

УДК 541(64+183.12) : 532.77

© 1991 г. Ю. Э. Кирш, Ю. А. Федотов, Н. А. Иудина,  
Д. Ю. Артемов, Н. А. Януль, Т. Н. Некрасова

**О ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫХ СВОЙСТВАХ  
СУЛЬФОСДЕРЖАЩИХ ПОЛИАМИДОВ НА ОСНОВЕ  
ИЗО- И ТЕРЕФТАЛЕВОЙ КИСЛОТ  
В ВОДНОМ РАСТВОРЕ**

Исследованы полиэлектролитные свойства жесткоцепных сульфосодержащих полиамидов на основе изо- и терефталевой кислот и 4,4'-диаминоdifенил-2,2'-дисульфокислоты в водном растворе. Методами ЯМР  $^{13}\text{C}$ , вискозиметрии и ДСК установлено, что макромолекулы с терефталевой компонентой в воде находятся в конформации стержнеобразной молекулы и способны к надмолекулярной структурной организации. Введение соли и увеличение концентрации полимера усиливает эффект агрегации макромолекулы. Макромолекулы с изофтальевой компонентой в водном растворе находятся в конформации сильно вытянутого заряженного клубка и их гидродинамическое поведение характерно для гибкоцепных полиэлектролитов.

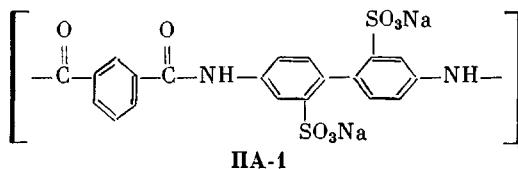
Исследование физико-химических свойств гибкоцепных полиэлектролитов, таких, как поликариловые кислоты, полистиролсульфокислота, посвящено большое число работ [1, 2]. Жесткоцепные полимеры с ионогенными группами изучены существенно в меньшей степени. В то же время знание полиэлектролитных свойств водорастворимых жесткоцепных макромолекул с ионогенными группами в водном растворе представляет большой интерес с точки зрения разработки новых сорбентов, ионообменных мембран различного назначения, флокулянтов и т. д.

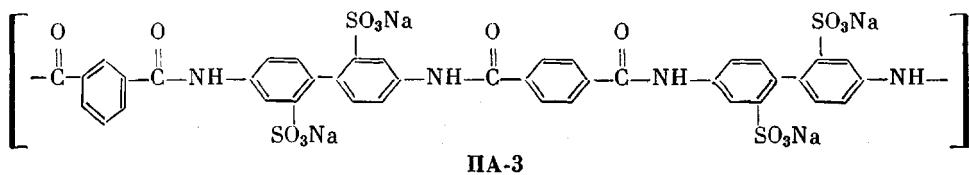
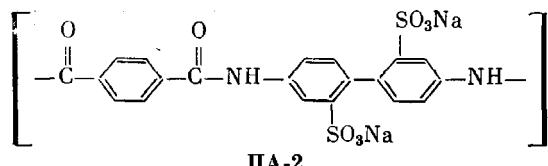
В настоящей работе сделана попытка расширить круг жесткоцепных полиэлектролитов и изучить особенности взаимодействия между макромолекулами в воде, их гидродинамическое поведение и ионизационное равновесие функциональных групп цепи. В качестве объекта такого типа выбраны ароматические ПА с сульфогруппами на основе изо- и терефталевой кислот. Использование дикарбоновых кислот с различным расположением в бензольном кольце (*мета*- и *пара*-), позволяет при одинаковом химическом составе изменять конфигурацию цепей, а в соответствии с этим и расстояние между зарядами, гибкость цепи и другие параметры.

В качестве реагентов использовали хлорангидриды изофтальевой (ИФК,  $T_{\text{пл}}=43,4^\circ$ ) и терефталевой (ТФК,  $T_{\text{пл}}=81,2^\circ$ ) кислот и натриевую соль 4,4'-диаминоdifенил-2,2'-дисульфокислоты (ДАДС).

Реакцию поликонденсации хлорангидрида кислоты с ДАДС проводили в водно-органической среде ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2+\text{вода}$ ) в присутствии соединений основного характера при комнатной температуре [3]. Полученный полимер осаждали ацетоном и затем обрабатывали водным раствором щелочи. Водный раствор полимера очищали от низкомолекулярных примесей диализом в целлофановых пакетах до отсутствия в воде иона хлорида.

