

УДК 541.64:668.474

ОСОБЕННОСТИ РЕАКЦИЙ МЕЖДУ ЛИГНОСУЛЬФОНАТАМИ И ПОЛИМЕРНЫМИ ОСНОВАНИЯМИ В ВОДНЫХ СРЕДАХ

*Шульга Г. М., Калужная Р. И., Зезин А. Б.,
Кабанов В. А., Можейко Л. Н., Рекнер Ф. В.*

Методом скоростной седиментации исследованы свойства и превращения водорастворимых полиэлектролитных комплексов, являющихся продуктами незавершенных реакций между высокомолекулярным цепочками-*N*, *N*-диметиламиноэтилметакрилатом и лигносульфонатами натрия различной молекулярной массы. Показано, что компактные поликалионы лигносульфонатов равномерно распределяются между линейными макромолекулами полиамина. Обнаружено, что с увеличением молекулярной массы лигносульфонатов их ассоциация с высокомолекулярными цепочками полиоснования усиливается. С возрастанием степени превращения в реакции между полиэлектролитами увеличивается количество макромолекул лигносульфонатов, включенных в частицы поликомплекса. Темп изменения состава полиэлектролитного комплекса определяется молекулярной массой лигносульфонатов.

В последние годы значительно возросла роль лигносульфоновых кислот в различных областях народного хозяйства. Существенно расширились области использования смесей лигносульфонатов с азотсодержащими полиэлектролитами, применяемыми в качестве модификаторов грунтов, пластификаторов цементов, веществ, снижающих вязкость буровых растворов и др. [1–3]. В то же время проблемы взаимодействия лигносульфонатов, существующих в водных растворах в форме полимерных анионов, с поликалионами изучены недостаточно. Среди немногочисленных работ такого рода можно указать работы [4, 5], в которых показано, что лигносульфонаты способны кооперативно взаимодействовать с синтетическими полимерными основаниями, в результате чего образуются новые макромолекулярные соединения — полиэлектролитные комплексы (ПЭК).

Данная работа посвящена изучению влияния условий проведения реакций и ММ лигносульфонатов натрия (ЛС-На) на состав и свойства ПЭК, образующихся при взаимодействии слабого полимерного основания цепочки-*N*, *N*-диметиламиноэтилметакрилата (ПА) и ЛС-На.

ЛС-На смешанных пород древесины и различной ММ выделяли из сульфитно-дрожжевой бражки Слокского ЦБК методом гель-проникающей хроматографии. Методика фракционирования ЛС-На, а также характеристики используемых ЛС-На описаны в работе [5]. В работе использовали пять фракций ЛС-На, значения ММ которых приведены в таблице. ПА получали радикальной полимеризацией мономера по методике, описанной в работе [6]. M_p , рассчитанный из данных светорассеяния, составлял $5 \cdot 10^6$.

Седиментационные измерения проводили на ультрацентрифуге «Spinco» при 20°. Градиент показателя преломления регистрировали при помощи оптической системы Филлпота — Свенсона с фазовой пластинкой. Опыты проводили со свежеприготовленными растворами смесей полиэлектролитов. Состав реакционной смеси $Z = [\text{ПА}] : [\text{ЛС-На}]$ (концентрации выражены в осново-моль/л) варьировали, изменяя концентрацию ЛС-На, при этом концентрация ПА оставалась во всех опытах постоянной и равной 0,01 осново-моль/л. Глубину превращения в реакции между ЛС-На и ПА $\theta = c_k / c_0$ рассчитывали из данных потенциометрического титрования смесей ЛС-На и ПА (c_k — концентрация звеньев полиэлектролитов, образовавших друг с другом солевые связи; c_0 — суммарная концентрация звеньев ПА).

Было обнаружено, что при смешении водных растворов ЛС-На высоких и средних ММ с раствором свободного ПА образуются водорастворимые ПЭК, являющиеся продуктами существенно незавершенных реакций ($\theta < 0,05$). Для исследования свойств и превращений таких поликомплек-

сов применяли метод скоростной седиментации. На рис. 1 приведены седиментограммы смесей свободного ПА с фракциями ЛС-На I—IV; состав смесей полиэлектролитов совпадает с характеристическим составом соответствующих ПЭК $\Phi_{\text{хар}}$. Из рис. 1 видно, что во всех случаях на седиментограммах обнаруживается два пика.

