ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (А) 34 1992 № 12

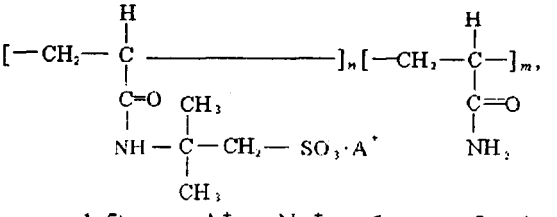
УДК 541.64:539.199:547.398.8

© 1992 г. С. В. Валуева, А. И. Киппер, С. Я. Любина, Г. В. Шишкина, В. А. Молотков, С. И. Кленин

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛИ-2-АКРИЛАМИД-2-МЕТИЛПРОПАНСУЛЬФОКИСЛОТЫ И ЕЕ СОПОЛИМЕРОВ С АКРИЛАМИДОМ

Методами светорассеяния и вискозиметрии исследованы молекулярные характеристики ($\bar{M}_w$, A_2, $\langle \bar{R}^2 \rangle^{1/2}$, сегмент Куна A, $[\eta]$) поли-2-акриламид-2-метилпропансульфокислоты и сополимеров этой кислоты с акриламидом в водно-солевых растворах. Вискозиметрические измерения проводились при варьировании ионной силы I и pH среды. Содержание групп SO_3^- в полианионе изменялось от 21 до 95 мас.%. Молекулярные характеристики указанного полимера при $I = 1$ моль/л аналогичны характеристикам незаряженных гибких полимеров. Значения $[\eta]$ при изменении pH в интервале $2 \leq pH \leq 12$ (при $I = 0{,}01$ моль/л) остаются постоянными. В сополимерах обнаружены дополнительные внутри- и межмолекулярные взаимодействия между амидными и сульфогруппами, интерпретируемые электростатической природой.

Водорастворимые полимеры на основе акриловых соединений находят широкое практическое применение в различных областях народного хозяйства. В рамках расширения ассортимента этих полимеров, удовлетворяющих различным специфическим факторам конкретного использования, осуществлен синтез поли-2-акриламид-2-метилпропансульфокислоты (I) и сополимеров этой кислоты с акриламидом (II)



где $A^+ \equiv H^+$ (образцы 1,5) или $A^+ \equiv Na^+$ (образцы 2—4, 6—8).

Существенно, что активность ионогенных полимеров, используемых, например, в качестве флокулянтов, зависит не только от целого ряда свойств их макромолекул (химический состав, ММ, размеры, конформационные особенности, степень ионизации в растворе), но и от характеристик среды (ионная сила I и pH). В настоящей работе исследованы оптические и гидродинамические характеристики молекул соединений I и II в широком интервале ММ, с варьированием значений I и pH при вискозиметрических измерениях.

Полисульфокислоту и ее сополимеры получали с использованием в качестве инициатора окислительно-восстановительных систем на основе комплексов металлов переменной валентности в водной среде при различных pH.

Состав и молекулярные характеристики образцов

Образец	pH мономера	$\langle\rho\rangle$, мг·экв/г	Мас.%	$[\eta]\cdot 10$ ($м^3$/кг) при I, моль/л						$I = 1$ моль/л			
		содержание SO_3^--групп		1,0	0,5	0,1	0,05	0,025	0	$\overline{M}_w\cdot 10^{-6}$, кг/кмоль	$\langle\overline{R}^2\rangle^{1/2}$, нм	$A_2\cdot 10^7$, $м^3\cdot$кмоль/кг	K'
Соединение I													
1	0,3	—	90	3,0	—	5,7	—	—	44	2,3	90	1,7	0,3
2	1,8	4,58	95	3,9	—	7,4	—	—	—	2,3	90	1,5	0,2
3	1,0	4,58	95	4,5	—	8,4	—	—	—	2,4	95	1,6	0,4
4	2,5	4,58	95	3,9	—	7,4	8,9	—	50	—	—	—	0,4
Соединение II													
5	0,3	—	70	3,0	3,5	6,0	7,4	—	75	1,2	70	2,5	0,4
6	2,0	2,21	46	12,6	—	19,7	22,5	25,1	—	6,2	140	2,6	0,4
7	2,0	1,46	30	13,7	—	19,7	22,5	26,7	—	7,2	160	2,6	0,4
8	2,0	1,01	21	14,4	—	19,7	20,7	22,0	—	9,3	200	2,5	0,4
Полиакриламид													
9	2,0	—	—	19,5	—	—	18,7	—	—	—	—	—	0,4

