

УДК 541(49+64):546.562

© 1990 г. Ф. Ф. Нургалиева, З. Г. Сагдиева, Р. С. Тиллаев

**КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИЕ СВОЙСТВА ПРИВИТОЙ
К АЦЕТАТУ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ПОЛИМЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ
С N-ОКСИДОМ ПОЛИВИНИЛПИРИДИНА И ИОНАМИ МЕДИ**

Методом потенциометрического титрования изучены комплексообразующие свойства привитой к ацетату целлюлозы полиметакриловой кислоты (ПМАК) с поливинилпироридиноксидом и с ионами Cu^{2+} в зависимости от содержания ПМАК в сополимере, от концентрации ионов Cu^{2+} . Рассчитаны средние энергии Гибса ΔG конформационных переходов при ионизации макромолекул привитого сополимера, обнаружено увеличение кислотности карбоксильных групп ПМАК в привитых сополимерах и большая устойчивость комплекса привитой ПМАК с ионами Cu^{2+} по сравнению с комплексом гомо-ПМАК – Cu^{2+} .

Исследование поведения ионогенных групп, находящихся в окружении макроцепей другой химической природы, может дать ценную информацию для понимания механизма межмакромолекулярного взаимодействия.

Полиметакриловая кислота (ПМАК) в водных растворах образует с рядом полимеров (например, ПВС, поливинилпироридин (ПВП), ПЭО), а также с ионами переходных металлов комплексные соединения [1, 2]. В ряде случаев ПМАК используется для модификации таких полимеров, как эфиры целлюлозы, с целью улучшения их физико-механических свойств, придания им ионообменных свойств и растворимости. Физико-химические свойства и ионизацияное поведение, а также способность к комплексообразованию ПМАК в таких системах, как привитые сополимеры, не изучалась.

Цель настоящей работы – изучение реакций комплексообразования ПМАК, привитой к ацетату целлюлозы (АЦ), с N-окисью поливинилпироридина и с ионами Cu^{2+} в водных растворах, расчет термодинамических параметров и функции образования.

Использовали привитой сополимер АЦ с ПМАК, полученный полимеризацией МАК в растворе АЦ с персульфатом калия в качестве инициатора при 60°. В реакции привитой сополимеризации использовали водорастворимый образец ацетата целлюлозы (АЦ-в) с очень низкой степенью замещения, равной 0,80–0,86 ацетильных групп на одно пиранозное кольцо. АЦ-в получен омылением триацетата целлюлозы, обладает растворимостью в воде, обусловленной условиями получения [3]. Привитой сополимер после экстракции гомополимеров селективными растворителями высушивали до постоянного веса. Содержание ПМАК в сополимерах, определенное титрованием карбоксильных групп, составило 34, 37 и 40%. Поли-4-винилпироридиноксид, синтезированный по методу [4], имеет $M=2,4 \cdot 10^4$. Потенциометрическое титрование проводили на РН-метре-милливольтметре типа РН-673 с помощью стеклянного электрода. В качестве фоновой соли использовании NaCl , титрантом служил раствор NaOH с концентрацией 0,09 моль/л.

Кривые потенциометрического титрования привитых сополимеров АЦ-в – ПМАК разного состава отчетливо показали связь объема титранта с содержанием ПМАК в сополимерах. Большую информацию об ионизационном поведении имеют кривые титрования в координатах $\text{pK}-\alpha$, которые дают возможность определить термодинамические величины, в частности ΔG , характеризующие конформационный переход ПМАК при ионизации. На рис. 1 представлены эти зависимости, имеющие горизонтальный участок, характерный для ПМАК [5]. Видно, что кривые $\text{pK}-\alpha$

