

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ
1973

Том (A) XV

№ 3

УДК 541(64+8):547.39

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ РАСТВОРОВ ПОЛИПИПЕРИДИНА
МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ МЕТОДАМИ ВИСКОЗИМЕТРИИ
И ПОТЕНЦИОМЕТРИИ

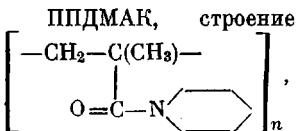
*C. A. Ташмухамедов, Ф. Ф. Нургалиева, У. Н. Мусаев,
Т. М. Бабаев, Р. С. Тиллаев, Х. У. Усманов*

В последние годы сильно возрос интерес к изучению полимеров, содержащих ионогенные группы и находящих широкое применение в качестве синтетических моделей природных веществ. Несмотря на большое число опубликованных работ по исследованию термодинамических свойств полиэлектролитов, класс полимерных оснований остается еще малоизученным, ибо большинство работ выполнено с полимерными кислотами, в частности с полиметакриловой кислотой [1–4]. Наиболее подробно специфические особенности класса полимерных оснований изучены на примере полимеров винилипиридина и его производных [5–8]. Исходя из изложенного выше, представляло интерес изучение неописанных в литературе свойств растворов полипиперидида метакриловой кислоты (ППДМАК), проявляющего свойства слабого основания вследствие наличия в его макромолекулах атомов азота, методами вискоизиметрии и потенциометрического титрования.

Цель данной работы — исследование изменения вязкости растворов ППДМАК в зависимости от ряда факторов: природы растворителя, степени ионизации, ионной силы, pH раствора, температуры, а также определение констант ионизации в зависимости от тех же факторов и изменения термодинамических функций при ионизации.

Экспериментальная часть

ППДМАК, строение мономерного звена которого выражается формулой



был синтезирован радиационным методом при дозе облучения 63 000 рад, мощности 70 рад/сек [9].

Очищенный пересаждением из водного раствора ацетоном полимер был расфракционирован на 5 фракций методом дробного растворения смесью вода — ацетон с увеличивающимся содержанием воды в растворяющей смеси от 5 до 20 об. %.

Результаты фракционирования приведены ниже.

Фракция, №	1	2	3	4	5
c, %	20,25	18,5	28,96	28,67	3,07
[η] в 0,5 н. NaCl	0,08	1,04	1,37	1,53	—

Для исследований использовали нефракционированный образец ППДМАК и фракции 2–4. Исследования растворимости ППДМАК показали, что полимер растворяется в воде, формамиде, этиленгликоле, глицерине, набухает в хлорформе, бензиловом спирте, не растворяется в ацетоне, одноатомных спиртах, диметилформамиде. В связи с этим исследования проводили с растворами ППДМАК в воде и смешанных растворителях вода — спирт и вода — формамид с целью изучения влияния природы растворителя.

Вязкость измеряли в вискозиметрах Уббелоде с временем истечения растворителя 110 сек. При изучении температурной зависимости вязкости измерения проводили повышением температуры термостата через каждые 5° и при установлении температурного равновесия в течение 1 часа.

Потенциометрическое титрование растворов проводили на pH-метре ЛПУ-01 с использованием стеклянного и хлорсеребряного электродов; при 20—35° использовали стеклянный электрод марки ННТ, при 40—60° — электрод марки ЭСЛ-11Г04. Концентрация полимера составляла 0,005—0,05 моля мономерного звена на 1 л. Титрование производили 0,1 н. HCl. Ионная сила менялась от 0,01 до 1 моль/л добавлением NaCl, вклад собственных противоионов не учитывали. При исследовании температурной зависимости в интервале 20—65° температуру поддерживали с точностью $\pm 1^\circ$.

