

УДК 541(64+49)

КОМПЛЕКС ПОЛИМЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ  
С ПОЛИАКРИЛАМИДОМ

*Барановский В. Ю., Казарин Л. А., Литманович А. А.,  
Панисов И. М., Кабанов В. А.*

Методами вискозиметрии, потенциометрического титрования, элементного анализа и ИК-спектроскопии изучена реакция комплексообразования между полиметакриловой кислотой и полиакриламидом в водном растворе. Показано, что образующийся комплекс имеет эквивалентный состав в расчете на звенья полимерных компонентов. Исследованы топохимические реакции, протекающие при нагревании в твердой фазе комплекса, выделенного из раствора. При температуре 175° начинается процесс образования циклических ангидридных звеньев в участках полиметакриловой кислоты, входящих в дефекты — «петли» поликомплекса. При дальнейшем нагревании в связанных участках поликомплекса протекает межмакромолекулярная реакция дегидратации с образованием имидных мостиков.

Реакции образования интерполимерных комплексов (поликомплексов) между комплементарными макромолекулами в растворах являются в последние годы предметом интенсивных исследований. Интерес к подобным реакциям обусловлен, в частности, тем, что поликомплексы представляют собой новые полимерные материалы. Среди исследованных поликомплексов известен широкий класс интерполимерных соединений, образованных поликарбоновыми кислотами с электронодонорными полимерами. Наиболее подробно изучено комплексообразование между полиметакриловой (ПМК) и полиакриловой (ПАК) кислотами с полиэтиленгликолем (ПЭГ) [1, 2], поли-N-винилпирролидоном (ПВП) [3—5], поли-4-винилпиридином [6, 7] и др. Характерной особенностью реакций комплексообразования ПМК и ПАК с ПЭГ и ПВП является образование водородных связей между группами —COOH поликислот и атомами кислорода ПЭГ и ПВП. Как недавно показано, при матричной поликонденсации мочевины и формальдегида в присутствии ПАК также образуется поликомплекс, стабилизируемый системой водородных связей [8]. Однако многообразие протекающих в системе элементарных стадий процесса поликонденсации затрудняет интерпретацию как самого процесса образования, так и дальнейших термохимических превращений поликомплекса. Удобной моделью карбамидного компонента поликомплекса может служить полиакриламид (ПАА), содержащий амидные группы, способные образовывать водородные связи с карбоксильными группами поликислот. В работе [9] имеется указание на образование поликомплекса между ПАК и ПАА. Химические превращения комплексов поликарбоновых кислот с ПАА при нагревании в твердой фазе представляют интерес в плане исследования топохимических реакций в поликомплексах. Принципиальная возможность реализации таких реакций была показана в работах [10, 11].

ПМК получали и фракционировали по методике, описанной в работе [2]. В исследовании использовали фракцию с  $M=3,5 \cdot 10^5$ , определенную вискозиметрически по уравнению:  $[\eta]=6,6 \cdot 10^{-4} M^{0,5}$  при 30° в 0,002 н. водном растворе HCl [12]. ПАА получали радикальной полимеризацией акриламида фирмы «Reanal» (Венгрия) без дополнительной очистки в ацетоне при 60° в присутствии ДАР (0,2% от веса мономера). Полимер отмывали от незаполимеризовавшегося мономера ацетоном и сушили при 70–80° до постоянного веса. ММ полученного таким образом ПАА, определенная вискозиметрически при 25° в воде по соотношению  $[\eta]=6,8 \cdot 10^{-4} M^{0,68}$  [13], составила  $6 \cdot 10^4$ .

Вискозиметрические измерения проводили в вискозиметре Уббелоде, термостабирируемом с точностью  $\pm 0,1^\circ$ , потенциометрические — на приборе рН-121 со стеклянным ЭСЛ-43-07 и хлорсеребряным электродами.

Образцы для ИК-спектроскопии в виде пленок на пластине KRS-5 готовили испарением растворителя при комнатной температуре. ИК-спектры в интервале 700–2000 см<sup>-1</sup> записывали на ИК-спектрофотометре UR-20 (ГДР), призма NaCl. Дифференциальные спектры получали, помещая в канале сравнения механическую смесь компонентов поликомплекса в виде таблетки с КВг. Для элементного анализа образцы получали осаждением поликомплекса из разбавленного раствора добавлением 0,4 н. раствора HCl с последующим высушиванием поликомплекса до постоянного веса при 70–80°.

