

УДК 541(64+49)

**КИСЛОТНЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИУРЕТАНСЕМИКАРБАЗИДА
В ДИМЕТИЛФОРМАМИДЕ**

Бабченко Н. Ф., Толмачев В. Н., Ломако Л. А.

Методом потенциометрического титрования изучены кислотные свойства двух модификаций полиуретансемикарбазида и модельных соединений в ДМФА. Для полимеров рассчитаны характеристические константы диссоциации $pK_{\text{общ}}$. Исследована зависимость $pK_{\text{общ}}$ от температуры в интервале 298–358 К. Определены термодинамические параметры реакций диссоциации полимеров и модельных соединений. Основной вклад в общее изменение свободной энталпии диссоциации изучаемых соединений вносит энтропийный фактор. Рассчитана электростатическая составляющая $\Delta G_{\text{эл}}$ свободной энталпии. Показано, что при диссоциации полимеров имеет место значительный электростатический эффект.

Полиуретансемикарбазид (ПУС) образует в ДМФА комплексы с ионами переходных металлов [1], однако его кислотно-основные свойства до сих пор не были изучены. Цель работы – исследование кислотности ПУС в ДМФА в интервале температур 298–353 К.

Исследовали ПУС двух модификаций на основе дигидразидов различных кислот: изофтальевой (ПУС-1) ($M_n=13 \cdot 10^3$) и адииновой (ПУС-2) ($M_n=10^4$). Синтез и идентификация полимеров, содержащих уретановые и семикарбазидные группы, описаны в работе [1]. Потенциометрическое титрование проводили при ионной силе 0,1 со стеклянным электродом, который калибровали по буферам для ДМФА [2]; титрант – раствор гид-

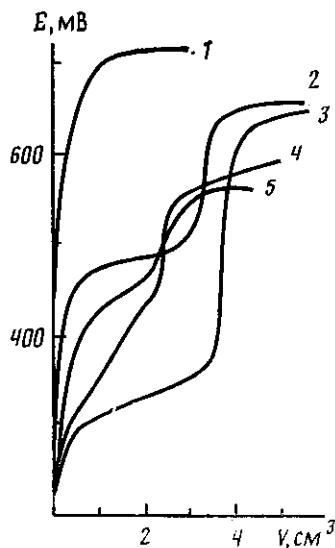


Рис. 1

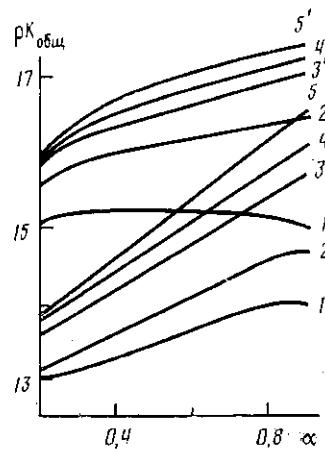


Рис. 2

Рис. 1. Кривые потенциометрического титрования ДМФА (1), АФСК (2), БФСК (3), ПУС-1 (4) и ПУС-2 (5)

Рис. 2. Зависимость $pK_{\text{общ}}$ от степени диссоциации при 298 (1, 1'), 313 (2, 2'), 328 (3, 3'), 343 (4, 4') и 358 К (5, 5') для ПУС-1 (1–5) и ПУС-2 (1'–5')

Термодинамические характеристики диссоциации

Вещество	pK ₀ * при T, K					ΔG° (кДж/моль) при T, K				
	298	313	328	343	358	298	313	328	343	358
ПУС-1	12,6	12,6	12,9	13,0	13,1	72	76	81	86	90
ПУС-2	15,2	15,5	15,7	15,9	16,2	87	93	99	104	111
БФСК	13,8	13,9	14,2	14,4	14,6	78	83	89	94	100
АФСК	15,9	16,5	16,6	17,4	17,8	91	99	104	114	122

* Для модельных соединений приведены значения pK_a.

роксида тетраметиламмония в изопропаноле. Проведено также титрование модельных соединений: фенилуретила (ФУР) — низкомолекулярного аналога уретановой группы обоих полимеров, 1-бензоил-4-фенилсемикарбазида (БФСК) и 1-ацетил-4-фенилсемикарбазида (АФСК). Модельные соединения БФСК и АФСК — аналоги семикарбазидной группы в ПУС-1 и ПУС-2 соответственно — синтезированы по методике [3].

