



UDK: 541.64: 66.095.26

Islomjon XUDOYBERDIYEV,
O'zbekiston milliy universiteti stajyor – tadqiqotchisi
E-mail: xudoyberdiyev935@gmail.com
Nigora ABDULLAYEVA,
EMU universiteti Kimyo fanlari kafedrasida katta o'qituvchisi, PhD.
E-mail: nigora00577@gmail.com
Muzaffar MAHKAMOV,
O'zbekiston Milliy universiteti professori, k.f.d
E-mail: muz_m77@mail.ru
Umid MIRZAQULOV,
O'zbekiston Milliy universiteti o'qituvchisi
E-mail: mr.mirzaqulov@bk.ru

O'zbekiston Milliy universiteti dotsenti, k.f.d. A.Yarqulov taqrizi asosida

STUDY OF THE KINETICS OF THE OXIDATIVE POLYMERIZATION OF ANILINE IN AQUEOUS SOLUTIONS

Annotation

In this work, the oxidative polymerization of aniline in aqueous solutions in the presence of various oxidizing agents was studied. It has been shown that not only the redox potential of the oxidizing agent used, but also the pH value of the solution and the temperature have a noticeable effect on the polymerization of aniline. The kinetic parameters of the process were determined and the general equation for aniline polymerization was derived.

Key words: Conductive polymers, aniline, polyaniline, cationic polymerization, polymerization kinetics, polymerization mechanism.

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ АНИЛИНА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Аннотация

В работе исследована окислительная полимеризация анилина в водных растворах в присутствии различных окислителей. Показано, что на полимеризацию анилина заметное влияние оказывают не только окислительно-восстановительный потенциал использованного окислителя, но и значение pH-среды раствора и температура. Определены кинетические параметры процесса и выведена общая уравнение полимеризации анилина.

Ключевые слова: Электропроводящие полимеры, анилин, полианилин, катионная полимеризация, кинетика полимеризации, механизм полимеризации.

SUVLI ERITMALARDA ANILINNING OKSIDLANISHLI POLIMERLANISH KINETIKASINI TADQIQ QILISH

Annotatsiya

Ishda suvli eritmalarda anilinning turli oksidlovchilar ta'sirida oksidlanishli polimerlanish kinetikasi tadqiq qilingan. Natijada anilinning oksidlanishli polimerlanishiga nafaqat oksidlovchining oksidlanish-qaytarilish potentsiali, shuningdek eritma pH-qiymati va haroratning ham ta'siri katta ekanligi ko'rsatib berilgan. Jarayonning kinetik parametrlari aniqlangan hamda anilinni polimerlanishining umumiy tezlik tenglamasi keltirib chiqarilgan.

Kalit so'zlar: Elektr toki o'tkazuvchi polimerlar, anilin, polianilin, kation polimerlanish, polimerlanish kinetikasi, polimerlanish mexanizmi.

