

УДК 541.64 : 546.3

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ  
ПОЛИУРЕТАНОСУЛЬФОСЕМИКАРБАЗИДОВ С СОЛЯМИ  
МЕТАЛЛОВ**

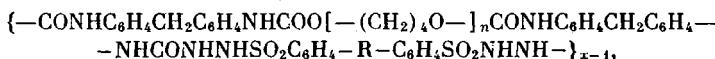
*A. П. Греков, Г. В. Отрошко*

Исследовано влияние ацетатов меди и никеля на некоторые физико-химические свойства полиуретаносульфосемикарбазидов. Спектральными методами показано взаимодействие солей металлов с активными группами изученных полимеров. Определены характеристики процесса комплексообразования полиуретаносульфосемикарбазидов с солями меди.

Гидразинсодержащие полиуретаны используют для получения высококачественных материалов, успешно заменяющих изделия из натурального сырья [1]. Все возрастающее применение этих полимеров выдвигает требования по модификации некоторых их свойств. Благодаря наличию в гидразинсодержащих полиуретанах активных группировок, способных к комплексообразованию с ионами металлов, одним из путей возможной модификации свойств указанных полимеров является обработка их солями металлов. При этом существенно улучшаются прочностные показатели полимеров и их устойчивость к действию высоких температур [2].

В связи с этим представляет интерес исследование процесса комплексообразования ионов металлов различной валентности с гидразинсодержащими полимерами. Настоящая работа посвящена спектральному изучению взаимодействия солей меди никеля с полимерными лигандами — полиуретаносульфосемикарбазидами (ПУСК).

Исследованные ПУСК синтезированы на основе олигоокситетраметиленгликоля с  $M=1000$ , 4,4'-дифенилметандицианата и дигидразидов дисульфокислот по методике [3]. Строение элементарного звена ПУСК можно представить следующей формулой:



где  $\text{R} = \text{O, SO}_2$ .

Обработку пленок ПУСК ацетатами меди и никеля проводили в водно-диметилформамидных растворах концентраций 0,005—0,010 моль/л в течение 2 час. Полученные пленки промывали водой и сушили при 70—80° до постоянного веса. Использованные растворители очищали, как указано в работе [3].

Молекулярные массы полимеров на основе дигидразидов дифенилоксиддисульфокислоты (ПУСК-1) и дифенилсульфондисульфокислоты (ПУСК-2), определенные вискозиметрическим методом при 25° в ДМФ по уравнению  $[\eta]=1,0 \cdot 10^{-3} \cdot M^{0.6}$ , равны 17 000 и 27 000 соответственно. Мольные концентрации полимера рассчитывали исходя из его молекулярной массы.

УФ-спектры поглощения растворимых комплексов снимали на спектрофотометре СФ-4А в кварцевых кюветах с толщиной слоя 1 см при 25° в области концентраций соли меди  $c_m=(0,1-4,0) \cdot 10^{-3}$  моль/л и полимеров  $c_p=(0,2-0,4) \cdot 10^{-4}$  моль/л. Взаимодействие концентрированных растворов сопровождается выпадением осадка.

ИК-спектры исходных полимеров и обработанных ацетатами металлов снимали на спектрофотометре UR-10 по методике [4] с тонких пленок, нанесенных из раствора в ДМФ на зеркальные металлические поверхности.

Разрывную прочность определяли на разрывной машине РМ-30-1 при скорости растяжения 100 мм/мин при 25° в соответствии с ГОСТ 14236-69. Оценку точности полученных результатов производили с помощью метода математической статистики (надежность 0,95) [5].

На рис. 1 приведены зависимости изменения разрывной прочности ПУСК-1 и концентрации ацетата меди от времени экспозиции полимерной пленки в растворе соли (0,005 моль/л), из которых видно, что нарастание

Рис. 1. Зависимость прочности на разрыв и концентрации ацетата меди с от времени обработки ПУСК-1 водно-диметилформамидным (1:1) раствором соли

Рис. 2. Спектры поглощения смесей ПУСК-2 с ацетатом меди. Концентрация (моль/л):  
 $c_m = 8 \cdot 10^{-3}$ ;  $c_n \cdot 10^{-4}$   
 1 — 0; 2 — 0,4; 3 — 0,6; 4 — 1,0; 5 — 1,6; 6 — 1,8; 7 — 2,1; 8 — 4,2

