

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) X

СОЕДИНЕНИЯ

1968

№ 2

УДК 678.746-13:678.01(53+54)

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И СТРУКТУРЫ СОПОЛИМЕРОВ N-АЛЛИЛБАРБИТУРОВОЙ КИСЛОТЫ

B. A. Кагрин, M. E. Богданов, E. P. Чернева

Целью настоящей работы является создание нового полимерного комплексообразующего материала на основе N-аллилбарбитуроой кислоты и исследование физико-химических свойств и структуры этого материала. В связи с тем, что в составе аллилбарбитуроой кислоты отсутствуют гидрофильные группы (OH , COOH), полимер, полученный на ее основе, не может быть применен в качестве комплексообразующего материала в водных средах. Возникает необходимость получения сополимера N-аллилбарбитуроой кислоты с каким-либо другим мономером, содержащим гидрофильные группы, в качестве которых были использованы акриловая и метакриловая кислоты.

Экспериментальная часть

N-Аллилбарбитуроую кислоту получали из аллилмочевины и малонового эфира [1]. Синтезированная N-аллилбарбитуроая кислота имела вид белых хлопьевидных кристаллов, легко растворимых в диоксане, диметилформамиде, диметилсульфоксида, тетрагидрофуране. Анализ кислоты дал следующие результаты:

Найдено, %: N 16,7; C 49,79; H 5,0.

Вычислено, %: N 16,7; C 50,0; H 4,76.

Получение сополимеров на основе N-аллилбарбитуроой и акриловой кислот. Сополимеризация N-аллилбарбитуроой кислоты проходит по радикальному механизму [2—3]. Для сополимеризации N-аллилбарбитуроой кислоты с акриловой кислотой использовали соотношения исходных мономеров: 70 : 30, 50 : 50 и 30 : 70. В качестве растворителя применяли диоксан. Сополимеризацию проводили под действием радиационного облучения на кобальтовой установке $K = 20\,000$ при интегральных дозах облучения 20—700 000 р.

Полученный сополимер, высаженный из раствора серным эфиrom, представляет собой твердое хрупкое вещество белого цвета, растворимое в воде, этиловом и метиловом спиртах, диоксане, диметилформамиде, диметилсульфоксида. Температура разложения полученного продукта 130—140°.

Зависимость выхода и состава сополимера от интегральной дозы облучения и состава смеси мономеров приведены в табл. 1.

Как видно из таблицы, оптимальным условиям облучения при получении сополимеров N-аллилбарбитуроой кислоты и акриловой кислоты соответствуют интегральные дозы 300 000—500 000 р. Дальнейшее повышение интегральной дозы облучения приводит к частичному сплавлению сополимера. При интегральной дозе 16—18 млн. р из раствора выпадает плотный гель сплавленного сополимера, нерастворимого в воде и органических растворителях.

Сополимеризацию N-аллилбарбитуроой и акриловой кислот проводили также в интервале температур 50—70° в присутствии перекиси бензоила в среде диоксана и диметилформамида.

Растворы смесей мономеров в диоксане в соотношениях 70 : 30, 50 : 50 и 30 : 70 полимеризовали в ампулах в течение 16 час. По окончании полимеризации сополимер высаживали из раствора диэтиловым эфиrom в виде белой каучукоподобной массы. Высущенный сополимер представлял собой твердый хрупкий продукт белого цве-

Зависимость выхода и состава сополимера от интегральной дозы облучения и состава смеси мономеров

Таблица 1

| Состав исходной смеси, вес. % | | Интенсивность дозы, р/сек | Время облучения, часы | Интегральная доза, 10^3 р | Выход сополимера, % | Состав сополимера | | |
|-------------------------------|-------------------|---------------------------|-----------------------|-----------------------------|---------------------|---------------------|--|--------------------------------------|
| аллилбарбитуровая кислота | акриловая кислота | | | | | содержание азота, % | количество аллилбарбитуровой кислоты, вес. % | количество акриловой кислоты, вес. % |
| 70 | 30 | 27,5 | 1 | 100 | 18 | 2,80 | 17 | 83 |
| 50 | 50 | 27,5 | | 100 | 21 | 1,80 | 11 | 89 |
| 30 | 70 | 27,5 | | 100 | 75 | 1,28 | 8 | 92 |
| 70 | 30 | 27,5 | 3 | 300 | 25 | 4,37 | 27 | 73 |
| 50 | 50 | 27,5 | | 300 | 95 | 2,30 | 14 | 86 |
| 30 | 70 | 27,5 | | 300 | 89 | 1,90 | 12 | 88 |
| 70 | 30 | 27,5 | 5 | 500 | 34 | 3,81 | 23 | 77 |
| 50 | 50 | 27,5 | | 500 | 55 | 2,27 | 14 | 86 |
| 30 | 70 | 27,5 | | 500 | 90 | 2,00 | 12 | 88 |
| 70 | 30 | 27,5 | 7 | 700 | 38 | 3,70 | 22 | 78 |
| 50 | 50 | 27,5 | | 700 | 60 | 2,10 | 13 | 87 |
| 30 | 70 | 27,5 | | 700 | 90 | 1,80 | 11 | 89 |