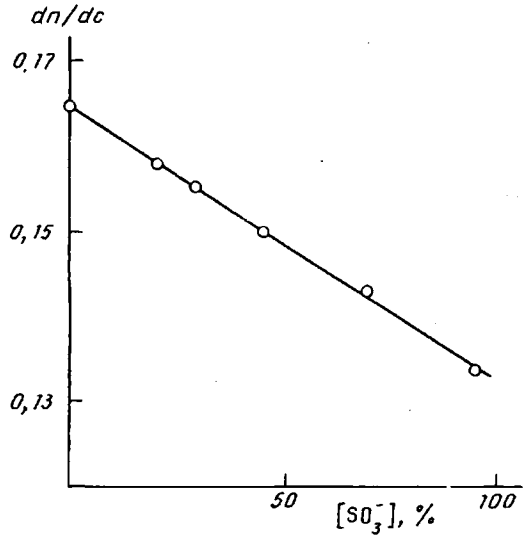


Рис. 1. Зависимость инкремента показателя преломления растворов dn/dc от содержания групп SO_3^- в образцах

Характеристика исследованных образцов по составу представлена в таблице. Содержание групп SO_3^- и среднюю плотность заряда $\langle \rho \rangle$ на полианионе для образцов в Na-форме определяли по данным коллоидного титрования (образцы 2—4 и 6—8), для образцов в H-форме (образцы 1,5) — по результатам потенциометрического титрования. Некоторое различие содержания групп SO_3^- — от 100% в соединении I обусловлено либо погрешностью коллоидного или потенциометрического титрования, либо наличием в полимере примесей неионогенных сомономеров (эти примеси присутствуют и в мономере сульфокислоты, несмотря на его перекристаллизацию в уксусной кислоте).

В качестве титранта для коллоидного титрования использовали метилгликольхитозан со степенью полимеризации 600, индикатором служила толуидиновая синь, перед добавлением индикатора и титранта в растворе полимера устанавливалась определенная величина pH (4,0 и 10,0 при добавлении в раствор 0,1 н. CH_3COOH и 0,1 н. NH_4OH соответственно). Среднюю плотность заряда $\langle \rho \rangle$ на полианионе получали усреднением величин ρ при двух значениях pH.

Исходные растворы для вискозиметрии и светорассеяния получали растворением образцов в дистиллированной воде или в водном растворе азотнокислого натрия с ионной силой $I \leq 0{,}1$ моль/л.

В исследуемой области концентраций для растворов соединения I в Na-форме среднее значение pH = 4,4; для растворов соединения II pH = 6,2; для образцов в H-форме pH = 3,5.

Вискозиметрические измерения проводили в вискозиметре Оствальда со временем истечения воды (55,0± 0,1) с при 21°, измерения светорассеяния растворами гомополимеров и сополимеров — на фотогониодиффузометре «Sofica» (длина волны падающего вертикально поляризованного света λ = 546 нм). Растворы и растворитель очищали центрифугированием при $15 \cdot 10^3$ об/мин в течение 1,5—2 ч [1]. Инкремент показателя преломления растворов dn/dc определяли на рефрактометре ИРФ-23 с дифференциальной кюветой. Из рис. 1 видно, что данные рефрактометрических измерений хорошо коррелируют с результатами определения состава образцов по титрованию.

В таблице представлены данные по вискозиметрическим измерениям и по определению молекулярных характеристик исследованных образцов методом светорассеяния. Вискозиметрические данные свидетельствуют о сильном полиэлектролитном набухании макромолекул соединений I и II при уменьшении ионной силы раствора от 1 моль/л до нуля, характеристическая вязкость $[\eta]$ возрастает на порядок и более (таблица). При этом зависимости приведенной вязкости $\eta_{уд}/c$ от концентрации c для значений ионной силы

