

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том VI

СОЕДИНЕНИЯ

№ 2

1964

УДК 678.01:53+678.746

МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ И ОБРАТИМОСТИ ТРЕХМЕРОВ, СОДЕРЖАЩИХ ПИРИДИНОВЫЕ КОЛЬЦА

III. ОСОБЕННОСТИ НАБУХАНИЯ ПИРИДИНСОДЕРЖАЩЕГО СОПОЛИМЕРА В СОЛЯНОЙ КИСЛОТЕ

B. B. Верхоланцев, И. Ф. Ефремов

Ранее [1, 2] нами изучались превращения пиридинсодержащего сополимера СКМВП-40 (сополимер бутадиена-1,3 и 2-метил-5-винилпиридина с содержанием азота 5,04%) под воздействием различных кислот. Было показано, что пленки, полученные из латекса этого сополимера, поглощают кислоты (например, HCl) из водного раствора, и при последующем высушивании пленок образуется нерастворимый в органических растворителях полимер сетчатой структуры за счет солевых или водородных связей между атомами азота пиридиновых колец. Представляет интерес более детально изучить процесс поглощения сополимером некоторых, особенно одноосновных, кислот. Настоящее сообщение посвящено исследованию набухания сополимера СКМВП-40 в соляной кислоте в области концентраций 0—0,6 н. (рН ≈ 7—0,3).

Очищенные от примесей латексные пленки сополимера, величина навески которых q_1 составляла 0,1—0,2 г, помещали в шариковые приборы для определения объемного набухания; последние содержали по 20 мл соляной кислоты различной концентрации. Удельная поверхность навесок была приблизительно одинаковой, поскольку их готовили из одной и той же пленки. Опыты проводили при различной температуре и продолжительности набухания. Погрешность при определении поглощенного объема раствора не превышала 5%.

Процесс набухания пленок обычно сопровождался их частичным растворением, поэтому степень набухания рассчитывали с учетом растворения полимера. Количество растворившегося полимера определяли следующим образом. Пленки полимера после набухания высушивали при 100° до постоянного веса q_2 . Раствор, после извлечения из него пленки полимера, выпаривали и определяли вес сухого остатка q_3 . Принимая, что сухой остаток представляет собой насыщенную среднюю соль сополимера (по данным анализа на азот, такой соли соответствует содержание HCl 11,9%), рассчитывали количество перешедшего в раствор чистого полимера q_4 . По разности весов между суммарной навеской обработанного кислотой полимера $q_2 + q_4$ (высушенная пленка плюс количество чистого полимера, перешедшего в раствор) и исходной навеской полимера q_1 находили количество HCl (q_5), поглощенное полимером. После этого вычисляли количество чистого полимера в пленке q_6 , по которому рассчитывали степень набухания. Для контроля обработанный кислотой полимер q_2 помещали в воду и выдерживали 2 часа при 95°, после чего титрованием определяли количество HCl (q_7), извлеченное из сополимера. Это дало возможность сопоставить данные о содержании HCl в высущенном полимере, рассчитанные по разности весов и по титрованию. Полученная при таком сопоставлении разность (ΔHCl) обычно соответствовала величине погрешности при аналитических методах определения. Содержание HCl в пленке набухшего сополимера (до высушивания) определяли из другой серии опытов по разности титрования раствора HCl до и после набухания навесок сополимера (рис. 3).

В качестве примера в табл. 1 приведены данные о растворимости сополимера и содержания в высущенных пленках HCl для серии опытов, при которых продолжительность набухания при 20° составляла 21 час.

Рис. 1 иллюстрирует набухание сополимера, сопровождающееся процессом его растворения. Изменение температуры процесса набухания не меняет закономерно-

Таблица 1

Растворимость сополимера СКМВП-40 в соляной кислоте различной концентрации и поглощение HCl сополимером

Навеска полимера, q_1 , г	Концентрация HCl, н.	Навеска после набухания и высушивания	Сухой остаток после выпаривания кислоты q_2 , г	Количество чистого полимера в сухом остатке, q_3 , г	Привес HCl q_4 , г	Количество чистого полимера в оставшейся на веске, q_5 , г	HCl в нерастворимом полимере, %	Растворимость полимера, вес. %	Содержание HCl в полимере по данным титрования q_6 , г	$[\Delta HCl]$, г
0,0995	0,094	0,0778	0,0314	0,0278	0,0061	0,0717	8,22	28,2	0,0066	0,0005
0,0839	0,106	0,0690	0,0221	0,0195	0,0046	0,0644	6,67	23,2	0,0049	0,0003
0,0921	0,118	0,0664	0,0340	0,0300	0,0043	0,0611	6,48	32,7	0,0043	0,0000
0,1166	0,128	0,0831	0,0448	0,0396	0,0061	0,0771	7,23	33,9	0,0046	0,0015
0,1058	0,153	0,0688	0,0472	0,0417	0,0047	0,0641	6,83	39,4	0,0041	0,0006
0,0926	0,176	0,0823	0,0477	0,0456	0,0053	0,0770	6,43	16,3	0,0050	0,0003
0,0930	0,212	0,0891	0,0118	0,0104	0,0065	0,0826	7,30	11,2	0,0061	0,0004

