

УДК 541(183.12+64)

© 1991 г. Д. Х. Халиков, З. Б. Шарифова, Л. П. Шведова,
Ф. Х. Сафиуллина

ОСОБЕННОСТИ ИОНИЗАЦИИ СЕТЧАТЫХ ПОЛИМЕРОВ ЭТИНИЛПИПЕРИДОЛА

Проведено исследование кислотно-основных свойств и набухаемости анионитов, содержащих этинилпиперидольные группы, и рассчитаны соответствующие параметры при различных степенях сшивания. Показано, что в зависимости от густоты сшивания полимерных цепей значение pK_x ионогенных групп остается постоянным в 1 н. растворе NaCl; параметр n в уравнении Гендерсона – Гассельбаха, учитывающем влияние соседних звеньев на ионизацию функциональной группы, близок к единице; величина электростатического потенциала фазы ионита остается постоянной. На основании этих данных и модельных представлений, а также электронной микроскопии сделан вывод о незначительном влиянии соседних звеньев и степени сшивания на реакционную способность функциональных групп, что обуславливает высокую адсорбционную емкость сетчатых полимеров.

Сорбционные свойства сетчатых полимеров по отношению к сложным органическим молекулам обусловлены силами взаимодействия, которые зависят от степени ионизации функциональных групп. Степень ионизации влияет и на структурные характеристики и конформационное состояние цепей сетчатых полимеров [1].

Цель настоящей работы – характеристика функциональных групп сетчатых полимеров (производных этинилпиперидола) при их ионизации. Необходимость такого исследования обусловлена тем, что до сих пор не было получено количественного описания процессов диссоциации ионогенных групп подобной структуры, хотя эти полимеры с успехом были использованы в качестве селективных сорбентов для сорбции ряда токсических веществ из биологических жидкостей [2].

Сетчатые сополимеры 1, 2, 3-триметил-4-винилпиперидола-4 (ВЭТП) и 1, 2, 3-триметил-4-изопропенилэтинилпиперидола-4 (ИПЭТП), метиленбисакриламид (БИС) различного состава были синтезированы в водной среде под действием системы персульфат аммония – тетраметилэтилендиамин (ТМЭД) («Реанал», Венгрия). Образцы сетчатых полимеров в Cl^- -форме сушили при комнатной температуре. Остаточную влажность в воздушно-сухих образцах определяли методом дериватографии.

Основные характеристики исходных веществ на примере сетчатых полимеров ВЭТП представлены в табл. 1. Состав мономерных звеньев и степень сшивания $\bar{n}_c$ определяли по методике, описанной в работе [3].

Статистическую обменную емкость (СОЕ) сетчатых полимеров по HCl определяли по кривой потенциометрического титрования. Одновременно для этой цели был использован ранее разработанный авторами [3] метод определения СОЕ с использованием реакции кватернизации. Титрование проводили в статических условиях: навеску воздушно-сухого полимера $\sim 0,2$ г помещали во флаконы, куда добавляли определенное количество титранта (HCl). Аналогичные опыты проводили при постоянной ионной силе в 0,1 и 1 н. растворе NaCl. Плотно закрытые флаконы периодически встряхивали и выдерживали до установления равновесия при 20°. Измерения pH равновесного раствора проводили на иономере И-120. 1 (СССР). Показано, что для достижения равновесия вполне достаточно одних суток. Для большей уверенности измерения pH проводили через 45–50 ч после начала контакта полимера с раствором.

Результаты потенциометрического титрования обрабатывали на основании уравнения Гендерсона – Гассельбаха

$$pH = pK_x + n \lg[\alpha/(1-\alpha)], \quad (1)$$

Состав мономерных звеньев и степень сшивания $\bar{\eta}_0$ в сетчатых полимерах — производных этилпиперида

Шифр образцов	ВЭТП, мол. %	БИС, мол. %	$\bar{\eta}_0$, ммоль/г
В-2	98,30	1,70	0,263
В-4	95,80	4,20	0,779
В-6	93,00	7,00	1,558
В-8	91,60	8,40	1,834
В-10	90,30	9,70	2,116
В-13	88,40	11,60	2,532
В-16	85,10	14,90	3,117
В-20	80,50	19,50	3,896
СОВ *-4	79,43	2,29	0,259

* Тройной сетчатый сополимер ВЭТП, N-ВП и БИС; содержание звеньев N-ВП равно 18,27 мол. %.

