

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КАРБОКСИЛСОДЕРЖАЩИХ
ПОЛИМЕРОВ С ИОНАМИ ОДНО-, ДВУХ- И ТРЕХВАЛЕНТНЫХ
МЕТАЛЛОВ В ДИМЕТИЛФОРМАМИДЕ**

**Барабанов В. П., Власелева Г. Я., Ярошевская Х. М.,
Громова Е. Ю.**

Ранее нами было показано, что при взаимодействии ионов железа с полиамфолитом, содержащим амидные и карбоксильные группы (поли-(4,4'-оксидифенилен) пиromеллитамидокислота), образуется положительно заряженный комплекс [1], причем координация иона Fe(III) осуществляется как с амидной, так и с карбоксильной группами макромолекулы полиамфолита [2].

Цель настоящей работы – исследование взаимодействия поликарболовой (ПАК), полиметакриловой (ПМАК), полифторакриловой (ПФАК) кислот и сополимеров АК с ионами различных металлов для определения условий образования положительно заряженного комплекса.

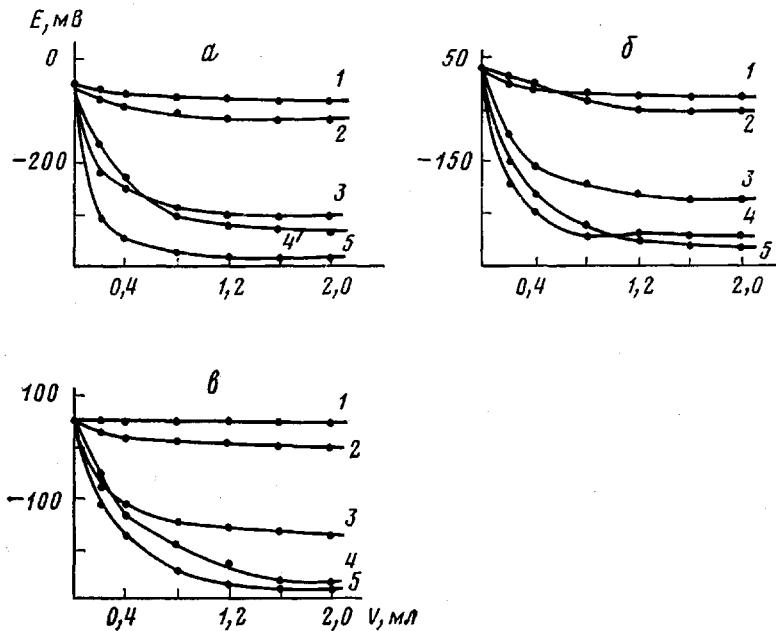


Рис. 1. Кривые потенциометрического титрования 0,25%-ных растворов сополимеров I (a), II (b) и III (c) в ДМФ 0,1 н. растворами солей LiCl (1), CrCl₃ (2), CuCl₂ (3), FeCl₃ (4), AlCl₃ (5). Исходные объемы растворов 20 мл

Используемые в работе поликислоты получали радикальной полимеризацией (ПАК и ПМАК – по методике работы [3], ПФАК – в диоксане при 100°). Сополимеры АК и метилметакрилата (ММА) с разным содержанием карбоксильных групп получали радикальной сополимеризацией в блоке в присутствии инициатора перекиси бензоила при 60°. Поликислоты очищали переосаждением из растворов в метаноле диэтиловым эфиром, сополимеры – из растворов в ацетоне. ММ сополимеров I (5% АК – 95% MMA), II (11% АК – 89% MMA), III (21% АК – 79% MMA) определяли вискозиметрически при 25° в метаноле и рассчитывали по уравнению Куна – Марка – Хаувинка ($[\eta] = 14 \cdot 10^{-4} M^{0.50}$ [4]). Средневязкостная ММ ПАК, ПМАК и сополимеров I–III составляла соответственно 72 000, 65 000, 320 000, 300 000, 400 000. ММ ПФАК, измеренная методом светорассеяния, составляла 48 000. Содержание карбоксильных групп в сополимерах определяли методом потенциометриче-