Kirish. Elektr toki o'tkazuvchi polimerlar ma'lum sharoitlarda o'zidan elektr toki o'tkazish xususiyatiga ega bo'lib, bu ulardan elektrotexnika sohasida foydalanish uchun katta imkoniyatlar ochadi [1,2]. Shuning uchun ham so'nggi yillarda elektr toki o'tkazuvchi polimerlar va ular asosidagi turli kompozitsiyalar elektroluminiscent diodlar, plyonkasimon tranzistorlar, datchiklar, elektron displeylar, quyosh batareyalari elementlari, qattiq akkumulyatorlar va boshqalar qurilmalarning komponentlari sifatida amaliyotda keng ishlatila boshladi [3]. Elektr o'tkazuvchi polimerlar orasida polianilin (PANI) alohida o'ringa ega. Chunki PANI turli tashqi ta'sirlarga barqarorligi va dopirlangan shakllarining yuqori o'tkazuvchanlikka ega ekanligi bilan boshqa to'k o'tkazuvchi polimerlardan ajralib turadi. PANI asosidagi materiallarni batareya elektrodleri va tranzistor elementlari, azot oksidi, is gazi va boshqa gazlarni aniqlashda yuqori samarali sensorlar, antikorrozion qoplamalar, turli moddalarni bir-biridan ajratish uchun membranalar sifatida, tibbiyot qurilmalarida foydalanish mumkinligi ko'rsatib berilgan [4-6]. PANI asosan anilinni (ANI) suvli eritmalarda turli oksidlovchilar ishtirokida oksidlanishli polimerlash orqali olinadi. PANIning ushbu sintez usuli ancha vaqtdan buyon ma'lum bo'lishiga qaramay hozirda bu jarayonning borish mexanizmi to'g'risidagi ko'pchilik adabiy ma'lumotlar bir biriga zid bo'lib, bu sohada chuqurroq tadqiqotlarni olib borishni talab qiladi. Chunki PANIning elektr o'tkazuvchanligi va bir qator fizik-kimyoviy xossalari uning o'ziga xos sharoiti bilan bog'liq [7]. Shuning uchun ham ushbu tadqiqotning maqsadi anilinning oksidlanishli polimerlanishiga turli omillarning ta'sirini o'rganish hamda jarayon mexanizmini yanada to'laroq ochib berishdir.

Foydalanilgan reagentlar va tajribalar olib borish metodikasi. ANI (ACS reagent, Sigma-Aldrich) foydalanishdan oldin ikki marta haydab olish yo'li bilan tozalandi. Reaksiyalarda foydalanilgan FeCl_3 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ kabi reagentlar "analitik toza" markali bo'lgani uchun to'g'ridan to'g'ri ishlatildi.

ANIning polimerlash jarayoni termostatga ulangan maxsus shisha idishlarda olib borildi. Hosil bo'lgan polimer suvda erimaydi, shuning uchun uni eritmadan ajratib olishdan avval bir necha marotaba distillangan suv bilan yuvildi va sentrifugalash usuli bilan ajratib olindi.

Eritma pH-qiymati pH/Ion meter SevenDirect SD 50 (Mettler Toledo) asbobi yordamida aniqlandi. Polimer hosil bo'lish unumi (X) quyidagi tenglama yordamida hisoblandi:

$$X = \frac{[H^+]}{[Ani]}; \text{pH} = -\lg[H^+]$$

bu yerda: $[Ani]$ -anilinining konsentratsiyasi, mol/l; $[H^+]$ -protonlar konsentratsiyasi, mol/l. Polimerlanish tezligi (V) va polimerlanish tezligi konstantalari (K) qiymatlari quyidagi tenglamalar yordamida hisoblab topildi:

$$V = \frac{X \cdot [Ani]}{3600 \cdot 100}, \quad K = \frac{V}{[Ox] \cdot [M]^{1,8}}$$

Namunalarning IQ-spektrlari «Agilent Technologies Cary 640 Series» FTIR, Raman spektrlari esa InVia RAMAN spektrometrlari yordamida olindi.

Olingan natijalar va ularning taxlili. Tadqiqotlarda dastlab turli oksidlovchilarning ANIning suvli eritmada oksidlanishli polimerlanishiga ta'siri o'rganildi. Oksidlovchilar (Ox) sifatida H_2O_2 , HClO_3 , FeCl_3 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ kabi kimyoviy birikmalardan foydalanildi. Olingan natijalar 1-jadvalda keltirilgan.

