

УДК 541.64:543.943

ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ДИФЕНИЛАМИНА. МЕТОДЫ СИНТЕЗА, СТРУКТУРА ПОЛИМЕРОВ

© 2006 г. А. В. Орлов, С. Ж. Озкан, Г. Н. Бондаренко, Г. П. Карпачева

Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиеva

Российской академии наук
119991 Москва, Ленинский пр., 29

Поступила в редакцию 19.05.2005 г.
Принята в печать 16.08.2005 г.

Рассмотрены три способа химической окислительной полимеризации дифениламина – в растворах серной кислоты, смеси H_2SO_4 – *трет*-бутанол и в межфазном процессе. Показано, что продукты наибольшей ММ образуются в межфазном процессе. В гомогенной среде начинают преобладать реакции окислительного гидролиза и обрыва цепи. Изучено влияние условий полимеризации, таких как концентрация реагентов, их отношение, температура реакции на выход и молекулярно-массовые характеристики полидифениламина. Методом ИК-спектроскопии исследована структура полученных продуктов. Установлено, что даже при избытке персульфата аммония степень окисления полидифениламина сравнительно мала, а процесс роста цепи протекает по типу С–С-присоединения, а не N–C, как в случае анилина.

ВВЕДЕНИЕ

Несмотря на более чем вековую историю, интерес к полимерам на основе анилина и его производных увеличивается год от года, что объясняется простотой их синтеза, высокой стабильностью и комплексом ценных электрофизических свойств [1, 2].

Развитие технологических аспектов химии полианилина идет по двум основным направлениям – разработка новых методов синтеза и расширение круга мономеров окислительной полимеризации.

По первому направлению имеется ряд научных достижений, примером чему служат работы по темплейтной [3, 4], интеркаляционной [5, 6], пограничной полимеризации [7, 8]. По второму направлению пока не получено значимых результатов. Использование различных алкил- [9, 10], алкокси- [11, 12], галоид- [13, 14], сульфо- [15, 16] и других [17–19] производных анилина в большинстве случаев приводит к ухудшению физико-химических характеристик полимеров.

Большое число перспективных мономеров оказалось непригодно в окислительной полимеризации из-за нерастворимости в условиях синте-

за. К данной группе относится и дифениламин, электрохимическое окисление которого необычно с точки зрения как механизма полиприсоединения, так и структуры получаемых продуктов [20, 21].

Это побудило авторов к поиску новых альтернативных способов окислительной полимеризации дифениламина.

В настоящей работе рассмотрены процессы окислительной полимеризации дифениламина в концентрированной серной кислоте, смеси серная кислота – *трет*-бутанол и в межфазных условиях, когда мономер растворен в органическом растворителе, а окислитель и кислота в воде.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Дифениламин (“Aldrich”) очищали двойной перекристаллизацией из изопропилового спирта, для чего 80 г дифениламина растворяли в 150 мл спирта при 60°C. Полученный раствор быстро отфильтровывали и оставляли на 4 ч при температуре –2 ... 0°C. Выпавшие бесцветные пластинчатые кристаллы отделяли от маточного раствора и сушили в условиях динамического вакуума 8 ч при 20°C. Затем процедуру повторяли с последней сушкой не менее 20 ч до постоянной массы.

E-mail: avorlov@ips.ac.ru (Орлов Андрей Васильевич).

Выход дифениламина после двойной перекристаллизации составлял 38 г (46% от исходного), $T_{\text{пл}} = 55^{\circ}\text{C}$. До непосредственного использования мономер хранили в темной таре при 5°C .

Персульфат аммония (ч.д.а.) очищали перекристаллизацией согласно методике [22]. Соляную (х.ч.) и серную (ч.д.а.) кислоты, а также метиловый ("Baker"), изопропиловый (о.с.ч.) и *трет*-бутиловый (ч.д.а.) спирты применяли без дополнительной очистки. Толуол (ч.д.а.) очищали фракционированной перегонкой [23]. Водные растворы реагентов готовили с использованием дистиллированной воды.

