

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XXX

1988

№ 8

УДК 541(64+183.12):546.72

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ИОНОВ Fe^{3+} С КАРБОКСИЛСОДЕРЖАЩИМИ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТАМИ В ДИМЕТИЛФОРМАМИДЕ

Бренерман М. Л., Громова Е. Ю., Усачев А. Е.,
Васелева Г. Я., Барабанов В. П.

Изучено взаимодействие ряда карбоксилсодержащих полиэлектролитов (полиакриловый кислоты, сополимеров акриловой кислоты с метилметакрилатом различного состава) с ионами Fe^{3+} в ДМФА. Конформацию полииона оценивали вискозиметрически, противоионную ассоциацию методами потенциометрии и электронного парамагнитного резонанса. Получены зависимости степени связывания ионов Fe^{3+} с макромолекулами поликислот от степени их нейтрализации и концентрации. Оценена роль электростатического и ковалентного механизмов взаимодействий в системе полион — противоион. Показано, что связывание ионов Fe^{3+} в ДМФА не описывается конденсационной моделью Маннинга. Определены константы устойчивости и стехиометрия образующихся комплексов, прочность которых возрастает с увеличением содержания акриловых звеньев в цепи. Сделан вывод о доминирующем вкладе ковалентных взаимодействий в противоионную ассоциацию ионов Fe^{3+} с карбоксилсодержащими полиэлектролитами в ДМФА.

В настоящее время накоплен обширный экспериментальный материал, связанный с изучением влияния ионов металлов на термодинамические, гидродинамические, электрические и другие свойства растворов полиэлектролитов. Подбором соответствующего противоиона удается направленно и эффективно регулировать величину внутри- и межмолекулярных взаимодействий, фазовое равновесие в растворах.

Вместе с тем в настоящее время отсутствуют теоретические модели, в рамках которых описывался бы весь спектр взаимодействий в системе полион — противоион, включая специфические взаимодействия, с учетом химической природы и полярности растворителя. Это затрудняет использование полимерных электролитов при решении целого ряда технологических и медико-биологических задач и объясняет тот повышенный интерес, который продолжает вызывать проблема противоионной ассоциации в растворах полиэлектролитов. В особенности это касается неводных растворителей, которые благодаря многообразию своих свойств позволяют в широком интервале варьировать величину и характер межионных взаимодействий и являются удобными системами для изучения роли и влияния растворителя на противоионное связывание.

Значения $K_{\text{хар } j}$ и $\xi_{\text{эксп}}$, рассчитанные из уравнений (18) и (17)

Полимер	M	Содержание карбоксильных групп, мол. %	$K_{\text{хар } j}$			$\xi_{\text{эксп}}$		
			$\alpha_H = 0,05$	$\alpha_H = 0,1$	$\alpha_H = 0,2$	$\alpha_H = 0,1$	$\alpha_H = 0,2$	$\alpha_H = 0,4$
ПАК	320 000	—	$(6 \pm 2) \cdot 10^8$	$(3 \pm 1) \cdot 10^8$	$(1 \pm 0,3) \cdot 10^8$	—	—	—
Сополимер I	400 000	55,60	$(7 \pm 3) \cdot 10^8$	$(4 \pm 2) \cdot 10^7$	$(1 \pm 0,4) \cdot 10^6$	13,0	$4,0 \pm 1$	$3,0 \pm 0,7$
Сополимер II	300 000	20,21	$(3 \pm 1) \cdot 10^7$	$(1 \pm 0,5) \cdot 10^5$	$(1 \pm 0,5) \cdot 10^3$	$6,0 \pm 1$	$2,3 \pm 0,3$	$1,6 \pm 0,2$
Сополимер III	320 000	10,12	$(1 \pm 0,5) \cdot 10^6$	$(4 \pm 0,5) \cdot 10^5$	$(3 \pm 1,5) \cdot 10^3$	$6,0 \pm 1$	$2,6 \pm 0,3$	$1,5 \pm 0,2$

Цель настоящей работы – изучение взаимодействия ионов Fe^{3+} с рядом карбоксилодержащих полиэлектролитов (таблица) в ДМФА. Это взаимодействие, как было показано ранее, сопровождается перезарядкой макроионов, что помимо теоретического имеет важное практическое значение, связанное с получением полимерных покрытий на катоде [1].

Объекты исследования – поликарболовая кислота (ПАК) и сополимеры АК – ММА, получены по методикам [2] и [3] соответственно. Составы сополимеров определены потенциометрическим титрованием, ММ – вискозиметрией [3].

