

УДК 541.64 : 543.257.1

ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ СУСПЕНЗИИ  
СШИТОЙ ПОЛИМЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ*Н. П. Кузнецова, Р. Н. Мишаева, Л. Р. Гудкин,  
Е. В. Ануфриева, В. Д. Паутов, Г. В. Самсонов*

Получена водная суспензия макросетчатого карбоксильного катионита на основе метакриловой кислоты и этилендиметакриламида (2,5 мол.%) с размером частиц  $\sim 0,5 \text{ мкм}$ . Такая степень дисперсности позволила применить для исследования суспензии методы поляризованной люминесценции и потенциометрического титрования. В процессе ионизации цепи полиметакриловой кислоты (ПМАК) сетки ионита претерпевают переход из структурированной за счет гидрофобного взаимодействия формы в неупорядоченную. Этот переход осуществляется кооперативно и в узкой области степеней ионизации  $\alpha$ , как и в случае растворимой ПМАК. На кривых потенциометрического титрования в координатах  $pK - \alpha$  и  $pH - \lg(1-\alpha)/\alpha$  отчетливо видны три области, соответствующие структурированной, неупорядоченной формам и переходу между ними. Изучено влияние ионной силы раствора на процесс ионизации суспензии. Полученные результаты приложимы и к грубодисперсным суспензиям исследуемого катионита.

Среди проблем исследования физико-химических, в том числе электрохимических свойств сетчатых полиэлектролитов, имеются мало изученные задачи, к числу которых относится изучение подвижности и конформационного состояния полимерных участков цепей, заключенных между химическими узлами, создаваемыми кроссагентами, например поливинильными соединениями.

В данной работе проведено изучение методом потенциометрического титрования ионизации макросетчатого карбоксильного катионита — сополимера метакриловой кислоты и этилендиметакриламида (2,5 мол.%) [1]. Эти результаты сопоставлены с данными по внутримолекулярной подвижности (ВМП) цепей исследуемого сетчатого полимера, полученными методом поляризованной люминесценции (ПЛ).

Известно, что в процессе ионизации карбоксильных сетчатых полиэлектролитов происходит их набухание. В данном случае представляло наибольший интерес исследование процесса ионизации в диапазоне степени ионизации  $\alpha = 0-0,4$ , так как именно в этом интервале, как видно из рис. 1, происходит наиболее сильное изменение коэффициента объемного набухания  $K_{\text{наб}}$ , который увеличивается почти в 8 раз, достигая предельного значения, лимитируемого сетчатым каркасом.

Как известно, непосредственное титрование карбоксильных катионитов затруднено вследствие медленного установления равновесия обмена водород — натрий (5–7 суток) [2], и обычно проводится путем титрования отдельных навесок. Для проведения прямого потенциометрического титрования нами была получена тонкодисперсная отфракционированная неоседающая суспензия карбоксильного катионита с размером частиц  $\sim 0,5 \text{ мкм}$ , которая в дальнейшем будет условно обозначена ПМАК-С (полиметакриловая кислота — спицкая). Малый размер частиц позволил устранить кинетические затруднения при нейтрализации суспензии ПМАК-С щелочью.

Преимуществом полученной суспензии явилась также возможность исследовать ее спектроскопическими методами, например использовать метод поляризованной люминесценции [3] (для определения ВМП ПМАК-С). Исследование ВМП ПМАК-С с ковалентно присоединенными люминесцирующими группами \* [4] в процессе ионизации показало, что изменения обратной величины поляризации люминесценции  $1/P$  для суспензии симбатны изменениям этой величины для растворимой ПМАК и проявляются в особенно заметной степени в том же диапазоне величин  $\alpha$  (рис. 2).

