

УДК 541(64+49):547.495.2

СТРУКТУРА И ОСОБЕННОСТИ НАБУХАНИЯ И ТИТРОВАНИЯ ПОЛИКОМПЛЕКСОВ — ПРОДУКТОВ МАТРИЧНОЙ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ МОЧЕВИНЫ И ФОРМАЛЬДЕГИДА НА ПОЛИАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЕ

Литманович А. А., Марков С. В., Паписов И. М.

Строение мочевиноформальдегидного полимера, образующегося при матричной поликонденсации мочевины и формальдегида в присутствии полиакриловой кислоты, зависит от pH среды. При $\text{pH} > 3,8$ его цепи содержат в основном NN'-замещенные фрагменты мочевины (как и в отсутствие матрицы), а при $\text{pH} < 3,8$ — заметное количество N,N-замещенных фрагментов. Обсуждается влияние устойчивости комплекса растущей цепи и матрицы на структуру формирующейся при матричной полиреакции дочерней цепи. Изучена кинетика набухания и титрования поликомплексов полиакриловой кислоты и мочевиноформальдегидного полимера и показаны существенные различия в поведении поликомплексов, полученных при pH ниже и выше 3,8.

Исследование матричных процессов синтеза макромолекул связанны как с поиском новых путей регулирования структуры, степени полимеризации и скорости образования полимеров, так и с возможностью получения поликомплексов. Известно, что поликомплексы могут быть получены двумя способами — смешением растворов готовых полимерных компонентов либо матричной полиреакцией, когда поликомплекс формируется в процессе роста цепей одного из компонентов на макромолекулах другого [1]. Если один из компонентов нерастворим из-за сплошной структуры, то матричная полимеризация часто является единственным возможным путем получения поликомплекса [2, 3]. В общем случае макромолекулы матрицы способны в той или иной степени контролировать рост образующихся на них дочерних цепей; это может привести как к формированию определенной структуры дочерних цепей [4], так и к существенному различию структуры и свойств поликомплексов, полученных матричной полиреакцией и смешением готовых компонентов [5].

В настоящей работе на примере матричной поликонденсации мочевины и формальдегида на полиакриловой кислоте (ПАК) изучено влияние условий проведения матричной полиреакции на структуру формирующихся на матрице дочерних полимерных цепей и свойства поликомплекса матрицы и дочернего полимера.

О факте образования поликомплекса мочевиноформальдегидного полимера (ПМФ) и ПАК, в который компоненты входят в осново-мольном отношении 1:1, и некоторых свойствах этого поликомплекса и композитов на его основе, включающих избыток одного из компонентов (ПМФ или ПАК), сообщалось в работах [2, 3].

Использовали мочевину квалификации ч.д. и технический формалин марки ФМ (30–40%-ный раствор формальдегида в воде, содержание метанола 7–12%). ПАК получали радикальной полимеризацией в воде ($M = 5 \cdot 10^5$). Поликомплексы ПМФ-ПАК получали матричной поликонденсацией мочевины и формальдегида в присутствии ПАК по методике, описанной в работе [2]. ИК-спектры продуктов матричной поликонденсации регистрировали на спектрофотометре «Specord-75 IR» (Карл Цейсс, ГДР). Потенциометрические измерения проводили на pH-метре — потенциометре MV-88 со стеклянным (измерение) и хлорсеребряным (сравнение) электродами.

Для изучения набухания использовали весовой метод. Степень набухания рассчитывали по формуле $g = m/m_0$, где m — масса сухого образца, m_0 — масса набухшего образца.

