

УДК 678.01 : 54 + 678.744

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЙОДА  
С РАСТВОРАМИ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА

Л. Г. Тебелев, Г. Ф. Микульский Е. П. Корчагина,  
С. А. Гликман

Как известно [1—3], взаимодействие поливинилового спирта (ПВС) с йодом сходно с аналогичной реакцией амилозы. Изучению механизма этого взаимодействия было посвящено много работ, особенно в последние годы [4—9]. В ряде исследований [2, 4, 7, 9] отмечалось, что электронные спектры поглощения водных растворов йод — йодид — ПВС

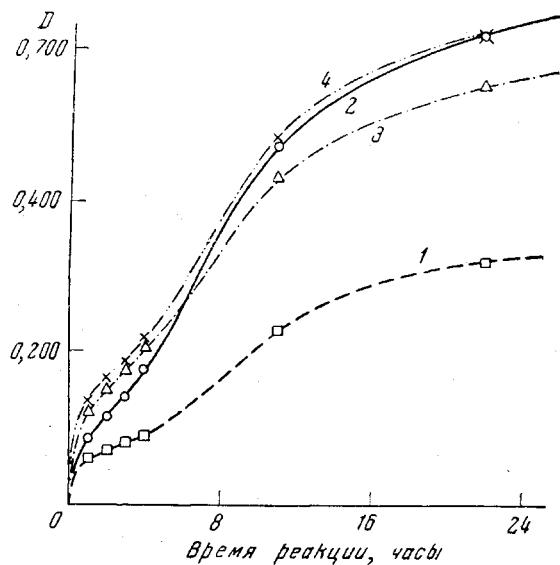


Рис. 1. Кинетика накопления «синих центров»  
( $c_{J_2} = 0,1\%$ ;  $c_{KJ} = 0,3\%$ ,  $c_{ПВС} = 0,002\%$ ).  
Образцы ПВС: 1 — 117, 2 — 117а, 3 — 100, 4 — 200

отличаются от спектров водных растворов йод — йодида тех же концентраций наличием полосы поглощения с максимумом в области 600 мк, обязанной йодполивиниловому комплексу. Эта полоса и является ответственной за синюю окраску. Было установлено, в частности, что на цветную реакцию ПВС с йодом влияют процентное содержание остаточных ацетатных групп [8], коэффициент полимеризации ПВС и температура полимеризации исходного поливинилацетата [9]. Естественно предположить, что большая или меньшая способность ПВС связывать йод зависит и от

других особенностей его молекул, например: их разветвленности, содержания зольных элементов. Поскольку структура растворов ПВС и получающихся на их основе продуктов в той или иной мере зависит от тех же факторов, изучение этих соотношений представляет не только научный, но и непосредственно практический интерес.

Однако, несмотря на большое число работ, посвященных изучению взаимодействий йода с крахмалом [3,5—7, 10—13] и с ПВС [4, 7, 9], о характере этих взаимодействий и о природе так называемого «синего комплекса» у разных авторов существуют разногласия, а иногда и взаимоисключающие точки зрения. Это понятно, поскольку в исследуемой системе находятся во взаимодействии по крайней мере шесть компонентов: полимер, йод, вода, ионы йода разной валентности, йод-полимер.

Мы полагаем, что для разрешения проблемы в целом и в частностях прежде всего необходимо тщательное изучение влияния на образование «синего комплекса» каждого из вышеупомянутых компонентов и количественных соотношений между ними, чему до сих пор уделялось недостаточно внимания. Настоящая работа посвящена изучению зависимости светопоглощения в области 600 м $\mu$  от концентрации йода и полимера, а также выяснению некоторых особенностей молекул ПВС по их взаимодействию с йодом.

Рис. 2. Диаграмма состав — коэффициент экстинкции при образовании йодполивинилового спирта (ИПВС).

