

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XVII

## СОЕДИНЕНИЯ

№ 4

1975

УДК 541(64+183.12):547.341

### НЕКОТОРЫЕ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИВИНИЛФОСФОНОВОЙ КИСЛОТЫ И СОПОЛИМЕРОВ ВИНИЛФОСФОНОВОЙ КИСЛОТЫ

*Я. А. Левин, В. Г. Романов, Б. Е. Иванов*

Изучены ионизационные и вязкостные свойства поливинилфосфоновой кислоты и сополимеров винилфосфоновой кислоты. Показано, что в водных и водно-солевых растворах эти полимеры являются полиэлектролитами с очень резко выраженным и трудноподавляемым влиянием ионизации на упомянутые свойства. Наличие в каждом элементарном звене поливинилфосфоновой кислоты потенциально двухосновного фосфоратного фрагмента приводит к сильному альтернированию электростатического потенциала вдоль цепи при высоких плотностях заряда.



простейший фосфорорганический полимер винильного типа, свойства которого до сих пор почти неизвестны [1]. Кроме того ПВФК — первый представитель полиэлектролитов с двухосновным кислотным остатком в каждом элементарном звене. Такие полиэлектролиты в принципе способны дать при ионизации обоих кислых атомов водорода очень высокие локальные плотности заряда. При полной ионизации ПВФК должна образоваться группа  $-\text{PO}_3^{2-}$ , которую, в отличие от всех известных случаев, очевидно, можно моделировать не одиночным, а двойным элементарным зарядом. Такая особенность дважды ионизированной ПВФК позволяет ожидать у ее растворов несколько особых полиэлектролитных свойств, отличающихся, например, от свойств полностью ионизированной полималеиновой кислоты с таким же суммарным зарядом [2], так как у ПВФК электростатический потенциал вдоль цепи должен альтернировать гораздо резче.

В данном сообщении приведены некоторые полиэлектролитные свойства (кислотность, вязкость) водных растворов ПВФК и отчасти сополимеров винилфосфоновой кислоты (ВФК) с акриловой (АК) и метакриловой кислотами (МАК). Полиэлектролитное поведение этих объектов может служить моделью некоторых аспектов поведения нерастворимых полиэлектролитов — ионообменников с фосфонокислотными группами. Такие ионообменники приобретают сейчас весьма обширные и важные области применения [3].

Для исследования использовали образцы ПВФК, полученные радикальной полимеризацией ВФК [1]. ПВФК очищали двукратным переосаждением из воды в диоксан и высушивали в вакууме до постоянного веса при 60°. Содержание в образце ПВФК, определенное анализом на фосфор, составляло 72–85% (остальное — прочно удерживаемая вода). Сушка в более жестких условиях приводила к уменьшению растворимости ПВФК, вероятно, за счет спшивания [1]. Сополимеры ВФК [1] очищали трехкратным переосаждением из этанола в серный эфир и сушили в вакууме при 60° до постоянного веса. Воду для приготовления исследуемых растворов очищали двукратной перегонкой с перманганатом калия. Определение вязкости проводили в вискозиметре Уббеледе при  $25,00 \pm 0,01^\circ$ , поправку на кинетическую энергию не учитывали. Потенциометрическое титрование (0,025 г в 25 мл растворителя) 0,093 водным раствором KOH проводили при  $20-22^\circ$  с помощью автоматического потенцио-

графа со стеклянным электродом Potentiograph E-336, точность определения составляла 0,05 единицы pH. Для защиты от углекислого газа во всех опытах по титрованию растворы продували аргоном. Расчет степеней ионизации  $\alpha$  ПВФК проводили аналогично [4] с учетом разбавления и принимая для  $\alpha=1$  ионизацию всех ионизуемых групп.