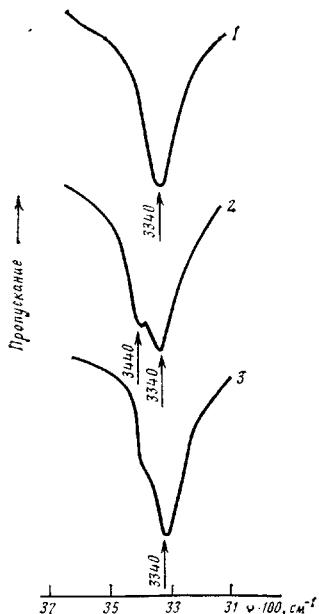


Рис. 1

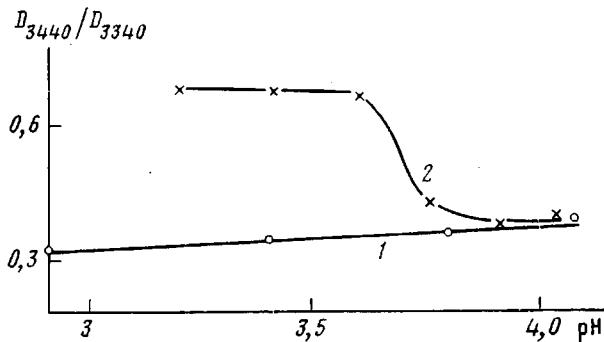
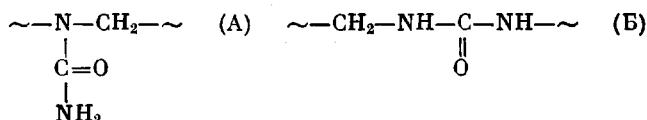


Рис. 2

Рис. 1. ИК-спектры продуктов поликонденсации эквимольной смеси мочевины и формальдегида в водном растворе в отсутствие (1) и в присутствии ПАК (2, 3) при $\text{pH} 3,0$ (1, 2) и $4,1$ (3)

Рис. 2. Относительная оптическая плотность полосы при 3440 см^{-1} в ИК-спектрах ПМФ (1) и его поликомплексов с ПАК (2), полученных матричной поликонденсацией при разных pH

Влияние матрицы и устойчивости ее поликомплекса с растущей цепью на структуру образующегося полимера. Введение ПАК в водный раствор формальдегида и мочевины существенно изменяет механизм их конденсации, что следует из изменения структуры ПМФ. Как видно из сопоставления ИК-спектров, приведенных на рис. 1, в продукте матричной поликонденсации в заметных количествах присутствуют группы NH_2 , что следует из увеличения относительной интенсивности поглощения при 3440 см^{-1} . Появление этих групп свидетельствует о том, что при матричной поликонденсации в кислой среде в цепях ПМФ образуются звенья типа А, т. е. молекулы мочевины вступают в реакцию поликонденсации одной группы NH_2 , тогда как в отсутствие ПАК в реакцию вступают обе группы NH_2 [6], и структура звена в таких полиметиленмочевинах соответствует в основном структуре Б



Полимер, состоящий из звеньев типа А, по своему строению близок к полиакриламиду, у которого метиновая группа заменена на атом азота. В ИК-спектре вторичным группам NH структуры типа Б соответствует поглощение при 3340 см^{-1} , первичным — дублет при 3340 и 3440 см^{-1} [7].

Анализ на моделях показал, что цепи ПМФ, построенные из звеньев типа А (ПМФ-А), характеризуются значительно большим структурным соответствием с ПАК, чем цепи, построенные из звеньев типа Б (ПМФ-Б). В поликомплексе ПАК с ПМФ-А возможно образование практически неограниченных по длине последовательностей межмолекулярных связей, причем каждая пара звеньев макромолекулярных партнеров может быть связана друг с другом двумя водородными связями. В поликомплексе же ПАК с ПМФ-Б образование таких последовательностей стерически затруднено, и среднее число связей между парой звеньев равно $\sim 1,5$.

