УДК 541.64:547.39:543.253:546.73

ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СВЯЗЫВАНИЯ Cd^{2+} МАКРОМОЛЕКУЛАМИ СТАТИСТИЧЕСКИХ СОПОЛИМЕРОВ АКРИЛАМИДА С АКРИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ [1]

Ахмедьянова Р. А., Куренков В. Ф., Кузнецов Е. В., Мягченков В. А.

Полярографический анализ металлов в присутствии полиэлектролитов дает возможность получать информацию о наиболее важных параметрах взаимодействия в системе макроион — противоион [1—8]. В данной работе была предпринята попытка расширить круг доступных для анализа полимерных объектов — перейти от полиэлектролитов (ПЭ) гомополимеров к статистическим сополимерам с различной плотностью ионогенных групп. Объектами исследования были сополимеры акриламида (АА) с акриловой кислотой (АК) и ее солями лития, натрия и калия; в качестве деполяризатора использовали Cd^{2+}.

АК дважды перегоняли под вакуумом (22 тор) при 52°, n_D^{20} 1,4224. АА трижды перекристаллизовывали из бензола, т. пл. 84,5°. Сополимеры АА — АК и полиакриламид (ПАА), получали радикальной полимеризацией 10%-ных водных растворов мономеров в присутствии $(NH_4)_2S_2O_8$ при 50° в атмосфере гелия. Полимеры дважды переосаждали из водных растворов в ацетон, экстрагировали ацетоном в аппарате Сокслетта, сушили в вакууме до постоянного веса и анализировали на отсутствие мономеров бромид-броматным методом.

В работе использовали водный бидистиллят. Остальные реактивы имели марки х.ч. и ч.д.а. и дополнительной очистке не подвергались. Полярографические и вискозиметрические измерения проводили по методикам, описанным в работе [5].

В условиях эксперимента ионы Cd^{2+} давали четкие полярографические волны в отсутствие и в присутствии индифферентного электролита KCl и полимерных добавок. Отсутствие полярографических максимумов первого и второго рода на волне Cd^{2+} объясняется совпадением потенциала полуволны Cd^{2+} с потенциалом электрокапиллярного нуля ртути, а также характеристикой использованного капилляра (m=1,77 мг/с).

На рис. 1 приведена зависимость предельного тока ионов Cd^{2+} i от концентрации KCl. Видно, что в пределах концентрации KCl 0,15—0,5 моль/л величина i в отсутствие (кривая *1*) и в присутствии добавок АА, АК, ПАА и сополимера АА—Li-АК является неизменной и равной значению диффузионного тока i_d [6]. Равенство диффузионных токов Cd^{2+} в присутствии мономеров и сополимеров свидетельствует о том, что для [KCl]$>$ $>$0,15 моль/л все ионы Cd^{2+} способны к полярографическому восстановлению на ртутном капающем электроде. Уменьшение концентрации KCl при [KCl]$<$0,15 моль/л приводит к росту i в отсутствие добавок сополимера; максимальное значение i отмечено при [KCl]=0 (рис. 1, кривая *1*). Этот эффект связан с увеличением миграционной составляющей предельного тока i_m, так как, согласно Гейровскому [9], предельный ток катодного восстановления катиона i_l равен $i_l=i_d+i_m$. В присутствии сополимера для [KCl]$<$0,15 моль/л при понижении концентрации KCl i уменьшается вследствие связывания ионов Cd^{2+} функциональными группами ионогенных звеньев сополимера. Сам факт связывания Cd^{2+} сополимером АА—АК не является очевидным, так как ионогенные звенья (АК) отдалены друг от друга достаточно протяженными участками амидных звеньев, не способных к связыванию ионов Cd^{2+}. Заметное влияние сополимеров АА—АК на i может быть объяснено лишь при наличии достаточной гибкости

[1] Основное содержание работы доложено на IV Всесоюзной конференции по аналитической химии органических соединений, 7—9 января 1980 г., Москва.

цепи макромолекулы сополимера, так как анализируемый катион Cd^{2+} является двухвалентным, а образование межмолекулярных химических связей маловероятно ввиду достаточно низкой концентрации полимера в полярографической ячейке.

