

УДК 541.64:547 (39+551)

СИНТЕЗ И ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ ПОРИСТЫХ ПОЛИАМФОЛИТОВ, ВКЛЮЧАЮЩИХ ЗВЕНЬЯ МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ И *n*-ФЕНИЛЕНДИАМИНА

Шатаева Л.К., Вацин И., Блега М., Калал Я.,
Самсонов Г.В.

Исследованы кислотно-основные свойства плотносшитых пористых полiamфолитов с различным соотношением карбоксильных и аминогрупп в структуре. Показано, что кислотные и щелочные формы полiamфолитов имеют гистерезис потенциометрического титрования при концентрации нейтральной соли 0,1 н. Обсуждены возможные механизмы возникновения гистерезиса.

Известно, что пористые и гетеросетчатые полизлектролиты мало изменяют свой объем при изменении степени ионизации карбоксильных групп и проявляют повышенную конформационную устойчивость в достаточно широкой области изменения рН раствора [1]. В частности, изменение подвижности цепей в сетках полиметакриловой кислоты обнаруживает структурный кооперативный переход, который значительно сдвинут в область высоких степеней ионизации карбоксильных групп [2]. Можно предполагать, что водородной форме карбоксильных катионитов, имеющих более компактную структуру, свойственно некоторое «обобществление» протонов, которое проявляется и в кооперативном характере диссоциации [3], и в повышенной электропроводности водородных форм этих катионитов в кислой области рН [4, 5]. В таких сетчатых структурах полиметакриловой кислоты протоны ассоциированы с ионогенными группами одинаковой полярности. Представляло интерес изучить связывание протонов в сетках полизлектролитов, содержащих функциональные группы разной полярности. В данной работе изучено потенциометрическое титрование пористых полiamфолитов, содержащих карбоксильные и аминогруппы в разных соотношениях. При этом выбраны системы, в которых аминогруппы исходного сополимера ацилированы, что позволяет оттитровать независимо карбоксильные группы в сополимере заданного состава и структуры. После деацилирования аминогрупп процесс потенциометрического титрования определяется диссоциацией протонов от групп различной полярности, фиксированных на сетчатом полизлектролите.

В качестве исходных мономеров использовали метакриловую кислоту (МАК), этиленгликольдиметакрилат (ЭГДМА) и N-этил-N-(2-метакрилоилэтил)-N'-ацетил-*n*-фенилендиамин (АМВД). Исходным веществом для получения АМВД служил N-этил-N-(2-оксигидро-*n*-фенилендиаминсульфат, который превращали сначала в ацетилпропионовое, а затем оксигруппу этерифицировали метакрилоилхлоридом по методу [6]. Мономеры МАК и ЭГДМА дополнительно очищали по методике [5], АМВД перекристаллизовывали в системе толуол — этанол.

Синтез проводили в режиме осадительной сополимеризации, используя 66%-ную смесь мономеров в растворителе (циклогексанол : лауриловый спирт = 4 : 1 (по весу)) по методу [7], и инициатор 2,2'-азо-бис-(метилизобутират) в количестве 0,5% от веса мономеров. Сополимеризацию проводили в ампулах при 60°. Через 1 сут полученные блоки сополимеров выгружали, измельчали в ступке, фракционировали и отмывали от мономеров, растворителя и осадителя. Цель отмычки состояла в том, чтобы перевести сополимер в гидратированное состояние, не искажая его структуры, сформированной в процессе синтеза, пористость которой была исследована ранее [7]. Отмычку проводили в несколько этапов в аппарате Сокслета: сначала бензолом, затем этанолом, после чего смесью вода : этанол с добавлением 0,1 н. калиевой щелочи при многократной смене растворителей. При этом водно-щелочной спиртовой раствор

