

УДК 541(64+183.12)

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОДОРАСТВОРIMЫХ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫХ
КОМПЛЕКСОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИАКРИЛАТА НАТРИЯ
И 5,6-ИОНЕНБРОМИДА

*Ж. Г. Гуляева, О. А. Полетаева, А. А. Калачев,
В. А. Касацкин, А. Б. Зезин*

Методами турбидиметрического титрования и скоростной седиментации исследована реакция образования водорастворимого полиэлектролитного комплекса (ПЭК) неэквимольного состава (PANa : ионен=3:1). Показано, что при введении полиакрилата натрия в раствор 5,6-ионена вначале образуется ПЭК эквимольного состава, выделяющийся в новую фазу, а затем водорастворимый комплекс неэквимольного состава. Исследование молекулярных характеристик водорастворимого ПЭК проведено методом светорассеяния. Показано, что молекулярная масса и размеры частиц поликомплекса не зависят от способа его получения и равны $660\,000 \pm 30\,000$ и 330 ± 20 Å соответственно. Предложена структурная модель водорастворимого ПЭК и рассмотрен возможный механизм реакции образования неэквимольного ПЭК.

В последнее время большое внимание уделяется изучению реакций между противоположно заряженными полионами, приводящих к образованию полиэлектролитных комплексов (ПЭК), в которых полионы связаны между собой солевыми связями. К настоящему времени наиболее подробно изучены равновесные реакции образования солевых связей между звеньями полионов [1]. Показано, что эти реакции имеют четко выраженный кооперативный характер [2], объясняющийся ценным строением полионов. В то же время почти полностью отсутствуют данные о механизме образования ПЭК на макромолекулярном уровне. Это связано прежде всего с тем, что образование ПЭК, как правило, сопровождается фазовым разделением в исследуемых системах, что сильно затрудняет изучение механизмов этих реакций на макромолекулярном уровне. В настоящее время можно считать установленным лишь то, что реакции между противоположно заряженными полиэлектролитами в разбавленных растворах протекают в локальных областях с участием малого числа макромолекул и не приводят к образованию непрерывных структур типа сеток [3]. Сказанное выше справедливо для всех изученных к настоящему времени ПЭК. Более подробные сведения о механизме макромолекулярных реакций можно получить лишь при исследовании таких молекулярных характеристик частиц ПЭК, как их молекулярные массы и размеры.

Недавно в литературе [4, 5] появились сведения об образовании водорастворимых ПЭК. Поэтому появилась возможность экспериментального исследования структуры и молекулярных масс частиц поликомплекса, а следовательно, и их макромолекулярной стехиометрии. Данная работа посвящена исследованию водорастворимых ПЭК, полученных при взаимодействии полиакрилата натрия и 5,6-ионенбромида.

5,6-Ионен- $[N^+(\text{CH}_3)_2-(\text{CH}_2)_5-N^+(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_6]_n$ – синтезирован по реакции Меншушкина между 1,5-дибромпентаном и тетраметилгексаметилендиамином в метиловом спирте (концентрация каждого компонента ~30%).

Полиакриловая кислота получена радикальной полимеризацией свежеперегнанной акриловой кислоты в диоксане с перекисью бензоила в качестве инициатора. ПЭК получали, смешивая разбавленные растворы компонентов ($I=0,01-0,03$ моль/л; pH 7,5).

Реакция образования ПЭК исследована методом турбидиметрического титрования на автоматическом нефелометре типа PG-21 фирмы «Schimadzu» (Япония). Расчет данных по турбидиметрическому титрованию проводили согласно общепринятым методу с введением поправок на ослабление падающего света в мутной среде и на асимметрию рассеяния [6].

Анализ состава фаз в двухфазных системах проводили, отделяя осадок из раствора на препартивной ультрацентрифуге Spinko при ускорении 23 000 g. При этом не наблюдали осаждения отдельных компонентов смеси. Состав осадка устанавливали методом элементного анализа по соотношению N : C. Анализ супернатанта проводили методом потенциометрического титрования (полиакрилат натрия (PANa)) и элементного анализа (5,6-ионен).

Исследование светорассеяния проводили на фотометре рассеянного света типа СРГ-21 фирмы «Schimadzu». Измерения проводили в неполяризованном свете с длиной волны $\lambda_0=4360$ Å. Прибор калибровали по бензолу, принимая для бензола $R_{90^\circ}=48,5 \cdot 10^6$ см⁻¹ при 25°. Поправка на изменение рассеивающего объема — синусоидальная. Термостатирование осуществляли с помощью циркулярного термостата U-10 с точностью 0,1°. Измерение проводили в интервале углов 30–150°.

