

УДК 541.64:532.77:546.33

Т. К. Джумадилов, С. С. Исмагулова, Е. А. Бектуров,  
С. Р. Рафиков

**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ С СОЛЯМИ  
НАТРИЯ В РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРАХ**

Методами электропроводности, вискозиметрии и ЯМР  $^{23}\text{Na}$  исследовано взаимодействие полиэтиленгликоля с  $\text{NaBr}$ ,  $\text{NaI}$ ,  $\text{NaSCN}$ ,  $\text{NaB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ ,  $\text{NaBF}_4$ ,  $\text{NaOC}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3$  в метанольных и ацетонитрильных растворах. Определены степень ассоциации макромолекул полиэфира и электропроводность его комплексов с  $\text{NaI}$  и  $\text{NaClO}_4$ . Установлено, что в рассматриваемых концентрациях ( $c_c = 5 \cdot 10^{-4}$ ,  $5 \cdot 10^{-3}$  моль/л) на процесс комплексообразования оказывает влияние природа растворителей и анионов солей натрия.

В настоящее время большое значение приобретает исследование комплексообразования неионогенных полимеров с различными низкомолекулярными соединениями. Изучение процесса комплексообразования в жидкой фазе позволяет установить особенности взаимодействия систем полимер — низкомолекулярное соединение [1—4].

Данная работа посвящена изучению взаимодействия полиэтиленгликоля с солями натрия в органических растворителях методами ЯМР  $^{23}\text{Na}$ -спектроскопии, электропроводности и вискозиметрии.

В работе использован высушенный при  $40^\circ$  в вакууме ПЭГ с  $M = 4000$ ,  $40\,000$ ,  $1\,500\,000$  (ПЭГ-4000, 40 0000, 1 500 000) фирмы «Шухардт» (ФРГ). Соли натрия  $\text{NaBr}$ ,  $\text{NaI}$ ,  $\text{NaSCN}$ ,  $\text{NaBF}_4$ ,  $\text{NaB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$  и  $\text{NaOC}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3$  очищали перекристаллизацией из спиртов или смесей органических растворителей, и высушивали под вакуумом при  $50\text{--}150^\circ$ .

Растворители очищали по известной методике в атмосфере сухого аргона [5]. Электропроводность растворов измеряли в ячейке с плоскопараллельными платинированными электродами ( $K = 0,065$ ) с помощью полуавтоматического универсального моста переменного тока ВМ-509 «Тесла» (ЧССР) при  $1000$  Гц. Вязкость растворов измеряли в вискозиметре Уббелоде при  $25^\circ$ . ЯМР  $^{23}\text{Na}$ -спектры в органических растворителях регистрировали на спектрометре ядерного магнитного резонанса «WP-80» («Bruker») при частоте  $21,196$  МГц. Внешний стандарт 3 м. водный раствор  $\text{NaCl}$ .

Ранее установлено, что в результате ион-дипольного взаимодействия между катионами роданидов, галогенидов щелочных металлов и донорными атомами кислорода цепи ПЭГ образуются молекулярные комплексы полиэфиров [6, 7]. Степень ассоциации макромолекулами низкомолекулярных солей  $\theta$ , определяется размерами и структурой катионов [3, 8].

В настоящей работе рассматривали взаимодействие ПЭГ с солями натрия с различными анионами.

Рис. 1 отражает изменение относительной электропроводности  $\lambda/\lambda_c$  ряда солей натрия ( $\text{NaBr}$ ,  $\text{NaI}$ ,  $\text{NaSCN}$ ,  $\text{NaClO}_4$ ,  $\text{NaB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ ,  $(\text{NO}_2)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{ONa}$  в ацетонитрильных растворах от соотношения полимер : соль ( $c_n/c_c$ ) при  $[\text{Na}^+] = 5 \cdot 10^{-3}$  моль/л. Эти результаты качественно характеризуют связующую способность катиона к макромолекуле. Различные значения  $\lambda/\lambda_c$  в ацетонитриле свидетельствуют о значительном влиянии природы аниона на комплексообразование при данных концентрациях компонентов. Среди рассматриваемых солей высокой связующей способностью обладают, по видимому, соли, имеющие высокую диссоциирующую способность. Максимальное падение электропроводности наблюдается для тетрафенилбората натрия, минимальное — для пикрата натрия. В метанольном растворе