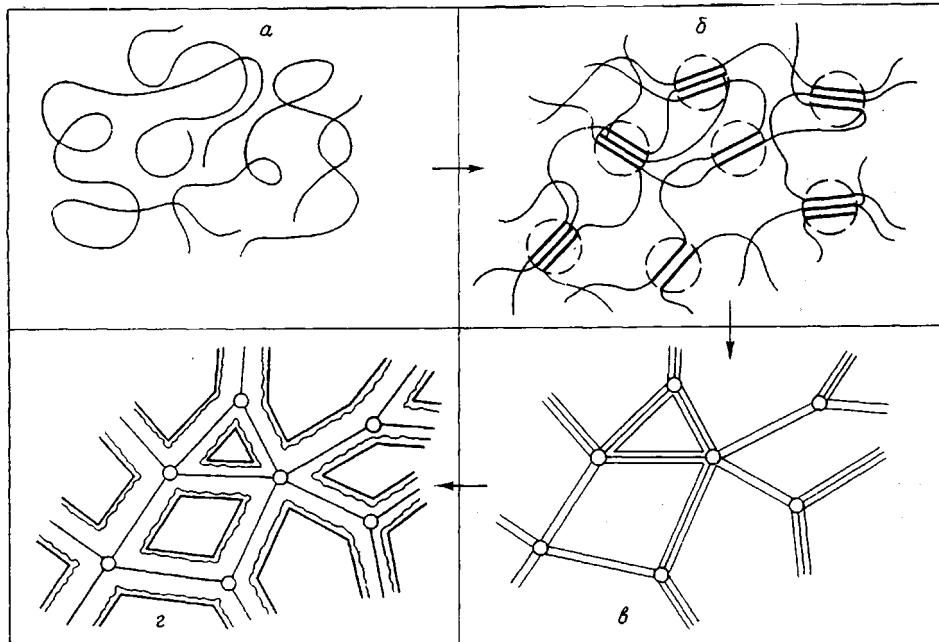
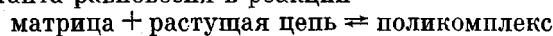


Рис. 3. Схема матричной поликонденсации мочевины и формальдегида в присутствии поликарболовой кислоты: *a* — умеренно концентрированный раствор ПАК, *b* — гелеобразование (поликомплекс + избыток ПАК), *c* — поликомплекс (ПАК : МФ = 1 : 1), *d* — поликомплекс + избыток ПМФ

Из рис. 2 видно, что доля звеньев типа А, качественно характеризуемая отношением оптических плотностей при 3440 и 3340 см^{-1} , зависит от pH, при котором ведется реакция: чем ниже pH среды, тем их доля больше (ср. рис. 1, спектры 2 и 3). Изменение структуры ПМФ происходит в довольно узком интервале pH, причем выше pH 3,7 соотношение оптических плотностей при 3340 и 3440 см^{-1} для ПМФ, полученного в присутствии и в отсутствие матрицы — ПАК, практически совпадает. Последнее не означает, что выше pH 3,7 цепи ПМФ растут независимо от ПАК, поскольку и при более высоких pH, вплоть до 5,0, все внешние признаки матричной поликонденсации сохраняются [2], а олигомерные ПМФ (смоля типа М-2, М-3, УКС и т. п.) сохраняют до pH 5,0 способность образовывать с ПАК устойчивый поликомплекс.

Конкретный механизм влияния матрицы — ПАК на структуру фрагментов ПМФ, образующихся на этой матрице, предложить трудно, поскольку до сих пор не ясны подробности механизма образования полиметиленмочевин в кислых средах. Можно лишь полагать, что механизм вступления в реакцию мочевины, адсорбированной на матрице, и свободной мочевины в растворе различны, что и приводит к формированию звеньев типа А в присутствии ПАК.

