

УДК 541.64:538.538.141

**РЕАКЦИИ ПРИ КОНКУРЕНЦИИ
В ТРЕХКОМПОНЕНТНОЙ ПОЛИМЕРНОЙ СИСТЕМЕ
ПОВЕРХНОСТЬ АЭРОСИЛА — СОПОЛИМЕР СТИРОЛА
И МАЛЕИНОВОЙ КИСЛОТЫ — ПОЛИОКСИЭТИЛЕН**

**Желтоножская Т. Б., Еременко Б. В., Нуждина Ю. А.,
Усков И. А.**

Методами потенциометрического титрования, ИК-спектроскопии и вискозиметрии изучена трехкомпонентная система аэросил SiO₂ — сополимер стирола с малеиновой кислотой (ССМК) — полиоксиэтилен (ПОЭ). Реакция макромолекулярного замещения, протекающая в растворе при смешивании ССМК с ПОЭ, адсорбированным на SiO₂, останавливается на стадии образования поликомплекса ПОЭ+ССМК на поверхности агрегированного аэросила; количество ССМК в смешанном «комплексе» зависит от $M_{\text{ПОЭ}}$. При введении ПОЭ в систему конкурирующих и взаимодействующих поликислот SiO₂+ССМК он реагирует не с «жесткой» поверхностью агрегированных частиц SiO₂, а с гибкими цепями ССМК, что обусловлено большим выигрышем свободной энергии при образовании поликомплекса в сравнении с адсорбцией макромолекулы на поверхности.

Общность процессов связывания комплементарных макромолекул [1] и адсорбции полимеров на активных центрах поверхности [2] ставит новую важную проблему осуществления в растворе реакций макромолекулярного замещения типа



где P₁ — полимер, взаимодействующий с поверхностью (Pв) и вторым полимерным компонентом P₂; ПК — поликомплекс, образуемый P₁ и P₂. Цель настоящей работы — изучение реакции (1) и конкурентных взаимодействий в системе



Были выбраны следующие компоненты: Pв — SiO₂ марки «Хайсил» ($S=1,75 \cdot 10^5$ м²/кг, $c=9,26 \cdot 10^{-4}$ кг/100 см³), P₁ — полиоксиэтилен (ПОЭ) с $\bar{M}=4,0 \cdot 10^4$ (ПОЭ-I) («Schuchardt», ФРГ) и $6,08 \cdot 10^5$ (ПОЭ-II) (WSR-701, США), P₂ — сополимер стирола с малеиновой кислотой (ССМК) ($\bar{M}_v=2,15 \cdot 10^5$), полученный по методике [3]. Методика потенциометрических и вискозиметрических измерений описана в работе [4] ($\tau_0=103$ с, точность определения pH 0,02 ед.). ИК-спектры пленок, отлитых на CaF₂, снимали на спектрофотометре UR-10 при 293 К. Присутствие ПОЭ в растворе контролировали по реакции с иодом [5]. Выбор компонентов основан на том, что взаимодействия в парах SiO₂+ПОЭ и ССМК+ПОЭ в воде обусловлены образованием кооперативной системы Н-связей [6, 7]. Кроме того, адсорбции ПОЭ на SiO₂ присущи черты межмакромолекулярных реакций: «пороговые» явления [6] и наличие двух

Таблица 1

Содержание диспергированного SiO₂ в супернатантах

Система *	Количество диспергированного SiO ₂ · 10 ³ , кг/100 см ³	Доля диспергированного SiO ₂ от общего количества, %	$n_{SiO_2}^{**} \cdot 10^{-15}$ в 100 см ³ раствора
SiO ₂ +H ₂ O	2,8	3,0	5,8
SiO ₂ +ПОЭ-I	2,4	2,6	4,0

* Время контакта — 24 ч.
** Число частиц аэросила в супернатантах со средним радиусом 8,2 нм, рассчитанным по плотности и удельной поверхности SiO₂.

