

УДК 541(64+49):547.39

ИНТЕРПОЛИМЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ СОПОЛИМЕРОВ ПРОСТЫХ ВИНИЛОВЫХ ЭФИРОВ С ПОЛИАКРИЛОВОЙ И ПОЛИМЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТАМИ

Е.М. Шайхутдинов, Н.Ж. Сейткалиева, А.Ж. Женисова, С.Х. Хусаин, А.А. Турганбаева

КазНТУ им. К.И. Сатпаева. г. Алматы, Казахстан, sarah_khussain@mail.ru

Исследованы межмакромолекулярные взаимодействия сополимеров на основе простых виниловых эфиров (винилового эфира моноэтаноламина и винилбутилового эфира) и 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновой кислоты с полиакриловой и полиметакриловой кислотой, а также изучено влияние интерполимерных взаимодействий на адсорбцию полимеров на границе раздела водный раствор-воздух. Наблюдаемое синергетическое увеличение поверхностной активности макромолекул в смесях полиэлектролитов объяснено образованием интерполимерных комплексов сополимер-поликислота.

Одним из уникальных свойств полиэлектролитов является способность к кооперативному взаимодействию с другими химически комплементарными макромолекулами с образованием интерполимерных комплексов. Как известно, для модификации свойств полимеров и расширения возможностей их практического применения все чаще используют интерполимерные реакции, приводящие к образованию полимер-полимерных комплексов (поликомплексов). Полиэлектролитные комплексы являются весьма перспективными для практического использования, в частности, в качестве структурообразователей почв, стабилизаторов коллоидных систем, в медицине и т.д. /1, 2/.

Знание закономерностей изменения свойств полимеров в ходе интерполимерных реакций открывает широкую перспективу целенаправленного регулирования их физико-химических и поверхностных свойств и получения высокомолекулярных соединений с новыми свойствами, не характерными для индивидуальных полимеров /3/. С этой точки зрения интерполимерные реакции, приводящие к образованию нового класса ПАВ являются перспективными для создания эффективных высокомолекулярных поверхностно-активных веществ (ВМПАВ), которые могут найти широкое практическое применение.

В настоящей работе исследованы межмакромолекулярные взаимодействия сополимеров на основе простых виниловых эфиров (винилового эфира моноэтаноламина и винилбутилового эфира) и 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновой кислоты и её натриевой соли с полиакриловой и полиметакриловой кислотой. Определены поверхностно-активные свойства синтезированных поликомплексов путем изучения их адсорбции на границе раздела водный раствор-воздух.

Экспериментальная часть

Методика синтеза сополимеров винилового эфира моноэтаноламина (ВЭМЭА) с 2-акриламидо-2-метилпропансульфонатом натрия (Na-АМПС) и винилбутилового эфира (ВБЭ) с 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновой кислотой (Н-АМПС) описаны в работах /4,5 /.

Составы синтезированных сополимеров найдены из данных элементного анализа и потенциометрического титрования.

Поверхностное натяжение (σ) водных растворов полимеров определяли модифицированным методом Вильгельми /6/.

Потенциометрическое титрование растворов проводили в термостатированной с точностью $\pm 0,2^{\circ}\text{C}$ стеклянной ячейке с помощью рН-метра Testo 230.

Вязкость растворов полимеров определяли в вискозиметре Убеллоде при 298 К.

Полиакриловую кислоту (ПАК) (Япония) с молекулярной массой $4,5 \cdot 10^5$ использовали без дополнительной очистки.

Полиметакриловая кислота (ПМАК) синтезирована из метакриловой кислоты методом радикальной полимеризации и использована фракция с молекулярной массой $1,7 \cdot 10^5$.

Комплексообразование между сополимером и поликислотой исследовали методами потенциометрии и вискозиметрии в водном растворе. Поликомплексы получали путем постепенного добавления в раствор сополимера различного объема раствора ПАК и ПМАК при интенсивном перемешивании. При этом концентрация сополимера ВБЭ- Н-АМПС и ВЭМЭА- Na-АМПС в смеси

поддерживалась постоянной ($5 \cdot 10^{-3}$ осново-моль/л). При расчете концентрации раствора полимеров за молярную массу брали молярную массу мономерного звена.

