

**РЕАКЦИИ ОБРАЗОВАНИЯ ТРОЙНЫХ  
ПОЛИМЕР-МЕТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ НА ОСНОВЕ  
ПОЛИАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ, ПОЛИ-4-ВИНИЛПИРИДИНА  
И ИОНОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ**

*Кабанов Н. М., Хван А. М., Рогачева В. Б.,  
Зезин А. Б., Кабанов В. А.*

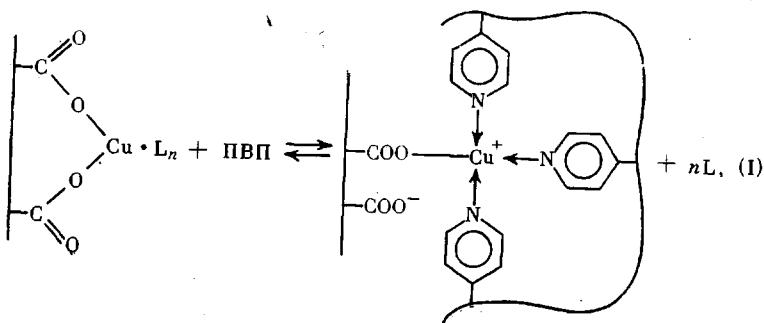
В работах [1–3] нами было показано, что в тройных полимер-металлических системах, содержащих два противоположно заряженных полиэлектролита (полиакриловую кислоту (ПАК) и поли-4-винилпиримидин (ПВП) или линейный полиэтиленимин (ПЭИ)) и ионы двухвалентной меди, самопроизвольно протекает реакция образования тройного полимер-металлического комплекса (ТПМК), стабилизированного координационными и ионными связями. Достаточно подробно изучено строение координационной сферы металла в таких ТПМК. Исследование этих новых полимер-металлических соединений представляет несомненный научный и практический интерес в плане создания новых эффективных ионообменных материалов для ионов переходных металлов. В данной работе на примере комплекса ПАК·Ме·ПВП (где Ме = Cu<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>) исследовано влияние различных факторов на стабильность ТПМК и особенности реакций их образования и разрушения.

Синтез ПАК с  $\bar{M}_v=100\,000$  и ПВП с  $\bar{M}_v=150\,000$  проводили по методикам, описанным в работах [3, 4]. Трехводный кристаллогидрат нитрата двухвалентной меди использовали без дополнительной очистки. Величину pH растворов определяли на приборе pH-121. pH растворов варьировали с помощью 0,1 н. растворов HNO<sub>3</sub> и NaOH. В качестве растворителя использовали смесь воды и метанола (50 об.%). Измерение оптической плотности растворов проводили на приборе «SPECORD UV VIS» (ГДР) с использованием кювет с длиной оптического пути 4 см в видимой области спектра и 1 см в УФ-области. Кроме тех случаев, где значение pH системы оговорено особо, оптическую плотность растворов тройных систем определяли при pH 9, а оптическую плотность полимер-металлических комплексов ПВП·Cu и ПАК·Cu определяли при pH смешения раствора нитрата меди с ПВП и полиакрилатом натрия соответственно.

Исследование реакции образования ТПМК в системе, содержащей ПАК, ПЭИ и Cu<sup>2+</sup> [1], показало, что вследствие преимущественного связывания иона меди полиоснованием в широком интервале pH раствора реакцию образования ТПМК можно рассматривать как реакцию двух полиэлектролитов — слабой ПАК и положительно заряженного полимер-металлического комплекса ПЭИ·Cu. Разрушение ТПМК ПЭИ·Cu·ПАК происходит при pH < 4 вследствие конкурирующего влияния протонов как в реакции образования солевых связей между поликатионом и ПАК, так и в реакции образования комплекса ПЭИ·Cu.