При исследовании разбавленных растворов ПЭК использовали стандартные цилиндрические кюветы диаметром 35 мм. Растворы обессыпывали фильтрованием непосредственно в измерительную кювету через стеклянный фильтр G-5 со средним диаметром пор 1,35 мкм. Инкремент показателя преломления измеряли на дифференциальном рефрактометре типа DR-48 фирмы «Schimadzu» при $\lambda_0=4360$ Å.

Хорошо известно, что при взаимодействии поликислот и полиоснований, взятых в эквимольных соотношениях (в расчете на осново-моль) образуются нерастворимые в воде ПЭК, также содержащие эквимольные количества обоих компонентов, причем состав поликомплекса не зависит от условий проведения реакции [1]. Так, например, взаимодействие алифатических ионенов с PANa приводит к образованию нерастворимых ПЭК, выделяющихся из раствора в виде высокодисперсной фазы [4]. Одним из эффективных методов исследования процессов образования ПЭК является метод турбидиметрического титрования, который был использован нами для изучения процессов образования ПЭК на основе 5,6-ионена и PANa. На рис. 1 приведена кривая турбидиметрического титрования раствора 5,6-ионена раствором PANa. Данные турбидиметрического титрования представлены в виде зависимости интенсивности рассеянного света под углом 90° (с поправкой на асимметрию рассеяния и на мутность рассеивающих растворов) от состава смеси полиэлектролитов. Как видно, интенсивность рассеянного света растет с увеличением содержания PANa в смеси вплоть до достижения эквимольного (в расчете на осново-моль) соотношения компонентов в смеси (PANa : ионен = 1 : 1), что обусловлено накоплением ПЭК эквимольного состава (ПЭК-1), нерастворимого в воде. Однако при дальнейшем увеличении содержания PANa в смеси выше эквимольного интенсивность светорассеяния падает, и при соотношении компонентов PANa : ионен = 3 : 1 система становится гомогенной, т. е. происходит полное растворение ПЭК эквимольного состава. При этом повышенные значения интенсивности рассеянного света, по-видимому, могут быть объяснены увеличением молекулярной массы рассеивающих частиц. Для понимания процессов, происходящих при образовании гетерофазных систем при 0 < PANa : ионен < 3, дополнительные данные могут быть получены при исследовании состава существующих фаз. Результаты анализа составов существующих фаз приведены в табл. 1, из которой видно, что при всех исследованных соотношениях компонентов состав нерастворимого ПЭК отвечает эквимольному соотношению компонентов. Таким образом, при изменении состава смеси PANa : ионен от 0 до 1 происходит образование поликомплекса эквимольного состава, причем максимальному количеству образовавшегося комплекса соответствует максимальная интенсивность рассеянного света (рис. 1). При увеличении содержания PANa в смеси выше эквимольного наблюдается растворение

ПЭК; при этом состав ПЭК, не перешедшего в раствор, сохраняется постоянным ПАНа : ионен = 1 : 1, а в растворе соотношение компонентов ПАНа : ионен = 3 : 1. Наконец, при соотношении компонентов ПАНа : ионен = 3 : 1 в смеси весь комплекс переходит в раствор. Явление растворения комплексов эквимольного состава при введении избытка полианиона наблюдалось при исследовании смесей ароматических ионенов с полистиролсульфонатом натрия [7].

Таким образом, из сказанного выше ясно, что введение избытка ПАНа в раствор 5,6-ионенбромида приводит сначала к образованию поликомплекса эквимольного состава, выделяющегося в новую фазу, а затем к его

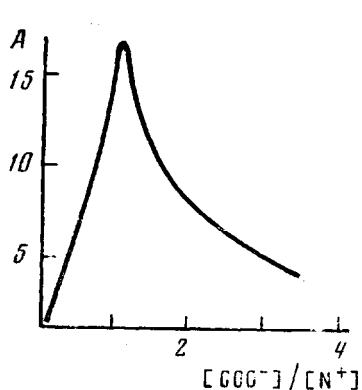


Рис. 1

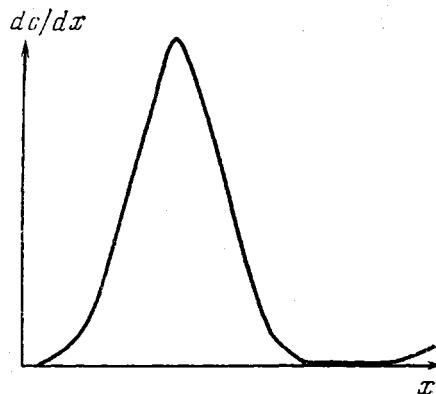


Рис. 2

Рис. 1. Кривая турбидиметрического титрования раствора 5,6-ионена раствором ПАНа (рН 8,0). Здесь и на рис. 4 А — мутность, отнесенная к единице