Таблица 2

Титруемые звенья ССМК в супернатантах и вязкости супернатантов для системы $\text{SiO}_2 + \text{ССМК} + \text{ПОЭ}^*$

Система	Время контакта	[ССМК] · 10 ³ , осново-моль/ /100 см ³	β **, %	$\eta_{\text{уд}}/[\text{ССМК}] \cdot 10^{-3}$, 100 см ³ /кг		Наличие ПОЭ в раство- ре	[ССМК] · 10 ³ , осново-моль/ /100 см ³	β, %	$\eta_{\text{уд}}/[\text{ССМК}] \cdot 10^{-3}$, 100 см ³ /кг		Наличие ПОЭ в раство- ре
				в супер- натанте	в воде				в супер- натанте	в воде	
				ПОЭ-I					ПОЭ-II		
Исходная ССМК	—	0,408	—	—	2,67	—	0,385	—	—	2,86	—
$\text{SiO}_2 + \text{ССМК}$	5 мин	0,378	7,4	3,06	2,79	—	—	—	—	—	—
	60 мин	0,368	9,8	3,30	2,83	—	—	—	—	—	—
	24 ч	0,376	7,8	2,74	2,80	—	—	—	—	—	—
$(\text{SiO}_2 + \text{ПОЭ}) + \text{ССМК}$	5 мин	0,364	10,8	2,95	2,85	—	0,340	11,7	3,05	3,06	—
	60 мин	0,354	13,2	3,13	2,89	—	0,309	19,7	3,10	3,23	—
	24 ч	—	—	—	—	—	0,272	29,4	3,12	3,46	—
$(\text{SiO}_2 + \text{ССМК}) + \text{ПОЭ}$	5 мин	0,361	11,5	0,16	2,87	+	0,324	15,8	0,76	3,45	+
	60 мин	0,362	11,3	0,26	2,86	+	0,326	15,3	0,88	3,14	+
ССМК + ПОЭ ***	—	—	—	—	0,07	+	—	—	—	0,21	+

* Все величины в табл. 2, 4 являются средними из 2—4 параллельных опытов.

** Доля ССМК, связанного с агрегированными частицами SiO_2 .

*** Составы ПК φ=1,84 и 3,55 осново-моль ПОЭ/осново-моль ССМК для ПОЭ-I и ПОЭ-II соответственно.

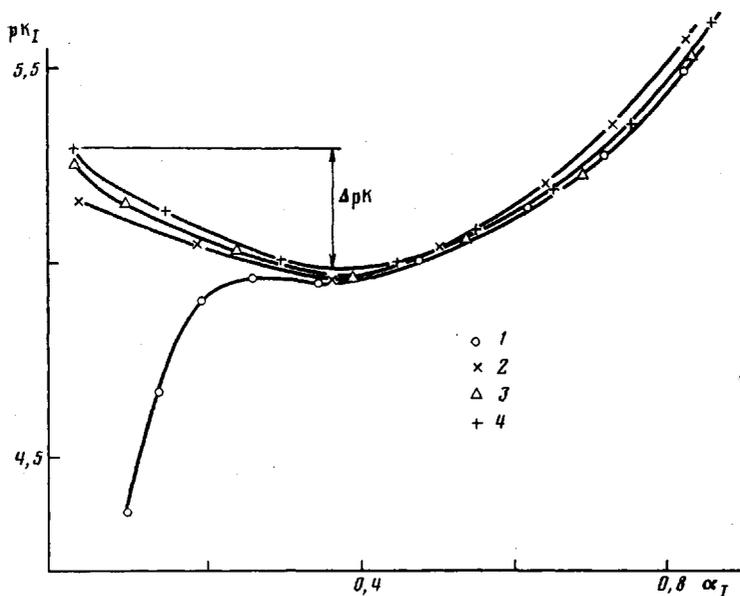


Рис. 1. Зависимость отрицательного логарифма эффективной константы диссоциации первичных СООН-групп от степени диссоциации: для ССМК в воде (1) и в смеси с диспергированным SiO_2 при времени контакта 5 (2), 60 мин (3) и 24 ч (4). Здесь и на рис. 3 концентрации ССМК даны в табл. 2