$M_n$  полиамидов варьировали путем изменения концентрационного соотношения диамина и хлорангидрида. Были получены водорастворимые полиамиды следующего строения:





Полимер ПА-3 содержит одинаковое количество кислотного фрагмента от ИФК и ТФК, поскольку при синтезе вводили два хлорангидрида в соотношении 1:1 [3].

Значения  $M_n$  определяли потенциометрическим титрованием концевых групп. Синтезировали водорастворимые ПА с  $M_n$  от  $3 \cdot 10^3$  до  $30 \cdot 10^3$ .

Вискозиметрические исследования проводили с использованием вискозиметра Уббеледе. Калориметрию водных растворов полимеров изучали с применением микрокалориметра DSC-111 (Setaram).

**ЯМР  $^{13}\text{C}$ -анализ полимеров в воде.** Были измерены спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  водных  $\text{D}_2\text{O}$  растворов ПА-1 ( $M_n = 8,8 \cdot 10^3$ ) и ПА-2 ( $M_n = 7,4 \cdot 10^3$ ) (рис. 1) с помощью спектрометра АС-200 («Брукер»). Отнесение сигналов в спектре ЯМР  $^{13}\text{C}$  к соответствующим углеродным атомам цепи было выполнено с применением метода «COSY» (таблица) [4].

Наличие амидной группы в цепи, как известно [5], может обусловить существование двух конформеров строения



Присутствие одного сигнала углеродного атома бензольного кольца ( $\text{C}_6$ ), связанного с атомом азота, свидетельствует только об одной форме амидной группы, а именно *транс*-форме [5].

Следует обратить внимание на ширину полос в спектре ЯМР  $^{13}\text{C}$  ПА-1 и ПА-2 (рис. 1). Видно, что ширина линий для ПА-2 в воде (5%) существенно превосходит таковую для ПА-1 (10%) при  $90^\circ$ . При комнатной температуре удается осуществить запись спектра ЯМР  $^{13}\text{C}$  только для ПА-1. Такое уширение указывает на существенно большую заторможенность вращения фрагментов цепи с терефталевой компонентой по сравнению с вращением последних с изофталевой компонентой. В водном растворе макромолекулы ПА-2 сильно ассоциированы даже при  $90^\circ$ .

**Гидродинамические свойства.** Проведено сравнительное изучение гидродинамического поведения водных растворов ПА-1, ПА-2 и ПА-3, имеющих близкое значение  $M_n \cdot 10^3$  ( $14,2; 16,3$  и  $16,4$  соответственно), в отсутствие и присутствии  $\text{NaCl}$ . Видно (рис. 2), что характер зависимостей  $\eta_{\text{sp}}/c$  от  $c$  для трех полимеров существенно различен.

В случае ПА-1 (изофталевая компонента) в отсутствие соли обнаруживается полиэлектролитный эффект, т. е. при разбавлении имеет место возрастание приведенной вязкости (рис. 2, a). Добавление  $\text{NaCl}$  способ-

#### Химические сдвиги ЯМР $^{13}\text{C}$ ПА-1 и ПА-2 в воде

Полимер	Хим. сдвиги (м. д.) атомов										
	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	C <sub>4</sub>	C <sub>5</sub>	C <sub>6</sub>	C <sub>7</sub>	C <sub>8</sub>	C <sub>9</sub>	C <sub>10</sub>	C <sub>11</sub>
ПА-1 (90°)	132,4	124,7	129,3	127,7	165,4	135,0	132,4	140,1	131,6	120,9	118,7
ПА-1 (25°)	133,5	126,4	130,9	129,2	166,7	136,8	133,5	140,9	133,5	121,8	119,6
ПА-2 (90°)	132,5	126,2	—	—	165,9	134,8	132,5	140,4	131,0	121,5	119,0