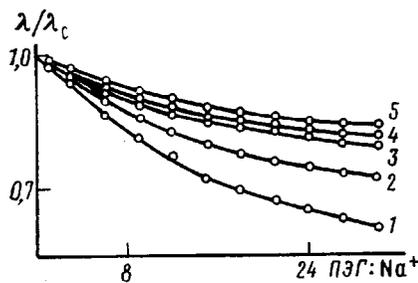


Рис. 1

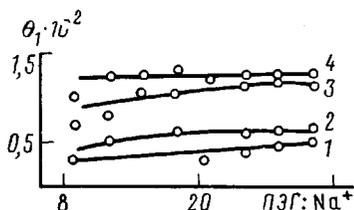


Рис. 3

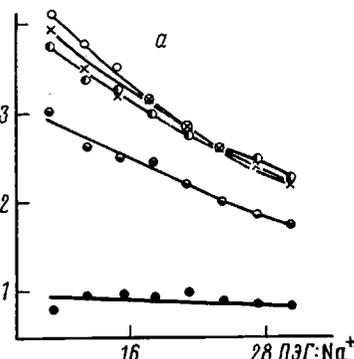
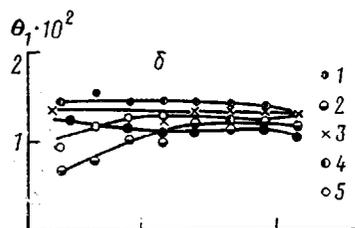


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость относительной электропроводности солей от соотношений компонентов для системы ПЭГ – соли натрия: 1 –  $\text{NaB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ , 2 –  $\text{NaClO}_4$ ,  $\text{NaI}$ , 3 –  $\text{NaBF}_4$ , 4 –  $\text{NaSCN}$ , 5 –  $(\text{NO}_2)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{ONa}$

Рис. 2. Зависимость доли закомплексованных с катионами натрия звеньев ПЭГ  $\theta_1$  от соотношений полимер : соль в ацетонитриле при  $c_c = 5 \cdot 10^{-3}$  (а) и  $5 \cdot 10^{-4}$  моль/л (б). 1 –  $\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{ONa}$ , 2 –  $\text{NaSCH}$ , 3 –  $\text{NaClO}_4$ , 4 –  $\text{NaB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ , 5 –  $\text{NaI}$

Рис. 3. Зависимость доли закомплексованных с натрием звеньев ПЭГ от соотношения полимер : соль в метаноле (1, 2) и ацетонитриле (3, 4) для солей  $\text{NaSCN}$  (1, 3),  $\text{NaI}$  (2, 4). ПЭГ-4000,  $c_c = 5 \cdot 10^{-4}$  моль/л

существенного различия в поведении солей не наблюдается и значения  $\lambda/\lambda_c$  при одинаковых соотношениях компонентов значительно выше, чем в ацетонитриле.

Более полную картину равновесия в растворе отражает расчет доли закомплексованных с ионом натрия звеньев ПЭГ  $\theta_1$  от соотношения компонентов, учитывающих вклад всех ионов в электропроводность раствора. Расчет  $\theta_1$  производили согласно работе [8], используя литературные данные по предельной эквивалентной электропроводности ионов и солей [4]. По этому методу сначала определяется концентрация не связанных с макромолекулой ионов в растворе по уравнению

$$\alpha = \frac{\lambda - \lambda_{\text{nc}}}{\lambda_c - \lambda_{\text{nc}}}, \quad (1)$$

где  $\lambda$  – эквивалентная электропроводность раствора, содержащего соль и полимер;  $\lambda_c$  – эквивалентная электропроводность соли при  $c_{\text{п}} = 0$ , т. е. в отсутствие полимера;  $\lambda_{\text{nc}}$  – эквивалентная электропроводность соли в предположении, что все катионы связаны с полимером, иначе  $\lambda_{\text{nc}}$  не что иное, как эквивалентная электропроводность аниона и определяется как

$$\lambda_{\text{nc}} = \lambda_c \frac{\lambda_-^\infty}{\lambda_+^\infty + \lambda_-^\infty} \quad (2)$$

Здесь  $\lambda_+^\infty$  и  $\lambda_-^\infty$  – предельные эквивалентные электропроводности катиона и аниона соответственно.

Авторы работы [8] находили степень связывания  $\theta$  по формуле

$$\theta = \frac{(1 - \alpha)c_c}{c_{\text{п}}/4}, \quad (3)$$

где  $c_n$  — концентрация полимера,  $c_c$  — концентрация соли, 4 — коэффициент, указывающий на связывание четырех мономерных звеньев с одним катионом в случае, если мономер содержит один донорный атом.

