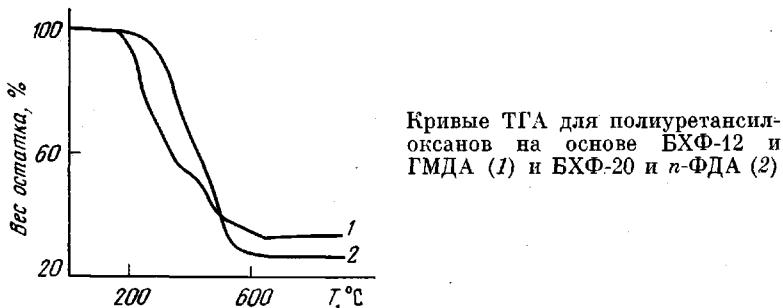


амин и *n*-фенилендиамин перегоняли в вакууме; т. кип. 100°/20 тор и 140°/10 тор соответственно.

Синтез полиуретансилоксанов межфазной поликонденсацией осуществляли в системе бензол – вода при 10–16°. Время реакции 10–20 мин. Объемы водной и органической фаз были равны 40 мл. Органический слой отделяли, соль отфильтровывали и промывали несколько раз водой и этиловым спиртом до отрицательной реакции на амин. Полимеры выделяли удалением растворителя при пониженном давлении или высаживали в гексан.



Удельную вязкость 1%-ных растворов полимеров в ДМФ измеряли при 25°. Молекулярную массу полимеров определяли методом измерения тепловых эффектов конденсации и светорассеянием.

Термостабильность образцов определяли на дериватографе при скорости нагревания на воздухе 4,5 град/мин.

Институт элементоорганических соединений АН СССР

Поступила в редакцию
22 II 1978

ЛИТЕРАТУРА

- Г. С. Гольдин, Л. С. Батурина, В. Д. Шелудяков, Г. Д. Хатунцев, Сб. Синтез и физико-химия полимеров, «Наукова думка», 1974, стр. 13, 33.
- Л. Б. Соколов, Поляконденсационный метод синтеза полимеров, «Химия», 1966.
- Т. М. Фрунзе, Докторская диссертация, Москва, ИНЭОС АН СССР, 1963.
- Н. П. Курган, А. А. Качан, Н. В. Кулик, Г. Ф. Гончаренко, Л. Н. Курсакова, Сб. Синтез и физико-химия полимеров, «Наукова думка», 1967, стр. 112.
- Л. И. Макарова, К. А. Андрианов, Высокомолек. соед., 3, 966, 1961.

УДК 541.64:546.72

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ИОНОВ Fe(III) С ПОЛИ-(4,4'-ОКСИДИФЕНИЛЕН)ПИРОМЕЛЛИТАМИДОКИСЛОТОЙ В ДИМЕТИЛФОРМАМИДЕ

Барабанов В. П., Вяслева Г. Я., Ярошевская Х. М.

Полиамидокислота (ПАК) используется для получения полиимидных покрытий методом электроосаждения на катоде [1]. Однако из-за незначительной диссоциации ПАК в ДМФ по амидным группам [2] скорость процесса электроосаждения на катоде мала. Показано [3], что добавка небольшого количества FeCl_3 в раствор ПАК в ДМФ интенсифицирует процесс электроосаждения на катоде и приводит к получению более структурированной пленки. В связи с этим представляет интерес выяснение причины интенсификации процесса электроосаждения и значительного увеличения привеса полимерного вещества на катоде при добавлении FeCl_3 . Данная работа посвящена изучению взаимодействия ионов Fe(III) с ПАК вязкостным и электрохимическим методами.

Используемую в работе ПАК получали по известной методике [4]. Молекулярная масса полученного полимера, измеренная вязкостным методом, составляла 40 000.

Амид ортофталевой кислоты был синтезирован по методике [5]. Ортофталевую кислоту марки х.ч. перед употреблением двукратно перекристаллизовывали и сушили под вакуумом. Чистоту исследуемых соединений характеризовали по температуре плавления (амид ортофталевой кислоты, т. пл. 148°, ортофталевая кислота, т. пл. 207°). В работе был использован шестиводный кристаллогидрат хлорида трехвалентного железа марки х.ч. Применяемый растворитель (ДМФ) тщательно очищали ($\chi = 1 \cdot 10^{-8} \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$). Потенциометрические измерения проводили на потенциометре Р-307. В качестве измерительного электрода использовали стеклянный, а электрода сравнения — насыщенный в ДМФ каломельный электрод. Высокоомным пуль-индикатором служил потенциометр рН-340. Электропроводность раствора измеряли при помощи кондуктометра ММЗЧ-04 в терmostатированной ячейке с платиновыми электродами. Вязкость измеряли в вискозиметре типа Уббелоде при температуре 25°.

Для выяснения характера связывания ионов Fe(III) с макромолекулой ПАК была проведена качественная реакция с роданидом аммония. Показано, что добавление NH_4CNS в раствор FeCl_3 в ДМФ в присутствии ПАК не дает качественной реакции на ион железа, основанной на образовании комплекса иона железа с роданидом, что свидетельствует о связывании ионов железа в более прочный комплекс с ПАК, чем комплекс с роданидом.

Можно предположить, что во взаимодействии с ионами Fe(III) вступают ионогенные группы, входящие в состав макромолекулы ПАК. Как известно, диссоциация функциональной группы макромолекулы в растворе полиэлектролитов определяется прежде всего ее ионогенной способностью в мономерном состоянии. В связи с этим для выявления вклада ионизируемых групп ПАК в процесс комплексообразования были проведены исследования ортофталевой кислоты и однозамещенного амида ортофталевой кислоты. Эти соединения, содержащие в своем составе функциональные ионизируемые группы, могут быть рассмотрены как модельные соединения ионогенных звеньев, входящих в состав макромолекулы ПАК.

