

УДК 678.01:53+678.744+678.746

**ВЛИЯНИЕ *цис*- И *транс*-КОНФИГУРАЦИИ
ЭТИЛЕН-1,2-ДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ НА СВОЙСТВА
ИХ СОПОЛИМЕРОВ С 2-МЕТИЛ-5-ВИНИЛПИРИДИНОМ**

B. С. Лебедев, Н. Н. Логинова, Р. К. Гавурина

Ранее нами сообщалось [1] об исследовании амфотерного сополимера фумаровой кислоты (ФК) и 2-метил-5-винилпиридинина (МВП). В данной работе исследован аналогичный сополимер ВМП с малеиновой кислотой (МК).

Сопоставление этих двух сополимеров представляет интерес, так как позволяет проследить влияние *цис*- и *транс*-конфигурации исходных этилен-1,2-дикарбоновых кислот, сочетаемых с ионизируемым мономером, на свойства и поведение получаемых сополимеров. В рассматриваемом случае ионное взаимодействие, происходящее между мономерами в процессе получения сополимеров, может обусловить различие в микроструктуре образующейся цепи. Предполагалось, что, исходя из различных стереоизомерных мономеров, можно получить сополимеры, в повторяющемся звене которых будет сохраняться преимущественно *цис*- или *транс*-конфигурация карбоксилов.

Хорошо известно, какое существенное влияние оказывает пространственная конфигурация карбоксилов на поведение при титровании и другие свойства мономерных стереоизомерных кислот — малеиновой и фумаровой. В связи с этим интересно было проследить это влияние при сопоставлении свойств соответствующих сополимеров этих кислот.

В последние годы появилось много работ [2—7], посвященных поведению полидвусосновных кислот. Нельзя не заметить, однако, что подавляющее большинство этих работ выполнено на сополимерах малеинового ангидрида (превращаемого далее в кислоту) и различных неионизируемых мономеров. Поэтому вопрос о влиянии различной пространственной конфигурации карбоксилов на свойства полидикарбоновых кислот и особенно на их поведение при титровании до сих пор не нашел должного освещения в литературе. Настоящая работа посвящена изучению этого вопроса.

Результаты опытов и их обсуждение

Сополимер МК и МВП был получен так, как описано ранее [8]. Его получали как в виде хлоргидрата, так и в виде чистого сополимера, выделенного из хлоргидрата методом высоковольтного электродиализа. Состав сополимера и его хлоргидрата определяли методами, описанными ранее [4]. Результаты анализов, приведенные в табл. 1, отвечают соотношению мономеров в сополимере МК : МВП, равному 1 : 3,3. Сопоставление результатов анализа и вычисленных значений для соотношения мономеров 1 : 3,3 показывает, что наблюдается достаточно хорошее соответствие составов хлоргидрата и «чистого» сополимера.

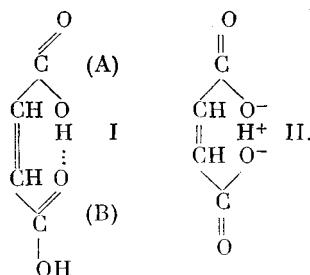
Сополимер МК и МВП имеет значительно лучшую растворимость в органических растворителях, чем сополимер ФК и МВП. Он растворим в 96%-ном этаноле, этиленгликоле, пиридине, диоксане, диметилформамиде, уксусной кислоте. Он не растворим, но набухает в воде и метаноле. Однако в кислых и щелочных водных растворах в пределах $\text{pH} < 5,0$ и $> 8,6$ он переходит в раствор. Но, так же как и

сополимер ФК и МВП, он нерастворим в ацетоне, метилэтилкетоне, изопропиловом спирте, эфире, диоксане, этилацетате, петролейном эфире, бензole и хлорированных углеводородах.

Ниже приведены результаты исследования потенциометрического и вискозиметрического поведения сополимера МК-МВП. Методика исследования была описана ранее [1].

