

УДК 541.64:543.943

ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ДИФЕНИЛАМИНА. МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ

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

Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиеva

Российской академии наук
119991 Москва, Ленинский пр., 29

Поступила в редакцию 09.06.2005 г.
Принята в печать 16.08.2005 г.

Рассмотрен механизм окислительной полимеризации дифениламина. На основании результатов исследования кинетических особенностей полимеризации дифениламина, структуры и молекулярно-массовых характеристик образующихся продуктов показана ключевая роль степени окисления интермедиатов в реакции полирекомбинации. Установлена связь между способом полимеризации и величиной ММ полидифениламина.

ВВЕДЕНИЕ

Многочисленные исследования окислительной полимеризации анилина привели к тому, что в настоящее время наиболее вероятным механизмом реакции принято считать катион-радикальный, предполагающий полирекомбинацию интермедиатов катион-радикальной природы, образующихся в ходе окисления [1–7].

Однако многие вопросы, касающиеся механизма роста полимерной цепи, до сих пор остаются не выясненными. К ним в первую очередь можно отнести следующие.

Как растущая полисопряженная цепь сохраняет активность радикального центра до конца реакции?

В какой мере механизм окислительной полимеризации анилина распространяется на полимеризацию других ароматических аминов?

Возможно ли получение высокомолекулярных продуктов на основе производных анилина?

В настоящей работе на базе результатов сравнительного анализа кинетических особенностей реакций полимеризации анилина и его производного – дифениламина сделаны заключения, позволяющие в какой-то степени дать ответы на поставленные вопросы.

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

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Мономер и реагенты готовили согласно методикам, описанным в предыдущей работе [8].

Кинетические исследования полимеризации дифениламина проводили следующим образом.

Раздельно готовили растворы мономера и окислителя.

Для исследования полимеризации в растворе серной кислоты – 0.1 М раствор дифениламина в 5 М H_2SO_4 и 0.125 М раствор персульфата аммония в 5 М H_2SO_4 (1/4 общего объема); для полимеризации в смеси H_2SO_4 –*трет*-бутилол – 0.2 М раствор дифениламина в смеси равных объемов 4 М H_2SO_4 –*трет*-бутилол и 0.25 М раствор персульфата аммония в том же растворителе (1/4 общего объема); для межфазной полимеризации – 0.2 М раствор дифениламина в толуоле и 0.25 М раствор персульфата аммония в таком же объеме 1 М раствора HCl.

Для начала полимеризации, предварительно охлажденные до –2...0°C растворы мономера и окислителя одномоментно смешивали. Реакцию вели при постоянном, интенсивном перемешивании, поддерживая температуру реакционной смеси на уровне –2...0°C. Через определенный промежуток времени реакционную смесь в зависимости от способа полимеризации высаждали либо в пятикратный избыток ледяной воды (полимери-

зация в H_2SO_4 и смеси H_2SO_4 —*трет*-бутиловый спирт), либо в пятикратный избыток охлажденного до $-2\ldots0^\circ C$ изопропилового спирта (межфазная полимеризация), отфильтровывали и многократно промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции. Затем продукт обрабатывали по методике, описанной в работе [8].

УФ-спектры поглощения образцов полидифениламина в N,N' -диметилформамиде записывали на спектрофотометре "Specord UV-VIS" в области 260–800 нм.

ИК-спектры образцов полидифениламина снимали в области 4000–400 cm^{-1} на спектрофотометре "Specord M-82". Спектры 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.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены кинетические кривые полимеризации дифениламина в гомогенных условиях (в растворе серной кислоты — кривая 1, в смеси серная кислота—*трет*-бутиловый спирт — кривая 2). Как видно, кинетические кривые полимеризации дифениламина не имеют S-образного вида, характерного для автокатализитического механизма полимеризации анилина [9–11]. При этом относительно низкая скорость полимеризации сопровождается незначительным по сравнению с анилином индукционным периодом, а ММ продуктов окисления дифениламина в гомогенных

