

УДК 541(64+183.12):532.77

**ИОНИНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ И КОНФОРМАЦИЯ НЕКОТОРЫХ
КАРБОКСИЛСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРОВ В СПИРТАХ
И СПИРТОВОДНЫХ СМЕСЯХ**

Бренерман М. Л., Курмаева А. И., Барабанов В. П.

Исследованы особенности физико-химического поведения полимерных электролитов акрилового ряда с солевыми ионогенными звеньями в спиртах и спирто-водных смесях. Показано, что увеличение степени нейтрализации α_n полиакриловой и полиметакриловой кислот в среде абсолютного метанола сопровождается вначале разворачиванием полимерных клубков, обусловленным ионизацией солевых групп, после чего в узком интервале значений α_n происходит конформационный переход клубок — глобула. Значения степени нейтрализации, соответствующие началу конформационного перехода, увеличиваются с уменьшением размеров противоиона в ряду $K^+ < Na^+ < Li^+$ от 0,03 до 0,17. Нейтрализация в тех же условиях полифторакриловой кислоты и сополимера ДЭФБ — МК сопровождается фазовым разделением растворов, содержащих ионы K^+ и Na^+ . При этом растворимость полимеров ухудшается с увеличением радиуса противоиона.

Известно, что связывание ионов металлов ионогенными группами полимерных электролитов сопровождается (даже в водной среде) специфическим уменьшением исключенного объема сегментов макромолекул за счет диполь-дипольного взаимодействия и кооперативного связывания ионов металлов [1, 2]. Эти взаимодействия, наиболее отчетливо проявляющиеся в органических малоионизирующих растворителях и в значительной мере ответственные за весь комплекс физико-химических свойств растворов полиэлектролитов, стали в последнее время предметом всестороннего исследования.

Цель настоящей работы — изучение влияния ионных взаимодействий в системе полион — противоион на растворимость и конформацию ряда карбоксилсодержащих полимеров (таблица) в спиртовых средах в зависимости от степени замещения протонов в COOH-группах катионами Li^+ , Na^+ , K^+ .

Сополимер ДЭФБ-МК получали аналогично работе [3]. Акриловые полимеры получены радикальной полимеризацией в бензоле при 50°. Инициатором служил ДАК. Состав полимеров идентифицировали по данным потенциометрии и микроанализа на водород, углерод, фтор и фосфор.

Молекулярная масса ПФАК определена методом рассеяния света в этанольных растворах, молекулярные массы ПАК и ПМАК — вискозиметрически, ДЭФБ-МК — методом седиментации в ультрацентрифуге.

Светорассеяние изучали на фотоэлектрическом приборе светорассеяния ФПС-3. Турбидиметрические исследования проводили с помощью спектрофотометра «Spectrol-10». Электропроводность измеряли аналогично работе [4], вязкостные измерения проводили в вискозиметре Уббелоде ВПЖ-1.

Характеристика объектов исследования

Полимер	$M \cdot 10^{-6}$	pK _o в H ₂ O	Порядок связывания катионов в H ₂ O
Полиакриловая кислота (ПАК)	3	5,2	$K^+ < Na^+ < Li^+$
Полиметакриловая кислота (ПМАК)	2,8	5,8	$K^+ < Na^+ < Li^+$
Полифторакриловая кислота (ПФАК)	2,4	3,2	$Li^+ < Na^+ < K^+$
2,3-Диизтилфосфон-1,3-бутадиенмалеиновая кислота (ДЭФБ-МК)	1,0	3,5	$K^+ < Na^+ < Li^+$