Что касается влияния условий проведения реакции (в рассматриваемом случае pH среды), то оно может быть прямо связано с зависимостью устойчивости комплекса дочерней цепи и матрицы от этих условий. Хорошо известно, что для реализации матричного процесса необходимо, чтобы дочерняя цепь и матрица были связаны в поликомплекс; эта связь осуществляется за счет их кооперативного взаимодействия [1]. Поэтому если с самого начала мономер не связан с матрицей в прочный комплекс, а в большинстве случаев мономер способен лишь равновесно адсорбироваться на матрице, то сначала рост цепей происходит в растворе. По мере роста дочерних цепей вероятность их ассоциации с матрицей возрастает, поскольку константа равновесия в реакции

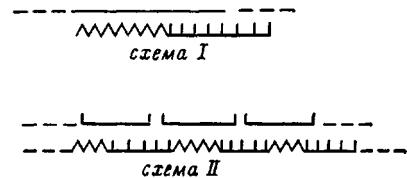


выражается уравнением

$$K_n = K_1^n,$$

где K_1 — эффективная константа связывания с матрицей мономерного звена растущей цепи (до тех пор, пока степень полимеризации растущей цепи n остается меньше длины цепи матрицы).

Обычно величины K_1 из-за малых энергий взаимодействий между звеньями комплементарных макромолекул близки к единице, поэтому относительно устойчивый поликомплекс может образоваться только по достижении дочерней цепью некоторой определенной длины (точнее, интервала длин) n^* . Лишь после этого растущая цепь «узнает» матрицу и начинается собственно матричная полимеризация [1]. Это значит, что дочерние цепи обязательно содержат фрагменты, образовавшиеся без влияния и под влиянием матрицы соответственно (схема I). В ряде случаев длина дочерней цепи значительно превышает длину цепей матрицы [8], т. е. рост под контролем матрицы чередуется с ростом без контроля, когда активный центр в процессе полимеризации достигает конца цепи матрицы; новая цепь матрицы сможет ассоциировать с выросшим в растворе блоком только после достижения некоторой его длины, и в итоге дочерняя цепь должна представлять собой блок-сополимер, состоящий из многих чередующихся блоков (схема II):