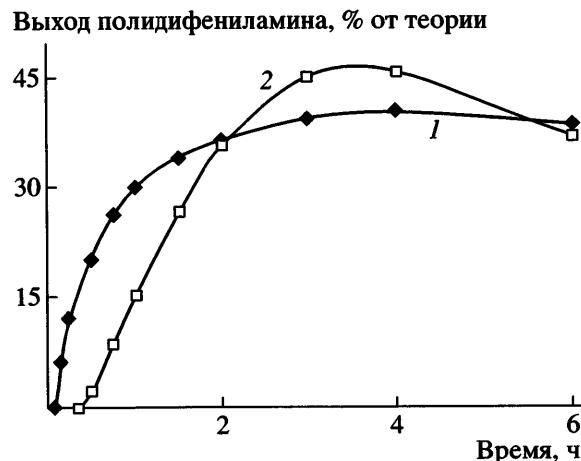


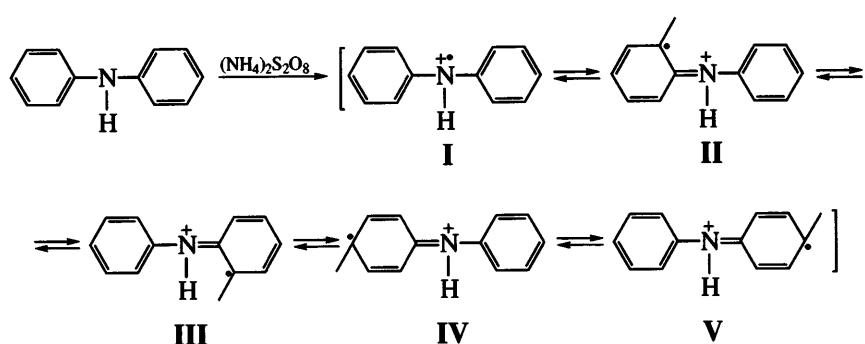
Рис. 1. Временная зависимость выхода полидифениламина, полученного полимеризацией в 5 М H_2SO_4 (1), и полимеризацией в смеси H_2SO_4 —*трет*-бутиловый спирт (2). $T = -2\ldots0^\circ C$; $[$ дифениламин $] = 0.1$ (1) и 0.2 моль/л (2); $[(NH_4)_2S_2O_8] = 0.125$ (1) и 0.25 моль/л (2); $[H_2SO_4] = 2$ моль/л.

условиях не превышает $(5\ldots7) \times 10^3$ [8], тогда как у полианилина она достигает значений нескольких сотен тысяч [12, 13].

Наиболее вероятной причиной наблюдаемых изменений следует считать различия в структурах обоих мономеров и интермедиатов на их основе.

Одной из важнейших характеристик мономера является потенциал окисления, поскольку он определяет скорость реакции окисления и величину индукционного периода в начале процесса. Известно, что его значения для дифениламина (6.9 В) существенно ниже, чем для анилина (7.7 В) [14].

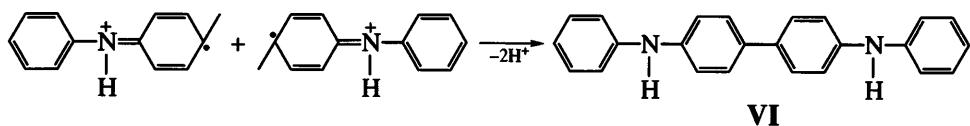
На первом этапе полимеризации дифениламина происходит одноэлектронное окисление ароматического амина до катион-радикала, который стабилизируется в нескольких резонансных формах:



Уменьшение окислительного потенциала приводит к тому, что скорость окисления на начальном этапе реакции возрастает на порядок, а индукционный период сокращается.

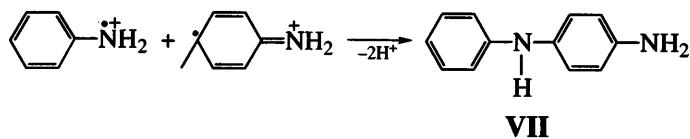
Рекомбинация между собой катион-радикалов I–III затруднена в силу стерических препятствий.