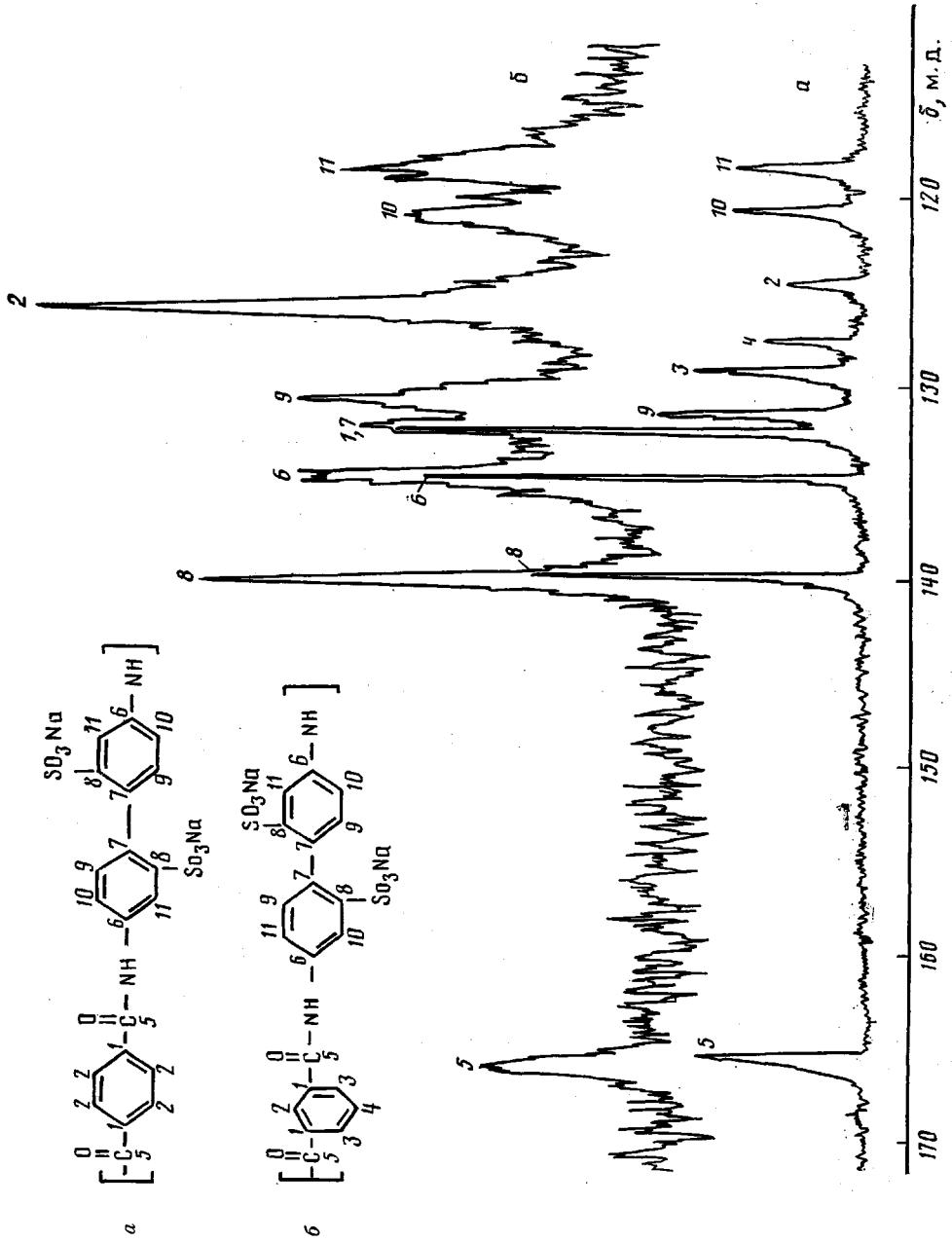


Рис. 1. Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  ПА-1 (а) и ПА-2 (б) в воде при 90°