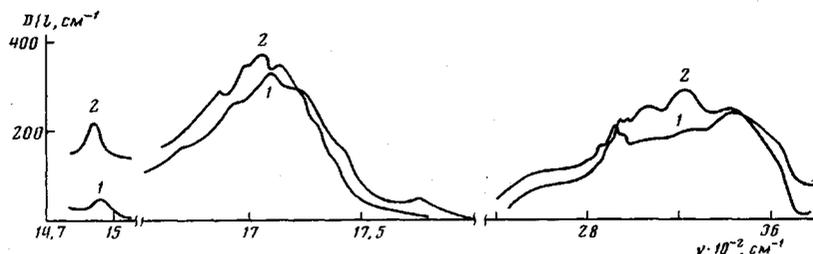


Рис. 2. ИК-спектры пленок ССМК (1) и ССМК с диспергированным SiO_2 (2)

типов равновесий — равновесия адсорбции и «внутреннего», определяющего строение адсорбционного слоя [8]. Сопоставимо также время связывания ПОЭ с ССМК и поверхностью.

Длина цепи образцов ПОЭ была выше критической при связывании как с ССМК, так и с аэросилом. Соотношение компонентов было таково, что без ССМК аэросил связывал весь ПОЭ в водной среде, а в отсутствие SiO_2 состав смеси ССМК+ПОЭ был равен составу ф. ПК. При изучении реакции (1) и системы (2) ПОЭ или ССМК смешивали 24 ч в воде с SiO_2 , прибавляли раствор второго полимера и перемешивали далее определенное время. Осадок SiO_2 отделяли ($\omega=6000$ об/мин), а супернатант исследовали. Контакт аэросила с водой или раствором ПОЭ вызывал диспергирование SiO_2 (табл. 1), частицы которого содержались во всех супернатантах. Их число оценивали, полагая, что осадок SiO_2 состоит из агрегированных частиц, а в воде остаются первичные частицы со средним радиусом.

Анализ результатов (табл. 2) начнем с не изученной ранее системы $\text{SiO}_2 + \text{ССМК}$. pK^0 ее компонентов в воде, найденные экстраполяцией кривых $pK-\alpha$ к $\alpha=0$ по первой интерполяционной формуле Ньютона, составили 6,0 для силанольных групп SiO_2 ; 2,4 и 7,0 для первичных и вторичных СООН-групп ССМК. В этой системе часть ССМК из раствора адсорбируется на агрегированном SiO_2 . Состояние молекул ССМК в супернатанте, где находится диспергированный SiO_2 , резко меняется: контакт с аэросилом вызывает их разворачивание или набухание — на кривых $pK_1-\alpha_1$ (рис. 1, кривые 2–4) отсутствует участок диссоциации первичных СООН-групп в пределах глобулярной структуры, свойственной молекулам ССМК в воде (рис. 1, кривая 1). Сопоставление pK^0 первичных СООН-

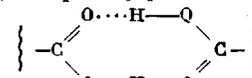
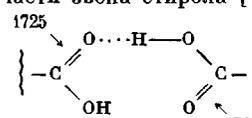
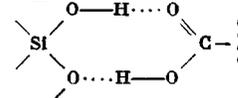
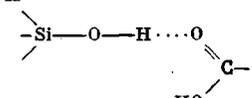
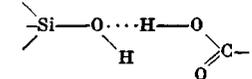
и силанольных групп, а также точки нулевого заряда SiO_2 в воде (3,0–3,5) с рН раствора ССМК до и после контакта компонентов, например для 5 мин (3,50 и 3,91 соответственно), приводит к следующему. Диссоциация

групп —Si—OH в присутствии более сильных первичных групп COOH подавлена, и частицы SiO_2 в смеси с ССМК находятся в изoeлектрическом состоянии. Повышение рН раствора ССМК при контакте с SiO_2 и изменение конформации ее молекул свидетельствуют о взаимодействии компонентов, что подтверждает ИК-спектроскопия (рис. 2, табл. 3).