где $(1-\alpha)$ — степень ионизации полимера; pK_x — характеристическая константа ионизации. Величина n учитывает влияние соседних функциональных групп на ионизацию данной аминогруппы.

Известно [4], что в основе уравнения (1) лежат два не всегда выполняемых на практике условия: при добавлении 50%-ного количества титранта ионит также наполовину насыщается противоионами; равенство pH внешнего раствора и фазы сетчатого полимера. Поэтому для нахождения pK_x нами использовано также уравнение Гельфериха в виде

$$pK_x = \overline{pH} = pH + \lg [Cl^-] - \frac{[C]}{2}, \quad (2)$$

где $\overline{pH}$ — водородный показатель фазы ионита.

Все параметры представлены при $\alpha=0,5$. Ввиду того что этот метод расчета pK_x может быть использован только при большом избытке низкомолекулярной соли, потенциометрическое титрование проводили в 1 н. растворе NaCl.

Для расчета концентрации функциональных групп ионита $[C]$, (уравнение (2)) помимо величины СОЕ требуется также определение плотности набухших образцов ρ и степени набухания S_0 . Первый параметр был определен по методике [4], второй по формуле

$$S_0 = (g - g_0) / g_0,$$

где g_0 и g — массы исходного и равновесно набухшего образцов. Эти параметры наряду с величиной pK_x , рассчитанной по формуле (2), представлены в табл. 2.

Для сравнения проведено также потенциометрическое титрование исходных мономеров (ВЭТП, ИПЭТП) и их линейных полимеров (поли-ВЭТП, поли-ИПЭТП) в водно-этанольном растворе при объемном соотношении растворителей 1:1.

Из табл. 2 следует, что при увеличении густоты сетки или при увеличении в составе сетчатого полимера звеньев N-винилпирролидона емкость указанных выше полимеров по отношению к HCl закономерно изменяется. Однако во всех случаях величины СОЕ ниже, чем теоретически рассчитанные ($COE_{теор} = 5,18$ мг-экв/г), что связано с наличием гидратной воды в воздушно-сухих образцах. Определенный вклад в понижение СОЕ вносит наличие в структуре гидрогеля неионогенного сшивающего агента. Плотность набухших образцов с ростом степени сшивания незначительно возрастает.

Результаты потенциометрического титрования в виде зависимости pH раствора от m (m — отношение количества добавленного к навеске ионита

Характеристика сетчатых полимеров этилпиперидола

Образец *	Плотность набухших образцов ρ , г/см ³	Содержание влаги в воздушно-сухом образце, вес. %	СОЕ **, мг-экв/г	Общая концентрация звеньев ВЭТП-НСI в набухшей матрице [C], мг-экв/мл	pK_x в 1 н. NaCl
ИПЭТП	—	—	—	—	8,30
ВЭТП	—	—	—	—	8,25
В-2	0,980	6,4	4,84	0,111	8,22
В-4	0,985	8,3	4,68	0,239	7,92
В-6	1,023	8,3	4,61	0,433	7,83
В-8	1,033	7,5	4,52	0,538	7,88
В-10	1,043	8,2	4,37	0,651	7,93
В-13	1,055	8,4	4,22	0,753	7,95
В-16	1,069	8,3	4,10	0,804	7,85
В-20	1,090	9,3	3,84	0,817	8,12
СОВ-4	0,991	7,6	3,86	0,790	8,20

* В и СОВ — сетчатые сополимеры ВЭТП, цифра обозначает содержание БИС (%) от массы мономеров в исходной реакционной смеси.