Потенциометрические измерения проводили с помощью иономера И-120 М. Индикаторным электродом служил стеклянный электрод ЭСЛ-43-07, электродом сравнения – хлорсеребряный, насыщенный в ДМФА. Работу электродной системы контролировали по трем буферным растворам. Спектры ЭПР снимали на радиоспектрометре ERS-230.

В задачу исследования входило изучение роли электростатического и ковалентного взаимодействий в системе полион – противоион в зависимости от содержания карбоксильных групп в макроцепи и ее суммарного заряда, величина которого варьировалась смещением кислотно-основного равновесия в растворе.

В настоящей работе в качестве модели электростатических взаимодействий использовали теорию противоионной конденсации Манинга [4]. Согласно этой модели, связанными считаются не все ионы, находящиеся в поле сил электростатического заряда полииона, а так называемые конденсированные, эффективно снижающие заряд полииона. При этом связывание предполагается территориальным, т. е. не сопровождающимся изменением расстояния между зарядами вдоль цепи.

Согласно этой модели, максимальное количество противоионов, приходящихся на одну заряженную группу θ_z (в отсутствие соли 1:1) рассчитывается по уравнению

$$\theta_z = \frac{1}{z} \left(1 - \frac{1}{z\xi} \right), \quad (1)$$

где z – заряд противоиона, $\xi = e^2 / 4\pi E k T b$ – величина, характеризующая линейную плотность заряда макроиона; E – диэлектрическая проницаемость растворителя; k – постоянная Больцмана; T – абсолютная температура; b – расстояние между зарядами вдоль цепи; e – элементарный заряд.

Расчет ковалентного вклада в противоионное связывание производится исходя из следующего равновесия в растворе:



с константой реакции:

$$K_{\text{кап } j} = \frac{(\text{MtL}_j^{n-j})}{(\text{Mt}^{n+})(\text{L}^-)^j}, \quad (3)$$

где (MtL_j^{n-j}) , (Mt^{n+}) , (L^-) – активности комплексных частиц, ионов металла и лиганда соответственно; j – стехиометрический коэффициент реакции.

Уравнения (2), (3) справедливы при условии отсутствия на полионе суммарного заряда.

Реально в эксперименте определяется кажущаяся константа $K_{\text{каж}}$

$$K_{\text{каж } j} = \frac{[\text{Mt}^{n+}] - [\text{Mt}^{n+}]_{\text{своб}}}{[\text{Mt}^{n+}]_{\text{своб}} [\text{L}^-]^j}, \quad (4)$$

где $[\text{Mt}^{n+}]_{\text{своб}}$, $[\text{L}^-]$ – мольные концентрации свободных ионов металла и лиганда соответственно; $[\text{Mt}^{n+}]$ – общая концентрация ионов металла. Причем в общем случае справедливо следующее уравнение связи:

$$\lg K_{\text{каж } j} = \lg K_{\text{кап } j} + \Delta \lg K, \quad (5)$$

где $\Delta \lg K$ – зависящий от потенциала полииона электростатический вклад в константу образования.

Отсюда следует, что $K_{\text{хар}} j$ может быть определена экстраполяцией значения $K_{\text{как}} j$ при степени диссоциации $\alpha_d \rightarrow 0$ [5].

Следующая трудность в определении $K_{\text{хар}} j$ связана с оценкой величин j и $[L^-]$. Определение j осуществлялось с помощью подхода, развитого в работе [6], согласно которому нами введены следующие константы:

$$K_1^* = K_a^3 K_{\text{хар}} 1, \quad K_2^* = K_a^3 K_{\text{хар}} 2, \quad K_3^* = K_a^3 K_{\text{хар}} 3, \quad (6)$$

где K_a – константа диссоциации карбоксильных групп при $\alpha_d \rightarrow 0$. Если предположить, что потенциал полииона у поверхности не зависит от вида противоиона, т. е.