В таблице приведены значения коэффициентов седиментации S , соответствующих пикам I (быстро седimentирующий пик) и II (медленно

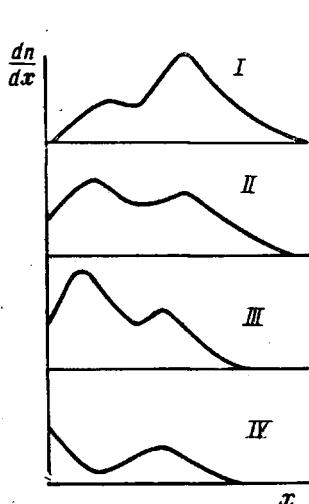


Рис. 1

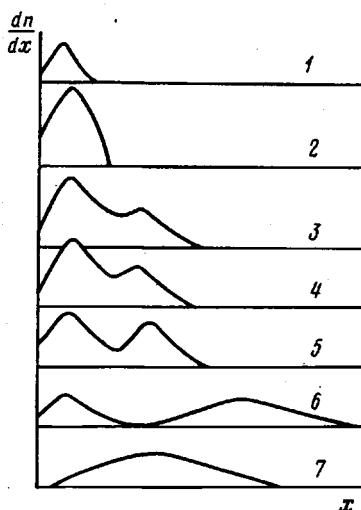


Рис. 2

Рис. 1. Седиментограммы смесей ПА и ЛС-На состава $\Phi_{\text{хар}}$ при малых θ . $[ПА]=0,01$ осново-моль/л; время 18 мин; 20° . Здесь и на рис. 2 и 3 скорость вращения ротора 56 100 об/мин

Рис. 2. Седиментограммы ПА (1), ЛС-На-III (2) и смесей ПА — ЛС-На-III состава $\Phi_{\text{хар}}$ при $\theta=0,05$ (3), 0,1 (4), 0,2 (5), 0,3 (6) и 0,4 (7). $[ПА]=0,01$ осново-моль/л; время 25 (1–6) и 2 мин (7); 20°

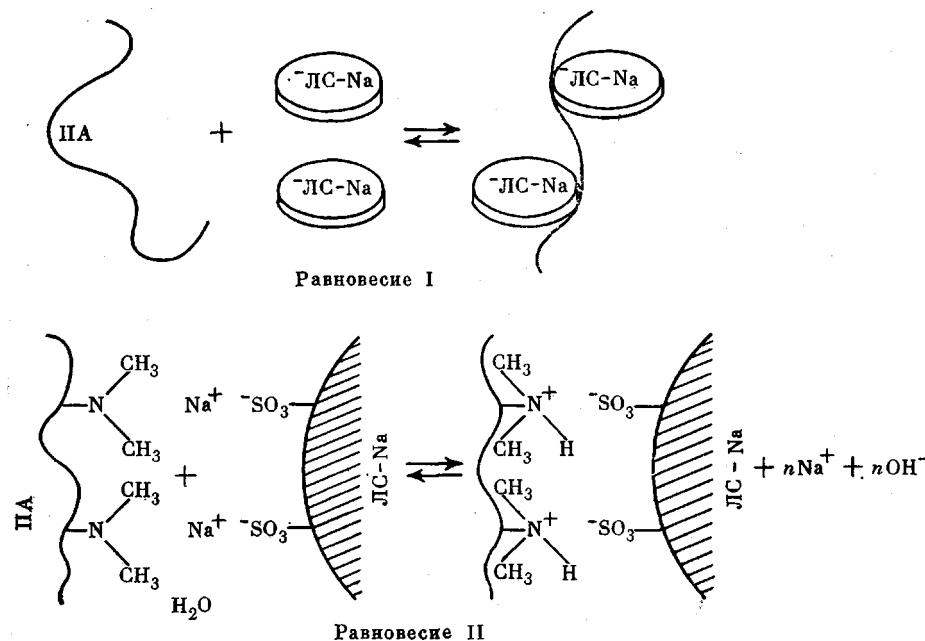
седиментирующий пик). Приведены также значения S для различных фракций ЛС-На, при этом концентрация растворов ЛС-На совпадала с концентрациями соответствующих фракций в растворах смесей с ПА. Концентрация растворов ПА, как указано выше, сохранялась неизменной, и $S_{\text{ПА}}$ равен 1,5, т. е. отличается от S_1 и S_{II} . В таблице даны также ММ фракций ЛС-На (\bar{M}_n), значения глубин превращений в реакциях между различными фракциями ЛС-На и ПА θ , наблюдающиеся при смешении растворов ЛС-На и свободного ПА.

Значения $\Phi_{\text{хар}}$ совпадают с составом $Z_{\text{хар}}$ такой смеси полиэлектролитов, в которой они оба количественно включены в ПЭК, являющийся продуктом завершенной реакции. Для пар линейных противоположно заряженных полиэлектролитов $\Phi_{\text{хар}}=1$ и соответствует стехиометричным ПЭК. Для ПЭК, образованных ЛС-На, $\Phi_{\text{хар}}$ может отличаться от единицы, как показано в работе [5], из которой заимствованы данные таблицы.