Заключение о механизме реакции комплексообразования может быть сделано на основании данных кондуктометрических и потенциометрических исследований.

На рис. 1 представлены кривые потенциометрического титрования ортофталевой кислоты и ее амида в присутствии ионов Fe(III) в ДМФ. Как видно из рисунка, добавление FeCl_3 ведет к смещению кривых потенциометрического титрования в более кислую область, что свидетельствует о наличии комплексообразования в системе.

Для определения состава комплексов, образующихся при взаимодействии исследуемых соединений с ионами Fe(III), был использован метод кондуктометрического титрования. Как видно из данных, представленных на рис. 2, амид ортофталевой кислоты образует соединение состава 1:1 (кривая 1), а ортофталевая кислота — 2:1 (кривая 2).

По данным потенциометрического титрования с использованием метода Бьеррума [7] были рассчитаны константа устойчивости и координационное число Fe(III) комплексов Fe(III) с амидом ортофталевой кислоты и ПАК.

Лиганд	амид ортофталевой кислоты	ПАК
$\lg K_{\text{уст}}$	15,54	13,25
Максимальное координационное число Fe(III)	2	2

Как видно из представленных данных, образующийся комплекс устойчив ($\lg K_{\text{уст}} = 16$), и координационное число Fe(III) в комплексе состава 1:1 равно 2, т. е. один положительный заряд иона Fe(III) остается нескомпенсированным.

При проведении потенциометрического титрования растворов полiamидокислоты с добавкой Fe(III) было также обнаружено смещение кривых титрования в кислую область (рис. 1). Данные зависимости удельной элек-

тропроводности от соотношения компонентов (рис. 2) указывают на то, что образующийся комплекс имеет состав 1:1. Координационное число Fe(III) равно двум, логарифм константы устойчивости равен 13 (см. выше). Таким образом, характер взаимодействия ионов Fe(III) с ионогенными группами, входящими в состав макромолекулы ПАК, аналогичен взаимодействию ионов Fe(III) с ионогенными группами амида ортофталевой кислоты, однако комплексообразование в условиях существования макромолекулярного клубка отличается от комплексообразования в растворах низкомолекулярных соединений, вследствие чего устойчивость комплекса иона

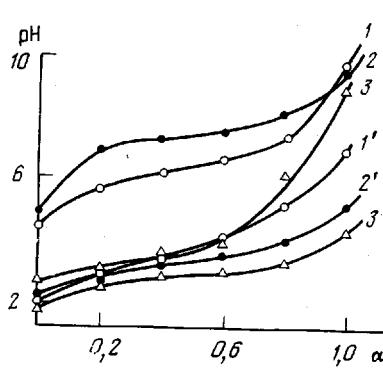


Рис. 1. Кривые потенциометрического титрования растворов в ДМФ:
1 — ПАК; 2 — амид ортофталевой кислоты;
3 — ортофталевая кислота;
 $1'$ — $3'$ — то же с добавкой FeCl_3

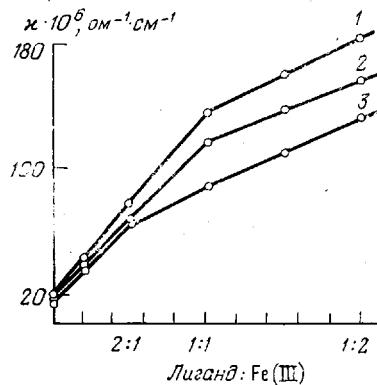


Рис. 2. Определение состава комплекса по данным кондуктометрического титрования ионов Fe(III) с лигандами:
1 — амид ортофталевой кислоты;
2 — ПАК; 3 — ортофталевая кислота

Fe(III) с полимером несколько меньше, чем устойчивость комплекса иона Fe(III) с модельным низкомолекулярным соединением.

Вискозиметрические исследования показали, что зависимость числа вязкости от концентрации для растворов ПАК возрастает с разбавлением в широком интервале концентраций добавляемого Fe(III) (10^{-4} — 10^{-5} г-экв/л). Добавление соли, создающей такую же ионную силу, что и FeCl_3 , но не образующей комплекса с полимерным лигандом, приводит к спрямлению кривой. Это свидетельствует о полиэлектролитной природе образующегося комплекса, который заряжен положительно из-за нескомпенсированного заряда иона Fe(III).

Наличие положительно заряженного комплекса является, по-видимому, причиной интенсификации процесса электроосаждения ПАК в присутствии FeCl_3 на катоде.

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

Поступила в редакцию
27 II 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. В. П. Барабанов, Г. Я. Вяслева, Н. В. Баршинова, Деп. ВИНТИ, № 7624-73, 1974.
2. В. П. Барабанов, Н. В. Баршинова, Г. Я. Вяслева, Т. П. Баканина, М. А. Чижова, Ж. аналит. химии, 5, 1022, 1975.
3. Г. Я. Вяслева, В. П. Барабанов, Х. М. Ярошевская, Н. И. Чекунова, Э. Э. Шлехигов, Сб. Прикладная электрохимия, 1974, вып. 3—4, стр. 74.
4. А. Г. Чернова, В. Ф. Пилягина, Н. К. Пинаева, Л. П. Некрасова, Пласт. массы, 1972, № 4, 26.
5. Г. В. Голодников, Практические работы по органическому синтезу, ЛГУ, 1966, стр. 184.
6. Н. М. Дятлова, В. Я. Темкина, И. Д. Колпакова, Комплексоны, «Химия», 1970, стр. 54.
7. H. P. Gregor, D. H. Gold, J. Phys. Chem., 63, 55, 1959.