$$\psi_s(Mt^{n+}) = \psi_s(H^+), \quad (7)$$

то

$$K_{\text{как}} j = K_{\text{хар}} j e^{-3e\psi_s/kT}, \quad (8)$$

$$K_{\text{как а}} = K_a e^{+e\psi_s/kT}$$

Тогда

$$\begin{aligned} K_1^* &= \frac{[Mt^{n+}]_{\text{связ}} [H^+]^3}{[Mt^{n+}]_{\text{своб}} [HL]^3} [L^-]^2, \quad K_2^* = \frac{[Mt^{n+}]_{\text{связ}} [H^+]^3}{[Mt^{n+}]_{\text{своб}} [HL]^3} [L^-], \\ K_3^* &= \frac{[Mt^{n+}]_{\text{связ}} [H^+]^3}{[Mt^{n+}]_{\text{своб}} [HL]^3} \end{aligned} \quad (9)$$

Отсюда следует, что величина

$$\frac{[Mt^{n+}]_{\text{связ}} [H^+]^3}{[Mt^{n+}]_{\text{своб}} [HL]^3} = B \quad (10)$$

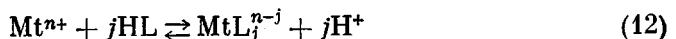
в случае $j=1$ и $j=2$ будет линейной функцией $[L^-]^{-2}$ и $[L^-]^{-1}$ соответственно и не будет зависеть от $[L^-]$ в случае $j=3$.

Расчет величин $K_{\text{хар}} j$ производили по результатам потенциометрического измерения активности ионов водорода в растворах поликислот в зависимости от концентрации ионов металла. При этом предполагали [6] следующее.

1. Эффективный заряд полииона низкий и не влияет на $K_{\text{хар}} j$.
2. Концентрация комплекса в этих условиях определяется следующим образом:

$$[MtL_j] \approx [H^+]/j \quad (11)$$

согласно реакции



3. В области малых $[MtL_j]$ предполагается, что

$$d[Mt^{n+}]_{\text{своб}} \approx d[Mt^{n+}]_q, \quad (13)$$

где индекс q означает общее количество введенных в раствор ионов.

4. С учетом первого приближения

$$[L^-] = K_a (1 - \alpha_d) c_p [H^+]^{-1}, \quad (14)$$

где c_p – мольная концентрация полимера.

Подставляя выражения (11) и (14) в выражение (4), получим

$$K_{\text{хар}} j = \frac{[H^+]^{j+1} K_a^{-j}}{j [Mt^{n+}] (1 - \alpha_d)^j c_p^j} \quad (15)$$

Умножая обе части уравнения (15) на $[Mt^{n+}]$ и дифференцируя по $[H^+]$ с учетом (13) получим

$$K_{\text{хар}} j = \left(\frac{d[H^+]}{d[Mt^{n+}]} \frac{j+1}{j} \frac{[H^+]^j K_a^{-j}}{(1 - \alpha_d)^j c_p^j} \right) \quad (16)$$

Противоионное связывание ионов Fe^{3+} с макромолекулами полиэлектролитов изучали с помощью метода ЭПР, учитывая, что изменение спект-

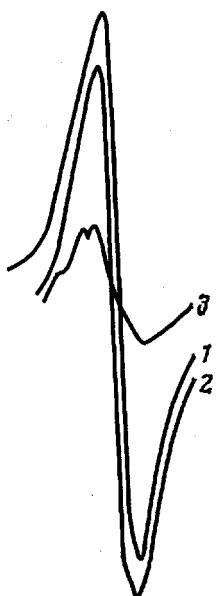


Рис. 1

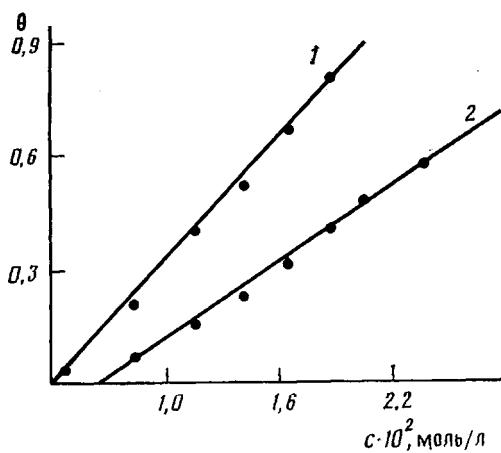


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость интенсивности сигнала ЭПР Fe^{3+} в ДМФА от концентрации ПАК в растворах. $[\text{ПАК}] = 0$ (1); $0,0045$ (2) и $0,0187$ моль/л (3)

Рис. 2. Зависимость степени связывания ионов Fe^{3+} с ПАК (1) и сополимером I (2) от концентрации поликислот. $[\text{FeCl}_3] = 2 \cdot 10^{-4}$ моль/л

ра ЭПР происходит лишь при внедрении фрагментов макромолекул в ближайшие к иону металла координационные сферы, что как раз реализуется в реакциях комплексообразования и в конденсированных слоях.

