

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Разуваев Г. А., Додонов В. А., Иванова Ю. А. // Докл. АН СССР. 1980. Т. 250. № 1. С. 119.
2. Гришин Д. Ф., Додонов В. А., Золотова О. В. // Высокомолек. соед. Б. 1991. Т. 33. № 9. С. 643.
3. Додонов В. А., Чиняева О. Ю., Гришин Д. Ф. // Высокомолек. соед. Б. 1991. Т. 33. № 6. С. 470.
4. Кабанов В. А., Зубов В. П., Семчиков Ю. Д. Комплексно-радикальная полимеризация. М., 1987. С. 256.
5. Семчиков Ю. Д., Рябов А. В., Кащаева В. Н. // Высокомолек. соед. Б. 1970. Т. 12. № 5. С. 381.
6. Разуваев Г. А., Зиновьева Т. И., Брилкина Т. Г. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1969. № 11. С. 2007.
7. Rieche A., Dahlman Y. // Monatcler Dtsch. Akad. Wiss. 1959. V. 1. № 7. P. 491.
8. Аналитическая химия полимеров. Т. 1. Под ред. Клейна Г. М., 1966. С. 384.
9. Додонов В. А., Аксенова И. Н. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 6. С. 422.
10. Сидельковская Ф. П. Химия N-винилпирролидона и его сополимеров. М., 1970. С. 126.
11. Разуваев Г. А., Додонов В. А., Гришин Д. Ф., Черкасов В. К. // Докл. АН СССР. 1980. Т. 253. № 1. С. 113.
12. Свешникова Т. Г., Смирнова Л. А., Семчиков Ю. Д. // Физико-химические основы синтеза и переработки полимеров. Горький, 1986. С. 76.
13. Фурукава Дж. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 11. С. 2591.

Нижегородский государственный  
университет им. Н. И. Лобачевского

Поступила в редакцию  
16.09.91

УДК 541(183.12+64)

© 1992 г. Е. Е. Ергожин, Б. Р. Таусарова, Р. Б. Сариева

## СИНТЕЗ И СВОЙСТВА РАСТВОРИМЫХ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ НА ОСНОВЕ 4-, 3- И 2-МЕТАКРИЛОИЛАМИНОБЕНЗОЙНЫХ КИСЛОТ

Синтезированы растворимые полиэлектролиты на основе 4-, 3- и 2-метакрилоиламинобензойных кислот методом радикальной полимеризации. Изучены основные закономерности образования полимеров в среде этилового спирта и ДМФА. С использованием кинетических параметров полимеризации (порядка реакции по мономеру и инициатору, скорости инициирования, отношения констант  $k_p/k_o^{1/2}$ ), а также вискозиметрических и ИК-спектроскопических исследований установлено, что на реакционную способность кислот влияет их склонность к ассоциативным взаимодействиям с молекулами растворителя, эффекты самоассоциации мономеров за счет водородной связи. Исследованы комплексообразующие свойства полимеров по отношению к ионам  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ . Рассчитаны состав и прочность полимерных комплексов с ионами металлов.

Ионообменники на основе аминокислот находят широкое применение в качестве флокулянтов, коагулянтов, полимерных катализаторов, пролонгаторов действия лекарственных препаратов и т. д.

Традиционным и наиболее перспективным методом создания растворимых полиэлектролитов является радикальная полимеризация ионогенных мономеров, для которой характерны широкие возможности управления элементарными стадиями процесса, а следовательно, и свойствами полимеров.

В настоящее время в литературе имеются сведения об использовании N-замещенных метакрилоилпроизводных аминобензойной кислоты для синтеза растворимых и смешанных полимеров [1–5].

Цель настоящей работы – синтез и исследование свойств растворимых ионообменников на основе 4-, 3- и 2-метакрилоиламиnobензойных кислот (МАБК).

Характеристика исходных веществ дана в работе [6]. Скорость полимеризации изучали дилатометрическим методом в условиях малых конверсий (до 10%) в среде инертного газа в интервале концентраций мономеров 0,2–1,5 моль/л в этаноле и 0,5–3,0 моль/л в ДМФА; концентрация ДАК составляла  $4 \cdot 10^{-3}$ – $5 \cdot 10^{-2}$  моль/л. Кинетические параметры реакции определяли согласно методикам [7, 8].

