

Таким образом, кинетические данные, влияние ингибитора, зависимость образования основных продуктов от глубины распада и изменение молекулярной массы полимера в ходе распада подтверждают предложенный ранее [1] свободно-радикальный механизм термического распада ПФАА.

Институт химии  
АН СССР

Поступила в редакцию  
15 X 1976

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. П. Горелов, Р. Я. Хваливцикай, Р. П. Черновская, Л. М. Терман, Высокомолек. соед., A18, 2256, 1976.
2. Справочник «Вспомогательные вещества для полимерных материалов», «Химия», 1966, стр. 10.
3. L. Wall, J. Flynn, Rubber Chem. and Technol., 35, 1157, 1962.
4. N. Grassie, J. G. Speakman, T. J. Davis, J. Polymer Sci., 9, A-1, 931, 1971.

УДК 541.64:543.253:546.641

#### ОСОБЕННОСТИ ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ ИНДИЯ (III) В ПРИСУТСТВИИ ПОЛИМЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ

Мягченков В. А., Куренков В. Ф., Френкель С. Я.

В работах Лапанье и Омана [1—3] на примере сопоставительного полярографического анализа мономерных и полимерных кадмивых, таллиевых и цинковых солей стиролсульфокислоты показана возможность оценки тонких параметров взаимодействия в системе макроион — противоион. В частности, в этих работах произведена оценка степени связывания ионов  $Cd^{2+}$ ,  $Tl^+$  и  $Zn^{2+}$  макроионом. Задача настоящего исследования состояла в оценке возможностей полярографического метода в более общем случае, когда полярографически активный катион металла — деполяризатор — анализируется в присутствии полиэлектролита с функциональными группами, способными к ионному обмену с деполяризатором. Модельными водорасторимыми полиэлектролитами являлись полиметакриловая кислота (ПМАК) и сополимеры, полученные частичной нейтрализацией ПМАК основаниями  $NaOH$  и  $KOH$ ; деполяризатором —  $In(III)$ , вольт-амперные кривые (в отсутствие  $KCl$ ) и полярограммы (в присутствии  $KCl$ ) которого были хорошо выражены и не имели полярографических максимумов. В условиях эксперимента скорость вытекания ртути из капельного электрода  $t=1,75$  мг/сек и период капания  $\tau=4,15$  сек. (при разомкнутой цепи и высоте ртутного столба  $h=75$  см); потенциал полуволны  $In^{3+}$  находится в области электрокапиллярного нуля. Электродом сравнения служил слой донной ртути. Растворы деаэрировали электролитическим водородом и измерения проводили на полярографе LP-7 при  $20\pm0,2^\circ$ . Другие, кроме исследуемых полимеров, поверхностно-активные вещества в электролитические ячейки не вводили.

На рис. 1 показана зависимость предельного тока восстановления индия ( $In^{3+}+3e \rightarrow In$ ) от концентрации индифферентного электролита  $c_0$  в отсутствие и в присутствии мономера (МАК) и полимера. Видно, что предельный ток ионов  $In^{3+}$  в отсутствие добавок и в присутствии МАК при уменьшении концентрации  $KCl$  ( $0 \leq c_0 \leq 0,05$  н.) увеличивается, что обусловлено возрастанием доли миграционной составляющей предельного тока. Согласно Гейровскому [4], предельный ток восстановления катионов в от-

существие индифферентного электролита равен  $I_t = I_d + I_m$ , где  $I_d$  и  $I_m$  соответственно диффузионная и миграционная составляющие предельного тока. В свою очередь  $I_m = I_d v_k$ , где  $v_k$  — число переноса восстанавливавшегося катиона. Так как  $v_k \approx 0,5$ , поэтому при  $c_0 = 0$   $I_t$  приблизительно вдвое больше  $I_d$ . Для  $c_0 > 0,1$  н. вкладом миграционной составляющей предельного тока практически можно пренебречь, а значит  $I_t = I_d$ .