В нейтральных и щелочных средах ПАК (как любая поликарбоновая кислота) достаточноочноочно прочно связывает ионы меди (ионно-координационная связь), поэтому стабильность ТПМК в этих средах должна определяться устойчивостью координационных связей полиоснования с металлом. В случае ПЭИ высокая координирующая способность полиамина определяет высокую стабильность ТПМК вплоть до pH 12–13 и не позволяет изучать равновесие реакций образования межмакромолекулярных координационных связей. Очевидно, для выявления особенностей этих новых межмакромолекулярных реакций несомненный интерес представляют тройные полимер-металлические системы, содержащие полимерные компоненты с близкими значениями констант нестойкости полимер-металлических комплексов. Так, в смеси ПАК, ПВП и Cu<sup>2+</sup> константы нестойкости однокоординационных комплексов меди с низкомолекулярными ана-

логами ПАК и ПВП — уксусной кислотой и пиридином — равны соответственно  $10^{-2.24}$ ,  $10^{-2.52}$  [5]. Поэтому в кислой среде ПВП связывает медь прочнее, чем ПАК, и стабильность ТПМК ПАК·Cu·ПВП, так же как и ПАК·Cu·ПЭИ, определяется взаимодействием ПАК с ионами металла. Однако в щелочной среде высокая плотность заряда ионизированной ПАК приводит к концентрированию положительно заряженных ионов металла в той области, где находится макромолекула поликислоты. В случае ПВП этого не наблюдается. Эффект концентрирования ионов металла полиакрилат-анионом настолько велик, что ПАК в щелочной среде связывает медь значительно прочнее, чем ПВП. ПВП не способен удержать медь от выпадения в виде гидроокиси уже при pH 8, тогда как полиакрилатный комплекс меди устойчив при значительно более высоких pH. Учитывая большую стабильность комплекса меди с ПАК по сравнению с поливинилпиридинатным, реакцию образования ТПМК ПАК·Cu·ПВП в щелочной среде можно представить как реакцию образования межмакромолекулярных координационных связей по следующей схеме:



где  $L$  — низкомолекулярный лиганд, имеющийся в системе. Роль такого лиганда может играть вода или гидроксил-ион. Из приведенной схемы видно, что увеличение концентрации конкурирующего лиганда должно привести к смещению равновесия влево, т. е. к разрушению ТПМК. Реакцию образования или разрушения ТПМК ПАК·Cu·ПВП можно контролировать спектрофотометрически. Известно, что ПВП имеет широкую полосу поглощения при  $\nu=39\ 000\ cm^{-1}$  [6], причем, коэффициент экстинкции этой полосы сильно зависит от того, участвует ли неподеленная пара электронов атома азота в образовании донорной связи. Поэтому образование координационной связи между ПВП и ионом меди приводит к увеличению оптической плотности раствора при частоте  $31\ 000\ cm^{-1}$  (коэффициент экстинкции ПВП в максимуме очень велик —  $1700\ l \cdot mol^{-1} cm^{-1}$ , и поэтому удобнее работать при частоте  $31\ 000\ cm^{-1}$ , где также соблюдается закон Бугера — Ламберта — Бера). Кроме того, образование ТПМК сопровождается увеличением оптической плотности и в видимой области спектра ( $\nu=14\ 300\ cm^{-1}$ ), где поглощают ионы меди. На рис. 1 приведена зависимость оптической плотности раствора при  $\nu=14\ 300\ cm^{-1}$ , содержащего полиакрилат меди и ПВП, от pH. Из рисунка видно, что введение лиганда, конкурирующего с ПВП за места в координационной сфере меди (гидроксил-иона), приводит к понижению оптической плотности, т. е. к разрушению ТПМК. Коэффициент экстинкции тройной смеси при  $pH>11$  равен коэффициенту экстинкции полиакрилата меди. Интересно, что разрушение ТПМК происходит при  $pH \approx 10$ , т. е. при концентрации конкурирующего лиганда на два порядка большей, чем та, при которой распадается полимер-металлический комплекс ПВП·Cu. Реакция протекает в узком интервале pH, что свидетельствует о кооперативном механизме образования и разрушения межмакромолекулярных координационных связей по схеме (I). Кооперативный характер такой реакции определяется

длиноцепочечным строением реагентов — ПВП и меди, иммобилизованной на матрице ПАК.