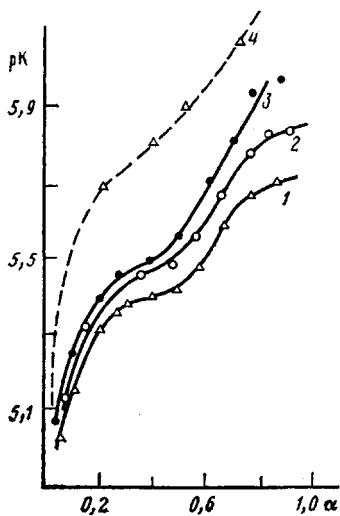


Рис. 1

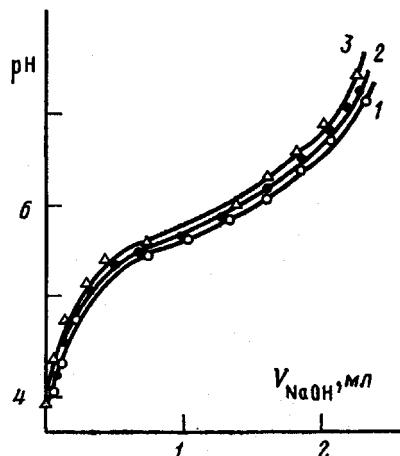


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость рК от α привитых сополимеров АЦ – ПМАК, содержащих 34 (1), 37 (2) и 40% ПМАК (3); 4 – ПМАК

Рис. 2. Кривые потенциометрического титрования смесей привитых сополимеров АЦ – ПМАК с ПВПО (соотношение привитой сополимер : полимер = 1 : 1). Здесь и на рис. 3 содержание ПМАК в сополимере 34 (1), 37 (2) и 40% (3). Концентрация полимеров 0,01 осново-моль/л

привитых сополимеров располагаются ниже кривой для ПМАК, что указывает на увеличение кислотных свойств поликислоты. Этот эффект обусловлен, по-видимому, усилением реакционной способности функциональных групп, зависящей от конформации цепи и ее микроокружения. Способность карбоксильных групп взаимодействовать с гидроксилом основания усиливается в окружении макроцепей АЦ, изменяющих локальную диэлектрическую проницаемость вблизи титруемых групп [6].

В работе [7] отмечено влияние водородных связей на кислотные свойства карбоксильных групп в цепи сополимера метакриламид – МАК, связанное с понижением плотности заряда на макромолекулах и ведущее к усилению кислотных свойств.

Значения ΔG , приведенные ниже и вычисленные по методу [5], подтверждают большую устойчивость к ионизации карбоксильных групп в привитом сополимере, содержащем 34% ПМАК.

Содержание ПМАК, %	34	37	40
ΔG , Дж/моль	380,0	360,0	240,0

В работах [8, 9] сообщалось о комплексообразовании ПМАК с полининилпиридиноксидом (ПВПО) за счет водородных связей между функциональными группами реагирующих цепей. На рис. 2 представлены кривые потенциометрического титрования смесей привитых сополимеров АЦ – ПМАК и ПВПО. Об имеющемся взаимодействии в сложной системе привитой сополимер – полимер можно судить и по наличию мутности, которая исчезала при добавлении щелочи, разрушающей поликомплекс ПВПО с боковыми цепями ПМАК привитого сополимера.

Как видно из рис. 3, зависимость рК – α отличается от аналогичных зависимостей для поликомплекса ПМАК – ПВПО [8]. Нисходящая ветвь кривой получена при титровании смеси привитой сополимер – полимер до тех значений объема титранта (зависящего от содержания ПМАК в сополимере), при которых система оставалась мутной, т. е. до разрушения поликомплекса. Далее поликомплекс разрушается, система осветляется. Титрование карбоксильных групп описывается зависимостью рК – α , характерной для титрования бесструктурных полизелектролитов [10], т. е. если в поликомплексах ПМАК – ПВПО наблюдаются конформационные перестройки, в привитой к ацетату целлюлозы ПМАК они отсутствуют.