Поэтому димеризация катион-радикалов дифениламина протекает преимущественно по типу C–C в *пара*-положении фенильных колец структур IV и V – так называемое присоединение по типу “хвост к хвосту”:



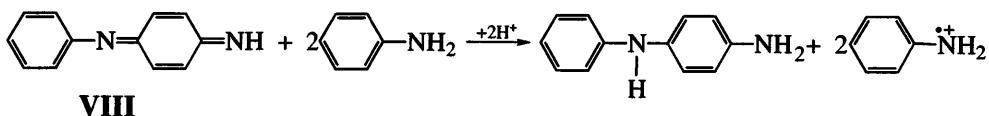
Уже на этой стадии заметно отличие от окислительной полимеризации анилина. Димеризация

катион-радикалов анилина идет по типу N–C (“голова к хвосту”):



Поскольку потенциалы окисления димеров VII и олигомеров анилина значительно меньше, чем мономера [1, 15, 16], они в первую очередь подверга-

ются дальнейшему окислению. Образующиеся хинодииминные структуры димера анилина сами способны окислить мономер до катион-радикала:



Скорость такого двуступенчатого процесса окисления (окислитель–олигомер–мономер) оказывается гораздо выше, чем одноступенчатого (окислитель–мономер). На этом основано явление автокатализа, наблюдаемое при полимеризации анилина. Полианилин до полного исчерпания окислителя находится в форме соли пернигрианилина, восстанавливаясь до эмеральдина лишь в самом конце реакции [9–11].

В случае дифениламина разница в потенциалах окисления димера дифениламина VI и мономера не столь велика. Это приводит к ослаблению роли автокатализа в ходе полимеризации дифениламина.

Действительно, при окислении дифениламина в серной кислоте синяя окраска реакционной смеси, типичная для пернигрианиловых структур, меняется на зеленую, присущую эмеральдиновым структурам, уже на стадии индукционного периода. А при проведении реакции в смеси H_2SO_4 –*трет*-бутилол и в межфазном процессе окраска пернигрианиловых структур полностью отсутствует, что свидетельствует о низком уровне окисления полидифениламина в течение всей реакции полимеризации. Данные УФ-спектроскопии подтверждают эти наблюдения. Электронный спектр поглощения продуктов реакции в начале и в конце процесса соответствует спектрам эмеральдиновых структур в дипированной форме, $\lambda_{\max} = 810 \text{ нм}$.

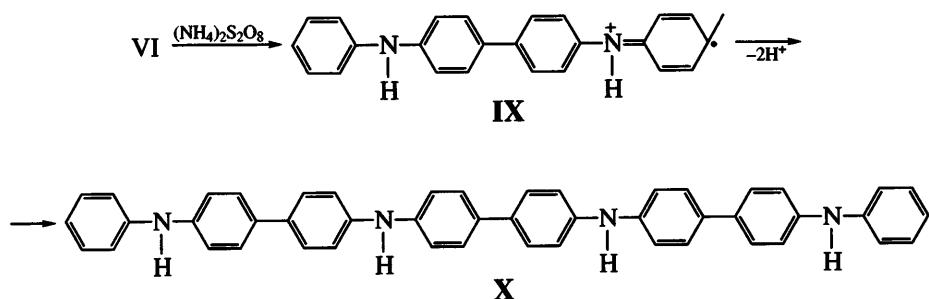
Таким образом, становится понятным отсутствие S-образного вида кинетических кривых полимеризации дифениламина, характерного для полиамилина, и увеличение скорости окисления дифениламина на начальном этапе.

Низкая степень окисления полидифениламина, а также тот факт, что некоторый избыток окислителя по отношению к мономеру способствует росту ММ полимера, заставляет предположить, что, несмотря на легкость окисления дифениламина до катион-радикала, процесс окисления его димеров и олигомеров до пернигрилиновой формы довольно затруднителен. Наиболее вероятная причина этого – особенность структуры полимерного звена полидифениламина, состоящего из двух сочлененных фенильных колец между аминогруппами, образовавшихся в результате С-С-присоединения (VI).

Известно, что для дифениленовых структур термодинамически более выгодным является состояние, при котором плоскости соседних колец ортогональны [17, 18]. Существование окисленных дихинодиминных звеньев XI предполагает строго копланарное положение фенильных колец, вследствие чего окисление димеров и олигомеров дифениламина до пернигрилиновой формы требует достаточно жестких условий реакции. К тому же дихинодиминные звенья в значительной мере подвержены окислительному гидролизу.