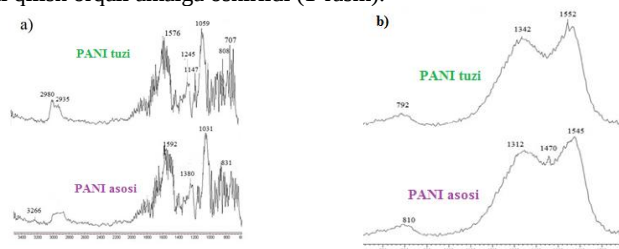
1-jadval

ANIning polimerlanish unumiga oksidlovchi (Ox) tabiati va konsentratsiyasining ta'siri (Vanna moduli: 30:1); T= 297 K, t=24 soat

[Ox]	Oks.pot., V	[Ani]:[Ox]	Unum, %	[Ox]	Oks.pot., V	[Ani]:[Ox]	Unum, %
FeCl_3	0,77	1,00:0,75	10	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	1,36	1,00:0,75	12
		1,00:1,00	20			1,00:1,00	38
		1,00:1,25	24			1,00:1,25	40
$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$	2,01	1,00:0,75	38	H_2O_2	1,78	1,00:0,75	18
		1,00:1,00	76			1,00:1,00	40
		1,00:1,25	86			1,00:1,25	44
$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$	2,06	1,00:0,75	42	HClO_3	1,45	1,00:0,75	12
		1,00:1,00	81			1,00:1,00	28
		1,00:1,25	88			1,00:1,25	32

1-jadvalda keltirilgan natijalardan ko'rinib turibdiki, ANIning polimerlashda foydalanilgan oksidlovchi turi polimer hosil bo'lish unumiga katta ta'sir ko'rsatadi. Ya'ni foydalanilgan oksidlovchining oksidlanish-qaytarilish potentsiali ortib borishi bilan ANIning polimerlanish unumi ham ortib bormoqda. Jadvaldan shuningdek, PANIning hosil bo'lish unumiga dastlabki reaksiya aralashmadagi ANI va oksidlovchi konsentratsiyalarining nisbatlari ham katta ta'sir qilishi kuzatildi. Bunda ANIning oksidlanishli polimerlanishida foydalanilgan barcha oksidlovchilarning monomerga nisbati, ya'ni $[Ani]:[Ox]$ nisbati 1,00:1,25 ga teng bo'lganida polimer hosil bo'lish unumi hamma holatlarda ham boshqa o'rganilgan nisbatlarga qaraganda yuqoriroq ekanligi kuzatildi. Demak, anilinni $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ va $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ kabi oksidlovchilar ishtirokida polimerlash natijasida hosil bo'lgan polimerlarning unumlari ko'proq ekanligini ularning oksidlanish-qaytarilish potentsiallarini ishda foydalanilgan boshqa oksidlovchilarnikiga nisbatan yuqori ekanligi bilan tushuntirish mumkin. Shuning uchun ham keyingi tadqiqotlar davomida ANIning suvli eritmada polimerlanishini o'rganish va polimer materiallar olish jarayonlarida oksidlovchilar sifatida $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ va $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ dan foydalanildi.

Tadqiqotlar jarayonida sintez qilingan PANIning emeraldin asos va tuz shakllarining identifikatsiyasi ularning IQ-Furье-hamda Raman spektrlarini tahlil qilish orqali amalga oshirildi (1-rasm).



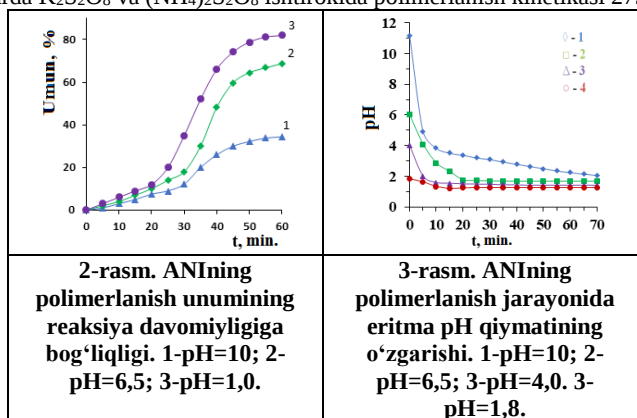
1-rasm. PANIning emeraldin asos va tuz shakllarining IQ- (a) va Raman (b) spektrlari