где — матрица
 ~~~~ блок, выросший без  
 контроля матрицы  
 ||| блок, выросший на матрице

Относительная длина блока, выросшего без контроля матрицы, будет при прочих равных условиях тем выше, чем меньше  $K_1$ , т. е. энергия связи в расчете на звено поликомплекса. Изменение условий проведения реакции может привести к понижению или повышению устойчивости поликомплекса матрицы и дочерней цепи (соответственно понижению или повышению  $K_1$ ), что автоматически приведет к увеличению либо уменьшению длины фрагментов, образовавшихся в растворе до того, как они оказываются способными узнать матрицу. Иными словами, чем устойчивее поликомплекс, тем при меньшей длине растущей цепи происходит узнавание матрицы и тем больше в цепях дочернего полимера доля фрагментов, выросших под контролем матрицы.

Что касается матричной поликонденсации мочевины и формальдегида в присутствии ПАК, то с увеличением pH длина узнающей матрицу цепочки должна возрастать: поликомплекс ПАК и ПМФ стабилизирован главным образом за счет водородных связей между амидными и недиссоциированными карбоксильными группами [2], а как известно, устойчивость подобных поликомплексов прогрессивно уменьшается с ростом степени ионизации поликислоты [1]. Адсорбция мочевины на матрице за счет водородных связей также должна уменьшаться с увеличением степени ионизации поликислоты. В сумме это приведет к тому, что длина фрагментов ПМФ, выросших в растворе до узнавания матрицы (структура звена типа Б) с ростом pH увеличивается, а длина фрагментов, выросших под контролем матрицы (структура звена типа А), уменьшается. В условиях, когда связь дочерней цепи с матрицей достаточно слаба, а мономер на ней практически не адсорбируется, выросшие в растворе до относительно большой длины и узнавшие матрицу фрагменты дочерней цепи будут просто сшиваться на матрице, т. е. матрица практически не будет влиять на химическое строение дочернего полимера. Из рис. 2 видно, что именно это и имеет место при  $\text{pH} \geq 3,8$ .

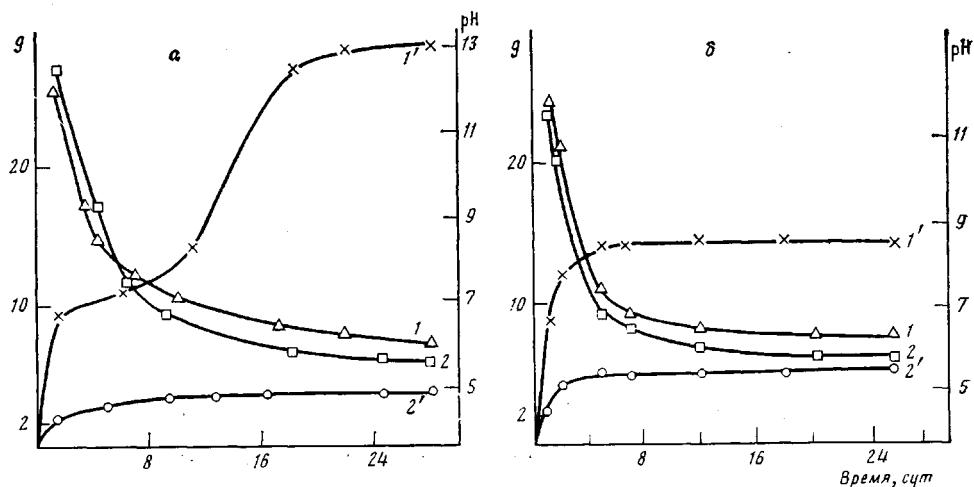


Рис. 4. Изменение во времени pH среды (1, 2) и степени набухания (1', 2') поликомплексов ПАК – ПМФ, полученных при pH 3,0 (а) и 4,1 (б) при добавлении к набухающим гелям поликомплексов раствора щелочи с расчетом достижения степени нейтрализации ПАК  $\alpha=0,45$ .  $[KCl]=0$  (1, 1') и 0,1 моль/л (2, 2')

Таким образом, в матричных реакциях синтеза полимеров длина узñaющей матрицу цепочки дочернего полимера может играть существенную роль при формировании конечной структуры дочерней цепи. Это не может не отразиться на структуре и свойствах поликомплекса (или поликомплексного композита), образовавшегося в результате матричной полимеризации либо поликонденсации.

**Влияние условий формирования матричного поликомплекса (ПМФ ПАК) на его свойства.** Ранее [2] сообщалось, что поликомплекс (ПМФ ПАК), полученный при матричной поликонденсации мочевины и формальдегида на ПАК, ограниченно набухает в водных растворах, причем предельная степень набухания зависит от pH среды. Формирование поликомплексного композита на основе ПМФ и ПАК по мере поликонденсации мочевины и формальдегида можно представить, как это изображено на схеме (рис. 3). Исходная система представляет собой умеренно концентрированный раствор матрицы ПАК и мономеров – мочевины и формальдегида (рис. 3, а) (мономеры на рисунке не показаны). На первой стадии цепочки образующегося ПМФ, ассоциируя с матрицей, гидрофобизируют ее; эти гидрофобизированные участки стремятся выделиться в отдельную фазу, что приводит к образованию узлов пространственной сетки (рис. 3, б) (в дальнейшем в этих узлах возможна реакция спшивания цепей ПМФ). На этой стадии происходит гелеобразование.

