

# Высокомолекулярные соединения

## Серия Б

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 2000, том 42, № 8, с. 1410–1414

УДК 541.64:532.77

### О СВОЙСТВАХ ПОЛИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ КЛАССА ПРОСТЫХ ПОЛИЭФИРОВ

© 2000 г. С. И. Багаев, Е. Н. Кстенина

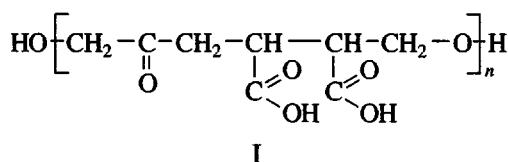
Вятский государственный технический университет  
610000 Киров, ул. Московская, 36

Поступила в редакцию 11.05.99 г.  
Принята в печать 30.03.00 г.

Изучены некоторые свойства поликислоты класса простых полиэфиров – простого полиэфира  $\alpha$ -оксиметил- $\beta$ -окси(оксо)пропил янтарной кислоты. Константы ионизации  $8.3 \times 10^{-3}$  и  $1.4 \times 10^{-4}$ . Получены кислая, средняя натриевые соли и этиловый эфир поликислоты. Характеристические вязкости водных растворов поликислоты и ее кислой и средней натриевых солей соответственно равны 68.8, 110.4, 37.7 дL/g при 20°C. Характеристическая вязкость этилового эфира в бензоле при 20°C составляет 4.2 дL/g. При исследовании поведения разбавленных растворов поликислоты и ее солей обнаружены отклонения от законов Рауля.

#### ВВЕДЕНИЕ

Ранее [1] нами синтезирован поли(3-он-5,6-ди-карбокси)-оксепан



Соединение I соответствует простому полиэфиру тризамещенного производного 1,6-гександиола, точнее простому полиэфиру  $\alpha$ -оксиметил- $\beta$ -окси(оксо)пропил янтарной кислоты (**ППЭ-ЯК**).

Цель настоящей работы – исследование некоторых свойств поликислоты ППЭ-ЯК, класса простых полиэфиров. Строение соединения I и взаимовлияние атомов и их группировок позволяют предположить следующие особенности свойств ППЭ-ЯК: поведение элементарных звеньев может отличаться значительной независимостью в разбавленных растворах; кислотность карбоксильных групп может превышать кислотность карбоксильных групп в янтарной кислоте; предпочтительным расположением соседних карбоксильных групп может быть *транс*-конфигурация;

разбавленные водные растворы могут иметь значительные отклонения от закона Рауля.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

##### ППЭ-ЯК

Суспензию из полиангидрида, полученного согласно работе [1], и дистиллированной воды при мольном соотношении от 1 : 200 до 1 : 220 при перемешивании нагревали в течение 40 мин при  $80 \pm 2^\circ\text{C}$  до полного растворения полиангидрида. При этом получали вязкий желтоватый раствор ( $\eta_{\text{отн}} = 2.5$ ), из которого удаляли воду сушкой при остаточном давлении 10 мм рт.ст. и температуре  $101^\circ\text{C}$  в течение 4 ч. Получен светло-желтый стеклообразный хрупкий продукт, разлагающийся без плавления ( $d_4^{20} = 0.81$ ), растворяющийся в воде при комнатной температуре после предварительного набухания. При нагревании образца ППЭ-ЯК (5 град/мин) температуры 5% и 50%-ной потери массы равны 40 и  $220^\circ\text{C}$ ;  $[\eta]$  водного раствора при  $20^\circ\text{C}$  составляет 68.8 дL/g. ИК-спектроскопические исследования показали, что образец ППЭ-ЯК содержит до 8%очно связанной воды. Содержание воды определяли по смещению в спектрах частоты возмущенной OH-группы от исходного состояния, характеризующего погло-

щение не связанных водородными связями групп OH [2]. Это отвечает моногидрату элементарного звена  $C_8H_{10}O_8 \cdot H_2O$ . Последнее подтверждено элементным анализом.

Найдено, %: C 43.83; 43.51; H 5.96; 5.35.

Для  $C_8H_{10}O_8 \cdot H_2O$

вычислено, %: C 43.64; H 5.45.