1 — суммарная концентрация (йод — полимер) — 0,1%, масштаб для  $K_{290}$  указан на правой оси ординат; 2 — суммарная концентрация — 1%, масштаб слева

ношений между ними, чему до сих пор уделялось недостаточно внимания. Настоящая работа посвящена изучению зависимости светопоглощения в области 600 м $\mu$  от концентрации йода и полимера, а также выяснению некоторых особенностей молекул ПВС по их взаимодействию с йодом.

Объектами исследования служили производственные образцы ПВС приблизительно одинакового коэффициента полимеризации ( $[\eta]_{25} = 0,80$ ), но отличающиеся либо по содержанию ацетатных групп (от 0,37 до 1,70%), либо по зольности (от 0,07 до 1,06%).

Запись спектров растворов йод — йодид — ПВС в области длин волн от 500 до 700 м $\mu$  производили на регистрирующем спектрофотометре СФ-2М. Для измерений оптической плотности этих растворов в максимуме поглощения при комнатной температуре применяли спектрофотометр СФ-4 со стеклянными прямоугольными кюветами (толщина слоя 0,1—5 см).

В литературе имеются разные указания относительно длительности образования «синего комплекса» в растворах ПВС. Нами сняты кинетические кривые оптической плотности для ряда образцов. Оказалось, что в интервале концентраций полимера от 0,01 до 0,3% и йода от 0,03 до 0,2% реакция в течение суток проходит на 40—80%, а практически завершается только через 3—10 дней. (Этот период сокращается до одного дня и даже до нескольких часов при высоких концентрациях компонентов.) Кинетика накопления «синего комплекса», как видно из рис. 1, для разных образцов ПВС количественно различна, но все кривые по форме своей подобны, отражая однотипный сложный характер протекающих процессов.

При изучении равновесий в случаях их достаточно быстрого установления (до 3—5 дней) мы пользовались непосредственно данными измерений оптической плотности; при более длительных процессах приходилось экстраполировать кинетические кривые к бесконечно большому времени реакции.

Наглядной характеристикой влияния соотношения концентраций йода и ПВС в растворах на степень их взаимодействия могут служить диаграммы состав — свойство, построенные на основании данных о коэффициентах экстинкции, определенных для серии растворов, в которых суммарная концентрация йода и полимера была постоянной. Из рис. 2 видно, что кривые, полученные для разных суммарных концентраций (йод + полимер), не совпадают, а именно, для 0,1%-ных растворов максимум интенсивности лежит при более высоком относительном содержании йода, чем для 1%-ных, соответствующая отношению эквивалентов:  $J_2 : (\text{CH}_2 - \text{CHON}) =$

= 1 : 4,7 в первом случае и 1 : 10,6 во втором. Непостоянство этого отношения свидетельствует о нехимической или не только химической природе связей, а начальный пологий подъем кривых на участке низких концентраций йода говорит об ином характере взаимодействия в этой области.

Для изучения влияния типа образца на цветную реакцию, было проведено спектрофотометрическое титрование растворов ПВС йодом в условиях, аналогичных описанным в работе [5]. На рис. 3 приведен один из спектров для концентрации йода 0,05%. Спектры, полученные для образцов 117 и 117а, различаются только по величине максимумов, но не по их расположению. Из рис. 4, где представлена зависимость коэффициентов экстинкции в максимуме этой полосы (600 м $\mu$ ) от концентрации йода, видно, что при малых концен-

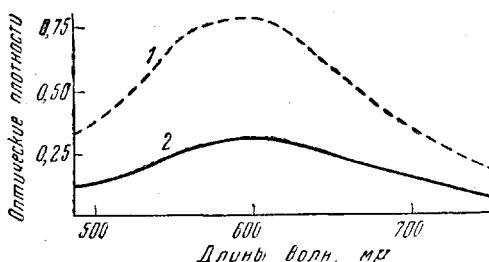


Рис. 3. Спектр водного раствора йод-йодид — ПВС, измеренный относительно раствора йод-йодид той же концентрации. Толщина кюветы 20 мм,  $c_{J_2} = 0,05\%$ ,  $c_{KJ} = 5\%$ ,  $c_{\text{ПВС}} = 0,045\%$ . 1 — образец 117а, 2 — образец 117