Рис. 2. Седиментограмма смеси полизелектролитов состава ПАНа : ионен = 3 : 1

растворению, в результате чего, по-видимому, образуется водорастворимый комплекс неэквимольного состава (ПАНа : ионен = 3 : 1) (ПЭК-3). Образование ПЭК-3 можно показать методом скоростной седиментации. На рис. 2 представлены седиментограммы смеси полизелектролитов состава ПАНа : ионен = 3 : 1, на которых виден один отчетливо выраженный пик. Коэффициент седиментации смеси полизелектролитов равен 1,5 ед. свеберга, а коэффициент седиментации ПАНа, измеренный в тех же условиях (рН 7,5, $I=0,03$ моль/л NaBr, $c=0,22\%$), -0,69 ед. свеберга. Следует отметить, что при исследовании раствора ионена не наблюдалось отрыва

Таблица 1

Данные по определению состава сосуществующих фаз при $0 < \text{ПАНа} : \text{ионен} < 3$

Состав смеси ПАНа : ионен	Концентрация компонентов, моль/л				Состав смеси ПАНа : ионен	
	в смеси		в супернатанте		в осадке	в растворе
	ПАНа	ионен	ПАНа	ионен		
1:2	0,005	0,01	—	0,005	1:1	—
1:1	0,01	0,01	—	—	1:1	—
2:1	0,02	0,01	0,015	0,005	1:1	3:1
3:1	0,03	0,01	0,03	0,01	—	3:1
3:1 *	0,03	0,01	0,018	—	1:1	—

* Анализ состава сосуществующих фаз проведен после разрушения водорастворимого комплекса ионной силой $I=0,07$ моль/л NaBr.

Таблица 2
Результаты исследования растворов ПЭК-3
и индивидуальных компонентов методом светорассеяния
($I=0,028$ моль/л NaBr)

Компоненты	$\partial n / \partial c, \text{мл}^{-1}$	$M_w \cdot 10^3$	$(\bar{R}_z^2)^{1/2}, \text{\AA}$	$A_2 \cdot 10^3$
ПАНа	0,234	180	270	9,75
5,6-Ионен	0,163	14	—	4,17
ПЭК-3	0,173	650	340	1,75
ПЭК-3 *	0,173	670	310	1,90

* Комплекс состава 3:1 получен введением 5,6-ионена в раствор ПАНа.

ника от мениска. Наличие одного пика на седиментограммах смеси полиэлектролитов и различие коэффициентов седиментации отдельных компонентов свидетельствует о том, что в исследуемом растворе практически полностью отсутствует свободный ПАНа, а седиментирующими частицами являются частицы ПЭК-3. Это позволяет применить для дальнейшего описания молекулярной структуры ПЭК-3 метод светорассеяния, развитый для растворов индивидуальных макромолекул. Можно полагать, что, несмотря на то, что в состав ПЭК-3 входят компоненты разной химической природы, частицы ПЭК-3 композиционно однородны. Действительно, ПАНа может образовывать с 5,6-ионеном либо эквимольный комплекс, нерастворимый в воде, либо водорастворимый ПЭК-3 и, как было показано

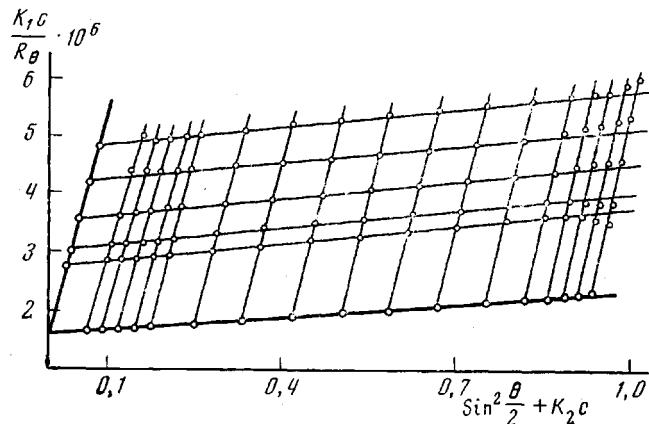


Рис. 3. График двойной экстраполяции для раствора ПЭК-3
($I=0,028$ моль/л NaBr, $k_2=100$)

выше, не существует никаких промежуточных состояний. Композиционная однородность ПЭК-3 существенно облегчает дальнейшую интерпретацию данных светорассеяния.