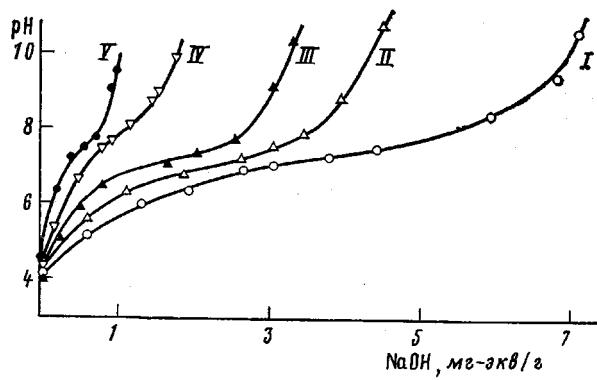


Рис. 1. Потенциометрическое титрование сополимеров серии К. Номера кривых соответствуют номерам образцов в табл. 1

заливали непосредственно в камеру с сополимером, а в нужную часть аппарата — этанол. На последнем этапе сополимеры выгружали и отмывали от этанола горячей водой на воронке Бюхнера, затем проводили двукратную кислотно-щелочную регенерацию 0,1 н. растворами соляной кислоты и натриевой щелочи. Сополимер в водородной форме отмывали от кислоты, слегка отжимали и подсушивали в вакууме до остаточной влажности 40–50%. Более глубокого высушивания не проводили во избежание сжатия пористой структуры. Полученные сополимеры — катиониты (К) содержали защищенную аминогруппу в звеньях *n*-фенилендиамина. Часть каждого сополимера серии К подвергали деацилированию кипячением в течение 3 ч в 5 н. соляной кислоте в колбе с обратным холодильником, отмывали от кислоты и слегка подсушивали. Таким образом, были получены полiamфолиты (ПА). Контрольные сополимеры, не содержащие звеньев АМВД или звеньев МАК, представляли собой пористый катионит I и анионит VI соответственно, некоторые свойства которых описаны прежде [5, 8].

Для всех сополимеров определяли удельный объем в набухшем состоянии для зернения 0,1–0,35 мм, используя мерные колонки и уравновешивая сополимеры поочередно с 0,1 н. соляной кислотой или 1 M раствором NH_4OH .

Сополимеры К и ПА в кислой (протонированной) форме (после обработки соляной кислотой) титровали потенциометрически 0,1 н. раствором натриевой щелочи. Навески сополимеров (15–20 мг) заливали раствором 0,1 н. хлористого натрия и добавляли определенный объем раствора титранта, так что суммарный объем системы составлял 15 мл. Флаконы укрепляли на установке для перемешивания и измеряли pH через 2, 3, 5 и 7 сут при барботировании азота во флакон. Аналогично проводили титрование щелочью (нейтрализованных) форм сополимеров — после обработки щелочью титровали 0,1 н. раствором соляной кислоты. В предварительных экспериментах было найдено, что равновесие в исследуемых системах устанавливается за 70–80 ч. Все растворы для титрования готовили на декарбонизованной воде. Растворы титрантов содержали 0,1 н. NaCl . При расчете количеств связанный щелочи или кислоты учитывали поправки на концентрацию ионов водорода или ионов гидроксила в равновесном растворе при $\text{pH} < 4$ или > 9 соответственно.

В табл. 1 представлены составы мономерных смесей и объемное набухание полученных сополимеров в кислых и щелочных растворах. Изменение объемов сополимеров серии К при переходе от водородной к нейтран-

Таблица 1

Состав и набухание (мл/г) сополимеров МАК и АМВД

Образец, №	Состав мономерной смеси мол. %			Удельный объем, мл/г			
	ЭГДМА	МАК	АМВД	К		ПА	
				HCl	NH ₄ OH	HCl	NH ₄ OH
I	25	75	0	3,7	5,6		
II	25	60	15	4,8	6,8	4,8	4,6
III	25	45	30	4,0	5,3	3,8	4,2
IV	25	30	45	5,1	5,8	5,1	4,7
V	25	15	60	5,1	4,6	5,2	5,2
VI	25	0	75	5,1	4,2	4,9	4,2

Таблица 2

Кислотно-основные характеристики сополимеров МАК и АМВД

Образец, №	$pK_{\text{хар}}$	n	Количество ионогенных групп в ПА, ммоль/г			
			карбоксильные группы		аминогруппы	
	серия К		расчет	по титрованию	расчет	по титрованию
I	7,0	2,0	6,6	6,8	0	—
II	6,8	1,6	4,1	4,3	1,0	0,85
III	6,7	1,3	2,6	3,1	1,7	1,0
IV	6,8	1,3	1,4	1,8	2,2	1,3
V	6,8	1,0	0,65	1,1	2,5	1,7
VI	5,0 *	2,2 *	0	—	2,8	1,9