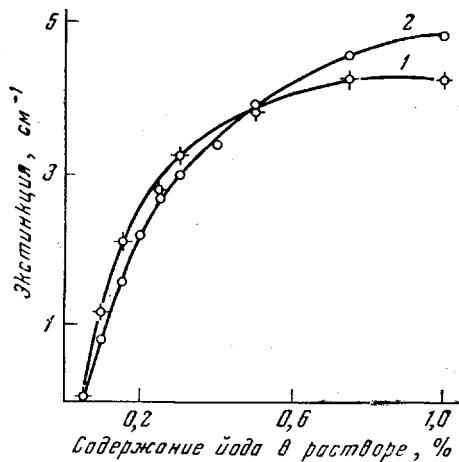


Рис. 4. Зависимость равновесных значений коэффициента экстинкции растворов ИПВС от концентрации йода ( $c_{\text{ПВС}} = 0,02\%$ ):

1 — образец 117, 2 — образец 117а

трациях йода сорбционная емкость больше для образца 117а, отличающегося меньшим содержанием ацетатных групп.

Зависимости, подобные рис. 4, получены и для других образцов. Особенности образцов в отношении их взаимодействия с йодом еще более выявляются при изучении зависимости коэффициента экстинкции от концентрации полимера. Кривые рис. 5, а говорят о большей способности к взаимодействию образца с меньшим содержанием ацетатных групп, а кривые рис. 5, б — о большей способности к взаимодействию образца обеззодченного.

Эти различия можно приписать разной степени агрегации молекул ПВС. Как было отмечено выше, при малых концентрациях полимера и йода оптическая плотность мала и равновесие устанавливается медленно. Можно предположить, что для образования «синего комплекса» необходима агрегация молекул, приводящая к прониканию йода в надмолекулярные частицы или в промежутки между ними, что согласуется с соображениями Мейера [14] и других авторов [2, 3].

Малая в разбавленных растворах степень агрегации молекул ПВС увеличивается с повышением концентрации полимера и в структуре надмолекулярных частиц создаются благоприятные условия для отложения йода с образованием «синего комплекса». Растворы, приготовленные из дополнительно омыленного образца 117а (0,4% ацетатных групп), быстрее стареют и при прочих равных условиях отличаются большей мутностью, а также имеют более высокую вязкость, чем растворы образца 117 (1,7% ацетатных групп), что говорит о меньшей степени агрегации последнего. Поэтому и наклон кривой концентрационной зависимости коэф-

Фактора экстинкции  $K_{600} = f(c_{\text{пол}})$  (рис. 6, а) для образца 117а больше, чем для 117.

Растворы обеззоленного образца 58а (0,01% золы) легче образуют межмолекулярные связи, чем растворы образца 58 (зольность 1,06%), а потому более структурированы. Поэтому кривая  $K_{600} = f(c_{\text{пол}})$  для 58а поднимается круче, чем для 58.

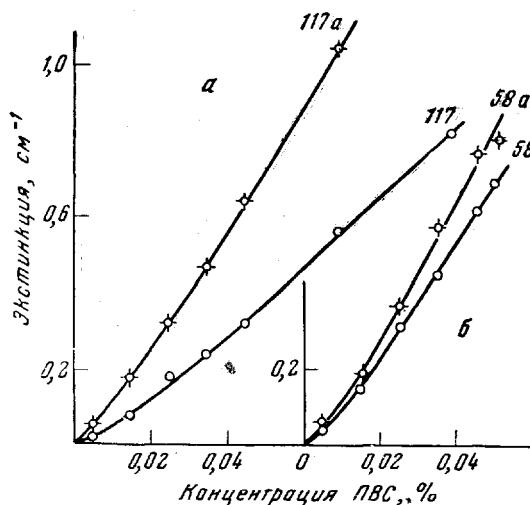


Рис. 5. Зависимость коэффициентов экстинкции растворов йод — ПВС от концентрации полимера (концентрация йода 0,05%):