Для исследования молекулярной структуры и макромолекулярной стехиометрии ПЭК-3 нами методом светорассеяния были определены его молекулярная масса и радиус инерции. Результаты светорассеяния анализировали согласно хорошо известному соотношению

$$\frac{Kc}{R_g} = \frac{1}{M_w} \left\{ 1 + \left(\frac{16\pi^2 n_0^2}{3\lambda_0^2} \right) Rg^2 \sin^2 \left(\frac{\theta}{2} \right) \right\} + 2A_2 c,$$

где M_w — средневесовая молекулярная масса частиц поликомплекса; c — концентрация поликомплекса в растворе; R_0 — интенсивность рассеянного света; K — оптическая постоянная раствора; λ_0 — длина волны в вакууме; A_2 — второй вириальный коэффициент; n_0 — показатель преломления растворителя; θ — угол рассеяния света; R_g — z-средний радиус инерции частиц ПЭК.

Из рис. 3, на котором представлены экспериментальные данные двойной экстраполяции для растворов ПЭК-3 (при $I=0,028$ моль/л NaBr), видно, что во всем исследованном интервале концентраций графики двойной экстраполяции имеют вид, характерный для молекулярно-дисперсных растворов. Это свидетельствует о том, что растворы ПЭК-3 можно рассматривать как растворы индивидуальных макромолекул. Кроме того, линейная зависимость Kc/R_0 от c указывает на то, что во всем исследовании интервале концентраций не наблюдается процессов диссоциации ПЭК-3 на составные компоненты. В табл. 2 приведены основные результаты, полученные при исследовании растворов ПАNa, 5,6-ионена и ПЭК-3 методом светорассеяния. Видно, что молекулярная масса ПЭК-3 существенно выше молекулярной массы отдельных компонентов, а размеры частиц поликомплекса близки к размерам макромолекул ПАNa (табл. 2). Столь малые размеры частиц ПЭК-3 свидетельствуют о том, что плотность упаковки звеньев в частицах ПЭК-3 существенно выше, нежели в гауссовом клубке.

Дополнительную информацию о структуре ПЭК-3 дает исследование стабильности поликомплекса в растворах с разной ионной силой. Из рис. 4 видно, что уже при низких значениях ионной силы раствора наблюдается увеличение мутности, свидетельствующее о фазовом разделении в системе. Анализ существующих фаз (табл. 1) показывает, что увеличение мутности системы связано с разрушением водорастворимого ПЭК-3. Разрушение ПЭК-3 происходит в узком интервале ионных сил, что указывает на кооперативность процесса. Продуктами разрушения ПЭК-3 является свободный ПАNa и поликомплекс эквимольного состава.

Таким образом, исследование устойчивости водорастворимого ПЭК-3 эквимольного состава в растворах с различной ионной силой убедительно показывает, что ПЭК-3 можно представить состоящим из ПЭК эквимольного состава и избыточно адсорбированного на нем ПАNa. Подобная модель строения водорастворимого ПЭК предполагает наличие различно связанного с 5,6-ионеном ПАNa. Действительно, ПАNa, входящий в состав эквимольного комплекса, связан с молекулами 5,6-ионена прочными солевыми связями [4], в то время как избыточный ПАNa адсорбирован частицами поликомплекса эквимольного состава за счет ион-дипольных связей, где в качестве диполя выступают солевые связи. Увеличение ионной силы раствора приводит к ослаблению ион-дипольных взаимодействий, что и обуславливает разрушение ПЭК-3. ПЭК эквимольного состава, выделяющийся при этом в новую фазу, устойчив при этих ионных силах I и разрушается лишь при $I \geq 1$ моль/л [8].

Элементарный расчет показывает, что плотное ядро состоит из одной молекулы ПАNa и 33 молекул 5,6-ионена. При этом все ионогенные группы ПАNa и ионена оказываются связанными солевыми связями. На плот-

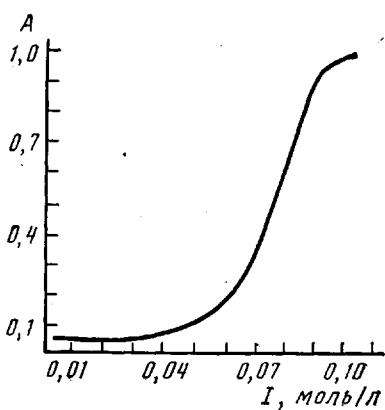


Рис. 4. Кривая турбидиметрического титрования раствора ПЭК-3 раствором NaBr (pH 8,0)

что уже при низких значениях ионной силы раствора наблюдается увеличение мутности, свидетельствующее о фазовом разделении в системе. Анализ существующих фаз (табл. 1) показывает, что увеличение мутности системы связано с разрушением водорастворимого ПЭК-3. Разрушение ПЭК-3 происходит в узком интервале ионных сил, что указывает на кооперативность процесса. Продуктами разрушения ПЭК-3 является свободный ПАNa и поликомплекс эквимольного состава.