Полимеризацию дифениламина в растворе серной кислоты и смеси H_2SO_4 – *трет*-бутанол проводили следующим образом. К раствору мономера в серной кислоте или смеси равных объемов 2 М H_2SO_4 и спирта требуемой концентрации, термостатированных при постоянном перемешивании при $-2\ldots 0^{\circ}\text{C}$, по каплям добавляли раствор персульфата аммония в том же растворителе (1/4 общего объема).

Температуру реакции поддерживали не выше $-2\ldots 0^{\circ}\text{C}$. Реакцию полимеризации вели при постоянном, интенсивном перемешивании. По завершении процесса смесь высаждали в десятикратный избыток ледяной воды, полученный продукт отфильтровывали и многократно промывали метанолом, а затем водой для удаления остатков реагентов. Нейтрализацию полидифениламина проводили в 3%-ном растворе NH_4OH в течение 1 суток, после чего полимер отфильтровывали и многократно промывали избыtkом дистиллированной воды до нейтральной реакции, а затем сушили под вакуумом. Экстракцию от низкомолекулярных олигомеров осуществляли метанолом в аппарате Сокслета в течение 1 суток, после чего сушили до постоянной массы.

Для проведения межфазного процесса окислительной полимеризации дифениламина необходимое количество мономера растворяли в толуоле, а персульфат аммония и соляную кислоту – в дистиллированной воде. Оба раствора охлаждали до $-2\ldots 0^{\circ}\text{C}$, после чего одномоментно смешивали в термостатированной У-образной колбе. Процесс осуществляли при интенсивном перемешивании и температуре не выше $-2\ldots 0^{\circ}\text{C}$. По окончании реакции смесь высаждали в пятикратный избыток изопропилового спирта, подкислен-

ного 0.1 М HCl , отфильтровывали и многократно промывали сначала метанолом, затем дистиллированной водой. Нейтрализацию и экстракцию полимера дифениламина проводили по описанной выше методике.

ИК-спектры образцов полидифениламина снимали в области 4000–400 cm^{-1} на спектрофотометре "Specord M-82" и обрабатывали по программе "Soft-Spectra". Образцы готовили в виде таблеток, прессованных с KBr .

ММ полимеров измеряли методом ГПХ на приборе "Milton Roy", оснащенном колонками PL-gel 100, 500, 10⁵ Å, используя смесь ДМФА и 0.1 М LiBr в качестве элюента. Скорость потока элюента 0.5 мл/мин. Калибровку проводили по полиэфирсульфону.

Анализ образцов методом ЭСХА выполняли в двухкамерном приборе XSAM-800 производства "Kratos Analytical Ltd". В качестве возбуждающего излучения использовали характеристическую линию $\text{Mg}K_{\alpha}$ ($h\nu = 1253.6$ эВ). Прибор калибровали при помощи стандартных образцов по линиям Au 4f (84.0 эВ), Ag 3d (368.3 эВ), Cu 2p (932.7 эВ) и CuLMM (918.7 эВ).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Методы синтеза

Проведение химической окислительной полимеризации предполагает прежде всего растворение мономера и окислителя в среде разбавленных водных кислот. И если анилин легко протонируется до фениламмония, образуя растворимые соли в большинстве разбавленных кислот, то дифениламин дает соль лишь с моногидратом серной кислоты, являясь гораздо более слабым основанием [24].

Однако использование концентрированной серной кислоты в качестве реакционной среды – пример наиболее жестких условий реакции. Продукт окисления дифениламина в данном случае представляет собой темно-коричневый низкомолекулярный продукт, полностью растворимый в ацетоне, ДМФА и N-метилпирролидоне.

Уменьшение агрессивности реакционной среды за счет разбавления H_2SO_4 до 9 моль/л способствует повышению скорости реакции окисления и выхода полидифениламина с 6 до 16% (табл. 1).