Результаты и их обсуждение

Опытные данные позволяют сделать определенные выводы о природе полимера и о некоторых особенностях его строения. Характерная для полиэлектролитов аномалия зависимости приведенной вязкости от концентрации наблюдается для растворов полимера в воде и в формамиде (рис. 1). Наличие полиэлектролитного эффекта подтверждается тем, что при добавлении разных количеств низкомолекулярных солей имеет место типичное для полиэлектролитов семейство прямых, выражющееся в уменьшении характеристической вязкости с увеличением ионной силы раствора, в то время как в присутствии добавок мочевины аномалия вязкости сохраняется. Для обработки данных вискозиметрических исследований водных и формамидных растворов полимера использовали уравнение Фуосса [10]

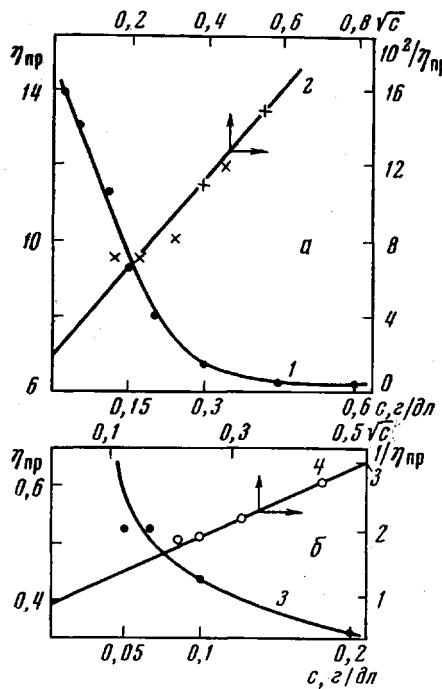


Рис. 1. Зависимость приведенной вязкости от концентрации ППДМАК (1, 3) в воде (а), в формамиде (б); кривые 2, 4 построены по уравнению Фуосса

но меньшее, чем в других вследствие меньшей ионизации ППДМАК в этом растворителе. Константа B , определяющая силу электростатического взаимодействия между полионом и противоионами, существенно зависит от природы растворителя, понижаясь с изменением диэлектрической постоянной среды.

Константы уравнения Фуосса для ППДМАК приведены ниже.

Растворитель	вода	вода — спирт (5%)	вода — спирт (15%)	вода — спирт (50%)	формамид
A	50,0	15,4	11,1	5,25	1,18
B	11,55	2,47	1,63	1,54	5,06

Как было показано многими исследователями, между вязкостью и формой макромолекулы в растворе существует прямая связь. С точки зрения установления влияния формы цепи на свойства растворов полимеров осо-

бразуется интерес к изучению вязкостных свойств полимеров в различных растворителях. Для обработки вискозиметрических исследований водных и формамидных растворов полимера использовали уравнение Фуосса [10]

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = \frac{A}{1 + B\sqrt{c}}$$

Величина A , являющаяся мерой эффективного объема макромолекулы, имеет значение 1,18 в формамиде, значительно

