

Высокомолекулярные соединения

Серия Б

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 2005, том 47, № 11, с. 2034–2036

УДК 541.64.532.77

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ПОЛИКРОТОНОВОЙ КИСЛОТЫ

© 2005 г. Н. С. Шаглаева, Р. Г. Султангареев, С. В. Федоров,
О. В. Лебедева, К. С. Трофимова

Иркутский институт химии им. А. Е. Фаворского Сибирского отделения Российской академии наук
66403 Иркутск, ул. Фаворского, 1

Поступила в редакцию 08.12.2004 г.
Принята в печать 29.06.2005 г.

Анионной полимеризацией получена поликротоновая кислота. Показано, что молекулы поликротоновой кислоты не претерпевают при ионизации конформационного перехода.

В работах [1–4] показано, что метильные группы в макромолекулах различного химического строения существенно влияют на структурную организацию и функциональные свойства макромолекул. Так, обнаружено, что в макромолекулах сополимеров на основе N-изопропилакриламида и N-изопропилметакриламида α -метильные группы препятствуют компактизации макромолекулярного клубка [1]. С увеличением содержания α -метильных групп в этих сополимерах структурные переходы при нагревании или под действием других факторов происходят при более высоких температурах или при большем содержании добавок (фенола, NaCl), влияющих на структурную организацию макромолекул.

Ранее нами изучено влияние α -метильных групп на компактизацию макромолекул сополимеров на основе акриловой и метакриловой кислот: методами потенциометрического титрования и светорассеяния показано, что сополимеры акрил- и метакриламидов с акриловой кислотой (состава 50:50) в водных растворах не претерпевают конформационных изменений в процессе ионизации, тогда как для сополимеров акрил- и метакриламидов с метакриловой кислотой тако-

го же состава наблюдаются конформационные переходы [4].

В настоящей работе исследовано влияние α -метильных групп на свойства водных растворов поликротоновой кислоты (ПКК) в процессе ионизации.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Кротоновую кислоту перекристаллизовывали из гексана.

Этиловый эфир кротоновой кислоты получали взаимодействием кротоновой кислоты и этилового спирта ($T_{\text{кип}} = 136^{\circ}\text{C}$, $n_D^{20} = 1.4247$).

Полиэтилкротонат (ПЭК) синтезировали анионной полимеризацией этилового эфира кротоновой кислоты в присутствии *n*-бутиллития в гексане при -40°C . Омыление ПЭК осуществляли добавлением двукратного избытка водного раствора щелочи при 60°C в течение 6 ч. Избыток NaOH удаляли диализом через целлофановую мембрану. Твердый продукт получали путем лиофильной сушки. ПКК очищали переосаждением из метанола в воду и высушивали в вакууме до постоянной массы.

E-mail: shagl@irioch.irk.ru (Шаглаева Нина Савельевна).

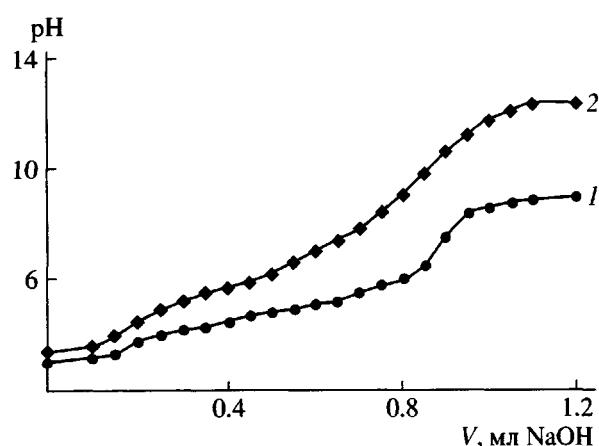


Рис. 1. Кривые потенциометрического титрования ПКК (1) и ПМАК (2). $[NaCl] = 0.1$ г-экв/л, $T = 25^\circ C$.

Характеристическую вязкость ПКК определяли в смеси водных растворов 0.1 N HCl и 2 M NaCl, в которой полностью подавляется полиэлектролитный эффект поликислоты. Смесь готовили следующим образом: к 100 мл 0.1 N HCl прибавляли 20 мл 2 M NaCl. Навеску полимера (0.1 г) растворяли в 10 мл этой смеси и измеряли вязкость в капиллярном вискозиметре Уббелоде при $25^\circ C$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследования водных растворов ПКК сдерживались, по-видимому, из-за трудности получения поликислоты. Для кротоновой кислоты наблюдается низкая константа скорости гомоприсоединения в радикальной полимеризации, что характерно для 1,2-дизамещенных этиленов [5]. Поэтому синтез ПКК осуществляли в две стадии: вначале анионной полимеризацией получали ПЭК, а затем проводили его гидролиз.

При щелочном гидролизе ПЭК образуется поликислота с характеристической вязкостью 0.23 дL/g, растворимая в воде в виде натриевой соли. Строение ПКК доказывали с помощью ИК- и ЯМР-спектроскопии. В ИК-спектре поликислоты присутствуют валентные колебания при 1710 и 1582 cm^{-1} , соответствующие группам $>\text{C=O}$ в $\sim\text{COOH}$ и $\sim\text{COO}^-$ соответственно.