Таблица 2

**Зависимость выхода и состава сополимера от соотношения мономеров и температуры сополимеризации
(Растворитель—диоксан)**

| Состав исходной смеси, вес. % | | Время полимеризации, часы | Температура полимеризации, °C | Перекись бензоила, % | Выход сополимера, % | Состав сополимера, вес. % | | |
|-------------------------------|-------------------|---------------------------|-------------------------------|----------------------|---------------------|---------------------------|---------------------------|-------------------|
| аллилбарбитуровая кислота | акриловая кислота | | | | | содержание азота | аллилбарбитуровая кислота | акриловая кислота |
| 70 | 30 | 16 | 50 | 2 | 20 | 3,37 | 20 | 80 |
| 50 | 50 | 16 | 50 | 2 | 43 | 2,24 | 14 | 86 |
| 30 | 70 | 16 | 50 | 2 | 90 | 1,72 | 10 | 90 |
| 70 | 30 | 16 | 60 | 2 | 60 | 4,75 | 29 | 71 |
| 50 | 50 | 16 | 60 | 2 | 60 | 3,16 | 19 | 81 |
| 30 | 70 | 16 | 60 | 2 | 91 | 2,48 | 15 | 85 |
| 70 | 30 | 16 | 70 | 2 | 47 | 4,65 | 28 | 72 |
| 50 | 50 | 16 | 70 | 2 | 60 | 2,91 | 18 | 82 |
| 30 | 70 | 16 | 70 | 2 | 90 | 2,10 | 13 | 87 |

та, растворимый в воде, этиловом и метиловом спиртах, диоксане, диметилформамиде, диметилсульфоксида. Зависимость выхода и состава сополимера от соотношения исходных мономеров и от температуры сополимеризации приведены в табл. 2.

Из табл. 2 видно, что оптимальная температура сополимеризации 60° . В этом случае выход сополимера и содержание N-аллилбарбитуровой кислоты в нем максимальны. Был определен молекулярный вес сополимера, содержащего 20 вес. % N-аллилбарбитуровой кислоты. Молекулярный вес измеряли однокамерным осмометром статистическим методом при $25 \pm 0,5^\circ$. В качестве растворителя использовали этиловый спирт. Молекулярный вес сополимера оказался равным 110 000; температура стеклования сополимера составляла 55—60°.

Получение сополимеров на основе N-аллилбарбитуровой и акриловой кислот. Аналогично проведенным опытам по сополимеризации N-аллилбарбитуровой кислоты с акриловой кислотой были проведены опыты по сополимеризации N-аллилбарбитуровой кислоты с метакриловой кислотой.

Полученный сополимер представлял собой белое хрупкое вещество, растворимое в воде, диметилформамиде, диметилсульфоксида, этиловом и метиловом спиртах. Результаты опытов приведены в табл. 3.

Таблица 3

Сополимеризация N-аллилбарбитуревой, метакриловой кислот

| Состав исходной смеси, вес. % | | Интенсивность облучения, р/сек | Время облучения, часы | Интегральная доза облучения 10^3 , р | Температура полимеризации, °C | Выход сополимера, % | Состав сополимера, вес. % | | |
|-------------------------------|----------------------|--------------------------------|-----------------------|--|-------------------------------|---------------------|---------------------------|---------------------------|----------------------|
| аллилбарбитуровая кислота | метакриловая кислота | | | | | | содержание азота | аллилбарбитуровая кислота | метакриловая кислота |
| 50 | 50 | 27,5 | 3 | 300 | +25 | 35 | 3,2 | 19 | 81 |
| 50 | 50 | 27,5 | 3 | 300 | -78 | 22 | 3,61 | 22 | 78 |
| 50 | 50 | Термическая полимеризация | 16 | 2% перекиси бензоила | +60 | 41 | 0,94 | 6 | 94 |

Приготовление пленок из сополимеров. Пленки готовили из 5—10%-ных растворов сополимера в этиловом спирте путем испарения растворителя на целлофановой подложке. Полученные пленки спивали химическим методом, так как радиационный метод не дал положительных результатов. Для спивания пленок использовали химические реагенты: триаллицианурат, метилендиакриламид и этиленгликольдиметакрилат, которые вводили в растворы сополимеров от 2 до 10% по весу сополимера. Процесс спивания инициировали УФ-облучением (ПРК-2). Спитые нерастворимые в воде, органических растворителях, щелочах и кислотах полимерные пленки были получены при облучении исходных пленок в течение трех часов УФ светом при 80—90°. Полученные полимерные пленки хранили в дистиллированной воде. Спивающую способность химических реагентов оценивали по способности к набуханию полученных пленок, как представлено ниже.