Таблица 1. Полимеризация дифениламина в растворе серной кислоты (мольное отношение $[(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8]$: [дифениламин] = 1.25, температура реакции $-2\text{...}0^\circ\text{C}$)

[Дифениламин], моль/л	[H_2SO_4], моль/л	Время реакции, ч	Выход, % от теории	$M_w \times 10^{-3}$	M_w/M_n
0.1	17.7	144	6.3	2.1	3.7
0.1	9.0	48	16.1	4.1	2.2
0.1	5.0	4	40.3	6.7	1.4
0.01	5.0	8	13.2	3.5	2.9
0.05	5.0	4	58.4	4.9	2.0
0.2	5.0	4	32.3	5.3	2.3

Предельной концентрацией серной кислоты, ниже которой мономер теряет растворимость, является 5 моль/л. В таких условиях выход продуктов окисления составляет около 40%. В дипирированной H_2SO_4 форме это темно-зеленый порошок, не растворимый в органических растворителях, и серо-голубой после нейтрализации в растворе амиака.

Подобная картина наблюдается при окислительной полимеризации анилина [25]. С повышением концентрации кислоты (больше 2 моль/л) скорость реакции и выход полианилина существенно поникаются.

Зависимость выхода продуктов реакции от концентрации дифениламина имеет экстремальный характер с максимумом в области 0.05–0.10 моль/л (табл. 1), что объясняется, с одной стороны, уменьшением скорости окисления в области низких концентраций, с другой – усилением побочных процессов и плохой растворимостью мономера при увеличении концентрации выше 0.2 моль/л. Мольное отношение [окислитель] : [мономер] поддерживали близким к стехиометричес-

кому 1.25 : 1.0, как обеспечивающее лучший результат в среде серной кислоты.

Несмотря на все усилия, ММ продуктов окисления дифениламина не превышала $(6\text{--}7) \times 10^3$, тогда как у полианилина она достигает значений нескольких сотен тысяч [26, 27].

Снизить концентрацию кислоты до 2 моль/л, сохранив при этом растворимость мономера и окислителя, стало возможным, используя в качестве реакционной среды смесь равных объемов 4 М H_2SO_4 –*трет*-бутанол, имеющего большую устойчивость к окислению по сравнению с другими спиртами.

Однако этот прием не дал положительных результатов. Ни скорость реакции, ни выход полидифениламина существенно не изменились. Зато значительно выросла доля низкомолекулярной экстрагируемой метанолом фракции с 5–7% в случае H_2SO_4 до 25–30% в смеси H_2SO_4 –*трет*-бутанол. При этом ММ продуктов снизилась до $(4\text{--}5) \times 10^3$.

Анализ влияния условий реакции на выход и молекулярно-массовые характеристики полидифениламина (табл. 2) показал, что, как и в первом случае, выход полимера увеличивается с повышением концентрации мономера, тогда как влияние концентрации окислителя на процесс несколько иное, чем при полимеризации анилина. С увеличением мольного отношения [окислитель] : [мономер] выше стехиометрического выход и ММ полидифениламина не только не снижаются, а растут вплоть до пятикратного избытка $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ по отношению к дифениламину.

Таким образом, можно предположить, что синтезу более высокомолекулярных продуктов могло бы способствовать проведение реакции окислительной полимеризации в среде разбав-

Таблица 2. Полимеризация дифениламина в растворе серной кислоты и *трет*-бутанола (объемное соотношение 4 М H_2SO_4 : *трет*-бутанол = 1 : 1, температура реакции $-2\text{...}0^\circ\text{C}$, время реакции 4 ч)

[Дифениламин], моль/л	Мольное отношение [окислитель] : [мономер]	Выход, % от теории	$M_w \times 10^{-3}$	M_w/M_n
0.05	1.25	38.6	3.6	3.9
0.1	1.25	45.7	4.9	3.8
0.2	1.25	45.4	5.5	3.5
0.1	1	30.9	4.7	2.6
0.1	1.5	46.4	5.1	4.4
0.1	5	20.1	4.6	4.3

Таблица 3. Межфазная полимеризация дифениламина (объемное соотношение толуол : вода = 1 : 1, температура реакции –2...0°C, время реакции 4 ч)

[Дифениламин], моль/л	Мольное отношение [окислитель] : [мономер]	Мольное отношение [HCl] : [мономер]	Выход, % от теории	$M_w \times 10^{-3}$	M_w/M_n
0.1	1.25	5	60.0	8.5	1.2
0.2	1.25	5	62.0	9.4	1.1
0.5	1.25	5	56.8	11.6	1.2
0.2	0.66	5	37.8	5.2	2.5
0.2	1.5	5	65.0	7.9	2.1
0.2	5	5	68.9	5.8	5.0
0.2	1.25	1	55.7	9.3	1.2
0.2	1.25	10	58.0	16.8	1.3
0.2*	1.25	5	56.4	12.2	1.1
0.5*	1.25	5	47.8	23.9	1.4
0.2**	1.25	5	60.9	5.8	1.9

* При –13...–10°C и ** 38–40°C.