сти хода кривых (кривая 1 для 70°, кривые 2 и 3 — для 20°). На рис. 2 приведена зависимость растворимости пленок сополимера СКМВП-40 для различной продолжительности процесса. Точки, лежащие ниже оси абсцисс (кривая 1 и частично кривая 4), указывают на то, что увеличение веса пленки в результате поглощения HCl превышает ее растворение. При концентрации соляной кислоты вблизи 0,37 н. количество поглощенного HCl равно количеству растворившегося полимера (кривая 4), а при концентрации выше 0,45 н. полимер даже частично не растворяется. Ход кривых процессов набухания и растворимости в значительной степени аналогичен. Общая закономерность процесса достаточно четко выражена и на кривой поглощения HCl сополимером (рис. 3).

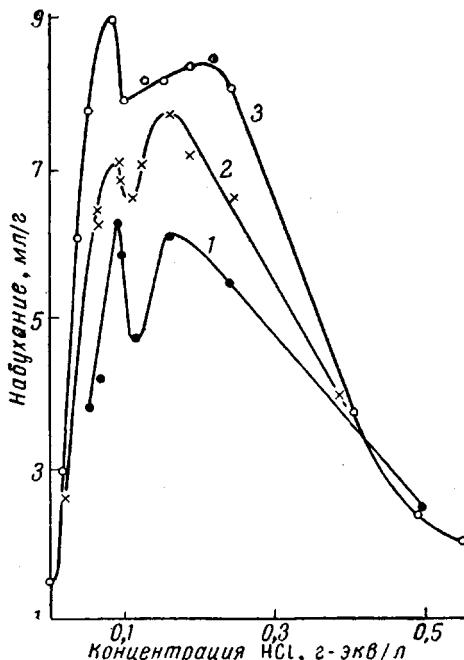


Рис. 1

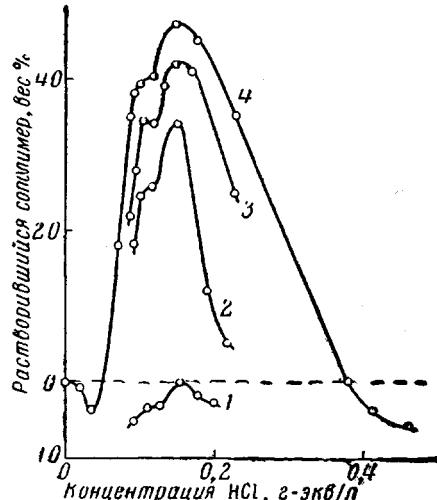


Рис. 2

Рис. 1. Объемное набухание сополимера СКМВП-40 в соляной кислоте в зависимости от концентрации HCl при различных температурах и продолжительности:

1 — 4,5 часа при 70°; 2 — 24 часа при 20°; 3 — 48 час. при 20°

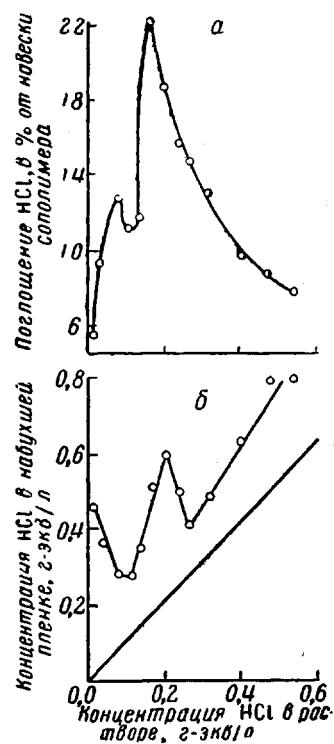
Рис. 2. Растворимость сополимера СКМВП-40 в соляной кислоте в зависимости от концентрации HCl при 20°:

1 — через 1 час; 2 — через 10 час.; 3 — через 24 часа; 4 — через 48 час.

