

УДК 541.(64+183.12):546.56

КОМПОЗИЦИОННАЯ НЕОДНОРОДНОСТЬ ПОЛИМЕР-МЕТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ ПОЛИ-4-ВИНИЛПИРИДИНА С ИОНАМИ ДВУХВАЛЕНТНОЙ МЕДИ

**Голина Л. В., Касацкин В. А., Луковкин Г. М.,
Кабанов В. А.**

Изучено взаимодействие полимер-металлических комплексов поли-4-винилпироридин – ионы двухвалентной меди с золями поликремниевой кислоты в водно-метанольных средах. Показано, что полимер-металлические комплексы образуют с золями поликремниевой кислоты нерастворимые полизелектролитные комплексы. Определены составы таких полизелектролитных комплексов. Установлено, что характер взаимодействия в этих системах определяется содержанием ионов меди в полимер-металлическом комплексе, т. е. зарядом поликатиона. Межмакромолекулярная реакция золей поликремниевой кислоты с полимер-металлическими комплексами использована как метод определения композиционной неоднородности полимер-металлических комплексов, т. е. распределения ионов Cu (II) по макромолекулам поли-4-винилпироридина.

В ряде работ [1, 2] показано, что поли-4-винилпироридин (ПВП) образует с ионами двухвалентной меди (Cu(II)) прочные тетрапиридинатные комплексы. При этом, как отмечалось в работе [3], ионы меди кооперативно связываются макромолекулами ПВП, в результате чего при малой концентрации Cu(II) в растворе находятся в равновесии макромолекулы ПВП, максимально заполненные ионами металла, и макромолекулы, практически не содержащие их. На седиментограммах таких растворов обнаруживаются два седиментационных пика, соответствующих седиментации физически различных частиц.

В работах [2, 3] показано, что взаимодействие ПВП с Cu(II) может приводить как к компактизации макромолекул ПВП, так и к ассоциации частиц полимер-металлических комплексов (ПМК).

Кооперативное связывание ионов меди полимером, а также ассоциация макромолекул при комплексообразовании приводят к возникновению систем, композиционно неоднородных по составам [ПВП] : [Cu(II)].

Данная работа посвящена изучению композиционной неоднородности полимер-металлических комплексов ПВП с Cu(II). Для изучения распределения ионов Cu(II) по макромолекулам ПВП использовали реакцию осаждения ПМК золями поликремниевой кислоты.

ПВП получали, фракционировали и алкилировали по методикам работы [4]. В экспериментах использовали фракции с $M_w = 6 \cdot 10^4, 10 \cdot 10^4, 25 \cdot 10^4$.

Золь поликремниевой кислоты (ПКК), полученный по методике работы [5], предоставлен кафедрой коллоидной химии МХТИ им. Д. И. Менделеева. Характеристики золя приведены в работе [6]. Использовали золь с радиусом частиц 35 Å.

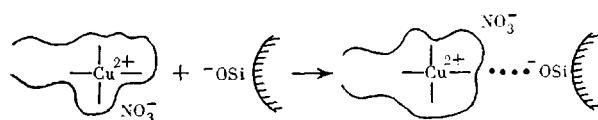
Состав супернатанта после отделения нерастворимого полизелектролитного комплекса (ПЭК) определяли методом УФ-спектроскопии, измеряя оптическую плотность растворов на приборе «Specord UV-VIS» (ГДР). ММ полимеров определяли методом рассеяния света на фотометре типа CPG-21 фирмы «Shimadzu» в неполяризованном свете с длиной волны 436 нм. Седиментационные исследования проводили на аналитической ультракардиографе «Вестап» при 20°, измеряя градиент показателя преломления. Скорость вращения ротора составляла 56 000 об/мин. Степень кватернизации ПВП оценивали методом ЯМР-спектроскопии на спектрометре «Varian XL-100-15», а также методом ИК-спектроскопии при 1600 и 1640 см⁻¹.

Состав реакционной смеси z характеризовали отношением осново-мольных концентраций силанольных групп, расположенных на поверхности сферических частиц

золя ПКК, к осново-мольным концентрациям звеньев ПВП, введенных в реакцию. Состав поликомплекса φ характеризовали отношением числа поверхностных сиалоильных групп золя в комплексной частице к числу звеньев поликатиона, включенного в частицу ПЭК.