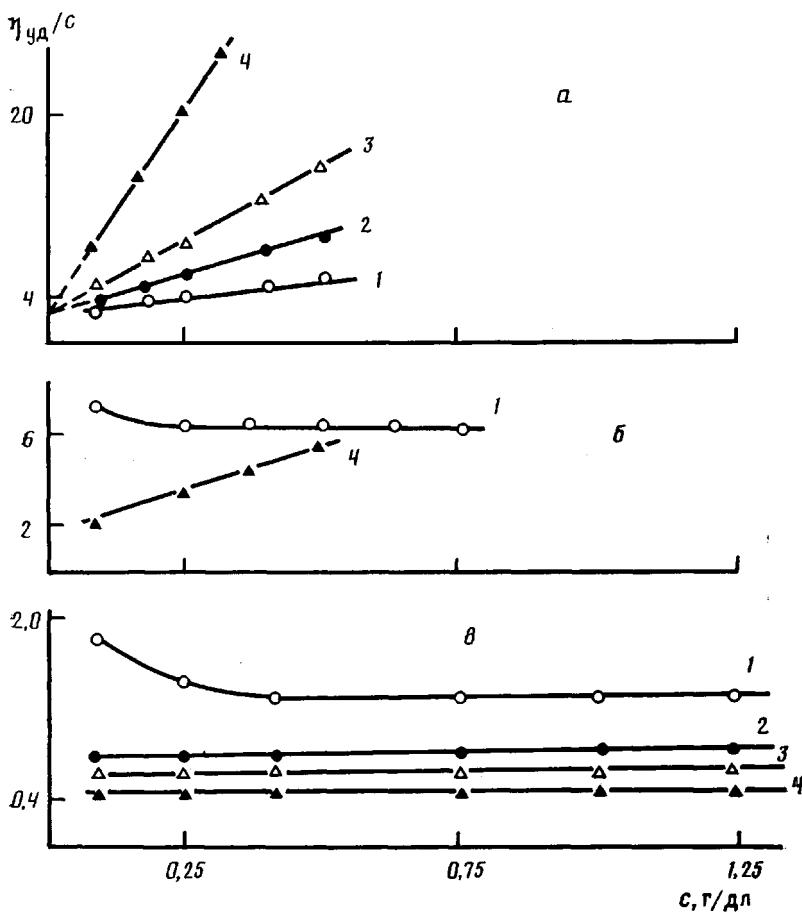


Рис. 2. Зависимость приведенной вязкости от концентрации для ПА-2 (а), ПА-3 (б) и ПА-1 (в) в отсутствие NaCl (1) и в присутствии NaCl концентрации 0,04 (2); 0,1 (3) и 0,4 моль/л (4)

ствует снижению значений  $\eta_{ud}/c$  и спрямлению зависимости  $\eta_{ud}/c$  от  $c$ , что позволяет определить характеристическую вязкость  $[\eta]$ .

В случае ПА-2 (терефталевая компонента) наблюдается линейная зависимость  $\eta_{ud}/c$  от  $c$  с заметным наклоном в отсутствие соли (рис. 2, б). При этом введение соли, например NaCl, не уменьшает значения  $\eta_{ud}/c$  от  $c$ , как в случае ПА-1, а наоборот, их повышает с ростом угла наклона прямой. Значение  $[\eta]$ , найденное при экстраполяции  $\eta_{ud}/c$  от  $c$  при  $c \rightarrow 0$  для различных концентраций соли, остается практически неизменным и значительно (в 4–5 раз) превышающим  $[\eta]$  ПА-1 при одинаковой концентрации соли.

В случае ПА-3 (изофталевая и терефталевая компоненты в равном соотношении) вид зависимости  $\eta_{ud}/c$  от  $c$  в отсутствие и в присутствии соли не совпадает с таковым для ПА-1 и ПА-2 (рис. 2, в). В отсутствие соли значения  $\eta_{ud}/c$  превышают  $\eta_{ud}/c$  для ПА-1 и ПА-2. В присутствии NaCl (0,4 моль/л) имеет место снижение значений  $\eta_{ud}/c$  и увеличение наклона зависимости  $\eta_{ud}/c$  от  $c$ .

Из рис. 2 видно, что при изменении природы соли характер зависимостей  $\eta_{ud}/c$  от  $c$  для ПА-1 и ПА-2 существенно различается. Угол наклона этой зависимости для ПА-2 ( $M_n = 7,2 \cdot 10^3$ ) увеличивается при переходе от  $\text{NaClO}_4$  к  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{NaCl}$  и  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Экстраполяция этих зависимостей приводит к одной и той же величине  $[\eta]$ . В то же время для ПА-1 ( $M_n = 8,8 \cdot 10^3$ ) данные соли понижают  $\eta_{ud}/c$  и  $[\eta]$ , влияние природы соли на значения  $\eta_{ud}/c$  менее значительно.