ленных водных растворов кислоты с достаточно высокой концентрацией окислителя. При этом необходимо, с одной стороны, исключить присутствие растворителя, вызывающего обрыв цепи, с другой – минимизировать процессы окислительного гидролиза, интенсивно протекающие в таких условиях.

Решить эту задачу удалось с использованием межфазного процесса окисления, где окислитель с кислотой и мономер находятся в двух несмешивающихся фазах – водной и органической. В данном случае правильный подбор органического растворителя позволяет использовать широкий спектр ранее недоступных мономеров, а выделение окислителя и кислоты в отдельную фазу – регулировать их тип и концентрацию без ущерба для малоустойчивых продуктов окисления. Поскольку процесс окисления протекает исключительно на межфазной поверхности, отпадает и необходимость в постепенном дозировании реагентов.

Для дифениламина наиболее подходящей оказалась система толуольный раствор мономера : водный раствор $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ и HCl в объемном отношении 1 : 1. Ряд данных по исследованию влияния концентраций мономера, окислителя, кислоты на выход и молекулярно-массовые характеристики полидифениламина представлен в табл. 3. Из их анализа следует, что с точки зрения выхода

и ММ межфазный процесс предпочтительно проводить при достаточно высоких концентрациях мономера (0.5 моль/л) и кислоты (2–2.5 моль/л), а также при стехиометрическом или несколько большем отношении [окислитель] : [мономер] = 1.25–1.50.

Температурная зависимость ММ полидифениламина совпадает с изученной ранее для полианилина [28, 29], с ростом температуры ММ снижается. Для синтеза более высокомолекулярных продуктов необходимо поддерживать температуру реакционной смеси в области –10 ... +15°C.

Полученные результаты показывают, что метод межфазной окислительной полимеризации позволяет более чем в 4 раза повысить значения ММ полидифениламина по сравнению с двумя предыдущими с одновременным снижением степени полидисперсности за счет лучшей растворимости мономера и образующихся интермедиатов, а также уменьшения побочных процессов гидролиза и деструкции макромолекул. Кратковременный контакт продуктов реакции с водной средой, вызывающей гидролиз, наблюдается лишь в момент попадания в реакционную зону – межфазную поверхность, где и происходит их быстрое окисление с последующим ростом цепи, а затем они снова переходят в органическую fazу, где процессы деструкции сведены к минимуму.