Как следует из представленных данных, закономерности набухания сополимера СКМВП-40 в соляной кислоте несколько отличаются от закономерности набухания обычных полиэлектролитов [3]. Поскольку пиридинсодержащие сополимеры имеют только одну функциональную группу, появление двух максимумов на кривых набухания, поглощения HCl и растворимости полимера указывает на сложный и меняющийся характер взаимодействия сополимера с ионами и молекулами растворителя.

Набухание в основном определяется самоизвольным переходом ионов H^+ и Cl^- и молекул воды из раствора HCl в фазу полимера. С количественной стороны главная роль в этом процессе должна быть отведена воде. В результате указанного перехода слабые связи между молекулами полимера рвутся с частичным переходом высвобождающихся макромолекул в раствор. Основной же каркас полимера подвергается растяжению за счет «всасывания» растворителя, который при этом, как и при осмосе, подвергается сжатию. Для термодинамического описания изучаемого процесса набухания, если рассматривать его как квазиравновесный про-

Рис. 3. Зависимость от концентрации HCl в растворе поглощения сополимером СКМВП-40 HCl (в % от навески) при 20° через 48 час. (a), и концентрация HCl в пленке сополимера (б)



цесс, воспользуемся выражением для химического потенциала компонентов реальных систем [4]. Химический потенциал воды в соляной кислоте можно выразить следующим образом:

$$\mu_1 = \mu_1^0 + \Delta w_{11} - \frac{\epsilon_1 - 1}{8\pi} \bar{E}_2^2 + RT \ln N_1, \quad (1)$$

где μ_1^0 — химический потенциал чистой воды, Δw_{11} — изменение потенциальной энергии взаимодействия частиц 1—1, включая и ориентационные эффекты [5], \bar{E}_2 — усредненная напряженность ионного поля, ϵ_1 и N_1 — диэлектрическая проницаемость и молярная доля воды.

Для воды, поглощенной полимером при его набухании, имеем:

$$\mu_{(1)} = \mu_1^0 + \Delta w_{(11)} + w_{13} - \frac{\epsilon_{(1)} - 1}{8\pi} \bar{E}_{(2)}^2 + \alpha RT \ln N_{(1)}, \quad (2)$$

где w_{13} — потенциальная энергия взаимодействия воды и полимера, α — коэффициент «проницаемости», учитывающий уменьшение количества ячеек взаимообмена для молекул воды в фазе полимера по сравнению с раствором HCl [6]. Поскольку концентрационный член $RT \ln N_{(1)}$ включает идеальную энтропию смешения, то α характеризует уменьшение энтропии воды при набухании.

Переход воды в фазу полимера определяется условием $\Delta\mu = \mu_{(1)} - \mu_1 < 0$, т. е.

$$\Delta w_{(11)} - \Delta w_{11} + w_{13} + \frac{\Delta\epsilon_1}{8\pi} [\bar{E}_2^2 - \bar{E}_{(2)}^2] + (\alpha - 1) RT \ln \frac{N_{(1)}}{N_1} < 0. \quad (3)$$

Так как $0 < \alpha < 1$ и $N_{(1)} < N_1$, то концентрационный член — величина положительная, так же как и разность $\Delta w_{(11)} - \Delta w_{11}$. Следовательно, пере-

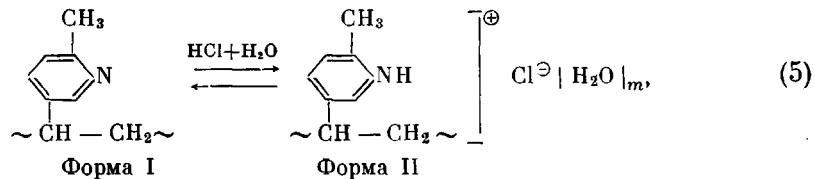
ход воды в фазу полимера должен определиться большой отрицательной величиной суммы энергетических членов $w_{13} + (\Delta\varepsilon_1 / 8\pi)[\bar{E}_2^2 - \bar{E}_{(2)}^2]$. Хотя $w_{13} < 0$, но абсолютная величина этого члена невелика и не может обуславливать переход воды в фазу полимера. Это подтверждается тем фактом, что сополимер очень слабо набухает в чистой воде. Поэтому ответственным за набухание должно быть большее взаимодействие воды с ионами H^+ и Cl^- в фазе полимера, чем в соляной кислоте. Это возможно в том случае, если $\bar{E}_{(2)}^2 > \bar{E}_2^2$.