ИК-спектроскопические исследования проводили на приборе UR-20, ПМР – на приборе «Tesla BS-467». Вязкость растворов полимеров и низкомолекулярных соединений измеряли в вискозиметре Уббелоде. Обменную емкость и кажущиеся константы диссоциации рассчитывали из кривых потенциометрического титрования, снятых на универсальном иономере ЭВ-74. Состав и прочность полимерных комплексов с металлом определяли по модифицированному методу Бьеррума [9].

Изучение полимеризации метакрилоиламиnobензойных кислот в среде этилового спирта и ДМФА показало, что исследуемые кислоты не склонны к спонтанной полимеризации. Порядок реакции по концентрации инициатора равен 0,5, что указывает на бимолекулярный обрыв кинетических цепей [6]. Порядки реакции по мономеру имеют переменное значение, превышающее первый, вследствие нелинейного возрастания скорости процесса в области  $[M] > 0,5$  моль/л в этаноле и  $[M] > 1,3$  моль/л в ДМФА (рис. 1).

С целью выяснения возможных причин наблюдаемых эффектов в работе определена скорость инициирования 2-МАБК методом ингибиторов в присутствии эффективного нитроксильного радикала 2,2,6,6-тетраметилпиперидил-4-гидрокси-4-оксида в среде ДМФА (рис. 2). На основании рассчитанных значений скоростей инициирования и общей скорости реакции были найдены отношения  $k_p/k_o^{1/2}$  для 2-МАБК при  $[M]=0,5$  и 1,3 моль/л.

$[M]$ , моль/л	0,5	1,3
$v \cdot 10^3$ , моль/л·с	1,67	1,67
$v \cdot 10^6$ , моль/л·с	1,00	3,46
$(k_p/k_o^{1/2}) \cdot 10^2$	0,49	0,66

Из полученных данных следует, что скорость инициирования не зависит от концентрации кислот и остается неизменной. Обнаруженное нелинейное изменение скорости от концентрации мономеров связано с возрастанием отношения  $k_p/k_o^{1/2}$ , что характерно для ионогенных соединений и вызвано влиянием вязкости исходных мономерных растворов на константу бимолекулярного обрыва цепи [8].

Исследование вязкости исходных растворов мономеров при различных концентрациях (рис. 1) показало, что ее изменение подобно изменению скорости реакции. С учетом относительной вязкости мономеров экспериментально полученные данные представлены в координатах  $\lg v - \lg \{[M] \cdot \eta_{rel}^{1/2}\}$  (рис. 3). Зависимость скорости полимеризации МАБК в данном случае является линейной и порядок по мономеру близок к единице. Увеличение  $\eta_{rel}$  с концентрацией МАБК обусловлено возрастанием эффекта самоассоциации молекул кислоты в исследуемых системах. Методом вискозиметрии и ИК-спектроскопии установлено [6], что о-изомер МАБК склонен к образованию внутримолекулярной водородной связи, а *m*- и *n*-изомеры находятся в виде димеров.