а — влияние степени ацетилирования (образец 117);  
б — влияние зольности (образец 58)

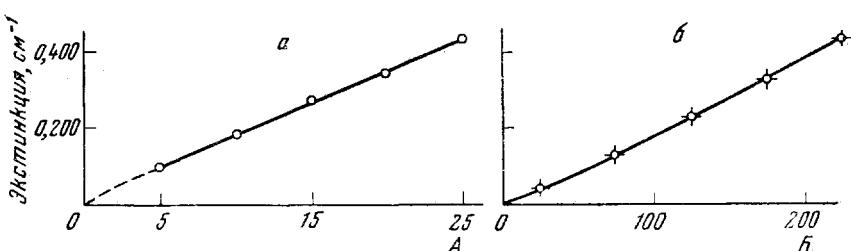


Рис. 6. Концентрационная зависимость светопоглощения при  $\lambda = 610 \text{ мкм}$  для растворов крахмала (а) и поливинилового спирта (б).

По оси абсцисс концентрация крахмала мг/500 мл (А) и концентрация ПВС, мг/500 мл (Б).

Понятен и общий характер кривых, вогнутых в отношении оси абсцисс, в отличие от прямолинейных для крахмала. Впрочем, прямолинейность эта имеет место только для относительно высоких концентраций крахмала. На рис. 6, а через экспериментальные точки, взятые из работы 15, проведена прямая, соответствующая уравнению  $K_{610} = 0,022 + 0,016c_{\text{пол}}$ , где  $c_{\text{пол}}$  — концентрация крахмала.

Поскольку в растворе йод — йодида без крахмала полоса 610 мкм отсутствует, ясно, что при  $c_{\text{пол}} = 0$  коэффициент экстинкции  $K_{610}$  тоже должен быть равен нулю. А в таком случае в области малых концентраций крахмала, данные для которых отсутствуют в работе [15], эта линия должна искривляться, увеличивая наклон, чтобы достигнуть начала коор-

динат. Между тем наклон кривой (рис. 6, б), построенной по нашим экспериментальным точкам для ПВС при концентрации йода 0,08%, соответствующей [15], уменьшается с понижением концентрации полимера.

Различие между характером концентрационной зависимости ПВС и крахмала может быть выражено и более наглядно. Для раствора образца 117 ПВС (рис. 6, б) уравнение прямой, проведенной через начало координат и точку с координатами (225; 0,435), будет иметь вид:  $K' = 1,9 \cdot 10^{-3} c_{\text{пол.}}$ . Разности  $K_n - K'_n$  между экспериментальными значениями  $K_n$  и величинами  $K'_n$  для любых концентраций (обозначаемых индексом  $n$ ) отрицательны. Если их нанести на график, как функции концентрации, то получим «кривую поправок», представленную на рис. 7 (кривая 1). Аналогично выраженная зависимость  $(K_n - K'_n) = f(c_{\text{пол.}})$  для крахмала дает «кривую поправок», в этом случае расположенную выше оси абсцисс (кривая 2).

Мы склонны искать причину различия поведения этих полимеров в возможности для крахмала образования «синего комплекса» как путем внедрения внутрь спиралей одиночных молекул крахмала, так и в полостях агрегатов из нескольких молекул, и только лишь второго механизма для ПВС.

### Выводы

1. Кинетические кривые накопления «синего комплекса» в разбавленных растворах разных образцов ПВС и йода по своей форме подобны, они отражают однотипный сложный характер протекающих процессов.

2. Непостоянство соответствующего максимума полосы 600 мк от отношения эквивалентов йод : ПВС свидетельствует о нехимической или не только химической природе цветной реакции, а начальный пологий подъем кривых на участке малых концентраций йода говорит об ином характере взаимодействий в этой области.