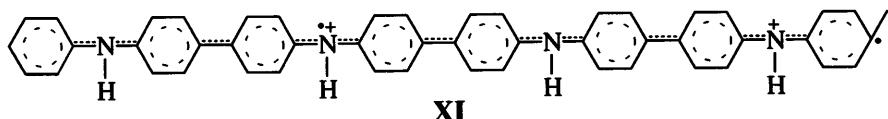
Это является еще одним аргументом против автокатализа при полимеризации дифениламина.

Дальнейший рост цепи происходит за счет рекомбинации катион-радикалов димера IX между собой с образованием X и с катион-радикалом мономера:

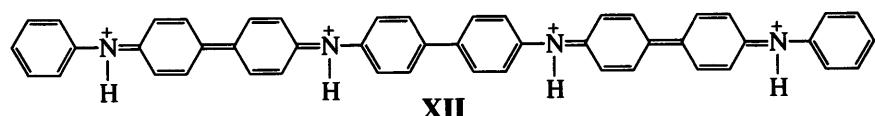


Последующее окисление лейкоэмальдиновой формы (IX) приводит к образованию поля-

ронной структуры эмеральдиновой формы полидифениламина



Ее дальнейшее окисление до дикатионных структур пернигрилиновой формы затруднено в силу указанных выше причин:

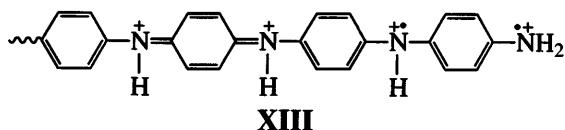


Зависимость молекулярно-массовых характеристик полидифениламина от времени (температура синтеза –2...0°C)

τ , ч	$M_w \times 10^{-3}$	M_w/M_n	[Мономер], моль/л	[Окислитель], моль/л	[Кислота], моль/л
Полимеризация в растворе H_2SO_4					
0.25	6.7	1.6	0.1	0.125	5.0
1.5	7.1	1.4	0.1	0.125	5.0
4.0	6.7	1.4	0.1	0.125	5.0
6.0	6.1	1.7	0.1	0.125	5.0
Полимеризация в смеси H_2SO_4 – <i>трет</i> -бутиanol					
0.75	4.8	3.9	0.2	0.25	2.0
1.5	5.3	3.1	0.2	0.25	2.0
4.0	5.5	3.5	0.2	0.25	2.0
6.0	5.4	3.6	0.2	0.25	2.0
Межфазная полимеризация в HCl					
0.75	4.9	1.9	0.2	0.25	1.0
1.5	7.7	1.8	0.2	0.25	1.0
4.0	9.3	1.1	0.2	0.25	1.0
6.0	8.2	1.6	0.2	0.25	1.0

Высокая степень делокализации π -электронов по цепи сопряжения полярной структуры приводит к тому, что стабилизация радикального центра наступает вскоре после образования низкомолекулярных продуктов.

При полимеризации анилина степень окисления растущей цепи соответствует пернигранилиновой форме, которая в допированном состоянии имеет дикатионную структуру



Эффективность сопряжения в этом случае мала, что подтверждается низкой электропроводностью пернигранилина [16, 19, 20]. Уменьшение активности радикального центра не происходит до окончания реакции, когда окраска реакционной смеси меняется с синей на зеленую, что соответствует восстановлению пернигранилиновой формы до эмеральдиновой.

Различия в активности радикальных центров при полимеризации дифениламина и анилина определяют и различия в величинах ММ в течение всего времени синтеза.

При полимеризации дифениламина ММ продуктов, образующихся в начале реакции, не

должна изменяться в ходе всего процесса, а при полимеризации анилина ММ должна расти практически до конца реакции.

Экспериментальные данные убедительно подтверждают это. При проведении полимеризации дифениламина в гомогенных условиях (в растворе H_2SO_4 и смеси H_2SO_4 –*трет*-бутиanol) ММ продуктов реакции практически не менялась в ходе синтеза. Лишь на последнем этапе отмечалось ее некоторое снижение за счет окислительного гидролиза (таблица).