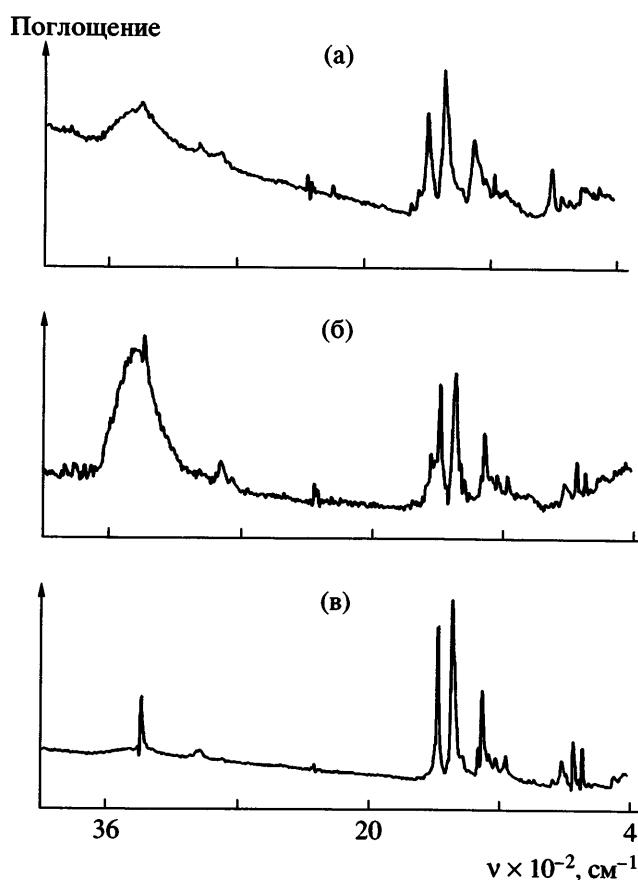


Рис. 1. ИК-спектры полидифениламина, полученного полимеризацией в растворе серной кислоты (а), полимеризацией в смеси H_2SO_4 -*трет*-бутанол (б) и межфазной полимеризацией (в). [Мономер] = 0.2 моль/л; [окислитель] = 0.25 моль/л; $[\text{H}_2\text{SO}_4]$ = 5 (а) и 2 моль/л (б); $[\text{HCl}]$ = 1 моль/л (в).

Химическая структура полидифениламина

Структура продуктов, полученных тремя способами – полимеризацией в серной кислоте, в смеси H_2SO_4 -*трет*-бутанол и межфазном процессе, изучена методом ИК-спектроскопии.

В ИК-спектрах всех образцов (рис. 1) присутствует широкая полоса в области 3400 см^{-1} , представляющая собой суперпозицию нескольких полос разной интенсивности. Прежде всего, это полосы валентных колебаний $\nu_{\text{N-H}}$ в фениленаминовых (3392 см^{-1}) и хиноиминных (3174 см^{-1}) структурах, слабая полоса валентных колебаний $\nu_{\text{C-H}}$ бензольного кольца (3024 см^{-1}), полосы антисимметричных (3520 см^{-1}) и симметричных (3432 см^{-1}) валентных колебаний $\nu_{\text{N-H}}$ концевых групп и водородных связей (3272 см^{-1}) с их участием. Наименьшее количество концевых аминогрупп и

вследствие этого одна полоса в области 3392 см^{-1} ИК-спектра наблюдается в межфазном процессе (рис. 1в).

В образцах, полученных в смеси H_2SO_4 -*трет*-бутанол (рис. 1б), имеется дополнительный тройной при 2900 см^{-1} и полоса 1445 см^{-1} , относящиеся соответственно к валентным и деформационным колебаниям связей C–H предельных углеводородов.

В области 1600 – 1450 см^{-1} в ИК-спектрах всех образцов присутствуют две интенсивные полосы при 1592 и 1504 см^{-1} , характеризующие валентные колебания $\nu_{\text{C-C}}$ в 4,4'-замещенных хиноидных и бензоидных кольцах.

Скелетные колебания связей C=N хинодииминных структур проявляются в виде слабой полосы при 1650 см^{-1} , а C–N фениленаминовых – двух полос 1316 и 1232 см^{-1} . Следует отметить необычно низкую степень окисления образующегося полидифениламина по сравнению с полианилином, особенно в межфазном процессе. По данным ЭСХА, содержание хинодииминных звеньев в структуре полимера не более 5%.

Полоса около 1272 см^{-1} соответствует валентным колебаниям $\nu_{\text{C-C}}$ между двумя кольцами, что в сочетании с неплоскими деформационными колебаниями $\delta_{\text{C-H}}$ 4,4'-замещенных колец (824 см^{-1}) свидетельствует в пользу механизма C–C-присоединения “хвост к хвосту”, в отличие от C–N-присоединения в полианилине “голова к хвосту”.

Полосы в области 1176 – 1168 и 872 см^{-1} связанны с плоскостными и неплоскими деформационными колебаниями $\delta_{\text{C-H}}$ ароматических колец. Присутствие слабой полосы при 791 см^{-1} , указывающей на существование кроме *пара*-замещения и других типов замещения, наряду со слабыми полосами 767 см^{-1} (связь C–Cl) или 1053 , 1044 см^{-1} (связь S=O) свидетельствует о протекании реакции замещения – хлорирования или сульфирования по ароматическому кольцу.