В интервале $1800\text{—}1660\text{ см}^{-1}$ для ССМК имеются шесть перекрывающихся $\nu_{\text{C=O}}$ -колебаний COOH -групп. Наиболее интенсивно колебание $\nu_{\text{C=O}}$ групп COOH в форме димера, находящегося вблизи алифатической части звена стирола. Этому состоянию отвечает область $3000\text{—}2400\text{ см}^{-1}$ колебаний $\nu_{\text{O—H}}$, перекрываемая колебаниями $\nu_{\text{C—H}}$ [11]. Колебанию $\nu_{\text{C=O}}$

Таблица 3

Спектральные параметры * полос колебаний $\nu_{\text{C=O}}$ карбоксильных групп в индивидуальной ССМК и смеси ее с диспергированным аэросилом

Состав пленки, L^{**} , см	ν	$\Delta\nu_{1/2}$	A , см^{-2}	ΔA^{***} , %	Предполагаемая структура связи
	см^{-1}				
ССМК ($L=7 \cdot 10^{-4}$)	1674	18	1145	0,53	—
	1691	18	2633	0,67	Димерная форма вблизи бензольного кольца стирола [9] 
	1709	18	4317	0,42	
	1725	18	3441	0,77	Димерная форма вблизи алифатиче- ской части звена стирола [10] 
	1739	18	1521	0,64	
	1780	18	447	0,14	Внутри- или межмолекулярная водо- родная связь [9] 
	ССМК+ SiO_2 ($L=5 \cdot 10^{-4}$)	1684	19	2667	0,35
1702		19	4440	0,14	
1718		19	3867	0,26	
1732		19	1767	0,17	

* Разделение перекрывающихся полос $\nu_{\text{C=O}}$ колебаний карбоксильных групп и определение их интегральных интенсивностей осуществляли методом математической подгонки на ЭВМ.

** Толщина пленки, отлитой на пластинке CaF_2 .

*** Точность математической подгонки для интегральной интенсивности полосы.

COOH-групп в мономерной форме соответствует колебание свободных OH-групп вблизи 3600 см^{-1} в виде плеча на широкой интенсивной полосе 3440 см^{-1} , приписываемой как первому обертому колебания $\nu_{C=O}$ групп COOH [12], так и колебанию ν_{O-H} групп, связанных с бензольным кольцом [9]. При контакте ССМК с SiO_2 структура карбонильного пика меняется: два колебания $\nu_{C=O}$ отсутствуют, для остальных имеются низкочастотный сдвиг на 7 см^{-1} и уширение. Предполагаемые типы связей COOH-групп ССМК с поверхностью показаны в табл. 3. Отсутствие коле-

бания ν_{O-H} свободных групп Si-OH (3750 см^{-1}) и появление широкой интенсивной полосы колебаний этих групп, возмущенных Н-связью (3230 см^{-1}) [13], подтверждает сильное взаимодействие ССМК с диспергированным SiO_2 . С поверхностью связываются и бензольные кольца звеньев стирола (рис. 2): наблюдаются низкочастотный сдвиг колебания $\nu_{C=C}$ (1494 см^{-1}) на 3 см^{-1} и увеличение интенсивности [13].