Потенциометрическое титрование

В ряде работ [2, 3, 5—7] было показано, что гидролизованные сополимеры малеинового ангидрида с различными неионизируемыми мономерами (1 : 1) обнаруживают двухступенчатые кривые титрования со значением pK_{a_2} на 3—5 единиц выше, чем pK_{a_1} . Это связано с взаимным влиянием и взаимодействием двух близко расположенных карбоксильных групп, подобно тому, как это имеет место и в самой малеиновой кислоте. Оргел с сотр. [8] показал, что благодаря этому в кислом малеатном анионе существуют условия, необходимые для образования внутренней симметричной водородной связи. Механизм ее образования может быть представлен следующим образом. В молекуле малеиновой кислоты водородный атом карбоксильной группы В (формула (I)) образует межмолекулярную водородную связь длиной 2,7 Å.



Этот атом может быть легко ионизирован ($k_1 = 1,17 \cdot 10^{-2}$; ср. с $k_1 = 9,3 \cdot 10^{-4}$ для ФК) под влиянием другой близко расположенной карбоксильной группы. (Приближение водородного атома группы А к карбоксильной группе В). Протон А как бы выталкивает протон В. Отсюда следует, что удаление протона В будет вынуждать протон А смещаться к карбоксильной группе В, образуя в кислом малеатном анионе (формула (II)) очень сильную внутреннюю симметричную водородную связь длиной 2,43 Å. Оргел с сотр. [8] доказал спектроскопически образование такой симметричной водородной связи в кислом малеате калия. В дальнейшем это было подтверждено при помощи рентгеноструктурного анализа [9]. Ясно, что такая симметричная водородная связь является исключительно сильной, так как протон, образующий ее, находится в поле двух ионизированных карбоксилов. Поэтому так трудно удалить протон А во второй ступени диссоциации ($k_2 = 2,6 \cdot 10^{-7}$ для МК; ср. с $k_2 = 2,9 \cdot 10^{-5}$ для ФК).

Условия, необходимые для образования симметричной водородной связи, имеются также и в сополимерах малеиновой кислоты. Именно поэтому она ведет себя как двухосновная кислота, несмотря на то, что она в то же время является поликислотой. Это замечание является важным и для понимания потенциометрического поведения сополимера МК с МВП.

На рис. 1, а представлена кривая потенциометрического титрования хлоргидрата сополимера в воде. Как и при титровании хлоргидрата сопо-

Таблица 1
Состав сополимера МК и МВП

Элементы и группы	Хлоргидрат сополимера		Сополимер после электродиализа	
	найдено	вычислено	найдено	вычислено
Cl, %	17,80	18,60	0,0	0,0
N, %	7,31	7,33	17,20	17,60
COOH-группы, %	13,70	14,30	9,40	9,05

лимера ФК в воде, на кривой титрования обнаруживается только один перегиб. Но в то время как при титровании хлоргидрата сополимера ФК он появляется при 94,4% удаленных протонов от ожидаемого стехиометрического эквивалента, в данном случае перегиб соответствует только 76% удаленных протонов. Это в пересчете соответствует недотитрованию примерно половины всех карбоксильных групп (см. табл. 2).