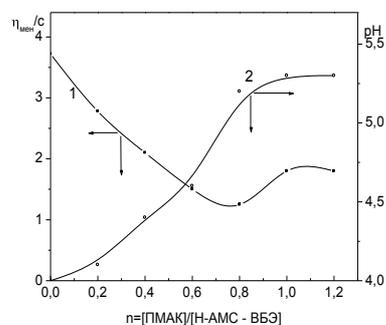
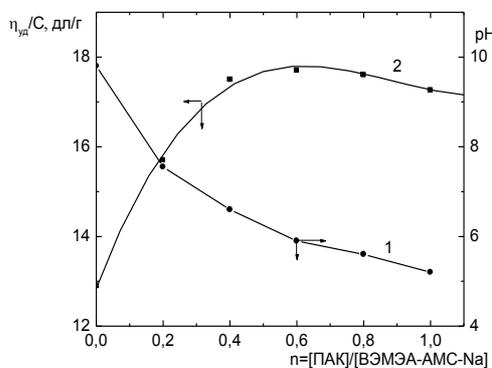
Результаты и их обсуждение

На рисунке 1,2 представлены результаты потенциометрического и вискозиметрического титрования раствора сополимера ВЭМЭА – Na-АМПС и ВБЭ-Н-АМПС при добавлении ПАК и ПМАК.

Как видно из рисунка 1, водный раствор сополимера имеет щелочную среду (рН=9.8), что обусловлено присутствием основных аминогрупп в составе сополимера. При добавлении поликислоты в раствор сополимера, аминогруппы последнего взаимодействуют с карбоксильными группами ПАК по кислотно-основному механизму. Это приводит к снижению рН (кривая 1, рисунок 1) вследствие уменьшения концентрации гидроксид-ионов и к увеличению вязкости раствора сополимера (кривая 2, рисунок 1). Увеличение приведенной вязкости раствора сополимера с ростом относительной концентрации ПАК в смеси можно объяснить тем, что макромолекула сополимера в своем составе имеет как положительно заряженные (аминогруппы), так и отрицательно заряженные (сульфонатные) функциональные группы. В водной среде эти группы могут взаимодействовать между собой, блокируя друг друга (внутримолекулярные солевые связи).

Так как в составе сополимера молярное содержание сульфонатных групп (83 мол. %) в несколько раз превышает количество аминогрупп (17 мол.%), макромолекулы сополимера в целом заряжены отрицательно. При добавлении ПАК в раствор сополимера ВЭМЭА – Na-АМС из-за взаимодействий карбоксильных групп поликислоты с аминогруппами сополимера внутримолекулярные солевые связи в макромолекулах сополимера разрушаются, и вместо этого появляются межмакромолекулярные солевые связи между аминогруппами сополимера и карбоксильными группами поликислоты, что ведет к росту доли свободных отрицательно заряженных сульфонатных групп вдоль макроцепи сополимера. Следовательно, это приводит к разворачиванию макромолекулярного клубка сополимера и к увеличению вязкости раствора.

Рост относительной концентрации ПМАК в ее смеси с сополимером повышает рН и уменьшает приведенную вязкость раствора последнего (рисунок 2). Это можно объяснить взаимодействием макромолекул сополимера с макромолекулами поликислоты путем образования водородных связей между сульфоновыми и карбоксильными группами полиэлектролитов.



Концентрация сополимера в растворе $5 \cdot 10^{-3}$ осново-моль/л

Рисунок 1 - Изменение рН (1) и приведенной вязкости (2) водного раствора сополимера ВЭМЭА – Na-АМПС при увеличении концентрации ПАК

Рисунок 2 - Изменение рН (1) и приведенной вязкости (2) водного раствора сополимера ВБЭ-Н-АМПС при увеличении концентрации ПМАК

Из равновесных значений σ растворов (рисунки 3,4) построены изотермы поверхностного натяжения ПАК и ПМАК и ее смесей с сополимером, которые представлены на рисунках 5,6, из которых очевидно, что поверхностное натяжение растворов смесей полиэлектролитов во всех случаях меньше, чем σ индивидуальных растворов сополимера, ПМАК и ПАК соответствующей концентрации.

Из изотерм поверхностного натяжения рассчитаны значения поверхностной активности по Ребиндеру макромолекул сополимеров и смеси с поликислотой (таблица 1). В таблице 1 также

представлены значения стандартной свободной энергии адсорбции этих же веществ, рассчитанные из значений поверхностной активности макромолекул.

Таблица 1 – Физико-химические параметры адсорбционных слоев сополимеров Н-АМС-ВБЭ, ВЭМЭА - Na-АМПС и их смесей с ПМАК и ПАК при 298 К