Изложенное объясняет изменение вязкости растворов ССМК после контакта с SiO_2 (табл. 2). Связывание компонентов, в котором участвуют недиссоциированные COOH-группы ССМК, смещает равновесие их диссоциации по первой ступени влево, вызывая уменьшение среднего суммарного заряда \bar{Z} макроионов и повышение pH раствора. Если даже не меняется $[\eta]$ макроионов, то за счет уменьшения константы Хаггинса, зависящей от \bar{Z} и ионной силы [14], должны уменьшаться $\eta_{\text{уд}}/[\text{ССМК}]$ при одной концентрации ССМК. Однако она несколько возрастает; следовательно, при связывании мельчайших частиц SiO_2 размер молекул ССМК в растворе растет.

При увеличении α_1 Н-связи между компонентами разрушаются, что отражает рост K_1 до максимума (рис. 1). Дальнейшее падение K_1 отвечает диссоциации первичных COOH-групп на несвязанных развернутых молекулах ССМК [7]. Чем больше время контакта, тем меньше начальное значение K_1 (выше pK_1) и тем значительней его рост при разрыве Н-связей (больше ΔpK). Используя метод [15], мы определили число связанных с SiO_2 звеньев ССМК и степень связывания (табл. 4). Кривые $\text{pK}_1-\alpha_1$ описывают два процесса: диссоциации COOH-групп ССМК и разрыва Н-связей, поэтому величины pK_1^0 характеризуют характеристические константы диссоциации первичных COOH-групп ССМК при данном количестве связанных с SiO_2 звеньев на ее цепи. Таким образом, в системе двух поликислот ССМК предпочтительно связывается за счет Н-связей с мельчайшими дисперсными частицами SiO_2 , что сопровождается изме-

Таблица 4

Характеристики связывания ССМК с диспергированным SiO_2 , а также с SiO_2 и ПОЭ в растворе

Система	Время контакта	$c_{\text{св}} \cdot 10^3$, ОСНОВО-МОЛЬ/ /100 см^3	θ *, %	pK_1^0	$-\Delta G^0$, КДЖ/МОЛЬ	ПОЭ-I		ПОЭ-II	
						$c_{\text{св}} \cdot 10^3$, ОСНОВО-МОЛЬ/ /100 см^3	θ , %	pK_1^0	$-\Delta G^0$, КДЖ/МОЛЬ
$\text{SiO}_2 + \text{ССМК}$	5 мин	0,236	62,4	5,20	1,030	—	—	—	—
	60 мин	0,242	65,8	5,29	1,089	—	—	—	—
	24 ч	0,256	68,0	5,34	1,139	—	—	—	—
$(\text{SiO}_2 + \text{ПОЭ}) + \text{ССМК}$	5 мин	0,208	57,0	5,12	1,164	0,226	66,5	5,17	0,972
	60 мин	0,237	67,0	5,43	1,256	0,212	68,8	5,26	1,187
	24 ч	—	—	—	—	0,196	72,4	5,62	1,222
$(\text{SiO}_2 + \text{ССМК}) + \text{ПОЭ}$	5 мин	0,302	83,8	6,23	1,696	0,266	82,0	6,04	1,836
	60 мин	0,325	89,8	6,50	1,750	0,285	87,1	6,36	1,815
ССМК+ПОЭ	—	0,170	48,2	2,47	1,342	0,171	61,1	2,45	1,428

* Доля связанных звеньев ССМК.