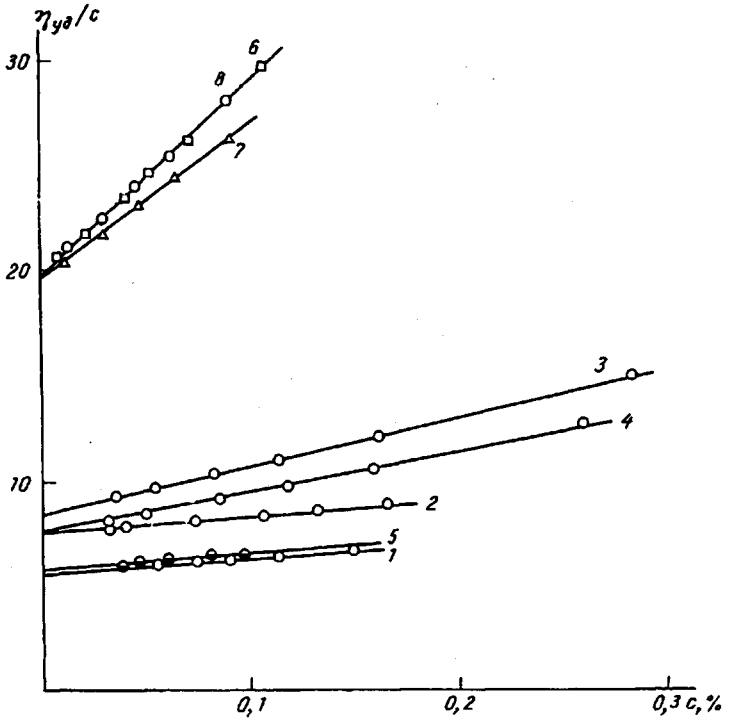


Рис. 2. Зависимость $\eta_{уд}/c$ от концентрации c полимера при $I = 0{,}1$ моль/л. Здесь и на рис. 3—5 цифры у кривых соответствуют номерам образцов в таблице

$0{,}025 \leq I \leq 1$ моль/л линейны, что указывает на сохранение размеров и формы полианиона при разбавлении раствора (оценка $[\eta]$ при $I = 0$ проведена по линейному участку зависимости $\eta_{уд}/c = f(c)$ в области малых концентраций полимера). В качестве примера на рис. 2 приведены зависимости $\eta_{уд}/c$ от c для соединений I и II при $I = 0{,}1$ моль/л. Разбавление велось изоионно, причем для рассматриваемой области изменения ионной силы и концентрации раствора соблюдалось условие $I \approx I_0 \gg I_р$, где I_0 и $I_р$ — ионная сила растворителя и растворенного полимера соответственно.

На рис. 3 представлены зависимости характеристической вязкости от $1/\sqrt{I}$ для гомополимеров соединения I и полиакриламида, а также для соединения II. Для гомополимера (образец 4) и сополимера с 70% групп SO_3^- (образец 5) зависимости являются линейными, что согласуется с основными положениями теории полиэлектролитного набухания и результатами экспериментальных исследований макроионов различной гибкости [2—5]. Для соединения II с содержанием групп $SO_3^- \leq 46\%$ наблюдается нехарактерное для полиэлектролитов уменьшение $d[\eta]/d(1/\sqrt{I})$ («излом») в интервале $0{,}1 \geq I \geq 0{,}025$ моль/л по сравнению с областью $I > 0{,}1$ моль/л. Он может быть обусловлен уменьшением значения характеристической вязкости $[\eta]$ либо в области до 0,1, либо при $I > 0{,}1$ моль/л.

Что касается области значений ионной силы $I > 0{,}1$ моль/л, то здесь увеличение доли акриламидных звеньев в сополимерах (образцы 6—8) должно приводить к уменьшению $d[\eta]/d(1/\sqrt{I})$, так как значение $[\eta]$ полиакриламида (образец 9) возрастает по мере увеличения I; последнее согласуется с многочисленными экспериментальными данными [6—8]. Таким образом, излом не может быть обусловлен аномалиями в этой области изменения ионной силы и эффект следует приписывать процессам, происходящим в полимере при $I \leq 0{,}1$ моль/л.