**Потенциометрическое титрование.** На рис. 1 представлены кривые потенциометрического титрования водных и водно-солевых растворов ПВФК. Как и у всех полиэлектролитов, эти кривые растянуты. В противоположность мономерной ВФК [5] или полному структурному аналогу ВФК — изопропилфосфоновой кислоте (ИПФК) [6], на этих кривых отсутствуют различимые плато или задержки (один максимум на дифференциальных кривых), которые можно было бы отнести к последовательному титрованию ПВФК по первой и второй гидроксильным группам при фосфоре, полимерные эффекты ведут к очень сильному перекрыванию этих процессов. Добавление KCl вплоть до концентрации 0,75 моль/л не снимает этих эффектов и не приводит к раздельному титрованию обеих групп, однако заметно увеличивает кислотность ПВФК за счет понижения электростатического потенциала цепи низкомолекулярным катионом. Растворы ПВФК, в отличие от растворов поликарбоновых кислот, имеют значительную кислотность; степень ионизации ПВФК уже до добавления щелочи для исследуемой концентрации составляла 0,1—0,3 в зависимости от наличия и концентрации KCl. Однако при дальнейшей ионизации кислотность оставшихся ионогенных групп падает настолько сильно, что в использовавшихся условиях в водных растворах удается четко проследить титрование только до  $\alpha=0,6$ , что формально соответствует 20%-ной ионизации по второму гидроксилу, и только в 0,75 н. растворе KCl — до  $\alpha=0,75$ . Рис. 2 дает представление об изменении pH по ходу ионизации ПВФК, исходя из определения pK

$$pK(\alpha) = pH + \lg \frac{\alpha}{1-\alpha}$$

В водном растворе  $pK(\alpha)$  вплоть до  $\alpha \approx 0,2$  остается почти постоянной, составляя  $\sim 3,5$ , что намного меньше кислотности неполимерных фосфоновых кислот по первой ступени ионизации; в частности, для ИПФК  $pK_1=2,66$  [6]. Однако уже при  $\alpha=0,55$   $pK(\alpha)$  ПВФК достигает  $pK$  ИПФК (8,44) [6] и при  $\alpha=0,60 \sim 10$ . Выше  $pK 10$ , что соответствует  $pH 10,58$ , корректное определение  $\alpha$  и  $pK$  в водных растворах потенциометрическим методом невозможно. Из рис. 2 видно также, что влияние KCl на  $pK(\alpha)$  сходно по характеру при всех pH и имеет тенденцию к насыщению при увеличении нормальности KCl( $\alpha$ ).

Кривые потенциометрического титрования водных растворов ПВФК практически не спрямляются в координатах уравнения Керна — Качальского — Спитника  $pK(\alpha) = pH + n \lg \frac{\alpha}{1-\alpha}$  даже около  $\alpha=0,5$ . Для солевых

растворов около  $\alpha=0,5$  наблюдаются протяженные линейные участки, однако величина  $n$  очень велика, достигая значения 8,9 для  $\alpha=0,75$ , что намного больше величин, обычно наблюдаемых для полиэлектролитов карбоксилатного ряда. Настолько, насколько отклонение  $n$  от единицы может считаться мерой влияния «полимерных эффектов» на ионизацию кислотных групп [7], полученный результат может считаться показательным в смысле демонстрации очень резкого влияния ионизации ПВФК на кислотность оставшихся кислых групп.

Форма зависимости  $pK$  ПВФК от  $\alpha$  (рис. 2) (S-образность в начале титрования и затем линейная зависимость  $pK$  от  $\alpha$ ) в соответствии с существующими теориями [8—12], позволяет считать, что для не очень

больших  $\alpha$  электростатическая свободная энергия и определяемая ею форма кривой титрования связаны со взаимодействием дискретных заряженных групп вдоль цепи, а при больших  $\alpha$  основную роль играет взаимодействие заряженной цепи как целого с ионной «шубой», которая в этих условиях достаточно плотна. Это же подтверждает зависимость  $pK$  от  $\lg a$  для разных  $\alpha$  (рис. 3). Как предсказывает теория [13], для равномерно заряженного цилиндра указанная зависимость должна быть линейной

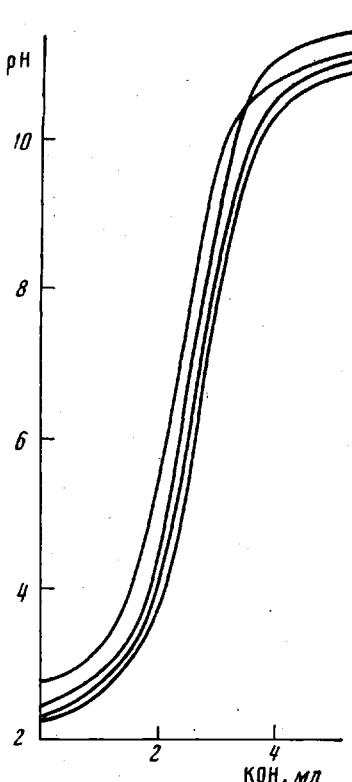


Рис. 1

Рис. 1. Кривые титрования ПВФК в воде (1), в 0,1 (2); 0,5 (3) и 0,75 н. KCl (4)

