

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ СОПОЛИМЕРА АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ  
И 2-МЕТИЛ-5-ВИНИЛПИРИДИНА С БРОМИСТЫМ  
ЦЕТИЛТРИМЕТИЛАММОНИЕМ И ДОДЕЦИЛСУЛЬФАТОМ  
НАТРИЯ

Орманова П.С., Абилов Ж.А., Мусабеков К.Б.

Известно, что взаимодействие полиэлектролитов с ионными ПАВ сопровождается заметным изменением pH, вязкости раствора и электрохимического потенциала  $\xi$  макромолекул. Такие изменения свойств растворов смесей полиэлектролитов и ПАВ являются следствием кооперативного электростатического взаимодействия компонентов системы, причем образованные комплексы стабилизированы гидрофобными взаимодействиями неполярных радикалов ПАВ, связанных с цепью [1–4].

Явление образования поликомплексов ПАВ-полиэлектролит можно успешно использовать, например, при извлечении ПАВ из отработанных вод. С другой стороны, такие комплексы можно рассматривать как простейшие модели белок-липидных комплексов, составляющих основу клеточных мембран.

В связи с последним обстоятельством значительный интерес представляет исследование взаимодействия синтетических полиамфолитов с ионными ПАВ. Очевидно, что эта проблема требует специального изучения, поскольку наличие в одной макромолекуле положительно и отрицательно заряженных групп должно приводить к появлению новых специфических особенностей при взаимодействии полиэлектролитов с ПАВ.

Данная работа посвящена изучению взаимодействия сополимера акриловой кислоты (АК) и 2-метил-5-винилпиридины (МВП), содержащего 59 мол. % МВП (сополимер АК – МВП), с катионным (цетилtrimетиламмоний бромистый (ЦТАБ)) и с анионным (додецилсульфат натрия (ДДС)) мицеллообразующими ПАВ в широком интервале pH среды методами вискозиметрии и потенциометрического титрования.

МВП очищали трехкратной вакуумной перегонкой в атмосфере азота для предотвращения окисления МВП (т. кип. 318 K/260 Па,  $n_D^{20}$  1,5454).

АК очищали двукратной перегонкой в атмосфере азота при пониженном давлении (т. кип. 301 K/260 Па,  $n_D^{20}$  1,4219).

ДАК квалификации ч. д. а. многократно перекристаллизовывали из ацетона, сушили в вакууме при комнатной температуре до постоянного веса и хранили при 263 K (т. пл. 376 K).

Сополимер АК – МВП получали радикальной сополимеризацией АК с МВП в метаноле (суммарная концентрация сомономеров ~40 вес.%) по методике [5] ( $[ДАК]=5 \cdot 10^{-3}$  моль/л) при 333 K. Полимеризацию проводили в запаянных ампулах в атмосфере аргона. Полученные сополимеры очищали трехкратным переосаждением из метанола в эфир и последующим дialisом кислых водных растворов через целлофановую мембрану [5]. Диализ вели до значений pH, близких к нейтральной среде. Состав сополимеров определяли по данным потенциометрического титрования [6], который, как известно [5], хорошо согласуется с составом сополимеров, определенным элементным анализом на углерод и азот.

Поверхностно-активные вещества ЦТАБ («Reanal», BHP) и ДДС («Sigma», США) использовали после тщательной очистки перекристаллизацией из этанола.

Вязкость водных растворов сополимеров измеряли вискозиметром Уббелоде при 298 K (время истечения растворителя ~100 с). pH растворов определяли на потенциометре pH-340 со стеклянным и хлорсеребряным электродами с точностью  $\pm 0,05$  ед. pH при 298 K.

Обсуждение полученных результатов целесообразно провести путем сопоставления их, с одной стороны, с результатами изучения взаимодействия ПАК с ЦТАБ [3] и ПМВП с ДДС [4], а с другой – с данными по взаимодействию рассматриваемых сополимеров с ПАК и ионеном-5,6 [5].

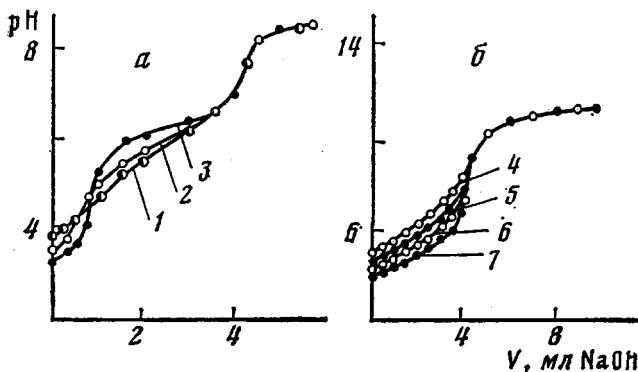
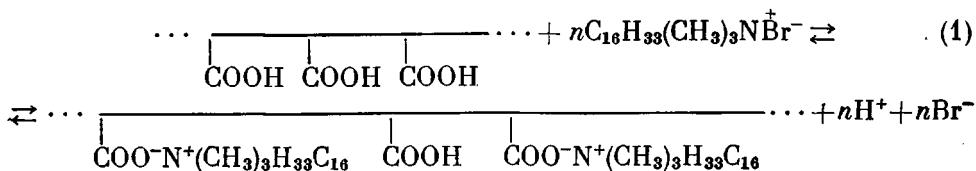


