

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) IX

СОЕДИНЕНИЯ

№ 10

1967

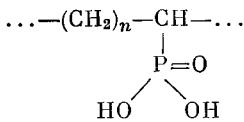
УДК 678.86:678.01:53

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ПОЛИАЛКИЛЕНФОСФИНОВЫХ КИСЛОТ

Ш. Шаяхметов, С. Р. Рафиков, С. А. Павлова

Внимание к исследованию полимерных электролитов обусловлено не только тем, что число синтезируемых полиэлектролитов постепенно увеличивается, но и все более возрастающим практическим их применением. Однако до сих пор синтетические полимерные электролиты мало изучены.

Ранее были синтезированы некоторые фосфорсодержащие полиэлектролиты, в частности, полиалкиленфосфиновые кислоты [1]. Эта работа посвящена исследованию свойств полиалкиленфосфиновых кислот (ПАФК) общей формулы



Экспериментальная часть

Исследовали образцы полиалкиленфосфиновых кислот, полученные омылением продуктов окислительного хлорофосфинирования полиэтилена высокого давления.

Очистку водных растворов ПАФК от низкомолекулярных примесей осуществляли диализом. Для получения сухого вещества применяли лиофильную сушку или же отливали пленки. Обеспыливание растворов ПАФК для измерений светорассеяния проводили по методу Бернарди [2], заключающемуся в том, что исследуемый раствор встряхивали со смесью хлороформ — изоамиловый спирт (соотношение 5 : 1), смесь отставали до разделения ее на более тяжелый органический слой, с которым оседает загрязняющая раствор пыль, и более легкий водный слой. Водный слой центрифугировали в течение 2 час. при 25 000 g; затем этот раствор непосредственно переносили в кювету для измерения светорассеяния.

Воду, применяемую для приготовления исходного раствора и последующих разбавлений, обессыпывали многократной перегонкой в вакууме. Перегонку проводили в предварительно откаченном (при замораживании воды сухим льдом) сосуде в виде двух сообщающихся шариков, снабженном краном для ввода воздуха в систему через пористый стеклянный фильтр № 4.

Для фракционирования ПАФК в 0,1 н. растворе NaCl применяли препарат сефадекс, широко используемый в последнее время для разделения смесей, содержащих белки. Колонку ($l : d = 100 \text{ см} : 10 \text{ см}$) для фракционирования наполняли сефадексом G-100. Фракционирование проводили по методике, описанной в литературе [3].

Растворы ПАФК концентрации около 0,01 осново-моля на литр титровали на потенциометре ЛПУ-01 при комнатной температуре ($\sim 20^\circ$). В одном опыте использовали 15 мл раствора. Для титрования брали 0,1088 н. раствор NaOH. Ионную силу регулировали добавлением NaCl.

Результаты и их обсуждение

Первым необходимым свойством для исследуемых веществ является стабильность их растворов. В нашем случае стабильность характеризовали по изменению вязкости во времени. Оказалось, что вязкости растворов

ПАФК почти не изменяются, по крайней мере в течение 20 суток. На рис. 1 приведена зависимость удельных вязкостей растворов ПАФК при различных pH среды от времени.

Как известно, для нейтральных полимеров зависимости приведенной вязкости $\eta_{\text{уд}} / c$ от концентрации графически представляются прямыми линиями с положительными наклонами, причем характеристическая вязкость равна пределу величины $\eta_{\text{уд}} / c$ при $c = 0$. В противоположность этому зависимость $\eta_{\text{уд}} / c$ от c в случае полиэлектролитов изменяется аномальным образом. Поскольку для молекул полимерных электролитов нужно учесть и междуионные силы, Фуосс и Штраус [4], исходя из предположения, что зависимость приведенной вязкости от концентрации вероятнее всего выражается через квадратный корень из c (концентрация), установили эмпирически уравнение следующего вида:

$$\frac{\eta_{\text{уд}}}{c} = \frac{A}{1 + B\sqrt{c}}, \quad (1)$$

где A и B — константы.

Это уравнение вполне удовлетворяет полученным данным для ПАФК (рис. 2). В чистой воде (кривая 1, рис. 2) наблюдается непрерывный рост приведенной вязкости $\eta_{\text{уд}} / c$ с разбавлением, очевидно, вследствие полиэлектролитного расширения полимера. При нанесении $c / \eta_{\text{уд}}$ в зависимости от \sqrt{c} на основании уравнения (1) кривая 1 превращается в прямую 2, рис. 2. Отрезок, отсекаемый этой прямой на оси орди-



Рис. 1. Зависимость удельных вязкостей растворов ПАФК ($c = 0,555$ г/100 мл) от времени:

1 — при pH = 2,8; 2 — при pH = 5,4; 3 — при pH = 9

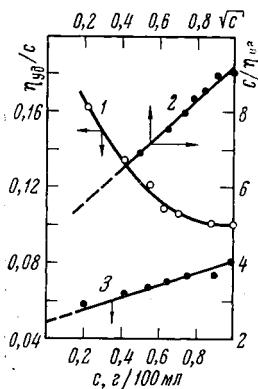


Рис. 2

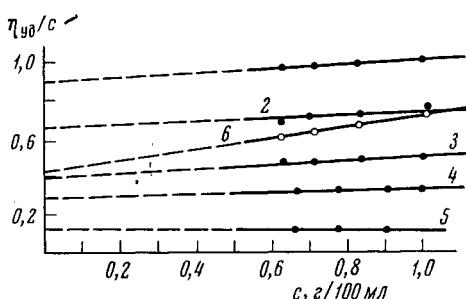


Рис. 3

Рис. 2. Концентрационная зависимость вязкости для разбавленных растворов ПАФК:

1 — водный раствор ПАФК, 2 — то же, но в измененных координатах на основе уравнения (1), 3 — ПАФК в 0,5 н. растворе NaCl

Рис. 3. Концентрационная зависимость вязкости для растворов фракций ПАФК в 0,1 н. NaOH:

1—5 — фракции 1—5; 6 — нефракционированный образец

нат при $c^{1/2} = 0$, будет равен $1/A = 1/[\eta]$, т. е. $A = [\eta]$. Кривая 3, рис. 2 показывает, что электростатический эффект, обусловливающий аномальную вязкость водного раствора ПАФК, полностью сводится к нулю при применении в качестве растворителя 0,5 н. раствора NaCl.