Как видно из рис. 1, на кривых титрования ПУС-1 и ПУС-2 имеется перегиб, который по аналогии с АФСК и БФСК можно отнести к диссоциации семикарбазидных групп полимеров. ФУР не проявляет кислотных свойств в ДМФА, что позволяет говорить об отсутствии диссоциации уретановых групп ПУС-1 и ПУС-2. Из кривых титрования рассчитаны значения pK_a для АФСК и БФСК (таблица). Расчет общих констант диссоциации полимеров (pK_{общ}) проводили по уравнению Качальского [4]

$$pH = pK_0 + \lg \frac{\alpha}{1 - \alpha} + \Delta pK(\alpha),$$

откуда

$$pK_{\text{общ}} = pK_0 + \Delta pK(\alpha) = pH - \lg \frac{\alpha}{1 - \alpha}$$

где K₀ — характеристическая константа диссоциации; α — степень диссоциации; ΔpK(α) — член, учитывающий электростатические и другие взаимодействия заряженных групп цепи.

Эти взаимодействия приводят к зависимостям рассчитанных значений pK_{общ} от α. Характер полученных зависимостей для ПУС-1 и результаты вискозиметрического титрования, свидетельствующие об отсутствии конформационных переходов в полимере, позволяют предположить, что преобладающим является электростатический эффект. Диссоциация ПУС-2 сопровождается суммарным воздействием электростатического, конформационного, сольватационного и других эффектов [5].

Экстраполяцией прямолинейных участков зависимостей pK_{общ}=f(α) к α=0 были получены значения pK₀ для ПУС-1 и ПУС-2. Погрешность определения pK₀ составляет ±0,3. Зная pK₀ и pK_a, из известного соотношения можно рассчитать значения ΔG°. Из зависимости pK_{общ}=f(α) в соответствии с работами [6, 7] оценена электростатическая составляющая свободной энталпии диссоциации полимеров ΔG_{эл} (таблица). Сопоставление значений pK₀ для ПУС-1 и ПУС-2 с pK_a модельных соединений показывает, что семикарбазидная группа в полимерах обладает более кислыми свойствами. Из таблицы видно, что значения ΔG_{эл} сопоставимы или в ряде случаев превышают изменения свободной энталпии, обусловленные собственно диссоциацией ΔG°.

Температура мало влияет на кислотные свойства ПУС-1 и ПУС-2, наблюдается лишь небольшое увеличение pK₀. Приближенная оценка термодинамических характеристик диссоциации изучаемых веществ показала преобладающее влияние энтропийного фактора. Более четко выражена зависимость от температуры ΔG_{эл}. Судя по полученным данным, электростатическое взаимодействие заряженных участков цепи характеризуется су-

ПУС-1, ПУС-2 и модельных соединений

$-\Delta H^\circ$, кДж моль	$-\Delta S^\circ$, э. ед.	$\Delta G_{\text{эл}}$ (кДж/моль) при $T, \text{ К}$					$-\Delta H_{\text{эл}}$, кДж моль	$-\Delta S_{\text{эл}}$, э. ед.
		298	313	328	343	358		
23	320	42	70	92	105	117	345	1200
38	420	—	23	37	61	23	410	1370
31	370	—	—	—	—	—	—	—
62	510	—	—	—	—	—	—	—

щественными отрицательными изменениями энтропии и энталпии, причем их вклад в общее изменение $\Delta G_{\text{эл}}$ сопоставим.

Таким образом, кислотные свойства ПУС определяются характером функциональных групп и эффектами, обусловленными поведением полимерной цепи в растворе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бабченко Н. Ф., Ломако Л. А., Толмачев В. Н. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1984. Т. 27. № 10. С. 4218.
2. Кравчина А. В., Сливак Л. Л. // Вестн. Харьков. ун-та. 1974. С. 17.
3. Curtius Th. // Prakt. Chem. 1894. B. 50. S. 275.
4. Моравец Г. Макромолекулы в растворе. М., 1967. 398 с.
5. Платэ Н. А., Литманович А. Д., Ноа О. В. Макромолекулярные реакции. М., 1977. 255 с.
6. Некрасова Г. Н., Птицын О. Е., Ануфриева А. В. // Высокомолек. соед. А. 1965. Т. 7. № 5. С. 913
7. Мирошник Л. В., Александров А. В., Толмачев В. Н. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 1. С. 107.

Харьковский государственный
университет им. А. М. Горького

Поступила в редакцию
25.XII.1987

**ACIDIC PROPERTIES OF POLYURETHANE SEMICARBAZIDE
IN DIMETHYL FORMAMIDE**

Babchenko N. F., Tolmachev V. N., Lomako L. A.

S u m m a r y

Acidic properties of two modifications of polyurethane semicarbazide and model compounds in DMFA have been studied by potentiometric titration method. For polymers the characteristic dissociation constants pK_0 were calculated. The dependence of pK_0 on temperature was studied in the 298–358 K range. Thermodynamic parameters of dissociation of polymers and model compounds were determined. The main contribution of the entropy factor into the change of free enthalpy of dissociation was shown. The electrostatic component $\Delta G_{\text{эл}}$ of free enthalpy was calculated. The essential electrostatic effect in dissociation of polymers was shown to take place.