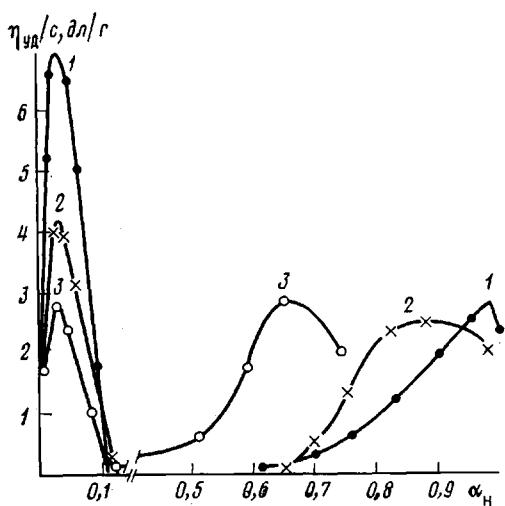


Рис. 1

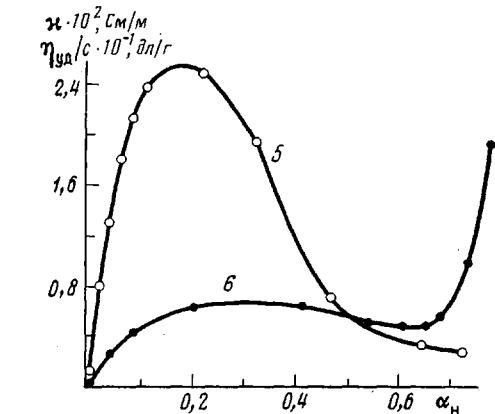
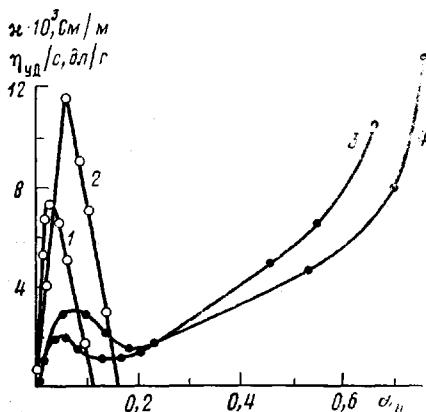


Рис. 2

На рис. 1, 2 приведены кривые вискозиметрического и кондуктометрического титрования ПАК в метаноле (аналогичные зависимости получены и для ПМАК). Как видно из графиков, кривые зависимости η_{sp} – α_H (α_H – степень нейтрализации поликислоты) носят сложный характер, проходя через два максимума в области $\alpha_H = 0,03–0,2$ (для разных противоионов), а также при α_H , близких к 1. Похожие кривые с максимумом при малых α_H были получены ранее [5–7] при нейтрализации ПАК КОН в водно-этанольных смесях и объясняны авторами образованием при большом содержании этанола компактных конформаций, стабилизированных ионными и дипольными взаимодействиями [5–7].

Полученные зависимости позволяют предположить, что при начальных степенях нейтрализации образующиеся солевые группы диссоциируют, в результате чего макромолекулы из свернутой конформации, стабилизированной Н-связями [8–10], переходят в состояние набухшего клубка. Это находит свое отражение в резком увеличении η_{sp} , что объясняется, по-видимому, сильными электростатическими взаимодействиями зарядов на цепи в среде метанола. В литературе имеются данные о том, что усиление электростатических взаимодействий при переходе к органическим малополярным растворителям, а также их плохое термодинамическое качество по отношению к солевым звеням приводят к стабилизации в растворе компактных или глобулярных конформаций [10]. Очевидно, что в растворителях средней полярности (например, в метаноле), в которых возможна частичная диссоциация солевых групп, образование свернутых

Рис. 1. Вискозиметрическое титрование растворов ПАК в метаноле. Титрант – 0,4 н. КОН в метаноле; концентрация полимера в растворе 0,0139 н. (1), 0,0278 н. (2), 0,0695 н. (3)

Рис. 2. Вискозиметрическое (1, 2, 5) и кондуктометрическое (3, 4, 6) титрование ПАК ($c = 0,0139$ н.) в метаноле. Титрант – 0,4 н. КОН в метаноле (1, 3), 0,4 н. NaOH в метаноле (2, 4), 0,4 н. LiOH в метаноле (5, 6)