Так как мы предполагаем, что число комплексообразования 4 не является константой и зависит от условий комплексообразования, коэффициент 4 мы заменили на 1. Тогда каждое мономерное звено превращается в участок связывания и

$$\theta_1 = \frac{(1-\alpha)c_c}{c_n} \quad (4)$$

отражает степень ассоциации полимера с катионами в долях (умноженная на 100 — в процентах). Нижний индекс в  $\theta_1$  указывает, что 4 заменено на 1. Измерение электропроводности систем ПЭГ — соли натрия проводили при постоянной концентрации солей в зависимости от соотношения компонентов.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что при  $c_c = 5 \cdot 10^{-3}$  моль/л значения  $\theta_1$  колеблются от  $0,8 \cdot 10^{-2}$  до  $4,1 \cdot 10^{-2}$  (0,8 и 4,1%) (рис. 2, а). Это означает, что со 100 звеньями ПЭГ связывается от 0,8 до 4,1 катионов. С ростом соотношения полимер: соль для солей с высокой ассоциирующей способностью, например для NaI (рис. 2, а, кривая 5), значение  $\theta_1$  приближается к теоретическому (при ПЭГ: NaI=30:1 теоретическое значение  $\theta_1 = 3,33 \cdot 10^{-2}$  (3,33%)), и, по-видимому, при определенных соотношениях ПЭГ: Na<sup>+</sup> практические результаты полностью совпадают с теоретическими. Для солей с низкой связывающей способностью, например пикрата натрия (рис. 2, а, кривая 1), полная ассоциация с полимером, вероятно, наступает при значительно высоком соотношении полимер: соль.

На рис. 2 представлена зависимость доли закомплексованных с катионом звеньев полиэфира в ацетонитрильных растворах от соотношения компонентов при  $c_c = 5 \cdot 10^{-3}$  и  $5 \cdot 10^{-4}$  моль/л. Как видно из рис. 2, а, пикрат и роданид натрия сильно отличаются от остальных трех солей и обладают низкими значениями  $\theta_1$ . Для перхлората, иодида и тетрафенилбората натрия значения  $\theta_1$  заметно не отличаются друг от друга и возрастают с уменьшением  $c_n/c_c$ . Результаты свидетельствуют о том, что различие в анионах значительно влияет на процесс комплексообразования при данной концентрации соли ( $5 \cdot 10^{-3}$  моль/л). Разные значения  $\theta_1$ , по-видимому, указывают на различные концентрации ионов натрия, определяемые природой аниона. Исключить влияние анионов на процесс комплексообразования, вероятно, возможно только при бесконечном разбавлении. С целью проверки этого предположения концентрацию взаимодействующих компонентов уменьшили на порядок ( $c_c = 5 \cdot 10^{-4}$  моль/л) (рис. 2, б). В результате наблюдавшиеся до этого различия в поведении солей исчезли. Если при  $c_c = 5 \cdot 10^{-3}$  моль/л значения  $\theta_1$  для всех солей изменялись от  $0,8 \cdot 10^{-2}$  до  $4,1 \cdot 10^{-2}$ , то в случае  $c_c = 5 \cdot 10^{-4}$  моль/л — от  $0,7 \cdot 10^{-2}$  до  $1,5 \cdot 10^{-2}$ . Эти данные указывают на снижение влияния аниона при комплексообразовании с уменьшением концентрации компонентов на порядок, хотя сохраняется некоторое различие в поведении солей.

На процесс комплексообразования сильное влияние оказывает также природа растворителя. На рис. 3 представлена зависимость  $\theta_1$  от соотношения компонентов для систем ПЭГ — NaI, ПЭГ — NaSCN в метаноле и ацетонитриле при  $c_c = 5 \cdot 10^{-4}$  моль/л. Порядок связывания солей в обоих растворителях одинаков, т. е. иодистый натрий лучше взаимодействует с макромолекулой полиэфира, чем роданид натрия. Однако иодид и роданид натрия в ацетонитриле обладают более высокой комплексообразующей способностью, чем в среде метанола. Такое различие в поведении солей обусловлено особенностями растворителей. Донорное свойство метанола по Гутману ( $DN=19,0$ ) выше по сравнению с ацетонитрилом ( $DN=14,1$ ). Поэтому ацетонитрил хуже сольватирует ионы натрия относительно метанола и слабо конкурирует со звеньями ПЭГ за ион натрия. В результате этого ионы натрия лучше ассоциируются макромолекулой ПЭГ в среде ацетонитрила.