В отличие от ПЭ, неионогенные полимеры, в частности ПАА, не влияют на i (рис. 1, кривая *4*). В соответствии с данными работ [3, 5], различие i для [KCl]<0,15 моль/л в присутствии мономеров и сополимера не

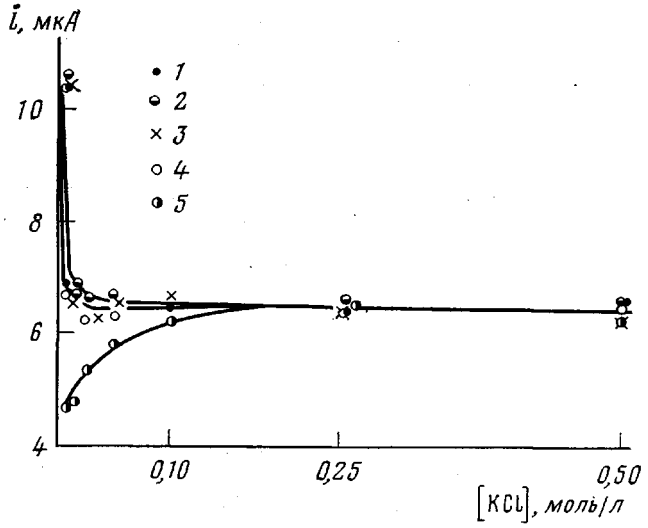

Рис. 1. Зависимость предельного тока ионов Cd^{2+} от концентрации KCl: *1* — без добавок, *2—5* — с добавками АА, АК, ПАА ($M_\eta=1{,}96\cdot10^6$) и сополимера АА — Li-АК (весовое соотношение АА : АК=76,2 : 23,8 соответственно). Мольное соотношение добавка : $CdCl_2$=2 : 1 (*2*, *3*, *4*) и 1 : 2 (*5*). $[CdCl_2]=2\cdot10^{-3}$ моль/л

может быть связано с изменением вязкости при переходе от мономеров к сополимеру, а также с торможением реакции восстановления Cd^{2+} вследствие адсорбции сополимера на ртути капающего электрода. Последнее подтверждается экспериментально отсутствием емкостных токов на полярограммах Cd^{2+}. Так как максимальное проявление влияния сополимера АА — АК на величину предельного тока Cd^{2+} наблюдалось в отсутствие индифферентного электролита, все дальнейшие опыты были проведены при [KCl]=0.

Для оценки степени связывания Cd^{2+} макроанионом наиболее удобно оперировать относительными безразмерными параметрами $y_1=i(c)/i(c=0)$ и $y_2=i(\alpha)/i(\alpha=0)$, где c и α — соответственно концентрация и степень нейтрализации сополимера АА — АК. Легко показать, что $0\leqslant y_1\leqslant1$ и $0\leqslant y_2\leqslant1$, и чем ниже значения параметров y_1 и y_2 (естественно, серии опытов по варьированию c и α проводятся при $[CdCl_2]$=const), тем в большей степени проявляется эффект связывания Cd^{2+} при изменении α и c.

На рис. 2 приведена зависимость y_1 и y_2 от концентрации и степени нейтрализации сополимеров АА — АК разного состава. Уменьшение y_1 с увеличением концентрации (кривая *1*) и уменьшение y_2 с ростом содержания звеньев АК в составе сополимера (переход от кривой *2* к кривой *5*) является следствием возрастания степени связывания ионов Cd^{2+} при увеличении содержания ионогенных групп сополимера в растворе. Значение y_2 также уменьшается с увеличением α (кривые *2—5*). С увеличением α возрастает степень диссоциации ионогенных групп сополимера, увеличивается плотность зарядов и эффективные размеры макроиона, что приводит к увеличению степени связывания Cd^{2+} и уменьшению y_2.