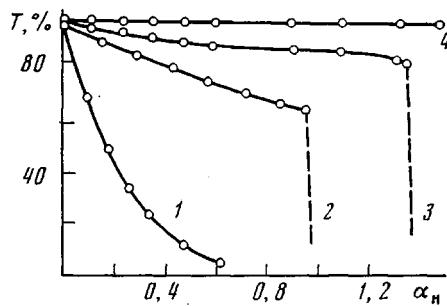


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость коэффициентов светопропускания 0,01 н. растворов ПФАК в метаноле от α_n . Титрант — 0,4 н. KOH в H_2O (1), 0,4 н. KOH в метаноле (2), 0,4 н. NaOH в метаноле (3) и 0,4 н. LiOH в метаноле (4)

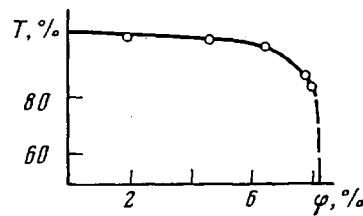


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость коэффициента светопропускания 0,012 н. раствора полиметакрилата калия в смеси метанол — вода от объемной доли воды

конформаций должно наблюдаться не сразу, а по достижении определенного «критического» значения α_n . Началу конформационного перехода отвечают такие значения α_n , при которых снижение энтропии системы за счет ограничения числа степеней свободы сегментов цепей и связывания противоионов будет компенсироваться уменьшением энергии при образовании большого числа солевых контактов. В такой конформации полярные солевые звенья оказываются укрытыми от энергетически невыгодных контактов с растворителем, что обеспечивает термодинамическую устойчивость систем. Дальнейшее увеличение α_n приводит к появлению на поверхности глобул солевых групп, которые частично диссоциируют, о чем свидетельствует рост χ в области $\alpha_n \geq 0,18$ (рис. 2, кривые 3, 4 и 6).

В этой же области, а также при больших значениях α_n , очевидно, происходит переход от молекулярно-дисперсных глобуллярных структур к системе межцепных контактов (рис. 1). Об этом свидетельствуют смещение начала перестройки (рост $\eta_{\text{пп}}$) в область меньших α_n с увеличением концентрации, термодинамическая неустойчивость растворов полиакрилатов (полиметакрилатов) Na и K при больших α_n (системы расслаиваются в течение 24–48 ч в зависимости от α_n и противоиона), а также отсутствие второго максимума для полиакрилата Li (рис. 2, кривая 5), растворы которого термодинамически устойчивы.

Как следует из полученных результатов, интенсивность ионных взаимодействий увеличивается в ряду $Li^+ < Na^+ < K^+$. Установленная зависимость не соответствует полученной ранее в воде [10], а также в некоторых малополярных растворителях (*n*-октанол, ТГФ и др.), согласно которой противоионное связывание усиливается в ряду $Li^+ > Na^+ > K^+$. Можно предположить, что в среде метанола (аналогичный результат отмечен и в этаноле) в отличие от изученных ранее растворителей возможно образование наряду с контактными сольватированых ионных пар, причем вероятность образования первых выше для крупных, а потому менее сольватированных противоионов [10, 11]. Такие ионы активнее вступают во взаимодействие с полионом и при этом образуются более прочные ионные агрегаты.

Такой же порядок связывания, но более активные ионные взаимодействия отмечены нами в растворах ПФАК и ДЭФК-МК. Лишь литиевые соли этих поликислот оказались растворимыми в метаноле (причем характер зависимостей $\eta_{\text{пп}}$ и $\chi - \alpha_n$ абсолютно идентичен полученным для ПАК и ПМАК), тогда как нейтрализация поликислот гидроокисями Na и K сопровождалась фазовым расслаиванием растворов уже при начальных значениях α_n (рис. 3). Такое усиление ионных взаимодействий в растворах относительно сильных поликислот можно, по-видимому, объяснить большей полярностью ионогенных групп и, как следствие этого, их плохой сольватацией в метаноле.