При изучении спектров ЭПР Fe^{3+} в ДМФА и растворах ПАК наблюдалась одиночная изотропная линия с $g=2,008$ (рис. 1). Как видно из рисунка, увеличение концентрации раствора приводит к уменьшению сигнала вплоть до его полного исчезновения. Аналогичная картина наблюдается при нейтрализации поликислот. Приведенные результаты однозначно свидетельствуют об образовании связей металлов — полимер, приводящих к сильным нарушениям симметрии электростатического поля лигандов, действующего на парамагнитный центр. Это обусловливает значительное начальное расщепление основного спинового мультиплета $\text{Fe}^{3+} \cdot ^6\text{S}_{1/2}$ ($0,1-1 \text{ см}^{-1}$) и, как следствие этого, появление сильной анизотропии g -тензора и тензора тонкой структуры. Релаксационный механизм, обусловленный вращением комплекса в растворе, не приводит к усреднению анизотропной части этих взаимодействий, поскольку частота вращения, характерная для макромолекул в растворе (порядка нескольких десятков мегагерц для макромолекул с $M \sim 10^5$) много меньше разности резонансных частот ЭПР ($\Delta\omega = 1-10 \text{ ГГц}$). В результате сигналы ЭПР усредняются по широкому диапазону частот, что и обуславливает, на наш взгляд, исчезновение линии с $g=2,008$.

Важным моментом является здесь вопрос об образовании полиядерных комплексов с учетом близкого расположения ионов металла в объеме макроклубка. Проведенные нами эксперименты показали, что аналогичные результаты наблюдаются и в растворе изомасляной кислоты с той лишь разницей, что заметные изменения сигнала наблюдаются в области высоких концентраций лиганда (~ 1 моль/л). Столь значительное превышение концентрации лиганда по отношению к центральному иону ($\sim 10^4$ раз), приводящее к изменению спектра, несомненно свидетельствует в пользу образования моноядерных комплексов в исследуемых системах. При этом константы образования значительно выше в растворе

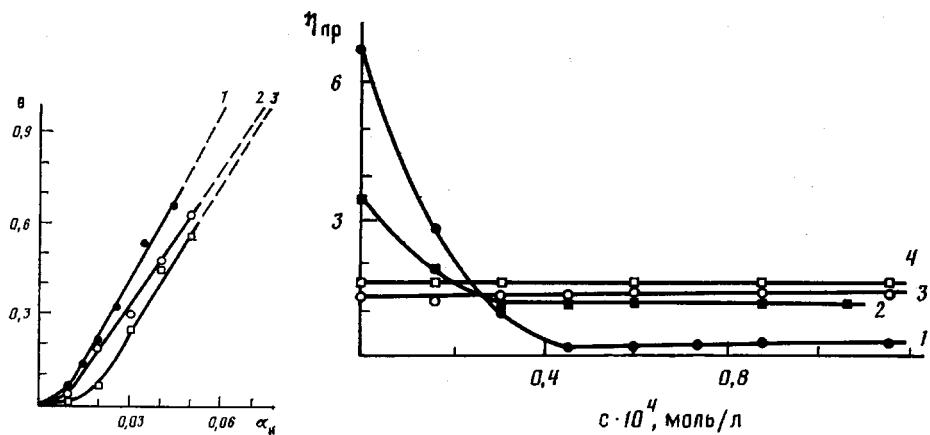


Рис. 3

Рис. 4

Рис. 3. Зависимость степени связывания ионов Fe^{3+} с ПАК (1), сополимерами II (2) и III (3) от степени нейтрализации. Концентрация ПАК и сополимеров II и III $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л. $[\text{FeCl}_3] = 2 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Титрант CH_3OLi

Рис. 4. Изменение приведенной вязкости $5 \cdot 10^{-3}$ растворов ПАК (1), сополимеров I (2), II (3) и III (4) в зависимости от концентрации FeCl_3

рах полимеров за счет кооперативности связей и влияния суммарного поля полиона.