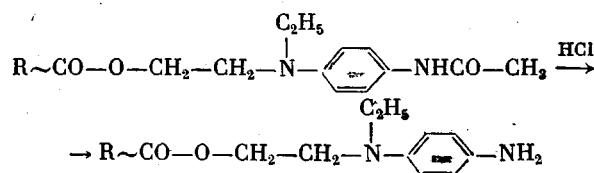
* По титрованию анионита (после деацетилирования) соляной кислотой.

лизованной форме соответствует обычному увеличению набухания для карбоксильных гетеросетчатых катионитов [3]. Сополимеры серии ПА сравнительно меньше изменяют свой объем при переходе от кислой к щелочной форме.

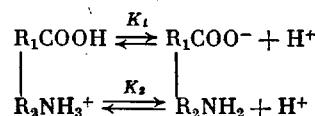
На рис. 1 приведены результаты потенциометрического титрования образцов I–V серии К. Точку перегиба на кривой титрования определяли дифференциальным методом, точку эквивалентности проверяли обратным титрованием, характеристическую константу ионизации $pK_{\text{хар}}$ и параметр кооперативности титрования определяли по методу Гендерсона — Гассельбаха. Содержание звеньев МАК в сополимерах серии К несколько завышено по сравнению с расчетным, по-видимому, из-за неполного вхождения спивателя ЭГДМА в структуру сополимера.

Полученные характеристики показывают, что звенья АМВД с закрытой аминогруппой практически не влияют на емкость катионитов и на кислотность карбоксильных групп. Но можно считать, что они способствуют независимой ионизации каждой карбоксильной группы за счет стericического удаления их друг от друга, так как параметр n приближается к единице по мере увеличения содержания АМВД в сополимере. Аналогичное влияние гидрофильных неионогенных звеньев на ионизацию карбоксильных групп уже отмечалось ранее для сополимеров МАК с 2-оксиэтилметакрилатом и оксипропилметакриламидом [9].

Деацетилирование звеньев АМВД по схеме



приводит к появлению в структуре сополимера аминогрупп, так что при титровании кислых форм образцов серии ПА щелочь расходуется на две реакции диссоциации



Точка эквивалентности в этом случае соответствует суммарному количеству карбоксильных и аминогрупп в сополимере. На рис. 2 представлены кривые титрования образцов II–V серии К и полученных из них образцов серии ПА. По разнице эквивалентных точек титрования каждого сополимера серии ПА и серии К оценивали содержание деацетилированных звеньев АМВД в полиамфолите.

В табл. 2 представлены кислотно-основные характеристики изученных сополимеров МАК и АМВД, при этом характеристики карбоксильных

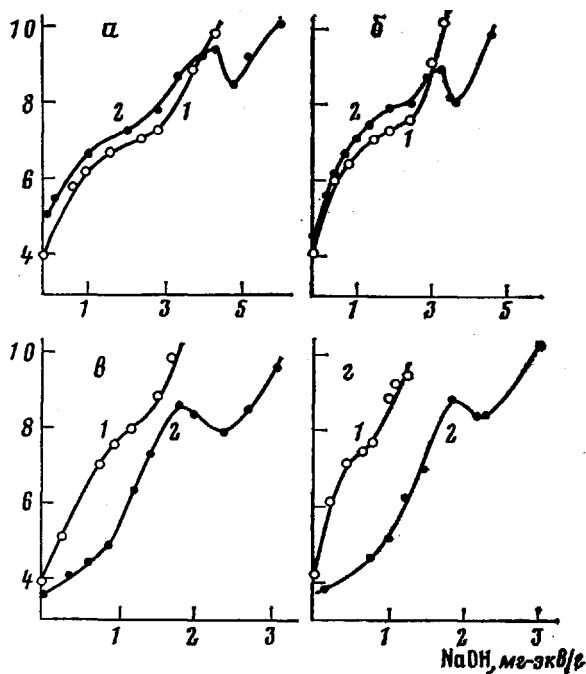


Рис. 2. Потенциометрическое титрование сополимеров II (а), III (б), IV (в) и V (г) серий К (1) и ПА (2)

групп получены при титровании серии К. В последней строке приведены характеристики диссоциации аминогрупп анионита VI, полученные по кислотному титрованию (рис. 3).