Сравнение ИК-спектров полученных полимеров (рис. 1) между собой и со спектром мономера показывает, что во всех образцах в той или иной мере сохраняются полосы монозамещенного фенильного кольца ($\delta_{\text{C-H}} = 750$, 695 см^{-1}). И если в ИК-спектре межфазно полученного полидифениламина именно такой тип концевых групп является превалирующим, то в ИК-спектрах низкомо-

лекулярных образцов, синтезированных в серной кислоте и смеси H_2SO_4 -*трет*-бутиловом преобладают концевые группы, являющиеся продуктом окислительного гидролиза ($C=O$ (1700 cm^{-1}) и NH_2 ($3520, 3432\text{ cm}^{-1}$)). Выше в этих образцах и содержание хинодииминных групп ($\nu_{C=N} = 1650\text{ cm}^{-1}$).

Обращает на себя внимание значительное уширение полос и повышенное фоновое поглощение в области 3600 – 2600 cm^{-1} ИК-спектров продуктов реакции, полученных в серной кислоте и смеси H_2SO_4 -*трет*-бутиловом. Причиной этого, кроме упомянутого выше увеличения числа NH_2 концевых групп и количества образующихся водородных связей ($-C=N...H-N-$, $-C=O...H-N-$), является самодопирование указанных полимеров связанный сульфогруппой.

Интересные наблюдения сделаны при исследовании влияния концентрации окислителя на структуру образующегося полидифениламина (рис. 2). На примере межфазного процесса видно, что с ростом отношения [окислитель] : [мономер] в ряду $1.0, 1.5, 5.0$ увеличивается и степень окисления полимера. Полоса поглощения в области 1650 cm^{-1} , соответствующая хиноидной структуре дифениленовых звеньев и проявляющаяся в виде небольшого плеча при отношении $1 : 1$ заметно растет по мере повышения количества окислителя. Параллельно с ней увеличивается интенсивность полос (3600 – 3200 и 1700 cm^{-1}), связанных с деструкционными процессами (концевые группы $-NH_2$ и $C=O$).

Однако ММ продуктов реакции также растет, по крайней мере до значений [окислитель] : [мономер] = 5 (табл. 3), что заметно и по отношению интенсивностей полос монозамещенных ($750, 695\text{ cm}^{-1}$) и дизамещенных (820 cm^{-1}) фенильных колец. Получается, что увеличение концентрации окислителя, с одной стороны, способствует росту ММ полидифениламина, с другой – провоцирует прямо противоположный процесс – деструкцию цепей за счет окислительного гидролиза.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изученные способы окислительной полимеризации в серной кислоте, смеси H_2SO_4 -*трет*-бутиловом и особенно в межфазном процессе позволяют значительно расширить круг мономеров, пригодных в химическом синтезе.