Однако, как видно из таблицы, в случае межфазной полимеризации ММ растет с течением времени и ее значение выше.

В межфазном процессе образующиеся на межфазной поверхности олигомерные продукты полимеризации имеют степень окисления гораздо выше, чем в органической фазе. Их полярная структура за счет взаимодействия с водным раствором персульфата аммония в отсутствие мономера переходит в пернигранилиновую. Это способствует сохранению активности радикальных центров вследствие меньшей стабилизации цепью сопряжения. В момент, когда олигомерные катион-радикалы находятся в реакционной зоне на межфазной поверхности, происходит их рекомбинация и рост макромолекулы.

После актов полиприсоединения продукты реакции вновь возвращаются в органическую фазу, где конкурирующие процессы гидролитической деструкции сведены к минимуму, что также способствует повышению ММ в межфазном процессе.

В органической фазе олигомеры дифениламина восстанавливаются до эмеральдиновой формы за счет окислительно-восстановительной реакции с мономером. В результате мы наблюдали явление межфазного автокатализа. При этом кривая зависимости выхода полидифениламина от времени приобретает S-образный вид (рис. 2), характерный для автокаталитического процесса.

Таким образом, судя по зеленой окраске реакционной смеси степень окисления продуктов реакции в межфазном синтезе, как и в гомогенных условиях, невысока. Тем не менее в зоне реакции на межфазной поверхности их степень окисления существенно выше. Благодаря этому ММ образующихся продуктов могут увеличиваться до окончания реакции, когда начинают проявляться процессы окислительного гидролиза.

Подтверждением изложенной выше гипотезы о стабилизации радикального центра является тот факт, что сополимеризация дифениламина с бензидином [21, 22], анилином [23], антраксиловой кислотой [24, 25] и гомополимеризация его замещенных, таких как N-(алкилдифениламина) [26], 3-(метилдифениламина) [27], 3-(метоксидифениламина) [27], 3-(хлордифениламина) [28], дифениламин-4-сульфоновой кислоты [29, 30] приводят к относительно высокомолекулярным продуктам. И в том, и в другом случае имеет место наруше-

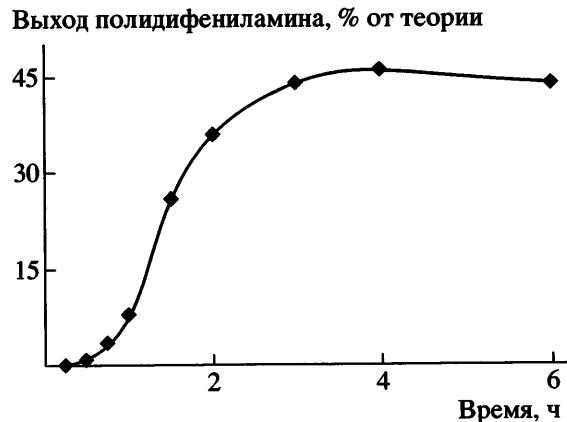
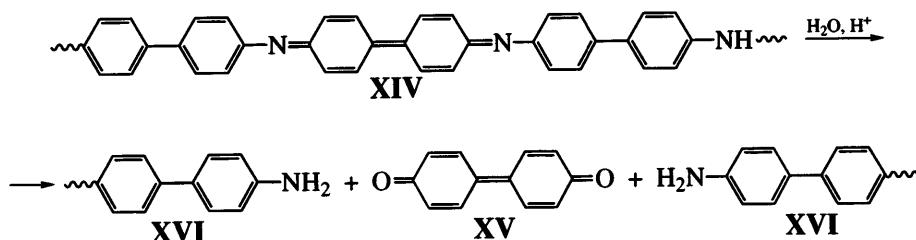


Рис. 2. Временная зависимость выхода полидифениламина, полученного межфазной полимеризацией. $T = -2\ldots 0^\circ\text{C}$; [дифениламин] = 0.2 моль/л; $[(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8]$ = 0.25 моль/л; $[\text{HCl}]$ = 1 моль/л; объемное соотношение толуол : раствор HCl = 1 : 1.