#### *Кислая натриевая соль ППЭ-ЯК (КНС ППЭ-ЯК)*

Соль получали нейтрализацией 105 мл 0.2%-ного водного раствора рассчитанным количеством 0.1 н раствора NaOH в виде вязкого желтоватого раствора ( $\eta_{отн} = 24.5$ ), из которого удаляли воду сушкой при остаточном давлении 10 мм рт.ст. и температуре 101°C в течение 5 ч. КНС ППЭ-ЯК представляла собой желтый стеклообразный хрупкий продукт, разлагающийся без плавления,  $d_4^{20} = 1.15$ , растворяющийся в воде при комнатной температуре после предварительного набухания. При нагревании образца КНС ППЭ-ЯК (5 град/мин) температуры 5% и 50%-ной потери массы равны соответственно 20 и 200°C;  $[\eta]$  в воде при 20°C–110.4 дл/г. ИК-спектроскопические исследования свидетельствовали о том, что КНС ППЭ-ЯК содержит до 14% прочно связанной воды. Это отвечает дигидрату элементарного звена  $C_8H_9O_6Na \cdot 2(H_2O)$ , что подтверждено элементным анализом.

Найдено, %: C 36.89; 37.53; H 5.11; 5.02.

Для  $C_8H_9O_6Na \cdot 2(H_2O)$

вычислено, %: C 36.92; H 5.00.

#### *Средняя натриевая соль ППЭ-ЯК (СНС ППЭ-ЯК)*

Соль получали нейтрализацией 105 мл 0.2%-ного водного раствора рассчитанным количеством 0.1 н раствора NaOH в виде вязкого желтоватого раствора ( $\eta_{отн} = 17.2$ ), из которого удаляли воду сушкой при остаточном давлении 10 мм рт.ст. и температуре 101°C в течение 5 ч. СНС ППЭ-ЯК представляла собой желтый стеклообразный хрупкий продукт, разлагающийся без плавления ( $d_4^{20} = 1.21$ ), растворяющийся в воде при комнатной температуре после предварительного набухания. При нагревании образца СНС ППЭ-ЯК (5 град/мин) температуры 5% и 50%-ной потери массы равны 70 и 250°C соответственно;  $[\eta]$  в воде при 20°C–37.7 дл/г. ИК-спектроскопические иссле-

дований показали, что образец СНС ППЭ-ЯК практически не содержит воды.

Найдено, %: C 39.15; 38.81; H 3.12; 3.34.

Для  $C_8H_8O_6Na_2$

вычислено, %: C 39.02; H 3.25.

#### *Этиловый эфир ППЭ-ЯК*

Смешивали 0.05 г ППЭ-ЯК и 12 мл абсолютного этилового спирта и кипятили без доступа влаги воздуха 6 ч с обратным холодильником. После этого удаляли избыток спирта из реактора и сушили при остаточном давлении 10 мм рт.ст. и температуре 101°C в течении 5 ч. Полученный продукт представлял собой порошок коричневого цвета, не растворяющийся в воде, ацетоне, петролейном эфире, растворяющийся в бензole, ацетофеноне ( $d_4^{20} = 1.13$ ), который разлагается без плавления;  $[\eta]$  в бензole при 20°C–4.2 дл/г. ИК-спектроскопические исследования показали, что продукт практически не содержит воды.

Найдено, %: C 54.53; 54.02; H 7.39; 7.35.

Для  $C_{12}H_{18}O_6$

вычислено, %: C 55.81; H 6.98.

#### *Константы ионизации ППЭ-ЯК и янтарной кислоты*

Константы определяли при 25°C потенциометрическим титрованием и методом кондуктометрии [3]. Начальная концентрация водных растворов ППЭ-ЯК и янтарной кислоты 0.2%. В табл. 1 приведены опытные значения констант ионизации для ППЭ-ЯК и для янтарной кислоты, а также известные значения констант ионизации янтарной кислоты [4].

#### *Определение вязкости растворов ППЭ-ЯК, КНС ППЭ-ЯК, СНС ППЭ-ЯК*

Вязкость определяли согласно работе [5] в капиллярном вискозиметре ВЖП-1, предназначенном для определения кинематической вязкости жидкостей по ГОСТ 33–66; диаметр капилляра 0.54 мм.