Рис. 2. Зависимость  $pK(\alpha)$  от  $\alpha$ . Обозначения кривых см. на рис. 1

Рис. 3. Зависимость  $pK(\alpha)$  от  $\lg a$  при  $\alpha=0,3$  (1); 0,4 (2); 0,5 (3) и 0,6 (4)

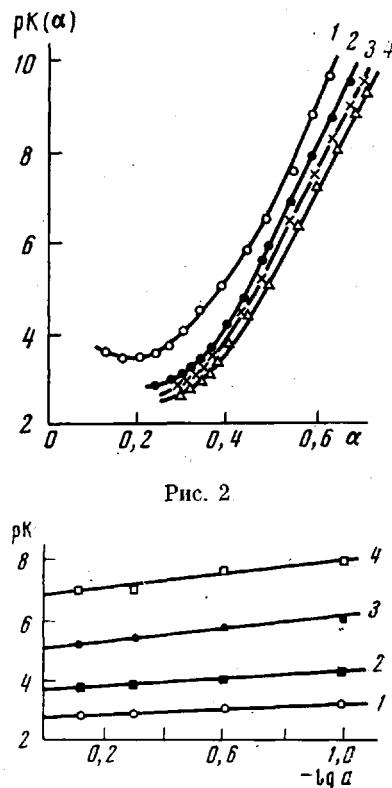


Рис. 2

Рис. 3

с тангенсом угла наклона, равным единице. Для ПВФК, как видно из приведенных ниже данных, это выполняется лишь для  $\alpha \geq 0,5$  и лишь при таких высоких степенях ионизации ПВФК может быть моделирована равномерно заряженным цилиндром.

$\frac{\alpha}{d\lg a}$	0,3	0,4	0,5	0,6
	0,33	0,66	1,0	1,0

Для  $\alpha < 0,5$  зависимость  $pK(\alpha)$  от  $\lg a$  остается линейной, но наклон резко падает, что свидетельствует о заметном вкладе в электростатический потенциал взаимодействий дискретных зарядов вдоль цепи. Значение  $\alpha = 0,5$  для ПВФК соответствует  $\alpha = 1$  для одноосновных поликислот типа поликарболовой (ПАК), но при этом в случае одноосновных поликислот каждое звено заряжено одинаково, а в случае ПВФК это выполняется лишь в

среднем, так как наиболее вероятно беспорядочное чередование незаряженных, однократно и двукратно заряженных звеньев, что приводит к флюктуациям потенциала вдоль цепи. Именно это может быть основной причиной отступления ПВФК от модели равномерно заряженного цилиндра даже при очень высоких плотностях заряда.

**Вязкость.** Исследование вязкостных свойств водных растворов ПВФК выявляет очень ярко выраженный эффект полизелектролитного набухания (рис. 4, а). Этот эффект четко проявляется при всех исследованных кон-