Таким образом, исследование реакции образования ТПМК ПАК·Си·ПВП в щелочной среде позволило впервые исследовать равновесие межмакромолекулярной реакции образования координационных связей. Результаты исследования свидетельствуют о существенном отличии таких реакций от аналогичных реакций в низкомолекулярных системах или в системах, содержащих полимер и металл. Так, межмакромолекулярная реакция координирования, так же как и реакции образования межмакро-

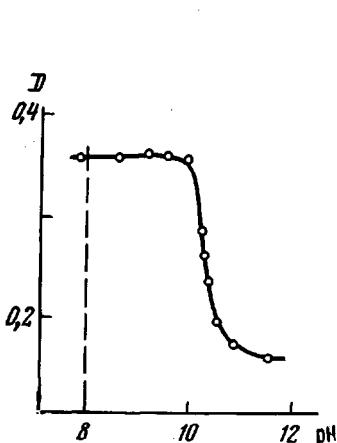


Рис. 1

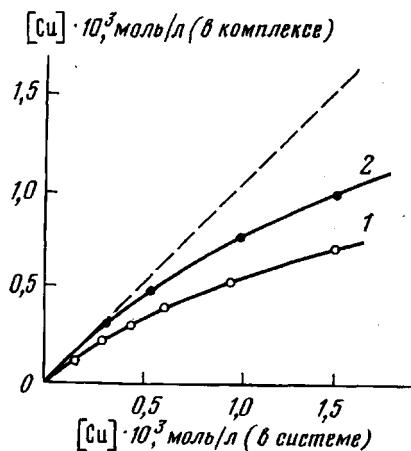


Рис. 2

Рис. 1. Зависимости оптической плотности раствора смеси ПАК, ПВП и  $Cu^{2+}$  от pH  
 $[PAK]=[PVP]=0,01$  осново-моль/л;  $[Cu]=0,001$  моль/л; растворитель: вода — метанол (50 об. %),  
 $\nu=14\,300\text{ см}^{-1}$ ; пунктиром показано pH разрушения комплекса ПВП·Си

Рис. 2. Зависимости концентраций ионов меди, связанных в комплекс ПВП·Си (1) и в ТПМК ПАК·Си·ПВП (2) от концентрации меди в системах; растворитель: вода — метанол (50 об. %), концентрация полимерных компонентов 0,01 осново-моль/л

молекулярных солевых или водородных связей, достаточно подробно изученные к настоящему времени [7, 8], протекают по кооперативному механизму, а продукты реакций — ТПМК существенно стабильнее комплексов типа низкомолекулярный реагент — металл или полимер — металл.

Большую прочность связывания меди в ТПМК по сравнению с полимер-металлическим комплексом ПВП·Си можно проиллюстрировать следующим образом. На рис. 2 приведена зависимость количества ионов меди, связанных в полимер-металлический комплекс ПВП·Си и в ТПМК ПАК·Си·ПВП, от общего количества ионов меди в системах. Эти зависимости получены из данных спектрофотометрии при частоте 31 000 (связывание меди ПВП) и 14 300  $\text{см}^{-1}$  (связывание меди в ТПМК ПАК·Си·ПВП). Были определены коэффициенты экстинкции комплексов меди с отдельными полимерными лигандами, и из значений оптических плотностей, которые складываются из поглощения поливинилпиридиновым комплексом меди и свободными ионами металла (в случае комплекса ПВП·Си)\* или из поглощения «смешанным» комплексом и комплексом ПАК·Си (в случае ТПМК), с использованием уравнений материального баланса были определены количества ионов металла, связанных в различные комплексы. Из рис. 2 видно, что при одинаковых концентрациях ионов металла и ПВП в ТПМК меди включено больше, чем в поливинилпириди-

\* Спектры комплекса ПВП·Си снимали против водно-спиртового раствора ПВП той же концентрации.