Далее продолжается матричная конденсация мономеров вплоть до полного исчерпания свободной матрицы за счет ее насыщения мочевиноформальдегидным полимером (рис. 3, в). При этом в системе образуется поликомплекс стехиометрического состава. Если в реакционной системе имеется избыток мономеров, то для образующейся при их поликонденсации ПМФ поликомплекс служит зародышем новой фазы, и в результате формируется структура, изображенная на рис. 3, г. Данные электронно-микроскопического исследования, приведенные в работе [2], хорошо согласуются с предложенной схемой.

Продуктом матричной поликонденсации может быть как поликомплекс (ПМФ-ПАК), так и поликомплексные композиты, включающие поликомплекс и избыток ПАК либо ПМФ, в зависимости от исходного соотношения мономеров и матриц, т. е. состав, структуру и свойства продуктов матричной реакции можно широко варьировать, что было продемонстрировано ранее в работах [2, 3].

Однако возможности варьирования свойств композитов ПМФ-ПАК этим не исчерпываются; выше было показано, что при одном и том же составе образующегося композита (в частном случае, поликомплекса)

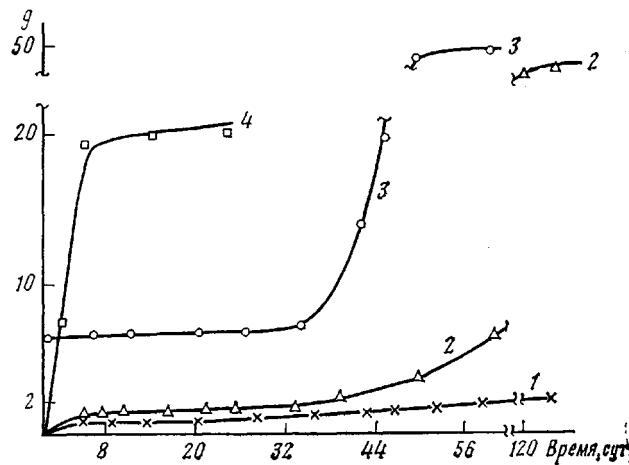


Рис. 5. Изменение степени набухания поликомплекса ПАК : ПМФ = 1 : 1 в условиях поддержания pH среды на постоянном уровне: 1 – pH 3 (высушенный гель), 2 – pH 7 (высушенный гель), 3 – pH 7 (свежеприготовленный гель), 4 – pH в буферном растворе 6,86 (высушенный гель)

структура дочерних цепей ПМФ, а значит, и поликомплекса зависит от условий проведения реакции. Приведенные ниже данные по титрованию и набуханию полученных при разных pH поликомплексов одного и того же состава показывают, что изменение условий проведения матричной полиреакции также может явиться рычагом управления свойствами поликомплексных композитов.

На рис. 4 приведены данные по кинетике ионизации ПАК поликомплексов, о которой можно судить по поглощению образцами поликомплексов гидроксильных ионов из растворов после добавления рассчитанных количеств NaOH для достижения определенной степени ионизации ПАК, входящей в поликомплекс. Видно, что ионное равновесие в таких системах устанавливается достаточно медленно.

При сравнении набухания образцов поликомплексов, полученных матричной поликонденсацией при pH 3,0 (поликомплекс I) и pH 4,1 (поликомплекс II), хорошо видна разница как в величинах предельных степеней набухания, так и в характере зависимостей набухания от времени (рис. 4). Предельная степень набухания образца, полученного при pH 3,0, выше: кинетические кривые набухания этих образцов отчетливо S-образны. S-образность особенно хорошо заметна при набухании образцов в условиях поддержания pH среды на постоянном уровне (рис. 5). При низких значениях pH, когда поликомплекс устойчив, он практически не набухает (рис. 5, кривая 1). Характер кривых набухания не изменяется, если образцы поликомплексов не были высушены после завершения поликонденсации, т. е. набуханию подвержены гели (рис. 5, кривые 2 и 3). Очевидно, что наличие индукционного периода не связано с малой скоростью диффузии гидроксиль-ионов в образец, т. е. диффузионным ограничением ионизации ПАК, так как кинетические зависимости поглощения гидроксил-ионов для образцов, полученных при pH 3,0, практически не отличаются от аналогичных зависимостей для образцов, полученных при pH 