** Статистическая обменная емкость некваaternизированных образцов.

НСI (мг-экв) к единице массы воздушно-сухого полимера) представлены на рис. 1, из которого видно, что при достижении полной емкости по НСI на кривых потенциометрического титрования мономера и соответствующих полимеров наблюдается четкий переход. Параметр n , рассчитанный по уравнению (1), для ВЭТП равен единице. При переходе от мономера к линейному и сетчатому полимерам (до 6% БИС) параметр n незначительно возрастает (до 1,2), однако его изменение не является достаточным для того, чтобы говорить о значительном затруднении протонирования атома азота полимерной матрицы под действием электрического поля, создаваемого уже ионизированными группами.

При больших степенях сшивания ([БИС] > 6%) или при разбавлении цепочки полимера звеньями N-ВП, а также с увеличением ионной силы раствора параметр n снова понижается и становится близким к единице, т. е. система приближается к идеальной.

Величины pK_x , рассчитанные по уравнению (2) из данных потенциометрического титрования полимеров различной степени сетчатости в 1 н. растворе NaCl, представлены в табл. 2. Видно, что численные значения pK_x для полимеров с различной степенью сшивания близки между собой. Это означает, что влияние соседних звеньев и густоты сшивания на ионизацию функциональных групп во всей исследуемой области сетчатости выражено достаточно слабо.

При малом значении электростатического потенциала логарифмическая зависимость pH от α в основном будет линейной. Поэтому связь между электростатическим потенциалом и зарядом полииона выявляется более надежно путем графического изображения pK от α . Однако и в этом случае представленная зависимость pK от $(1-\alpha)$ (рис. 2) линейна и мало изменяется для полимеров с различной сетчатостью.

При малой степени сшивания гидрогеля (4% и ниже) изменения pK от $(1-\alpha)$ практически не происходит. Это связано с тем, что по мере ионизации цепей гидрогеля увеличение плотности заряда, обусловленное сетчатостью полимера, компенсируется набуханием и образованием ионных пар. Действительно, как видно из рис. 2 (кривая 1), зависимость эквивалентного объема $\bar{V}_e$ гидрогеля от $(1-\alpha)$ имеет экстремальный потенциал в окрестности полииона снимается в результате уменьшения концентрации функциональных групп и образования ионных пар. Наибольший эффект и в этом случае достигается добавлением в систему нейтрального электролита. Как видно из рис. 2, при концентрации NaCl, равной 1 моль/л, pK_x практически не зависит от $(1-\alpha)$.

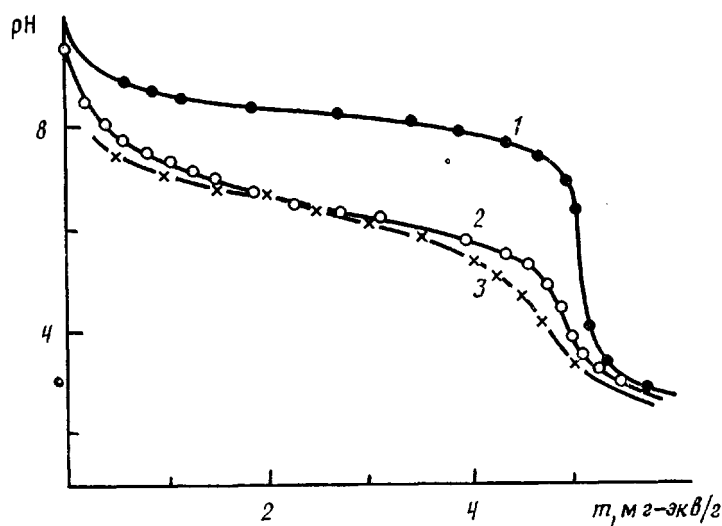


Рис. 1. Потенциметрическое титрование в координатах рН — m (мг-экв HCl, отнесенной к единице сухого вещества): 1 — ВЭП, 2 — поли-ВЭП, 3 — В-4