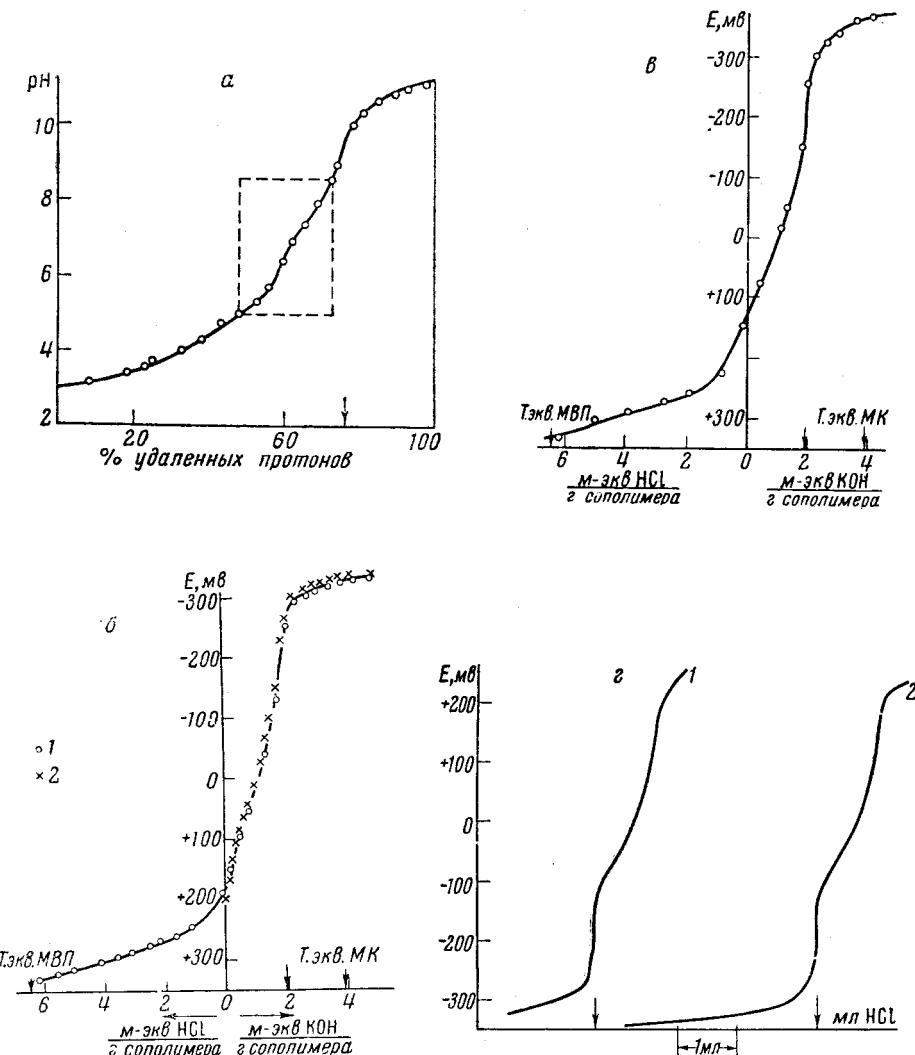


Рис. 1. Кривые потенциометрического титрования сополимера МК-МВП:

а — хлоргидрат сополимера в воде; *б* — в 85%-ном этаноле; *в* — хлоргидрат сополимера в 75%-ном ацетоне; *г* — обратное титрование в 85%-ном этаноле; 1 — хлоргидрат сополимера; 2 — сополимер, выделенный после электродиализа

Из рис. 1, *а* видно также, что сополимер МК-МВП имеет значительно более широкую область нерастворимости при титровании в воде, чем сополимер ФК-МВП (первый 5,0—8,6, а второй только 5,3—6,8 ед. pH). Еще резче это различие проявляется при титровании сополимеров в 0,4 *M* растворе KCl. В этом случае при титровании хлоргидрата сополимера ФК-МВП границы области нерастворимости расширяются от pH 5,7 до pH 7,2, тогда как при титровании в тех же условиях хлоргидрата сополимера МК-МВП

область нерастворимости начинается от рН 5,45 и простирается до конца титрования ($\text{рН} > 12$).

В предыдущем сообщении [1] было показано, что заметного улучшения условий титрования сополимера ФК-МВП можно было добиться при замене воды 85 %-ным этанолом, в котором полимер становится полностью растворимым. В этих условиях количественно определялись все карбоксильные группы. На рис. 1, б представлены кривые потенциометрического

Таблица 2

Определение содержания карбоксильных групп в сополимерах МК-МВП и ФК-МВП при различных условиях титрования

Условия титрования	Сополимер МК-МВП		Сополимер ФК-МВП	
	найдено СООН-групп, вес. %		найдено СООН-групп, вес. %	
	хлоргидрат	«чистый» сополимер	хлоргидрат	«чистый» сополимер
Вода	7,0	--	9,71	--
85 %-ный этанол	7,70	8,85	11,45	14,03
75 %-ный ацетон	7,20	--	--	--
Обратное титрование избытком щелочи в 85 %-ном этаноле	13,70	17,20	11,62	14,55
Вычислено СООН-групп, вес. %	14,30	17,60	11,70	14,58

титрования «чистого» сополимера МК-МВП и его хлоргидрата в 85 %-ном этаноле. Но как видно из рисунка, в данном случае перегиб в щелочной области соответствует титрованию только примерно половины общего числа карбоксильных групп. Такой же результат получался и при титровании хлоргидрата сополимера МК-МВП в 75 %-ном водном ацетоне (рис. 1, в). Эти данные суммированы в табл. 2. Для сопоставления здесь же приведены аналогичные данные и для сополимера ФК-МВП.

Как видно из этих данных, несмотря на различные видоизменения условий титрования, во всех случаях при титровании сополимера МК-МВП обнаруживается только примерно половина ожидаемого содержания карбоксильных групп, вычисленного по другим данным анализа.