ского титрования в ДМФ. Критерием чистоты ДМФ служило значение удельной электропроводности, равное 10^{-6} См·м $^{-1}$. Электропроводность ДМФ измеряли на установке [5]. Потенциометрические исследования проводили на потенциометре Р-307 со стеклянным электродом в качестве измерительного и насыщенным в ДМФ каломельным электродом в качестве электрода сравнения. Высокоомным нуль-индикатором служил потенциометр рН-121. Перенос полимерного вещества изучали в электрофоретической ячейке. Электроды использовали платиновые. Источником питания служил УИП-1. Концентрацию полимера в приэлектродных пространствах определяли по сухому остатку. В работе использовали шестиводные кристаллогидраты хлоридов железа(III), алюминия(III), хрома(III), меди(II), никеля(II) марки х. ч.

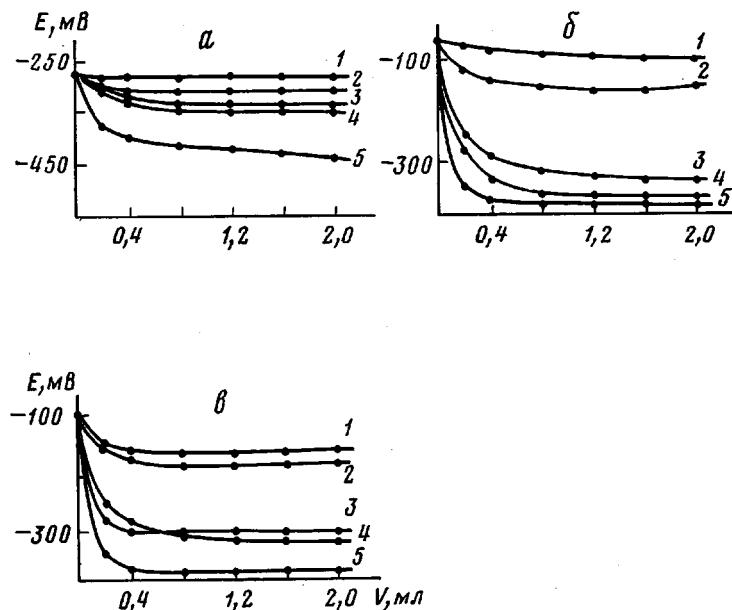
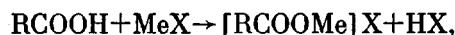


Рис. 2. Кривые потенциометрического титрования 0,25%-ных растворов поликислот ПФАК (а), ПМАК (б), ПАК (в) в ДМФ 0,1 н. растворами солей LiCl (1), CrCl_3 (2), CuCl_2 (3), FeCl_3 (4), AlCl_3 (5). Исходные объемы растворов 20 мл

Влияние солей на состояние полимерной кислоты в растворе изучали методом потенциометрического титрования. Так как реакция взаимодействия карбоксилсодержащего лиганда с ионом металла, приводящая к образованию комплекса, идет по следующей схеме:



то в результате образования комплекса происходит уменьшение pH среды. Результаты потенциометрического титрования растворов полимеров с разным содержанием карбоксильных групп представлены на рис. 1. Значительное уменьшение э.д.с., пропорциональное уменьшению pH, наблюдается в случае добавления к раствору полимера солей Cu(II) , Fe(III) , Al(III) (кривые 3–5). Это позволяет предположить протекание реакции комплексообразования карбоксилсодержащего полимера с данными ионами. Как видно из рис. 2, ход кривых потенциометрического титрования поликислот аналогичен ходу кривых на рис. 1. Однако у сильнодиссоциированной ПФАК уменьшение э.д.с. незначительное (кривые 3–5), что является подтверждением протекания реакции комплексообразования по карбоксильным группам.