| Спивающий реагент | Метилендиакриламид | Триаллицианурат (ТАц) | Этиленгликольдиметакрилат |
|--|--------------------|-----------------------|---------------------------|
| Количество спивающего реагента, введенного в пленку, % | 4 | 4 | 4; 20 |
| Степень набухания пленки, % | 100 | 250 | гелеобразная; 250 |

Как видно наиболее эффективным спивающим реагентом является метилендиакриламид.

Физико-химические свойства пленок. Исследование скорости набухания пленок в зависимости от степени спивания проводили следующим образом: определенные навески сухой пленки с содержанием в них метилендиакриламида в количестве 2, 4, 6 и 8% помещали в сосуд с дистиллированной водой при $20 \pm 0,5^\circ$. Через определенные промежутки времени пленки вынимали из воды, определяли степень набухания и по полученным данным строили график (рис. 1). Как видно из рисунка, процесс набухания пленок, содержащих 4, 6 и 8% метилендиакриламида, заканчивается за 3—4 часа.

Способность к набуханию характеризовали также коэффициентом набухания, определенным отношением диаметров набухшей и сухой пленок. Определяли прочность пленок в зависимости от степени спивания. Измерения проводили на динамометре типа Шоффера.

Данные по набуханию и прочности пленок в зависимости от степени спивания приведены в табл. 4.

Как видно из табл. 4, с увеличением степени спивания резко уменьшается их способность к набуханию и увеличивается прочность.

Исследование поглотительной способности полимерных пленок. Для изучения поглотительной способности полимерных пленок по отношению к ионам металла использовали сополимер, содержащий 20 вес.% N-аллилбарбитуровой кислоты. Исследовали погло-

тительную способность по отношению к ионам K^+ , Na^+ , Ca^{+2} , Mg^{+2} , Co^{+2} , Ni^{+2} , Cu^{+2} , Ba^{+2} , Zn^{+2} , Fe^{+3} . Метод определения поглотительной способности состоял в следующем.

В сосуд с водяной рубашкой для термостатирования заливали 100 мл 0,1 н. водного раствора соли. В раствор помещали взвешенный и предварительно набухший в воде образец пленки. Раствор с пленкой перемешивали на механической качалке в течение 168 час., температуру раствора поддерживали $20 \pm 0,5^\circ$. После этого пленку извлекали из раствора, промывали дистиллированной водой и определяли концентрацию ионов металла, поглощенных пленкой.

В результате исследований установлено, что пленка практически не извлекается из водных растворов электролитов ионы K^+ , Na^+ , Ca^{+2} , Mg^{+2} , Ba^{+2} , Zn^{+2} (поглотительная способность пленки по этим ионам составляла менее 0,1 мг-экв/г) и образует прочные комплексы с ионами Cu^{+2} , Co^{+2} , Ni^{+2} и Fe^{+3} в области pH от 3 до 7.

Поглотительная способность пленки по данным ионам составила: Cu^{+2} — 3,5 мг-экв/г, pH = 4,5; Co^{+2} — 7,8 мг-экв/г, pH = 6,8; Ni^{+2} — 7,8 мг-экв/г, pH = 6,8; Fe^{+3} — 0,5—1,0 мг-экв/г, 0,1 н. раствор $FeCl_3$. При действии разбавленной соляной кислоты (pH = 1—2) указанные комплексы разрушаются и происходит десорбция ионов металлов из пленки.

Кинетика поглощения ионов металлов в зависимости от pH среды. Для исследования кинетики процесса поглощения из сополимера приготовляли пленки диаметром 40 мм и толщиной 0,5—0,6 мм с содержанием метилендиакриламида — 4%. Сухую пленку разрезали на 8 равных частей, каждый кусочек пленки взвешивали и помещали на несколько часов в воду для набухания. После этого каждый образец пленки переносили в отмеренный объем (100 мл 0,1 н. раствора) исследуемого электролита, помещенного в сосуд с водяной рубашкой. Раствор перемешивали на качалке при $20 \pm 0,5^\circ$. Использовали сернокислые и уксуснокислые растворы солей. Измерения pH среды проводили при помощи pH-метра типа ЛП-58.