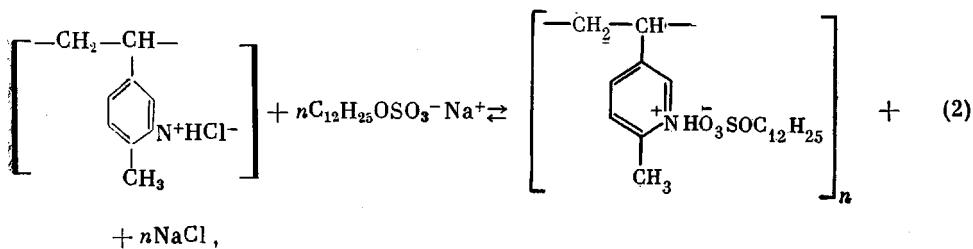
Рис. 1. Кривые потенциометрического титрования ЦТАБ с ПАК (а) и с сополимером АК – МВП (б).  $n=0$  (1, 4); 0,1 (2); 0,3 (3); 0,5 (5); 1,0 (6) и 2,0 (7)

Известно, что взаимодействие ПАК с ЦТАБ в водной среде сопровождается заметным понижением рН. Это является результатом кооперативного электростатического взаимодействия компонентов системы, которое схематически можно представить следующим уравнением [3]:



Процесс (1) сопровождается существенным изменением конформации макромолекул, о чем свидетельствует, например, изменение приведенной вязкости раствора [7].

Электростатическое взаимодействие гидрохлорида ПМВП с ДДС в водной среде, протекающее по реакции



изучено нами ранее [4, 7]. Реакция (2) также сопровождается существенным изменением компактности макромолекул [7].

Поскольку реакция (1) сопровождается заметным изменением концентрации водородных ионов, можно по результатам потенциометрического титрования рассчитать степень электростатического взаимодействия θ ПАВ с полиэлектролитом [1]. Кроме того, по данным работы [5], наличие других функциональных групп в составе полiamфолита (в частности, МВП) не мешает определению θ по результатам потенциометрического титрования. На рис. 1 представлены кривые потенциометрического титрования водных растворов смесей сополимера АК – МВП с ЦТАБ при различных значениях  $n$  ( $n=[\text{ЦТАБ}]/[\text{АК}]$ , где [ЦТАБ] – концентрация ЦТАБ, моль/л; [АК] – концентрация звеньев АК в растворе, осново-моль/л). На этом же рисунке приведены для сравнения кривые потенциометрического титрования ПАК и ее смесей с ЦТАБ, построенные по

данным [7]. Как видно, кривые титрования смесей сополимера с ЦТАБ аналогичны таковым для смесей ПАК с ЦТАБ.

Это свидетельствует об электростатическом взаимодействии ионов ЦТА<sup>+</sup> с карбоксильными группами полиамфолита согласно схеме (1).

Из кривых потенциометрического титрования водных растворов смесей сополимера АК – МВП с ДДС, приведенных на рис. 2, следует, что при смешении раствора полиамфолита с ПАВ происходит увеличение рН. И чем больше отношение  $m = [\text{ДДС}]/[\text{МВП}]$ , тем выше рН.

По результатам потенциометрического титрования водных растворов смесей сополимера АК – МВП с ЦТАБ (рис. 1) и ДДС (рис. 2) были рассчитаны величины  $\theta$  для электростатически взаимодействующих систем. Расчет  $\theta$  вели согласно работам [1, 2]

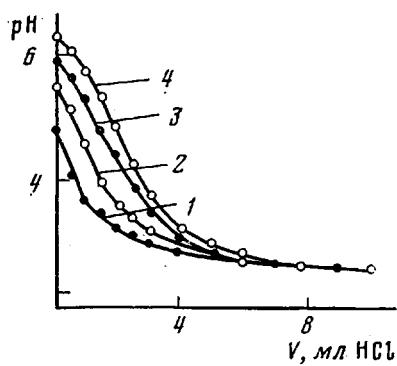


Рис. 2. Кривые потенциометрического титрования сополимера АК – МВП и его смесей с ДДС при  $m = 0$  (1); 0,5 (2); 1,0 (3) и 2,0 (4)

где  $\theta$  – степень электростатического связывания АК с ЦТАБ или МВП с ДДС;  $q_{\text{NaOH}}$ ,  $q_{\text{HCl}}$  – количество введенной при титровании щелочи или кислоты, г-экв.;  $[\text{H}^+]$  – концентрация ионов водорода в смеси, г-ион/л;  $[\text{OH}^-]$  – концентрация гидроксильных ионов в смеси, г-ион/л;  $K$  – константа диссоциации полизэлектролита;  $K_w$  – ионное произведение воды;  $c_o$  – общая концентрация функциональных групп полизэлектролита, осново-моль/л.