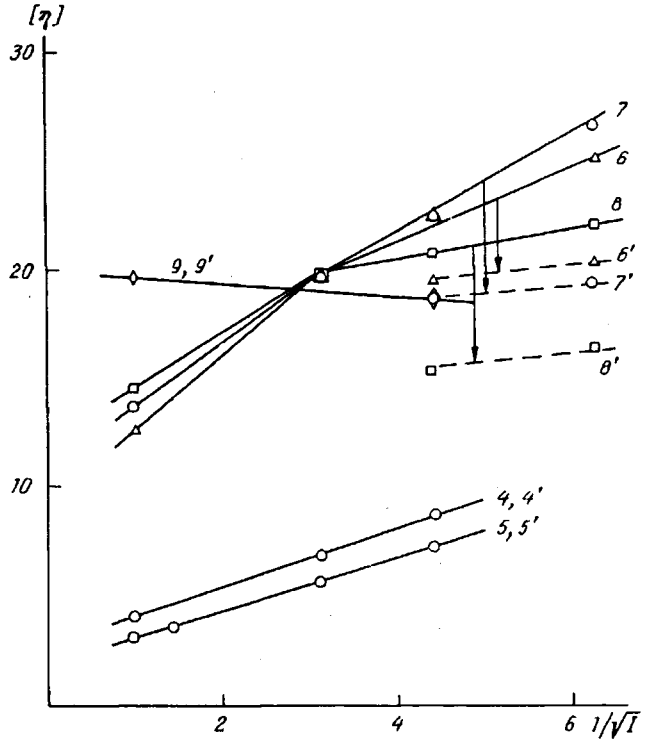


Рис. 3. Зависимость характеристической вязкости [η] образцов I, II и полиакриламида от $I^{-0,5}$. Разбавление изоионное. Сплошные линии — исходные зависимости, штриховые линии — зависимости, полученные через месяц после исходных

Как известно [9—13], оптимальному количеству ионогенных групп, фактически участвующих в электростатических взаимодействиях, даже для полиионов — гомополимеров различной структуры, соответствует 30—40%, поэтому по крайней мере для образцов 6 и 7 (30 и 46% групп SO_3^-) уменьшение значений [η] в области $I \leq 0,1$ моль/л нельзя объяснить недостаточным количеством ионогенных групп в сополимере. Эффект, по-видимому, связан с наличием дополнительных сил взаимодействия, обусловленных возникновением на полиионе положительных зарядов, которые частично компенсируют полиэлектростатическое отталкивание групп SO_3^-.

Из литературы известно [14—16], что в образцах полиакриламида в водно-солевых растворах происходят необратимые химические превращения, приводящие к изменению во времени прежде всего его гидродинамических размеров, а в некоторых случаях и к изменению ММ.

На рис. 3 также представлены зависимости [η] от $1/\sqrt{I}$ для сополимеров с содержанием групп SO_3^- от 21 до 46%, полученные через месяц (кривые *6'*, *7'*, *8'*) после первоначальных измерений. Видно, что значения [η] для данных образцов в области низких значений ионной силы *I* существенно уменьшаются. При этом следует подчеркнуть, что параллельное измерение светорассеяния указанных растворов соединения II (образцы 6—8) при $I = 0,05$ моль/л подтвердило первоначальные значения ММ ($\overline{M}_w = 6,2 \cdot 10^6$, $\overline{M}_w = 7,0 \cdot 10^6$, $\overline{M}_w = 9,4 \cdot 10^6$ для сополимеров 6', 7' и 8' соответственно; исходные значения ММ приведены в таблице). В случае гомополимеров соединения I и полиакриламида, а также сополимера (образец 5) заметного снижения характеристической вязкости за это время не наблюдалось (рис. 3, зависимости *4,4'*, *5,5 '*, *9,9'*).

По-видимому, излом на первоначальных зависимостях $[\eta] = f(1/\sqrt{I})$ сополимеров (образцы 6—8) и уменьшение их $[\eta]$ во времени (нестабильность) вызваны образованием цвиттер-иона из депротонированных групп SO_3^- и протонированных амидных групп. Протонирование осуществляется либо по азоту: $-NH_2 \rightarrow NH_2A^+$, либо по кислороду: $-C^{OA}_{NH_2} \longrightarrow -C^{OA}_{NH_2^+}$, где $A^+ \equiv H^+$ (или Na^+) [17], что приводит к усиливающейся во времени частичной компенсации эффекта отталкивания групп SO_3^- ($(d[\eta]/d(1\sqrt{I}) \approx 0$ при $0{,}1 \geq I \geq 0{,}025$ моль/л (зависимости *6'*, *7'*, *8'*) и поджатию макромолекулы. Кроме того, протонизация акриламидной группы по кислороду атомом азота с приобретением повышенной протонодонорной способности может приводить к образованию водородных связей, дополнительно фиксирующих полиамфолит. Это ускоряет процесс компактизации макромолекул и свидетельствует скорее в пользу второго механизма протонизации.