PANIning asos shaklini IQ-spektrida kuzatilgan 3266 cm^{-1} sohadagi cho'qqi polimer zanjiridagi aromatik halqalar bilan bog'langan $-\text{NH}-$ guruhlar uchun xos hisoblanadi. PANIning tuz shaklini IQ-spektridagi 2980 cm^{-1} sohadagi cho'qqi protonlagan imin $-\text{NH}^+=$ guruhlar uchun xosdir. Polimer zanjiridagi xinoid va benzoid shakllari tarkibidagi $\text{C}=\text{C}$ bog' uchun harakterli cho'qqilar emeraldin asosida 1592 cm^{-1} , tuz shakli uchun esa 1576 cm^{-1} sohalarda kuzatiladi. Polimerning asos shakliga tegishli spektrdagi 1380 cm^{-1} sohadagi cho'qqi $\text{C}_{\text{benz}}-\text{N}=\text{C}_{\text{halqa}}$ bog'larning tebranishi uchun xos. Polimerning tuz shakli spektridagi 1245 cm^{-1} sohadagi cho'qqi esa uning qutblangan $\text{C}\sim\text{N}^+$ bog'ning tebranishi (qo'sh yoki oddiy bog') hisobiga yuzaga keladi.

PANIning Raman spektrlaridagi 1545 cm^{-1} (polimerning asos shakli) va 1552 cm^{-1} (polimepHing tuz shakli) sohalardagi cho'qqilar $-\text{C}=\text{C}-$ (benzoid va xinoid shakllardagi) guruhlar uchun xos. Polimer zanjiridagi $-\text{C}=\text{N}-$ guruhlar esa mos ravishda

1342 sm^{-1} (polimerning tuz shakli) va 1312 sm^{-1} (polimerning asos shakli) sohalarida sochilish cho'qqilarini hosil qiladi. Emeraldin asosining $\text{C}=\text{N}$ bog'i 1470 sm^{-1} sohada cho'qqi bersa, tuz shaklining qutbli $\text{C}-\text{N}$ bog'i uchun xos cho'qqi nisbatan yuqori sohaga siljishini, ya'ni 1342 sm^{-1} sohada cho'qqi berganini ko'rish mumkin.

ANIning suvli eritmalarida $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ va $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ishtirokida polimerlanish kinetikasi 273 K haroratda o'rganildi.



Natijada, anilinning suvli eritmada $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ va $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ishtirokida oksidlanishli polimerlanish jarayonida polimerning hosil bo'lish unumi reaksiya davomiyligi ortishi bilan oshib borishi aniqlandi. Tadqiqotlar davomida reaksiyon aralashma pH qiymati ANIning polimerlanish unumiga katta ta'sir qilishi aniqlanib, eng yuqori unum kislotali sharoitda hosil bo'lishi kuzatildi. Shu bilan birgalikda anilinning polimerlanish jarayoni avtotezlanish bilan borishi ko'rsatib berildi. Ushbu holat ANIning kislotali va ishqoriy muhitga ega bo'lgan eritmalarida polimerlanish jarayoniga ham taaluqli.

ANIning oksidlanishli polimerlanish jarayoniga reaksiyon aralashma harorati tasirini o'rganish natijalari 2-jadvalda keltirilgan.

2-jadval

PANI hosil bo'lish unumiga reaksiyon aralashmadagi $[\text{Ani}]:[\text{Ox}]$ mol nisbati va harorat ta'siri ($[\text{HCl}]=0,1 \text{ mol/l}$, $[\text{Ani}]=0,5 \text{ mol/l}$, $t=22 \text{ soat}$)

[Ox] konsentratsiyasi, 0,5 mol/l	Unum, %		
	273K	283K	297K
$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$			
2,50	24,50	19,80	18,20
3,75	42,20	41,20	39,20
5,00	81,50	68,50	59,70
6,25	88,10	76,80	76,80
$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$			
2,50	22,50	21,60	18,90
3,75	38,80	34,40	31,60
5,00	76,50	62,80	60,60
6,25	86,10	77,70	72,20

2-jadvaldagi keltirilgan natijalardan ko'rinib turibdiki, eritma haroratining ortishi bilan polimer hosil bo'lish unumi kamayib bormoqda. Bu monomerlarning kation mexanizmda polimerlanishi uchun xos xususiyat hisoblanadi.