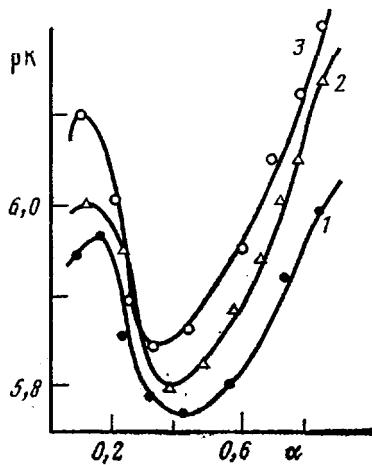


Рис. 3

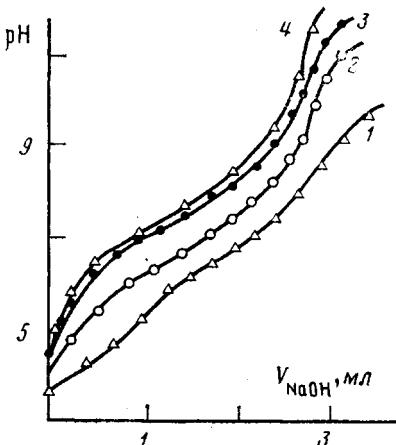


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость рК от α поликомплексов привитой сополимер (АИС – ПМАК) – полимер (ПВПО)Рис. 4. Кривые потенциометрического титрования сополимера АИС – ПМАК в присутствии ионов Cu^{2+} . Содержание ионов меди $5 \cdot 10^{-3}$ (1), $5 \cdot 10^{-4}$ (2), $5 \cdot 10^{-5}$ моль/л (3); 4 – без ионов Cu^{2+}

Можно предположить, что макромолекула привитого сополимера может сильно изменять свою конформацию, а следовательно, и кислотно-основные свойства карбоксильных групп боковых цепей вследствие разной интенсивности Н-связей между COOH -группами ПМАК и ОН-группами АИС. Прочность этих связей определяется длиной боковых цепей, их конформацией и количеством функциональных групп, вступающих во взаимодействие.

На рис. 4 приведены кривые титрования привитого сополимера АИС – ПМАК (40% ПМАК) в присутствии ионов Cu^{2+} при $I=0,1$ моль/л (NaCl). Кривые обнаруживают смещение значений pH в более кислую область при добавлении ионов меди, связанное с выделением протонов вследствие комплексообразования. Видно, что при увеличении содержания в растворах ионов меди увеличивается объем титранта, необходимый для нейтрализации карбоксильных групп.

Полученные данные спрятываются в координатах уравнения Гендерсона – Хассельбаха

$$\text{pH} = \text{pK} + n \lg [\alpha / (1 - \alpha)],$$

причем наклон прямых n уменьшается при увеличении концентрации ионов меди в растворе. Значение n для растворов комплекса ниже (1,2–0,9), чем для привитого сополимера без ионов металла (1,4). Для расчета констант комплексообразования использовали методику [11], в основе которой лежит метод Грэгора [12]. Для этого сравнивали кривые титрования сополимера в присутствии соли Cu^{2+} и без нее. Обработка этих зависимостей приводит к построению «калибровочной» кривой (рис. 5)

$$f \frac{[\text{HA}]}{[\text{H}^+]} = f[\text{pA}],$$

из которой определяют значения $[\text{pA}]$ для раствора комплекса, поскольку по теории Грэгора

$$\bar{n} = \frac{[\text{A}_{\text{общ}}] - [\text{HA}] - [\text{A}^-]}{[\text{Me}_{\text{общ}}]}$$

Полученная кривая $\bar{n} - \text{p} \left[\frac{\text{H}^+}{\text{AH}} \right]$ для комплекса привитой сополимер – соль меди приведена на рис. 6. Видно, что при большом избытке полилиганды ионы меди связываются с двумя группами поликислоты с образова-