Растворы ППЭ-ЯК, КНС ППЭ-ЯК, СНС ППЭ-ЯК исследовали в интервале концентраций 0.001–0.568 дл/г. Нам не удалось использовать общий математический прием, позволяющий надежно экстраполировать зависимости приведенной вязкости от концентрации на нулевую концентрацию, для определения характеристической

**Таблица 1.** Константы ионизации ППЭ-ЯК и янтарной кислоты (значения даны для 25°C)

Кислота	$K_{a1}$	$K_{a2}$	$K_{a1}$
	потенциометрическое титрование	кондуктометрия	
ППЭ-ЯК (экспериментальные значения)	$8.3 \times 10^{-3}$	$1.4 \times 10^{-4}$	$1.8 \times 10^{-3}$
Янтарная кислота (экспериментальные значения)	$6.2 \times 10^{-5}$	$2.8 \times 10^{-6}$	$8.7 \times 10^{-5}$
Янтарная кислота (известные значения) [4]	$6.19 \times 10^{-5}$	$2.30 \times 10^{-6}$	—

**Таблица 2.** Зависимость  $\Delta t_k^*$ ,  $\Delta t_3^{**}$  и  $\eta_{\text{отн}}/c^{***}$  от концентрации полимеров в воде

Полимер	Концентрация, мас. %	$\Delta t_3$ , °C	$\Delta t_k$ , °C	$\Delta t_3/\Delta t_k$	$\Delta T_{\text{жф}}^{****}$ , °C	$\eta_{\text{отн}}/c$ , дл/г
ППЭ-ЯК	0.546	3.75	0.5	7.5	104.25	4.63
	0.048	2.25	0.25	5.0	102.50	26.04
	0.008	1.8	0.75	2.4	102.55	135.13
КНС ППЭ-ЯК	0.468	2.05	3.50	0.58	105.55	52.40
	0.022	2.15	4.00	0.54	106.15	99.10
	0.001	2.25	5.50	0.41	107.75	1150.00
СНС ППЭ-ЯК	0.568	1.00	0.5	2.00	101.50	30.30
	0.072	3.00	2.5	1.2	105.50	44.30
	0.004	5.00	3.5	1.43	108.50	288.50

\* Разница между температурой кипения раствора и чистого растворителя.

\*\* Разница между температурой замерзания раствора и чистого растворителя.

\*\*\* Величина рассеяния энергии при истечении раствора.

\*\*\*\* Величина температурного интервала существования жидкой фазы ( $\Delta t_3 + \Delta t_k + 100$ ).

**вязкости ППЭ-ЯК, КНС ППЭ-ЯК, СНС ППЭ-ЯК.** Значения характеристической вязкости оценивали с коэффициентом корреляции выше 0.9 для растворов ППЭ-ЯК при концентрациях 0.008–0.53 г/дл по уравнению Фуосса–Страуса [6]; для растворов СНС ППЭ-ЯК – при концентрациях 0.004–0.56 г/дл двойным логарифмированием [7]; для растворов КНС ППЭ-ЯК – экстраполяцией линейной зависимости в узком интервале концентраций 0.001–0.04 г/дл. Повышенные величины характеристической вязкости служат не только указанием на высокие ММ полученных полимеров, но и свидетельствуют о более сложных взаимодействиях полимер–растворитель, а, следовательно, на значительные отклонения в поведении разбавленных водных растворов этих полимеров от закона Рауля.

### Эбулиоскопические и криоскопические исследования водных растворов ППЭ-ЯК, КНС ППЭ-ЯК, СНС ППЭ-ЯК

Были проведены измерения разницы температур кипения (замерзания) растворов по сравнению с температурой кипения (замерзания) чистой дистиллированной воды. Температуру кипения измели согласно работе [8], а температуру замерзания в стандартной криоскопической ячейке – по методическим рекомендациям [9]. В обоих случаях для фиксации температуры использовали метастатический термометр со шкалой, имеющей точность измерения  $\pm 0.01^\circ\text{C}$ . В табл. 2 приведены  $\Delta t_3$ ,  $\Delta t_k$ ,  $\Delta t_3/\Delta t_k$ ,  $\Delta T_{\text{жф}}$  и  $\eta_{\text{отн}}/c$  водных растворов ППЭ-ЯК, КНС ППЭ-ЯК и СНС ППЭ-ЯК при различных концентрациях.