Можно полагать, что такое различие гидродинамического поведения

макромолекулы с ионогенными группами ПА природы связано с конформационным состоянием указанных молекул в водном растворе.

Поэтому было проведено определение параметра  $\alpha$  в уравнении Куна – Марка – Хаувинка  $[\eta] = K \bar{M}_n^\alpha$ , характеризующего состояние макромолекулы в растворе [6]. При постоянной ионной силе раствора (0,4 моль/л NaCl) измерена величина  $[\eta]$  полимеров, имеющих различные ММ. Зависимость  $\lg [\eta]$  от  $\lg \bar{M}_n$  для исследуемых полимеров имеет различный наклон. Вычисленные значения  $\alpha$  составляют 0,92 для ПА-1; 1,03 для ПА-3 и 1,35 для ПА-2.

Обычно для гибкоцепных полимеров в конформации рыхлого клубка значения  $\alpha$  лежат в интервале от 0,5 до 0,8 [6]. Высокие значения  $\alpha$  показывают, что макромолекулы этих полимеров являются более развернутыми в воде, причем макромолекулы ПА-2 с  $\alpha=1,35$  приближаются к конформации стержня (для которого  $\alpha=1,75$  [6]).

Таким образом, конформационное состояние макромолекул ПА-1 и ПА-2 влияет на гидродинамическое поведение макромолекулы в воде. Для макромолекул ПА-2, которые характеризуются конформацией, близкой к стержнеобразной, большой наклон зависимости  $\eta_{ud}/c$  от  $c$  обусловлен сильным взаимодействием между макромолекулами.

Обнаружено, что на наклон этой зависимости влияет также природа соли. Важно отметить, что по эффективности в увеличении наклона зависимости  $\eta_{ud}/c$  от  $c$  ионы располагаются в ряд практических в той же последовательности (анионы:  $\text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^- > \text{ClO}_4^- > \text{Br}^-$  и катионы:  $\text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Li}^+$ ), что и ионы, способствующие высаливанию бензола из воды (анионы:  $\text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{NO}_3^- > \text{ClO}_4^-$  и катионы:  $\text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Li}^+$ ) [7]. Соли высаливают бензольные кольца ПА-2 из воды, что способствует агрегации стержнеобразных макромолекул с вытеснением молекул  $\text{H}_2\text{O}$  с одновременным образованием водородных связей между  $\text{C}=\text{O}$  и  $\text{NH}$  различных цепей. В результате подвижность звеньев в этих агрегатах становится затрудненной, о чем свидетельствует уширение линий сигналов в спектре ЯМР<sup>13</sup>C. Однако при сильном разбавлении эти агрегаты разрушаются, на что указывает постоянство  $[\eta]$  для солей различной природы.

В случае ПА-1 введение соли снижает электростатическое взаимодействие между одноименными зарядами цепи и приводит к сжатию клубка. По влиянию на уменьшение величины  $[\eta]$  ПА-1 ионы располагаются в ряд, имеющий другую последовательность, чем в случае ПА-2 ( $\text{Cl}^- < \text{NO}_3^- < \text{ClO}_4^- < \text{Br}^- < \text{SO}_4^{2-}$  и  $\text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Li}^+$ ).

Ионизационное равновесие сульфокислотных групп. Образцы ПА-1 ( $\bar{M}_n=8,8 \cdot 10^3$ ) и ПА-2 ( $\bar{M}_n=7,7 \cdot 10^3$ ) в  $\text{H}^+$ -форме, полученные с помощью смолы КУ-2-8 из  $\text{Na}^+$ -формы полимеров, были использованы для потенциометрического титрования с целью определения кислотных свойств сульфогрупп. Расчетное значение  $pK_{a(\alpha_i)} = \text{PH} - \lg \frac{\alpha_i}{1-\alpha_i}$  от  $\alpha_i$  представ-