Ранее было показано [7, 8], что взаимодействие золей ПКК с линейными синтетическими поликатионами происходит в результате обратимых реакций образования солевых связей между ионизованными поверхностными сиалоильными группами частиц золя и положительно заряженными звеньями поликатиона и может быть описано в терминах межмакромолекулярных реакций между химически комплементарными частицами. В результате таких реакций образуются ПЭК, которые в широком интервале pH не способны растворяться в водных средах. Частицы ПМК относятся к синтетическим поликатионам, заряд которых определяется числом ионов Cu(II), включенных в состав ПМК. Хотя строение таких ПМК нелинейно, взаимодействие ПМК и золя ПКК, по крайней мере при небольших концентрациях Cu(II), можно рассматривать в рамках представлений о макромолекулярных реакциях.

Межмакромолекулярную реакцию частиц ПМК и золя ПКК схематически можно представить следующим образом:



При смешении водно-метанольных (1 : 1) растворов ПВП и ПМК с золем ПКК в нейтральных и слабощелочных средах образуются нерастворимые ПЭК. Состав ПЭК $\varphi = [\text{SiOH}] : [\text{ПВП}]$ определяли при титровании растворов ПМК и ПВП раствором золя и анализом концентраций непрореагировавшего ПМК при различных значениях z аналогично работе [7]. Так же как и в работе [7], при увеличении количества добавленного золя концентрация поликатиона уменьшается линейно, из чего можно заключить, что φ постоянен для каждого вида ПЭК и не зависит от состава исходной смеси компонентов z . Результаты анализа существующих фаз при введении золя ПКК в раствор ПМК приведены ниже.

Соотношение [Cu(II)] : [ПВП]	0	0,025	0,029	0,067
φ	1,12	0,92	0,88	0,82

Как видно, увеличение содержания ионов металла в ПМК приводит к уменьшению φ по сравнению с ПЭК, образованным ПВП, т. е. поликомплекс обогащается полимером при увеличении количества зарядов на цепочке последнего.

Для сравнения были изучены составы ПЭК, образованные частично алкилированными ПВП различной степени алкилирования с золем ПКК. Как показано ниже, увеличение степени алкилирования ПВП приводит к обогащению ПЭК золем ПКК, что согласуется с результатами работы [8], в которой показано, что увеличение числа зарядов на цепочке линейного полиэлектролита приводит к росту значений φ , т. е. ПЭК обогащается золем.

Степень алкили- рования, %	0	5	10	95
φ	1,12	1,13	1,70	6,40

Из сказанного выше можно сделать вывод о том, что увеличение заряда макромолекул линейного полиэлектролита (ПЭ) приводит к увеличению содержания золя ПКК в ПЭК. В отличие от этого обнаруженное в данной работе уменьшение значений составов ПЭК, наблюдаемое при увеличении количества ионов Cu(II), включенных в ПМК, свидетельствует об образовании либо компактных частиц, либо ассоциатов, в которых не все звенья ПМК доступны для реакции с золем ПКК.