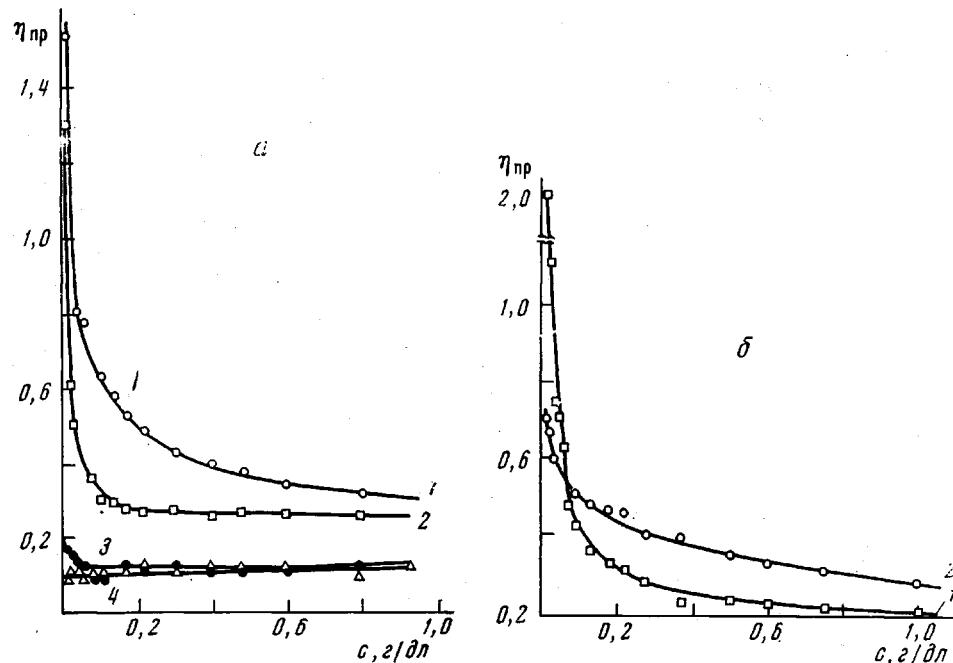


Рис. 4. Зависимость приведенной вязкости от концентрации:  
а — ПВФК: 1 — в воде; 2 — 0,1 н.; 3 — 0,5 н.; 4 — 0,75 н. KCl; б — сополимеров ВК: в водных растворах: 1 — с MAK (16% ВФК), 2 — с АК (17% ВФК)

центрациях поликислоты ( $c \leq 1 \text{ г/дл}$ ). Значения  $\eta_{\text{пр}}$  монотонно увеличиваются, и следовательно, при набухании клубка макромолекулы ПВФК, связанным с ее диссоциацией, не возникает специфических конформаций. Добавление низкомолекулярного электролита KCl приводит к экранированию заряженных участков цепи и к уменьшению  $\eta_{\text{пр}}$  для всех разбавлений, однако лишь для растворов, содержащих 0,5 и 0,75 моль/л KCl, отмечается уменьшение  $\eta_{\text{пр}}$  с разбавлением; полное же подавление набухания для всех исследованных концентраций ( $0,03 \leq c \leq 0,8 \text{ г/дл}$ ) достигается лишь при 0,75 моль/л KCl. Раннее появление эффекта набухания и чрезвычайно большие количества низкомолекулярного электролита, необходимые для его давления, выделяет ПВФК среди других приэлектролитов. Этот вывод находится в согласии с наблюдениями Аркуса и Мэтьюса [14], отметившими, что сополимер ВФК со стиролом (полученный гидролизом сополимера с ее диэтиловым эфирем), подобно ДНК, резко отличается от других полизелектролитов в смысле нечувствительности вязкости к добавкам NaCl.

Увеличение нормальности KCl в растворах ПВФК в области полного подавления полизелектролитного набухания приводит лишь к очень малому изменению приведенной вязкости для достаточно большого интервала  $a$ , что необходимо для определения свободного члена  $D$  в трехпараметровом уравнении Фуосса [15], описывающем концентрационную зави-

СИМОСТЬ ВЯЗКОСТИ Растворов ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ

$$\eta_{\text{пп}} = \frac{A}{1+B\sqrt{c}} + D$$

посредством экстраполяции к  $a \rightarrow \infty$  линейной зависимости  $[\eta]^{\nu_2}$  от  $a^{-\nu_2}$ , принимая, что  $D = \lim_{a \rightarrow \infty} [\eta]$  [15]. Обработка результатов по двухпарамет-

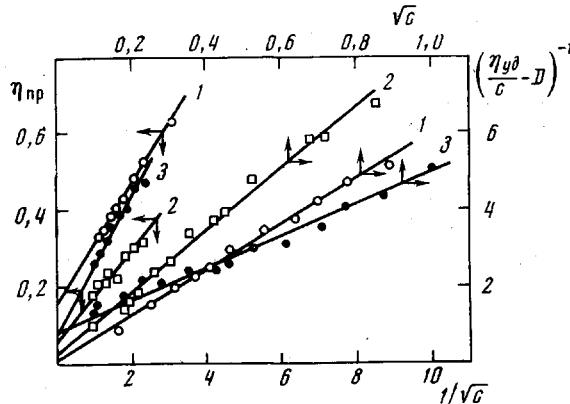


Рис. 5. Нахождение параметров уравнения Фуосса водных растворов ПВФК (1) и сополимеров ВФК с МАК (16% ВФК) (2) и с АК (17% ВФК) (3)

ровому уравнению Фуосса  $\eta_{\text{пп}} = \frac{A}{1+B\sqrt{c}}$  без константы  $D$  не дает линей-

ной зависимости  $1/\eta_{\text{пп}} = \frac{1}{A} + \frac{B}{A}\sqrt{c}$  и не позволяет определить константу

$A = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{\text{уд}}}{c} = [\eta]$ . Вязкость водных растворов ПВФК не подчиняется также уравнению Либерти – Стивала [16].