Смешение водных растворов ПМК и ПАА с концентрацией компонентов ~1% приводит к образованию нерастворимого в воде белого осадка. При смешении растворов этих полимеров с концентрацией ~0,1% и меньше система остается прозрачной, но при добавлении незначительного количества соли (например, NaCl, KCl, MgCl<sub>2</sub>, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и др.) или при подкислении раствора до pH 2–3 появляется белый осадок. Аналогичное явление имеет место при смешении водных растворов ПМК с ПЭГ или с ПВП [1–5] и объясняется образованием соответствующих интерполимерных комплексов, частицы которых агрегируют при концентрациях компонентов ≥1%, а при концентрациях ~0,1% агрегируют при незначительном увеличении ионной силы раствора. Это связано с относительной гидрофобностью частиц рассматриваемых поликомплексов и малой плотностью заряда (за счет частичной диссоциации карбоксильных групп ПМК в поликомплексе) на поверхности их частиц. При увеличении ионной силы раствора заряды на частицах поликомплекса экранируются катионами металлов, что способствует агрегации.

Ниже приведены данные по элементному анализу осадка, полученного при смешении разбавленных водных растворов ПМК и ПАА с последующим подкислением раствора смеси до pH ~2 добавлением 0,4 н. раствора HCl. Смешение растворов проводили при разных осново-мольных отношениях полимерных компонентов, сохраняя концентрацию ПМК во всех случаях равной 0,2%.

Исходный осново-мольный состав полимерной смеси в растворе, [ПАА] : [ПМК]	2 : 1	1 : 1	1 : 2
Весовое отношение N : C в осадке по данным элементного анализа	0,18	0,16	0,16

Из-за присутствия в образце, подвергаемом элементному анализу, некоторого количества воды критерием, определяющим состав поликомплекса, является не весовое соотношение всех входящих в него элементов, а весовое отношение N : C. Теоретический расчет отношения N : C для поликомплекса (ПМК·ПАА) эквивалентного состава [ПМК] : [ПАА] = 1 : 1 дает значение 0,17, что хорошо согласуется с результатами микроанализа. Из приведенных данных видно, что осново-мольное соотношение компонентов [ПАА] : [ПМК] в поликомплексе не зависит от состава исходной смеси.

На рис. 1 приведены зависимости удельной вязкости  $\eta_{уд}$  и pH водных растворов смесей ПМК+ПАА от соотношения [ПАА] : [ПМК] при постоянной концентрации ПМК 0,1 г/дл. Вязкость раствора смеси ПМК+ПАА резко уменьшается по мере возрастания соотношения [ПАА] : [ПМК] от 0 до ~1, что обусловлено ассоциацией макромолекул ПМК и ПАА, сопровождающейся уменьшением плотности зарядов на ПМК и, как следствие этого, образованием компактных частиц поликомплекса. Аналогичное изменение  $\eta_{уд}$  наблюдается для водных растворов смесей ПМК+ПЭГ и ПМК+ПВП при образовании соответствующих поликомплексов [1, 2, 14]. При значениях [ПАА] : [ПМК] > 1 монотонный рост  $\eta_{уд}$  связан с накоплением в системе макромолекул ПАА, не связанных в поликомплекс с ПМК. Возрастание pH смеси ПМК+ПАА при изменении [ПАА] : [ПМК] от 0 до 1 (рис. 1) объясняется образованием водородных связей между группами –COOH ПМК и амидными группами ПАА. Увеличение соотношения [ПАА] : [ПМК] выше единицы не приводит к изменению pH системы, так как присутствие в системе макромолекул ПАА, не связанных с ПМК, не оказывает существенного влияния на концентрацию H<sup>+</sup> в данной области pH. Приведенные на рис. 1 резуль-

таты подтверждают вывод, сделанный из данных микроанализа, об эквивалентном составе поликомплекса (ПМК·ПАА).

Представленные на рис. 2 ИК-спектры также подтверждают образование поликомплекса между ПАА и ПМК за счет водородных связей. Полоса деформационных колебаний связи О—Н карбоксильной группы ПМК при  $960\text{ см}^{-1}$  в поликомплексе расщепляется, причем дополнительный максимум поглощения при  $940\text{ см}^{-1}$  совпадает по частоте с положением этой полосы в поликомплексе (ПМК·ПЭГ) [15]. Смещение в длинно-