Из анализа данных, приведенных в таблице, следует, что коэффициент седиментации S_1 на всех седиментограммах оказывается большим по сравнению с коэффициентами седиментации отдельных полиэлектролитов, и этот пик, следовательно, должен быть отнесен к продукту реакции ЛС-На и ПА, т. е. к ПЭК. Коэффициент седиментации пика II S_{II} сильно отличается от $S_{\text{ПА}}$ и очень близок к коэффициенту седиментации соответствующих фракций ЛС-На, поэтому его следует отнести к свободному ЛС-На, сосуществующему в растворе с ПЭК. Сказанное выше означает, что все введенные в реакцию макромолекулы ПА уже при малых θ оказываются включенными в частицы ПЭК. Количество полианионов ЛС-На, введенных в реакцию, значительно больше числа макромолекул ПА, что свидетельствует об однородном «заселении» компактными частицами ЛС-На, рас-

сматриваемыми как ограниченно набухающие частицы сферической или дискообразной формы [7, 8], длинных линейных макромолекул ПА. Таким образом, характер распределения полианионов ЛС-На между высокомолекулярными цепочками ПА не отличается от такового для полианионов линейного строения, таких как полиакрилат или полифосфат натрия, при условии, что последние имеют значительно меньшую степень полимеризации по сравнению с ПА и θ мало [9].

Равновесие реакций между полиэлектролитами, как показано в работе [10], можно описать в терминах двух типов химических равновесий: равновесие I (обратимая ассоциация химически комплементарных макромолекул) и равновесие II (обратимая химическая реакция образования солевых связей между звеньями разноименно заряженных полиэлектролитов). Эти равновесия представлены на схеме.



Исследование равновесия II для реакций ЛС-На с ПА, проведенное нами в работе [5], показало, что величина молекулярной массы ЛС-На в области относительно высоких ее значений ($40 \cdot 10^3 - 130 \cdot 10^3$) практически не влияет на это равновесие. Напротив, равновесие I, т. е. ассоциация компактных полианионов ЛС-На с практически незаряженными высокомолекулярными цепочками ПА, как видно из седиментограмм рис. 1, заметно смещается вправо с увеличением молекулярной массы ЛС-На. Об этом свидетельствует увеличение площади пика I, соответствующего ПЭК, и уменьшение площади пика II свободного ЛС-На при постоянных θ , pH и при $Z = \Phi_{\text{зар}}$ с увеличением молекулярной массы ЛС-На. Это означает, что состав ПЭК, являющихся продуктами существенно незавершенных реакций (в щелочных средах), сильно зависит от молекулярной массы ЛС-На.

Влияние молекулярных масс ЛС-На на коэффициенты седиментации S смесей ПА и ЛС-На состава $\Phi_{\text{зар}}$ при малых θ

Фракция ЛС-На	$\tilde{M}_w \cdot 10^{-3}$	θ	$\Phi_{\text{зар}}$	S		
				ЛС-На	пик I	пик II
I	130	0,05	0,77	4,0	9,9	4,4
II	99	0,05	0,83	3,3	8,8	3,7
III	75	0,04	0,91	2,3	6,9	2,4
IV	40	0,04	1,00	1,2	5,0	-
V	8	0,01	1,00	0,9	Опалесценция	-

молекулярными цепочками ПА, как видно из седиментограмм рис. 1, заметно смещается вправо с увеличением молекулярной массы ЛС-На. Об этом свидетельствует увеличение площади пика I, соответствующего ПЭК, и уменьшение площади пика II свободного ЛС-На при постоянных θ , pH и при $Z = \Phi_{\text{зар}}$ с увеличением молекулярной массы ЛС-На. Это означает, что состав ПЭК, являющихся продуктами существенно незавершенных реакций (в щелочных средах), сильно зависит от молекулярной мас-

сы ЛС-На. При этом, чем выше молекулярная масса ЛС-На, тем сильнее обогащены частицы ПЭК этим компонентом.

Равновесия I и II можно смещать путем изменения pH реакционной смеси, причем оба равновесия смещаются вправо при понижении pH. На рис. 2 показаны седиментограммы смесей ЛС-На-III и ПА состава $\Phi_{\text{пар}}$, соответствующие различным значениям θ . Даже качественное сопоставление седиментограмм явно свидетельствует об изменении состава ПЭК при увеличении θ . Это следует из того, что площадь пика I, соответствующего ПЭК, увеличивается и одновременно уменьшается площадь пика II, соответствующего свободному ЛС-На-III, т. е. по мере возрастания θ увеличивается количество полианионов ЛС-На, включенных в частицы ПЭК.

Темп изменения состава ПЭК с ростом θ и $d\Phi/d\theta$ определяется молекулярной массой ЛС-На. Так, ЛС-На-I, имеющий наибольшую ММ, оказывается полностью включенным в ПЭК (при этом состав ПЭК равен $\Phi_{\text{пар}}$) уже при сравнительно невысокой глубине превращения $\theta \approx 0,2$, в то время как ЛС-На-III, имеющий почти вдвое меньшую ММ, только при $\theta \approx 0,4$. Изменение состава ПЭК сопровождается закономерным изменением свойств частиц ПЭК.