ANIning polimerlanish jarayonini o'rganish davomida reaksiyon eritma pH qiymatining kamayishi kuzatildi (3-rasm), bu eritma pH qiymatining o'zgarishini aniqlash orqali monomerning polimerga aylanish darajasini hisoblab topish imkonini beradi.

Shuning uchun ham anilinning umumiy polimerlanish tezligi boshlang'ich bosqichlardagi polimerlanish tezligi reaksiyon aralashmaning pH muhiti qiymatining o'zgarishini aniqlash yordamida olingan natijalar asosida hisoblab topildi va uning qiymati har ikki oksidlovchi ishtirokida ham bir xil ko'rinishga ega bo'lib, quyidagi tenglama bilan ifodalanadi: $V=K^*[\text{Ox}] \times [\text{Ani}]^{1,8}$.

Ishda ANIning kation polimerlanish kinetikasi turli haroratlarda ham o'rganilib, jarayonning ba'zi bir kinetik parametrlarining qiymatlari hisoblab topildi (3-jadval).

3-jadval

ANIning turli oksidlovchilar ishtirokida kation polimerlanish jarayonining kinetik parametrlari. $[\text{Ani}]=0,5 \text{ mol/l}$, $[\text{Ox}]=0,5 \text{ mol/l}$

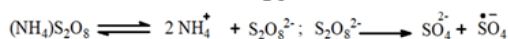
T, K	$V \cdot 10^5, \text{mol/Ts}$	$K_m \cdot 10^5$	$E, \text{kJ/mol}$
Oksidlovchi-(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈			
73	5,33	1,94	6,07
283	4,53	1,65	
297	4,33	1,58	
Oksidlovchi-K ₂ S ₂ O ₈			
273	4,98	1,82	15,03
283	4,04	1,48	
297	2,93	1,07	

3-jadvalda keltirilgan ma'lumotlardan ko'rinib turibdiki, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ishtirokida ANIning suvli eritmalarida kation polimerlanish tezligi $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ishtirokida olib borilganga nisbatan yuqoriroq. Bu holatni jarayonning umumiy faollanish energiyasini kichikroq qiymatga ega ekanligi bilan tushuntirish mumkin. Har ikki oksidlovchi ishtirokida ANIning polimerlanish jarayonlarining umumiy faollanish energiyalarining qiymatlari radikal polimerlanish jarayonlarinikiga qaraganda nisbatan ancha kichik bo'lib, bu ion polimerlanishning umumiy faollanish energiyalariga mos keladi.

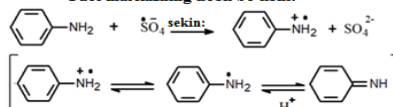
ANIning oksidlanishli polimerlanish mexanizmgiga aniqlik kiritish maqsadida uni suvli eritmada, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ hamda radikal polimerlanish ingibitori sifatida gidroksinondan (para-digidroksibenzoil, $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2$) foydalangan holda 273-343 K harorat oralig'ida polimerlanishi tadqiq qilindi. Natijada, ANIning ingibitor ishtirokisiz polimerlanishi o'rganilgan haroratlar oralig'ining barchasida uning polimerlanishi sodir bo'lishi kuzatildi. Lekin, ingibitor ishtirokida esa ANIning polimerlanishi faqat 323 K

haroratgacha sodir bo'lishi aniqlandi. Bu ANIning oksidlanishli polimerlanishi 323 K haroratgacha kation, undan yuqori haroratlarda esa radikal mexanizmda borishini ko'rsatadi. Olingan natijalar hamda ilmiy adabiyotlar tahlili asosida ANIning persulfatlar ishtirokida suvli eritmalarida oksidlanishli polimerlanishining quyidagi mexanizmi taklif qilindi:

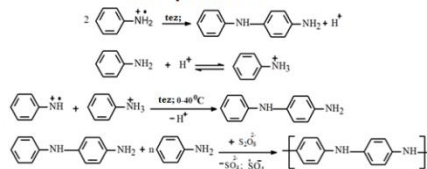
Persulfatlarning parchalanishi:



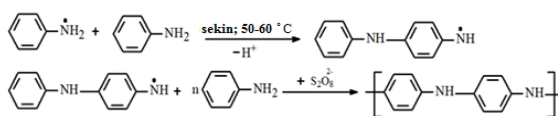
Faol markazning hosil bo'lishi:



Kation polimerlanishi:



Radikal polimerlanishi:



Taklif qilinayotgan mexanizmlardan ko'rinib turibdiki ANI 323 K haroratgacha kation-radikal faol markazlar hosil bo'lishi natijasida kation, undan yuqori haroratlarda esa erkin radikal faol markazlar tomonidan initsirlangan radikal mexanizmda polimerlanishga uchraydi.

Xulosalar. ANIning suvli eritmalarida oksidlanishli polimerlanishiga foydalanilgan oksidlovchi turining katta ta'siri borligi aniqlandi. Jarayonda avtotezlanish xodisasi kuzatilib, bu reaksiya natijasida xosil bo'layotgan polimerning ham ANIning polimerlanish jarayoniga ma'lum bir darajada ta'siri bor ekanligini ko'rsatadi. Reaksiyon muhit haroratining ortishi polimerlanish tezligini kamayishga olib kelishi aniqlandi. Tadqiqotlar natijasida ANIning oksidlovchilar ishtirokida polimerlanishi past haroratlarda kation mexanizmda, yuqori haroratlarda esa radikallar hisobiga boradi deb taxmin qilindi hamda reaksiyaning takomillashgan mexanizmlari taklif qilindi.

ADABIYOTLAR

1. Namsheer K., Chandra S.R.. Conducting polymers: a comprehensive review on recent advances in synthesis, properties and applications.// RSC Advances. -2021, -V.11(10), -P.5659–5697.
2. Rasmussen S.C.. Conjugated and Conducting Organic Polymers: The First 150 Years.// ChemPlusChem. -2020, -V.85(7), -P.1412–1429.
3. Liu H., Li Q., Zhang S., Yin R., Liu X., He Y., Guo Z. Electrically Conductive Polymer Composites for Smart Flexible Strain Sensors: A Critical Review// JounHal of Materials Chemistry C, 2018, 6, P.12121-12141.
4. Сапурина И.Ю., Полианилин для защиты металлов от коррозии.// Коррозия: материалы, защита. -2003, -Т.5, -С.2-9.
5. Иванова В.Т., Курочкина Я.Е., Иванов В.Ф., Ильина М.В., Трушакова С.В., Шевченко Е.С., Бурцев Е.И., Симаков А.А., Маныкин А.А., Носик Н.Н., Шнейдер М.М., Тимофеева А.В., Сапурина И.Ю.. Сорбция вирусов из растворов на полианилин, углеродные нанотрубки и наноккомпозиты на их основе// Вопросы вирусологии. -2011, -Т.4. -С.19-23.
6. Сапурина И.Ю., Шишов М.А. Электропроводящие полимеры для низкотемпературных топливных элементов. Основы водородной энергетики. Санкт-Петербург. Ред. Мошников В.А., Терукова Е.Е. Издательство СПб. «ЛЭТИ». -2010. -Глава 6. -С.141-182.
7. Jin Z., Hongling Z., Quan Q., Yanlian Y., Qingwen L., Zhongfan L., Xinyong G., Zuliang D.. Effect of Chemical Oxidation on the Structure of Single-Walled Carbon Nanotubes// J.Phys.Chem. B. -2003, -V.107, -P.3712-3718.