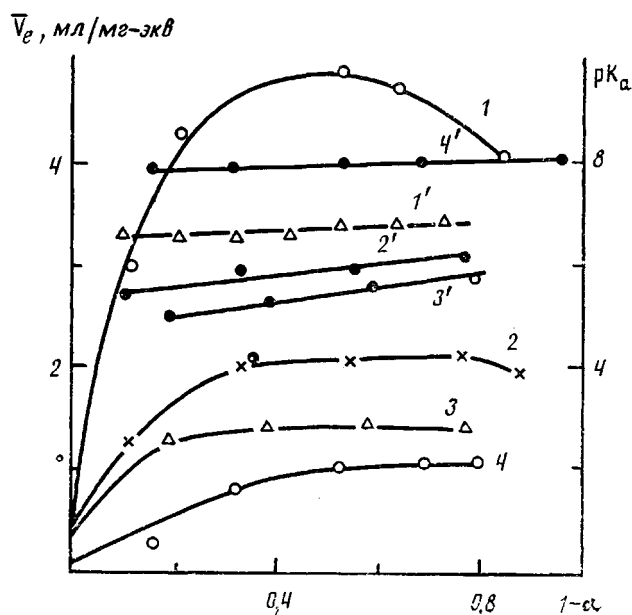


Рис. 2. Набухание (1-4) и pK_a (1'-4') сетчатых полимеров этинилпиперидола в зависимости от степени ионизации при различной поперечной связанности: 1, 1' — В-4; 2, 2' — В-8; 3, 3' — В-20; 4, 4' — В-4 в 1 н. растворе NaCl. $\bar{V}_e = S_0 / COE - \rho$

В работе [5] приведено уравнение для расчета электростатического потенциала для фазы ионита

$$\varphi = - \frac{2,3RT}{F} \left[pH + \lg \frac{[C]}{2} + \frac{1}{2n} (pH - pK) \right], \quad (3)$$

где $[C]$ — концентрация функциональных групп в ионите (табл. 2); F — число Фарадея; n — постоянная в уравнении (1).

Это уравнение предсказывает значительное изменение электростатического потенциала фазы ионита не только от степени ионизации, но и от концентрации ионогенных групп в полимере. Величина φ , рассчитанная нами для полимеров этинилпиперидола, и ее зависимость от

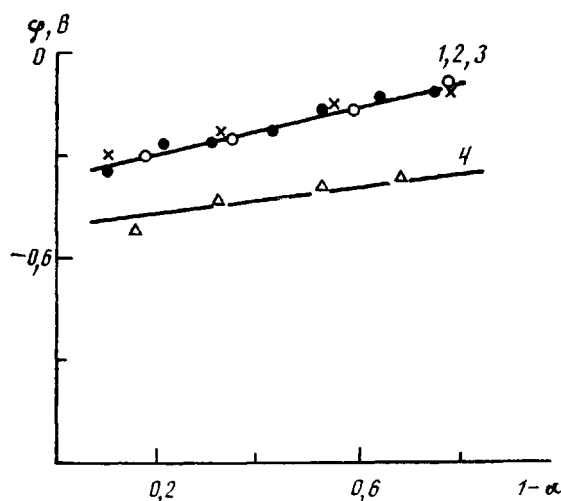


Рис. 3. Зависимость электростатического потенциала фазы ионита от степени ионизации: 1 – В-4; 2 – В-8; 3 – В-13 в водном растворе; 4 – В-4 в 1 н. растворе NaCl

($1-\alpha$) представлены на рис. 3. Видно, что величина электростатического потенциала практически не зависит от степени сшивания и линейно увеличивается с ростом плотности заряда полииона. Добавление NaCl до значительной концентрации не устраняет электростатического эффекта, создаваемого ближайшими соседними ионизированными группами, однако наклон прямой зависимости φ от ($1-\alpha$) все же уменьшается (рис. 3).