Рис. 2. Кинетика сорбции ионов меди полимерной пленкой в зависимости от pH среды:

1 — 6,0; 2 — 4,5 и 3 — 3,5 pH

В процессе поглощения ионов металла пленка окрашивается в интенсивный зеленый цвет в случае ионов Cu^{+2} , в желтовато-зеленый — Ni^{+2} и красный — Co^{+2} ; после поглощения пленка сокращалась в объеме, становилась твердой и хрупкой.

Через определенные промежутки времени (для первого образца время составляло 30 мин., для второго — 1 час, третьего — 2 часа, затем 4, 8, 12, 24 и 168 час.) раствор соли сливал, пленку промывали дистиллированной

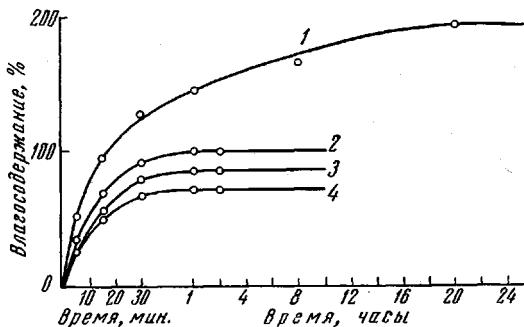


Рис. 1. Кинетика набухания полимерных пленок с различным содержанием сшивющего реагента:

1 — 2, 2 — 4, 3 — 6 и 4 — 8% метилендиакриламида

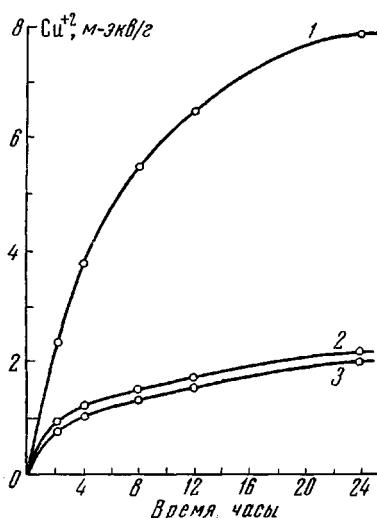


Рис. 2. Кинетика сорбции ионов меди полимерной пленкой в зависимости от pH среды:

1 — 6,0; 2 — 4,5 и 3 — 3,5 pH

водой до полного исчезновения следов ионов металлов в воде и по десорбции определяли концентрацию ионов металла поглощенных пленкой.

Десорбцию ионов металлов проводили 1 н. раствором соляной кислоты при многократной смене раствора. Концентрацию ионов металла в кислоте определяли комплексометрическим титрованием трилоном Б с индикатором — мурексидом. На рис. 2 показана скорость поглощения ионов меди полимерной пленкой в зависимости от pH-раствора.

Т а б л и ц а 4

| Количество спивающего реагента, вес. % | Влаго-содержание, % | Прочность пленки на разрыв, кГ/см ² | $\frac{D_{\text{наб.}}}{D_{\text{сух.}}} = K_{\text{наб.}}$ |
|--|---------------------|--|---|
| 2 | 195 | — | — |
| 4 | 93 | 1,5 | 1,49 |
| 6 | 85 | 2,6 | 1,43 |
| 8 | 71 | 6,7 | 1,33 |
| 10 | 65 | 10,7 | 1,25 |

Как видно из рисунка, при $\text{pH} = 3,5-4,5$ наблюдается замедленная скорость сорбции ионов меди. В первые 4 часа пленка сорбирует до 35—40% от общего количества поглощенных ионов меди, за 24 часа — 65—70%. Полное насыщение пленки ионами меди достигается за 168 час. При этом количество поглощенной меди пленкой составляет 3,0—3,5 мг-экв/г. С повышением pH раствора до шести скорость сорбции и количество поглощенных ионов меди увеличивается. В первые 4 часа пленка сорбирует 50—55% от общего количества поглощенных ионов меди, а полное насыщение пленки ионами меди достигается за 24 часа и составляет 7,8 мг-экв/г.

Сорбционная способность пленок сополимеров N-аллилбарбитуревой и метакриловой кислот. Полимерные пленки приготавливали по вышеописанному методу из сополимера, полученного под действием радиационного облучения и содержащего 10 вес.% N-аллилбарбитуровой кислоты. В присутствии спивающих реагентов триаллилцианурата и метиленгликольдиметакрилата (количество 2—8%) полимерные пленки не спиваются. Сшивание полимерных пленок происходит под действием УФ-облучения при 80—90° в течение трех часов в присутствии 15% метилендиакриламида. Ниже приведены результаты опытов по определению сорбционной способности полимерной пленки по ионам Cu^{+2} в 0,1 н. растворе CuSO_4 при $\text{pH} = 4,5$ в зависимости от различного содержания в ней метилендиакриламида.

| | | |
|---|-----|-----|
| Метилендиакриламид, вес. % | 15 | 30 |
| Степень набухания пленки, % | 500 | 100 |
| Количество поглощенных ионов меди, мг-экв/г | 3,6 | 1,0 |

Следовательно, высокое содержание метилендиакриламида в пленке снижает ее поглотительную способность.