4,1. Показателен также и тот факт, что индукционный эффект при набухании поликомплекса I исчезает, если набухание проводится в буферном растворе (рис. 5, кривые 2 и 4), и процесс сразу протекает с большой скоростью, хотя предельная степень набухания при этом ниже. Так как набухание в буферном растворе происходит при относительно высокой ионной силе, было проведено сравнительное изучение набухания в растворах с добавлением соли KCl. Из рис. 4, а хорошо видно, что в 0,1 м. KCl исчезает индукционный период в кинетических кривых набухания поликомплекса I, что согласуется с данными по набуханию в буферном растворе. В то же время предельные степени набухания поликомплексов I и II

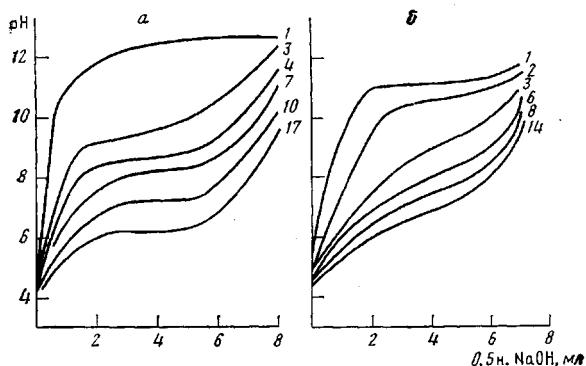


Рис. 6

Рис. 6. Кривые потенциометрического титрования матричного поликомплекса ПАК – ПМФ, полученного при pH 3,0 (а) и 4,1 (б). Номера кривых соответствуют экспозиции в сутках

Рис. 7. Предельные кривые потенциометрического титрования матричных поликомплексов ПАК – ПМФ, полученных при pH 3,0 (1) и 4,1 (2).  $[KCl]=0$  (1, 2) и 0,1 моль/л (1', 2')

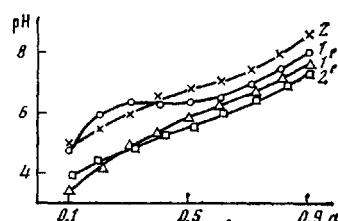


Рис. 7

снижаются, как того и следовало ожидать для полимеров с ионогенными группами, что особенно хорошо видно из рис. 4.

Значительные различия в поведении поликомплексов I и II проявляются и при их потенциометрическом титровании. Поскольку нейтрализация ПАК в гелях поликомплексов протекает во времени, титрование проводили, помещая в бюксы навески поликомплекса одинаковой массы, заливали их одинаковым количеством воды и добавляли в каждый бюкс определенное количество раствора щелочи. pH среды измеряли периодически в каждом бюксе (через определенное время). Таким образом, на приведенных ниже графиках, которые построены по точкам, каждая точка, принадлежащая одной и той же кривой, соответствует pH, установившемуся в бюксе с данным количеством щелочи.

Из рис. 6 видно, что кривые титрования по мере увеличения времени выдержки поликомплексов в растворах смещаются вниз по шкале pH, причем через определенное время достигаются предельные значения pH и далее положение кривых титрования не изменяется, что согласуется с данными по кинетике поглощения гидроксил-ионов и набуханию (рис. 4).

При малых временах выдержки часть ПАК не участвует в титровании (рис. 6). Положение точки эквивалентности при больших временах выдержки соответствует введенному в систему количеству ПАК, т. е. можно считать, что вся поликислота в этих условиях титруется щелочью.

Кривая титрования комплекса I имеет ясно различимую особенность: в области  $\alpha$  от 0,25 до 0,55 наблюдается плато, т. е. ~30% поликислоты титруется при практически постоянном значении pH (рис. 6, а); на кривой титрования поликомплекса II такое плато отсутствует (рис. 6, б). В присутствии 0,1 м. KCl плато на кривой титрования поликомплекса I пропадает, и оба поликомплекса титруются практически одинаково (ср. кривые 1 и 2 с кривыми 1' и 2' на рис. 7).

В работе [2] отмечалось, что ограниченность набухания поликомплекса ПАК-ПМФ связана с наличием в нем межмолекулярных спивок. Как видно из рис. 4, предельная степень набухания поликомплекса I выше, чем поликомплекса II, откуда следует, что степень спивки в поликомплексе I ниже. По-видимому, это связано с тем, что разветвление цепи ПМФ возможно только по звеньям типа Б, поскольку в звеньях типа А первичная группа  $NH_2$  блокирована (связана с карбоксильной группой ПАК).