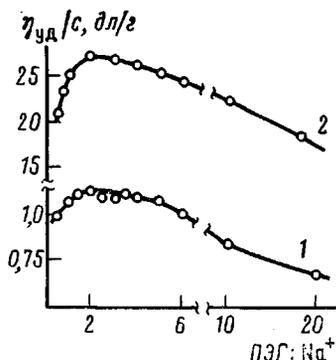


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость приведенной вязкости ПЭГ от соотношений ПЭГ :  $\text{NaB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$  в ацетонитриле: 1 – ПЭГ-40 000, 2 – ПЭГ-1 500 000

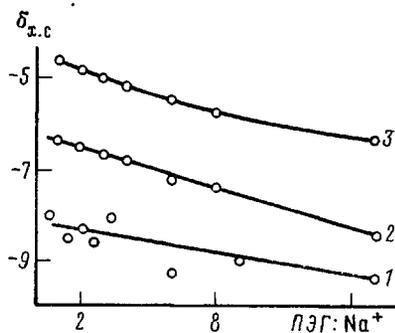


Рис. 5

Рис. 5. Влияние соотношений ПЭГ :  $\text{Na}^+$  на химический сдвиг  $\delta_{x,c}$  ядер  $^{23}\text{Na}$  в системах ПЭГ –  $\text{NaB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4(\text{CH}_3\text{CN}, \text{ПЭГ-40 000})$  (1), ПЭГ –  $\text{NaI}(\text{CH}_3\text{CN}, \text{ПЭГ-4000})$  (2) и ПЭГ –  $\text{NaBr}(\text{ПЭГ-4000}, \text{CH}_3\text{OH})$  (3)

В зависимости приведенной вязкости ПЭГ от соотношения полимер : соль в системе ПЭГ –  $\text{NaB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$  (рис. 4) максимум вязкости в ацетонитрильном растворе наблюдается при  $c_n/c_c=2-3$  для высокомолекулярного (ПЭГ-1 500 000) и при  $c_n/c_c=2-4$  для низкомолекулярного полиэтиленгликоля (ПЭГ-40 000). В присутствии ПЭГ и соли в растворе происходят два параллельных процесса: 1) при комплексообразовании с катионами неионогенный полимер превращается в поликатион и макромолекула разворачивается; 2) хотя концентрация соли в растворе очень низка (ионная сила раствора при  $c_n/c_c=1:1$ ,  $c_c \approx 3,0 \cdot 10^{-3}$  моль/л), в присутствии соли поликатион уменьшается в размере незначительно. Более вероятно, что конформация макромолекулы преимущественно определяется степенью ассоциации полимера с катионами (плотностью зарядов вдоль цепи) и максимум на кривой  $\eta_{sp}/c_n - c_n/c_c$ , ( $c_n = \text{const} = 0,1$  г/дл) при слабом межмолекулярном взаимодействии указывает на состав комплекса. Составы этих молекулярных комплексов, полученных другими методами (рентген, спектроскопия, электропроводность), для систем ПЭО –  $\text{NaI}$ , ПЭО –  $\text{NaBF}_4$  равны ПЭО :  $\text{Na}^+ = 3:1$  и  $4:1$  [9, 10]. В нитрометане (ПЭГ-6000) авторы пришли к выводу [11], что состав образующегося комплекса ПЭГ :  $\text{NaB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4 = (6-8) : 1$ . Различие в составах комплексов, вероятно, обусловлено природой среды и отличием молекулярных масс ПЭГ.

Хим. сдвиг ядер  $^{23}\text{Na}$  для систем ПЭГ –  $\text{NaB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ , ПЭГ –  $\text{NaBr}$ , ПЭГ –  $\text{NaI}$  определяли в ацетонитриле и метаноле (рис. 5) при постоянных концентрациях соли  $c_c = 5 \cdot 10^{-2}$  моль/л.

В присутствии полимера  $\delta_{x,c}$  ядер натрия для всех систем смещается в область сильных магнитных полей и указывает на усиление взаимодействия между ионом натрия и макромолекулой. Рост  $c_n/c_c$  приводит к монотонному смещению хим. сдвига и уширению химического сигнала. Эти данные свидетельствуют о том, что в неводных растворителях электроноакцепторный ион натрия взаимодействует с донорным атомом кислорода полиэфира, образуя молекулярные комплексы полимер – соль. Усиление взаимодействия с ионом натрия, согласно работе [12], сопровождается смещением  $\delta_{x,c}$  в слабые магнитные поля. Эти результаты также указывают на то, что с увеличением соотношения полимер : соль растет число звеньев, ассоциированных с ионом натрия.

