

УДК 541.64:539.39

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ СОПОЛИМЕРОВ
АКРИЛОВОЙ И МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ
С АКРИЛ- И МЕТАКРИЛАМИДОМ**

*Шаглаева Н.С., Касаинин В.А., Лопырев В.А.,
Воронков М.Г.*

Методами потенциометрического титрования и светорассеяния изучены свойства водных растворов сополимеров акрил- и метакриламида с акриловой и метакриловой кислотой различного состава. Показано что сополимеры с акриловой кислотой не претерпевают конформационных изменений в процессе ионизации, тогда как для сополимеров с метакриловой кислотой наблюдаются конформационные переходы.

Водные растворы полиакриловой и полиметакриловой кислот изучены достаточно подробно. Значительно менее исследованы их сополимеры, хотя некоторые из них находят широкое практическое применение. Так, например, сополимеры акриловой кислоты (АК) с акриламидом используют в качестве флокулянтов в угольной промышленности [1], а сополимеры метакриловой кислоты (МАК) с метакриламидом (МАА) — в качестве стабилизаторов глинистых растворов при бурении скважин [2].

Настоящая работа посвящена исследованию поведения водных растворов сополимеров АК — акриламид, АК — метакриламид, МАК — акриламид и МАК — метакриламид.

Сополимеры АК — акриламид получали радикальной сополимеризацией в водном растворе при pH 3,77. При этом значении pH константы сополимеризации равны между собой [3]. Сополимеры АК — метакриламид, МАК — акриламид и МАК — метакриламид синтезировали в натриевой форме по методикам, описанным в работах [4—6]. Состав сополимеров определяли методом элементного анализа, потенциометрического титрования и по ИК-спектрам [7].

0,01 н. растворы сополимеров титровали в термостатированной ячейке на pH-метре ЛПМ 60М со стеклянным и хлорсеребряным электродами, которые предварительно калибровали по буферным растворам. Обратное титрование сополимеров АК — метакриламид, МАК — акриламид, МАК — метакриламид проводили по методике [8]. Исследование светорассеяния осуществляли на фотометре рассеянного света СРГ-21 фирмы «Schimadzu» (Япония) в неполяризованном свете с длиной волны 4260 Å. Прибор калибровали по бензолу, принимая для него $R_{90^\circ} = 48,5 \cdot 10^6 \text{ см}^{-1}$ при 25°. Измерения проводили в интервале углов 30—150°.

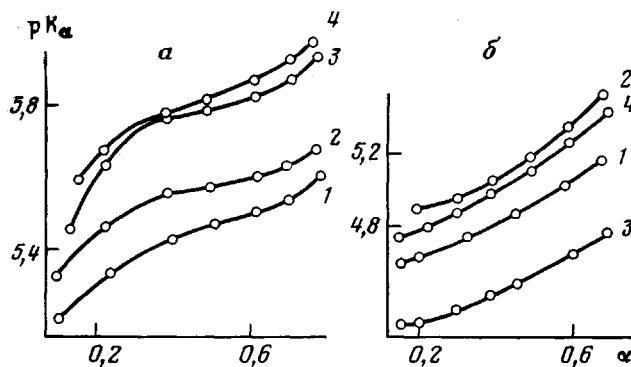
Исследуемые образцы представляют собой статистические сополимеры. Это следует из величин констант сополимеризации, приведенных в табл. 1. Произведение констант сополимеризации для всех пар мономеров меньше единицы. Это означает, что образуются статистические сополимеры. Статистический характер сополимера подтверждается расчетом вероятностей распределения различных последовательностей в макромолекуле, выполненным по методам Уолла [9] и Медведева [10] (табл. 2). Из табл. 2 видно, что вероятность чередования звеньев в сополимерах значительно выше, чем вероятность содержания последовательностей M_1-M_1 и M_2-M_2 . Это также указывает на образование статистических сополимеров.

На рисунке приведены кривые потенциометрического титрования в координатах уравнения Гендерсона — Хассельбаха. Было, что на кривых потенциометрического титрования сополимеров МАК — акриламид и МАК — метакриламид наблюдается характерное плато, свидетельствующее о конформационных переходах в процессе титрования. Форма кривых титрова-

ния мало меняется при увеличении ионной силы раствора. Рост ионной силы приводит к смещению области плато в сторону больших α и к уменьшению начального наклона кривой титрования. Конформационный переход в молекулах сополимеров МАК — акриламид и МАК — метакриламид наблюдается во всей исследованной области составов.