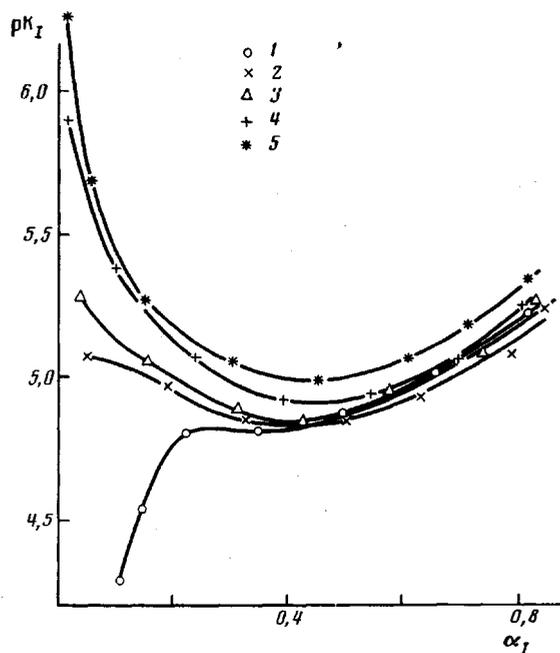
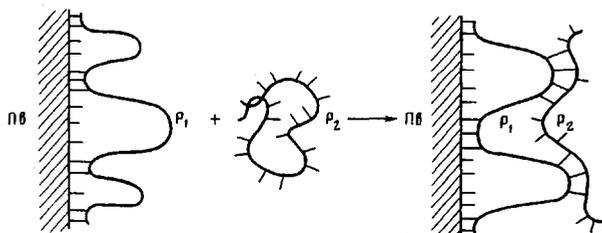


Рис. 3. Зависимость $pK_1 - \alpha_1$ для ССМК в воде (1) и в супернатантах: после контакта с ПОЭ-I на агрегированном SiO_2 в течение 5 (2) и 60 мин (3); после смешивания ПОЭ-I с $SiO_2 + CSMK$ в течение 5 (4) и 60 мин (5). Кривые для ПОЭ-II аналогичны

нением ее конформации в растворе. Рост во времени θ , стандартной свободной энергии взаимодействия компонентов, найденной по методике [16], и уменьшение K_1^0 отражает процесс приближения структуры образованного комплекса к равновесной.

Рассмотрим реакцию (1). ССМК связывается с осадком SiO_2 и в случае предварительной адсорбции на нем ПОЭ, причем десорбции последнего не происходит (табл. 2). Учитывая, что количество предварительно адсорбированного ПОЭ составило 67% предельной адсорбции, а также разницу в величинах адсорбции ССМК и ПОЭ на агрегированном SiO_2 ($0,7 \cdot 10^{-4}$, $9,1 \cdot 10^{-4}$ и $1,04 \cdot 10^{-3}$ осново-моль/кг SiO_2 для ССМК, ПОЭ-I и ПОЭ-II соответственно), можно полагать, что ССМК взаимодействует не с поверхностью, а с петлями или хвостами адсорбционного слоя ПОЭ. Количество ССМК в осадке зависит от $M_{ПОЭ}$ и времени контакта. За равное время ПОЭ-II извлекает из раствора больше ССМК, что согласуется с большей толщиной его адсорбционного слоя по сравнению с ПОЭ-I [8]. Медленное проникновение цепей ССМК в глубь слоя ПОЭ ярко проявляется для ПОЭ-II (табл. 2), который после 24 ч связывает ~30% ССМК, что более чем в 3 раза превышает ее адсорбцию на агрегированных частицах в системе $SiO_2 + CSMK$. Параметры, характеризующие связывание ССМК с диспергированными частицами SiO_2 в растворе (рис. 3, табл. 2 и 4), практически совпадают с аналогичными характеристиками для системы $SiO_2 + CSMK$. Таким образом, реакция (1), протекающая в системе $(SiO_2 + ПОЭ) + CSMK$, останавливается в наших условиях на стадии образования смешанного комплекса с агрегированным аэросилом.