Исследование скорости десорбции ионов меди из полимерной пленки. Ионы металлов хорошо десорбируются из пленки при действии на нее 1 н. раствором соляной кислоты. Скорость десорбции ионов Cu^{+2} из пленки определяли следующим образом: к определенной навеске пленки, содержащей поглощенные ионы металла, приливали 10 мл 1 н. HCl . Через 5 мин. раствор соляной кислотысливали, разбавляли дистиллированной водой и определяли концентрацию десорбированных ионов меди; пленку заливали свежей порцией раствора HCl , который через 15 мин. опятьсливали. Эту операцию повторяли многократно до полной десорбции ионов Cu^{+2} из пленки.

Результаты опытов приведены ниже:

| | | | | |
|----------------------------------|----|----|----|-----|
| Время от начала десорбции, мин. | 5 | 15 | 30 | 60 |
| Количество десорбированных ионов | | | | |
| Cu ²⁺ из пленки, % | 65 | 92 | 96 | 100 |

При применении более разбавленного раствора соляной кислоты скорость десорбции снижается, что видно из опытов по определению скорости десорбции при использовании 0,1 н. раствора соляной кислоты.

| | | | |
|----------------------------------|----|----|-----|
| Время от начала десорбции, часы | 1 | 4 | 8 |
| Количество десорбированных ионов | | | |
| Cu ²⁺ из пленки, % | 38 | 96 | 100 |

Из результатов исследований видно, что скорости сорбции и десорбции ионов металлов резко отличаются друг от друга. Скорость сорбции в области pH от 3 до 7 измеряется сутками, тогда как десорбция, проходящая в кислой среде, заканчивается почти полностью через 30 мин.

В работах Каргина и Бакеева [4–5] по исследованию структуры атактической полиакриловой кислоты методом электронной микроскопии было показано, что в зависимости от pH среды макромолекулы полиакриловой кислоты могут принимать два типа структурных форм: глобуллярную, представляющую собой отдельные свернутые молекулярные цепочки, и фибриллярную, образованную в результате параллельной агрегации нескольких десятков полимерных цепей. В работе Каргина, Эфендиева и др. [6] методом электронной микроскопии было показано, что наблюдаемая разница в скоростях сорбции и десорбции ионов металлов пленкой на основе сополимера диэтилового эфира винилфосфоновой и акриловой кислот объясняется наличием двух типов структурных форм макромолекул сополимера при различных значениях pH.

Существующие различия в скоростях сорбции и десорбции ионов металлов пленкой в нашем случае также позволяют предположить наличие различных структурных форм макромолекул сополимера в зависимости от pH среды.

Исследование структуры сополимера N-аллилбарбитуровой и акриловой кислот методами электронной и оптической микроскопии. Для исследований использовали сополимер с 20%-ным содержанием аллилбарбитуровой кислоты и температурой стеклования 60°. Перед опытами образцы сополимера очищали двукратным переосаждением серным эфиrom из растворов в этиловом спирте. По данным рентгенографических и электронографических исследований сополимер имеет аморфную структуру. Из сополимера готовили растворы в этиловом спирте и воде с концентрацией от 10⁻³ до 10⁻⁵ г/100 мл раствора. Изменение pH растворов достигалось прибавлением к растворам сополимеров соляной кислоты или водного раствора аммиака. Растворы готовили со значением pH от 1 до 12 с интервалом, равным единице, а также со значениями pH, равными 2,5; 8,5 и 9,5. Каплю раствора наносили на коллоксилическую подложку, находящуюся на латунной или платиновой сетке (в зависимости от pH среды). После испарения растворителя (на воздухе в течение 1–2 час.) образцы отгоняли палладием. Работу проводили на электронных микроскопах типа УЭМБ-100 и JEM-5Y.