В отличие от сополимеров МАК — акриламид и МАК — метакриламид кривые потенциометрического титрования сополимеров АК — акриламид и АК — метакриламид характеризуются монотонным возрастанием pK_a по мере увеличения α .

Для определения типа конформации, в которой находятся макромолекулы сополимеров, были определены методом светорассеяния размеры клубков макромолекул МАК — акриламид и АК — метакриламид (соста-



Зависимости pK_a от α для сополимеров МАК (a) и АК (б) при $\mu=0,1$ н. NaCl и 25° . а — содержание звеньев МАК 51,83 (1) и 88,18 мол.-% (2), а также 46,44 (3) и 72,03 мол.-% (4) в сополимерах МАК — метакриламид; б — содержание звеньев АК 26,74 (1) и 50,38 мол.-% (2) в сополимерах АК — метакриламид, а также 25,54 (3) и 65,89 мол.-% (4) в сополимерах АК — акриламид

ва 50 : 50) при изменении степени ионизации. Результаты приведены в табл. 3.

Данные светорассеяния анализировали методом двойной экстраполяции. Во всех исследованных случаях зависимости $(K_c/R_b)_{c=0}$ от $\sin^2 \theta/2$ и $(K_c/R_b)_{\theta=0}$ от концентрации с линейны, что указывает на отсутствие каких-либо эффектов, связанных с полиэлектролитным набуханием.

Как видно из табл. 3, при изменении степени ионизации наблюдается постоянство ММ для всех сополимеров, которое свидетельствует об отсутствии молекулярной агрегации. На начальных стадиях ионизации при $\alpha \approx 0,2$ сополимер МАК — акриламид имеет более плотную конформацию, поскольку у него отношение $(\bar{R}^2)^{1/2}/M$ значительно меньше, чем для сополимера АК — метакриламид. В случае сополимера АК — метакриламид при увеличении степени ионизации происходит постепенное увеличение радиуса инерции клубка и отношения $(\bar{R}^2)/M^{1/2}$, в то время как для сополимера МАК — акриламид наблюдается более резкое изменение величины $(\bar{R}^2)^{1/2}$. Различие в размерах макромолекул исследуемых сополимеров в кислых средах ($\alpha \approx 0,2$) указывает на то, что клубки сополимеров МАК — акриламид имеют более плотную конформацию по сравнению с сополимером АК — метакриламид.

Из данных потенциометрического титрования, согласно работе [11], определены изменения энергии конформационного перехода ΔF_k для сополимеров МАК — акриламид и МАК — метакриламид (табл. 4). Из табл. 4 видно, что ΔF_k уменьшается с увеличением содержания акрил- и метакриламидных звеньев в сополимере. Это указывает на дестабилизацию компактной конформации исследуемых сополимеров при увеличении содержания акриламида и метакриламида в сополимере. Сравнение значений ΔF_k сополимеров МАК — акриламид и МАК — метакриламид с примерно одинаковым соотношением кислотных и амидных групп показывает, что метиль-

ная группа метакриламида усиливает стабильность компактных конформаций в водных растворах.

Для выяснения природы стабилизации компактных конформаций была исследована температурная зависимость кривых потенциометрического титрования сополимеров МАК – акриламид и МАК – метакриламид (состава 1 : 1) и определены ΔH_k и ΔS_k (табл. 5). Для сравнения в этой же таблице приведены значения ΔH_k и ΔS_k для полиметакриловой (ПМАК) и поли-L-глутаминовой (ПГК) кислот. Известно, что определяющая роль в стабилизации компактных конформаций ПМАК принадлежит гидрофобным взаимодействиям между метильными группами ($\Delta S_k < 0$); ПГК суще-