Вискозиметрические исследования разбавленных растворов ПАК и сополимеров показали, что с введением солей Cu(II) , Fe(III) , Al(III) вязкость раствора резко уменьшается (рис. 3). Это, по-видимому, связано

с уменьшением размеров макромолекулярных клубков за счет образования внутримолекулярных связей в результате комплексообразования. Введение хлоридов Li(I), Cr(III) практически не изменяет pH среды и не влияет на конформацию макромолекулярных клубков (рис. 1–3, криевые 1, 2).

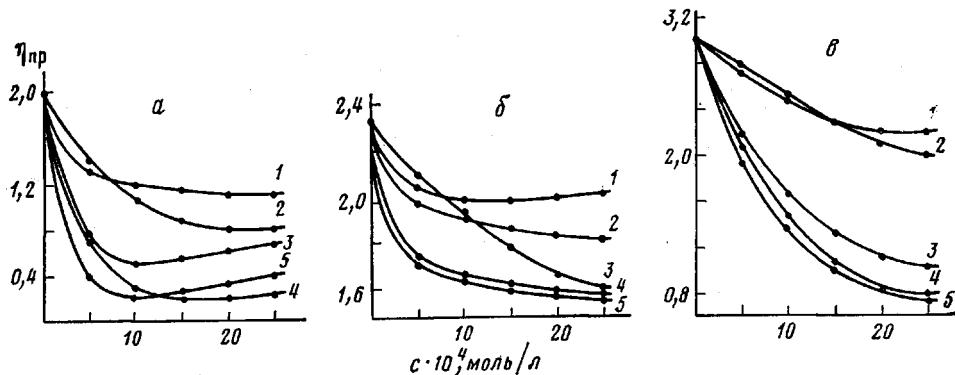


Рис. 3. Изменение приведенной вязкости 0,25%-ных растворов сополимеров II (а), III (б) и ПАК (в) в ДМФ от содержания солей LiCl (1), CrCl₃ (2), CuCl₂ (3), FeCl₃ (4), AlCl₃ (5)

С целью определения заряда образующегося комплекса был изучен электролитический перенос в растворах полиэлектролитов. В табл. 1 представлены данные по переносу полимерного вещества в растворе сополимера I.

Как свидетельствуют эти данные, перенос вещества в катодное пространство наблюдается лишь в присутствии ионов Fe(III), Al(III). Таким образом, положительно заряженный комплекс образуется при взаимодействии сополимера с ионами железа (III) и алюминия (III).

Влияние природы заместителя при атоме углерода в α -положении на образование положительно заряженного комплекса полимера с ионами Fe(III) и Al(III) было исследовано при изучении электролитического переноса в присутствии ионов Fe(III) и Al(III) растворов ПАК, ПМАК и ПФАК. Как видно из данных, представленных в табл. 2, окружение карбоксильной группы оказывает существенное влияние на процесс взаимодействия ее с ионами металлов. Так, ПМАК не дает положительно заряженного комплекса ни с ионами Fe(III), ни с ионами Al(III), в растворе ПАК наблюдается перенос полимерного вещества в катодное пространство. Взаимодействие же ионов Fe(III) и Al(III) с карбоксильной группой ПФАК приводит к значительному переносу вещества в катодное пространство. Процесс протекает с выделением полимерного вещества на катоде.

Полиэлектролитная природа образующегося комплекса подтверждена вискозиметрическими исследованиями. Показано, что зависимость приведенной вязкости от концентрации для растворов ПАК в присутствии хлоридов Fe(III) и Al(III) (рис. 4, кривые 2, 3), так же как и для раствора ПАК в ДМФ (рис. 4, кривая 1), имеет ярко выраженный полиэлектролит-