Заниженное содержание аминогрупп в ПА по сравнению с расчетным может быть связано как с неполным вхождением мономера АМВД в структуру сополимера, так и с неполным гидролизом ацилированных звеньев АМВД. Интересно отметить, что параметр кооперативности процесса диссоциации n для катионита I и анионита VI близки по величине, хотя диссоциация карбоксильных групп сопровождается увеличением отрицательного заряда, а диссоциация аминогрупп — уменьшением положительного заряда на сетке полизелектролита.

Наличие экстремумов на кривых титрования образцов II—V серии ПА не позволяет проанализировать их по методу Гендерсона — Гассельбаха. Можно провести сравнение расчетных и экспериментальных кривых титрования этих амфолитов. Если на матрице имеется общее число a карбоксильных групп с характеристической константой диссоциации K_1 и параметром кооперативности n_1 , и общее число b аминогрупп с характеристической константой K_2 и параметром кооперативности n_2 , то можно рассчитать расход щелочи t для нейтрализации диссоциированных групп при данном рН раствора.

Степень диссоциации карбоксильных и аминогрупп в соответствии с приведенной выше схемой и уравнением Гендерсона — Гассельбаха, можно представить соотношениями

$$\alpha = \frac{K_1^{1/n_1}}{[H^+]^{1/n_1} + K_1^{1/n_1}} \quad (1)$$

$$(1-\beta) = \frac{K_2^{1/n_2}}{[H^+]^{1/n_2} + K_2^{1/n_2}} \quad (2)$$

Титрование в щелочную область начинается при условии $\alpha=0$ и $\beta=1$ и оканчивается при $\alpha=1$ и $\beta=0$. Для каждого значения рН расход щелочи

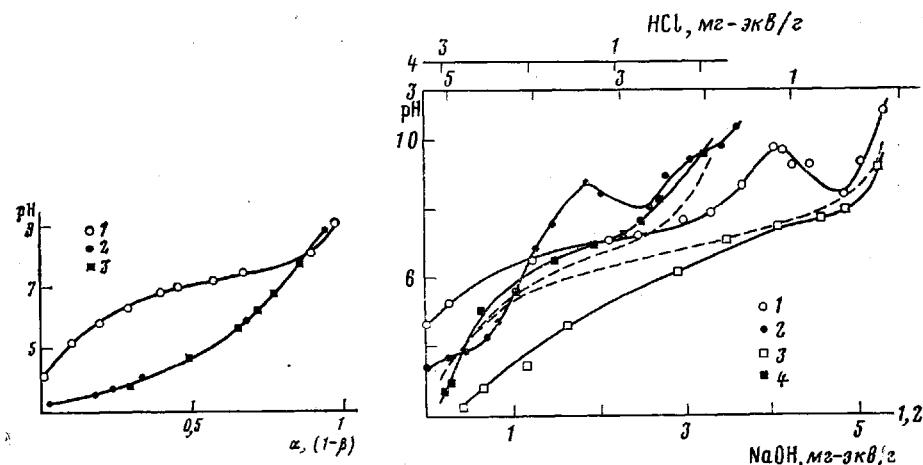


Рис. 3

Рис. 4

Рис. 3. Зависимость степени диссоциации карбоксильных групп α (1) и аминогруппы $(1-\beta)$ (2, 3) от pH равновесного раствора для катионита I (1) и анионита VI (2, 3) при щелочном (1, 2) и кислотном титровании (3)

Рис. 4. Потенциометрическое титрование сополимеров ПА-II (1, 3) и ПА-IV (2, 4) в щелочную (1, 2) и кислую область (3, 4). Штриховые линии — расчетные кривые титрования для этих же сополимеров, полученные по уравнению (6)