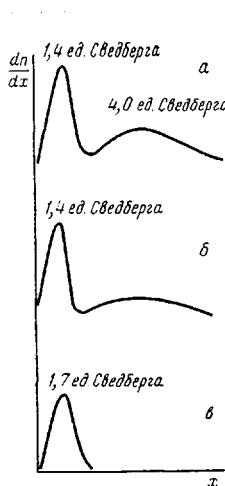


Рис. 1

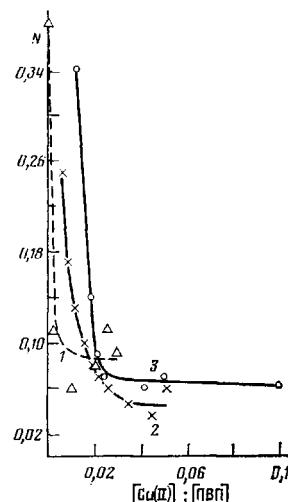


Рис. 3

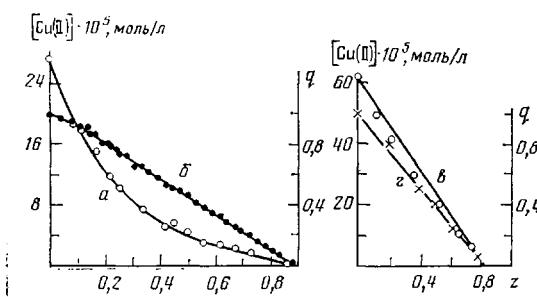


Рис. 2

Рис. 1. Седиментограммы системы ПМК – золь ПКК. $[ПВП] = 3,8 \cdot 10^{-2}$ осново-моль/л; исходное соотношение $[ПВП] : [Cu(NO_3)_2] = 30$; скорость вращения ротора 56 000 об/мин; 20°; время седиментации 45 (а) и 18 мин (б, в); исходные составы реакционных смесей $z = 0$ (а), 0,1 (б) и 0,22 (в)

Рис. 2. Зависимость остаточной концентрации ионов $[Cu(II)]$ (а, в) и весовой доли ПВП, не вошедшего в ПЭК q (б, г), от состава смеси для соотношения $[ПВП] : [Cu(NO_3)_2] = 35$ (а, б) и 15 (в, г); pH 7,5; $[ПВП]_0 = 0,95 \cdot 10^{-2}$ осново-моль/л

Рис. 3. Кривая распределения для ПМК исходного соотношения $[ПВП] : [Cu(NO_3)_2] = 109$ (1), 57 (2) и 35 (3) по составам $[Cu(II)] : [ПВП]$

Несмотря на сложное строение комплексов ПВП с $Cu(II)$, способность частиц ПМК взаимодействовать с золем ПКК определяется, как и в случае линейных ПЭ, зарядом макромолекул или, что то же самое, составом ПМК. Это следует из данных скоростной седиментации, приведенных на рис. 1. Седиментограммы ПМК в интервале составов $50 \geq [ПВП] : [Cu(II)] \geq 17$ бимодальны. В работе [3] показано, что наличие двух пиков с различающимися коэффициентами седиментации свидетельствует о неравномерном распределении ионов меди между клубками ПВП: «быстрый» пик соответствует седиментации цепочек ПМК, сильно обогащенных $Cu(II)$, а «медленный» пик – седиментации свободного или мало заполненного ионами меди полимера. На рис. 1, а показана седиментограмма исходного ПМК(30), где $[ПВП] : [Cu(II)] = 30$, $z = 0$; коэффициент седиментации «быстрого» пика $S = 4,0$ ед. Сведенberga, а «медленного» $S = 1,4$ ед. Сведенberga. Если в раствор ПМК(30) ввести небольшое количество ПКК (недостаточное для связывания всего ПМК в ПЭК с золем ПКК), наблюдается образование нерастворимого ПЭК. При этом в супернатанте обнаруживается ПМК; седиментограмма этого ПМК приведена на рис. 1, б. Видно, что площадь «быстрого» пика уменьшается по срав-

нению с исходным ПМК, а площадь «медленного» пика ($S=1,4$ ед. Сведенберга) практически не изменяется (рис. 1, б). С увеличением количества добавленного золя ($z=0,22$) «быстрый» пик исчезает, а площадь «медленного» ($S=1,7$ ед. Сведенберга) начинает уменьшаться (рис. 1, в).

Таким образом, в реакции с золем ПКК более активны ассоциаты ПМК, содержащие большее количество меди.

Для количественного определения композиционной неоднородности была изучена остаточная концентрация ионов Cu(II) в супернатантах ПЭК, соответствующих различным составам исходной смеси компонентов и различным соотношениям [ПВП] : [Cu(II)]. Оказалось, что для таких составов [ПВП] : [Cu(II)] ≥ 17 , при которых на седиментограммах наблюдаются два пика, концентрация Cu(II) в супернатанте после отделения нерастворимого ПЭК уменьшается нелинейно с увеличением количества добавленного золя (рис. 2, а). При этом концентрация полимера линейно уменьшается с ростом z (рис. 2, б). Этот факт также свидетельствует о зависимости связывания от заряда ПМК и может быть использован для изучения композиционной неоднородности по составам исходных ПМК.

