

УДК 541.64:543.422.4:547.39

**СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ В ИК-ОБЛАСТИ
СОПОЛИМЕРОВ 2-МЕТИЛ-5-ВИНИЛПИРИДИНА И АКРИЛОВОЙ
КИСЛОТЫ**

*Мосалова Л.Ф., Круглова Н.Д., Савинова И.В.,
Воронцов Е.Д., Евдаков В.П.*

Методом спектрофотометрического титрования в ИК-области изучены сополимеры 2-метил-5-винилпирдида и акриловой кислоты, полученные радикальной сополимеризацией этих мономеров в метаноле. Установлено, что кислотность звеньев акриловой кислоты увеличивается с ростом содержания пиридиновых групп в сополимере, а спектральные параметры этих групп меняются с изменением состава сополимера. Усиление электрохимических свойств звеньев акриловой кислоты в сополимерах по сравнению с полиакриловой кислотой, как и усиление основности пиридиновых групп в сополимерах, объясняется электростатическим взаимодействием этих групп в цепи.

Один из основных моментов физико-химического поведения синтетических полiamфолитов (ПАМ) в водных растворах связан с взаимным электростатическим влиянием его ионогенных составляющих, вследствие которого могут усиливаться электрохимические свойства каждого из компонентов [1–4].

В сополимерах, одним из компонентов которых является сильная кислота или основание, взаимное влияние групп прослеживается довольно четко [2–4]. Электролитное поведение сомономеров в сополимерах слабых непредельных кислот и оснований («слабых» ПАМ) исследовано недостаточно полно, хотя состояние ионизации основного компонента при различных значениях pH в широком интервале составов изучено для ряда сополимеров [1, 5], однако в литературе практически отсутствуют данные об электролитном поведении кислотного компонента в широкой области составов.

Настоящая работа посвящена изучению электролитного поведения звеньев акриловой кислоты (АК) в сополимерах 2-метил-5-винилпирдида (МВП) и АК различного состава методом спектрофотометрического титрования в ИК-области.

Условия снятия спектров подбирали на образцах полиакриловой кислоты (ПАК) с $M=150\,000$. Наиболее распространенный метод препарирования полимерных образцов — прессование с КBr [6]. Ранее при снятии ИК-спектров аминокислот было показано, что состояния ионизации лиофилизованного из раствора с определенным pH образца и данной аминокислоты в водном растворе практически идентичны [7]. Те же условия препарирования образцов были использованы Киппер и др. [8] при снятии ИК-спектров сополимеров метакриловой кислоты (51,4 мол.%) АК и МВП (48,6 мол.%). Мы проверили возможность использования этих условий приготовления образцов при ИК-спектрофотометрическом титровании ПАК. Для этого ПАК в водных растворах при различных значениях pH замораживали и лиофилизовали. Затем полимер смешивали с предварительно очищенным КBr. ИК-спектры снимали на приборе UR-10.

Как известно, процесс ионизации карбоксильных групп ПАК сопровождается постепенным ослаблением (вплоть до полного исчезновения) полосы 585 нм, соответствующей симметричным валентным колебаниям карбонильной группы, и появлением полосы 640 нм, соответствующей антисимметричным колебаниям ионизированной карбоксильной группы [9]. Таким образом, изменение относительных интенсивностей полос 585 и 640 нм полностью отражает процесс ионизации карбоксильных групп и может быть использовано для определения степени их ионизации α . Нами было показано, что изменение интегральной интенсивности рассматриваемых полос поглощения прямо пропорционально изменению их оптических плотностей, что по-

зволило упростить формулу для расчета α

$$\alpha = (D_n - D) / D_n \quad (\text{для полосы } 585 \text{ нм}) \quad (1)$$

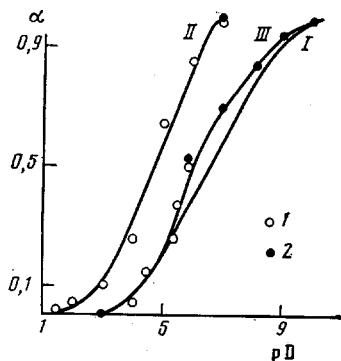
$$\alpha = D / D_i \quad (\text{для полосы } 640 \text{ нм}), \quad (2)$$

где D_n – оптическая плотность соответствующей полосы поглощения неионизованных звеньев АК; D_i – оптическая плотность соответствующей полосы поглощения ионизованных звеньев АК; D – оптическая плотность соответствующей полосы поглощения звеньев АК при данном рD.