Таким образом, исследование устойчивости водорастворимого ПЭК-3 эквимольного состава в растворах с различной ионной силой убедительно показывает, что ПЭК-3 можно представить состоящим из ПЭК эквимольного состава и избыточно адсорбированного на нем ПАNa. Подобная модель строения водорастворимого ПЭК предполагает наличие различно связанного с 5,6-ионеном ПАNa. Действительно, ПАNa, входящий в состав эквимольного комплекса, связан с молекулами 5,6-ионена прочными солевыми связями [4], в то время как избыточный ПАNa адсорбирован частицами поликомплекса эквимольного состава за счет ион-дипольных связей, где в качестве диполя выступают солевые связи. Увеличение ионной силы раствора приводит к ослаблению ион-дипольных взаимодействий, что и обуславливает разрушение ПЭК-3. ПЭК эквимольного состава, выделяющийся при этом в новую фазу, устойчив при этих ионных силах I и разрушается лишь при $I \geq 1$ моль/л [8].

Элементарный расчет показывает, что плотное ядро состоит из одной молекулы ПАNa и 33 молекул 5,6-ионена. При этом все ионогенные группы ПАNa и ионена оказываются связанными солевыми связями. На плот-

ном ядре адсорбированы две молекулы ПАНа, которые и обусловливают растворимость поликомплекса неэквимольного состава в воде.

Предлагаемая модель ПЭК-3 отражает его равновесное состояние, которое реализуется независимо от способа получения поликомплекса. Водорастворимый ПЭК-3 может быть получен введением ПАНа в раствор 5,6-ионена, либо введением ионена в раствор ПАНа. В первом случае, как было показано выше, реакция протекает через образование поликомплекса эквимольного состава, нерастворимого в воде. При обратном порядке смешения компонентов не наблюдается выделения ПЭК эквимольного состава в отдельную фазу и можно было бы ожидать образования неэквимольных комплексов, содержащих лишь одну молекулу ПАНа и 10 молекул ионена. При этом молекулярная масса ПЭК-3 не должна была бы превышать $3 \cdot 10^5$. Тем не менее, молекулярная масса ПЭК-3, полученного как первым, так и вторым способами, в пределах ошибки эксперимента совпадает. Это свидетельствует о том, что в процессе реакции, по-видимому, имеет место диспропорционирование ионена между макромолекулами ПАНа. Иными словами, макромолекулы ионена взаимодействуют лишь с частью взятого для реакции ПАНа, в то время как избыточно введенный ПАНа оказывается адсорбированным на частицах ПЭК эквимольного состава.

Приведенные экспериментальные данные позволяют рассмотреть механизм реакции между ПАНа и 5,6-ионеном следующим образом. При введении ПАНа в раствор 5,6-ионена происходит образование ПЭК эквимольного состава, в котором все ионогенные группы оказываются связанными солевыми связями. Следует отметить, что реакция протекает с участием только одной молекулы ПАНа и 33 молекул 5,6-ионена. Взаимодействие между ПАНа и ионеном приводит к существенной гидрофобизации частиц поликомплекса и к выделению его в новую фазу. Образование новой фазы, по-видимому, происходит посредством коагуляции частиц ПЭК эквимольного состава. Увеличение содержания ПАНа приводит к адсорбции полианиона на частицах эквимольного ПЭК с последующей его пептизацией.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
12 V 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Б. Зезин, В. Б. Рогачева, Сб. Успехи физики и химии полимеров, «Химия», 1973, стр. 3.
2. В. В. Луценко, Р. И. Калюжная, А. Б. Зезин, Высокомолек. соед., А16, 2411, 1974.
3. В. В. Рогачева, С. Н. Мирлина, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., Б12, 389, 1970.
4. E. Tsuchida, J. Osada, K. Sanada, J. Polymer Sci., B10, 1852, 1972.
5. Ж. Г. Гуляева, А. Б. Зезин, Е. Ф. Разеодовский, Т. З. Берестецкая, Высокомолек. соед., А16, 1852, 1974.
6. Г. Гизекус, Сб. Фракционирование полимеров, «Мир», 1971, стр. 168.
7. E. Tsuchida, J. Osada, K. Abe, Makromolek. Chem., I75, 583, 1974.
8. A. Michaels, Industr. and Engng Chem., 57, 32, 1965.