

УДК 541.(64+49):547.551

## ТРЕХКОМПОНЕНТНЫЙ ИНТЕРПОЛИМЕРНЫЙ КОМПЛЕКС НА ОСНОВЕ АНИЛИНА

© 2008 г. О. В. Каргина, О. П. Комарова

Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиеva Российской академии наук

119991 Москва, Ленинский пр., 29

Поступила в редакцию 24.04.2007 г.

Принята в печать 26.09.2007 г.

На основе анилина, полиакриловой кислоты и полифосфата натрия был получен трехкомпонентный интерполимерный комплекс с одноосновным амином, имеющим в своем составе ароматический цикл без каких-либо заместителей, и двумя поликислотами. Исследованы его состав, структура и поведение в водных растворах, содержащих низкомолекулярную неорганическую соль.

Изученные нами ранее трехкомпонентные интерполимерные комплексы (**ИПК**) представляли собой соединения, образованные двумя различными по силе и по химической природе полимерными кислотами и низкомолекулярным органическим основанием. В качестве такого соединения выступали либо двухосновное ароматическое или гетероциклическое основание [1], либо одноосновное соединение, имеющее в своем составе азотсодержащий ароматический гетероцикл с гидрофобным заместителем в ароматическом ядре [2]. В настоящей работе исследована возможность получения трехкомпонентного ИПК с одноосновным амином, где в ароматическом цикле отсутствуют какие-либо заместители. Таким амином является анилин.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Полиакриловую кислоту (**ПАК**) получали радикальной полимеризацией акриловой кислоты в диоксане при 60°C. В качестве инициатора использовали перекись бензоила. ММ полимера определяли вискозиметрически в 0.5 N растворе хлористого натрия. ММ находили по соотношению  $[\eta] = 2.9 \times 10^{-4} M^{0.5}$  [3]; она равна  $2.8 \times 10^5$ .

Полифосфат натрия (**ПФ**) синтезировали поликонденсацией  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в расплаве при 800°C в течение 10 ч. Вязкость измеряли в 0.0035 M водном растворе NaBr. ММ узнавали по формуле  $[\eta] = 1.76 \times 10^{-5} M$  [4].

E-mail: tips@ips.ac.ru (Каргина Ольга Валентиновна).

Анилин фирмы “Chemapol” использовали без дополнительной очистки.

Состав ИПК рассчитывали на основании данных элементного анализа. Определение C, H и N проводили на C-, H-, N-анализаторе EA 1108 – Elemental Analyzer фирмы “Carlo Erba Instruments”. Содержание фосфора устанавливали калориметрически в продуктах сгорания образцов. Рентгеноструктурные исследования выполняли на дифрактометре “Rigaku D<sub>max</sub>-RC” (CuK<sub>α</sub>, Ni-фильтр).

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Прежде всего необходимо было выяснить, образуется ли действительно при взаимодействии водных растворов ПАК, ПФ и анилина ИПК. Наблюдения показали, что при смешении всех трех реагентов в кислой области pH самопроизвольно выпадает белый осадок. Данные элементного анализа свидетельствуют о содержании в составе осадка всех трех исходных компонентов. В этом случае осадок может быть не только трехкомпонентным ИПК, но и смесью солей анилина с ПАК и с ПФ. Чтобы убедиться в способности ПАК, ПФ и анилина образовывать единый ИПК, необходимо найти такие условия, в которых соли анилина и поликислот не образовывали бы водонерастворимый осадок. Тогда получающийся в этих условиях осадок может быть только трехкомпонентным ИПК. Такие условия для исследуемой системы были найдены. Соль ПАК с анилином растворима в воде при любом значении pH среды и при любых концентрациях исходных реагентов,

а соль ПФ с анилином при концентрации анилина  $\leq 0.1$  моль/л, ПФ  $\leq 0.05$  моль/л и при рН 2 не осаждается в течение 90 мин и более с момента слияния растворов анилина и ПФ. Взаимодействие всех трех компонентов приводит к немедленному образованию осадка. Следовательно, в реакции между ПАК, ПФ и анилином в кислой области рН образуется именно трехкомпонентный комплекс как единое соединение с участием равноправного низкомолекулярного компонента. При исходном мольном соотношении реагентов в реакционном растворе ПАК : анилин : ПФ = 1 : 2 : 1 и  $[\text{ПФ}] = [\text{ПАК}] = 0.05$  моль/л,  $[\text{анилин}] = 0.1$  моль/л состав комплекса ПАК : анилин : ПФ равен 0.5 : 1 : 1.75, т.е. наблюдается избыток одного из поликислотных компонентов (ПФ) по отношению к низкомолекулярному основанию – анилину. Это соотношение, вероятно, диктуется структурой комплекса.