В интервале pH от 1 до 2,5 (рис. 3, а, см. вклейку к стр. 276) макромолекулы сополимера образуют вторичные агрегаты в виде индивидуальных фибрилл (пачек) строго ограниченной формы. Отдельные фибриллы имеют размеры порядка 0,5–1,5 мк в длину и 0,02–0,1 мк в ширину. При pH, равном 2,5–3,0, наряду с фибриллами появляются макромолекулы, свернутые в глобулы, размером 0,3–0,5 мк (рис. 3, б). Здесь же наблюдаются структурные образования, имеющие форму размытых глобул и разбухших фибрилл. При значениях pH от 3 до 8 макромолекулы сополимера имеют формулу глобул диаметром 0,1–0,2 мк (рис. 3, в). При pH 9 от 12

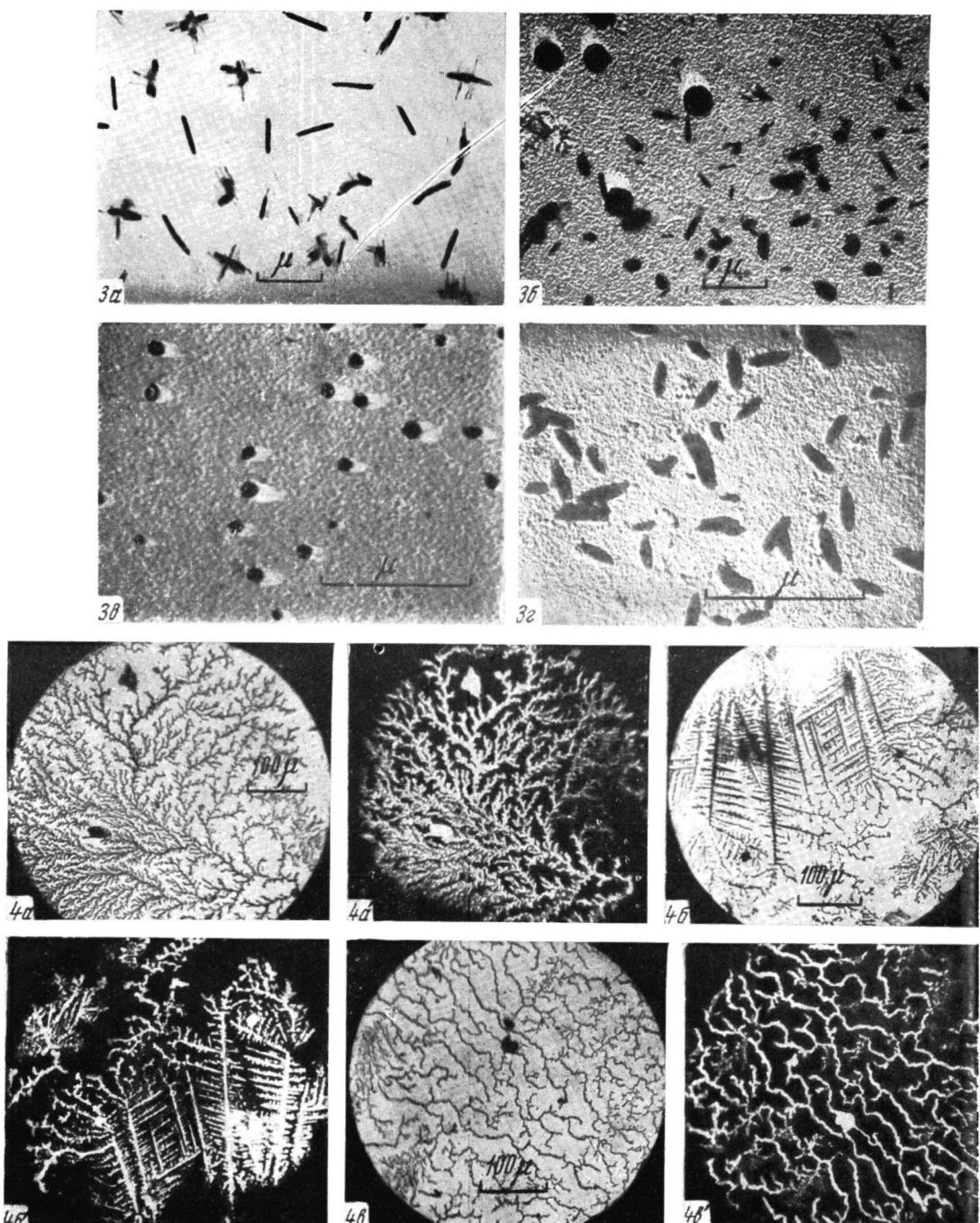


Рис. 3. Электронномикроскопические снимки сополимера N-аллилбарбитуровой кислоты с акриловой кислотой при различных значениях рН:

a — 1,0—2,5; *b* — 2,5—3,0; *c* — 2,5—8,0, *d* — 9,0—12,0 рН

Рис. 4. Оптические снимки сополимера N-аллилбарбитуровой и акриловой кислот (в параллельных *a*, *b*, *c* и скрещенных *a'*, *b'*, *c'* николях):

a, *a'* — 1,0, *b*, *b'* — 10,0 и *c*, *c'* — 4,5 рН

макромолекулы сополимера вновь выпрямляются и в результате ориентированной агрегации нескольких десятков выпрямленных макромолекул образуются фибриллы размером 0,5—1,5 мк в длину и 0,2—0,5 мк в ширину (рис. 3, г).