Наблюдаемые различия в величине первоначального значения $[\eta]$ у сополимеров (образцы 6—8) при $I \leq 0{,}1$ моль/л можно объяснить различиями ММ и композиционной неоднородностью.

Бо́льшая величина наблюдаемого эффекта нестабильности у сополимеров с меньшим содержанием мономеров 2-акриламид-2-метилпропансульфокислоты может быть объяснена кооперативным характером процесса ионизации полиона [18, 19] (эти сополимеры легче ионизуются и, следовательно, быстрее образуется цвиттер-ион, кроме того, если содержание кислых групп значительно, то появление положительных зарядов и достижение условия электронейтральности (или близкого к нему) дают возможность дальнейшей ионизации групп SO_3A, в то время как у соединений II, в составе которых мало 2-акриламид-2-метилпропансульфокислоты (образцы 7, 8), достигается условие электронейтральности без последующего преобладания отрицательных зарядов).

Неизменность значения $[\eta]$ у образца *5* во времени объясняется тем, что после образования полиамфолита со всеми ионизованными амидными группами у сополимера остается 40% кислых групп, способных к дальнейшей ионизации, а это, как было указано, соответствует той величине $\langle \rho \rangle$, которая обусловливает полиэлектролитное набухание.

Процессами возникновения полиамфолита объясняется и нелинейный ход зависимости приведенной вязкости $\eta_{уд}/c$ от концентрации для сополимера 6 с $I = 0{,}05$ моль/л при вискозиметрических измерениях, выполненных через месяц после первоначальных измерений (рис. 4, график *6'*). Эта нелинейность не связана с неизоионностью разбавления растворов, так как соблюдалось условие $I_0 \gg I_p$; к тому же для соединения I (рис. 4, кривые *4* и *4'*) и для первоначальной зависимости *6* при той же ионной силе соблюдается линейность. Вероятно, компенсация электростатических взаимодействий полиамфолита в области больших концентраций полиионов с содержанием кислых групп, близким к 50%, протекает не только за счет внутримолекулярных взаимодействий, но и при участии межмолекулярных контактов. Детальное исследование зависимости $\eta_{уд}/c$ от концентрации сополимера *5* показало, что для него нелинейность, наблюдаемая при повторном измерении, практически находится в пределах погрешности эксперимента и исчезает при увеличении *I*. Для образцов 7 и 8 и первоначальные, и повторные измерения дают линейные зависимости (рис. 4, кривые *7'* и *8'*).

Следует сказать, что молекулярное состояние первоначальных растворов, исследованных методом светорассеяния (концентрация полимера здесь на