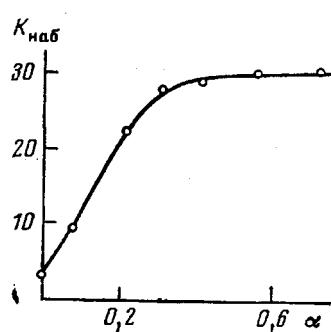


Рис. 1

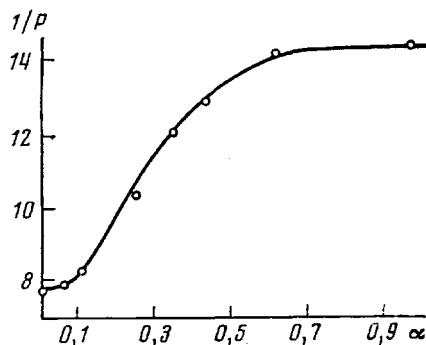


Рис. 2

Рис. 1. Набухание макросетчатого карбоксильного катионита при ионизации

Рис. 2. Зависимость обратной величины поляризации люминесценции от степени ионизации для суспензии ПМАК-С с ковалентно присоединенными люминесцирующими группами

Следует отметить, что эффект сетки сказывается на абсолютных величинах  $1/P$ . Он значительно снижает подвижность цепей ПМАК в сетчатом полизелектролите.

На основании данных по ВМП ПМАК [5, 6] при низких степенях ионизации до  $\alpha=0,15$  известно, что растворимая ПМАК структурирована за счет водородных связей и гидрофобного взаимодействия метильных групп. При степенях ионизации выше 0,4 ПМАК представляет собой неупорядоченный клубок с высокой ВМП. Переход одной формы полизелектролита в другую имеет место, когда энергия электростатического отталкивания ионизированных групп становится соизмеримой с энергией водородных связей и гидрофобного взаимодействия между остатками метакриловой кислоты. Этот переход происходит кооперативно в узком интервале степени ионизации. Аналогичная ситуация имеет место при изменении внутримолекулярной подвижности в суспензии ПМАК-С в процессе ионизации, как это следует из рис. 2. На рис. 3 и 4 приведены зависимости, полученные из данных потенциометрического титрования водных суспензий ПМАК-С, на которых можно четко проследить явления конформационного изменения сополимера. Из сопоставления этих данных с результатами определения ВМП (рис. 2) видно, что отдельные участки на кривых потенциометрического титрования (кривая 1 на рис. 3 и 4) соответствуют определенным областям изменения обратной величины поляризации люминесценции. Первый участок (область  $\alpha=0-0,13$ ) относится к структурированной форме ПМАК-С (I), диапазон  $\alpha$ , равный 0,13–0,36, отвечает кооперативному переходу от структурированной к развернутой форме (I–II) и, наконец, область  $\alpha>0,36$  соответствует неупорядоченной форме цепей ПМАК-С (II). Из графических построений можно определить величины кажущейся константы ионизации при  $\alpha=0,5$  ( $pK$ ), величину  $pK$

\* Авторы приносят глубокую благодарность М. Г. Краковику за введение люминесцирующей группы в ПМАК-С.

перехода I-II. Из рис. 3 видно, что величины рК в процессе ионизации ПМАК-С для структурированной и неупорядоченной форм возрастают, а в области перехода остаются постоянными. Выражая данные потенциометрического титрования ПМАК-С в координатах pH от  $\lg(1-\alpha)/\alpha$  (рис. 4),