Отмеченное выше стерическое соответствие цепей ПАК и ПМФ-А, по-видимому, является причиной более кооперативного характера кривой титрования в бессолевых средах поликомплекса I по сравнению с поликомплексом II. Причины необычной кинетики набухания поликомплекса I

в бессолевой среде, имеющего характер фазового перехода, неясны. Возможно, что это связано с «растворением» надмолекулярных ассоциатов в фазе геля. Как показано в работе [9], кривые титрования дисперсий сополимера метакриловой кислоты и диметакрилоамина, нерастворимого при низких pH из-за образования внутримолекулярных H-связей между разнородными звенями, имеют характер, аналогичный кривой 1 на рис. 7.

Таким образом, если матрица способна контролировать химическое строение образующегося на ней полимера, устойчивость комплекса матрицы с растущей цепью может оказать значительное влияние на структуру образующегося при матричной полиреакции полимера, так как от устойчивости поликомплекса зависит доля фрагментов дочерней цепи, выросших без и под контролем матрицы соответственно. Если изменение условий проведения матричной полиреакции влияет на устойчивость поликомплекса, то, варьируя эти условия, можно существенно изменять строение образующихся на матрице цепей и структуру и свойства продукта матричной полиреакции — поликомплекса. Это значит, что наряду с варьированием соотношения матрицы и образующегося в ее присутствии полимера, варьирование условий проведения реакции может служить средством управления структурой и свойствами поликомплексных композитов, получаемых путем матричных полиреакций.

#### Литература

1. Кабанов В. А., Паписов И. М. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 2, с. 243.
2. Кузовлев О. Е., Этлис Б. С., Шомина Ф. Н., Давидович Г. Н., Паписов И. М., Кабанов В. А. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 5, с. 2316.
3. Паписов И. М. В кн.: Тез. Междунар. симпоз. по макромолекулярной химии. Амхерст, 1982, с. 89.
4. Наркевич Л. Д., Каргина О. В., Кабанов В. А., Каргин В. А. Высокомолек. соед. А, 1970, т. 12, № 3, с. 1817.
5. Болячевская К. И. В кн.: Тез. Всесоюз. совещ. «Кинетика и механизм макромолекулярных реакций». Черноголовка, 1984, с. 78.
6. Энциклопедия полимеров. М.: Сов. энциклопедия, 1974, т. 2, с. 311.
7. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: Мир, 1963, с. 316.
8. Паписов И. М., Кабанов В. А., Осада Е., Лескано-Брито М., Реймонт Ж., Гвоздецкий А. И. Высокомолек. соед. А, 1972, т. 14, № 11, с. 2462.
9. Ziegenberg K., Klesper E. Makromolek. Chem., 1983, v. 184, № 7, p. 1497.

Московский автомобильно-дорожный  
институт

Поступила в редакцию  
12.X.1984

#### STRUCTURE, SWELLING AND TITRATION OF POLYCOMPLEXES — PRODUCTS OF MATRIX POLYCONDENSATION OF UREA AND FORMALDEHYDE ON POLYACRYLIC ACID

Litmanovich A. A., Markov S. V., Papisov I. M.

#### Summary

The structure of urea-formaldehyde polymer formed as a results of matrix polycondensation of urea and formaldehyde in the presence of polyacrylic acid depends on pH of the medium. For pH>3.8 polymer chains contain mainly the N,N'-substituted urea fragments (as in the absence of the matrix) while for pH<3.8 they contain the noticeable amount of N,N-substituted fragments. The influence of stability of the complex of the growing chain with a matrix on the structure of forming resulting chain is discussed. The kinetics of swelling and titration of polycomplexes of polyacrylic acid with urea-formaldehyde polymer has been studied and essential differences in behavior of polycomplexes obtained at pH below and above 3.8 have been shown.