Таким образом, в полимерах ВЭТП в силу их структурных особенностей ионогенные группы значительно отдалены друг от друга, и реакционная способность или ионизация их в малой степени зависит от заряженности соседних групп. При увеличении сетчатости полимера в результате увеличения плотности заряда проявляется влияние электростатического потенциала на ионизацию функциональных групп, но оно в достаточной степени снимается уменьшением концентрации звеньев при набухании ионита или образованием ионных пар.

Закономерности ионизации функциональных групп полимеров ИПЭТП практически не отличаются от закономерностей для полимеров ВЭТП, что свидетельствует о малом влиянии CH_3 -групп основной цепи на состояние кислотно-основного равновесия, протекающего в боковых радикалах макромолекул.

То, что объемные боковые группы значительно отодвигают заряженные атомы соседних молекулярных звеньев, уменьшая кулоновское взаимодействие между ними, достаточно хорошо просматривается при рассмотрении атомных моделей участка цепи полимера, состоящего из четырех звеньев ИПЭТП (рис. 4).

Еще одной характеристикой сетчатых полимеров, существенно влияющей на кислотно-основное равновесие и сорбционные свойства ионов, является неоднородность структуры. В частности, известно, что гетерогенность структуры для ряда сетчатых полимеров [6] обуславливается наличием доменов размером 3–10 нм, обладающих локальным порядком [7], которые разрастаются до следующего уровня структурной организации – микроглобулы, имеющей порядок размером около микрометра [8]. Надмолекулярная упаковка цепей сетки, обуславливающая гетерогенность фазы ионита, существенно влияет как на кинетику, так и на состояние кислотно-основного равновесия, включая сорбционные процессы.

Особенность полимеров этилпилиперидола заключается в том, что расположение макромолекул в пространстве и их значительный объем препятствуют надмолекулярным образованиям, вследствие чего структура сетки обладает высокой однородностью. Сказанное можно проиллю-

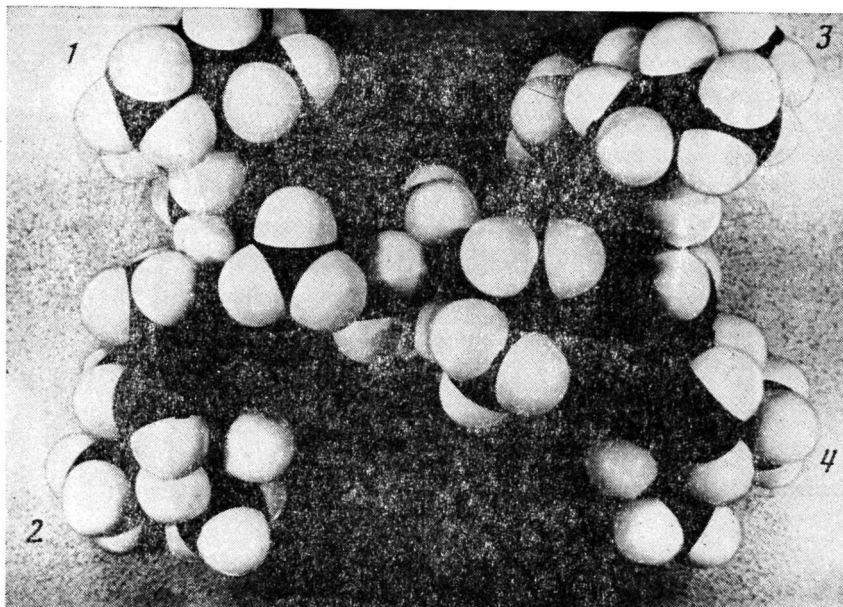


Рис. 4. Атомная модель участка цепи поли-ИПЭТГ из четырех звеньев. Цифры означают номера звеньев цепи