ИК-спектры снимали на фурье-спектрометре PERKIN ELMER 16 PC FT-IR; дериватографические исследования проводили на дериватографе "Паулик-Паулик-Эрдей" при скорости нагревания 5 град/мин; остальные характеристики определяли по общепринятым методикам.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Гидролизом полиангидрида при мольном соотношении полиангидрида : вода = 1 : 200(220) получены вязкие водные растворы поликислоты – ППЭ-ЯК [1]. После отгонки воды при остаточном давлении 10 мм рт.ст. и температуре 101°C выделена ППЭ-ЯК в виде моногидрата.

КНС ППЭ-ЯК содержит воду в виде дигидрата на элементарное звено, а СНС ППЭ-ЯК и этиловый эфир не содержат прочно связанный воды. Моногидрат ППЭ-ЯК, дигидрат КНС ППЭ-ЯК и СНС ППЭ-ЯК при комнатной температуре образуют вязкие водные растворы после предварительного набухания. Характеристические вязкости водных растворов соответственно равны 68.8; 110.4; 37.7 дL/g при 20°C. ППЭ-ЯК характеризуется двумя константами ионизации:  $8.3 \times 10^{-3}$  и  $1.4 \times 10^{-4}$ . Измерены  $\Delta t_s$  и  $\Delta t_k$  разбавленных растворов ППЭ-ЯК, КНС ППЭ-ЯК и СНС ППЭ-ЯК по сравнению с чистой дистиллированной водой. Наибольшая величина  $\Delta t_s$ , равная 5°C, относится к 0.004%-ному раствору СНС ППЭ-ЯК, а наибольшая величина  $\Delta t_k$ , равная 5.5°C, относится к 0.001%-ному раствору КНС ППЭ-ЯК, т.е. к наиболее разбавленным растворам из исследованных. Приведенные в табл. 2 количественные данные содержат ряд особенностей, ранее неизвестных для растворов других соединений, в том числе и для растворов полимерных электролитов.

1. Отклонения, оцененные по  $\Delta t_k$ , увеличиваются при разбавлении раствора в 10, и особенно в 100 раз, как для самой ППЭ-ЯК, так и для ее солей.

2. Отклонения по  $\Delta t_s$  для растворов ППЭ-ЯК уменьшаются, для растворов КНС ППЭ-ЯК почти не изменяются, а для растворов СНС ППЭ-ЯК растут при разбавлении раствора в 10, и особенно в 100 раз.

3. Сравнительная величина рассеяния энергии при истечении раствора, оцененная по величине удельной вязкости (20°C), закономерно увеличивается при разбавлении растворов ППЭ-ЯК и ее солей в 10, и особенно в 100 раз.

4. Величина температурного интервала существования жидкой фазы растворов разной концентрации для растворов ППЭ-ЯК уменьшается,

а для растворов солей растет при разбавлении растворов в 10, и особенно в 100 раз.

5. Условная величина  $\Delta t_s/\Delta t_k$  закономерно снижается только для растворов КНС ППЭ-ЯК при разбавлении в 10–100 раз. Для растворов ППЭ-ЯК максимум указанного значения соответствует разбавлению раствора в 10 раз, в то время как для растворов СНС ППЭ-ЯК – десятикратному разбавлению соответствует минимум условной величины.

Из приведенных экспериментальных данных видно, что ППЭ-ЯК обладают общими закономерностями с ПАК [10] как в отношении к диссоциации в водных растворах, так и в отношении их способности к образованию солей и эфиров.