На рис. 1 представлены зависимости α от рD для ПАК, полученные по данным потенциометрического титрования (кривая I) и ИК-спектроскопии (кривые II, III).

Рис. 1. Кривые потенциометрического (I) и спектрофотометрического титрования (II, III) ПАК в таблетках (II) и в растворе в D_2O (III):
1 – по полосе 585, 2 – 640 нм

Рис. 2. ИК-спектры водных (D_2O) растворов ПАК при значениях рD 2,82 (1); 4,32 (2); 6,23 (3) и 12,25 (4)



Барде и др. [9], исследуя конформационные превращения синдиотактической ПАК в растворе в D_2O с $c=5,6 \cdot 10^{-2}$ моль/л с помощью колебательных спектров, показали отсутствие всех видов водородной связи в кислоте неионизированной или ионизированной частично [9]. Анализ полученных нами ИК-спектров атактической ПАК подтверждает этот вывод (рис. 2). Действительно, в области 556–625 нм наблюдается лишь одна полоса поглощения 585 нм, тогда как димеризованная карбоновая кислота имеет характеристические карбонильные полосы $\nu_{as}C=O$ в области 582–595 и 595–610 нм [13].

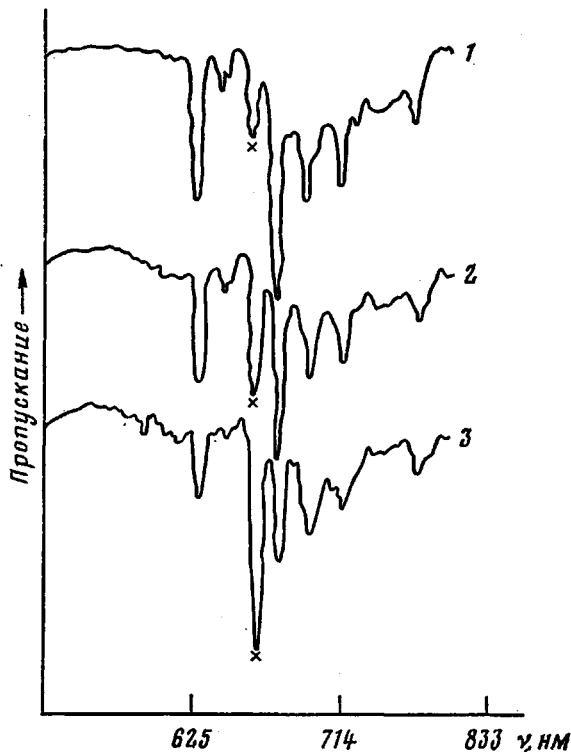


Рис. 3. ИК-спектры ПМВП в растворе в $CD_3OD : D_2O = 1 : 1$ при степенях дейтерирования б-пиридиновых групп 0,1 (1); 0,2 (2) и 0,4 (3)

Наблюданная полоса 589–585 нм, по-видимому, характеризует поглощение гидратированных (D_2O) карбонильных групп. Так, Фенеан показал, что в спектре водного раствора уксусной кислоты имеется полоса 584 нм, соответствующая колебаниям карбонильной группы, связанной водородной связью с молекулой воды $\text{---}C=O \dots \text{H---O---H}$ [13].

Построенная по рассмотренным спектрам усредненная кривая III также представлена на рис. 1. В данном случае сходимость результатов спектрофотометрического и потенциометрического титрования существенно выше. Однако с ростом α также наблюдается некоторое расхождение кривых ионизации ПАК, что, по-видимому, обусловлено увеличением ошибки прибора по мере уменьшения интенсивности полос 585 и 640 нм. Известно, что максимальная точность прибора может быть достигнута при работе с полосами поглощения, имеющими интенсивность в интервале 0,1–0,7.

При переходе к анализу ИК-спектров сополимеров следует учесть еще ряд моментов. Использование в качестве растворителя тяжелой воды ограничивает круг исследуемых сополимеров. Для наших исследований были взяты сополимеры, содержащие 22,36 и 45 мол. % звеньев АК.