Поликомплекс на основе ПАК, ПФ и анилина существует в водонерастворимом состоянии в области рН 0.5–4.5. Первоначально скоагулировавший трехкомпонентный ИПК представляет собой набухший вязкий осадок. Высущенный в вакууме при комнатной температуре, он теряет растворимость в тех областях рН, при которых растворяется свежеполученный комплекс.

Рентгеноструктурные исследования показали, что трехкомпонентный ИПК на основе анилина является высокоупорядоченным ИПК, структура которого отличается от структуры соли анилина с ПФ. Это еще раз свидетельствует о том, что продукт взаимодействия двух поликислот и анилина является единым самостоятельным ИПК, а не смесью солей анилина с каждой из поликислот.

Реакция образования трехкомпонентного ИПК на основе анилина чувствительна к присутствию в реакционной системе неорганической низкомолекулярной соли – NaCl. Так, если при концентрации соли NaCl 0.1 моль/л реакция наблюдается сразу при слиянии исходных реагентов, то при концентрации NaCl 0.5 моль/л реакция вообще не протекает. Можно полагать, что это происходит из-за снижения концентрации катионов протонированного анилина вблизи макромолекул поликислот в присутствии NaCl как результат конкуренции между  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+$  и ионами натрия, что в свою очередь ведет к снижению

скорости образования трехкомпонентного ИПК вплоть до полного прекращения реакции.

Была предпринята попытка установить, является ли общим правилом факт образования трехкомпонентного ИПК на основе двух поликислот и одноосновного органического основания, имеющего в своем составе ароматический цикл. С этой целью мы пытались получить трехкомпонентный ИПК на основе ПАК, ПФ и  $\gamma$ -пиколина – основания, имеющего в своем составе ароматический цикл с малообъемным гидрофобным заместителем. Однако в данном случае во всей кислой области рН вплоть до нейтральной осаждения осадка не происходило, т.е. трехкомпонентный ИПК не образовывался. Таким образом, наличия ароматического цикла в азотсодержащем одноосновном органическом основании еще недостаточно, чтобы обеспечить образование трехкомпонентного ИПК. Для этого, очевидно, необходимо определенное геометрическое соответствие между структурными единицами компонентов, формирующих ИПК. Одной из таких единиц является низкомолекулярное основание, а другими – звенья поликислот, входящих в состав поликомплекса. По-видимому, необходимое соответствие имеет место в системе ПАК–анилин–ПФ, но не реализуется в системе ПАК– $\gamma$ -пиколин–ПФ.

Хорошо известно, что в присутствии сильных окислителей, таких как  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  и другие [5], в кислой водной среде происходит окислительная полимеризация анилина с образованием темно-зеленого осадка соли полианилина. Представляло интерес выяснить, сохраняет ли анилин, включенный в трехкомпонентный ИПК, свою реакционную способность и не создают ли макромолекулярные компоненты ИПК стерических препятствий для вступления анилина в химические реакции, в частности в реакцию окислительной полимеризации. С целью выяснения этого вопроса мы вводили в кислый надосадочный раствор свежеполученного трехкомпонентного ИПК раствор окислителя –  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ . Наблюдалось изменение окраски осадка – из светло-серого он превращается в темно-зеленый, что свидетельствует об образовании в реакционной системе полианилина. Данные элементного анализа показали, что внутримолекулярная полимеризация анилина происходит с разрушением трехкомпонентного ИПК. Так, в продукте реакции не об-

наруживается ПФ, но присутствует комплекс полианилина с ПАК состава 1 : 0.92.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Каргина О.В., Комарова О.П., Бондаренко Г.Н. // Высокомолек. соед. Б. 2002. Т. 44. № 12. С. 2232.
2. Каргина О.В., Праздничная О.В., Юргенс И.Д., Бадина Е.Ю. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 1. С. 22.
3. Кабанов В.А., Каргина О.В., Ульянова М.В. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 5. С. 1038.
4. Гвоздецкий А.Н., Ким В.О., Сметанюк В.И., Кабанов В.А., Каргин В.А. // Высокомолек. соед. А. 1971. Т. 13. № 11. С. 2409.
5. Гескин В.М. // Электрохимия полимеров / Под ред. Тарасевича М.Р., Хрущевой Е.И. М.: Наука, 1990.

## Ternary Interpolymer Complex Based of Aniline

O. V. Kargina and O. P. Komarova

*Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences,  
Leninskii pr. 29, Moscow, 119991 Russia  
e-mail: tips@ips.ac.ru*

**Abstract**—On the basis on aniline, poly(acrylic acid), and sodium polyphosphate, a ternary interpolymer complex with a monobasic amine comprising an aromatic ring without any substituents and two polyacids has been prepared. The composition, structure, and behavior of the complex in aqueous solutions containing a low-molecular-mass salt have been investigated.