Таблица 1

Коэффициенты сополимеризации

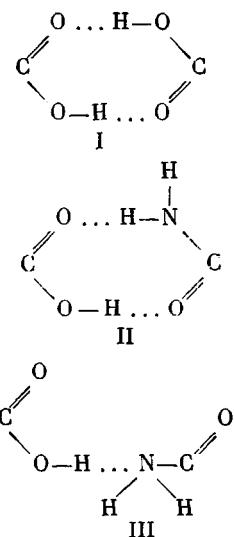
Сополимеры		r_1	r_2	$r_1 r_2$
M_1	M_2			
Акриламид	АК	0,56	0,56	0,31
	МАК	0,39	0,51	0,20
Метакриламид	АК	0,72	0,06	0,04
	МАК	0,14	0,16	0,02

Таблица 2

Вероятности f содержания различных последовательностей в сополимерах

M_1	M_2	$f_{M_1-M_1}$	$f_{M_1-M_2}$	$f_{M_1-M_2}=f_{M_2-M_1}$
Акриламид	АК	0,18	0,18	0,32
	МАК	0,18	0,13	0,34
Метакриламид	АК	0,19	0,01	0,40
	МАК	0,06	0,10	0,42

ствует в α -спиральной конформации, которая стабилизирована водородными связями ($\Delta S_k > 0$). Из данных табл. 5 видно, что для сополимеров МАК – акриламид и МАК – метакриламид $\Delta S_k > 0$. Поэтому можно предположить, что стабилизация компактных конформаций этих сополимеров осуществляется водородными связями вследствие возникновения ассоциатов типа



Наиболее вероятным является образование ассоциатов типа I и II, поскольку в этих двух случаях в стабилизацию ассоциатов вносят вклад две водородные связи, а в третьем случае – одна. Кроме того, известно, что в

Таблица 3

Размеры клубков и ММ сополимеров АК – метакриламид и МАК – акриламид при различных степенях ионизации и ионной силе 0,05

Сополимер	α	$M \cdot 10^{-5}$	$A_2 \cdot 10^3$	$(\bar{R}^2)^{1/2}, \text{ Å}$	$(\bar{R}^2/M)^{1/2}$
АК – метакриламид	0,2	6,6	1,35	630	0,78
	0,5	6,6	1,65	710	0,87
	0,8	6,6	2,35	770	0,95
МАК – акриламид	0,2	8,3	1,30	360	0,40
	0,5	8,3	1,60	580	0,64
	0,8	8,2	2,40	830	0,92

Таблица 4

Значения ΔF_K для сополимеров МАК – акриламид, МАК – метакриламид при различном содержании ϕ карбоксильных групп

Сополимер	$\phi, \text{ мол. \%}$	$\Delta F_K, \text{ Дж/моль}$	Сополимер	$\phi, \text{ мол. \%}$	$\Delta F_K, \text{ Дж/моль}$
МАК – акриламид	88,18	480	МАК – метакриламид	72,03	600
	66,09	390		61,92	500
	51,83	360		46,44	420
	45,24	300		31,79	370
	25,52	110		23,37	250

амидах карбоновых кислот электронная плотность в основном локализована на кислороде карбонильной группы, и при солеобразовании они протонируются, как правило, по кислороду.

По данным потенциометрического титрования, конформационный переход в процессе ионизации наблюдается лишь для сополимеров МАК – акриламид и МАК – метакриламид. В случае же сополимеров акриловой кислоты с этими же сомономерами при изменении степени ионизации конформационные переходы не наблюдаются. Наиболее наглядно это различие проявляется для сополимеров АК – метакриламид и МАК – акриламид состава 50 : 50 (рисунок). Для водных растворов сополимеров МАК – акриламид на кривых потенциометрического титрования наблюдается плато, свидетельствующее о конформационных переходах, в то время как для сополимеров АК – метакриламид зависимость pK_a от α монотонна. Следует обратить внимание на одинаковый гидрофобно-гидрофильный баланс у этих сополимеров. Данные светорассеяния (табл. 3) также указывают на более плотную конформацию сополимеров МАК – акриламид в водных растворах на начальных стадиях ионизации. По-видимому, это различие можно объяснить тем, что метильная группа, находясь в α -положении к карбонильной, снижает локальную дизэлектрическую постоянную среды, тем самым облегчая образование водородной связи.

Водородные связи влияют на кислотные свойства карбоксильных групп в цепочке сополимера. Увеличение содержания как акриламидных, так и метакриламидных звеньев в сополимерах приводит к уменьшению pK_a . Можно полагать, что это связано или с понижением плотности заряда на макромолекулах или с разрушением водородных связей между амидными и карбоксильными группами.