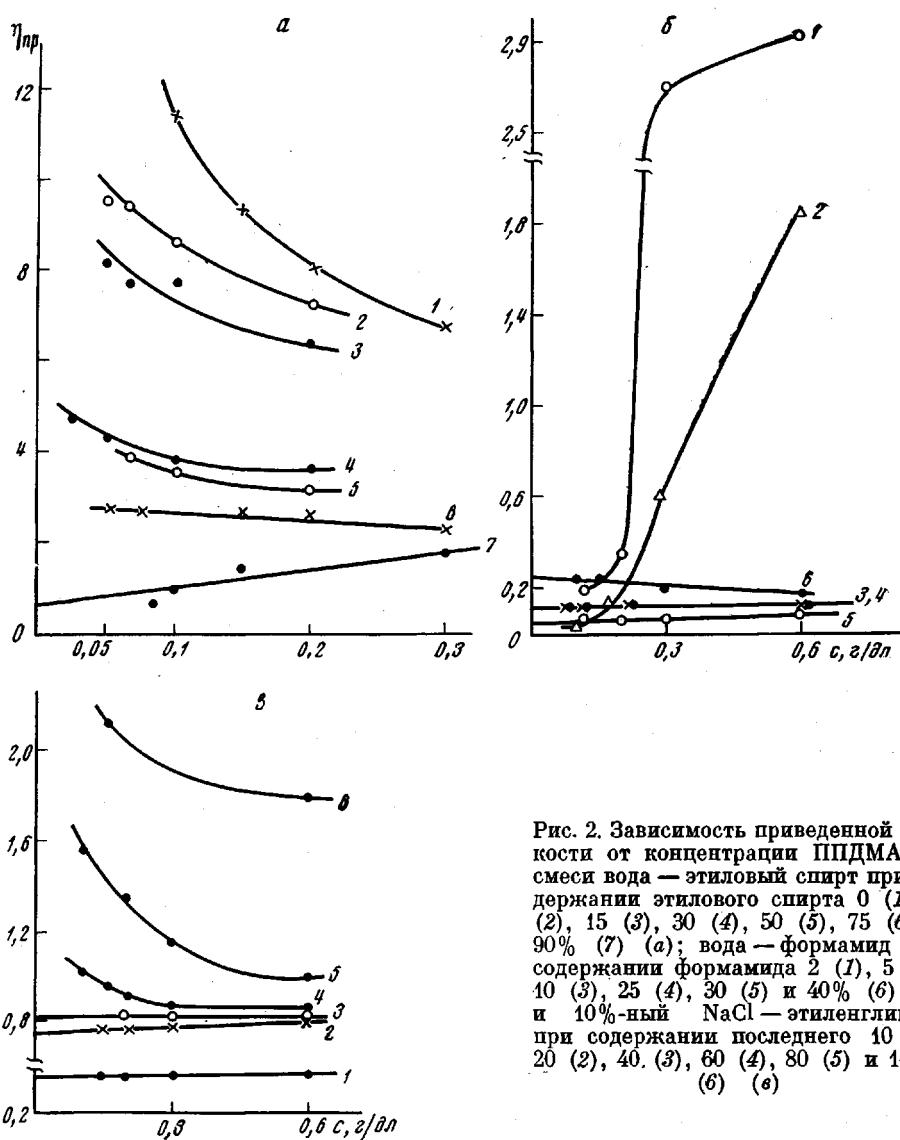


Рис. 2. Зависимость приведенной вязкости от концентрации ППДМАК в смеси вода — этиловый спирт при содержании этилового спирта 0 (1), 5 (2), 15 (3), 30 (4), 50 (5), 75 (6) и 90% (7) (а); вода — формамид при содержании формамида 2 (1), 5 (2), 10 (3), 25 (4), 30 (5) и 40% (6) (б) и 10%-ный NaCl — этиленгликоль при содержании последнего 10 (1), 20 (2), 40 (3), 60 (4), 80 (5) и 100% (6) (в)

бый интерес представляет изучение вязкости в смешанных растворителях.

Из рис. 2, а видно, что при увеличении спирта в смеси вязкость уменьшается, однако вогнутый вид кривой η_{sp}/c от c , характерный для полизелектролитов, сохраняется до 50%-ного содержания спирта в смеси, дальнейшее увеличение спирта в смеси устраниет аномалию вязкости. Данные рис. 2, б показывают, что введение в водные растворы ППДМАК добавок формамида приводит к резкому понижению вязкости, т. е. к сворачиванию полимерной цепи в сравнительно узком интервале (10% формамида) изменения состава смешанного растворителя. Из рисунка видно также, что в интервале от 10 до 40% формамида в смеси кривые зависимости приведенной вязкости от концентрации ППДМАК почти совпадают, т. е. изменение состава растворителя не вызывает изменения в размерах макромолекул. В присутствии же добавок этиленгликоля (рис. 2, в) размеры ППДМАК увеличиваются. Аномалии концентрационной зависимости вязкости, наблюдающиеся в смесях с 60 и больше процентов этиленгликоля и в смесях с 5 до 50% этилового спирта можно объяснить, по-видимому, как изменением свойств самого смешанного растворителя (полярности), так и специфическим взаимодействием его молекул с макромолекулами ППДМАК.

Можно предположить, что при изменении состава растворителя происходит разрушение структурированного состояния макромолекул ППДМАК, которое так же как и в полиметакриловой кислоте, может быть обусловлено гидрофобными взаимодействиями метильных групп [4], а также изменение жесткости цепей вследствие разрушения возможных внутримолекулярных связей.

Сказанное особенно отчетливо подтверждается данными рис. 3, где представлены зависимости $\eta_{\text{пр}}$ ППДМАК от процентного содержания второго компонента в растворяющей смеси.

