

ВББ – ММА, что свидетельствует об ингибирующем влиянии звеньев стабилизатора на процесс термоокислительной деградации ПММА. На замедление реакции пиролиза оказывают влияние не только стабилизирующие группы, но и бензольные и бромметильные группы ВББ.

Ташкентский политехнический
институт им. А. Р. Беруни

Поступила в редакцию
10 XI 1976

ЛИТЕРАТУРА

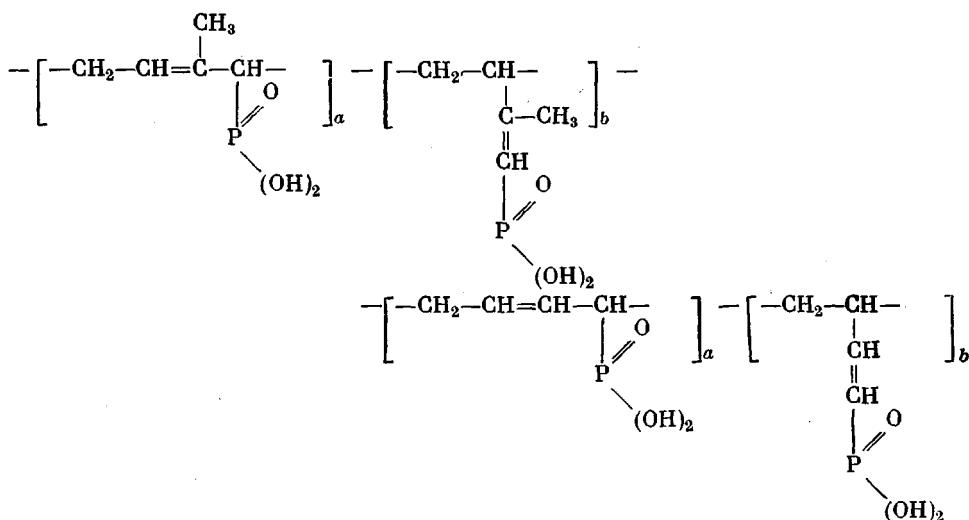
1. G. D. Jones, J. R. Runyon, *J. Ond. J. Appl. Polymer Sci.*, 5, 16, 452, 1961.
2. М. А. Аскarov, А. Т. Джалилов, Г. А. Бабаханов, Х. Рахматуллаев, Изв. вузов, Химия и химич. технол., 1974, № 1, 1020.
3. М. А. Аскarov, А. Т. Джалилов, Г. А. Бабаханов, К. М. Муминов, Х. Рахматуллаев, С. М. Хашимова, Сб. Синтез новых мономеров, ФАН, Ташкент, 1973, стр. 125.
4. F. R. Mcyo, F. M. Lewis, *J. Amer. Chem. Soc.*, 66, 594, 1944.
5. T. Alfrea, J. Price, *J. Polymer Sci.*, 2, 101, 1947.
6. Д. Хэм, Сополимеризация, «Химия», 1971.

УДК 541(64+183.12)

ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ДИЕНФОСФОНОВЫХ КИСЛОТ

*Шакиров Р. З., Курмаева А. И., Бренерман М. Л.,
Барабанов В. П., Шулгиндин С. В.*

Цель работы – изучение поведения синтезированных нами полидиенфосфоновых кислот в водных и водно-солевых растворах. Исследуемые полизопрен- (ПИФК) и полибутиддиенфосфоновые (ПБФК) кислоты



ПИФК ($a=30$ мол. %; $b=70$ мол. %); ПБФК ($a=b=50$ мол. %) относятся к классу полиэлектролитов с двухосновной кислотной группой в каждом элементарном звене [1]. Наличие равномерно размещенных ионогенных групп с высокой плотностью заряда может оказать существенное влияние на их поведение в растворе. При диссоциации поликислот образуется дианион, который можно моделировать двойным элементарным зарядом. Такая особенность дважды ионизированных ПИФК и ПБФК позволяет ожидать наличия полиэлектролитных свойств, отличающихся от свойств высокомолекулярных электролитов с таким же суммарным зарядом в элементарном звене (например, полималеиновой кислоты) [2].