Смещение  $\delta_{x,c}$  ядер натрия в область сильных магнитных полей, свидетельствующее о снижении экранирования ядер с ростом соотношения полимер : соль, указывает на более слабые донорные свойства эфирных звеньев, чем молекул растворителя. Аналогичная картина наблюдалась и в работе [13] при спектроскопическом исследовании сольватации ионов

натрия в бинарных растворителях, обладающих разными донорными свойствами.

Продукты комплексообразования солей с ПЭГ представляли собой вещества различного агрегатного состояния. Для систем ПЭГ — NaI, ПЭГ — NaClO<sub>4</sub> (ПЭГ-1 500 000) были получены твердые пленки с электропроводностью при комнатной температуре  $\sigma \sim 1,8 \times 10^{-6} - 2,4 \cdot 10^{-7} \text{ см}^{-1}$  (электропроводность чистого ПЭГ  $\sigma < 10^{-12} \text{ см}^{-1}$ ). Высокая электропроводность продуктов комплексообразования по сравнению с исходным полиэфиром указывает на суперионную природу электропроводности.

Таким образом, полученные экспериментальные результаты свидетельствуют о возрастании роли анионов с ростом концентрации солей в процессе комплексообразования, что указывает на сильное влияние анионов на свойства твердых молекулярных комплексов, синтезированных в отсутствие растворителя. Растворители также существенно влияют на свойства аддуктов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бектуров Е. А., Легкунец Р. Е. Ассоциация полимеров с малыми молекулами. Алма-Ата, 1983. С. 208.
2. Бектуров Е. А., Кудайбергенов С. Е., Ушанов В. Ж., Салтыбаева С. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 1. С. 169.
3. Джумадилов Т. К., Кенжегалиев Р. М., Бектуров Е. А. // Тез. докл. III Всесоюз. конф. по химии и физикохимии полимеров. Черногоровка, 1986. С. 192.
4. Awano H., Ono K., Murakami K. // Bull. Chem. Soc. Japan. 1982. V. 55. № 8. P. 2530.
5. Препаративная органическая химия/Под ред. Вульфсона Н. С. М., 1959. С. 888.
6. Lundber R. F., Bailey F. E., Callard R. W. // J. Polymer Sci. A-1. 1966. V. 4. P. 1563.
7. Fenton D. E., Parker J. M., Wright P. V. // Polymer. 1973. V. 14. № 2. P. 389.
8. Awano H., Ono K., Murakami K. // Bull. Chem. Soc. Japan. 1982. V. 55. № 8. P. 2525.
9. Ricard A. // Europ. Polymer J. 1979. V. 15. № 1. P. 1.
10. Parke B. L., Dupon R., Rather M. A., Shriver D. E. // Solid State Ionics. 1981. V. 5. № 3. P. 685.
11. Архипович Г. Н., Дубровский С. А., Казанский К. С., Шупик А. Н. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 7. С. 1563.
12. Erlich R. H., Popov A. J. // J. Amer. Chem. Soc. 1971. V. 3. № 22. P. 5620.
13. Erlich R. H., Greenberg M. S., Popov A. J. // Spectrochim. acta. A. 1973. V. 29. № 2. P. 343.

Институт химических наук  
АН КазССР

Поступила в редакцию  
20.05.88

Т. К. Dzhumadilov, S. S. Ismagulova, Ye. A. Bekturov, S. R. Rafikov

#### INTERACTION OF POLYETHYLENE GLYCOL WITH SODIUM SALTS IN DILUTE SOLUTIONS

#### Summary

Interaction of polyethylene glycol with NaBr, NaI, NaSCN, NaB(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>, NaBF<sub>4</sub>, NaOC<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub> in methanol and acetonitrile solutions has been studied by electrical conductivity, viscometry and <sup>23</sup>Na NMR methods. The degree of association of polyester macromolecules and electrical conductivity of its complexes with NaI and NaClO<sub>4</sub> were determined. For concentrations under study (5·10<sup>-4</sup> and 5·10<sup>-3</sup> mol/l) the nature of solvents and anions of sodium salts was shown to affect the process of complex formation.