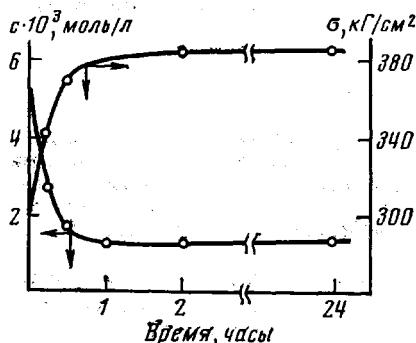


Рис. 1

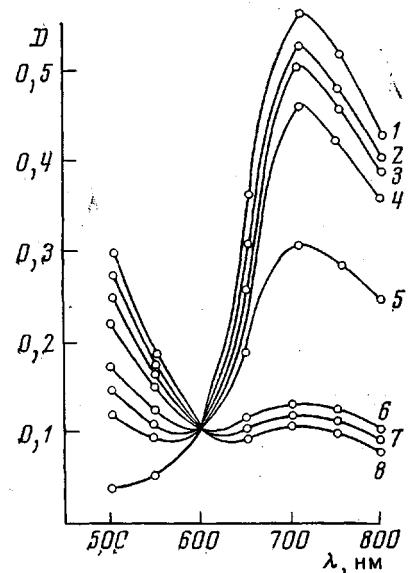


Рис. 2

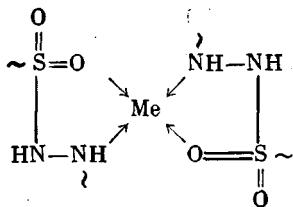
прочности происходит при одновременном уменьшении концентрации уксуснокислой меди в растворе. Повышение прочности ПУСК-1, по-видимому, связано с увеличением сил межмолекулярного взаимодействия, обусловленного комплексообразованием.

#### Максимумы основных частот поглощения ИК-спектров полиуретаносульфосемикарбазидов

Вещество	$\nu, \text{см}^{-1}$						
	$\nu_{\text{NH}}$	$\nu_{\text{CH}_2}$	амид-I	амид-II	$\nu_{\text{SO}_2}^{\text{as}}$	Амид-III	$\nu_{\text{SO}_2}^{\text{s}}$
ПУСК-1	3300 2870	2940 2870	1690 1710 1730	1540	1320	1240	1132 1160
ПУСК-1·Cu <sup>2+</sup>	3340 2867	2948 2867	1688 1712 1733	1550 1520	1312	1231	1112
ПУСК-1·Ni <sup>2+</sup>	3322 2865	2948 2865	1685 1708 1737	1548 1520	1314	1229	1115
ПУСК-2	3295 2872	2950 2872	1695 1715 1730	1542	1320	1230	1130 1160
ПУСК-2·Cu <sup>2+</sup>	3300 2865	2955 2865	1692 1718 1735	1552 1520	1323	1235	1112
ПУСК-2·Ni <sup>2+</sup>	3328 2868	2952 2868	1693 1718 1734	1549 1520	1324	1228	1114

Процесс комплексообразования изучали с помощью ИК- и УФ-спектроскопии. В ИК-спектрах исходных полимеров (таблица) наблюдаются полосы поглощения, характерные для ПУСК [6, 7], при этом спектры ПУСК-1 и ПУСК-2 практически не отличаются друг от друга, что свидетельствует об идентичности их структуры. Сравнение спектров исходных полимеров с полимерами, обработанными ацетатами металлов, показывает, что наиболее существенные изменения происходят в области валентных колебаний NH-связей. В спектрах обработанных ПУСК полоса при  $3300 \text{ см}^{-1}$  сдвигается на  $30-40 \text{ см}^{-1}$  в сторону больших частот по сравнению с необработанными полимерами. Изменения также наблюдаются в области амид-II и амид-III ( $1540$  и  $1240 \text{ см}^{-1}$ ), которые обусловлены плоскостными деформационными колебаниями NH-связи и валентными колебаниями CN-связи. В области колебаний амид-II со стороны низких частот появляются плечи. В области, характерной для валентных колебаний  $\text{SO}_2$ -групп, вместо двух полос  $1130$  и  $1160 \text{ см}^{-1}$  появляется интенсивный пик  $1110-1115 \text{ см}^{-1}$ . Наряду с этим полоса амид-I ( $1690$ ,  $1710$  и  $1730 \text{ см}^{-1}$ ), характеризующая валентные колебания карбонильной группы, не претерпевает существенных изменений. Из таблицы видно, что спектры комплексных соединений ПУСК-1 с ацетатами меди и никеля не отличаются от спектров комплексов ПУСК-2, полученных в аналогичных условиях.

На основании данных ИК-спектров можно предположить, что координация центрального атома осуществляется атомом сульфогруппы, при этом образуется устойчивый пятичлененный цикл



О возможности такой координации сообщалось и в литературе [8]. Координироваться может одна или две макромолекулы. Вакантные координационные места, вероятно, заполняются молекулами воды, растворителя и др. Образование межцепочных координационных центров приводит к увеличению сил межмолекулярного взаимодействия и частичной спшивке. Следствием этого является повышение прочности полимеров и уменьшение растворимости. Так, исходные полимеры хорошо растворимы в диоксане, а полимеры, обработанные солями металлов, только набухают в нем.

