

однократном переосаждении полимера он постепенно структурируется с образованием нерастворимого продукта.

Различный характер изменения парамагнетизма при прогревании на воздухе волокон поли-(*n*-диэтилбензола), сформованных непосредственно из полимеризационного раствора и из предварительно высаженного полимера, может быть связан как с различием структурных изменений, происходящих в процессе нагревания образцов [6], так и с наличием остатков катализатора в непереосажденном образце.

ДЭБ, который перед полимеризацией возгоняли в вакууме ($100-110^{\circ}/2-5$ тор), имел т. пл. $94-95^{\circ}$.

ДМФА марки ч. перегоняли в вакууме и сушили над молекулярными ситами типа ВХ, прокаленными в вакууме при 300° в течение 3 ч.

Полимеризацию проводили в четыреххлорной колбе с обратным холодильником, мешалкой, капельной воронкой, трубкой для ввода аргона и капилляром для измерения времени истечения реакционного раствора. К раствору ДЭБ в ДМФА при $80-120^{\circ}$ прибавляли свежеприготовленный раствор ААН и ТФФ в ДМФА либо сразу одной порцией, либо четырьмя порциями с часовым интервалом после начала реакции. Полимеризационный раствор осаждали в пятикратный объем метанола, полимер сушили в вакууме при 20° .

ЛИТЕРАТУРА

1. Пат. 3882073 (США).
2. Пат. 3931093 (США).
3. Krutch C. M., Flom D. G., Gorowitz B., Roberts B. W. XI Biennial Conf. on Carbon, 1973, p. 263.
4. Соколов Л. Б., Герасимов В. Д., Савинов В. М., Беляков В. К. Термостойкие ароматические полиамиды. М.: Химия, 1975, с. 162, 167.
5. Кириленко Ю. К., Пляшкевич Л. А., Богданов М. Н., Кудрявцев Г. И., Чайсер М. Г., Черкашин М. И. А. с. 771207 (СССР). – Опубл. в Б. И., 1980, № 38, с. 161.
6. Ермакова В. Д., Сельская О. Г., Берлин А. А., Чайсер М. Г., Черкашин М. И. Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 3, с. 648.

Научно-производственное объединение
«Химволокно»
Институт химической физики АН СССР

Поступила в редакцию
20.VII.1983

УДК 541(183.12+64)

ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИФТОРАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ В ВОДЕ И ВОДНО-СОЛЕВЫХ СРЕДАХ

*Курмаева А. И., Барабанов В. П., Бреннерман М. Л.,
Хазрятова Л. Х., Бикмуллина Л. А.*

В настоящем сообщении изложены результаты изучения свойств растворов поли- α -фторакриловой кислоты (ПФАК). Интерес к исследованию подобных объектов обусловлен целым рядом ценных свойств, присущих фторсодержащим полимерам, включая отмеченную в ряде случаев их высокую биологическую активность [1].

Образцы ПФАК получали полимеризацией α -фторакриловой кислоты в бензоле в запаянной ампуле при 50° . В качестве инициатора использовали ДАК (0,2 вес. %); время полимеризации 2 ч. Полимер осаждали этиловым эфиrom из спиртового раствора. Образцы сушили в вакуум-сушильном шкафу при 20° до постоянного веса. ММ полимера определяли методом рассеяния света в этанольных растворах; она составила $2,4 \cdot 10^5$ (измерения проводили на фотоэлектрическом приборе светорассеяния ФПС-3). Состав полимера идентифицировали по данным элементарного анализа. Найдено, вес.%: F 24; C 40,08; вычислено, вес.%: F 21,1; C 40. Количество кислотных групп

определяли обратным титрованием растворов поликислоты; оно составило 97% от расчетного.

Потенциометрическое исследование водных растворов ПФАК проводили с помощью прецизионного pH-метра pH-262 при 25°. Точность определения составляла 0,01 единицы pH. Вязкостные измерения проводили в вискозиметре Уббелоде ВПЖ-1.

Вискозиметрическое исследование водных растворов ПФАК выявило яркий эффект полизелектролитного набухания, который проявляется при всех исследованных концентрациях поликислоты ($c \leq 1$ г/дл). В растворителях с меньшей диэлектрической проницаемостью (этанол, ДМФ) полимер ионизирован слабо и зависимость η_{sp} — с приобретает вид, свойствен-

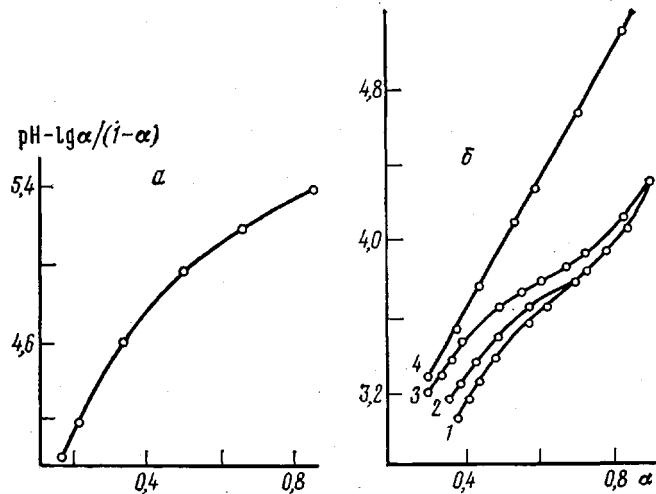


Рис. 1. Зависимость $pH - \lg \alpha / (1 - \alpha)$ от α для ПФАК (0,01 н.) в воде (а) и 0,1 н. растворах солей (б): 1 — KCl,
2 — NaCl, 3 — LiCl, 4 — $(CH_3)_4NCl$