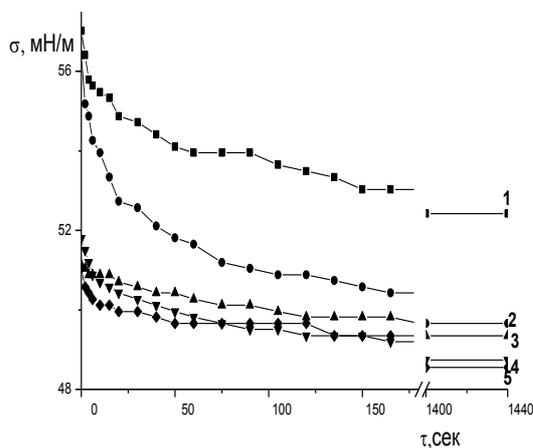
Вещество	$\frac{\Delta_{\text{ads}} G_{298}^0}{\hat{\epsilon} \hat{A} \hat{\epsilon}}$ $\hat{m} \hat{i} - \hat{i} \hat{e} \hat{u}$	$G_{\text{Re}} \times 10^{-3}$, $\text{мН} \cdot \text{м}^{-1} / \text{кмоль} \cdot \text{м}^{-3}$
ПМАК	-21.7±0.1	6.4±0.3
Н-АМПС–ВБЭ	-22.9±0.1	10.5±0.3
Поликомплекс Н-АМПС–ВБЭ с ПМАК	-24.7±0.1	21.3±0.3
ПАК	-21,4±0.1	5,6±0.3
Na-АМПС -ВЭМЭА	-21,9±0.1	6,9±0.3
Поликомплекс ВЭМЭА - Na-АМПС с ПАК	-24,7±0.1	22,0±0.3

Вышеприведенные результаты свидетельствуют о том, что поверхностная активность макромолекул в смесях полиэлектролитов всегда больше, чем в растворах индивидуальных полиэлектролитов. Причем при добавлении к раствору сополимера раствора другого полиэлектролита имеет место синергетическое увеличение G_{Re} макромолекул, т.е. поверхностная активность макромолекул в смесях больше суммы поверхностных активностей макромолекул в растворах индивидуальных полиэлектролитов:

$$G_{\text{Re}}(\text{ВЭМЭА} - \text{Na-АМПС} - \text{ПАК}) > G_{\text{Re}}(\text{ВЭМЭА} - \text{Na-АМПС}) + G_{\text{Re}}(\text{ПАК}).$$

$$G_{\text{Re}}(\text{Н-АМПС–ВБЭ} - \text{ПМАК}) > G_{\text{Re}}(\text{Н-АМПС–ВБЭ}) + G_{\text{Re}}(\text{ПМАК}).$$

Из данных таблицы 1 очевидно, что в смесях сополимера с другим полиэлектролитом стандартная свободная энергия адсорбции макромолекул всегда меньше, чем $\Delta_{\text{ads}} G_{298}^0$ в растворах отдельных полиэлектролитов. Следовательно, с точки зрения термодинамики, адсорбция макромолекул из растворов смесей указанных полиэлектролитов идет предпочтительнее, чем адсорбция из растворов индивидуальных полиэлектролитов.



Концентрация сополимера в растворе $5 \cdot 10^{-3}$ осново-моль/л

Рисунок 3– Тензиограммы водных растворов в смесях сополимера ВЭМЭА - Na-АМПС с ПАК при различных соотношениях полиэлектролитов (n, осново-моль): $n = [\text{ПАК}] / [\text{ВЭМЭА} - \text{Na-АМПС}]$: 0,2 (1); 0,4 (2); 0,6 (3); 0,8 (4); 1,0 (5)

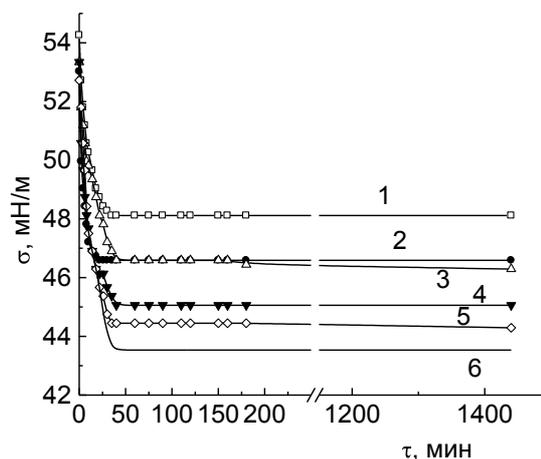


Рисунок 4 – Тензиограммы водных растворов в смеси сополимера ВБЭ -Н-АМПС (1) и его смесей с ПМАК при различных относительных концентрациях полиэлектролитов(n, осново-моль): $n = [\text{ПМАК}] / [\text{ВБЭ-НАМПС}]$: 0.2(1); 0.4(2); 0.6(3); 0.8(4); 1.0(5); 1.2(6).

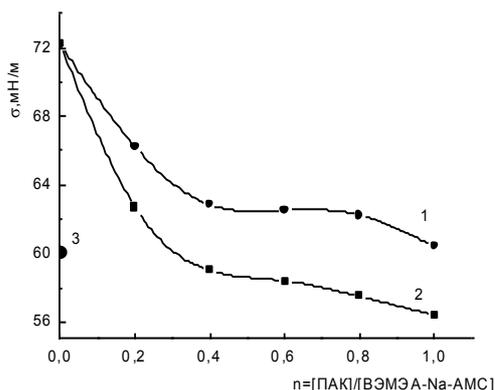
Концентрация сополимера в растворе $5 \cdot 10^{-3}$ осново-моль/л

Рисунок 5 - Изотермы поверхностного натяжения водных растворов ПАК (1) и ее смесей с сополимером ВЭМЭА - Na-АМПС (2), поверхностное натяжение водного раствора сополимера ВЭМЭА – Na- АМПС (3) .