Самой слабокислотной группой в сополимере МК-МВП являются вторичные карбоксины, что видно из сопоставления констант диссоциации. Для сополимера стирол — МК $pK_{a_1} \approx 5,0$, а $pK_{a_2} \approx 10,37$ [5, 7], а для иона 2-николина $pK_a \approx 6,3$ [10]. Поэтому именно они в данном случае и не титруются. Это происходит, по-видимому, в силу следующих взаимодействий, сопровождающих процесс титрования. По мере титрования первичных карбоксильных групп протон вторичных карбоксилов образует симметричную водородную связь подобно тому, как это происходит в кислом малеатном анионе. Свободные пиридиновые остатки вследствие своего высокого сродства к протону и способности к комплексообразованию благоприятствуют стабилизации этого протона в силу двух причин: 1) протон вторичной карбоксильной группы находится теперь не только в поле двух карбоксильных групп, но и в электростатическом поле, создаваемом неподеленной парой электронов пиридиновых остатков, обволакивающих этот протон; 2) в силу таких взаимодействий, несмотря на электростатическое отталкивание заряженных карбоксилов, молекула полимера остается весьма сильно скрученной. Поэтому удалению протонов, первоначально принадлежавших вторичным карбоксилам, препятствует также электростатическое поле всей молекулы в целом.

Ферри [3] также приписал аномально высокое значение pK_{a_2} для сополимера МК — стирол более компактной конфигурации полимерного клубка, обусловленной когезионными силами гидрофобных фенильных групп.

Аналогичного рода объяснения выдвигались для таких сополимеров и другими авторами [2, 5, 6].

Вискозиметрические исследования, приведенные ниже, также подтверждают наше предположение о высокой свернутости молекулы при ионизации в щелочной среде. Кроме того, значительно более широкая область нерастворимости сополимера МК-МВП, чем сополимера ФК-МВП, также подтверждает эту интерпретацию.

В связи с этим предполагалось, что некоторого улучшения результатов титрования можно добиться при нагревании навески сополимера с известным избытком щелочи и последующем обратном титровании этого избытка кислотой. На рис. 1, г представлены кривые такого титрования чистого сополимера МК-МВП и его хлоргидрата в 85%-ном этаноле. (Кривые титрования сополимера ФК-МВП были аналогичны.) Точку перегиба на кривой титрования принимали за количество избыточной щелочи. Отсюда легко могло быть рассчитано содержание карбоксильных групп в сополимерах*. Эти данные представлены в табл. 2. Как видно, наблюдается достаточное соответствие найденных и вычисленных

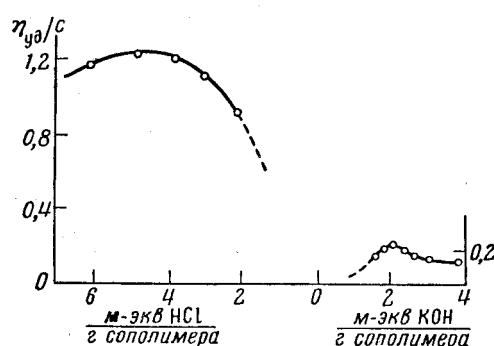


Рис. 2. Зависимость η_d/c от степени ионизации для водного раствора сополимера МК-МВП

значений. Важно подчеркнуть, что для сополимера ФК-МВП результаты прямого и обратного титрования совпадали.

Вискозиметрические исследования

На рис. 2 представлена зависимость чисел вязкости сополимера МК-МВП от степени нейтрализации кислотных и основных групп в водном растворе. Эти данные интересно сопоставить с соответствующей зависимостью, описанной ранее [1] для сополимера ФК-МВП. Максимум вязкости в щелочной области соответствует ~53%-ной нейтрализации карбоксилов для сополимера МК-МВП, а в кислотной — 63%-ной нейтрализации пиридиновых групп. Для сополимера с ФК эти максимумы появляются при 100%-ной нейтрализации карбоксилов и 62%-ной нейтрализации пиридиновых групп, соответственно. Кроме того, важно подчеркнуть, сколь мало возрастание вязкости в щелочной области по сравнению с ее изменением в кислотной, а также по сравнению с соответствующими зависимостями для сополимера ФК-МВП. Нельзя не заметить, что эти данные вполне согласуются с результатами потенциометрического титрования и дополнительно подтверждают выдвинутую нами интерпретацию поведения данных сополимеров при титровании. В частности видно, как незначительно изменяется форма молекулы при ионизации карбоксилов в сополимере с МК. С другой стороны, и по данным вискозиметрического титрования проявляется примерно только половина карбоксилов. Прибавление большего количества щелочи создает повышенную концентрацию противоионов и вызывает падение вязкости.