Для соотношений [ПВП] : [Cu(II)] < 17 , при которых на седиментограммах обнаруживается один пик, соответствующий седиментации ассоциатов ПМК, остаточная концентрация ионов меди (т. е. меди, не вступившей в ПЭК) с увеличением z уменьшается практически линейно (рис. 2, в, г). В этом случае не наблюдается дифференциации ПМК по заряду при связывании.

Композиционную неоднородность ПМК при условии зависимости связывания от их заряда можно определить, используя процедуру графического дифференцирования зависимостей концентрации введенной Cu(II) от z . Для этого по зависимости изменения концентрации Cu(II) в супернатанте от z находим $\Delta[\text{Cu(II)}]$ через постоянное значение тангенса угла наклона этой кривой, а затем для тех же значений z находим $\Delta[\text{ПВП}]$ по зависимости доли ПВП в супернатанте от z . Мольные отношения $\Delta[\text{Cu(II)}] : \Delta[\text{ПВП}]$ дадут нам составы ПМК определенного вида, вступившие в реакцию с золем ПКК, а $\Delta[\text{ПВП}]$ в частях единицы — количество комплексов определенного вида N .

На рис. 3 показаны примеры таких зависимостей для исходных составов ПМК [ПВП] : [Cu(II)] = 109, 57, 35 соответственно. Из рисунка видно, что комплексы ПВП с Cu(II) композиционно неоднородны. В растворе ПМК состава 109 (рис. 3, а) находятся как макромолекулы, содержащие Cu(II), так и «свободные» макромолекулы ПВП. ПМК составов 57, 35 (рис. 3, б, в) диспропорционируют на сильно заполненные и мало заполненные ионами Cu(II) макромолекулы ПВП. Для соотношений [ПВП] : [Cu(II)] > 50 диспропорционирование нельзя установить методом скоростной седиментации. В этом случае метод определения композиционной неоднородности является качественным и количественным подтверждением диспропорционирования в системе ПВП — Cu(II).

ЛИТЕРАТУРА

1. Kirsh Yu. E., Kovner V. Ya., Kokorin A. I., Zamaraev K. I., Chernyak V. Ya., Kabanov V. A. Europ. Polymer J., 1974, v. 10, № 8, p. 671.
2. Кабанов Н. М. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: МГУ, 1979. 122 с.
3. Полинский А. С., Пшежецкий В. С., Кабанов В. А. Докл. АН СССР, 1981, т. 256, № 1, с. 129.
4. Венгерова Н. А., Кирш Ю. Э., Кабанов В. А. Высокомолек. соед. А, 1971, т. 13, № 11, с. 2509.
5. Allen L. H., Matijevic E. J. Colloid Interface Sci., 1969, v. 31, № 3, p. 287.
6. Фролов Ю. Г., Шабанова Н. А., Лескин В. В., Павлова А. И. Коллоидн. ж., 1976, т. 38, № 6, с. 1205.
7. Ермакова Л. Н., Фролов Ю. Г., Касаикин В. А., Зезин А. Б., Кабанов В. А. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 10, с. 2328.
8. Ермакова Л. Н., Нусс П. В., Касаикин В. А., Зезин А. Б., Кабанов В. А. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 7, с. 1391.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
3.V.1983

**COMPOSITIONAL INHOMOGENEITY OF POLYMER-METALLIC
COMPLEXES OF POLY-4-VINYLPYRIDINE WITH IONS
OF BIVALENT COPPER**

Golina L. V., Kasatkin V. A., Lukovkin G. M., Kabanov V. A.

S u m m a r y

Interaction of polymer-metallic complexes poly-4-vinylpyridine – ions of bivalent copper with sols of polysilicone acid in water-methanol media has been studied. The polymer-metallic complexes are shown to form with sols of polysilicone acid insoluble polyelectrolyte complexes. The contents of such complexes are determined. The character of interaction in these systems is shown to depend on the content of copper ions in polymer-metallic complex, i. e. on the charge of the polycation. The intermacromolecular reaction of sols of polysilicone acid with polymer-metallic complexes is used as a method of determination of compositional inhomogeneity of polymer-metallic complexes, i. e. distribution of Cu(II) ions among macromolecules of poly-4-vinylpyridine.