и полипиррола велика, общая скорость окислительной полимеризации определяется скоростью образования комплекса с переносом заряда, а скоростью одноэлектронного переноса можно пренебречь. Это приближение позволяет упростить уравнение (1) в области высоких конверсий пиррола и использовать уравнение (10).

$$-\frac{d[Pyr]}{dt} = k_2[Pyr][Pyr], \quad (10)$$

С учетом уравнения материального баланса по концентрации пиррола (5) уравнение (10) можно представить в явном виде (11).

$$-\frac{d[Pyr]}{dt} = k_2([Pyr]_0 - [Pyr])[Pyr] \quad (11)$$

Интегрирование дифференциального уравнения (11) позволяет получить искомое уравнение кинетической кривой (12), справедливое в области высоких конверсий пиррола.

$$\ln\left(\frac{[Pyr]_0 - [Pyr]}{[Pyr]}\right) / [Pyr]_0 = k_2 t + C, \quad (12)$$

где: C-константа интегрирования.

Константы скорости комплексообразования ( $k_2$ ) были определены по танген-

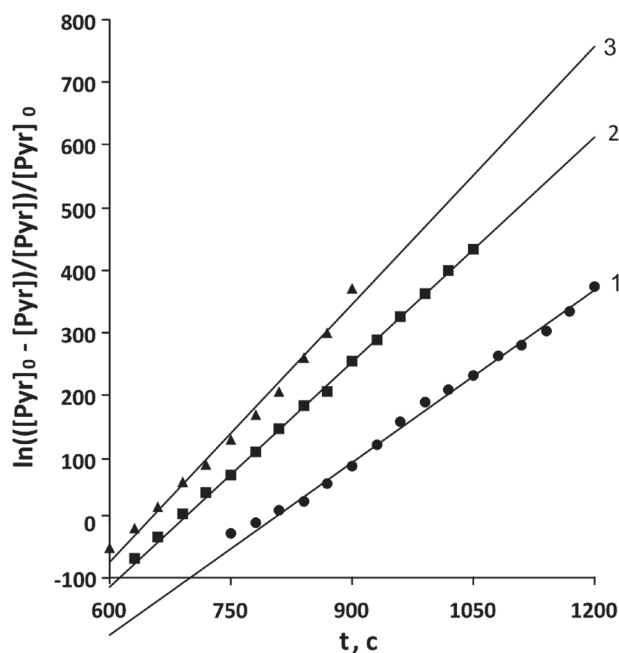


Рис.4 Зависимость в координатах  $\langle \ln([Pyrr]_0 - [Pyrr])/[Pyrr] / [Pyrr]_0 - t \rangle$  для трех различных температур 1-25 °C, 2-30 °C и 3-35 °C.

су угла наклона прямых в координатах  $\langle \ln([Pyrr]_0 - [Pyrr])/[Pyrr] / [Pyrr]_0 - t \rangle$  при трех различных температурах 25, 30 и 35 °C (Рис.4) и составляют 0.913, 1.17 и 1.371 л/(моль с) соответственно. Энергия активации комплексообразования составляет 31 кДж/моль.

В отсутствие ПВП увеличение температуры приводит к увеличению скорости коагуляции системы полипиррол - вода, что проявляется в отрицательном значении энергии активации комплексообразования, равном -81 кДж/моль [5]. Значительное увеличение энергии активации комплексообразования при введении ПВП, сопровождающееся изменением ее знака, связано с увеличением агрегативной устойчивости образующейся дисперсии полипиррол - ПВП.

Увеличение константы скорости комплексообразования в присутствии ПВП связано с уменьшением размера частиц дисперсной фазы полипиррола и увеличением их удельной поверхности. Увеличение удельной поверхности стабилизированных частиц по-

липиррола приводит к увеличению эффективной концентрации электронодефицитных фрагментов цепей полипиррола ответственных за эффект автокатализа и в итоге к увеличению скорости окислительной полимеризации пиррола.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Методом ИК – спектроскопии установлено, что причиной стабилизации частиц полипиррола в водном растворе ПВП является образование водородных связей.

2. Показано уменьшение энергии активации одноэлектронного переноса в присутствии ПВП, что объяснено сильной сольватацией переходного состояния одноэлектронного переноса.

3. Обнаружено увеличение энергии активации комплексообразования в присутствии ПВП, что объяснено уменьшением размера частиц полипиррола с одновременным увеличением агрегативной устойчивости системы в целом.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Arms S.P. Aqueous Dispersions of Electrically Conducting Monodisperse Polypyrrole Particles / S.P. Arms, J.F. Miller, B. Vincent // *J. Coll. Interf. Sci.* – 1987. – V.11, № 2. – P. 410 – 415.
- Armes S.P. Poly(vinyl pyridine)-based stabilizers for aqueous polypyrrole latices / S.P. Armes, M. Aldissi, S.F. Agnew // *Synth. Met.* – 1989. – V.28. – P.837 – 843.
- Talaie A. Advanced conductive paints using smart colloidal polymeric composites fabrication and computer classification / A. Talaie, H. Eisazaden // *Iranion Polym. J.* – 1999. – V. 8, № 4. – P. 241 – 243.
- Kim J.H. Revelation of Facilitated Olefin Transport through Silver-Polymer Complex Membranes using Anion Complexation / J.H. Kim [et al.] // *Macromol.* – 2003. – V.36. – P. 4577 – 4581.
- Межуев Я.О. Кинетика и механизм окислительной полимеризации пиррола пероксидисульфатом аммония в водном растворе / Я.О. Межуев [и др.] // *Вестник ВГУ.*

---

Межуев Ярослав Олегович — к.х.н., главный специалист УНЦ «Биоматериалы» Российского химико-технологического университета им. Д. И. Менделеева; e-mail: valsorja@mail.ru

Коршак Юрий Васильевич — д.х.н., профессор УНЦ «Биоматериалы» Российского химико-технологического университета им. Д. И. Менделеева; e-mail: yukorshak@yandex.ru

Штильман Михаил Исаакович — д.х.н., профессор, руководитель УНЦ «Биоматериалы» Российского химико-технологического университета им. Д. И. Менделеева; e-mail: shtilmanm@yandex.ru

Пискарева Александра Ивановна — соискатель, ведущий инженер УНЦ «Биоматериалы»; e-mail: aida\_dmd@mail.ru

Соловьева Ирина Владимировна — магистрант УНЦ «Биоматериалы» Российского химико-технологического университета им. Д. И. Менделеева; e-mail: solovyovasolo@mail.com

*Mezhuev Yaroslav O.* — Chief specialist of scientific center “Biomaterials” D.I. Mendeleev University for Chemistry Technologies of Russia; e-mail: valsorja@mail.ru

*Korshak Yu. V.* — Professor, scientific center “Biomaterials” D.I. Mendeleev University for Chemistry Technologies of Russia; e-mail: yukorshak@yandex.ru

*Shtilman Mikhail. I.* , — Professor, chief of scientific center “Biomaterials” D.I. Mendeleev University for Chemistry Technologies of Russia, e-mail: shtilmanm@yandex.ru

*Piskareva Alexandra I.* — Chief engineer of scientific center “Biomaterials” D.I. Mendeleev University for Chemistry Technologies of Russia; e-mail: aida\_dmd@mail.ru

*Solovyova Irina V.* — magistant of scientific center “Biomaterials” D.I. Mendeleev University for Chemistry Technologies of Russia; e-mail: solovyovasolo@mail.com