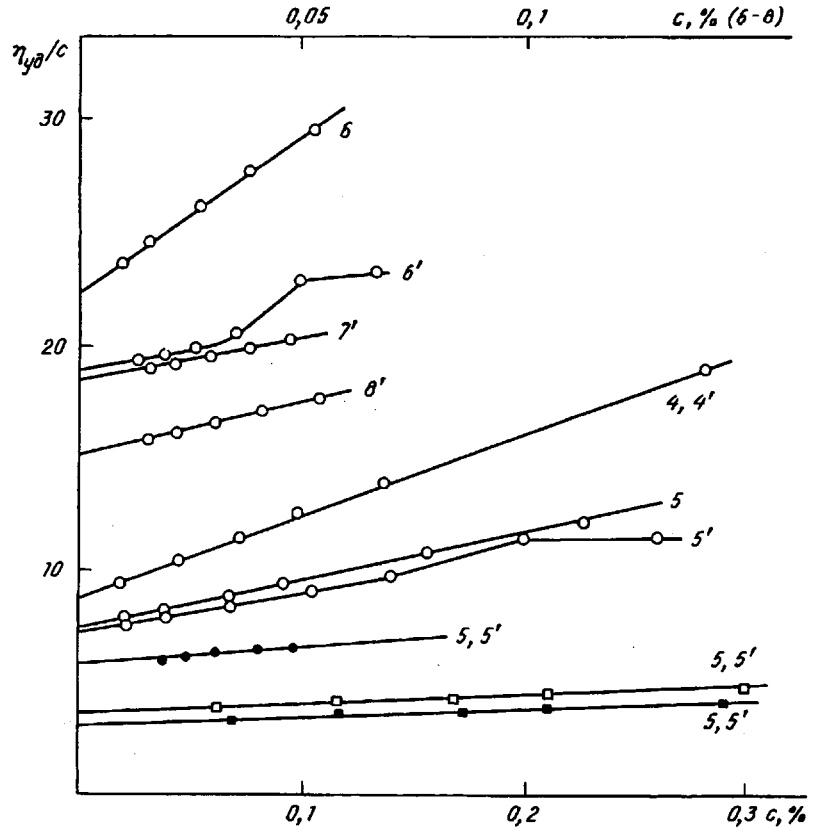


Рис. 4. Зависимость $\eta_{уд}/c$ от концентрации c полимера. Цифры со штрихами соответствуют образцам, у которых зависимость $\eta_{уд}/c = f(c)$ была получена через месяц после исходной. $I = 0{,}05$ (светлые кружки); 0,1 (темные кружки); 0,5 (светлые квадраты) и 1 моль/л (темные)

порядок меньше, чем при вискозиметрических измерениях), сохраняется не только для гомополимеров сульфокислоты, но и для всех сополимеров. Как видно из таблицы, параметры, характеризующие термодинамическое качество растворов, типичны для молекулярных параметров в хороших растворителях (константа Хаггинса $K' = 0{,}2$—$0{,}4$ и $A_2 > 0$).

В предположении независимости равновесной жесткости сополимера от его состава была проведена экстраполяция Штокмайера — Фиксмана, которая дала величину сегмента Куна $A = 2{,}2 \pm 0{,}2$нм, что совпадает с аналогичной величиной для гомополимеров полиакриламида и соединения I [20, 21].

Различие в составе сополимеров не проявляется и на зависимости Куна — Марка — Хаувинка для $[\eta]$ и среднеквадратичных размеров ($\langle \overline{R}^2 \rangle^{1/2}$) от ММ (рис. 5). Точки для соединения II при $I = 1$ моль/л группируются около зависимости для полиакриламида, полученной в воде (рис. 5, прямые *а* и *в*) [7, 20], а не в солевом растворе (рис. 5, прямая *б*). Это позволяет использовать уравнения указанного типа системы полиакраламид — вода для определения ММ и размеров макромолекул сополимеров с содержанием кислых групп по крайней мере до 70%.

Измерения $[\eta]$ для соединения I (образец 4) при варьировании pH в интервале $2 \leq \text{pH} \leq 12$ (при $I = 0{,}01$ моль/л) показало, что в пределах погрешности эксперимента значение $[\eta]$ не изменяется и равно $(16{,}0 \pm 0{,}5) \cdot 10^{-1}$ м³/кг (рис. 6). Таким образом, соединение I является