Остановимся на реакциях в системе (2). Введение ПОЭ в $\text{SiO}_2 + \text{ССМК}$ вызывает дальнейшее повышение рН раствора и резкое уменьшение $\eta_{\text{уд}} / [\text{ССМК}]$, которое, однако, не достигает аналогичной величины для ПК ($\text{ССМК} + \text{ПОЭ}$) (табл. 2). На кривых $\text{pK}_1 - \alpha_1$ при этом существенно возрастает ΔpK (рис. 3, кривые 4, 5). Анализ этих данных, аналогичный изложенному для $\text{SiO}_2 + \text{ССМК}$, свидетельствует о взаимодействии в растворе ПОЭ с молекулами ССМК, связанными с диспергированным аэросилом, несмотря на потенциальную способность агрегированного SiO_2 связывать весь добавленный ПОЭ (это подтверждали отдельным опытом). Характеристики состояния связанных молекул ССМК в супернатанте для системы (2) (табл. 4) заметно превышают аналогичные величины для $\text{SiO}_2 + \text{ССМК}$ и $\text{ССМК} + \text{ПОЭ}$, указывая на образование в растворе тройного «комплекса» из обоих полимеров и частиц диспергированного аэросила.

Таким образом, при добавлении ПОЭ к конкурирующим поликислотам («жесткой» поверхности агрегированного аэросила и гибким цепочкам ССМК) он реагирует с полидвухосновной кислотой с образованием в растворе комнатных частиц тройного комплекса. Связано это, вероятно, не только с большей энергией каждой Н-связи между О-атомом ПОЭ и COOH -группой ССМК (в сравнении с силанольной группой SiO_2 [17], но и с гидрофобными взаимодействиями как дополнительным фактором стабилизации ПК в воде [4]. По-видимому, и в случае одной химической природы активных центров на гибкой цепи и поверхности образование в воде компактных частиц ПК, сопровождающееся значительным увеличением энтропии растворителя, будет термодинамически более выгодным, чем адсорбция макромолекулы на жесткой матрице.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кабанов В. А., Паписов И. М. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 2, с. 243.
2. Липатов Ю. С. Коллоидная химия полимеров. Киев: Наук. думка, 1984, с. 89.
3. Ohno Nobumichi, Nitta Katsutoshi, Makio Shio. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1973, v. 11, № 2, p. 413.
4. Желтоножская Т. Б., Поп Г. С., Еременко Б. В., Усков И. А. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 11, с. 2425.
5. Ничуговский Г. Ф., Тихомирова А. И. В кн.: Аналитический контроль химических веществ и окружающей среды. Л.: Химия, 1977, с. 36.
6. Еременко Б. В., Усков И. А., Черненко Ж. В. В кн.: Физическая химия полимерных композиций. Киев: Наук. думка, 1974, с. 60.
7. Желтоножская Т. Б., Еременко Б. В., Усков И. А. Докл. АН УССР. Б, 1980, № 12, с. 43.
8. Еременко Б. В. Автореф. дис. на соискание уч. ст. докт. хим. наук. Киев: КГУ, 1983. 43 с.
9. Смолянский А. Л. В кн.: Высокомолекулярные соединения. Карбоцепные высокомолекулярные соединения. М.: Изд-во АН СССР, 1963, с. 57.
10. Earnest T. R., MacKnight Jr., MacKnight W. J. Macromolecules, 1980, v. 13, № 4, p. 844.
11. Беллами Л. Новые данные по ИК-спектрам сложных молекул. М.: Мир, 1971, с. 190.
12. Вест В. Применение спектроскопии в химии. М.: Изд-во иностр. лит., 1959, с. 343.
13. Киселев А. В., Лыгин В. И. Инфракрасные спектры поверхностных соединений. М.: Наука, 1972. 459 с.
14. Russel W. B. J. Fluid Mech., 1979, v. 92, № 3, p. 401.
15. Антипина А. Д., Барановский В. Ю., Паписов И. М., Кабанов В. А. Высокомолек. соед. А, 1972, т. 14, № 4, с. 941.
16. Паписов И. М., Барановский В. Ю., Сергиева Е. И., Антипина А. Д., Кабанов В. А. Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 5, с. 1133.
17. Пиментел Дж. К., Мак-Клеллан О. А. Водородная связь. М.: Мир, 1964, с. 153.

Киевский государственный университет
им. Т. Г. Шевченко

Поступила в редакцию
3.VII.1985