Для исследованных сополимеров АА – АК, как и в случае полиакриловой кислоты [6], проявляется влияние на значение y_2 природы катиона используемой для нейтрализации щелочи (рис. 3). В соответствии с данными [10–13], результаты рис. 3 можно объяснить влиянием радиуса противоиона на связывание ионов Cd^{2+} макроионом. Чем меньше кристаллографический радиус катиона ($r_{Li^+} < r_{Na^+} < r_{K^+}$), тем больше размеры гидратированного иона и тем слабее электростатическое взаимодействие в системе макроанион–гидратированный катион. По данным рис. 3, для изученных систем степень связывания уменьшается в ряду $Li^+ > Na^+ > K^+$, и этот эффект можно объяснить частичным дегидратированием катионов

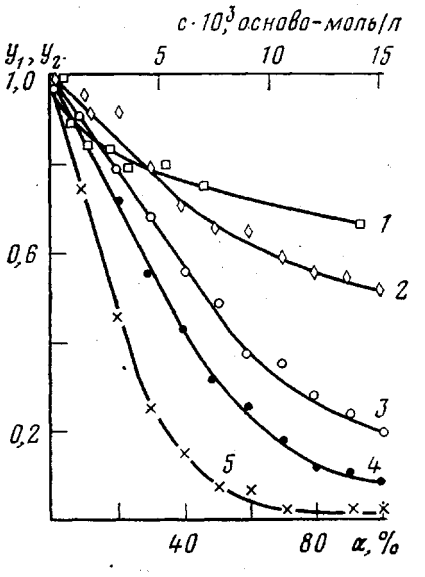

Рис. 2

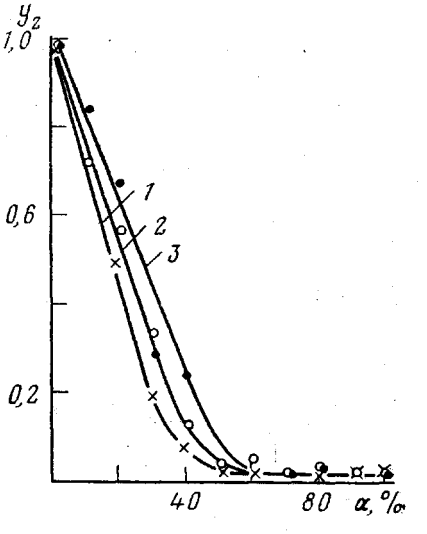

Рис. 3

Рис. 2. Зависимость параметров $y_1(c)$ и $y_2(\alpha)$ от концентрации (*1*) и от степени нейтрализации LiOH растворов сополимеров АА – АК (*2–5*). Весовое соотношение АА : АК в сополимерах: *1*, *4* – 76,2 : 23,8; *2* – 92 : 8; *3* – 84,6 : 15,4; *5* – 61,2 : 38,8. Концентрация растворов сополимеров $5{,}25 \cdot 10^{-3}$ осново-моль/л, $[CdCl_2] = 2 \cdot 10^{-3}$ моль/л

Рис. 3. Зависимость y_2 от степени нейтрализации растворов сополимеров АА – АК (весовое соотношение АА : АК = 61,2 : 38,8) растворами КОН (*1*), NaOH (*2*) и LiOH (*3*). $[CdCl_2] = 4 \cdot 10^{-4}$ моль/л; концентрация раствора сополимера $8 \cdot 10^{-4}$ осново-моль/л

в случае специфического связывания их в объеме макромолекулы. Об особенностях взаимодействия в системе макроион сополимера АА – АК – ионы Cd^{2+} можно судить по данным вискозиметрического метода. Из рис. 4 видно, что введение $CdCl_2$ существенно уменьшает значения $\eta_{уд}/c$ (кривые *1–3* и *4–6*), а значит и размеры макромолекулярных клубков, т. е. Cd^{2+} выступает в роли «сшивающего» агента по отношению к карбоксилатионам в объеме макромолекулы. По различию в значениях $\eta_{уд}/c$ можно судить и о специфике действия различных катионов щелочи (Li^+, Na^+, K^+) на эффективные среднеквадратичные размеры макромолекул $(\bar{R}^2)^{0,5}$, так как для малых значений $c(\bar{R}^2)^{0,5} \sim (\eta_{уд}/c)^{0,33}$.