Сравнение поведения ППДМАК в смесях воды с формамидом, этанолом и этиленгликолем показывает, что первые две добавки вызывают резкое

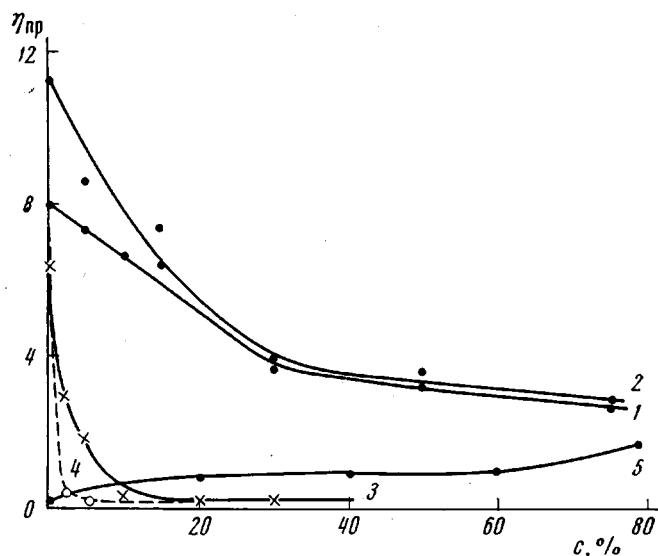


Рис. 3. Зависимость приведенной вязкости растворов ППДМАК от состава растворителя в смесях воды с этанолом (1, 2), формамидом (3, 4), этиленгликолем (5)

уменьшение вязкости, а следовательно, и размеров макромолекул в узком интервале изменения состава растворителя (10% формамида, 30% этанола). Область резкого уменьшения приведенной вязкости при изменении состава растворителя смещается в сторону меньших количеств второго компонента при переходе от этанола к формамиду. В более полярных растворителях (смесь вода — формамид) предпочтительными являются свернутые конформации [11], при переходе от более полярного растворителя (вода) к менее полярному (этиленгликоль (рис. 3, кривая 5)) вероятность существования внутримолекулярных водородных связей увеличивается.

Интересно было проследить, как изменяется вязкость растворов ППДМАК при изменении pH раствора.

Из рис. 4 видно, что наибольшей вязкостью обладает раствор при pH = 7,4, при увеличении и уменьшении pH наблюдается снижение вязкости, причем более резко в области pH от 7,4 до 4,5. Ожидаемого увеличения размеров макромолекул полизелектролита при добавлении соляной кислоты не происходит, по-видимому, потому, что образующиеся при нейтрализации заряды макромолекул экранируются противоионами хлора. При дальнейшем уменьшении pH от 4,5 до 2 изменения в размерах макромолекул не происходит. В области pH от 7,5 до 14 добавление NaOH действует как обычное увеличение ионной силы раствора при добавлении любого низкомолекулярного электролита, вызывающее уменьшение вязкости.

Интересно отметить, что в чистой воде изменение pH вызывает более резкое уменьшение вязкости растворов ППДМАК, причем размеры макро-

молекул в сильнокислой среде гораздо меньше, чем в сильнощелочной, что объясняется стерическими факторами (размерами противоионов Cl^- и OH^-) и величиной ионной силы раствора.

Исследование температурной зависимости вязкости показало, что с увеличением температуры приведенная вязкость падает и тем больше, чем выше концентрация полимера (рис. 5). Такая зависимость объясняется тем, что с повышением температуры возрастает интенсивность молекулярного движения и затрудняется образование структур, происходящее за счет водородных связей, возможность образования которых в разбавленных растворах значительно меньше.

Как известно, одним из методов исследования структуры полиэлектролитов является метод потенциометрического титрования, кривые которого

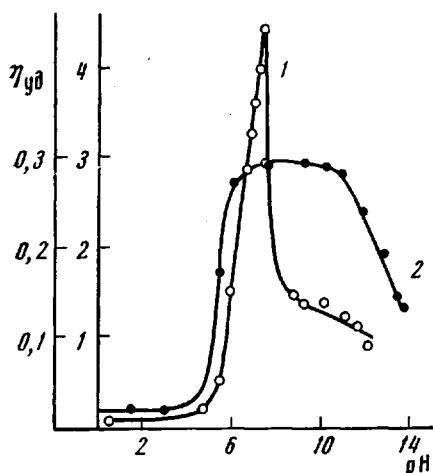


Рис. 4. Зависимость вязкости смеси растворитель — чистая вода (1) и растворитель — 0,1 н. NaCl (2) от pH раствора