ние однородности полярной структуры, стабилизирующей радикальный центр либо внедрением инородных звеньев в полимерную цепь, либо стерическими факторами.

На заключительном этапе полимеризации дифениламина независимо от способа синтеза наблюдается уменьшение выхода, ММ продуктов реакции, увеличение степени их полидисперсности. Подобные результаты получены при полимеризации анилина [31–33].

С течением времени в системе начинают интенсивно идти процессы окислительного гидролиза по дихинодииминным звеньям XIV с образованием низкомолекулярных фрагментов с хинонными XV и аминными XVI концевыми группами:



Их присутствие подтверждается появлением полос поглощения в ИК-спектрах в области 1700 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$) и $3520, 3432 \text{ cm}^{-1}$ (NH_2). Одновременно с этим происходит падение ММ и рост степени полидис-

персности полидифениламина. В межфазном синтезе реакции окислительного гидролиза сведены к минимуму благодаря удалению продуктов полимеризации из водной фазы в органическую.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, окислительная полимеризация дифениламина, в соответствии с катион-радикальным механизмом реакции, предусматривает С–С-тип димеризации мономера, в отличие от N–C-типа для анилина, в силу стерических препятствий, возникающих у атома азота. Меньший по сравнению с анилином окислительный потенциал дифениламина обеспечивает уменьшение индукционного периода.

Однако окисление полидифениламина до пернигрилиновой формы затруднено из-за присутствия в полимерном звене двух сочлененных ароматических колец, что в сочетании с гидролитической нестабильностью дихинодииминной группы приводит к неэффективности автокатализа и снижению скорости реакции.

Это является причиной отсутствия характерной синей окраски реакционной смеси в ходе синтеза, а также обуславливает отличный от S-образного вид кинетических кривых полимеризации дифениламина в гомогенных условиях.

Низкая степень окисления олигомеров дифениламина в ходе реакции ведет к тому, что стабилизация радикального центра при сопряжении с поляронной структурой растущей цепи наступает вскоре после их образования. Падение активности радикального центра, сопровождаемое гидролитической деструкцией цепи, приводит к образованию низкомолекулярных продуктов ($M_w = (5-7) \times 10^3$) [8] в условиях гомогенного синтеза.

В межфазном процессе олигомерные интермедиаты находятся в зоне реакции на межфазной поверхности короткий период времени, в течение которого происходит их окисление до пернигрилинового состояния.

Активность радикальных центров на окисленной цепи не снижается по мере ее роста, что позволяет олигомерным катион-радикалам беспрепятственно рекомбинировать между собой.

По возвращении в органическую фазу структура олигомеров под действием мономера вновь восстанавливается до эмеральдиновой формы в ходе реакции межфазного автокатализа.

Таким образом, повышение ММ полидифениламина не останавливается до конца реакции, чему

способствует и уменьшение влияния окислительного гидролиза в органической фазе.