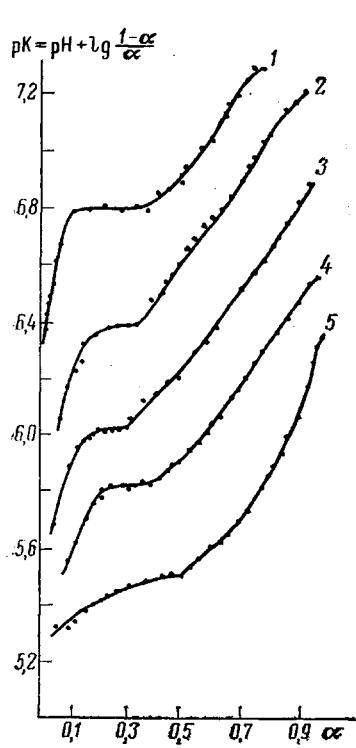


Рис. 3

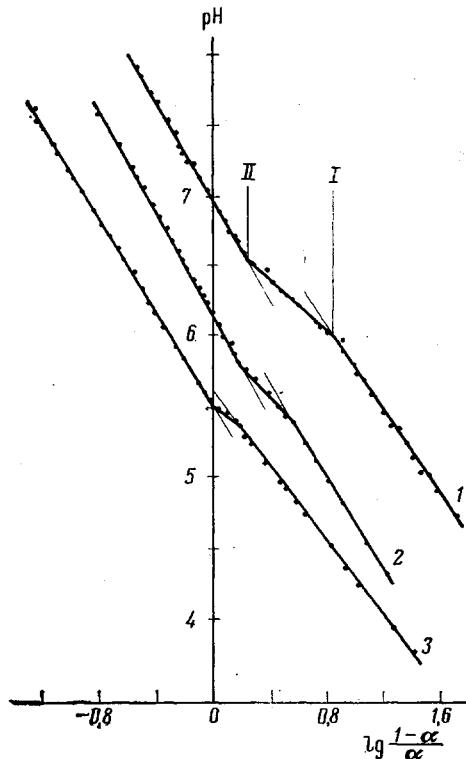


Рис. 4

Рис. 3. Изменение величины рK в процессе титрования супсепзии ПМАК-С в ее водных растворах с концентрацией NaCl: 0,001 (1), 0,01 (2), 0,05 (3), 0,15 (4) и 0,5 н. (5)

Рис. 4. Кривые титрования супсепзии ПМАК-С при вариации ионной силы раствора с помощью NaCl: 0,001 (1), 0,1 (2) и 0,5 н. (3) (I —  $\alpha_1=0,13$ , II —  $\alpha_2=0,36$ )

по углу наклона прямой ( $pK = pH + n \lg(1-\alpha)/\alpha$ ) можно определить параметр  $n$ , характеризующий взаимное влияние полимерных цепей сетки для двух форм ПМАК-С ( $n_I$  и  $n_{II}$ ).

В таблице приведены величины  $pK$ ,  $pK_n$ ,  $n_I$ ,  $n_{II}$ ,  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$ ,  $\alpha_{1/2}^{II}$ , полученные из кривых титрования супсепзии ПМАК-С.

Различие во взаимодействии полимерных цепей в области низких (I) и высоких (II) степеней ионизации ПМАК-С находит свое отражение в величинах  $n_I=1,4-1,48$  и  $n_{II}=1,64-1,75$  при всех ионных силах.

Ионная сила внешнего раствора, создаваемая NaCl, влияет на кислотность ионита, ослабляя электростатическое поле, возникающее в сетке по мере ионизации карбоксильных групп (эффект экранирования). Поэтому действие сил отталкивания тем слабее, чем выше ионная сила раствора. Действие нейтральных солей на процесс ионизации катионитов, как было показано [7], может быть описано эмпирическим уравнением

$$\bar{pK} = pK_0 - \beta \lg \mu,$$

где  $pK_0$  — отрицательный логарифм константы ионизации ионита при  $\lg \mu=0$ ;  $\beta$  — коэффициент пропорциональности. Влияние концентрации соли на величины  $\bar{pK}$  (прямая 1) и  $pK_n$  (прямая 2) представлено на

рис. 5, а. С увеличением ионной силы раствора область перехода I-II сдвигается в сторону более высоких степеней ионизации, так что при  $\mu=1$  величины кажущейся константы ионизации при  $\alpha=0,5$  и константы ионизации перехода I-II становятся равными. Обнаружена линейная зависимость величины  $\alpha_1$ , соответствующей началу конформационного перехода,

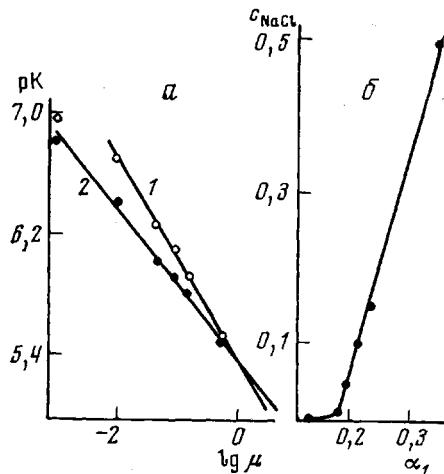


Рис. 5

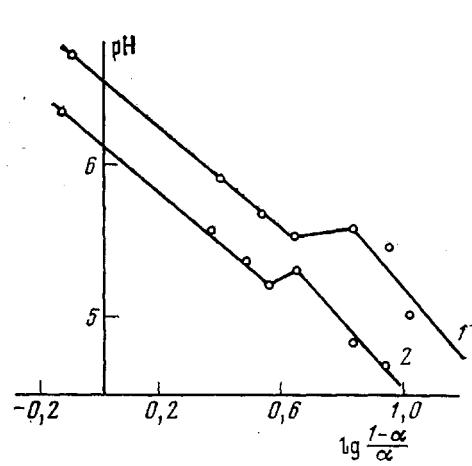


Рис. 6

Рис. 5. Зависимость  $pK$  (при  $\alpha=0,5$ ) (1) и  $pK_{II}$  (переход I – II формы) (2) для суспензии ПМАК-С от логарифма ионной силы раствора (а) и влияние концентрации  $NaCl$  на начало перехода I-II форм в суспензии ПМАК-С ( $\alpha_I$ ) (б)