Зависимости  $\theta$  – pH, представленные на рис. 3, свидетельствуют о высокой кооперативности взаимодействия ЦТАБ и ДДС с сополимером АК – МВП, реакция между которыми протекает в узком интервале pH, значения  $\theta$  при этом достигают достаточно больших величин.

Сопоставляя зависимости  $\theta$  – pH для смесей ЦТАБ с сополимером АК – МВП и ПАК (рис. 3), можно заметить, что электростатическое свя-

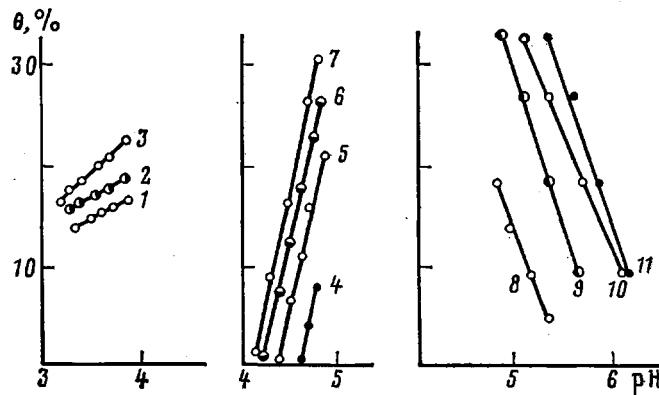


Рис. 3. Зависимость степени электростатического взаимодействия ЦТАБ (1–7) и ДДС (8–11) с ПАК (1–3) и с сополимером АК – МВП (4–11) от pH раствора при  $n=0,3$

зывание ПАВ сополимером протекает более кооперативно по сравнению с ассоциацией компонентов в системе ПАК – ЦТАБ. Кроме того, связывание ЦТАБ сополимером смешено на одну единицу pH вправо. Такое изменение электростатического взаимодействия ЦТАБ с сополимером,

вероятно, может быть объяснено изменением константы ионизации карбоксильных групп и гидрофобизацией полиэлектролитных цепей [7]. При исследовании взаимодействий вышеупомянутого полiamфолита с поликарболовой кислотой было отмечено, что в стабилизацию образующихся солевых связей между сополимером АК-МВП и ПАК значительный вклад вносит образование водородных связей между незаряженными звеньями ПАК и звеньями сополимера.

Как указано выше, взаимодействие ЦТАБ и ДДС с сополимером АК-МВП сопровождается изменением конформации макромолекул. О конформационных превращениях макромолекул полiamфолита судили по изменению приведенной вязкости его растворов в присутствии ПАВ (рис. 4). Из рисунка видно, что добавление ДДС к водному раствору сополимера АК-МВП, имеющему рН, близкое к его изоэлектрической точке ( $pI = 4,5$ ), приводит сначала к уменьшению, а затем (при дальнейшем добавлении ПАВ) к увеличению  $\eta_{sp}$ . В присутствии ЦТАБ наблюдается сразу увеличение  $\eta_{sp}$  при введении уже небольших количеств ПАВ. Такое изменение конформации макромолекул полиэлектролита при его взаимодействии с катионным и анионным ПАВ может быть объяснено, если учесть два действующих в противоположных направлениях эффекта — гидрофобизацию полиэлектролитных цепей в результате электростатического связывания дифенильных ионов ПАВ и возникновение избыточного суммарного положительного (при взаимодействии с ионами  $CTA^+$ ) или отрицательного (при связывании ионов  $DDC^-$ ) заряда. Понятно, что заряд на макромолекулах полiamфолита, находящихся вблизи от  $pI$ , возникает в результате изменения баланса между противоположно заряженными функциональными группами полiamфолита при связывании поверхностно-активных ионов. Гидрофобизация полиэлектролитных цепей приводит к усилению компактизации макромолекул [8], в то время как увеличение свободной энергии полиона при изменении баланса между его противоположно заряженными группами способствует, наоборот, набуханию полимерных клубков [9]. Наблюдаемое повышение  $\eta_{sp}$  под действием ЦТАБ при  $pH < pI$  и в области  $pH > pI$  полiamфолита при его ассоциации с ДДС, по всей вероятности, свидетельствует о том, что эффекты, связанные с возникновением избыточного заряда на цепях полiamфолита, превалируют над гидрофобизацией полимерных цепей.