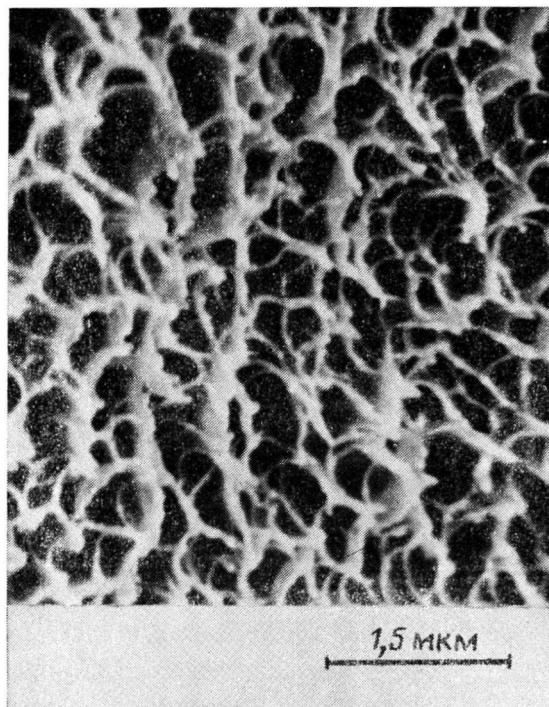


Рис. 5. Электронно-микроскопическая фотография сетчатого полимера В-2

стрировать электронно-микроскопическим снимком сетчатого полимера В-2, представленным на рис. 5.

Таким образом, однородность структуры полимеров этилиллиперидола и незначительное влияние соседних звеньев на их ионизацию не только определяют высокую скорость достижения состояния кислотно-основного равновесия, но и могут способствовать повышению сорбционных свойств и реакционной способности функциональных групп.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шатаева Л. К., Чернова И. А., Самсонов Г. В. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1977. № 2. С. 358.
2. Халиков Д. Х., Шарифова З. Б., Сафиуллина Ф. Х., Кариева З. М., Муродов М. К., Вялушкина М. Д. // Тез. докл. VIII Всесоюз. симпоз. «Синтетические полимеры медицинского назначения». Киев, 1989. С. 58.
3. Халиков Д. Х., Шарифова З. Б., Сафиуллина Ф. Х., Мухиддинов З. К., Шурдукалова Н. И. // Высокомолек. соедин. А. 1989. Т. 31. № 7. С. 1426.
4. Гельферих Ф. Иониты. М., 1962.
5. Шатаева Л. К., Чернова И. А., Вацук Н., Самсонов Г. В. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1977. № 2. С. 353.
6. Селезнева А. А., Самсонов Г. В. // Хим.-фармацевт. журн. 1981. Т. 15. № 7. С. 78.
7. Geil P. H. // J. Macromolec. Sci. Phys. B. 1976. V. 12. № 2. P. 173.
8. Чернова И. А., Погодина Т. Е., Шатаева Л. К., Самсонов Г. В. // Высокомолек. соедин. А. 1980. Т. 22. № 11. С. 2403.

Институт химии им. В. И. Никитина
АН ТаджССР

Поступила в редакцию
24.08.90

D. Kh. Khalikov, Z. B. Sharifova, L. P. Shvedova,
F. Kh. Safiullina

FEATURES OF IONIZATION OF NETWORK POLYMERS OF ETHYNYL PIPERYDOL

Summary

Acidic-basic properties and swelling capacity of anionites containing ethynyl piperidol groups have been studied and the characteristic parameters for various degrees of crosslinking have been calculated. The degree of crosslinking is shown not to effect the pK_x values of ionogenic groups in the 1N solution of NaCl and the value of the electrostatic potential of the ionite phase, the n parameter in the Genderson-Gasselbach equation describing the neighboring units effect on the ionization of a functional group is close to unity. These data as well as the data of electron microscopy and model insights permit to conclude the slight effect of neighboring units and degree of crosslinking on reactivity of functional groups and as a result the high adsorptional capacity of network polymers under study.