Для определения величин, характеризующих взаимодействие ПУСК с ацетатами металлов, были сняты электронные спектры поглощения растворов полимеров с ацетатом меди. Поглощение диметилформамидного раствора ацетата меди в пределах концентраций  $(0,1-4) \cdot 10^{-3}$  моль/л в видимой области спектра подчиняется закону Ламберта – Бера и характеризуется максимумом поглощения при  $700 \text{ нм}$ . Такое поглощение связано с  $d-d$ -переходами в ионе меди.

Для изучения комплексообразования ПУСК с ионами меди пользовались методом мольных отношений [9]. Были сняты спектры поглощения нескольких серий растворов с различными постоянными концентрациями ацетата меди при возрастающих концентрациях полимера в интервале  $4 \cdot 10^{-5}-4,2 \cdot 10^{-4}$  моль/л (рис. 2). Максимум поглощения растворов полимеров лежит в УФ-области и перекрывается интенсивными полосами поглощения растворителя. Поглощение ацетата меди в ДМФ в видимой области спектра чувствительно к присутствию в растворе полимера (рис. 2). С повышением концентрации ПУСК наблюдается понижение

интенсивности полосы поглощения, что свидетельствует о взаимодействии ионов меди с полимерным лигандом. При введении в раствор ацетата меди полиуретана, синтезированного на основе олигоокситетраметиленгликоля с  $M=1000$ , 4,4'-дифенилметандизоцианата и диоксидифенилсульфона в пределах концентраций  $4 \cdot 10^{-5} - 8,4 \cdot 10^{-4}$  моль/л не наблюдалось изменений в спектре поглощения. Эти результаты наряду с данными ИК-спектров свидетельствуют о том, что при указанных условиях ионы меди взаимодействуют с сульфосемикарбазидными группами ПУСК; комплексы ПУСК с ацетатом меди устойчивы во времени.

Из полученных электронных спектров поглощения видно, что при длине волны 600 нм все кривые проходят через изобesticическую точку.

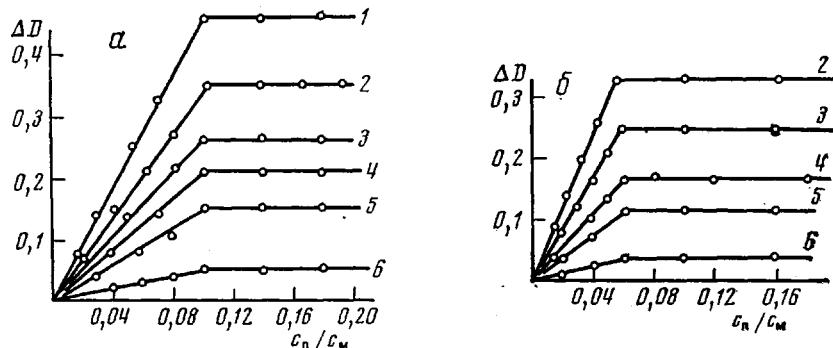


Рис. 3. Кривые насыщения для ПУСК-1 (a) и ПУСК-2 (b) при концентрациях ацетата меди  $c \cdot 10^3$  (моль/л):

1 — 3,0; 2 — 2,5; 3 — 2,0; 4 — 1,5; 5 — 1,0; 6 — 0,5

Это свидетельствует о существовании равновесия между ацетатом меди и комплексом меди с полимером.

На рис. 3 показаны кривые насыщения, построенные в координатах  $\Delta D = f\left(\frac{c_n}{c_m}\right)$ , где  $\Delta D = D_m - D_{cm}$ , а  $c_n$  и  $c_m$  — начальные концентрации полимера и соли металла соответственно;  $D_m$  — оптическая плотность раствора ацетата металла в ДМФ;  $D_{cm}$  — оптическая плотность раствора соли металла в присутствии полимера. Из рис. 3, a видно, что при незначительном содержании полимера каждая прибавляемая порция его вызывает уменьшение оптической плотности или увеличение  $\Delta D$ . После того как все ионы меди прореагируют с полимером, дальнейшее увеличение его концентрации не вызывает изменения оптической плотности системы ацетат меди — полимер (горизонтальный участок на кривых насыщения). Точка излома на кривых наблюдается при отношении  $c_n/c_m$  для ПУСК-1 1 : 10, а для ПУСК-2 — 1 : 17 (рис. 3).

Результаты спектральных исследований были использованы для расчета констант ассоциации ПУСК с ионами меди по методу, описанному в работах [10, 11]. Концентрацию ионов меди  $c'_m$ , связанных с макролигандами, рассчитывали по данным кривых насыщения по формуле

$$c'_m = c_m \frac{D_m - D_{cp}}{D_m - D_{np}}, \quad (1)$$

где  $D_{np}$  — предельное значение оптической плотности раствора ацетата меди с добавками полимера.