Однако ППЭ-ЯК присущи только две константы ионизации вместо поликонстант для ПАК, что позволило получить кислые и средние соли ППЭ-ЯК, резко отличающиеся между собой по свойствам. Это может быть реализовано только при независимом поведении элементарных звеньев макромолекул ППЭ-ЯК благодаря наличию простой эфирной связи в элементарном звене, обладающей пониженной величиной потенциального барьера вращения и предопределяющей повышенную термодинамическую гибкость макромолекул. Можно предположить, что в условиях образования солей ППЭ-ЯК величина кинетического сегмента равна элементарному звену. Значительная величина обеих констант ионизации ППЭ-ЯК, по сравнению с соответствующими константами незамещенной янтарной кислоты, по-видимому, результат электроотрицательного влияния кислорода в карбонильной и эфирной группах элементарного звена. Близкие значения первой и второй констант ионизации ППЭ-ЯК предполагает предпочтительность *транс*-положения карбоксильных групп. Подтверждением преимущественно *транс*-положения карбоксильных групп в ППЭ-ЯК может служить и уменьшение плотности при переходе от исходного полиангидрида ( $d_4^{20} = 1.298$ ) к ППЭ-ЯК ( $d_4^{20} = 0.81$ ).

Сама же способность элементарных звеньев ППЭ-ЯК вступать во взаимодействие с молекулами или с агрегатами молекул воды предполагает и способность макромолекул ППЭ-ЯК в водных растворах влиять как на структуру и тип, так и на динамические равновесия при образовании (перестройке) сложных надмолекулярных образований самого растворителя.

Особенности поведения исследованных водных растворов, по нашему мнению, связаны со сложным характером изменений соотношения

ориентационной и конформационной составляющих энтропии жидкого состояния. Со значительной степенью приближения конформационную составляющую энтропии можно считать равной изменению энтропии смешения термодинамически независимых, термодинамически совместимых структурных образований, отличающихся высокой степенью асимметричности. Высокая асимметричность таких образований обеспечивается как независимым поведением элементарных звеньев ППЭ-ЯК и ее солей, так и широким набором полярных (эфирных, карбонильных, карбоксильных) групп, способных сольватировать молекулы и(или) ассоциаты молекул воды.

Можно думать, что в природе существует механизм повышения морозостойкости (влагоудержания) живых клеток, включающих в себя такое же сложное взаимодействие соединений, подобных ППЭ-ЯК, с водой.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Багаев С.И., Кстенина Е.Н. // Высокомолек. соед. Б. 1998. Т. 40. № 11. С. 1876.
2. Углянская В.А., Чикин Г.А., Селеменев В.Ф., Завьялова Г.А. Инфракрасная спектроскопия ионообменных материалов. Воронеж: Изд-во Воронежского гос. ун-та, 1989.
3. Крешков А.П. Основы аналитической химии. М.: Химия, 1970. Т. 3.
4. Справочник химика. М., Л.: Химия, 1965. Т. 3.
5. Рабек Я. Экспериментальные методы в химии полимеров. М.: Мир, 1983.
6. Тенфорд Ч. Физическая химия полимеров. М.: Химия, 1965.
7. Глаголев Н.А. Курс номографии. М.: Высшая школа, 1961.
8. Общий практикум по органической химии / Под ред. Коста А.Н. М.: Мир, 1965.
9. Практические работы по физической химии / Под ред. Мищенко К.П., Равделя А.А. Л.: Химия, 1967.
10. Лебедева Т.Л., Сычева Т.И. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 2. С. 258.

## Properties of Polycarboxylic Acids Belonging to the Class of Polyethers

S. I. Bagaev and E. N. Kstenina

Vyatka State Technical University,  
ul. Moskovskaya 36, 610000 Kirov

**Abstract**—Some properties of polyacid belonging to the class of polyethers, polyether of  $\alpha$ -oxymethyl- $\beta$ -oxy(oxo)propylsuccinic acid, were studied. It was found that the ionization constants of this compound are  $8.3 \times 10^{-3}$  and  $1.4 \times 10^{-4}$ . The acidic and neutral sodium salts and ethyl ester of polyacid were prepared. It was shown that the intrinsic viscosities of the aqueous solutions of polyacid and its acidic and neutral sodium salts measured at 20°C are 68.8, 110.4, and 37.7 dl/g, respectively. It was demonstrated that the behavior of the dilute solutions of polyacid and its salts deviates from Raoult's law.