новый комплекс, т. е. ПВП способен связать больше ионов металла в том случае, если они иммобилизованы на матрице ПАК.

Увеличение емкости по металлу и прочности связывания меди при переходе от полимер-металлического комплекса к ТПМК обусловлено прежде всего высокой локальной концентрацией ионов металла, связанных с полимерной матрицей ПАК, что приводит к кооперативному характеру взаимодействия ПВП с полиакрилатом меди. Важную роль в повышении устойчивости тройного комплекса по сравнению с полимер-металл-

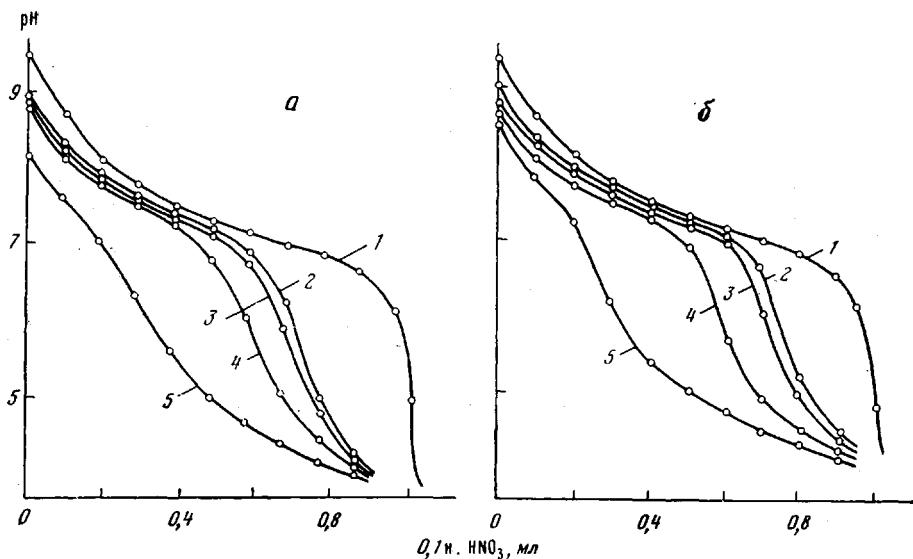


Рис. 3. Кривые потенциометрического титрования ТПМК ПАК·Ni·ПВП (a) и ПАК·Co·ПВП (b)

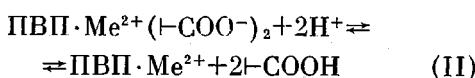
[ПАК] = [ПВП] = 0,01 осново-моль/л, [Me] = 0 (1), 0,001 (2), 0,00125 (3), 0,00167 (4), 0,00333 (5) моль/л; растворитель: вода — метанол (50 об. %), объемы растворов 10 мл

лическим комплексом ПВП·Си могут играть и электростатические взаимодействия. Образование поливинилпиридинового комплекса меди сопровождается увеличением электростатической составляющей свободной энергии системы, тогда как в ТПМК положительный заряд ионов металла компенсируется отрицательным зарядом карбоксилатных групп. Кроме того, стерические напряжение, ограничивающие связывание меди в тетракоординационный по азоту поливинилпиридинатный комплекс [9], в случае ТПМК, по-видимому, меньше, так как в координационную сферу иона металла в таком комплексе входят три пиридиновые группы [3]. Тем не менее стерическим напряжениям принадлежит решающая роль в ограничении емкости комплекса ПАК·Си·ПВП. Как видно из рис. 2, практически количественное связывание меди в ТПМК наблюдается лишь при концентрации меди в системе меньше 0,0004 моль/л (т. е. при [N]/[Cu] > 25, где [N] и [Cu] — мольные концентрации пиридиновых групп и ионов меди), однако и при больших концентрациях металла свободных ионов в растворе практически нет (рН системы высоко, и в противном случае имело бы место выпадение осадка гидроокиси меди), а ионы металла присутствуют либо в виде тройного комплекса, либо в виде комплекса ПАК·Си. Существование в тройной системе комплекса ПАК·Си (наряду со «смешанным») было показано ранее методом ЭПР [3].