в мг-экв/г можно определить по уравнению

$$m_{\text{Na}} = a\alpha + (1-\beta)b \quad (3)$$

Подставляя в формулу (3) выражения для α и $1-\beta$ из уравнений (1) и (2), получим

$$m_{\text{Na}} = \frac{aK_1^{1/n_1}}{[H^+]^{1/n_1} + K_1^{1/n_1}} + \frac{bK_2^{1/n_2}}{[H^+]^{1/n_2} + K_2^{1/n_2}} \quad (4)$$

При условии, что диссоциация фиксированных на сетке ионогенных групп проходит независимо, в расчетах можно использовать значения pK_{char} и n , для карбоксильных групп, найденные для каждого сополимера серии К и представленные в табл. 2. Для диссоциации аминогрупп можно использовать константы, определенные по титрованию анионита VI. На рис. 3 приведены результаты титрования анионита VI в щелочную область (начальная форма анионита солевая), и данные кислотного титрования деионизованной формы после обработки щелочью.

На рис. 4 штриховыми линиями показаны расчетные графики титрования ПА-II и ПА-IV в сравнении с экспериментом. Очевидно, что совместная диссоциация карбоксильных и аминогрупп в исследованных системах не может быть описана аддитивным уравнением (4), так как при $\text{pH} > 8$ нарушается монотонный ход графика щелочного титрования. Подобная картина титрования с экстремумами описана в литературе для сополимеров β -малеиновой кислоты [10, 11]. Наблюдаемый эффект объясняется чередованием по цепи групп, которые диссоциируют индивидуально (pK_{3}) и парами ($pK_{\text{6,2}}$), т. е. чередованием карбоксильных и дикарбоксилатных групп. В случае титрования сополимеров β -малеиновой кислоты, содержащих длинные гидрофобные участки, наблюдаемый экстремум объясняется кооперативным гидрофобным взаимодействием в цепях.

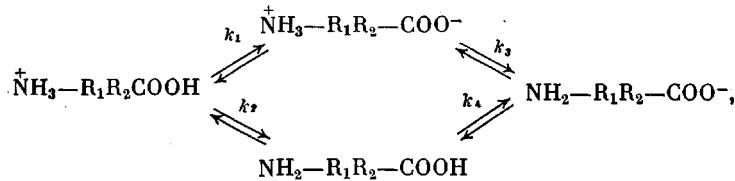
В то же время при исследовании потенциометрических свойств сетчатых полиамфолитов, содержащих слабые пиридиновые и фосфонистокислые кислотные группы, наблюдался монотонный ход кривых титрования [12].

Особенность изучаемых нами систем заключается в том, что при щелочном титровании появляется область немонотонного изменения pH, тогда как при титровании NaOH-формы полиамфолита соляной кислотой эта

область исчезает, как показано на примере ПА-II и ПА-IV на рис. 4. Наблюдаемый гистерезис в первую очередь можно было бы объяснить усилением внутримолекулярных (точнее, внутрисеточных) солевых связей между карбоксильными и аминогруппами полиэлектролита. Однако высокая степень спшивания структур (25% ЭГДМА) и, как следствие, большая структурная устойчивость этих ПА при изменении pH (удельные объемы в табл. 1) делают такое предположение маловероятным. Нужно отметить, что при переходе из кислой области в щелочную и обратно не наблюдается никакого гистерезиса в монотонном изменении удельного объема набухшего полиэлектролита.

По-видимому, механизм возникновения гистерезиса связан с локальными микроскопическими равновесиями, аналогичными тем, которые рассматриваются при диссоциации аминокислот [13].

Представленная ниже схема показывает, что диссоциация полiamфолита проходит как сложный многоступенчатый процесс.