Далее, области характеристических колебаний звеньев АК и МВП в сополимере частично перекрываются. Для выбора аналитических полос

поглощения $-COOD$ -групп были сняты ИК-спектры поли-2-метил-5-винилпиридина (ПМВП) с $M=47\,000$ при различных pD в растворе $CD_3OD : D_2O$ (1 : 1). Из рис. 3 можно видеть, что в области 655 нм наблюдается полоса, интенсивность которой увеличивается при дейтерировании МВП-групп. Эта полоса, по-видимому, относится к деформационным колебаниям связи $C-C$, соединяющей пиридиновое кольцо с полимерной цепью [14]. Хотя полосы 655 и 640 нм достаточно узкие, в спектрах сополимеров они перекрываются. Определение интенсивности полосы 640 нм путем разделения полос приводит к значительной ошибке при расчете сте-

Рис. 4. Зависимость оптической плотности полосы 585 нм от pD растворов ПАК (1) и сополимеров, содержащих 45 (2), 36 (3), 22 мол. % звеньев АК (4)

Рис. 5. Кривые спектрофотометрического титрования (ИК-область) ПАК (1) и сополимеров, содержащих 45 (2), 36 (3), 22 мол. % звеньев АК (4)

Рис. 6. Зависимость кажущейся константы ионизации pK_a от степени ионизации ПАК (1) и сополимеров, содержащих 45 (2), 36 (3) и 22 мол. % звеньев АК (4)

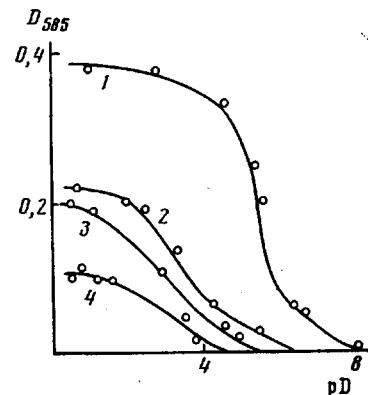


Рис. 4

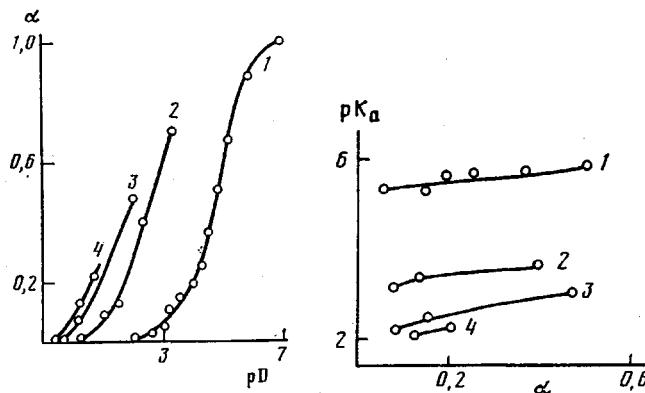


Рис. 5

Рис. 6

пени ионизации α звеньев АК в сополимере, потому полоса 640 нм не может быть использована в этих расчетах.

Область 610–589 нм в спектре ПМВП остается открытой при всех значениях pD . Итак, для определения степени ионизации звеньев АК в сополимере была использована лишь одна полоса 585 нм.

На рис. 4 представлены зависимости оптической плотности пика 585 нм от pD для сополимеров различного состава и ПАК. Видно, что оптическая плотность полосы 585 нм существенно уменьшается при переходе от ПАК к сополимеру, что свидетельствует об изменении мольного коэффициента экстинкции звеньев АК с изменением состава сополимера. В таблице представлены значения мольного коэффициента экстинкции ε_{AK}^{max} звеньев АК в области pD , где практически все они неионизованы ($pD < 1$).

Из таблицы видно, что мольный коэффициент экстинкции существенным образом изменяется при изменении состава сополимера. Изменения ε_{AK}^{max} , по-видимому, связаны с изменением порядка чередования звеньев при изменении состава сополимера. Наиболее вероятные последовательности звеньев будут выступать в качестве структурных единиц, определяющих спектроскопические параметры входящих в них звеньев АК. По мере

изменения состава сополимера будет меняться и характер сольватации макромолекул, что также может оказаться на спектральных параметрах сомономерных звеньев.

Падение оптической плотности полосы 585 нм при переходе от ПАК к сополимеру значительно сужает область определения α с максимальной точностью. В частности, для образцов сополимера с содержанием звеньев АК 22 мол. % можно лишь оценить рD начала ионизации карбоксильных групп, а для образцов, содержащих 36 и 45 мол. % звеньев АК — построить начальные участки зависимости α от рD (рис. 5).

Из рис. 6 можно видеть, что с увеличением содержания звеньев МВП в сополимере рK₀ групп АК смещается в кислую область, что свидетельст-

Значения мольного коэффициента экстинкции звеньев АК в сополимере при рD<1

Состав сополимера, мол. %		рD	$\epsilon_{\text{АК}}^{\text{макс}}$
МВП	АК		
0	100	0,5	4,16
55	45	0,66	2,25
64	36	0,45	1,29
78	22	0,30	0,66

вует о значительном усилении кислотных свойств этих групп в сополимере по сравнению с ПАК.