Рассмотрим теперь поведение ТПМК ПАК·Ме·ПВП в кислых средах. Как было отмечено ранее, в кислой среде ПВП связывает медь прочнее, чем ПАК, и трехкомпонентная полимер-металлическая система должна быть аналогична полиэлектролитным комплексам, образованным полика-

тионом и слабой кислотой. Известно, что такие комплексы устойчивы в широком интервале рН и ионной силы раствора и разрушаются по кооперативному механизму в кислых средах, что связано с протонированием поликислоты [7]. Реакции образования и разрушения таких комплексов можно изучать методом потенциометрического титрования.

На рис. 3 приведены кривые потенциометрического титрования полимер-металлических систем (ПВП·Ni·ПАК, ПВП·Со·ПАК), содержащих различные количества ионов металла. Из рисунка видно, что длина участка кривой, соответствующего большой буферной емкости системы ( $\text{pH} \approx 7$ ), убывает с увеличением содержания металла в системе, т. е. буферная емкость обеспечивается связыванием протонов карбоксилатными группами, не взаимодействующими с ионами металла. Перегиб на кривых титрования свидетельствует о том, что свободные карбоксилатные группы уже исчерпаны. Дальнейшее связывание протонов в системе возможно либо свободными пиридиновыми группами, либо карбоксилатными группами поликислоты, связанными с металлом, при этом связи ПАК — Ме должны разрушаться. ПВП является слабым основанием и может заметно протонироваться лишь при  $\text{pH}$  ниже 3,5, поэтому наиболее вероятно, что связывание протонов в системе происходит с разрушением ТПМК по схеме



На рис. 4 приведены зависимости  $\theta$ , т. е. доли карбоксилатных групп, связанных в ТПМК, от  $\text{pH}$ , рассчитанные из данных потенциометрического титрования с учетом того, что разрыв связи ПАК с ионом металла сопровождается связыванием двух протонов из раствора. Из рисунка видно, что межмакромолекулярные реакции образования ТПМК с участием ПВП, так же как ТПМК ПАК·Су·ПЭИ [1], протекают в узком интервале  $\text{pH}$ , что указывает на кооперативность процесса. Зависимости  $\theta$  от  $\text{pH}$ , приведенные на рис. 4, мало отличаются от аналогичных зависимостей для реакций образования полиэлектролитных комплексов с участием ПАК. Это свидетельствует об общности механизма взаимодействия полимерных цепей в полиэлектролитных комплексах и в ТПМК. Однако в стабилизации полиэлектролитных комплексов принимают участие лишь солевые связи, тогда как в ТПМК возможно и координационное взаимодействие поликислоты с полимер-металлическим комплексом полиоснование — металл в том случае, когда функциональные группы полиоснования не занимают всех мест в координационной сфере иона комплексообразователя. Внедрение карбоксилатной группы в координационную сферу меди было показано нами ранее на системах ПАК — Су — ПЭИ [2] и ПАК — Су — ПВП [3].

Таким образом, реакции образования ТПМК ПАК·Ме·ПВП представляют собой межмакромолекулярные реакции, протекающие по кооперативному механизму, причем, в зависимости от того, имеются ли в растворе низкомолекулярные частицы, способные конкурировать с комплексом ПВП·Ме за места на матрице поликарбоната (протоны) или с ПВП за