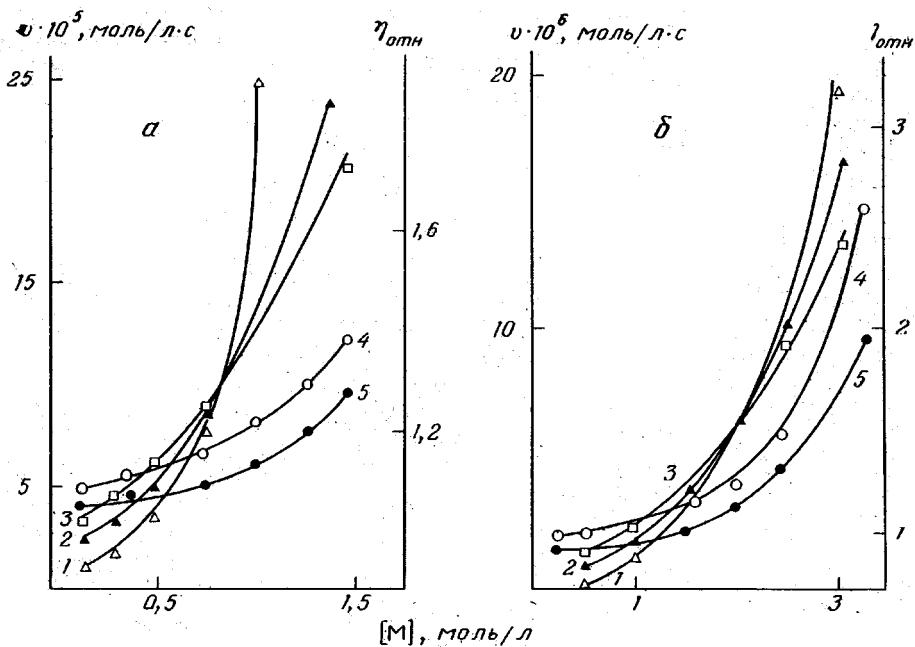


Рис. 1. Зависимость начальной скорости полимеризации 4-МАБК (1), 3-МАБК (2), 2-МАБК (3) и относительная вязкость исходных мономерных растворов 4-МАБК (4), 2-МАБК (5) от концентрации мономеров в этаноле (а) и ДМФА (б).  $[ДАК]=8 \cdot 10^{-3}$  моль/л,  $T=343$  К

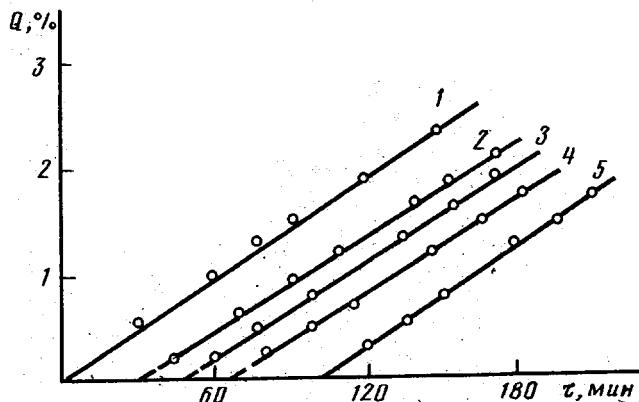


Рис. 2. Радикальная полимеризация 2-МАБК в ДМФА при 343 К в присутствии различных количеств ингибитора.  $[M]=1,5$  моль/л,  $[ДАК]=8 \cdot 10^{-3}$  моль/л,  $[Inh]=0$  (1);  $3.5 \cdot 10^{-4}$  (2);  $5 \cdot 10^{-4}$  (3);  $7 \cdot 10^{-4}$  (4) и  $1 \cdot 10^{-3}$  моль/л (5)

Для 2-МАБК в области  $[M] \leq 0,5$  моль/л в этаноле и  $[M] \leq 1,3$  моль/л в ДМФА (рис. 1) скорость выше, чем для 3-МАБК и 4-МАБК. По-видимому, для данных концентраций мономеров эффект самоассоциации компенсируется образованием Н-комплексов между молекулами растворителя и кислоты. В ИК-спектрах 2-МАБК, снятых в растворе  $CCl_4$  с добавками этанола и ДМФА при концентрациях исследуемых соединений, соответствующих неассоциированному состоянию молекул, происходит смещение характеристических полос кислоты (табл. 1). Это свидетельствует об образовании Н-связи МАБК с реакционной средой. В молекуле 2-МАБК при взаимодействии с растворителем имеет место большее сопряжение с двойной связью, чем для 4-МАБК и 3-МАБК, в