Усиление электрохимических свойств звеньев АК в сополимере, как и ранее обнаруженное нами увеличение основности МВП-групп, по-видимому, объясняется их взаимным электростатическим влиянием.

Подобный эффект — усиление электрохимических свойств одного из компонентов в присутствии противоположно заряженного другого компонента — наблюдается при образовании кооперативных полимер-полимерных комплексов. Так, ранее нами при исследовании полиреакций между ПМВП, сополимером и ПАК в водных растворах методом потенциометрического титрования было показано, что ионизация звеньев АК в ПАК в присутствии ПМВП или сополимера наступает при меньших значениях рН, чем для свободной ПАК. При образовании кооперативных полимер-полимерных комплексов между ПАК и ПМВП или сополимером происходит, по-видимому, индуцированная ионизация цепочек ПАК на цепочках ПМВП или сополимера, несущих избыточный положительный заряд [15].

Таким образом, методом ИК-спектроскопии установлено, что кислотность звеньев АК в сополимере заметно выше, чем в ПАК, и существенным образом зависит от состава сополимера. Эти исследования позволяют сделать общий вывод о том, что для всех синтетических линейных статистических ПАМ независимо от силы электрохимических свойств входящих в них компонентов наблюдается усиление электрохимических свойств каждого из компонентов вследствие электростатического взаимодействия между ними.

ЛИТЕРАТУРА

1. Круглова Н. А., Савинова И. В. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 2, с. 282.
2. Roy-Chowdhury P., Kale K. M. J. Appl. Polymer Sci., 1972, v. 16, p. 2057.
3. Alfrey T., Pinner S. H. J. Polymer Sci., 1957, v. 23, p. 533.
4. Смирнов А. В., Лейкин Ю. А., Даванков А. Б., Коршак В. В. Высокомолек. соед. А, 1970, т. 12, № 7, с. 1480.
5. Kathalsky A., Miller I. R. J. Polymer Sci., 1954, v. 13, p. 57.
6. Stimson M. M., Donnel M. L. J. Amer. Chem. Soc., 1952, v. 74, № 7, p. 1805.
7. Калниньш К. К., Москвичев Б. В., Дмитренко Л. В., Б. Г. Беленъкий, Г. В. Самсонов, Изв. АН СССР. Серия химич., 1965, с. 1897.
8. Kipner A. И., Дмитренко Л. В., Птицын О. Б., Согомонянц Ж. С. Молек. биол., 1970, т. 4, вып. 2, с. 175.
9. Bardet L., Cassanas-Farbe G., Alain M. J. Molec. Struct., 1975, v. 24, № 1, p. 153.
10. Simon A., Mücklich M., Kunth D., Heintz G. J. Polymer Sci., 1958, v. 30, p. 201.
11. Gore R. C., Barnes R. B., Petersen E. Anal. Chem., 1949, v. 21, № 3, p. 382.

12. Бейтс Р. Определение pH. 2-е изд. исп. и доп. Л.: Химия, 1972, с. 200.
13. Feneant S. Compt. rend. Acad. sci., 1952, № 21, p. 1292.
14. Воронцов Е. Д., Панов В. П. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 11, с. 2412.
15. Савинова И. В., Федосеева Н. А., Евдаков В. П., Кабанов В. А. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 9, с. 2050.

Институт биофизики МЗ СССР

Поступила в редакцию
3.XI.1980

SPECTROPHOTOMETRIC TITRATION IN IR-REGION OF COPOLYMERS
OF 2-METHYL-5-VINYL PYRIDINE AND ACRYLIC ACID

*Mosalova L. F., Kruglova N. A., Savinova I. V.,
Vorontsov Ye. D., Yevdakov V. P.*

Summary

The copolymers of 2-methyl-5-vinyl pyridine and acrylic acid synthesized by radical copolymerization in methanol have been studied by spectrophotometric titration in IR-region. An increase of acidity of acrylic acid units with increasing of content of pyridine groups in copolymer and the change of spectral parameters of these groups with the change of copolymer composition was found. Enhancing of electrochemical properties of acrylic acid units in copolymers comparing with polyacrylic acid as well as an increase of basicity of pyridine groups in copolymers are explained by electrostatic interaction of these groups in the chain.