ный неионогенным полимерам. На значительную ионогенную способность ПФАК в водных средах указывает также значение величины pK_a 3,2, выделяющее ее среди других поликислот акрилового ряда (pK_a для поликариловой и полиметакриловой кислот равны соответственно 5,2 и 5,8). Очевидно, что столь заметное усиление ионогенной способности поликислоты обусловлено значительной электроотрицательностью атомов фтора и их поляризующим действием на карбоксильную группу. Анализ зависимостей $pK(\alpha) - \alpha$, характеризующих в известной степени [2] конформационное состояние полиона (рис. 1), позволяет заключить, что ПФАК в водных и водно-солевых средах титруется как обычный «бесструктурный полизелектролит», макромолекулы которого не претерпевают в процессе ионизации кооперативных конформационных перестроек типа упорядоченная структура — клубок.

Одной из важнейших характеристик полимерного электролита является порядок и интенсивность взаимодействия его ионогенных групп с противоионами в зависимости от их природы, заряда, размеров и т. д. В настоящей работе методом потенциометрического титрования изучено противоионное связывание ПФАК с однозарядными ионами щелочных металлов. Согласно этому методу, полимерный электролит титруется в присутствии соли металла, связывание которого предполагается изучить, и по смещению кривых зависимости $pK(\alpha) - \alpha$ рассчитать степень связывания, согласно формуле

$$\theta = \frac{[MA]}{[A_i]} = \frac{-[HA] + [A_i] - [A^-]}{[A_i]}$$

где $[HA]$ и $[A^-]$ — концентрации недиссоциированных и диссоциирован-

ных групп, $[MA]$ — концентрация карбоксилатных звеньев, связанных с противоионом, $[A_t]$ — концентрация полимера. Значения величин $[A^-]$ определяются из зависимости $pH + \lg [HA]$ от $-\lg [A^-]$, построенной на основании результатов титрования ПФАК в присутствии соли тетраметиламмония, взаимодействием которого с ионогенными группами карбоновых гомополикислот обычно можно пренебречь. $[HA]$ находится по формуле

$$[HA] = [A_t] - [\text{NaOH}] - [\text{H}^+]$$

Анализ полученных результатов (рис. 1, б; рис. 2), величин pK (0,5 ПФАК в 0,1 н. растворах солей ($3,92(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$; $3,62(\text{Li}^+)$; $3,48(\text{Na}^+)$ $3,41(\text{K}^+)$) позволяет заключить, что порядок связывания катионов щелочных металлов с полионом, установленный в растворах поликислот ($\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+$), обращается в случае ПФАК, подобно тому, как для полималеиновой кислоты (ПМК) [3]. Такой порядок связывания был объяснен авторами ассоциацией гидратированных катионов, обусловленной образованием в цепях ПМК устойчивых шестичленных циклов, стабилизованных Н-связями между соседними карбоксильными группами, одна из которых ионизирована. Результатом этого является «делокализация» заряда, приводящая к ослаблению индуцируемого им электрического поля, энергии которого становится недостаточно для перестройки гидратных сфер и дегидратации противоиона.

Очевидно, что в макромолекулах ПФАК ослабление электростатического поля зарядов также является вероятным вследствие «оттягивания» части электронной плотности электроотрицательным атомом фтора.

Другим возможным объяснением установленной закономерности является следующее предположение: с увеличением радиуса противоиона характер взаимодействия приобретает черты, присущие так называемому лиганльному связыванию [4], отличающемуся значительной прочностью образующихся ассоциатов. На это, в частности, указывают величины порогов осаждения ПФАК из водных растворов хлоридами Li , Na , K , Cs , равные соответственно 2,25; 0,83; 0,096 и 0,02 моль/л. На наш взгляд, механизм десольватации макроцепей хлоридами Cs и K отличен от того, который имеет место в присутствии Li и Na . В последнем случае выделение полимерной фазы из растворов происходит при больших концентрациях электролита. Это позволяет предположить, что расслоение систем в значительной степени обусловлено разрушением структуры растворителя. В то же время в присутствии K^+ и Cs^+ фазовое разделение растворов происходит при концентрациях электролита, явно недостаточных для изменения сольватирующей способности растворителя, и является, по нашему мнению, следствием образования слабо гидратированных комплексных соединений, в которых участвуют катионы металлов, а также атомы, несущие на себе отрицательный заряд, либо часть заряда отрицательно заряженного диполя.

ЛИТЕРАТУРА

1. Николаев А. Ф. Водорастворимые полимеры. Л.: Химия, 1979, с. 77.
2. Некрасова Т. Н., Ануфриева Е. В., Ельяшевич А. М., Птицин О. Б. Высокомолек. соед. 1965, т. 7, № 5, с. 913.
3. Muto N., Kamatsu T., Nagasawa T. Bull. Chem. Soc. Japan, 1973, v. 46, № 8, p. 2711.
4. Gregor H. P. Polyelectrolytes. Dordrecht — Boston: Reidel. Publ. Company, 1974, p. 87.

Казанский химико-технологический
институт

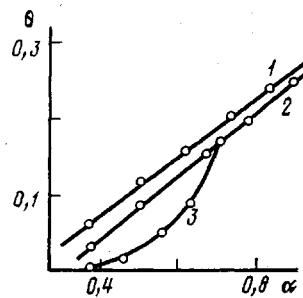


Рис. 2. Зависимость степени связывания катионов K^+ (1), Na^+ (2) и Li^+ (3) с ПФАК от а

Поступила в редакцию
24.VIII.1983