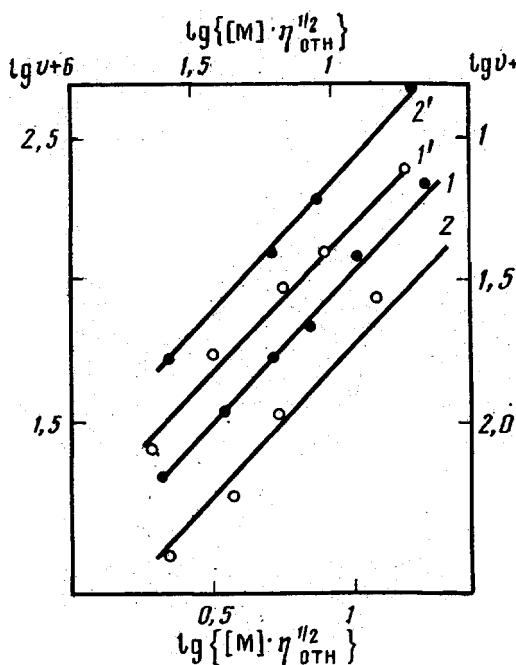


Рис. 3. Зависимость  $\lg v$  от  $\lg \{[M] \cdot \eta_{\text{отн}}^{1/2}\}$  при полимеризации 2-МАБК (1, 1') и 4-МАБК (2, 2') в этаноле (1, 2) и ДМФА (1', 2')

которых карбоксильные группы, принимающие участие в образовании Н-комплекса, более удалены от винильной группы. В связи с этим скорости полимеризации для 2-МАБК превышают аналогичные величины для 4-МАБК и 3-МАБК.

При концентрациях мономеров  $[M] > 0,9$  моль/л в этаноле и  $[M] > 1,5$  моль/л в ДМФА (рис. 1) скорость полимеризации для 2-МАБК становится меньшей по сравнению с 3-МАБК и 4-МАБК. В данном случае преобладающее значение приобретает влияние вязкостных факторов на радикальную полимеризацию благодаря повышению эффекта самоассоциации кислот. Из представленных на рис. 1 данных видно,

Таблица 1

Основные частоты колебаний функциональных групп в ИК-спектрах ( $\text{см}^{-1}$ ) в  $\text{CCl}_4$  при  $[M] = 2 \cdot 10^{-3}$  моль/л,  $T = 333$  К

Исследуемые системы	$\nu_{\text{CO}}$ (COOH)	$\Delta\nu_{\text{CO}}$ (COOH)	$\nu_{\text{NH}}$ (NH—CO)	$\Delta\nu_{\text{NH}}$ (NH—CO)	$\nu_{\text{NH}}$	$\Delta\nu_{\text{NH}}$	$\nu_{\text{OH}}$	$\Delta\nu_{\text{OH}}$
2-МАБК	1708	—	1690 1677	—	3330 3290	—	3535	—
Этанол ( $4 \cdot 10^{-3}$ моль/л)	—	—	—	—	—	—	3650	—
ДМФА ( $4 \cdot 10^{-3}$ моль/л)	—	—	1695	—	—	—	—	—
2-МАБК+этанол ( $4 \cdot 10^{-3}$ моль/л)	1695	13	1680 1670	10 7	3300 3290 3330	30 3330 3315 3290	3520 3640 3535	15
2-МАБК+ДМФА ( $4 \cdot 10^{-3}$ моль/л)	1695	13	—	—	—	—	—	—