В ЯМР-спектре ПКК наблюдаются сигналы в интервале 1–4 м.д., относящиеся к протонам в полимерной цепочки насыщенных связей. Сигналы,

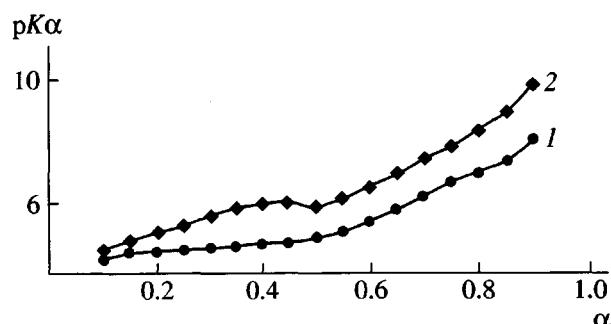


Рис. 2. Зависимости pK_α от α для ПКК (1) и ПМАК (2).

характерные для протонов винильной группы, в ЯМР-спектре отсутствуют.

Кривая потенциометрического титрования ПКК раствором HCl имеет две точки перегиба: при pH 8–10 и pH 3–4, что соответствует оттитровыванию избытка NaOH и нейтрализации групп COO^-Na^+ (рис. 1, кривая 1).

На рис. 2 (кривая 1) приведена кривая титрования ПКК в координатах $pK_\alpha = f(\alpha)$. Выбор этих координат обусловлен тем, что константа диссоциации кислоты определяется по уравнению Гендерсона–Хассельбаха

$$pK_\alpha = \text{pH} - \lg[\alpha/(1 - \alpha)]$$

Из кривой титрования ПКК видно, что повышение степени ионизации приводит к монотонному увеличению pK_α . Такой ход кривой титрования характерен для гибких бесструктурных полиэлектролитов. Отсутствие конформационного перехода для ПКК может быть связано с низким значением молекулярной массы, т.е. количество звеньев кротоновой кислоты в полимере недостаточно для компактизации макромолекулы. Чтобы исключить данный фактор, для сравнения была получена полиметакриловая кислота (ПМАК) и расфракционирована на пять фракций по методике [6] с целью выделения этой поликислоты с характеристической вязкостью, равной 0.28 дL/g, соответствующей примерно аналогичной величине для ПКК. Кривая потенциометрического титрования для ПМАК приведена на рис. 1 (кривая 2).

Кривая титрования для указанной фракции ПМАК характерна для макромолекул, совершающих конформационный переход при изменении степени ионизации.

Из сравнения кривых 1 и 2 на рис. 2 видно, что кривая титрования ПКК в координатах $pK_a-\alpha$ расположена гораздо ниже, чем для ПМАК. По-видимому, такое расположение кривых титрования можно объяснить тем, что мономерные звенья имеют различные пространственные конфигурации в полимерной цепи, поскольку эти поликислоты получены разными способами. Можно предположить, что мономерные звенья в ПМАК включены в случайную последовательность конфигураций. Для анионной полимеризации характерна большая стереоспецифичность [7], и при понижении температуры содержание звеньев, входящих в синдиопоследовательности, возрастает.

Кроме того, молекулы ПМАК обладают в водном растворе компактной вторичной структурой, при которой каждая ионизованная группа затрудняет ионизацию даже сравнительно далеких групп, поэтому ионизация карбоксильных групп в макромолекулах данной поликислоты затруднена по сравнению с ПКК. Ионизация ПМАК сопровождается кооперативным конформационным переходом молекулярных цепей в определенном узком интервале значений α , т.е. достаточно резким изменением формы макромолекулы в растворе.

Таким образом, для компактизации макромолекулы метакрилового ряда необходимо строго определенное расположение метильных групп вдоль цепи по отношению к карбоксильным группам.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ануфриева Е.В., Краковяк М.Г., Лущик В.Б., Шевелева Т.В. // Высокомолек. соед. Б. 2002. Т. 44. № 9. С. 1578.
2. Anufrieva E.V., Gotlib Yu.Ya. // Adv. Polym. Sci. 1981. V. 40. P. 1.
3. Krakovjak M.G., Anufrieva E.V., Anan'eva T.D., Lushchik V.B., Shelyakhov N.S., Skorohodov C.C. // Izv. AN СССР. Сер. физ. 1975. Т. 39. № 11. С. 2354.
4. Шаглаева Н.С., Касаин В.А., Лопырев В.А., Воронков М.Г. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 3. С. 472.
5. Алфрей Т. мл., Юнг Л.Дж. // Сополимеризация / Под ред. Хэма Д. М.: Химия, 1971. С. 65.
6. Некрасова Т.Н., Птицын О.Б., Шиканова М.С. // Высокомолек. соед. А. 1968. Т. 10. № 7. С. 1530.
7. Зубов В.П., Лачинов М.Б. // Практикум по высокомолекулярным соединениям / Под ред. Кабанова В.А. М.: Химия, 1985.

Study of Aqueous Solutions of Poly(crotonic acid)

N. S. Shaglaeva, R. G. Sultangareev, S. V. Fedorov, O. V. Lebedeva, and K. S. Trofimova

Favorskii Institute of Chemistry, Siberian Division, Russian Academy of Sciences,
ul. Favorskogo 1, Irkutsk, 66403 Russia

Abstract—Poly(crotonic acid) was prepared by anionic polymerization. It was shown that molecules of poly(crotonic acid) did not undergo conformational transition takes place during their ionization.