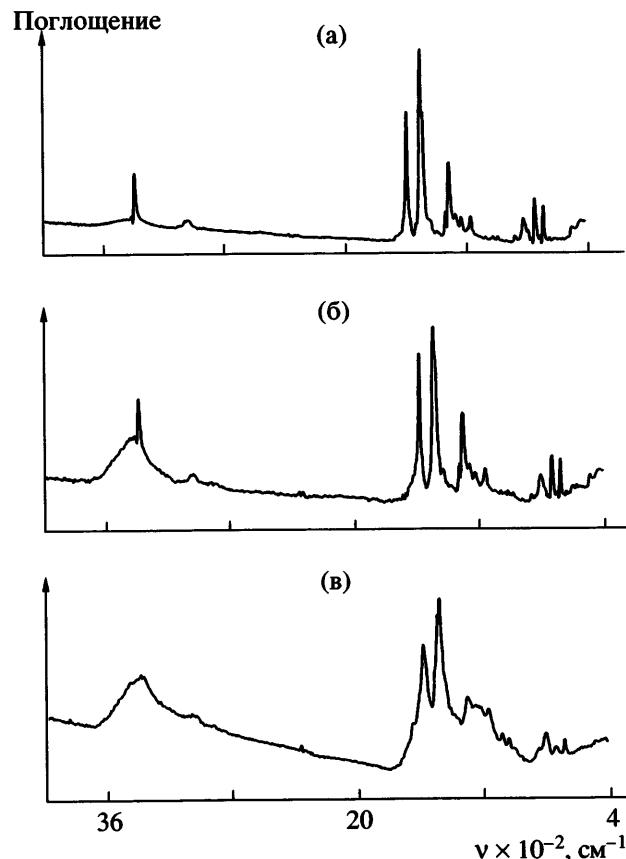


Рис. 2. ИК-спектры полидифениламина, полученного межфазной полимеризацией в зависимости от концентрации $(NH_4)_2S_2O_8$. [Мономер] = 0.2 моль/л; [HCl] = 1 моль/л; [окислитель] = 0.2 (а), 0.3 (б) и 1.0 моль/л (в).

Первые два могут быть рекомендованы для сравнительно устойчивых аминов и продуктов на их основе. Межфазная полимеризация в большей степени подходит для синтеза полимеров, подвергающихся окислительному гидролизу в процессе получения. Этот метод позволяет не только подобрать наиболее подходящий растворитель для мономера, но и в большей степени варьировать тип окислителя и кислоты, а также их концентрации без ущерба для малостабильных продуктов окисления. Примером служит окислительная полимеризация дифениламина.

При исследовании окисления дифениламина в различных реакционных средах было установлено, что для получения высокомолекулярных продуктов необходимо, с одной стороны, поддерживать достаточно высокие концентрации окислителя и кислоты, а с другой – минимизировать вызываемые ими процессы окислительного гид-

ролиза и, как следствие, деструкции полимера. В большей степени окислительный гидролиз характерен для реакции, протекающей в гомогенных условиях – растворе серной кислоты или смеси H_2SO_4 –*трет*-бутиanol, причем последний еще и обрывает цепь. Его фрагменты зафиксированы в структуре образующегося полидифениламина.

Межфазный процесс снижает риск окислительного гидролиза за счет разделения продуктов реакции и окислителя, тем самым позволяя увеличить ММ полидифениламина почти в 4 раза по сравнению с гомогенным процессом.

Наряду с технологическими особенностями полимеризация дифениламина характеризуется необычным механизмом полиприсоединения. По данным ИК-спектроскопии было установлено, что его структура является результатом С–С-присоединения в *пара*-положении фенильных колец, а не N–C-присоединения, как в случае полианилина. В результате этого полидифениламин представляет собой ароматический полиамин, в котором дифениленовые звенья разделены аминогруппами.