Один из образцов ПАФК был расфракционирован на пять фракций. На рис. 3 приведены концентрационные зависимости вязкостей растворов

в 0,1 н. KOH для отдельных фракций. Вискозиметрические данные, молекулярные веса по светорассеянию, а также данные элементарного анализа сведены в табл. 1.

Как видно из данных, приведенных на рис. 3 и в табл. 1, характеристические вязкости фракций отличаются друг от друга почти на порядок. Незначительные различия в содержании фосфора во фракциях показывают, что фракционирование, по-видимому, происходит по молекулярным весам, а не по составу.

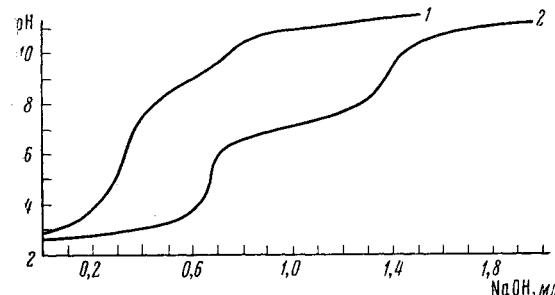


Рис. 4. Кривые потенциометрического титрования:

1 — ПАФК в 2 н. растворе NaCl; 2 — феноксифосфиновая кислота

ся в случае титрования низкомолекулярных [1] и *n*-метилбензилфосфиновой [1] кислот, отсутствовали на кривых потенциометрического титрования ПАФК, полученных при более низких ионных силах. Это, возможно, обусловлено сложными взаимодействиями в

Таблица 1

Результаты исследования фракций ПАФК

Фракция	$[\eta]$	Мол. вес по свето-рассеянию	Содержание Р, %
Исходная ПАФК	0,53	—	17,15
Φ-1	0,90	51 000	17,62
Φ-2	0,66	26 000	16,79
Φ-3	0,39	20 000	16,97
Φ-4	0,29	—	15,80
Φ-5	0,12	—	—

Таблица 2

pH и [H] при различных ионных силах растворов ПАФК

Ионная сила μ	pH	H
0,0	3,17	$0,6761 \cdot 10^{-3}$
0,01	3,16	$0,6918 \cdot 10^{-3}$
0,1	3,12	$0,7586 \cdot 10^{-3}$
1,0	2,91	$0,1230 \cdot 10^{-3}$
2,0	2,88	$0,1318 \cdot 10^{-2}$

растворах ПАФК, вызываемыми полимерным характером и нерегулярностью строения молекулы ПАФК.

Только при титровании ПАФК в 2 н. растворе NaCl получается ступенчатая кривая (рис. 4), подобная кривым титрования других двухосновных полимерных кислот [5, 6]. Точки перехода соответствуют количеству добавленной щелочи, равному 0,32 мл (1-я точка) при pH = 5,82 и 0,7 мл (2-я точка) при pH = 9,6.

Известно, что эмпирическое соотношение

$$pH = pK + n \lg \frac{a}{1-a} \quad (2)$$

удовлетворительно описывает кривые титрования полимерных электролитов в области средней точки титрования (pH в средней точке равна pK). Для полиалкиленфосфиновой кислоты оказалось возможным лишь ограничиться данными в области средней точки титрования, причем для ПАФК

$pK_1 = 2,91$, $pK_2 = 4,83$; те же величины для феноксиfosфиновой кислоты соответственно равны 2,70 и 4,55.

Авторы благодарят О. Б. Птицына и Т. Н. Некрасову за их полезные советы и помощь, а также Г. Н. Челнокову за предоставленные нам исходные образцы ПАФК.

Выводы

1. Установлено, что свойства разбавленных водных растворов полиалкиленфосфиновых кислот описываются эмпирической формулой Фуосса.
2. Показано, что полиалкиленфосфиновые кислоты только при относительно высоких ионных силах титруются как двухосновные кислоты, аналогично низкомолекулярным фосфиновым кислотам.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
6 X 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Р. Рафииков, Г. Н. Челнокова, М. Е. Ергебеков, Т. В. Ершова, Высокомолек. соед., 7, 65, 1965.
2. G. Bergnardi, Makromolek. Chem., 72, 205, 1964.
3. Современные методы в биохимии, под ред. В. Н. Ореховича, т. 1, изд-во «Медицина», 1964, стр. 65.
4. R. M. Fuoss, U. P. Strauss, J. Polymer Sci., 3, 246, 602, 1948.
5. R. Garrett, L. Guile, J. Amer. Chem. Soc., 73, 4533, 1951.
6. D. Ferry, C. Udy, Chi Wu, E. Heckler, B. Fordyce, J. Colloid Sci., 6, 429, 1951.

STUDY OF PROPERTIES OF POLYALKYLENEPHOSPHINIC ACIDS

Sh. Shayakhmetov, S. R. Rafikov, S. A. Pavlova

Summary

The behaviour of polyalkylenephosphinic acids prepared by saponification of products of oxidation chlorophosphination of high density polyethylene has been studied by means of viscosimetry and lightscattering. Polyalkylenephosphinic acids are titrated as typical two-basic poly-acids, only at high ionic strength of the solutions.