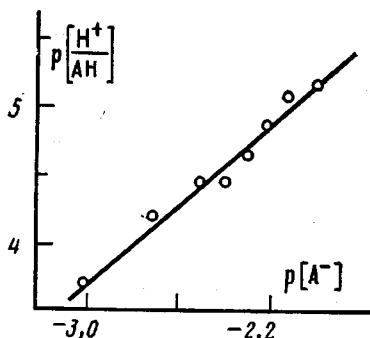


Рис. 5. Зависимость $p\left[\frac{H^+}{AH}\right]$ от $p[A^-]$

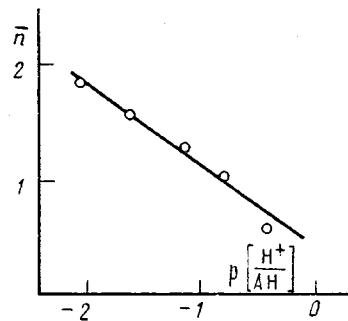


Рис. 6. Зависимость \bar{n} от $p\left[\frac{H^+}{AH}\right]$
привитого сополимера АЦ – ПМАК

нием солевых связей. Рассчитанная константа комплексообразования ПМАК, привитой к АЦ, с ионами Cu^{2+} ($\sim 10^{-5}$) близка к результатам, известным для ПМАК [12], однако характеризует этот комплекс как более устойчивый. Следовательно, можно предположить, что большая комплексующая способность ПМАК, привитой к АЦ-в, связана с проявлением специфических конформационных эффектов в макромолекулах привитого сополимера.

Таким образом, из представленных данных следует, что если основная цепь привитого сополимера способна изменять ионизационное поведение привитой к ней ПМАК, то варьирование состава сополимера может служить средством управления структурой и свойствами комплексов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Бектурев Е. А., Бимендине Л. А. Интерполимерные комплексы. Алма-Ата, 1977. С. 44.
- Бектурев Е. А., Бимендине Л. А., Кудайбергенов С. Полимерные комплексы и катализаторы. Алма-Ата, 1982. С. 191.
- Петропавловский Г. В., Рахманбердыев Г. // Журн. прикл. химии. 1966. Т. 36. № 1. С. 237.
- Gregson L., Holt P. // Makromolek. Chem. 1969. В. 128. С. 193.
- Некрасова Т. Н., Ануфриева Е. В., Ельяшевич А. М., Птицын О. Б. // Высокомолек. соед. А. 1965. Т. 7. № 5. С. 913.
- Nagasawa M., Rice S. A. // J. Amer. Chem. Soc. 1960. V. 72. № 19. P. 5070.
- Шаглаева Н. С., Касаукин В. А., Лопырев В. В., Воронков М. Г. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 3. С. 472.
- Нургалиева Ф. Ф., Сагдиева З. Г., Хамидова Г. Р., Ташибухамедов С. А. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 10. С. 2099.
- Нургалиева Ф. Ф., Хамидова Г. Р., Ташибухамедов С. А. // Узб. хим. журн. 1985. № 4. С. 13.
- Тенфорд Ч. Физическая химия полимеров. М., 1965.
- Manjol P. // Bull. Soc. chim. France. 1972. № 4. P. 1319.
- Gregor H. P., Luttinger L. B., Loeb E. M. // J. Phys. Chem. 1955. V. 59. № 1. P. 34.

Ташкентский государственный
университет им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию
26.12.88

F. F. Nurgalieva, Z. G. Sagdieva, R. S. Tillaev

COMPLEX-FORMING PROPERTIES OF POLYMETHACRYLIC ACID GRAFTED TO CELLULOSE ACETATE TOWARDS N-OXIDE OF POLYVINYLPYRIDINE AND COPPER IONS

Summary

The complex-forming properties of polymethacrylic acid grafted to cellulose acetate towards polyvinylpyridine oxide and Cu^{2+} ions have been studied by potentiometric titration method for various contents of polymethacrylic acid in copolymer, various Cu^{2+} ions concentrations. The average values of the Gibbs energy ΔG of conformational transitions related with ionization of grafted macromolecules were calculated. An increase of acidity of carboxyl groups in graft copolymers and higher stability of a complex of grafted polyacid with Cu^{2+} ions comparing with homopolyacid was observed.