На рис. 2 и 3, приведены зависимости степени связывания ($\theta = [\text{Mt}^{n+}]_{\text{связ}} / [\text{Mt}^{n+}]$) ионов Fe^{3+} с макромолекулами от степени нейтрализации α_n поликислот и их концентрации, рассчитанные по результатам ЭПР измерений. Как видно из рис. 3, увеличение α_n приводит к росту θ , при этом качественно картина не зависит от составов сополимеров. Зависимость θ от c_p наблюдалась лишь для ПАК и сополимера I, тогда как изменение концентрации образцов II и III не сказывалось на спектрах ЭПР в широком диапазоне концентраций. Аналогичные результаты были получены и при вискозиметрическом изучении противоионного связывания. Как видно из рис. 4, увеличение концентрации Fe^{3+} в растворах ПАК и сополимера I приводит к значительному снижению приведенной вязкости, указывающему на образование связей металл — полимер. В то же время вязкость растворов сополимеров II и III оставалась неизменной. Этот результат, очевидно, связан со стабилизацией в растворах образцов II и III конформаций, в которых подавлена диссоциация ионогенных звеньев, о чем свидетельствует сопоставление начальных значений $\eta_{\text{уд}}/c$.

На рис. 5 приведены зависимости потенциала индикаторного электрода от концентрации Fe^{3+} в растворах поликислот при $\alpha_n = 0.1$. Анализ формы кривых позволяет выделить три участка: начальный пологий, на котором идет связывание ионов Fe^{3+} с карбоксилатными группами; затем участок, на котором происходит ионный обмен H^+ на Fe^{3+} (на что указывает резкое снижение потенциала), заканчивающийся по достижении определенных концентраций Fe^{3+} (третий участок). Если предположить, что на первом участке противоионное связывание обусловлено электростатическими силами, а в области перегиба отношение $[\text{Mt}^{n+}]_{\text{связ}} / [\text{L}^-]$ рассматривать как θ_z (что вполне согласуется с результатами, полученными из ЭПР), то можно рассчитать величины $\xi_{\text{эксп}}$ (таблица) по уравнению

$$\xi_{\text{эксп}} = [\alpha_n z (1 - z \theta_z)]^{-1} \quad (17)$$

для всех образцов и сопоставить их с теоретическими значениями, равными 6; 3,6; 1,3; 0,65 для ПАК и сополимеров I—III соответственно.

Как видно из таблицы, $\xi_{\text{эксп}}$, как правило, много больше $\xi_{\text{теор}}$, причем для ПАК эти значения практически несопоставимы (не приведены в таблице). Согласие несколько улучшается лишь с ростом α_n .

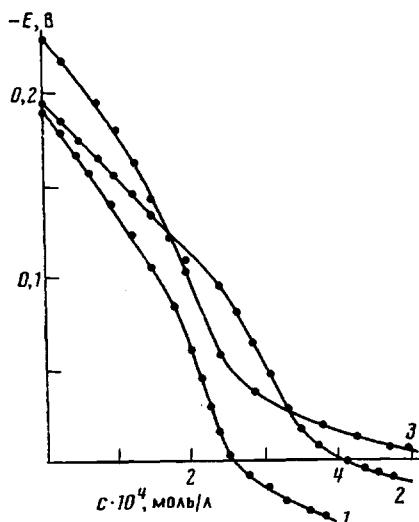


Рис. 5

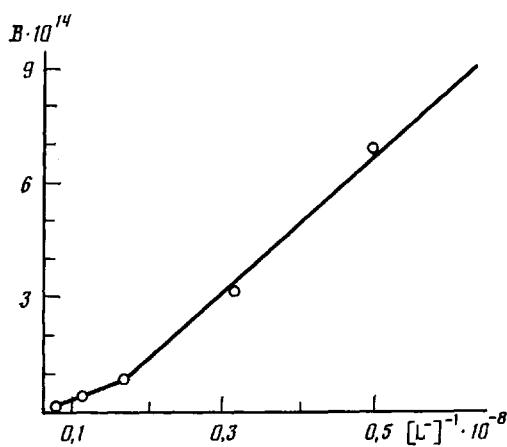


Рис. 6

Рис. 5. Зависимость потенциала индикаторного электрода в $5 \cdot 10^{-3}$ м. растворах ПАК (1) и сополимеров I (2) и III (3) от концентрации $\text{FeCl}_3 \cdot \alpha_n = 0,1$

Рис. 6. Зависимость величин B от $[L^-]^{-1}$, рассчитанных из уравнений (10) и (14) соответственно

Расчет ковалентного вклада проводили на участке II, на котором заряд полигона предполагался практически нейтрализованным ионами Fe^{3+} по уравнению

$$K_{\text{кап},j} = \left(\frac{j+1}{j} \right) \left(\frac{1}{b} \right) \left(\frac{\partial E}{\partial [\text{Mt}^{n+}]} \right)_{\text{макс}} \frac{[\text{H}^{+}]^{j+1} K_a^{-j}}{(1 - \alpha_d)^j c_p^j}, \quad (18)$$

где $\partial E / \partial [\text{Mt}^{n+}]_{\text{макс}}$ — максимальный наклон кривой, b — тангенс угла наклона калибровочного графика.