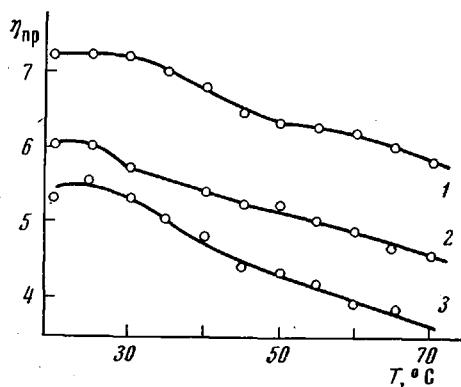


Рис. 5. Температурная зависимость вязкости растворов ППДМАК при концентрации последнего 0,01 (1), 0,5 (2) и 1 г на 100 мл раствора (3)

могут дать определенные сведения о структуре макромолекул, о конформационных переходах при ионизации. В связи с этим нами проведено потенциометрическое титрование растворов ППДМАК в зависимости от ионной силы, концентрации и молекулярного веса полиэлектролита. Проведенные исследования показали, что в исследованном интервале концентраций ППДМАК от 0,05 до 0,005 моля мономерного звена на 1 л при ионной силе раствора 0,1 г-моль/л кривые рK от α , рассчитанные по уравнению для полионов [12] $\text{pK} = \text{pH} + \lg [\alpha / (1 - \alpha)]$, совпадают.

Данные потенциометрического титрования трех фракций ППДМАК согласуются с литературными данными [13] о независимости кривых титрования от молекулярного веса образцов. Отклонения в значениях рK, определенных методом полунейтрализации, составляли для фракций $\pm 0,05$ рK.

Из рис. 6 видно, что значения $\text{pK}_{0,5}$ изменяются значительно при увеличении ионной силы. Аналогичные результаты были получены в работе [14], однако прямолинейная зависимость, т. е. подчинение уравнению Гендерсона — Хассельбаха, наблюдается при $\alpha > 0,1$ для ППДМАК при ионной силе 0,01 г-моль/л; при больших ионных силах значения α , после которых прямолинейная зависимость сохраняется, становятся большими. Значения коэффициента n -эмпирической характеристики внутримолекулярного электростатического взаимодействия [15] уменьшаются с увеличением концентрации NaCl , что свидетельствует о подавлении электростатических эффектов в присутствии избытка нейтральной соли.

Отклонение экспериментальных точек при малых α от прямолинейной зависимости, полученной по уравнению Гендерсона — Хассельбаха, а также наличие плато на зависимости pK от α свидетельствуют о том, что ППДМАК не является гибким бесструктурным полизелектролитом. Этого следовало ожидать, так как ППДМАК, аналогично полиметакриловой кислоте, содержит полярные и неполярные группы, взаимодействия между которыми обуславливают структурированное состояние ППДМАК и отражаются в ходе кривых потенциометрического титрования.

Известно, что термодинамические характеристики гидрофобных взаимодействий усиливаются, а водородных связей ослабляются с увеличением температуры, поэтому, исследуя температурную зависимость разности сво-