Неожиданными явились результаты изучения влияния добавок H_2O на свойства растворов солей изученных поликислот. Как видно из рис. 4, увеличение содержания воды в растворе полиметакрилата калия приводит к помутнению и расслаиванию системы с выделением полимерной фазы. В то же время в отсутствие воды растворы оставались гомогенными в течение нескольких суток. Точно также нейтрализация ПФАК в присутствии воды сопровождалась значительно более интенсивным помутнением растворов (рис. 4, кривая 1). По-видимому, объяснение установленной закономерности нужно искать в реализации избирательных взаимодействий между молекулами H_2O и солевыми группами, хотя, как следовало ожидать, результатом таких взаимодействий должно было бы явиться улучшение общей растворимости полимеров и уж никак не ухудшение ее. Можно предположить, что обнаруженный эффект свидетельствует об определенном перераспределении внутри- и межмолекулярных солевых контактов в сторону увеличения последних, а также об упрочнении их.

ЛИТЕРАТУРА

1. Hen J., Strauss U. P. J. Phys. Chem., 1974, v. 78, № 10, p. 1013.
2. Lane Ph., Strauss U. P. Copolymers, Polyblends and Composites Symp. Washington: D. C., 1975, p. 31.
3. Шулыгин С. В., Гурская В. Ш., Ильина М. К., Быльев В. А., Губанов Э. Ф., Иванов Б. Е. Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 5, с. 992.
4. Кочергин С. М., Барабанов В. П. Высокомолек. соед., 1962, т. 4, № 8, с. 1240.
5. Muresan I., Zador L. Studia Univ. Bades-Bolyai Chemia, 1973, v. 18, № 1, p. 89.
6. Zador L., Muresan I. Rev. Roumaine chim., 1974, v. 19, № 3, p. 353.
7. Zador L., Muresan I. Studia Univ. Bades-Bolyai Chemia, 1979, v. 24, № 1, p. 47.
8. Некрасова Т. Н., Чурыло Э. Высокомолек. соед. А, 1969, т. 11, № 5, с. 1103.
9. Фрисман Э. В., Сибилева М. А., Нгуен Тхи Ким Нган, Некрасова Т. Н. Высокомолек. соед. А, 1968, т. 8, № 8, с. 1834.
10. Марина Н. Г., Монаков Ю. В., Рафиков С. Р. Успехи химии, 1979, т. 48, № 4, с. 722.
11. Смид Н. Успехи химии, 1973, т. 6, № 1, с. 145.

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

Поступила в редакцию
25.X.1983

IONIC INTERACTIONS AND CONFORMATION OF SOME CARBOXYL-CONTAINING POLYMERS IN ALCOHOLS AND ALCOHOL-WATER MIXTURES

Brenerman M. L., Kurmaeva A. I., Barabanov V. P.

Summary

Features of physico-chemical behaviour of polyelectrolytes of acrylic range with saltic ionogenic units in alcohols and alcohol-water mixtures have been studied. An increase of the degree of neutralization α_n of polyacrylic and polymethacrylic acids in absolute methanol medium is shown to be accompanied by unfolding of polymer coils due to ionization of salt groups with subsequent conformational transition coil-globule in the narrow range of α_n values. The values of α_n corresponding to the beginning of conformational transition are increased with decrease of counterion dimensions in the $\text{K}^+ < \text{Na}^+ < \text{Li}^+$ range from 0.03 up to 0.17. Neutralization of polyfluoroacrylic acid and copolymer of 2,3-didiethylphosphone-1,3-butadiene with maleic acid is accompanied by phase separation of solutions containing K^+ and Na^+ ions. The solubility of polymers is decreased with increasing of the radius of a counterion.