Изучение свойств указанных полиэлектролитов может оказаться полезным при моделировании поведения сложных биологических объектов.

Получение полимеров. Дихлорангидриды изопрен- и бутадиенфосфоновых кислот получали по методике [3]. Гидролизом хлорангидридов в диоксане синтезированы соответствующие кислоты. Из кислот были получены нейтрализацией NaOH соответствующие натриевые соли. После удаления воды соли трижды перекристаллизовали из метанольного раствора. Получены белые кристаллы натриевой соли изопренфосфоновой и бутадиенфосфоновой кислот.

Для изопренфосфоновой кислоты выход 72% от количества взятого хлорангидрида. Найдено, %: С 28,49; 28,47; Н 4,23; 4,26; Р 14,51; 14,90. Вычислено, %: С 28,57; Н 4,28; Р 14,76.

Для бутадиенфосфоновой кислоты выход 83% от количества взятого хлорангидрида. Найдено, %: С 25,0; 24,4; Н 3,50; 3,48. Вычислено, %: С 24,49; Н 3,57; Р 15,81.

Полимеризацию проводили в ампулах с инициатором $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (0,05 вес.% от количества мономера). pH реакционной смеси доводили до 4,43 серной кислотой. Реакционную смесь освобождали от кислорода вакуумированием ($5 \cdot 10^{-4}$ torr). Запаянные ампулы помещали в термостат при 60°; после полимеризации содержимое ампул подвергали диялизу в целлофановых мешочках в течение 4 дней в дистиллированной воде; pH среды внутри мешочка поддерживали добавлением HCl (pH 2). После диялиза полимеры в виде белого порошка выделяли лиофильной сушкой. Образцы полимеров хранили в эксикаторе над P_2O_5 .

Для ПИФК найдено, %: С 40,39; 40,42; Н 4,81; 4,79; Р 21,02; 20,84. Вычислено, %: С 35,82; Н 5,22; Р 23,13.

Потенциометрическое титрование 0,01 н. водных растворов поликислот проводили с помощью pH-метра типа ОР-401-2. Титрант — 0,1 н. КОН. Измерение электропроводности проводили на установке [4]. Вязкость измеряли в вискозиметре Уббелоде при $25 \pm 0,01^\circ$. Структуру полимеров определяли с помощью ЯМР-Р³¹-спектров, аналогично [5].

На рис. 1 приведены изотермы эквивалентной электропроводности поликислот. Нелинейный характер зависимости $\lambda_i - \frac{1}{\sqrt{c}}$ для ПИФК и ПБФК свидетельствует об ассоциированном состоянии полиэлектролита в растворе.

Расчет констант ионизации проводили по результатам потенциометрических измерений.

Как видно из рис. 2, титрование поликислот в 2 н. водном растворе KCl приводит к изменению формы кривой потенциометрического титрования: скачки на кривой можно отнести к последовательному титрованию первой и второй кислотных групп при атоме фосфора. При титровании водных растворов исследуемых полиэлектролитов вывод протона из сферы влияния большого электростатического потенциала полииона, конформация которого стабилизируется водородными и гидрофобными связями, затруднен. Это приводит к неполному оттитровыванию поликислот и к сглаживанию различий между первой и второй ступенями ионизации. Потенциометрическое титрование поликислот в растворе KCl можно объяснить эффективным экранированием ионами металла диссоциированной группы

$\text{P}(\text{O}-\text{OH})^{\frac{1}{2}}$, что приводит к уменьшению влияния поля на отрыв протона от полииона и способствует дальнейшей и дифференцированной диссоциации фосфородержащей ионогенной группы. Средние кажущиеся константы диссоциации поликислот в точке полунейтрализации приведены в таблице.