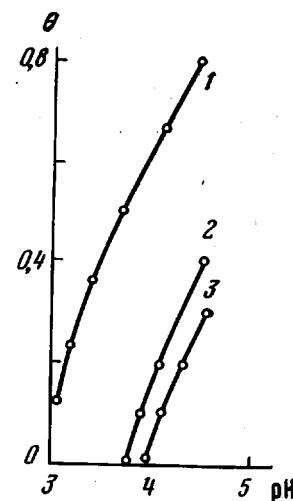


Рис. 4. Зависимости доли карбоксилатных групп, связанных в ТПМК ПАК·Су·ПВП (1), ПАК·Ni·ПВП (2), ПАК·Со·ПВП (3), от  $\text{pH}$ ; соотношение мольных концентраций компонентов ПАК : ПВП :  $\text{Me}^{2+} = 5 : 5 : 1$  (1),  $3 : 3 : 1$  (2),  $3 : 3 : 1$  (3)

места в координационной сфере металла, связанного с ПАК (гидроксилионы), ТПМК разрушаются либо по солевым (или координационно-ионным), либо по координационным связям.

Московский государственный  
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию  
5 XII 1978

## ЛИТЕРАТУРА

1. А. Б. Зезин, Н. М. Кабанов, А. И. Кокорин, В. Б. Рогачева, Высокомолек. соед., A19, 118, 1977.
2. Н. М. Кабанов, А. И. Кокорин, В. Б. Рогачева, А. Б. Зезин, Высокомолек. соед., A20, 209, 1979.
3. Н. М. Кабанов, Н. А. Кожевникова, А. И. Кокорин, В. Б. Рогачева, А. Б. Зезин, В. А. Кабанов, Высокомолек. соед., A21, № 8, 1979.
4. А. Б. Зезин, В. Б. Рогачева, В. А. Комаров, Е. Ф. Разводовский, Высокомолек. соед., A17, 2637, 1975.
5. Ю. Ю. Лурье, Справочник по аналитической химии, изд. 4, «Химия», 1971.
6. Ю. Э. Кирш, С. К. Плужнов, Т. С. Шомина, В. А. Кабанов, В. А. Карагин, Высокомолек. соед., A12, 186, 1970.
7. А. Б. Зезин, В. Б. Рогачева, Сб. Успехи химии и физики полимеров, «Химия», 1973, стр. 3.
8. А. Д. Антипина, В. Ю. Барановский, И. М. Паписов, В. А. Кабанов, Высокомолек. соед., A14, 941, 1972.
9. Ю. Э. Кирш, В. Я. Ковнер, А. И. Кокорин, К. И. Замараев, В. Я. Черняк, В. А. Кабанов, Europ. Polimer J., 10, 671, 1974.

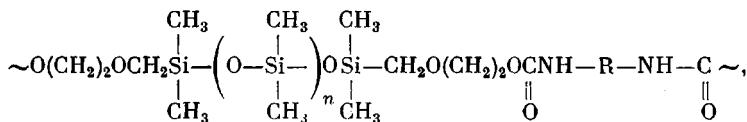
УДК 541.64:536.4:547.1'128

## ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ ПОЛИУРЕТАНСИЛОКСАНОВ

**Андранинов Б. А., Павлова С.-С. А., Толчинский Ю. И.,  
Журавлева И. В., Размерова М. В., Мисина В. П.,  
Макарова Л. И., Жданов А. А.**

Ряд работ посвящен исследованию термодеструкции полиуретанов различного строения [1–3], в том числе некоторых трехмерных силоксанов содержащих полиуретаны [4, 5]. Нами по методике [6] были синтезированы линейные полиуретансилоксаны с различной длиной силоксанового фрагмента. Варьирование длины цепи силоксанового фрагмента позволило изменять в широких пределах физико-механические и некоторые другие свойства полученных полимеров.

Представлялось интересным исследовать влияние силоксанового фрагмента и его длины, а также влияние некоторых заместителей в ароматическом диизоцианате на термическую деструкцию синтезированных полиуретанов. Объектами исследования служили полиуретансилоксаны общей формулы



где  $n=0, 8$  и  $37$ ;  $\text{R} = -\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-$  (I),  $-[\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4]_2-$  (II),