Наблюдаемое уменьшение  $I_t$  с уменьшением  $c_0$  при введении ПМАК (рис. 1) не может быть обусловлено торможением электрохимической ре-

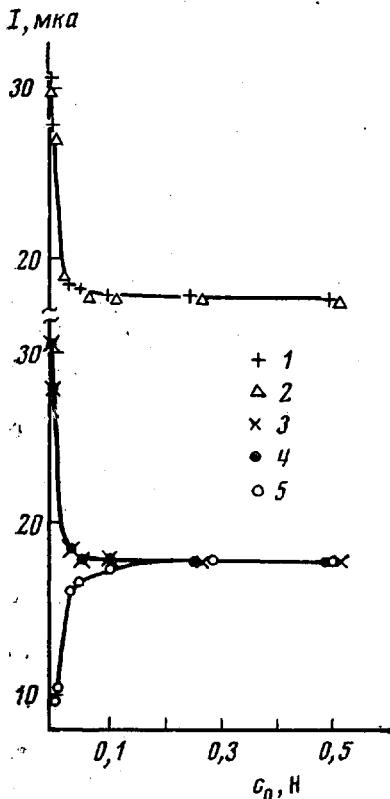


Рис. 1

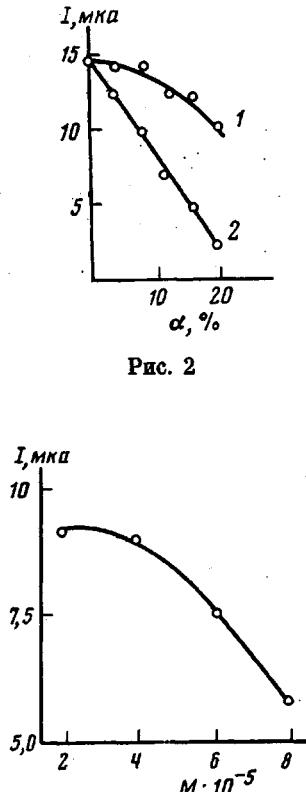


Рис. 2

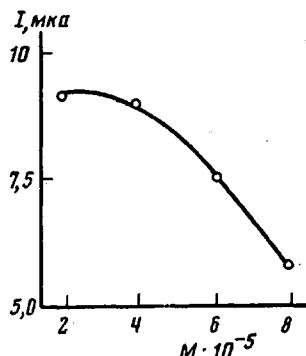


Рис. 3

Рис. 1. Зависимость предельного тока восстановления  $In^{3+}$  от концентрации  $KCl$ . Вводимые добавки: 1 — полиакриламид, 2 — ПВС, 3 — МАК, 4 — без добавок, 5 — ПМАК;  $[InCl_3] = 0,001$  моль/л. Концентрация полимеров (в основных молях) и МАК равна мольной концентрации  $InCl_3$ .

Рис. 2. Зависимость предельного тока восстановления  $In^{3+}$  от степени нейтрализации полиметакриловой кислоты: 1 — KOH; 2 — NaOH;  $[InCl_3] = 0,001$  моль/л;  $[ПМАК] = 0,002$  осново-моль/л

Рис. 3. Зависимость предельного тока восстановления  $In^{3+}$  от молекулярной массы ПМАК:  $[InCl_3] = 0,001$  моль/л;  $[ПМАК] = 0,001$  осново-моль/л

акции вследствие адсорбции полимера на ртутном капельном электроде. Отмеченная «аномалия» зависимости  $I_t = f(c_0)$  в присутствии ПМАК не может быть объяснена изменением вязкости в приэлектродном пространстве [5], поскольку при введении неионогенных водорастворимых высокомолекулярных полимеров (молекулярные массы  $M > 3 \cdot 10^5$ ) — полиакриламида и ПВС зависимости  $I_t = f(c_0)$  аналогичны соответствующим зависимостям без добавок (рис. 1). Для объяснения особенностей полярографического восстановления  $In^{3+}$  в присутствии ПМАК необходимо принять, что: 1) по крайней мере часть ионов  $In^{3+}$  диффундирует внутрь макромолекуллярных клубков; 2) связанные ионы  $In^{3+}$  ввиду наличия электростатиче-

ских взаимодействий с макроионом обусловливают существенно меньшие предельные токи восстановления (естественно, сопоставление проводится для одинаковых концентраций металла).