Эти данные согласуются и с концентрационной зависимостью чисел вязкости сополимера МК-МВП в водных кислых и щелочных растворах. Из зависимостей, представленных на рис. 3, а и б, видно, что в щелочных

* Очевидно, если предположить, что вследствие слабой кислотности вторичной карбоксильной группы соответствующая ее соль будет титроваться совместно с избытком щелочи, то точку перегиба надо принимать за избыток щелочи плюс $1/2$ карбоксилов. Однако суть дела от этого не изменится.

растворах изменение концентрации полимера не вызывает резкого возрастания вязкости, типичного для полиэлектролитов. Кроме того, абсолютные значения чисел вязкости близки к таковым, полученным для раствора хлоргидрата сополимера в 0,5 M KCl (рис. 3, а). Это также подтверждает мысль о том, что в щелочных растворах не происходит по мере ионизации существенных конформационных изменений полимерного клубка и молекула полимера остается высокоискрученной, несмотря на ионизацию карбоксильных групп.

Концентрационная зависимость чисел вязкости для хлоргидрата сополимера (рис. 3, а) аналогична таковой для хлоргидрата сополимера ФК-МВП. Видно, что под влиянием гидролиза с уменьшением концентрации происходит менее значительное возрастание чисел вязкости и они ниже, чем таковые для того же полимера при ионизации пиридиновых групп более 30%.

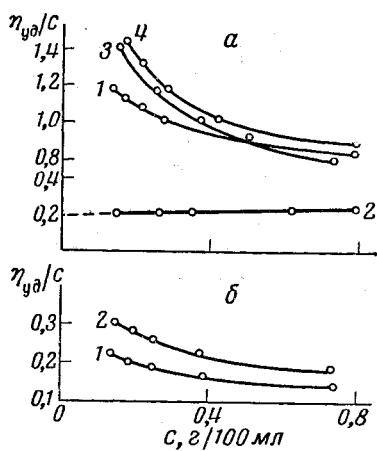


Рис. 3

Рис. 3. Концентрационная зависимость чисел вязкости водных растворов сополимера МК-МВП: а — кислые растворы (HCl)

1 — хлоргидрат, 2 — хлоргидрат в 0,5 M KCl; 3 — $\alpha = 0,30$; 4 — $\alpha = 0,32$;

б — щелочные растворы (KOH):

1 — $\beta = 0,39$; 2 — $\beta = 0,45$

Рис. 4. Зависимость $c/\eta_{уд}$ от \sqrt{c} :