где $k_1 - k_4$ — микроскопические константы диссоциации, которые связаны термодинамическим соотношением

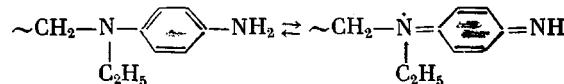
$$k_1 k_3 = k_2 k_4 \quad (5)$$

При титровании низкомолекулярных симметричных полiamфолитов ($a = b$) в растворе микроскопические константы диссоциации определяются по уравнениям

$$\left. \begin{array}{l} K_1 = k_1 + k_2 \\ K_2 = \frac{k_3 k_4}{k_3 + k_4} \end{array} \right\} \quad (6)$$

Однако при титровании полимерных структур при различном отношении a и b формулы (6) изменяются прежде всего из-за разной степени кооперативности процессов диссоциации карбоксильных и аминогрупп. В этом случае кислотное и щелочное титрование проходит по различным механизмам с преобладанием в области полунейтрализации нейтральной или цвиттер-ионной структуры. Наиболее вероятно, что в изученных системах щелочное титрование проходит с преобладанием нейтральных структур, а кислотное (обратное) — по цвиттер-ионному механизму.

Возможно, что определенная роль в гистерезисе принадлежит особой структуре звеньев АМВД. После деацетилирования они приобретают окисительно-восстановительные свойства хинон-гидрохинонного типа [8]. Эти звенья, по-видимому, имеют две тautомерные формы, равновесие между которыми зависит не только от pH раствора, но и от локального окружения группы



В условиях жесткой полиэлектролитной сетки в исследованном диапазоне pH при исключении окисляющих (электроноакцепторных) низкомолекулярных агентов это равновесие должно быть сдвинуто влево, и его влияние на ионизацию соседних ионогенных групп должно быть минимально. Косвенным подтверждением тому служит прямое и обратное титрование анионита VI, графики которых практически совпадают (рис. 3).

Дальнейшее исследование молекулярного механизма ионизации сетчатых полiamфолитов важно для понимания сорбционных свойств этих структур и для развития методов расчета при титровании полимер-полимерных комплексов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Чернова И. А., Самсонов Г. В. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 7, с. 1608.
2. Кузнецова Н. П., Мишаева Р. Н., Гудкин Л. Р., Ануфриева Е. В., Паутов В. Д., Самсонов Г. В. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 1, с 107.
3. Чернова И. А., Юрченко В. С., Писарев О. А., Самсонов Г. В. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 2, с. 371.
4. Jacobson H. J. Phys. Chem., 1962, v. 66, № 2, p. 570.
5. Vacik J., Kopecek J. J. Appl. Polymer Sci., 1975, v. 19, № 11, p. 3029.
6. Bleha M., Plichta Z., Votavova E., Kalal J. Angew. Makromolek. Chemie, 1977, B. 64, № 946, S. 179.
7. Bleha M., Peizbauer Z., Votavova E., Plichta Z., Kalal J. Angew. Makromolek. Chemie, 1978, B. 72, № 1087, S. 75.
8. Bleha M., Plichta Z., Votavova E., Kalal J. Angew. Makromolek. Chemie, 1978, B. 70, № 1057, S. 173.
9. Шагаева Л. К., Чернова И. А., Вацик И., Самсонов Г. В. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1977, № 2, с. 353.
10. Schultz A. W., Strauss U. P. J. Phys. Chem., 1972, v. 76, № 12, p. 1767.
11. Li P., Cheng S., Tain B. In: Abstrs Commn. 27th Internat. Symp. Macromolecules. Strasbourg, 1981, v. 2, p. 1100.
12. Лейкин Ю. А., Мейчик Н. Р., Соловьев В. К. Ж. физ. химии, 1978, т. 52, № 6, с. 1420.
13. Чанг Р. Физическая химия с приложениями к биологическим системам. М.: Мир, 1980, с. 446.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
21.XII.1982

Институт макромолекулярной химии
Чехословацкой Академии наук, Прага

SYNTHESIS AND POTENTIOMETRIC TITRATION OF POROUS POLYAMPHOLYTES HAVING THE UNITS OF METHACRYLIC ACID AND *p*-PHENYLENEDIAMINE

*Shataeva L. K., Vacik I., Bleha M., Kalal J.,
Samsonov G. V.*

Summary

The acidic-basic properties of dense-crosslinked porous polyampholytes with various ratio of carboxyl and amine groups have been studied. The acidic and basic forms of polyampholytes are shown to have the hysteresis of potentiometric titration at 0.1 N concentration of neutral salt. The possible mechanisms of hysteresis are discussed.