Уменьшение pK_a при увеличении содержания амидных звеньев в сополимере может явиться важным фактором в объяснении механизма взаимодействия гидролизованных до различной степени образцов поликариламида с твердой фазой при флокуляции.

Особого внимания заслуживает сравнение кривых потенциометрического титрования водных растворов сополимеров АК – акриламид и АК – метакриламид (рисунок, б), а также МАК – акриламид и МАК – метакриламид (рисунок, а), примерно с одинаковым соотношением кислотных и

Таблица 5

Значения ΔH_k и ΔS_k

Полимер	ΔH_k , Дж/моль	ΔS_k , Дж/моль·град	Литература
МАК — акриламид	1710	3,5	—
МАК — метакриламид	1550	3,8	—
ПМАК	126	-1,1	[12]
ПГК	4690	14,4	[13]

амидных групп. Наличие метильных групп в макромолекулах этих сополимеров приводит к ослаблению кислотных свойств, что, очевидно, связано с их индуктивным эффектом.

Таким образом, на конформационные переходы, происходящие при ионизации полиэлектролитов, кроме общего гидрофильно-гидрофобного баланса макромолекул существенное влияние оказывает взаимное расположение гидрофильных и гидрофобных групп. В частности, для стабилизации компактных конформаций сополимеров МАК — акриламид и МАК — метакриламид в водных растворах необходимо, чтобы метильная группа находилась у того же углеродного атома, что и карбоксильная.

ЛИТЕРАТУРА

- Савицкая М. Н., Холодова Ю. Д. Полиакриламид. Киев: Техника, 1969, с. 185.
- Городнов В. Д. Физико-химические методы предупреждения осложнений в бурении. М.: Недра, 1977, с. 177.
- Cabannes W. R., Yen-Chin Lin T., Parkanyi C. J. Polymer Sci. A, 1971, v. 99, № 8, p. 2155.
- Ponratnam S., Kapur S. L. Makromolek. Chem., 1977, v. 178, № 4, p. 1029.
- Каржаубаева Р. Г., Гладышев Г. П., Шайхутдинов Е. М. В кн.: Химия ацетилена и технология карбида кальция / Под ред. Азербаева И. Н. Алма-Ата: Казахстан, 1972, с. 181.
- Басова Т. Г., Зильберман Е. Н., Шварева Г. Н., Черных В. Н. Высокомолек. соед. Б, 1975, т. 17, № 5, с. 379.
- Шаглаева Н. С., Бродская Э. И., Рженка А. В., Лопырев В. А., Воронков М. Г. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 4, с. 950.
- Conio G., Patrone E., Russo S., Trefiletti V. Makromolek. Chem., 1976, v. 177, № 1, p. 49.
- Wall F. T. J. Amer. Chem. Soc., 1944, v. 66, № 12, p. 2050.
- Гиндин Л. М., Абкин А. Д., Медведев С. С. Докл. АН СССР, 1947, т. 56, № 2, с. 177.
- Бирштейн Т. М., Птицын О. Б. Молек. биол., 1963, т. 3, № 2, с. 121.
- Некрасова Т. Н., Габриэлян А. Г., Птицын О. Б. Высокомолек. соед. А, 1968, т. 10, № 2, с. 297.
- Hermans I. J. Phys. Chem., 1966, v. 70, № 2, p. 510.
- Сакагути Я., Тамаки К., Мураками Т. Кобунси Кагаку, 1970, т. 27, № 306, с. 747.

Иркутский институт органической химии
СО АН СССР
Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
30.II.1982

AN INVESTIGATION OF AQUEOUS SOLUTIONS OF THE COPOLYMERS
OF ACRYLIC AND METHACRYLIC ACID WITH
ACRYL- AND METHACRYLAMIDE

Shaglaeva N. S., Kasatkin V. A., Lopyryov V. A.,
Voronkov M. G.

Summary

The properties of aqueous solutions of the copolymers of acryl- and methacrylamide with acrylic and methacrylic acid of various compositions were investigated by potentiometric titration and light-scattering techniques. It was demonstrated, that the copolymers of acryl- and methacrylamide did not undergo any conformational changes during ionization in aqueous solutions, while for copolymers of acryl- and methacrylamide with methacrylic acid conformational transitions were observed.