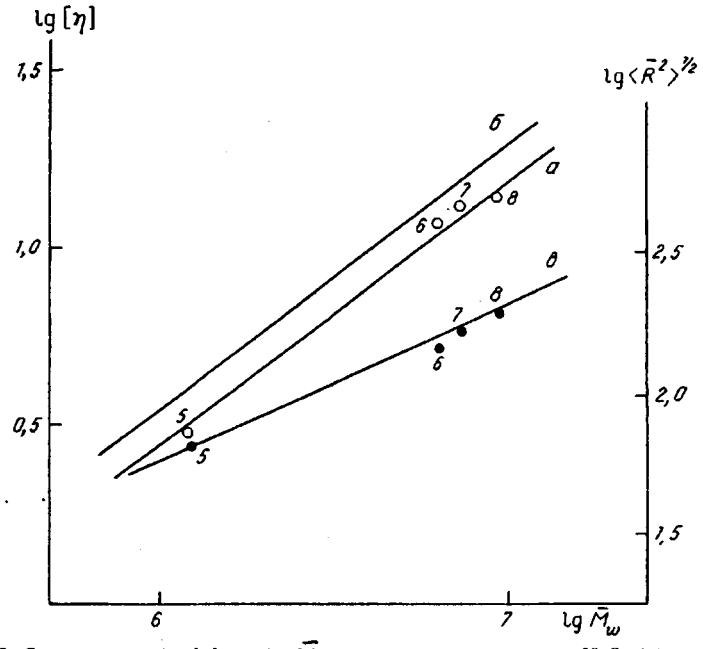


Рис. 5. Зависимость lg [η] от lg $\bar{M}_w$ для полиакриламида в H_2O (*а*) и в 10% NaCl (*б*) [7], а также зависимость lg $(\bar{R}^2)^{1/2}$ от lg $\bar{M}_w$ для полиакриламида в воде (*в*) [20]. Точки соответствуют оригинальным результатам для сополимеров

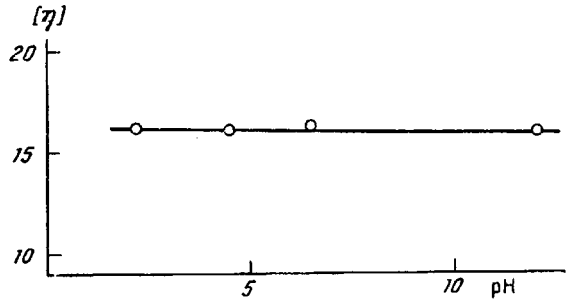


Рис. 6. Зависимость [η] от pH для соединения I (образец 4). I = 0,01 моль/л

сильной кислотой, у которой ионизация кислых групп происходит даже при очень насыщенных ионами H^+ (pH=2) растворах.

Кооперативный характер ионизации кислых групп соединения I демонстрируют также кривые титрования (рис. 7). Как видно из этого рисунка, для гомополимера и сополимера (с 70% групп SO_3^-), несмотря на большую величину $\langle \rho \rangle$, «переход» является достаточно резким, и кривые титрования для полимеров мало отличаются по форме от кривых титрования для мономера, используемого при получении соединения I: в начальной области кривых титрования отсутствует S-образный загиб, характерный для слабых поликислот, кроме того, титрование соединений I и II, как и титрование мономера, не требует наличия низкомолекулярного электролита — кислоты [22, 23]. Важно отметить также, что гомополимер акриламида (образец 9), полученный в тех же условиях, что и соединения I и II (таблица), не содержит кислых групп COOH — в этом случае титруется только низкомолекулярный электролит (рис. 7, кривая *г*).

Полученные экспериментальные данные, во-первых, демонстрируют внутри- и межмолекулярные взаимодействия, обусловленные дополнитель-

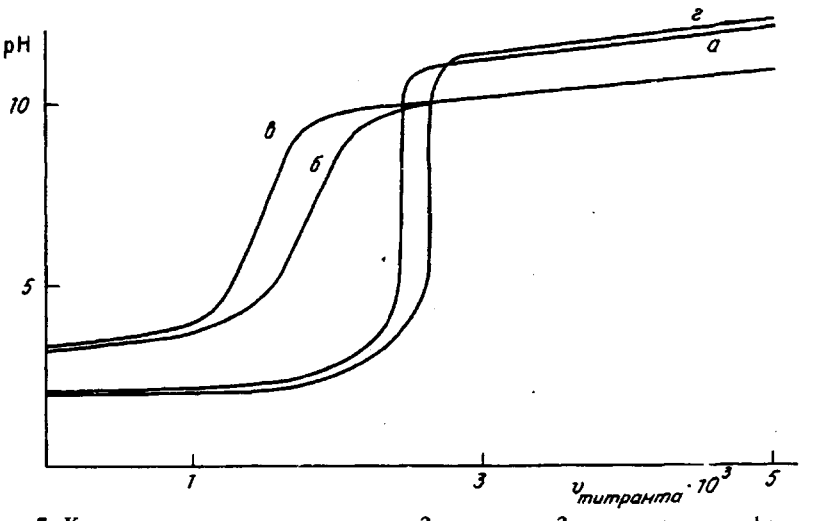


Рис. 7. Кривые титрования для мономера 2-акриламид-2-метилпропансульфокислоты (*а*), соединений I (образец 1) (*б*) и II (образец 5) в воде (*в*), а также для полиакриламида в 0,01 н. HCl (*г*). Концентрация полимера в растворе 0,01 (*а*, *г*) и 0,001 моль/л (*б*, *в*); титрант 0,1 н. (*а*, *г*) и 0,01 н. NaOH (*б*, *в*)