лено на рис. 3. Видно, что значения для сульфогруппы существенно повышенны ( $pK_{a(\alpha=0,5)}=3,1$  для ПА-2 и 2,9 для ПА-1) по сравнению с таковыми для сульфогрупп, находящихся в спиртовой полистирольной смоле ( $pK_{a(\alpha_i=0,5)}=2,3-2,4$  [8]) и низкомолекулярных соединений, например в толуолсульфокислоте ( $pK_a<1,0$  [9]). Необычный вид зависимости  $pK_{a(\alpha_i)}$  от  $\alpha_i$ , а именно падение  $pK_{a(\alpha_i)}$  с увеличением степени ионизации  $\alpha_i$  является отражением изменения локального окружения сульфогруппы на цепи от неполярного к более полярному окружению за счет гидратации. При  $\alpha_i>0,2$  сульфокислотные группы на цепи титруются как группы низкомолекулярного соединения. А высокое значение  $pK_a$  этих групп на цепи исследуемых полиамидов свидетельствует о сильной дегидратации сульфогрупп, связанных с бензольными кольцами жесткоцепных макромолекул. Подобного рода эффекты были обнаружены при исследовании ионизационного равновесия пиридиновых звеньев в макромолекулах поливинилпиридинов [10].

Тепловые эффекты в водных растворах полиамидов. На термограммах,

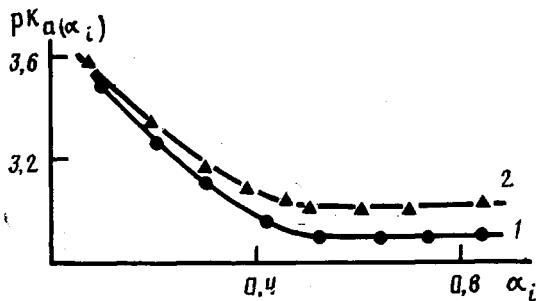


Рис. 3. Зависимость  $pK_{a(\alpha_i)}$  ПА-1 (1) и ПА-2 (2) в кислотной форме от степени ионизации сульфокислотных групп ( $10^{-2}$  моль/л, 0,01 NaOH,  $25^\circ$ )

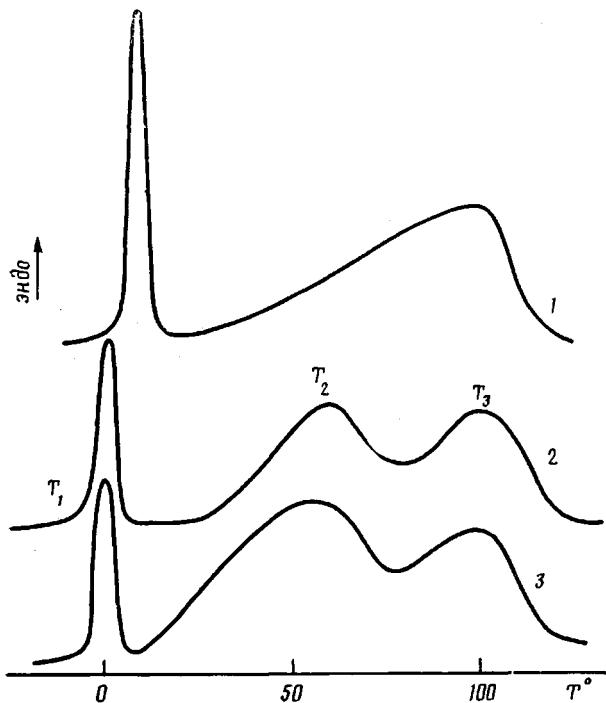


Рис. 4. Термограммы нагревания воды (1) и водных растворов ПА-1 (2) и ПА-2 (3). Скорость повышения температуры 2 град/мин

полученных методом ДСК, при нагревании водных растворов ПА-1 и ПА-2 обнаружены три эндотермических максимума ( $T_1$ ,  $T_2$  и  $T_3$ ) (рис. 4). Они отвечают плавлению воды ( $T_1$ ), растворению сополимеров ( $T_2$ ) и испарению воды ( $T_3$ ).

Сравнение величин  $T_1$  для воды и растворов показывает, что  $T_{\text{пл}}$  воды ( $-6^\circ$ ) в полимерном растворе существенно понижено по сравнению с  $T_{\text{пл}}$  чистой воды. Из рис. 4 также видно, что для растворов полимеров наблюдается широкий эндотермический максимум ( $T_2=60^\circ$ ), температура и величина теплового эффекта которого зависят от типа полимера. Так, для ПА-2 в отличие от ПА-1 поглощение тепла происходит в более узком температурном интервале, и начальная температура растворения ПА-2 ( $T_2=37^\circ$ ) заметно превышает таковую для ПА-1 ( $T_2=20^\circ$ ). Отсутствие подобного эффекта на термограмме нагревания чистой воды и чистого полимера позволяет относить этот эффект к тепловым эффектам от взаимодействия полимер — вода.