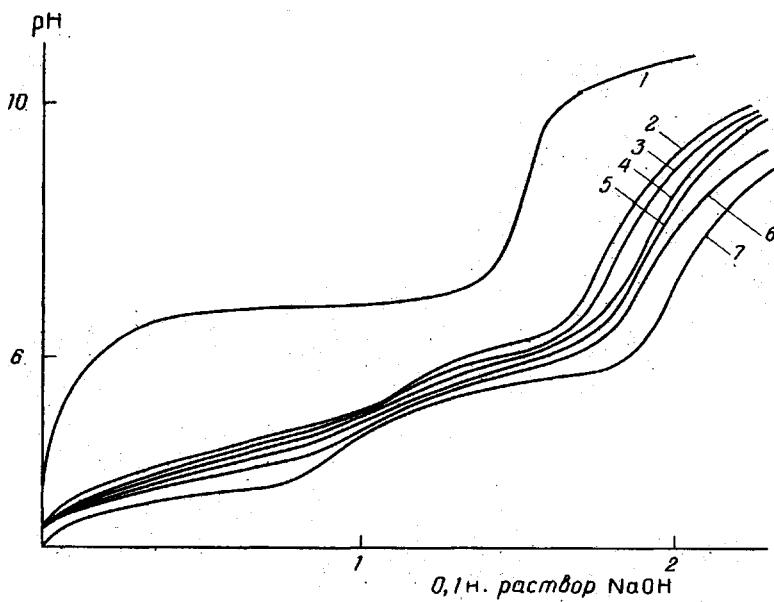


Рис. 4

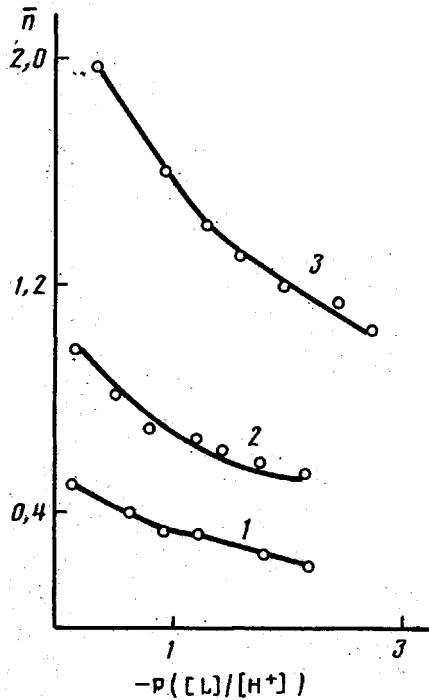


Рис. 5

что  $\eta_{\text{сп}}$  раствора 4-МАБК, склонного к образованию димеров, больше, чем 2-МАБК, следовательно, константа бимолекулярного обрыва димеризованной кислоты 4-МАБК будет меньше, чем 2-МАБК, в результате пространственных затруднений, а общая скорость выше.

Исследование радикальной полимеризации 4-МАБК, 3-МАБК и 2-МАБК показало, что данные мономеры проявляют различную реак-

Таблица 2

## Логарифмы констант устойчивости комплексов металлов с полиэлектролитами и их низкомолекулярными аналогами

Соединение	$pK_{\alpha}$	$\lg K_{\text{уст.}} \cdot n = 1$					
		$\text{Cu}^{2+}$	$\text{Ni}^{2+}$	$\text{Co}^{2+}$	$\text{Zn}^{2+}$	$\text{Mn}^{2+}$	$\text{Cd}^{2+}$
4-МАБК	5,1	4,80	4,24	4,07	4,45	4,30	4,40
3-МАБК	4,5	4,20	3,91	3,80	4,02	4,00	4,01
2-МАБК	4,0	3,80	3,45	3,40	3,63	3,58	3,65
4-ПМАБК	6,0	6,72	6,13	5,99	6,21	6,11	6,19
3-ПМАБК	6,4	6,00	5,62	5,50	5,82	5,70	5,85
2-ПМАБК	6,8	5,40	5,15	5,06	5,33	5,20	5,32
Полиметакриловая кислота [12]	6,4	5,20	4,20	4,15	4,40	—	4,80

ционную способность, которая зависит от их степени ассоциации в растворе.

Для синтезированных полимеров изучены молекулярно-массовые и конформационные параметры [10]. Установлено, что полимеры являются катионитами с  $M = (36-306) \cdot 10^3$ , константами диссоциации  $pK_{\alpha} = -6,00-6,75$  (при  $\alpha \rightarrow 0$ ) и обменной ёмкостью по 0,1 н. раствору  $\text{NaOH}$  4,0-4,3 мг-экв/г.

Полученные полиэлектролиты на основе МАБК при взаимодействии с ионами  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  образуют нерастворимые комплексы [11]. Для определения состава и прочности комплексов сняты кривые потенциометрического титрования ПМАБК, а также их низкомолекулярных аналогов в отсутствие и при наличии ионов металла-комплексообразователя. Сдвиг pH в более кислую область при добавлении ионов металлов обусловлен выделением протонов комплексообразователя (рис. 4). Прочность комплексов ПМАБК и их модельных соединений с металлами при молярном соотношении компонентов 1 : 1 представлена в табл. 2. Образование более стабильных комплексов полимер — металл по сравнению с их мономерными аналогами является, по-видимому, следствием сильного электростатического поля в макромолекуле. Наиболее высокая энергия связи лиганд — металл проявляется с медью, так как центральный атом обладает более высоким зарядом и меньшим радиусом, определяющими прочность комплексов. Сравнительное исследование свойств показывает, что ПМАБК образует более устойчивые комплексы, чем полиакриловая кислота.