Следует отметить и необычно низкую степень окисления продуктов полимеризации дифениламина по сравнению с анилином даже в случаях превышения стехиометрии мольного отношения [окислитель] : [мономер]. Вероятно, это связано со структурным напряжением, возникающим в процессе окисления дифениламиновых звеньев в дихинодиминные и их более низкой термодинамической и гидролитической стабильностью.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Malinauskas A.* // *Polymer*. 2001. V. 42. № 9. P. 3957.
2. *McDiarmid A.G.* // *Synth. Met.* 2002. V. 125. № 1. P. 11.
3. *Martin C.R.* // *Chem. Mater.* 1996. V. 8. № 8. P. 1739.
4. *Delvaux M., Duchet J., Stavaux P.-Y., Legras R., Demoustier-Champagne S.* // *Synth. Met.* 2000. V. 113. № 3. P. 275.
5. *Wu Q., Xue Z., Qi Z., Wang F.* // *Polymer*. 2000. V. 41. № 6. P. 2029.
6. *Kryszewski M.* // *Synth. Met.* 2000. V. 109. № 1–3. P. 47.
7. *Orlov A.V., Kiseleva S.G., Karpacheva G.P., Teplyakov V.V., Syrtsova D.A., Starannikova L.E., Lebedeva T.L.* // *J. Polym. Sci.* 2003. V. 89. № 5. P. 1379.
8. *Орлов А.В., Юрченко О.Ю., Киселева С.Г., Разуванова В.С., Карпачева Г.П.* // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 5. С. 890.
9. *Wen T.-C., Sivakumar C., Gopalan A.* // *Spectrochim. Acta. A.* 2002. V. 58. № 1. P. 167.
10. *Kilmartin P.A., Wright G.A.* // *Synth. Met.* 1999. V. 104. № 3. P. 145.
11. *Mattoso L.H.C., Paterno L.G., Campana S.P., Oliveria Jr. O.N.* // *Synth. Met.* 1997. V. 84. № 1–3. P. 123.
12. *Mattoso L.H.C., Bulhoes L.O.S.* // *Synth. Met.* 1992. V. 52. № 2. P. 171.
13. *Kwon A.H., Conklin J.A., Makinson M., Kaner R.B.* // *Synth. Met.* 1997. V. 84. № 1–3. P. 95.
14. *Wang X.-H., Wang L.-X., Jing X.-B., Wang F.-S.* // *Synth. Met.* 1995. V. 69. № 1–3. P. 149.
15. *Wang X.-H., Li J., Wang L.-X., Jing X.-B., Wang F.-S.* // *Synth. Met.* 1995. V. 69. № 1–3. P. 147.
16. *Strounina E.V., Leon A.P. Kane-Maguire, Gordon G.* // *Synth. Met.* 1999. V. 106. № 2. P. 129.
17. *Chan H.S.O., Ng S.C., Leong L.S., Tan K.L.* // *Synth. Met.* 1995. V. 68. № 3. P. 199.
18. *Cataldo F.* // *Eur. Polym. J.* 1996. V. 32. № 1. P. 43.
19. *Goncalves D., Faria R.C., Yonashiro M., Bulhoes L.O.S.* // *J. Electroanal. Chem.* 2000. V. 487. № 2. P. 90.
20. *Hayat U., Bartlett P.N., Dodd G.H., Barker J.* // *J. Electroanal. Chem.* 1987. V. 220. № 2. P. 287.
21. *Guay J., Dao Le H.* // *J. Electroanal. Chem.* 1989. V. 274. № 1–2. P. 135.
22. *Карякин Ю.В., Ангелов И.И.* Чистые химические вещества. М.: Химия, 1974.
23. *Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тунс Э.* Органические растворители. Физические свойства и методы очистки. М.: Изд-во иностр. лит., 1958.

24. Березин Б.Д., Березин Д.Б. Курс современной органической химии. Учебное пособие для вузов. М.: Высшая школа, 1999.
25. Lux F. // Polymer. 1994. V. 35. № 14. P. 2915.
26. Adams P.N., Laughlin P.J., Monkman A.P., Kenwright A.M. // Polymer. 1996. V. 37. № 15. P. 3411.
27. Adams P.N., Laughlin P.J., Monkman A.P. // Synth. Met. 1996. V. 76. № 1–3. P. 157.
28. Stejskal J., Riede A., Hlavatá D., Prokeš J., Helmstedt M., Holler P. // Synth. Met. 1998. V. 96. № 1. P. 55.
29. Adams P.N., Monkman A.P. // Synth. Met. 1997. V. 87. № 2. P. 165.

Oxidative Polymerization of Diphenylamine: Synthesis and Structure of Polymers

A. V. Orlov, S. Zh. Ozkan, G. N. Bondarenko, and G. P. Karpacheva

*Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences,
Leninskii pr. 29, Moscow, 119991 Russia*

Abstract—Three procedures for the chemical oxidative polymerization of diphenylamine, namely, in solutions of sulfuric acid, in an H_2SO_4 —*tert*-butanol mixture, and via the interfacial process, are considered. It was shown that the highest molecular mass products are formed by the interfacial process. Oxidative hydrolysis and chain termination reactions predominate in a homogeneous medium. The effects of polymerization conditions, such as the concentration of reagents, their ratio, and the reaction temperature, on the yield and molecular-mass characteristics of polydiphenylamine were studied. The structure of reaction products was investigated by UV spectroscopy. It was demonstrated that, even when ammonium persulfate is in excess, the degree of oxidation of polydiphenylamine is rather small and chain propagation proceeds as a C–C rather than N–C addition as in the case of aniline.