3. Особенности разных образцов ПВС в отношении их взаимодействия с йодом хорошо выявляются при изучении зависимости коэффициентов экстинкции от концентрации полимера. Полученные данные говорят о большей способности к образованию «синего комплекса» образцов ПВС с малым содержанием ацетатных групп и обеззоленных.

4. Установленные зависимости цветной реакции от ряда факторов дают основание предполагать, что одним из необходимых условий образования «синего комплекса» является агрегация молекул, создающая благоприятные условия для проникания йода в надмолекулярные частицы или в промежутки между ними.

5. Установленное различие характера кривых концентрационной зависимости светопоглощения (вогнутых в отношении оси абсцисс для ПВС и выпуклых для крахмала) объяснимо возможностью проникания йода как внутрь спиралей одиночных молекул крахмала, так и в полости их агрегатов, и только лишь второго механизма для ПВС.

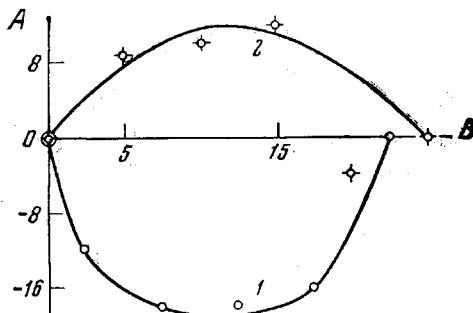


Рис. 7. «Кривые поправок» для ПВС (1) и крахмала (2).

По оси абсцисс указана концентрация крахмала мг/500 мл. Для ПВС масштаб 1 : 10

$A - K_n - K'_n, \text{ см}^{-1}$ ;  $B - c_{\text{пол.}}$

## ЛИТЕРАТУРА

1. H. Staudinger, K. Frey, W. Starck, Ber., 60, 1782, 1927.
2. R. S. Stein, R. E. Rundle, J. Chem. Phys., 16, 195, 1948.
3. Ф. Крамер, Соединения включения, Изд. ин. лит., 1958.
4. J. Tanizaki, T. Kobayashi, N. Ando, J. Chem. Soc. Japan, 80, 445A, 28, 1959.  
(цит. по РЖХим., № 21093, 1960).
5. T. Kuge, S. Ono, Bull. Chem. Soc. Japan, 33, 1273, 1960.
6. J. Hollo, J. Szeitzly, Magyar tud. akad. Kem. tud oszt közl, 10, 437, 1958.
7. B. O. Мокнач, Соединения йода с высокополимерами, Изд. АН СССР, М.—Л., 1962.
8. S. A. Miller, A. Bracken, J. Chem. Soc., 1951, 1933.
9. K. Jmai, M. Matsumoto, J. Polymer Sci., 55, 335, 1961.
10. С. В. Недзвецкий, Изв. АН СССР, Отд. математ. и естеств. наук, 1934, 1561.
11. F. L. Bates, D. French, R. E. Rundle, J. Amer. Chem. Soc., 65, 142, 1943.
12. R. R. Baldwin и др., J. Amer. Chem. Soc., 66, 111, 1944.
13. R. H. Muller, M. H. Mc Kenna, J. Amer. Chem. Soc., 58, 1017, 1936.
14. K. Meyer, Advances Colloid. Sci., 1, 177, 1942.
15. L. Paloheimo, J. Antila, Biochem. Z., 238, 401, 1931.

---

### SPECTROPHOTOMETRIC ANALYSIS OF THE INTERACTION OF IODINE WITH SOLUTIONS OF POLYVINYLALCOHOL

*L. G. Tebelev, G. F. Mikulskii, E. P. Korchagina,  
S. A. Glikman*

#### Summary

The effect of the concentrations of iodine and polyvinylalcohol on the intensity of the absorption bands in the  $600\text{m}\mu$  region has been discussed and a spectrophotometric method has been proposed for characterizing certain properties of PVA molecules from the interaction of the latter with iodine.