Рис. 6. Кривые титрования макросетчатого карбоксильного катионита (зернение 80–125 мкм) при концентрациях  $NaCl$ : 0,05 (1) и 0,15 н. (2)

от концентрации соли внешнего раствора (за исключением очень разбавленных растворов 0,001  $NaCl$ ) (рис. 5, б).

Можно предполагать, что аналогичный процесс изменения ВМП цепей ПМАК в суспензии ПМАК-С при ионизации имеет место и для частиц

#### Данные потенциометрического титрования суспензии ПМАК-С

$\mu$	$pK$	$pK_{II}$	Область перехода		$\alpha_{1 2}^{II}$	$n_I$	$n_{II}$
			$\alpha_1 - \alpha_2$	$\alpha_{1 2}^{II}$			
0,001	6,95	6,8	0,13–0,36	0,25	1,46	1,68	
0,01	6,69	6,4	0,18–0,29	0,24	1,48	1,67	
0,05	6,25	6,0	0,20–0,27	0,23	1,41	1,65	
0,10	6,10	5,9	0,21–0,27	0,24	1,40	1,75	
0,15	5,93	5,8	0,24–0,37	0,30	1,45	1,66	
0,5	5,52	5,5	0,40–0,49	0,45	1,20	1,64	

Примечание.  $\alpha_{1|2}^{II}$  — степень ионизации ПМАК для середины перехода I-II;  $\mu$  — ионная сила раствора.

размером  $\sim 100$  мкм. С этой целью было проведено титрование стандартным методом отдельных навесок исследуемого катионита с размером зерен 80–125 мкм. Как видно из рис. 6, в области степеней ионизации 0,1–0,3 имеет место разброс точек, который можно приписать перегибу, соответствующему переходу I-II полимерных цепей сетки.

Таким образом, сопоставлением данных потенциометрического титрования и метода ПЛ показано, что тонкодисперсная водная суспензия ПМАК-С может существовать, как и растворимая ПМАК, в двух формах —

структурированной при малых степенях ионизации и неупорядоченной при больших. Переход между ними осуществляется кооперативно в узком диапазоне степеней ионизации.

Изучение сетчатой структуры полиэлектролитов позволяет глубже понять процессы связывания белков, в том числе ферментов без изменения их нативного состояния, а также осуществлять иммобилизацию ферментов в условиях обратимой и необратимой сорбции [8].

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
31 V 1976

#### ЛИТЕРАТУРА

1. A. A. Ваншейдт, B. A. Динабург, K. M. Генендер, C. H. Коробейникова, Авт. свид. 168427, 1963.
  2. A. R. Mathieson, R. T. Shet, J. Polymer Sci., 4, A-1, 2945, 1966.
  3. Е. В. Ануфриева, М. В. Волькенштейн, М. Г. Краковяк, Т. В. Шевелева, Докл. АН СССР, 182, 361, 1968.
  4. Е. В. Ануфриева, Ю. Я. Готлиб, М. Г. Краковяк, С. С. Скорогодов, Высокомолек. соед., A14, 1430, 1972.
  5. Т. Н. Некрасова, Е. В. Ануфриева, А. М. Ельяшевич, О. Б. Птицын, Высокомолек. соед., 7, 913, 1965.
  6. J. C. Leyte, M. Mandel, J. Polymer Sci., A2, 1879, 1964.
  7. З. С. Табидзе, Л. Ф. Яхонтова, Б. П. Брунс, К. М. Салладзе, Пласт. массы, 1963, № 3, 333.
  8. Н. Н. Кузнецова, К. М. Рожецкая, Б. В. Москвичев, Л. К. Шатаева, А. А. Селезнева, И. М. Огороднова, Г. В. Самсонов, Высокомолек. соед., A18, 355, 1976.
-