Дальнейшие исследования структуры сополимера проводились при помощи оптической микроскопии. В этом случае готовили растворы сополимера в воде и этиловом спирте с концентрацией 10^{-1} — 10^{-2} г/100 мл и значением рН, равным 1; 4,5 и 10,0.

Растворы сополимеров наносили на предметное стекло, растворитель испаряли при комнатной температуре в течение 5—6 час. Исследования проводили в проходящем свете на поляризационном микроскопе МИН-8, снабженном фотокамерой «Старт».

На рис. 4, а показана структура сополимера при рН = 1,0. Как видно, при более высоких концентрациях фибриллы образуют крупные ориентированные структуры (дendритные образования) размером сотни микрон, обладающие оптической анизотропией. Эти дендритные образования имеют аморфную структуру, что подтверждено рентгенографическими и электроннографическими данными, полученными для этих образцов. В щелочной среде (рН = 10,0) также наблюдаются крупные ориентированные структуры, обладающие оптической анизотропией (рис. 4, б). Степень упорядоченности проявляется здесь еще более резко. В слабокислой и нейтральных средах мы вправе были ожидать нарушения регулярности этих структур, так как в данном случае макромолекулы сополимера имеют глобулярную форму. Однако, как показали исследования, в этих средах мы также наблюдаем крупные ориентированные структуры, обладающие оптической анизотропией (рис. 4, в). Данные электронномикроскопических исследований образцов, полученных из тех же растворов, свидетельствуют о глобулярном строении макромолекул сополимера.

Таким образом, для аморфного сополимера, полученного радикальной полимеризацией, возможно самопроизвольное образование крупных ориентированных структур, возникающих без каких-либо внешних направленных воздействий при выделении вещества из раствора. Эти ориентированные структуры в одном случае образованы из фибрилл, в другом — из глобул.

Обсуждение результатов

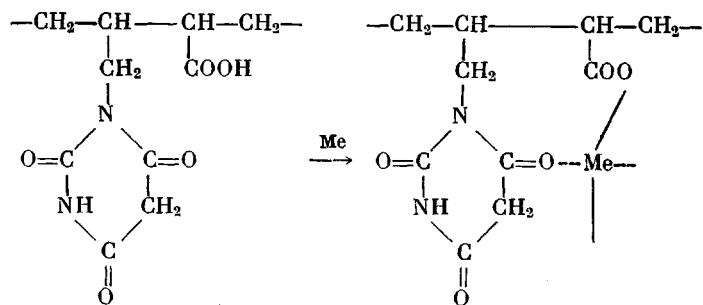
Задачей настоящей работы являлось получение полимерного комплексообразующего материала на основе N-аллилбарбитуревой кислоты и исследование его физико-химических свойств и структуры. Такой полимер был получен сополимеризацией N-аллилбарбитуровой кислоты с акриловой и метакриловой кислотами.

Из приведенных данных по сополимеризации следует, что N-аллилбарбитуровая кислота полимеризуется труднее, чем акриловая кислота. Уменьшение содержания акриловой кислоты в исходной смеси при сополимеризации мономеров приводит к уменьшению выхода сополимера и понижает его характеристическую вязкость. Содержание N-аллилбарбитуровой кислоты в сополимере в этом случае увеличивается. Оба метода сополимеризации (термический и радиационный) дают возможность получить сополимер с содержанием N-аллилбарбитуровой кислоты до 30,0%.

Из растворов сополимеров были получены полимерные пленки, набухающие в воде. Степень набухания пленок и прочность находятся в зависимости от степени их сшивания. Изменяя состав сополимера и степень сшивания пленок, можно в широких пределах изменять их физико-механические свойства.

Полученный полимерный материал в виде пленки не извлекает из водных растворов ионы щелочных и щелочноземельных металлов и образует прочные комплексы с ионами Cu^{+2} , Co^{+2} , Ni^{+2} и Fe^{+3} в области рН от 3 до 7. В сильно кислых средах (рН = 1—2) указанные комплексы с ионами металлов разрушаются. Максимальная поглотительная способность поли-

мерного материала по ионам Cu^{+2} , Co^{+2} и Ni^{+2} составляет 7,8 мг-экв/г. На основании этих данных можно предполагать, что комплексообразование происходит по схеме:



т. е. за счет замещения атома водорода карбоксильной группы и за счет координационной связи с кислородом одной из карбонильных групп.