Присутствие ПМАК ведет к уменьшению доли свободных ионов  $In^{3+}$ , и вследствие этого наблюдается снижение предельного тока. Помимо отмеченной причины снижение предельного тока восстановления  $In^{3+}$  может быть частично связано с уменьшением эффективного коэффициента диффузии  $In^{3+}$  при введении ПМАК. Действительно, после восстановления части полярографически активных катионов  $In^{3+}$  макроион (в том числе и с ионами индия) ввиду электростатических сил отталкивания может удаляться от электрода, что ведет к снижению  $I_t$ . По мере увеличения  $c_0$  эффект подавления предельного тока, естественно, ослабляется и для  $c_0 > 0,05$  н.  $I_t \rightarrow I_d$  [6].

Можно ожидать, что величина предельного тока восстановления ионов  $In^{3+}$  в присутствии ионогенного полимера в существенной мере зависит от конформационного состояния макромолекулярных клубков. Это подтверждают данные рис. 2. Для этой серии опытов изменение эффективных размеров макромолекулярных клубков  $R_{\phi}$  достигалось изменением степени нейтрализации ПМАК  $\alpha$ . Видно, что с увеличением  $\alpha$  (а значит и  $R_{\phi}$ ) константа скорости реакции  $In^{3+} + 3e \rightarrow In$  уменьшается. Следует подчеркнуть, что изменение предельного тока восстановления ионов  $In^{3+}$  зависит не только от  $\alpha$ , но и от характера противоиона. Влияние характера противоиона отмечалось в работе Войнаровского при изучении потенциометрического титрования ряда поликислот основаниями  $LiOH$ ,  $NaOH$  и  $KOH$  [7]. Представлялось интересным оценить, зависит ли эффект снижения предельного тока восстановления  $In^{3+}$  от молекулярной массы ПМАК. По данным рис. 3 можно сделать вывод о том, что с повышением молекулярной массы ПМАК снижается предельный ток восстановления  $In^{3+}$ .

Приведенные результаты свидетельствуют о том, что изучение процессов восстановления катионов металла в присутствии ионогенных полимеров в области малых концентраций и в отсутствие индифферентного электролита позволяет получить важную информацию об электрохимических процессах в подобных системах. В частности, такой анализ может быть использован для оценки конформационного состояния макромолекул в растворах и определения молекулярных масс полизелектролитов.

Казанский химико-технологический институт  
им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию  
18 X 1976

Институт высокомолекулярных соединений  
АН СССР

#### ЛИТЕРАТУРА

1. S. Lapanje, S. Oman, Makromolek. Chem., 53, 46, 1962.
2. S. Lapanje, S. Oman, Proceeding of the 3 International Congress on Polarography, Southampton, 1964, p. 179.
3. S. Lapanje, S. Oman, Vestnik slovenskega kemijskega drustva, 12, 24, 1965.
4. Я. Гейровский, Я. Куга, Основы полярографии, «Мир», 1965.
5. С. Майрановский, Каталитические и кинетические волны в полярографии, «Наука», 1966.
6. В. Ф. Куренков, И. А. Кукушкина, С. Д. Гершман, Е. В. Кузнецов, В. А. Мягченков. Ж. аналит. химии, 30, 160, 1975.
7. K. Plochocka, T. J. Wojnarowski, Europ. Polymer J., 7, 797, 1971.