Таким образом, проведенное исследование показывает, что синтетические полiamфолиты обладают способностью кооперативно связывать и анионные и катионные ПАВ, претерпевая при этом значительные конформационные превращения.

Авторы выражают искреннюю благодарность А. Б. Зезину за участие в обсуждении результатов работы.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Зезин А. Б., Фельдштейн М. М., Мерзлов В. П., Малетина И. И. Молек. биол., 1973, т. 7, № 2, с. 174.
2. Фельдштейн М. М., Зезин А. Б. Молек. биол., 1974, т. 8, № 1, с. 142.
3. Абильов Ж. А., Мусабеков К. Б., Самсонов Г. В. В кн.: Прикладная и теоретическая химия. Алма-Ата, 1977, вып. 9, с. 164.

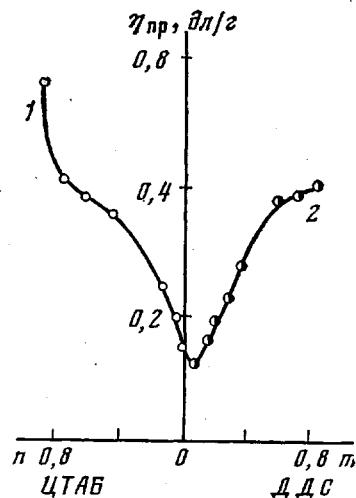


Рис. 4. Зависимость приведенной вязкости растворов сополимера АК-МВП от относительной концентрации ЦТАБ (1) и ДДС (2)

4. Абилов Ж. А., Мусабеков К. Б. Рукопись деп. в ВИНИТИ. М., Деп. № 575-82.
5. Савинова И. В., Федосеева Н. А., Евдаков В. П., Кабанов В. А. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 9, с. 2050.
6. Tamkado T. J. Polymer Sci., 1960, v. 43, № 142, p. 489.
7. Абилов Ж. А. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Алма-Ата: АН КазССР, 1982.
8. Мусабеков К. Б., Айдарова С. Б., Ибраев К. К., Жубанов Б. А. Изв. АН КазССР. Сер. хим., 1982, № 1, с. 21.
9. Цветков В. Н., Эскин Ф. Е., Френкель С. Я. Структура макромолекул в растворах. М.: Наука, 1964, с. 63.

Казахский государственный  
университет им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию  
15.IV.1983

УДК 541.64:546.221:547.652.1

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ БРОМИРОВАННОГО НАФТАЛИНА С СУЛЬФИДОМ НАТРИЯ

*Анненкова В. З., Халиуллин А. К., Бугун Л. Г.,  
Воронков М. Г.*

В настоящее время известно большое число способов получения полиариленсульфидов — представителей нового класса гетероценных ароматических полимеров, обладающих комплексом практически ценных свойств [1, 2]. Однако промышленное развитие получил только способ, основанный на взаимодействии арилгалогенидов с сульфидом натрия в амидном растворителе при 498–623 К [3]. Осуществление высокотемпературной поликонденсации в растворе влечет за собой применение повышенного давления (до 1,4 МПа) для удержания всех компонентов реакционной смеси в жидкой фазе и обуславливает в итоге повышенную энергоемкость и усложнение аппаратурного оформления процесса.

Необходимость применения высоких температур для поликонденсации арилгалогенидов с сульфидом натрия связана с относительно низкой их активностью в реакциях нуклеофильного замещения. Нами установлено, что реакционная способность ароматических хлоридов в такой поликонденсации возрастает с увеличением степени их хлорирования, а также с уменьшением симметричности π-электронной системы мономера при переходе от моноядерных к полициклическим конденсированным производным [4, 5].

**Поликонденсация БН с сульфидом натрия**  
(100 г БН в 1 л МП, 4 ч)

Мольное отношение $\text{Na}_2\text{S}$ : Br	T, K	Элементный состав, %		T. размягч. K	Выход, %
		S	Br		
0,26	308	4,6	71,6	518	86
0,50	308	10,6	65,6	473	85
1,50	308	20,9	56,5	452	87
3,00	308	23,1	53,2	432	89
5,00	308	27,2	52,6	413	91
0,26	343	4,8	67,1	508	91
1,50	343	21,1	55,0	398	91
3,00	343	25,8	51,0	360	90
5,00	343	31,2	47,6	360	95
0,26	383	6,5	64,2	503	88
0,50	383	11,8	59,1	493	90
1,00	383	18,3	53,0	393	94
1,50	383	21,3	51,0	377	97
3,00	383	29,8	43,5	363	93
5,00	383	34,1	41,9	363	94