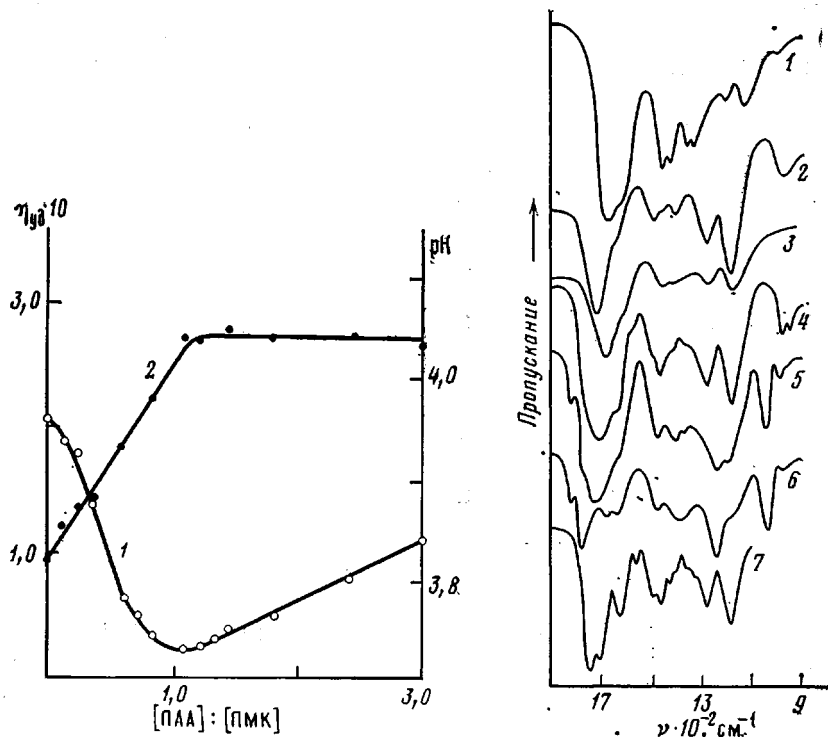


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость  $\eta_{уд}$  (1) и pH (2) смесей водных растворов ПМК+ПАА от основного соотношения [ПАА]: [ПМК] при постоянной концентрации ПМК=0,1 г/дл, ММ ПМК=3,5·10<sup>5</sup>, ММ ПАА=6·10<sup>4</sup>; 25°

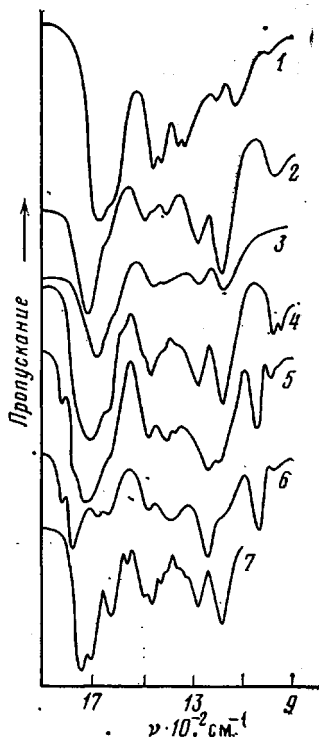
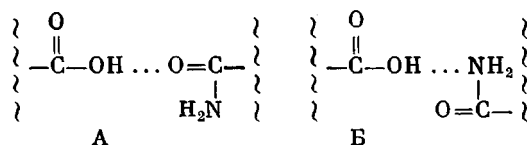


Рис. 2

Рис. 2. ИК-спектры ПАА (1), ПМК (2), механической смеси ПМК+ПАА эквивалентного состава (3), поликомплекса (ПМК·ПАА) (4), поликомплекса (ПМК·ПАА (5, 6) (6 — поликомплекс относительно эквивалентной механической смеси ПМК+ПАА), дифференциальный спектр поликомплекса относительно эквивалентной механической смеси ПМК+ПАА (7)

волновую область полосы  $\nu_{C=O}$  ПМК, которое отчетливо видно при сравнении дифференциального спектра 7 со спектром 2, также аналогично наблюдавшемуся ранее для системы ПМК—ПЭГ [15]. Такое смещение обусловлено «раскрепощением» колебаний С=О при образовании водородной связи с участием сопряженной группы —ОН. Таким образом, поликомплекс (ПМК·ПАА) образуется за счет водородных связей между карбоксильной группой ПМК и амидной группой ПАА в соответствии со схемой А и (или) Б



На рис. 2 представлены спектры поликомплекса (ПМК·ПАА) после термообработки. Полосы  $1800, 1760\text{ см}^{-1}$  относятся к валентным колебаниям С=О, а  $1030\text{ см}^{-1}$  — к колебаниям С—О—С в ангидридных группах,