Принимая по Сырникову [7], что $\bar{E}_2 = \gamma N_2^{2/3}$, где γ — коэффициент, зависящий от свойств ионов и среды, можно в качестве первого приближения написать:

$$\Delta\mu_1 \approx A[N_{(2)}^{4/3} - N_{(2)}^{-4/3}], \quad (4)$$

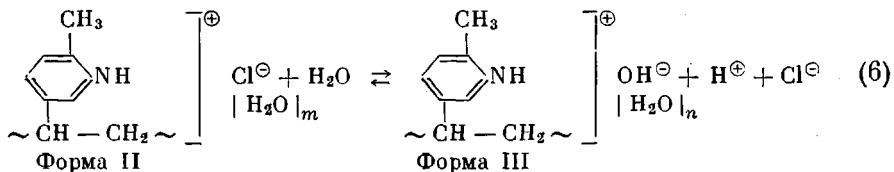
где под $N_{(2)}$ следует понимать количество электролита в пленке полимера, отнесенное к количеству поглощенной полимером воды. Таким образом, должен наблюдаться в некоторой степени параллелизм между набуханием и концентрацией HCl в пленке полимера (рис. 1 и 3, б). Поскольку энтропия электролита в фазе полимера ниже, чем его энтропия в воде, переход ионов в пленку обусловлен большим, носящим в значительной степени химический характер, взаимодействием ионов с полимером, чем с растворителем. Вместе с тем, пиридиновое кольцо как основание по силе не должно существенно отличаться от иона пиридиния как кислоты ($K_{осн}$ чистого пиридиния равна $1,2 \cdot 10^{-9}$ [8]), и сополимер, поглотивший HCl , должен проявлять амфотерные свойства. Исходя из этих соображений, экстремумы на кривых рис. 1, 2 и 3 можно объяснить следующим образом.

Поглощение пленкой сополимера HCl и воды приводит к образованию из формы I гидратированного хлорида пиридиния различной степени ионизации (форма II):



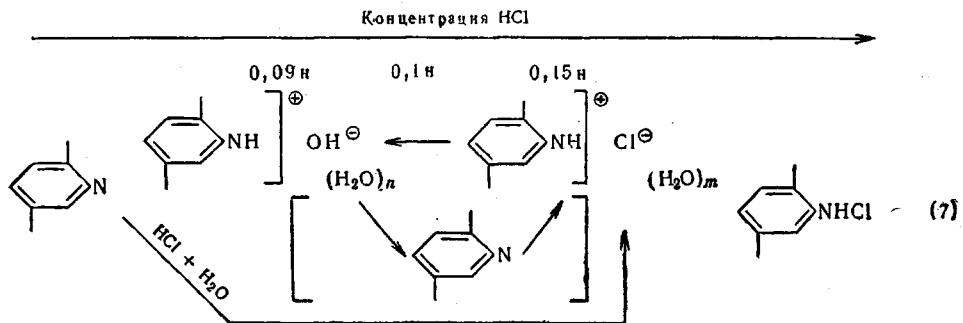
где $|H_2O|_m$ — гидратная оболочка ионов.

При сравнительно низкой концентрации кислоты в растворе и высокой степени набухания (например, в 0,09 н. HCl объемное набухание через 48 час. при 20° составляет ~9 мл / г, что соответствует 132 молям воды на моль пиридиновых групп сополимера) более вероятной будет ионизация формы II по типу кислоты (или, что то же самое, ее гидролиз) с переходом ее в форму III:



При этом ионный обмен Cl^\ominus на OH^\ominus означает увеличение концентрации электролита в фазе полимера. Равновесие между формами II и III будет также зависеть от концентрации электролита в растворе. Так, повышение концентрации кислоты в фазе растворителя, сдвигающее равновесие (6) влево, приведет к тому, что диссоциация пиридинового производного по типу кислоты будет подавлена. Поэтому минимумы на кривых рис. 1, 2 и 3, *a* по существу соответствуют изоионной точке — равновесному существо-

ванию всех трех форм. Общая схема превращений может быть представлена следующим образом:



Таким образом, слабые монофункциональные полиэлектролиты полезно в пределе рассматривать как амфолиты. Однако, если константы ионизации функциональной группы по основному и кислотному типу несоизмеримы, что практически чаще всего встречается, то обычно наблюдают только один максимум набухания и поглощения электролита. С другой стороны, если константы ионизации совпадают (идеальный амфолит), второго максимума выявить также не удастся. Интенсивность второго максимума должна зависеть от его расстояния по шкале концентраций от первого.