Скорость поглощения ионов металлов пленкой является замедленной. При повышении значения рН-среды и температуры скорость сорбции увеличивается. За первый час процесса пленка может сорбировать в этих условиях до 70% от общего количества поглощенных ионов металлов и, следовательно, может быть применима для извлечения ионов металлов из разбавленных водных растворов электролитов. Использование полной емкости пленки в этом случае не обязательно.

Результаты исследований показали, что скорость процессов сорбции и десорбции ионов металлов, происходящих при различных значениях рН среды, резко отличаются друг от друга. Оба процесса являются диффузионными. Коэффициент диффузии, определенный по самодиффузии для процесса десорбции ионов Cu^{+2} , равен $2 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2/\text{сек}$, что является близким по значению к коэффициентам диффузии для некоторых ионов на сульфокатионитах.

Такое различие в скоростях процессов можно объяснить различным структурным состоянием макромолекул сополимера в зависимости от рН-среды. Из электронномикроскопических данных следует, что зависимость структурных форм макромолекул сополимера от рН среды хорошо согласуется с данными по кинетике сорбции и десорбции ионов металлов. При сорбции ($\text{pH} = 3-7$) макромолекулы свернуты в глобулы и поэтому диффузия ионов металлов внутрь глобул замедлена. При десорбции ($\text{pH} = 1-2$) макромолекулы выпрямляются и агрегируются в фибриллы. Доступность к функциональным группам молекулярных цепей увеличивается и тем самым резко ускоряется процесс десорбции.

Мы уже в ряде случаев встречаемся с явлениями упорядоченности структур в аморфных полимерах. В одних случаях эти структуры образованы из фибрилл, в более редких случаях — из глобул. Образование таких структур, по-видимому, может идти за счет сил поверхностного натяжения подобно тому, как это происходит в тактоидах, имеющих место в коллоидных системах. Кроме того, полиэлектролиты представляют собой самоорганизующиеся системы, в которых, с одной стороны, макромолекулы проявляют жесткоцепные свойства, обусловленные кулоновскими силами, с другой — благодаря наличию в них зарядов и их флюктуаций, могут проявлять гибкость и за счет этого самоорганизовываться в упорядоченные образования.

Выводы

1. Сополимеризацией N-аллилбарбитуровой с акриловой и метакриловой кислотами получены новые полимерные материалы, обладающие комплексообразующими свойствами.

2. Из сополимеров получены полимерные пленки, нерастворимые в воде и органических растворителях. Подобраны условия для их химического сшивания.

3. Исследована сорбционная способность и избирательность пленок. Показано, что пленки извлекают из водных растворов электролитов ионы Cu^{+2} , Co^{+2} , Ni^{+2} и Fe^{+3} и практически не извлекают ионы щелочных и щелочноземельных металлов.

4. Исследована кинетика сорбции ионов металлов в зависимости от pH среды. Показано, что скорость извлечения ионов металлов и сорбционная способность пленки находятся в прямой зависимости от pH среды.

5. Исследована кинетика десорбции ионов меди из пленки. Показано, что скорость десорбции ионов меди из пленки выше скорости сорбции ионов меди пленкой.

6. Проведены электронномикроскопические исследования структуры полученного сополимера. Показано, что в сильно кислых и сильно щелочных средах макромолекулы сополимера имеют фибрillлярную структуру, в области pH от 3 до 8 — глобуллярную структуру.

7. Методом оптической микроскопии в аморфном сополимере обнаружены крупные ориентированные структуры, проявляющие оптическую анизотропию.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
23 III 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. Р. Я. Левина, Ф. К. Величко, Успехи химии, 29, 929, 1960.
2. W. Kuhn, A. Ramel, O. Walter, Angew. Chem., 70, 314, 1958.
3. В. Кун, А. Рэмель, Д. Вальтерс, Ж. Эбнер, Г. Кун, Химия и технология полимеров, 1961, № 8, 3.
4. В. А. Каргин, Н. Ф. Бакеев, Коллоидн. ж., 19, 133, 1957.
5. Н. Ф. Бакеев, Диссертация, 1959.
6. В. А. Каргин, Н. Н. Тунецкий, Е. П. Чернева, А. А. Эфендиев, Докл. АН СССР, 155, 6, 1964.

STUDY OF PHYSICO-CHEMICAL BEHAVIOR AND STRUCTURE OF COPOLYMERS OF N-ALLYLBARBITURIC ACID

V. A. Kargin, M. E. Bogdanov, E. P. Cherneva

Summary

On the basis of copolymer of N-allylbarbituric and acrylic acids films have been prepared which capable to sorb ions Cu^{+2} , Co^{+3} , Ni^{+2} and Fe^{+3} . Kinetics of sorbtion depends on pH of the medium. Electronmicroscopic study shows that depending on pH the macromolecules are in globular or in fibrillar state. Relation between kinetic parameters of the polymer material and its structure has been found.