Расчет среднего координационного числа по модифицированному уравнению Бъеррума при изменении соотношения полимер : металл = 2 : 1, 1 : 1, 1 : 2 показал, что при избытке полилиганды ионы меди координируют с двумя функциональными группами полимера (рис. 5).

Таким образом, радикальной полимеризацией 4-, 3- и 2-метакриламинобензойных кислот получены растворимые ионообменники с повышенными комплексообразующими свойствами по отношению к ионам переходных металлов.

Авторы благодарят Д. А. Топчиева за ценные советы при обсуждении результатов настоящей работы.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Котенко С. И., Мохорт Н. А., Трофименко И. С. // Физиологически активные вещества. Киев, 1972. Вып. 4. С. 80.
2. Desai T., Patel K., Suthar B. // J. Macromol. Sci. A. 1986. V. 23. № 7. P. 915.
3. Patel K., Desai T., Suthar B. // Makromol. Chem. 1985. V. 186. № 6. S. 1151.

4. Patel K., Desai T., Suthar B. // J. Macromol. Sci. A. 1986. V. 23. № 3. P. 319.
5. Ежова Н. М., Заикина Н. А., Шатаева Л. К., Дубинина Н. И., Овечкина Т. П., Ко-  
пылова Л. В., Самсонов Г. В. // Прикл. биохимия и микробиология. 1980. Т. 16.  
С. 395.
6. Ergozhin E. E., Tausarova B. R., Sarieva R. B. // Makromol. Chem., Rapid. Commun.  
1987. V. 8. № 4. P. 171.
7. Гладышев Г. П. Полимеризация винильных мономеров. Алма-Ата, 1964. С. 322.
8. Торчиев Д. А., Нажметдинова Т. Г. // Высокомолек. соед. 1983. Т. 25. № 3. С. 636.
9. Салдадзе К. М., Копылова-Валова В. Д. Комплексообразующие иониты. М., 1980.  
С. 336.
10. Ергожин Е. Е., Легкунец Р. Е., Силаев А. Е., Сареева Р. Б. // Докл. АН СССР. 1990.  
Т. 314. № 2. С. 389.
11. Ергожин Е. Е., Таусарова Б. Р. А. с. 763359 СССР // Б. И. 1980. № 34. С. 325.
12. Mandel M., Leyte I. C. // J. Polym. Sci. A. 1964. V. 2. P. 2883.

Казахский государственный  
университет им. Аль-Фараби,  
Алма-Ата

Поступила в редакцию  
23.09.91

УДК 541.64:539.3

© - 1992 г. С. В. Стаканова, Н. И. Никонорова, Г. М. Луковкин,  
А. В. Волынский, Н. Ф. Бакеев

## МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛОНАПЛНЕННЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИПРОПИЛЕНОВОЙ МАТРИЦЫ И НИКЕЛЯ

Изучены механические свойства никельсодержащих композитов на основе высокопористого полипропилена, полученных химическим восстановлением по методу противоточной диффузии компонентов. Объемное содержание металла варьировали от 2 до 12 об.%. Полученные композиты обладают анизотропией механических свойств, обусловленной природой матрицы. Сохранение высокой взаимной дисперсности полимера и наполнителя приводит к увеличению эффективности действия последнего на механические характеристики композита.

Одним из перспективных методов физической модификации полимеров служит холодная вытяжка стеклообразных и кристаллических полимеров в адсорбционно-активных средах (AAC), в результате которой полимер переходит в высокодисперсное ориентированное состояние. Параметры пористой структуры полимеров можно варьировать в широких пределах, изменения условия деформирования, природу AAC и т. д. [1]. Такие пористые матрицы используют как для создания полимерных смесей, так и для получения полимерных композитов, содержащих низкомолекулярные наполнители, в том числе и металлы [2–4]. В зависимости от природы и количества наполнителя физические свойства исходной матрицы резко изменяются. Установлено, что наибольшая степень заполнения матрицы достигается при использовании метода противоточной диффузии [5]. Преимуществом указанного способа модификации полимеров является сохранение хороших физико-механических свойств композитов по сравнению с полученными другими методами [6].

Детальное изучение механических характеристик композитов на основе ПП-матрицы и никеля в зависимости от степени заполнения и