Рис. 3. Зависимость $S_{\text{ПЭК}}$ от θ для системы ПА – ЛС-На-III состава $\Phi_{\text{пар}}$. [ПА] = 0,01 осново-моль/л; 20°

На рис. 3 приведена зависимость $S_{\text{ПЭК}}$ (рис. 2, пик I), образованного ЛС-На-III и ПА, от θ . Видно, что в широком интервале изменения θ от 0 до 0,2 $S_{\text{ПЭК}}$ почти не претерпевает заметных изменений. По-видимому, эффект возрастания ММ частиц ПЭК при последовательном присоединении к ним все новых ЛС-На, который должен сопровождаться возрастанием $S_{\text{ПЭК}}$, компенсируется эффектом разворачивания макромолекул ПА вследствие взаимного электростатического отталкивания между отрицательно заряженными полианионами ЛС-На, присоединенными к данной цепи ПА (см. равновесие I). При дальнейшем возрастании θ определяющую роль играет нарастание ММ частиц ПЭК, действие же электростатического фактора ослабляется, так как с ростом θ уменьшается количество свободных ионизованных групп SO_3^- ЛС-На, все большее число которых оказывается связанными в электронейтральные пары с протонированными звеньями ПА (см. равновесие II). При этом, по-видимому, происходит дополнительная компактизация частиц ПЭК вследствие гидрофобных взаимодействий между участками цепей, образовавшими солевые связи, аналогично тому, как это происходит в ПЭК, образованных линейными полиэлектролитами [9].

Обнаруженные в этой работе, а также в опубликованных ранее работах [9, 10] закономерности в поведении ПЭК, являющихся продуктами незавершенных реакций, оказываются достаточно общими и справедливы как для ПЭК, образованных парой линейных ПЭ, так и для ПЭК, образующихся при взаимодействии линейной цепи с компактными полианионами ЛС-На.

ЛИТЕРАТУРА

- Шульга Г. М., Можейко Л. Н., Рекнер Ф. В., Метра А. Я. Изв. АН ЛатвССР, 1980, № 5, с. 1.
- Сергеева В. Н., Тарнаруккий Г. М., Грибанова Н. В., Телышева Г. М. Химия древесины, 1979, № 3, с. 3.
- Strom G., Barla P., Stenius P. Svensk papperstidn, 1979, B. 82, № 14, S. 408.
- Шульга Г. М., Зезин А. Б., Калюжная Р. И., Можейко Л. Н., Рекнер Ф. В. Химия древесины, 1981, № 2, с. 63.
- Шульга Г. М., Калюжная Р. И., Можейко Л. Н., Рекнер Ф. В., Зезин А. Б., Кабанов В. А. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 7, с. 1516.
- Харенко О. А., Харенко А. В., Калюжная Р. И., Изумрудов В. А., Касаукин В. А., Зезин А. Б., Кабанов В. А. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 12, с. 2719.

7. Rezanowich A., Yean W. G., Goring D. A. I. J. Appl. Polymer Sci., 1964, v. 8, № 4, p. 1801.
8. Goring D. A. I., Vuong R., Gancet C. H. J. Appl. Polymer Sci., 1979, v. 27, № 4, p. 931.
9. Харенко А. В., Неверова Е. А., Калюжная Р. И., Зезин А. Б., Кабанов В. А. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 9, с. 2082.
10. Харенко А. В., Калюжная Р. И., Зезин А. Б., Кабанов В. А. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 12, с. 2657.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
9.VI.1982

SPECIFIC FEATURES OF THE REACTIONS BETWEEN
LIGNOSULFONATES AND POLYMERIC BASES
IN AQUEOUS SOLUTIONS

*Shul'ga G. M., Kalyuzhnaya R. I., Zezin A. B.,
Kabanov V. A., Mozheiyko L. N., Rekner F. V.*

Summary

The properties and transformations of water-soluble polyelectrolyte complexes resultant of the uncompleted reactions between high-molecular poly-N,N-dimethylaminoethylmethacrylate and sodium lignosulfonates of various molecular masses were investigated by speed sedimentation procedure. The compact lignosulfonate polyanions were shown to be uniformly distributed among linear macromolecules of polyamine. The association of lignosulfonates with high-molecular polyanion chains was found to increase with the increase in molecular mass of the former. When the reaction between polyelectrolytes proceeded to deeper conversions the number of lignosulfonate macromolecules having been incorporated within the particles of polycomplex was increased. The mode of composition changes of polyelectrolyte complex was governed by the molecular mass of lignosulfonates.