Однако наши экспериментальные данные в области больших  $c$  хорошо описываются уравнением Фалькенхагена – Вернона [17]  $\eta_{\text{уд}} = A'\sqrt{c} + B'c$ , которое можно представить в виде

$$\eta_{\text{пп}} = A' \frac{1}{\sqrt{c}} + B'$$

Легко заметить, что в такой форме это уравнение является предельной формой уравнения Фуосса для больших  $c$  и константа  $B'$  имеет тот же физический смысл, что и константа  $D$  в трехпараметровом уравнении Фуосса ( $\eta_{\text{уд}}/c$  при  $c \rightarrow \infty$ ), т. е. характеризует размеры полностью неионизированной макромолекулы полимера. Определение константы  $B'$  не связано с исследованием растворов, содержащих низкомолекулярный электролит. Этот параметр можно определить при помощи графического построения линейной зависимости  $\eta_{\text{уд}}/c$  от  $1/\sqrt{c}$  и экстраполяции значения  $\eta_{\text{уд}}/c$  к бесконечной большой концентрации полиэлектролита. Построив такую зависимость (рис. 5), можно определить  $B'$  и  $A'$ . Приняв  $B' = D$ , оказалось возможным получить прямолинейную фуоссовскую зависимость (рис. 5) и по ней определить  $A$ ,  $B$  и  $[\eta] = A + D$ .

Параметр	$A$	$B$	$D$	$[\eta]$
ПВФК	10,0	65,0	0,14	10,14
Сополимер с МАК (16% ВФК)	5,0	41,0	0,05	5,05
Сополимер с АК (17% ВФК)	1,1	3,6	0,07	1,17

Концентрационные зависимости  $\eta_{sp}$  сополимеров, как и в случае ПВФК, показывают непрерывный рост приведенной вязкости с разбавлением (рис. 4, б), что указывает на отсутствие специфических конформаций. Параметры уравнения Фуосса для сополимеров, полученные вышеописанным способом (рис. 5), приведены выше.

Институт органической и физической химии  
им. А. Е. Арбузова

Поступила в редакцию  
30 XI 1973

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Я. А. Левин, Б. Г. Романов, Е. Е. Иванов, Высокомолек. соед., *B16*, 552, 1974.
2. J. A. Lang, W. A. Pawelich, H. D. Glarey, J. Polymer Sci., *A1*, 1123, 1963.
3. Ж. Г. Засецина, С. Я. Мирлина, В. А. Каргин, Докл. АН СССР, *181*, 607, 1968; Ю. А. Лейкин, В. Ратайчак, Химия и технол. высокомолек. соед., *3*, 86, 1971.
4. M. Mandel, Europ. Polymer J., *6*, 6, 1970.
5. F. Rochlitz, V. Vilsek, Angew. Chem., *74*, 970, 1962.
6. P. S. Gruftis, G. M. Kosolapoff, J. Amer. Chem. Soc., *75*, 3379, 1953.
7. A. Katchalski, P. Spitznik, J. Polymer Sci., *2*, 432, 1947.
8. A. Katchalski, J. Mazur, P. Spitznik, J. Polymer Sci., *23*, 513, 1957.
9. S. Lifson, B. Kaufman, H. Lifson, J. Chem. Phys., *27*, 1356, 1957.
10. Т. М. Бирштейн, О. Б. Птицын, Конформации макромолекул, «Наука», 1964.
11. L. Kotin, M. Magusawa, J. Chem. Phys., *36*, 873, 1962.
12. Z. Alexandrowicz, A. Katchalski, J. Polymer Sci., *A1*, 3231, 1963.
13. Т. Н. Некрасова, Е. В. Ануфриева, А. М. Ельяшевич, О. Б. Птицын, Высокомолек. соед., *7*, 913, 1965.
14. C. L. Arkus, R. J. S. Mathews, Chem. Ind., *28*, 890, 1958.
15. В. М. Мягченков, В. Ф. Куренков, В. П. Антонова, Высокомолек. соед., *A12*, 1745, 1970.
16. P. Liberti, S. Stivala, J. Polymer Sci., *B4*, 137, 1966.
17. R. M. Fuoss, U. P. Strauss, J. Polymer Sci., *3*, 259, 1948.