Благодаря этому кинетическая кривая межфазной полимеризации приобретает типичный для автокатализа S-образный вид, а ММ продуктов реакции возрастает до $(15-20) \times 10^3$ [8].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mohilner D.M., Adams R.N., Angersinger W.S., jr. // J. Am. Chem. Soc. 1962. V. 84. № 19. P. 3618.
2. Wei Y., Sun Y., Tang X. // J. Phys. Chem. 1989. V. 93. № 12. P. 4878.
3. Bacon J., Adams R.N. // J. Am. Chem. Soc. 1968. V. 90. № 24. P. 6596.
4. Hand R.L., Nelson R.F. // J. Am. Chem. Soc. 1974. V. 96. № 3. P. 850.
5. Wei Y., Sun Y., Patel S., Tang X. // Polym. Prepr. 1989. V. 30. № 1. P. 228.
6. Guenbour A., Kacemi A., Benbachir A., Aries L. // Progress in Organic Coatings. 2000. V. 38. № 2. P. 121.
7. Sharma L.R., Manchanda A.K., Singh G., Verma R.S. // Electrochim. Acta. 1982. V. 27. № 2. P. 223.
8. Орлов А.В., Озкан С.Ж., Бондаренко Г.Н., Карпачева Г.П. // Высокомолек. соед. А. 2006. Т. 48. № 1. С. 126–133.
9. Huang W.-S., Humphrey B.G., MacDiarmid A.G. // J. Chem. Soc., Faraday Trans. I. 1986. V. 82. № 1. P. 2385.
10. Tzou K., Gregory R.V. // Synth. Met. 1992. V. 47. № 3. P. 267.
11. Zotti G., Cattarin S., Comisso N. // J. Electroanal. Chem. 1988. V. 239. № 1–2. P. 387.
12. Adams P.N., Laughlin P.J., Monkman A.P., Kenwright A.M. // Polymer. 1996. V. 37. № 15. P. 3411.
13. Adams P.N., Laughlin P.J., Monkman A.P. // Synth. Met. 1996. V. 76. № 1–3. P. 157.
14. Белобородов В.Л., Зурабян С.Э., Лузин А.П., Тюкавкина Н.А. Органическая химия. Учеб. для вузов. М.: ДРОФА, 2002. Кн. 1.
15. Waltman R.J., Bargon J., Diaz A.F. // J. Phys. Chem. 1983. V. 87. № 8. P. 1459.
16. MacDiarmid A.G., Epstein A.J. // Faraday Discuss. Chem. Soc. 1989. V. 88. № 1. P. 317.
17. De Oliveira Z.T., jr., dos Santos M.C. // Solid State Commun. 2000. V. 114. № 1. P. 49.

18. *De Oliveira Z.T., jr., dos Santos M.C.* // *Chem. Phys.* 2000. V. 260. № 1–2. P. 95.
19. *Malinauskas A., Holze R.* // *Electrochim. Acta*. 1999. V. 44. № 15. P. 2613.
20. *Malinauskas A., Holze R.* // *Electrochim. Acta*. 1998. V. 43. № 16–17. P. 2413.
21. *Santana H., Matos J. do R., Temperini M.L.A.* // *Polym. J.* 1998. V. 30. № 4. P. 315.
22. *Bagheri A., Nateghi M.R., Massoumi A.* // *Synth. Met.* 1998. V. 97. № 2. P. 85.
23. *Rajendran V., Gopalan A., Vasudevan T., Wen T.C.* // *J. Electrochem. Soc.* 2000. V. 147. № 8. P. 3014.
24. *Wu M.S., Wen T.C., Gopalan A.* // *J. Electrochem. Soc.* 2001. V. 148. № 5. P. D65.
25. *Wu M.S., Wen T.C., Gopalan A.* // *Mater. Chem. Phys.* 2002. V. 74. № 1. P. 58.
26. *Dao Le H., Nguyen My T., Paynter R.* // *Synth. Met.* 1991. V. 41–43. № 1–2. P. 649.
27. *Nguyen M.T., Dao Le H.* // *J. Electroanal. Chem.* 1990. V. 28. № 1–2. P. 37.
28. *Nguyen M.T., Paynter R., Dao Le H.* // *Polymer*. 1992. V. 33. № 1. P. 214.
29. *Wen T.-C., Sivakumar C., Gopalan A.* // *Electrochim. Acta*. 2001. V. 46. № 7. P. 1071.
30. *Wen T.-C., Sivakumar C., Gopalan A.* // *Spectrochim. Acta A*. 2002. V. 58. № 1. P. 167.
31. *Armes S.P., Miller J.F.* // *Synth. Met.* 1988. V. 22. № 4. P. 385.
32. *Cao Y., Andreatta A., Heeger A.J., Smith P.* // *Polymer*. 1989. V. 30. № 12. P. 2305.
33. *Орлов А.В., Киселева С.Г., Юрченко О.Ю., Карпачева Г.П.* // *Высокомолек. соед. А*. 2000. Т. 42. № 12. С. 2089.

Oxidative Polymerization of Diphenylamine: A Mechanistic Study

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

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

Abstract—The mechanism of oxidative polymerization of diphenylamine is considered. The kinetic study of diphenylamine polymerization and of the structure and molecular-mass characteristics of the reaction products has shown that the degree of oxidation of intermediates plays the key role in polyrecombination. The relationship between the polymerization procedure and the molecular mass of polydiphenylamine was revealed.