Распространяя изложенный выше принцип на другие виды полимерных электролитов, следует ожидать появления форм, схематически представленных в табл. 2. Реализация всех указанных форм в каждом конкретном

Таблица 2
Ионные формы, возможные при набухании различных полиэлектролитов в водных растворах кислот и щелочей

	Полимерное основание в растворе кислоты	Полимерная кислота в растворе щелочи	Полимерная соль в растворе кислоты	Полимерная соль в растворе щелочи
Исходные формы	-CH-CH ₂ - B	-CH-CH ₂ - COOH	-CH-CH ₂ - COO Кат.	-CH-CH ₂ - COO Кат.
Увеличение концентрации низкомолекулярного электролита	-CH-CH ₂ - BH ⁺ ...ОН [⊖]	-CH-CH ₂ - COO [⊖] ... Н [⊕]	-CH-CH ₂ - COO [⊖] ... Кат. [⊕]	-CH-CH ₂ - COO [⊖] ... Н [⊕]
	-CH-CH ₂ - B	-CH-CH ₂ - COOH	-CH-CH ₂ - COOH	-CH-CH ₂ - COOH
	-CH-CH ₂ - BH ⁺ ... Анион [⊖]	-CH-CH ₂ - COO [⊖] ... Кат. [⊕]	-CH-CH ₂ - COO [⊖] ... Н [⊕]	-CH-CH ₂ - COO [⊖] ... Кат. [⊕]
	-CH-CH ₂ - BH Анион	-CH-CH ₂ - COO Кат.	-CH-CH ₂ - COON	-CH-CH ₂ - COO Кат.

случае зависит, по-видимому, не только от донорно-акцепторных свойств функциональных групп, но и от индивидуальных свойств полимера, таких как гибкость макроцепей, удельная теплота гидратации, предельная степень набухания в случае пространственных сеток и т. д.

В заключение авторы приносят сердечную благодарность И. С. Охрименко за внимание к данной работе.

Выводы

1. Исследовано набухание и растворимость пиридинсодержащего сополимера СКМВП-40 в соляной кислоте различной концентрации.
2. Набухание СКМВП-40 характеризуется двумя максимумами на кривых зависимости набухания от концентрации соляной кислоты. Аналогич-

ный ход имеет кривая поглощения HCl сополимером, а также в некоторой мере и кривая растворимости сополимера.

3. Термодинамическое рассмотрение процесса поглощения соляной кислоты набухающим полимером приводит к выводу, что процесс набухания обусловлен увеличением концентрации электролита в полимере по сравнению с концентрацией его в растворе.

4. Предположено, что два максимума на кривых набухания полимера и поглощения им HCl обязаны двум видам ионизации пиридинового производного.

5. Предложен механизм ионизации монофункциональных полиэлектролитов в средах с различными значениями pH, основанный на представлении об участии молекул воды в ионном обмене.

Ленинградский технологический
институт им. Ленсовета

Поступила в редакцию
6 IX 1962

ЛИТЕРАТУРА

1. И. С. Охрименко, А. А. Петров, В. В. Верхоланцев, Высокомолек. соед., 2, 724, 1961.
2. В. В. Верхоланцев, И. С. Охрименко, Высокомолек. соед., 4, 1463, 1962.
3. С. С. Воюцкий, Растворы высокомолекулярных соединений, Госхимиздат, М., 1960.
4. И. Ф. Ефремов, Труды Ленинградского технологического ин-та им. Ленсовета, вып. 61, 35, 1960; Ж. физ. химии, 36, 289, 1962.
5. А. Münter, Z. Electrochem., 54, 443, 1950.
6. И. Ф. Ефремов, Ж. физ. химии, 37, 1001, 1963.
7. Ю. П. Сырников, Вестник Ленинградского ун-та, 1958, № 10, 5.
8. Краткий справочник физико-химических величин, Госхимиздат, 1959.

THE MECHANISM OF THE FORMATION AND REVERSIBILITY OF TRIMERS WITH PYRIDINE RINGS

III. THE SWELLING PROPERTIES OF PYRIDINE-CONTAINING COPOLYMERS IN HYDROCHLORIC ACID

V. V. Verkholtsev, I. F. Efremov

Summary

The swelling of the pyridine-containing polymer SKMVP-40 in hydrochloric acid of concentrations ranging from 0 to 0.6 N has been investigated at various temperatures and swelling times and has been subjected to thermodynamic treatment. It has been shown that a one-sided passage of solvent into the polymer phase is due to higher concentration of the electrolyte in this phase than in the solution. Two close-lying peaks on the swelling and solubility curves of the copolymer (at HCl concentration of 0.09 and 0.15 N) have been ascribed to the amphoteric properties of the pyridine derivatives in the presenc of HCl, a considerable role in the ion exchange in the polymer phase being attributed to the solvent.