Константы рассчитывали для $j=2$ (хотя, как следует из рис. 6, график не является полностью линейным в исследуемом диапазоне концентраций полимера). На наш взгляд, образование связей полимер — металл является скорее кооперативным процессом, чем ступенчатым, и поэтому возможно параллельное образование комплексов с разным j . $[\text{Mt}^{n+}]_{\text{связ}}$ и $[\text{Mt}^{n+}]_{\text{своб}}$ определены из рис. 3, $[L^-]$ рассчитана по уравнению (14), $[\text{H}^{+}]$ определена потенциометрически. Величины K_a определены по результатам потенциометрического титрования растворов поликислот с экстраполяцией значений констант диссоциации при $\alpha_d \rightarrow 0$ и составили $0,158 \cdot 10^{-11}$ для ПАК и сополимера I и $0,316 \cdot 10^{-12}$ для сополимеров II и III. Результаты расчетов приведены в таблице.

Очевидно, что несмотря на достаточную приближенность всех вычислений, связанную с экспериментальным определением θ_z , а также с принятыми допущениями при расчете $K_{\text{кап},j}$, полученные результаты однозначно указывают на доминирующий вклад ковалентных взаимодействий как в области малых потенциалов полигона, так и в области достаточно больших значений. Значения $K_{\text{кап},j}$ имеют тенденцию к снижению с ростом α_n , что может быть связано с конформационными эффектами, а также с использованием величин K_a , определенных при $\alpha_d \rightarrow 0$. При этом сходимость $\xi_{\text{теор}}$ и $\xi_{\text{эксп}}$ с ростом α_n несколько улучшается.

Полученные результаты свидетельствуют также об усилении противоионного связывания с увеличением содержания карбоксильных групп в цепи, на наш взгляд, это связано с увеличением лабильности клубков, способствующей образованию связей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Барабанов В. П., Вяслева Г. Я., Гролова Е. Ю., Ярошевская Х. М. Прикладная электрохимия. Казань, 1982. С. 66.
2. Kurenkov V. F., Achmedjanova R. A., Myagchenkov V. A. // Electrochim. Acta. 1979. V. 24. P. 949.
3. Барабанов В. П., Вяслева Г. Я., Ярошевская Х. М., Гролова Е. Ю. // Высокомолек. соед. 1983. Б. Т. 25. № 22. С. 99.
4. Manning G. S. // J. Phys. Chem. 1984. V. 88. № 26. P. 6654.
5. James R. O., Parks G. A. // Surface and Colloid Sci. 1982. V. 12. № 1. P. 119.
6. Cleven R. F. M. J. Heavy Metal/Polyacid Interaction. Wageningen, 1984. 225 p.

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

Поступила в редакцию
29.XII.1986

INTERACTION OF Fe^{3+} IONS WITH CARBOXYL-CONTAINING POLYELECTROLYTES IN DIMETHYL FORMAMIDE

Brennerman M. L., Gromova Ye. Yu., Usachev A. Ye.,
Vyaseleva G. Ya., Barabanov V. P.

S u m m a r y

Interaction of some carboxyl-containing polyelectrolytes (polyacrylic acid, copolymers of acrylic acid with methyl methacrylate of various composition) with Fe^{3+} ions in DMFA has been studied. Polyion conformation was evaluated by viscometry, the counterion association – by potentiometry and ESR methods. The dependences of the binding degree of Fe^{3+} ions with polyacids macromolecules on the degree of their neutralization and concentration were obtained. The role of the electrostatic and covalent mechanisms of interaction in the polyion-counterion system was evaluated. Binding of Fe^{3+} ions in DMFA was shown not to be described by the condensational Manning model. The stability constants and stoichiometry of formed complexes having the strength being increased with increase of acryl units content were determined. The predominant contribution of covalent interactions into counterion association of Fe^{3+} with carboxyl-containing polyelectrolytes in DMFA was concluded.