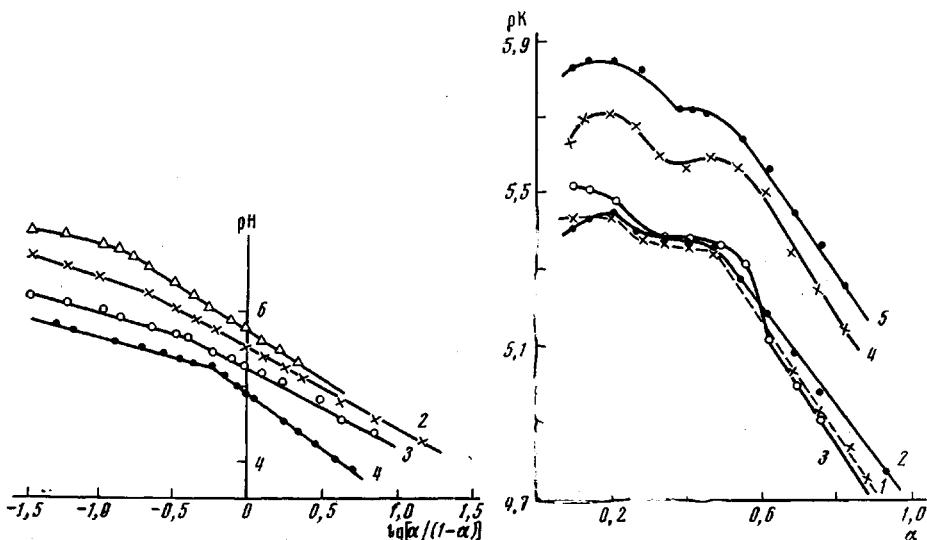


Рис. 6. Зависимость pH от $lg [\alpha / (1 - \alpha)]$ для ППДМАК при ионной силе 0,01 (1), 0,1 (2), 0,5 (3) и 1 г-мол/л (4)

Рис. 7. Кривые потенциометрического титрования ППДМАК при 25° (1), 35° (2), 40° (3), 50° (4) и 55° (5)

бодных энергий ΔF_0 между структурированным и неструктуриванным состояниями макромолекул, можно определить природу сил, обуславливающих структурированное состояние ППДМАК. В связи с этим нами было проведено исследование температурной зависимости кривых потенциометрического титрования. Кривые pK от α при разных температурах (рис. 7) имеют одинаковый вид: на кривых имеется плато, величина которого с повышением температуры уменьшается, это делает кривые титрования ППДМАК сходными с кривыми титрования полиглутаминовой кислоты в области перехода спираль — клубок [16].

Обработка кривых титрования при 25, 35, 40, 50 и 55° была проведена по методу Зимма и Райса [17], предложенному для макромолекул, совершающих конформационный переход при ионизации, по формуле

$$\Delta F_0 = 2,3RT \int_0^1 (pK_\alpha - pK_{\alpha_1}) d\alpha$$

Значение интеграла, равное $\Delta F_0 / 2,3RT$, определяется как площадь между кривой pK_α , т. е. экспериментальной кривой, и кривой pK_{α_1} , экстраполированной с малых α до пересечения с кривой pK_α .

Проведенные методом графического интегрирования расчеты показали, что отношение $\Delta F_0 / 2,3RT$ уменьшается с ростом температуры (таблица), и разность свободных энергий ΔF_0 структурированного и неструктурированного состояний ППДМАК с увеличением температуры также уменьшается.

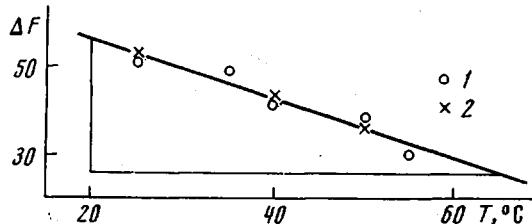
Полученные нами данные сходны с результатами, полученными для полилизина [18], для которого известно, что стабильность спиралеобразного состояния обусловлена водородными связями.

В случае же полиметакриловой кислоты разность свободных энергий структурированного и клубкообразного состояния макромолекул ΔF_0 пропорциональна абсолютной температуре [4], что авторы объясняют преобладающей ролью гидрофобных взаимодействий в стабилизации структуры полиметакриловой кислоты. Из представленной на рис. 8 зависимости ΔF_0 от температуры получены для 25° значения изменения энтропии $\Delta S =$

Значения $\Delta F_0/2,3RT$ и ΔF_0 для ППДМАК при различных температурах

Температура		$\Delta F_0/2,3RT$	ΔF_0 , кал/моль
°C	°K		
25	298	0,037	50,39
35	308	0,035	49,27
40	313	0,030	42,48
50	323	0,026	38,38
55	328	0,021	31,16

Рис. 8. Экспериментальная (1) и рассчитанная методом наименьших квадратов (2) зависимость изменения свободной энергии разрушения структурированного состояния ППДМАК от температуры



= 0,644 кал/г·моль и энтальпия $\Delta H = 242,3$ кал/моль. Это означает, что при разрушении структуры энтропия и энтальпия системы возрастают.