1 — $\beta = 0,39$; 2 — $\beta = 0,45$; 3 — $\alpha = 0,30$; 4 — $\alpha = 0,32$

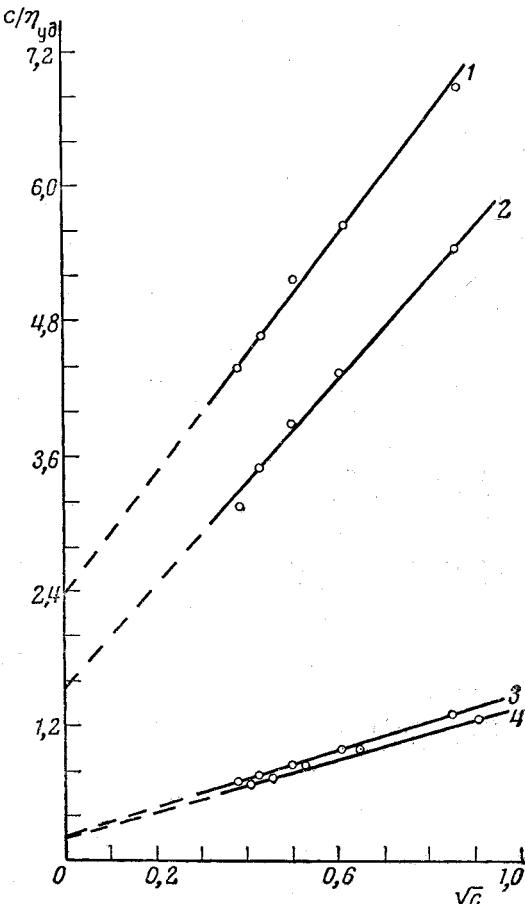


Рис. 4

При подстановке данных рис. 3, а и б в уравнение Фуосса [11] получаются прямые, представленные на рис. 4. Из этого рисунка также видно, что уже при ионизации пиридиновых групп более 30% при экстраполяции до нулевой концентрации практически достигается предельное число вязкости, которое характерно для полностью вытянутой конфигурации полимерного клубка. В то же время здесь отчетливо видно, что при ионизации карбоксилов, близкой к максимальной ($\beta = 45\%$), предельное

число вязкости (при экстраполяции до нулевой концентрации) во много раз отличается от того, которое соответствует полностью вытянутой конфигурации.

Выводы

1. Произведено сопоставление свойств сополимеров двух стереоизомерных кислот (малеиновой и фумаровой) с 2-метил-5-винилпиридином.

2. Установлено, что указанные сополимеры резко различаются по ряду изученных свойств (потенциометрическое титрование, вязкость, растворимость). При этом сополимер с малеиновой кислотой проявляет свойства полидвухосновной кислоты, в то время как сополимер с фумаровой кислотой напоминает по своему поведению полимоноосновные кислоты. Такое поведение этих сополимеров, по-видимому, обусловлено различной пространственной конфигурацией карбоксилов, аналогично тому, как это имеет место в мономерных стереоизомерных кислотах. В сополимере с малеиновой кислотой вследствие близости смежных карбоксилов они сильно влияют друг на друга и благодаря этому взаимодействуют между собой и прочими звенями полимерной молекулы значительно более интенсивно, чем это имеет место в сополимере с фумаровой кислотой.

Ленинградский технологический
институт им. Ленсовета

Поступила в редакцию
24 XII 1962

ЛИТЕРАТУРА

1. В. С. Лебедев, Р. К. Гавурина, Высокомолек. соед., 6, 1161, 1964.
2. E. R. Gaggett, R. L. Guille, J. Amer. Chem. Soc., 73, 4533, 1951.
3. J. D. Ferry, D. C. Udy, F. C. Wu, G. E. Heckler, D. B. Fordyce, J. Colloid Sci., 6, 429, 1951.
4. M. K. Pal, J. Scient. and Industr. Res. BC, 18, B 109, 1959.
5. K. Monobe, Rev. Phys. Chem. Japan, 30, 138, 1960, 31, 50, 1961.
6. M. Nagasawa, S. A. Rice, J. Amer. Chem. Soc., 82, 5070, 1960.
7. H. G. Spencer, J. Polymer Sci., 56, 525, 1962.
8. H. M. Cardwell, J. D. Dunietz, Z. E. Orgel, J. Chem. Soc., 1953, 3740.
9. S. F. Darlow, Hydroger Bonding, Papers, Symposium Ljubljana, 1957, 43 (Pub. 1959).
10. G. Golumbik, M. Orckin, J. Amer. Chem. Soc., 72, 4145, 1950.
11. R. M. Fuoss, J. Polymer Sci., 3, 603, 1948.

EFFECT OF THE *cis*-AND *trans*-CONFIGURATIONS OF ETHYLENE-1,2-DICARBOXYLIC ACIDS ON THE PROPERTIES OF THEIR COPOLYMERS WITH 2-METHYL-5-VINYLPYRIDINE

V. S. Lebedev, N. N. Loginova, R. K. Gavurina

Summary

A comparison of the properties of the copolymers of two stereoisomeric acids (maleic and fumaric) with 2-methyl-5-vinylpyridine has been carried out. The polymers differ considerably in a number of properties, malic acid copolymer exhibiting the properties of a dibasic acid, and fumaric acid copolymer those of a polymono-basic acid. This behavior is evidently due to the different configurations of the carboxyl groups, similar to the difference in the stereoisomeric acid monomers. Owing to the close distance between the carboxyls in the copolymer with maleic acid they strongly affect each other, interacting both between themselves and with the other units of the polymer much more intensively than such interaction occurs in the copolymer with fumaric acid.