Кривые титрования исследуемых поликислот в 0,5 н. KCl в координатах $\text{pH} - \lg \frac{a}{1-a} - a$ приведены на рис. 3. Наличие «плато» указывает на конформационные переходы, которые претерпевают макромолекулы

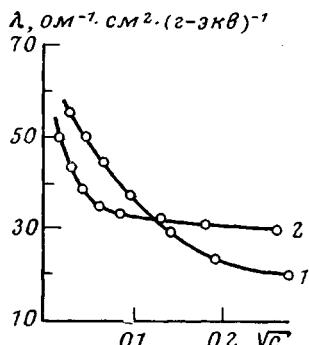


Рис. 1. Изотермы эквивалентной электропроводности водных растворов ПБФК (1) и ПИФК (2)

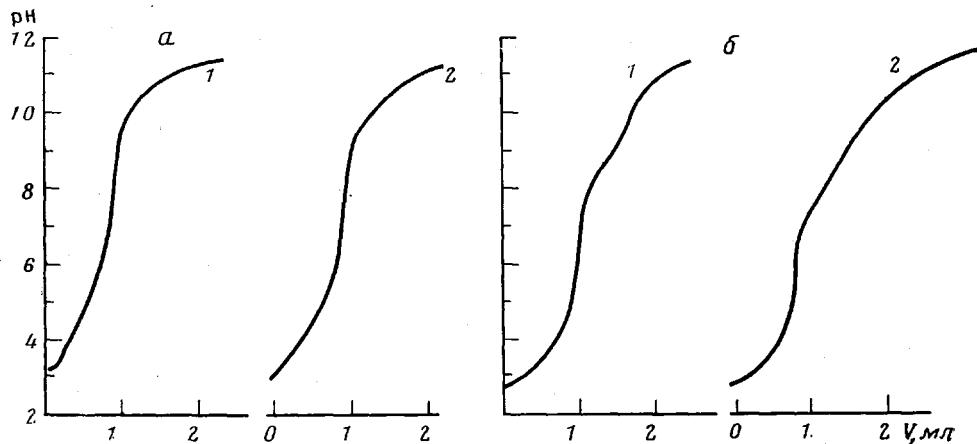


Рис. 2. Кривые потенциометрического титрования 0,01 н. растворов ПИФК (1) и ПБФК (2); *а* — без соли, *б* — в присутствии 2,0 н. раствора KCl

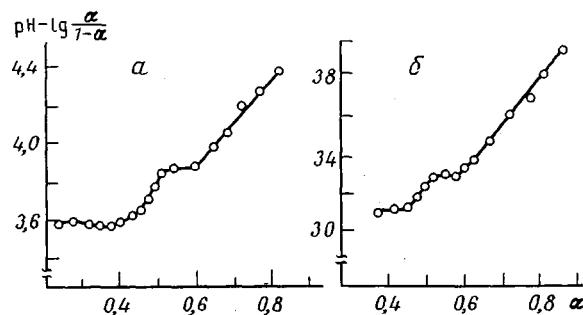


Рис. 3. Кривые потенциометрического титрования
в координатах $\text{pH} - \lg \frac{\alpha}{1-\alpha}$ для ПИФК (*а*)
и ПБФК (*б*) в 0,5 н. KCl при 25°

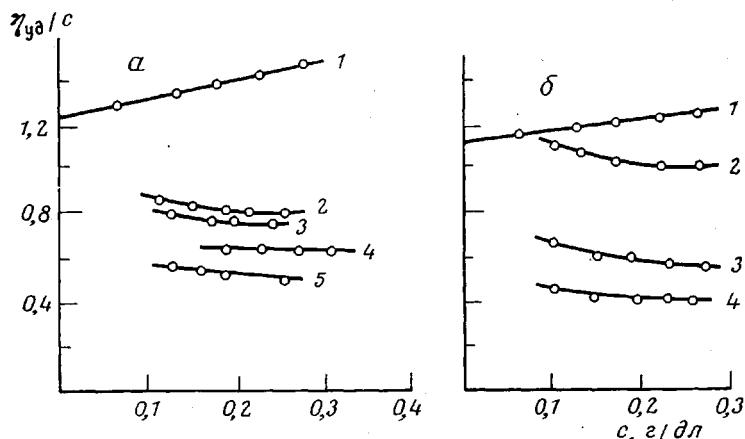


Рис. 4. Зависимость приведенной вязкости от концентрации для ПИФК (*а*) и ПБФК (*б*)

a: 1 — 0,02 н. HCl; 2—5 — растворы LiCl концентрации 1,4 (2), 1,5 (3), 1,7 (4) и 2 н. (5); *б:* 1 — 0,2 н. HCl, 2—4 — растворы NaCl 0,80 (2), 0,92 (3) и 0,95 н. (4)