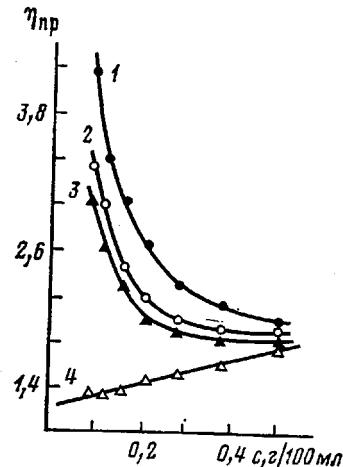


Рис. 4. Концентрационная зависимость приведенной вязкости ПАК в ДМФ (1) и в 0,1 н. растворах солей в ДМФ FeCl₃ (2), AlCl₃ (3), LiCl (4)

Таблица 1

Влияние состава электролита на перенос вещества в растворе

Хлорид металла в составе электролита сополимер I + соль	Вес сухого остатка $\Delta m \cdot 10^2$ (г) в пространстве		
	анодном	среднем	катодном
—	2,12	1,70	1,28
FeCl ₃	2,04	2,16	2,30
AlCl ₃	1,50	1,63	1,76
CrCl ₃	1,66	1,66	1,66
CuCl ₂	1,56	1,56	1,56
NiCl ₂	1,80	1,79	1,78
LiCl	1,83	1,62	1,43

Таблица 2

Влияние состава электролита на перенос вещества в растворе

Состав электролита	Вес сухого остатка $\Delta m \cdot 10^2$ (г)			
	в пространстве	на электроде	анод	катод
анодном	среднем	катодном	анод	катод
ПМАК	2,09	1,98	1,87	—
ПМАК + FeCl ₃	1,09	1,09	1,09	—
ПМАК + AlCl ₃	1,58	1,58	1,58	—
ПАК	2,60	2,35	2,10	—
ПАК + FeCl ₃	0,89	1,08	1,27	—
ПАК + AlCl ₃	1,47	1,80	2,13	—
ПФАК	2,52	2,37	2,26	1,36
ПФАК + FeCl ₃	2,12	2,63	2,37	—
ПФАК + AlCl ₃	2,08	2,63	3,50	0,19

ный характер, тогда как добавление хлорида Li(I), не образующего комплекса с полимерным лигандом, в результате подавления ионизации спрямляет кривую (рис. 4, кривая 4).

Таким образом, установлен факт образования положительно заряженного комплекса при взаимодействии ионов железа(III) и алюминия(III) с карбоксилодержащими полимерами и показано, что образование таких комплексов определяется как природой металла, так и окружением карбоксильной группы в полимере.

ЛИТЕРАТУРА

- Барабанов В. П., Вяслева Г. Я., Ярошевская Х. М. Высокомолек. соед. Б, 1978, т. 10, № 10, с. 760.
- Ярошевская Х. М., Вяслева Г. Я., Барабанов В. П. Высокомолек. соед. Б, 1980, т. 12, № 9, с. 655.
- Kurenkov V. F., Achmedjanova R. A., Myagchenkov V. A. Elektrochimica Acta, 1979, v. 24, p. 949.
- Рафиков С. Р., Будтов В. П., Монаков Ю. Б. Введение в физикохимию растворов полимеров. М.: Наука, 1978, с. 314.
- Кочергин С. М., Барабанов В. П. Высокомолек. соед., 1962, т. 4, № 8, с. 1210.

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

Поступила в редакцию
5.X.1981

УДК 541.64:542.954

**АРОМАТИЧЕСКИЕ ПОЛИИМИДЫ (ПОЛИАРИМИДЫ),
СОДЕРЖАЩИЕ В ОСНОВНОЙ ЦЕПИ ПИРИМИДИНОВЫЕ ЗВЕНЬЯ**
**Мамаев В. П., Боровик В. И., Котон М. М., Киселева Т. М.,
Некрасова Е. М., Дергачева Е. Н., Николаева С. Н.,
Федорова Г. Н.**

Ранее нами были синтезированы термостойкие полиаримиды на основе 2-фенил-4,6-ди-(n-аминофенил) пирамидина [1]. Продолжая эти исследования, мы получили различные полиаримиды, содержащие пирамидиновые звенья как в диангидридном, так и в диаминном фрагментах полимерной цепи.