Вязкостный анализ растворов в полярографических ячейках показал (рис. 4, кривые *4–6*), что при увеличении α до 50% изменения $\eta_{уд}/c$ и, следовательно, размеров макромолекулярных клубков не происходит, хотя в этой области значений α и наблюдается увеличение связывания Cd^{2+} макроанионами (рис. 3 и 4). При $\alpha > 50\%$ степень связывания ионов Cd^{2+} достигает предельного значения, и с дальнейшим ростом α не меняется,

а увеличение плотности заряда полиионов при $\alpha > 50\%$ вызывает увеличение линейных размеров полиионов, что сопровождается ростом значений $\eta_{уд}/c$. Необходимо отметить, что при больших концентрациях $CdCl_2$ и сополимера влияние природы противоиона на i при изменении α не проявлялось.

Таким образом, полярографический анализ металлов в присутствии полимеров и сополимеров с ионогенными звеньями позволяет получать

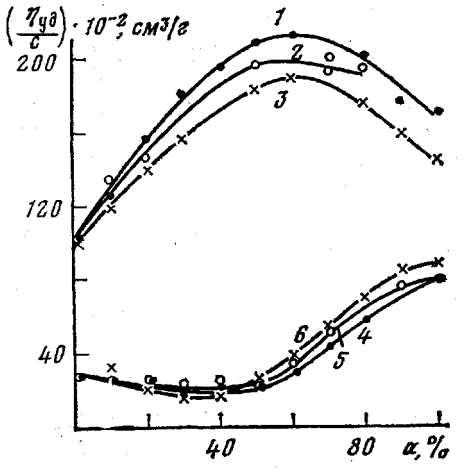

Рис. 4. Зависимость приведенной вязкости от степени нейтрализации растворов сополимеров растворами КОН (*1*, *4*), NaOH (*2*, *5*) и LiOH (*3*, *6*) в отсутствие (*1—3*) и в присутствии $4 \cdot 10^{-4}$ моль/л $CdCl_2$ (*4—6*). Весовое соотношение АА : АК=76,2 : 23,8 (*1—3*) и 61,2 : 38,8 (*4—6*). Концентрация растворов сополимеров $1{,}05 \cdot 10^{-3}$ (*1—3*) и $8 \cdot 10^{-4}$ осново-моль/л (*4—6*)

ценную информацию о поведении полиэлектролитов в растворах и это, в частности, может быть использовано при интерпретации закономерностей их синтеза в различных средах, а также в аналитических целях для определения концентраций, молекулярных масс [3] и степени нейтрализации полиэлектролитов.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Lapanje S., Oman S.*, Makromolek. Chem., *53*, 46, 1962.
2. *Lapanje S.*, Biopolymers, *2*, 585, 1964; *4*, 85, 1966.
3. *Куренков В. Ф., Газина Ф. И., Мягченков В. А.*, Ж. аналит. химии, *32*, 712, 1977.
4. *Мягченков В. А., Куренков В. Ф., Френкель С. Я.*, Высокомолек. соед., *Б19*, 422, 1977.
5. *Мягченков В. А., Куренков В. Ф., Сабиргянова Э. М., Ахмедьянова Р. А.*, Высокомолек. соед., *А20*, 1227, 1978.
6. *Kurenkov V. F., Achmedjanova R. A., Myagchenkov V. A.*, Electrochim. Acta, *24*, 949, 1979.
7. *Trivedi H. C., Patel C. P., Patel C. K., Patel R. D.*, Angew. Makromolek. Chem., *70*, 39, 1978.
8. *Tanford C.*, J. Amer. Chem. Soc., *74*, 211, 1952.
9. *Гейровский Я., Кута Я.*, Основы полярографии, «Мир», 1965.
10. *Wall F. T., Doremus R. H.*, J. Amer. Chem. Soc., *76*, 1557, 1954.
11. *Crescenzi V., Chirico A. de, Ripamonti A.*, Ricerca scient., *29*, 1424, 1959.
12. *Crescenzi V., Rosa V. de, Mandarella D.*, Ricerca scient., *30*, 1680, 1960.
13. *Strauss U. P., Schlesinger M. S.*, Z. phys. Chem., *82*, 1978.

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

Поступила в редакцию 24.III.1980