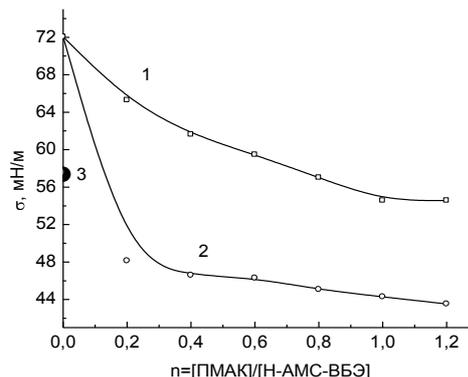


Рисунок 6– Изотермы поверхностного натяжения водных растворов ПМАК (1) и ее смесей с сополимером ВБЭ -Н-АМПС (2), поверхностное натяжение водного раствора сополимера ВБЭ -Н-АМПС (3) .

Таким образом можно заключить, что сополимеры ВБЭ- Н-АМС и ВЭМЭА- Na-АМС в водных растворах способны взаимодействовать с анионными полиэлектролитами по кислотно-основному механизму и путем образования водородных связей. При этом из-за усиления внутри- и межмакромолекулярных гидрофобных взаимодействий в ходе интерполимерных реакций взаимодействия образуются частицы поликомплекса с компактной структурой.

Следует отметить, что интерполимерные комплексы ВЭМЭА- Na-АМС –ПАК и ВБЭ- Н-АМПС- ПМАК мало отличаются по значениям поверхностной активности и стандартной свободной энергией адсорбции.

Литература

- 1 Зезин А.Б., Кабанов В.А. // Успехи химии. – 1982. - Т. 56. - С. 1447 - 1452.
- 2 Бектуров Е.А., Бимендина Л.А. Интерполимерные комплексы. - Алма-Ата: Наука, 1977. - 264 с.
- 3 Khutoryanskiy V.V., Staikos G. - 2009. World Scientific/ ISBN 978-981-270-785-7. - 376 pp.
- 4 Е.М.Шайхутдинов, С.Х.Хусаин, К.Ж.Абдиев, Н.Ж.Сейткалиева. // Высокомолек. соединения. А, Т.49, №5. 2007. - С.874-883.
- 5 А.Ж.Женисова. Диссертация канд. хим. наук. Алматы: КазНУ. 2006.
- 6 Пчелин В.А., Кульман Р.А. // Высокомолек. соединения. - 1961. - Т. 3А, № 5. - С. 768 - 773.

ЖӘЙ ВИНИЛ ЭФИРЛЕРІНІҢ ПОЛИАКРИЛ ЖӘНЕ ПОЛИМЕТАКРИЛ ҚЫШҚЫЛДАРЫМЕН ИНТЕРПОЛИМЕРЛІК КОМПЛЕКСТЕРІ

Е.М. Шайхутдинов, Н.Ж. Сейткалиева, А.Ж. Женисова, С.Х. Хусаин, А.А. Тұрғанбаева

Жәй винил эфирлерінің (моноэтаноламиннің винил эфирі, винилбутил эфирі) және 2-акриламид-2-метилпропансульфон қышқылының негізінде алынған сополимерлердің полиакрил және полиметакрил қышқылдарымен макромолекулааралық әрекеттесулері зерттелді. Интерполимерлік әрекеттесулердің сулы ертінді-ауа бөліну шекарасындағы полимерлердің адсорбциясына әсері зерттелді. Макромолекулалардың беттік активтіліктерінің синергетикалық артуы сополимер-қышқыл арасында интерполимерлік комплекс түзілуімен түсіндіріледі.

INTERPOLYMER COMPLEXES OF VINYL ETHER COPOLYMER WITH POLYACRYLIC AND POLYMETHACRYLIC ACIDS.

E.M. Shaikhutdinov, N.Zh. Seitkaliyeva, A.Zh. Zhenisova, S.Kh. Khussain, A.A. Turganbaieva.

The interactions between macromolecules of copolymers based on vinyl ethers (vinyl ether of monoethanolamine and vinyl buthyl ether) and 2-acryloilamido-2-methylpropanesulphonic acid with polyacrylic and polymethacrylic acid and, as well as study the effect of interpolymer interactions in the adsorption of polymers at the aqueous solution-air interface were investigated. The observed synergistic increase in surface activity of macromolecules into polyelectrolyte mixtures explained by the formation of interpolymer complexes polyacid - copolymer.