Тепловой эндоэффект для полимерного раствора обусловлен затратами энергии для разрыва водородных связей между группами  $-\text{C}=\text{O} \dots \text{HN}-$

различных цепей и гидратацией групп  $-SO_3^{-}Na^+$ . Различие величины эндоэффекта  $\Delta H_2$  для ПА-1 и ПА-2 ( $\Delta H_2$  ПА-2  $\approx 1400$  Дж/г,  $\Delta H_2$  ПА-1  $\approx 2850$  Дж/г) и более высокая температура начала тепловыделения (растворения) свидетельствуют о том, что при одинаковом химическом составе двух полимеров растворение ПА-2 (терефталевая компонента) проходит неполностью по сравнению с ПА-1, и в водном растворе исследуемой концентрации (5%) остаются ассоциаты.

Эти данные находятся в полном соответствии с результатами, полученными методами ЯМР  $^{13}\text{C}$  и вискозиметрии растворов ПА-2.

Что касается понижения  $T_{\text{пл}}$  воды (льда) ( $T_{\text{пл}} = -6^\circ$ ) с полимером и более низкого по величине эндоэффекта плавления воды с полимером ( $\Delta H_{\text{ПА-1}} = 127,3$  Дж/г) по сравнению с таковыми для чистой воды (334,4 Дж/г), это явление может быть связано с плавлением более дефектной кристаллической решетки воды, находящейся в гидратной оболочке полимера [11].

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Моравец Г. А. // Макромолекулы в растворе. М., 1967. С. 358.
2. Molyneux P. // Water Soluble Polymers: A Comprehensive Treatise/Ed. by Franks F. N. Y., 1975. V. 4. P. 570.
3. Федотов Ю. А., Ильин М. И., Соколов Л. Б., Шатеровский Ю. А., Черняевский П. А. // Высокомолек. соед. Б. 1982. Т. 24. № 5. С. 383.
4. Бакс Э. // Двумерный магнитный резонанс в жидкости. Новосибирск, 1989. С. 160.
5. Бови Ф. А. // ЯМР высокого разрешения макромолекул. М., 1977. С. 270.
6. Тенфорд Ч. // Физическая химия полимеров. М., 1965. С. 772.
7. Хиппель П., Шлейх Т. // Структура и стабильность биологических макромолекул. М., 1973. С. 320.
8. Новаторов А. С., Заграй Я. М., Каравзина Г. В. // Укр. хим. журн. 1980. Т. 46. № 9. С. 5337.
9. Сигэрю О. // Химия органических соединений серы. М., 1975. С. 457.
10. Kirsh Yu. E. // Progr. Polymer Sci. 1985. V. 11. P. 283.
11. Деодар С., Лундер Д. // Вода в полимерах/Под ред. Роуленда С. М. 1984. С. 273.

Научно-исследовательский  
физико-химический институт  
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию  
27.08.90

**Yu. E. Kirch, Yu. A. Fedotov, N. A. Iudina, D. Yu. Artemov,  
N. A. Yanul', T. N. Nekrasova**

#### ON POLYELECTROLYTE PROPERTIES OF SULFO-CONTAINING POLYAMIDES ON THE BASE OF ISO- AND TEREPHTHALIC ACIDS IN AQUEOUS SOLUTION

##### Summary

Polyelectrolyte properties of rigid sulfo-containing polyamides on the base of iso- and terephthalic acids and 4,4'-diaminodiphenyl-2,2'-disulfonic acid in aqueous solution have been studied. For the macromolecules containing the terephthalic fragment in water the conformation of the rod-like molecule capable to the supermolecular structural organization has been shown by NMR  $^{13}\text{C}$ , viscometry and DSC methods. Introducing of a salt and increasing of the concentration promote the aggregation of macromolecules. Macromolecules containing the isophthalic fragment in the aqueous solution have the conformation of strongly elongated charged coil, and their hydrodynamic behavior is characteristic for flexible polyelectrolytes.