в процессе титрования. Можно предположить, что конформации ПИФК и ПБФК при низких α стабилизованы как водородными, так и гидрофобными взаимодействиями. Причем гидрофобные взаимодействия должны быть более сильно выражены в ПИФК. В пользу этого свидетельствуют значения ΔF° конформационных переходов в ПИФК и ПБФК при 25°, которые равны соответственно 60 и 40 кал/моль (ΔF° вычисляли согласно [6]). Известно [7], что наличие низкомолекулярного электролита достаточно высокой концентрации оказывает существенное влияние на вклады водородного и гидрофобного взаимодействий в стабилизацию жесткого клубка, что должно находить отражение на кривых потенциометрического титрования исследуемых поликислот.

ПИФК и ПБФК в воде обладают ярко выраженным эффектом полиэлектролитного набухания. Небольшие значения рK для поликислот, обладающих ионогенной группой с высокой плотностью заряда, являются, по-видимому, причиной того, что добавление низкомолекулярного «нейтрального» электролита до довольно высоких концентраций (2 н. LiCl) не приводит к подавлению эффекта полиэлектролитного набухания (т. е. происходит увеличение степени диссоциации при разбавлении раствором LiCl — рис. 4). Зависимость $\eta_{\text{уп}}/c - c$ приобретает линейный характер в кислой среде (в 0,02 н. HCl, pH 1,63), pH который меньше, чем pH среды, создаваемой диссоциацией самого полиэлектролита (из данных потенциометрического титрования водных растворов поликислот $\alpha=0$, при

Значения кажущихся констант ионизации ПИФК и ПБФК

Концентрация KCl, г-экв/л	рK _{1 эф} (0,5)		рK _{2 эф} (0,5)	
	ПИФК	ПБФК	ПИФК	ПБФК
0	4,57	4,50	—	—
2	3,00	3,00	8,49	8,12

pH 2,2 для ПИФК и pH 2,0 для ПБФК), т. е. мы имеем растворы неионизованных поликислот. Необходимо отметить, что при сравнительно одинаковых значениях $[\eta]$ в 0,02 н. HCl (для ПИФК $[\eta]=1,1$; ПБФК — 1,21 дл/г) данные по приведенным вязкостям ПИФК и ПБФК сильно различаются (при $c=0,2$ г/дл для ПБФК $\eta_{\text{уп}}/c=10$, для ПИФК $\eta_{\text{уп}}/c=20$). Очевидно, в кислой области pH макромолекулы ПИФК в отличие от ПБФК в водных растворах образуют более компактные клубки, которые обусловлены не только водородными связями, но и гидрофобными взаимодействиями, что находится в согласии с результатами, полученными из потенциометрического титрования.

Казанский химико-технологический институт им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию
10 XI 1976

ЛИТЕРАТУРА

- Я. А. Левин, В. Г. Романов, Б. Е. Иванов, Высокомолек. соед., 417, 766, 1975.
- J. A. Lang, W. A. Pawelich, H. D. Glary, J. Polymer Sci., A1, 1123, 1963.
- Л. Н. Машляковский, Б. И. Ионин, Ж. общ. химии, 35, 1577, 1965.
- С. М. Кочергин, В. П. Барабанов, Труды Казанского химико-технол. ин-та им. С. М. Кирова, 1960, вып. 39.
- Л. Н. Машляковский, А. В. Догадкина, Б. И. Ионин, Ж. общ. химии, 44, 1211, 1974.
- B. Simm, S. Rice, Molek. Phys., 3, 391, 1960.
- Т. Н. Некрасова, Е. В. Ануфриева, А. М. Ельяшевич, О. Б. Птицын, Высокомолек. соед., 7, 913, 1965.