Зная  $c'_m$  и  $c_n$ , можно определить величины  $\bar{v}$

$$\bar{v} = \frac{c'_m}{c_n}, \quad (2)$$

которые характеризуют среднее число ионов меди, присоединившихся к макромолекулам полимера. Эти величины связаны с константой ассоциации  $k$  следующим соотношением:

$$\bar{v} = \frac{nkc_m}{1+kc_m}, \quad (3)$$

где  $n$  — количество активных комплексообразующих центров в макромолекуле;  $c_m$  — равновесная концентрация ионов меди.

Уравнение (3) можно переписать в следующем виде:

$$\frac{1}{\bar{v}} = \frac{1}{n} + \frac{1}{nk} \frac{1}{c_m} \quad (4)$$

В координатах  $\frac{1}{\bar{v}}$  —  $\frac{1}{c_m}$  уравнение (4) для простейшего случая тождественных комплексообразующих центров представляет собой прямую линию, которая отсекает на оси ординат отрезок, равный величине  $1/n$ . По тангенсу угла наклона можно вычислить константу ассоциации. Построенные на основании имеющихся данных зависимости  $\frac{1}{\bar{v}} = f\left(\frac{1}{c_m}\right)$  для

ПУСК-1 и ПУСК-2 прямолинейны и описываются, соответственно, следующими уравнениями:

$$\begin{aligned} \frac{1}{\bar{v}} &= 9,12 \cdot 10^{-2} + 1,44 \cdot 10^{-5} \frac{1}{c_m} \quad (r=0,985; s=0,005) \\ \frac{1}{\bar{v}} &= 5,57 \cdot 10^{-2} + 6,91 \cdot 10^{-5} \frac{1}{c_m} \quad (r=0,991; s=0,001) \end{aligned}$$

Для ПУСК-1 на основе дигидразида дифенилоксидисульфокислоты величина  $n \approx 11$ , а для ПУСК-2 на основе дигидразида дифенилсульфондисульфокислоты  $n \approx 18$ . Полученные величины общего числа реакционных центров в макромолекуле полимера близки к отношениям  $c_n/c_m$ , при которых наступает насыщение (рис. 3), и согласуются с теоретически рассчитанными, исходя из молекулярных масс полимеров.

Для исследованных ПУСК величины констант ассоциации незначительно отличаются друг от друга (для ПУСК-1  $k=0,633 \cdot 10^4$ , для ПУСК-2  $k=0,805 \cdot 10^4$  л/моль) и близки константе устойчивости комплексов меди с низкомолекулярным аналогом семикарбазидом состава 1:1 ( $k=1,0 \cdot 10^4$  л/моль) [12].

Таким образом, на основании проведенных исследований можно считать, что взаимодействие макромолекулярных лигандов ПУСК с ацетатами металлов происходит по сульфосемикарбазидным группам.

Институт химии высокомолекулярных соединений АН УССР

Поступила в редакцию  
20 IX 1976

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. П. Греков, С. А. Сухорукова, Полимеры на основе гидразина, «Наукова думка», 1976.
2. Л. Л. Червяцова, Г. И. Белоконева, С. С. Демченко, А. А. Качан, В. А. Вонсяцкий, Е. П. Мамуня, В. В. Медведева, Сб. Синтез и физико-химия полимеров, «Наукова думка», 1971, вып. 8, стр. 140.
3. А. П. Греков, Г. В. Отрошко, С. А. Сухорукова, Сб. Синтез и физико-химия полимеров, «Наукова думка», 1975, вып. 15, стр. 122.
4. В. А. Храновский, Р. А. Локтионова, Ю. П. Егоров, Сб. Синтез и физико-химия полимеров, «Наукова думка», 1967, стр. 174.
5. Н. П. Комаръ, Ж. аналит. химии, 7, 325, 1952.
6. Ю. С. Липатов, Ю. Ю. Керча, Л. М. Сергеева, Структура и свойства полиуретанов, «Наукова думка», 1970, стр. 43.
7. R. Gremlyn, D. Waters, J. Chem. Soc., 1964, 6243.
8. R. Issa, M. El-Shazly, M. Iskander, Z. anorg. allg. Chem., 354, 90, 1967.
9. М. И. Булатов, И. П. Калинкин, Практическое руководство по фотоколориметрическим и спектрофотометрическим методам анализа, «Химия», 1968.
10. Белки, под ред. Г. Нейрата и К. Бейли, Изд-во иностр. лит., 1956, т. 2, стр. 521.
11. Ч. Тенфорд, Физическая химия полимеров, «Химия», 1965, стр. 602.
12. S. Ajayi, D. Goddar, J. Chem. Soc., A16, 2673, 1971.