Результаты, полученные в данной работе, позволяют сделать вывод, что структурированное состояние макромолекул ППДМАК объясняется в основном наличием внутримолекулярных водородных связей, которым принадлежит главная роль в стабилизации структуры ППДМАК в водном растворе.

Выводы

1. Измерены вязкости полилизидина метакриловой кислоты (ППДМАК), обладающего свойствами слабого основания, в смешанных растворителях, воде, формамиде. Проверена применимость уравнения Фуосса и рассчитаны его константы.

2. Показано, что характер зависимости вязкости от состава растворителя в значительной степени обусловлен его влиянием на размеры макромолекул.

Для объяснения полученных закономерностей делается предположение о возможности существования вторичной структуры у молекул ППДМАК в воде и разрушения ее в смесях воды с формамидом и этанолом.

3. Из кривых потенциометрического титрования ППДМАК при разных температурах определено изменение термодинамических характеристик при конформационном переходе при ионизации. Сделано предположение, что структурированное состояние ППДМАК обусловлено водородными связями.

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Silberberg, I. Elias, A. Katchalsky, J. Polymer Sci., **23**, 259, 1957.
2. Т. Н. Некрасова, О. Б. Птицын, М. С. Шиканова, Высокомолек. соед., **A10**, 1530, 1968.
3. Э. В. Фрисман, М. А. Сибилева, Игусен Тхи Ким Нган, Т. Н. Некрасова, Высокомолек. соед., **A10**, 1834, 1968.
4. Т. Н. Некрасова, А. Г. Габриэлян, О. Б. Птицын, Высокомолек. соед., **A10**, 297, 1968.
5. A. Shizuo, Bull. Chem. Soc. Japan, **39**, 428, 1966.
6. В. Н. Цветков, С. Я. Любина, В. Е. Бычкова, И. А. Стрелина, Высокомолек. соед., **8**, 846, 1966.
7. С. М. Коцергин, В. П. Барабанов, И. Г. Федорова, Высокомолек. соед., **8**, 916, 1966.
8. R. F. Holt, B. Tamani, Polymer, **11**, 553, 1970.
9. У. Н. Мусаев, Т. М. Бабаев, С. Х. Насыров, Р. С. Тиллаев, Х. У. Усманов, Авт. свид. 296779, 1971; Бюлл. изобретений, 1971, № 2.
10. R. M. Fuoss, U. P. Strauss, J. Polymer Sci., **3**, 602, 1948.
11. R. J. Flory, W. Crescenzi, J. E. Mark, J. Amer. Chem. Soc., **86**, 146, 1964.
12. Т. М. Бирштейн, О. Б. Птицын, Конформации макромолекул, изд-во «Наука», 1964, стр. 338.
13. Т. Н. Некрасова, Е. В. Ануфриева, А. М. Ельяшевич, О. Б. Птицын, Высокомолек. соед., **7**, 913, 1965.
14. B. Ströbel, R. Gable, J. Amer. Chem. Soc., **76**, 5911, 1954.
15. F. H. Choudhury, S. M. Neale, J. Polymer Sci., **1**, 2881, 1963.
16. M. Nagasawa, A. Holtzer, J. Amer. Chem. Soc., **86**, 538, 1964.
17. B. H. Limm, S. A. Rice, Molek. Phys., **3**, 391, 1960.
18. J. Hermans, J. Phys. Chem., **70**, 510, 1966.

INVESTIGATION OF THE PROPERTIES OF METHACRYLIC ACID POLYPIPERIDIDE SOLUTIONS BY VISCOMETRY AND POTENTIOMETRY

*S. A. Tashmukhamedov, F. F. Nurgalieva, U. N. Musaev,
T. M. Babaev, R. S. Tillaev, Kh, U. Usmanov*

Summary

The change in the viscosity of methacrylic acid polypiperidide (MAPP) has been studied as affected by the mixed solvent composition, temperature and solution pH. The decrease in viscosity in the presence of formamide and ethyl alcohol additions is due to breaking of intramolecular hydrogen bonds. The temperature dependence of the change in free energy upon breaking of the structurized state of MAPP macromolecules has been studied by potentiometric titration. The thermodynamic characteristics of the conformational transition during ionization have been calculated.