причем эти полосы становятся заметны при 175°. Большая интенсивность полосы 1760 см<sup>-1</sup> по сравнению с 1800 см<sup>-1</sup> (спектр 6) указывает на образование ангидрида с шестичленным циклом [16], как и в случае поликомплекса (ПМК·ПЭГ), когда реакция образования ангидридных групп протекает, как показано в работе [15], в дефектах («петлях») поликомплекса. Появляющуюся в спектре поликомплекса после термообработки (200°, 5 ч) полосу 1230 см<sup>-1</sup> следует идентифицировать как полосу

амид III в имидогруппе  $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{NH}-\text{C}- \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$ . Эта группа является нециклической (в циклическом сукцинимиде ей соответствует полоса 1190 см<sup>-1</sup>) и образуется, по-видимому, за счет дегидратации структур А или Б, поскольку при нагревании чистого ПАА имидогруппы не образуются.

Подобные структуры могут образовываться и при термолитизе продуктов матричной поликонденсации мочевины и формальдегида в присутствии ПАК [17]. В этом случае образуются химические связи между ПАК и трехмерным каркасом мочевино-формальдегидной смолы.

Таким образом, в поликомплексе (ПМК·ПАА) протекают две реакции, причем в различных структурных элементах: в самом поликомплексе и в дефектах. Более подробное исследование этих реакций позволит получить информацию как о строении данного поликомплекса, так и о реакционной способности входящих в него функциональных групп.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Антипина А. Д., Барановский В. Ю., Паписов И. М., Кабанов В. А. Высокомолек. соед. А, 1972, т. 14, № 4, с. 941.
2. Паписов И. М., Барановский В. Ю., Сергиева Е. И., Антипина А. Д., Кабанов В. А. Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 5, с. 1133.
3. Boyer-Kawenoki F. Compt. rend. C, 1966, v. 263, № 3, p. 203.
4. Boyer-Kawenoki F. Compt. rend. C, 1966, v. 263, № 4, p. 278.
5. Паписов И. М., Недялкова Ц. И., Аврамчук Н. К., Кабанов В. А. Высокомолек. соед. А, 1973, т. 15, № 9, с. 2003.
6. Зезин А. Б., Луценко В. В., Изумрудов В. А., Кабанов В. А. Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 3, с. 600.
7. Изумрудов В. А., Зезин А. Б. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 11, с. 2488.
8. Кузовлева О. Е., Эглис В. С., Шомина Ф. Н., Давидович Г. Н., Паписов И. М., Кабанов В. А. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 10, с. 2316.
9. Николаев А. Ф., Шибалович В. Г., Перица Г. П., Бондаренко В. М. Высокомолек. соед. Б, 1979, т. 21, № 10, с. 723.
10. Зезин А. Б., Розачева В. Б., Комаров В. С., Разводовский Е. Ф. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 12, с. 2637.
11. Комаров В. С., Розачева В. Б., Беззубов А. А., Зезин А. Б. Высокомолек. соед. Б, 1976, т. 18, № 10, с. 784.
12. Katchalsky A., Eisenberg H. J. Polymer Sci., 1951, v. 6, № 2, p. 145.
13. Баджпай У. Д. Н., Мисра Г. С. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 8, с. 1720.
14. Недялкова Ц. И. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: МГУ, 1974.
15. Литманович А. А., Казарин Л. А., Паписов И. М. Высокомолек. соед. Б, 1976, т. 18, № 9, с. 681.
16. Grant D. H., Grassie N. Polymer, 1960, v. 1, № 2, p. 125.
17. Кузовлева О. Е. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: МГУ, 1980.

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию 5.III.1981

#### COMPLEX OF POLYMETHACRYLIC ACID WITH POLYACRYLAMIDE

*Baranovskii V. Yu., Kazarin L. A., Litmanovich A. A.,  
Papsov I. M., Kabanov V. A.*

#### Summary

The reaction of complex formation between polymethacrylic acid and polyacrylamide in aqueous solution has been studied by viscometry, potentiometric titration, elemental analysis and IR-spectroscopy methods. The equimolar composition of complex product (per units of polymer components) was shown. The topochemical reactions proceeding in solid phase of the complex extracted from solution under heating were studied. At 175° the formation of cyclic anhydride units in the parts of polymethacrylic acid disposed in defects — «loops» — of the polycomplex begins. The further heating results in the intermacromolecular dehydration reaction in binded parts of polycomplex accompanied by the formation of imide bridges.