ными электростатическими силами, эффективность которых, по-видимому, определяется высокой степенью диссоциации поликислоты; во-вторых, характеризуют поликислоту как сильную. Это свойство позволяет использовать ее в различных областях народного хозяйства, например в качестве эффективного флокулянта, способного работать в широком интервале значений pH.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Эскин В. Е.* Рассеяние света растворами полимеров и свойства макромолекул. Л., 1986. С. 47.
2. *Noda J., Truge T., Nagasawa M.*//J. Phys. Chem. 1970. V. 74. № 4. P. 710.
3. *Alexandrovicz Z.*//J. Chem. Phys. 1967. V. 47. № 11. P. 437.
4. *Веселков А. Н., Морошкин В. А., Полякова П. Д., Шпунгин И. Л., Фрисман Э. В.*//Молек. биология. 1976. Т. 10. № 5. С. 1050.
5. *Фрисман Э. В.*//Докл. IV Междунар. биофизич. конгр. Пущино, 1973. Т. 1. С. 301.
6. *Кабо В. Я.* Дис. ... канд. хим. наук. Уфа: Ин-т химии БНЦ АН СССР, 1984. 197 с.
7. *Быкова Е. Н., Кленин С. И., Курлянкина В. И., Молотков В. А., Новичкова Д. М.*//Тез. докл. II Всесоюз. конф. «Водорастворимые полимеры и их применение». Иркутск, 1982. С. 62.
8. *Chatterjee S. K., Prokopova E., Bondanecky M.*//Eur. Polym. J. 1978. V. 14. P. 665.
9. *Manning G. S.* Limiting Laws for Equilibrium and Transport Properties of Polyelectrolyte Solutions in Polyelectrolyte/Ed. by Selegny E. Dordrecht, 1974. P. 9.
10. *Тенфорд Ч.* Физическая химия полимеров. М., 1965. С. 566.
11. *Моравец Г.* Макромолекулы в растворе. М., 1967. С. 305.
12. *Manning G. S.*//J. Chem. Phys. 1979. V. 12. № 12. P. 443.
13. *Oosawa F.* Polyelektrolytes. M. Deker. N. Y., 1971. P. 160.
14. *Минеев Л. В., Акимов Н. И., Самсонова О. С., Сидорина Л. С., Изюмников А. Л.*//Тез. докл. II Всесоюз. науч.-техн. конф. «Свойства и применение водорастворимых полимеров». Ярославль, 1991. С. 111.
15. *Kulicke W. M., Klein J.*//Angew. Macromol. Chem. 1977. B. 69. S. 189.
16. *Кленин С. И., Любина С. Я., Барановская И. А., Быкова Е. Н., Макогон В. П., Молотков В. А.*//Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 33. № 2. С. 439.

17. *Арнетт Э. М.*//Современные проблемы физической органической химии//Под ред. Вольпина. М., 1967. С. 231.
18. *Bratco D., Dolar D.*//Prepr. Short. Commun. JUPAC Macromainž. 1980. V. 2. s. l. s. a. P. 815.
19. *Thomson G., Rice S. A., Nagasawa M.*//J. Am. Chem. Soc. 1963. V. 85. № 17. P. 2537.
20. *Изюмников А. Л., Минеев Л. В., Масленников В. А., Сидорина Л. С., Самсонова О. С., Абкин А. Д.*//Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 5. С. 1030.
21. *Fischer L. W., Sochor A. R., Tan J. S.*//Macromolecules. 1977. V. 10. № 5. P. 955.
22. *Некрасова Т. Н.* Дис. ... канд. хим. наук. Л.: ИВС АН СССР, 1969. 130 с.
23. Физические методы органической химии//Под ред. Вайсбергера А. М., 1955. С. 412.

Институт высокомолекулярных соединений
Российской академии наук,
Санкт-Петербург

Поступила в редакцию
17.01.92

S. V. Valueva, A. I. Kipper, S. Ya. Lyubina, G. V. Shishkina,
V. A. Molotkov, S. I. Klenin

MOLECULAR CHARACTERISTICS OF POLY-2-ACRYLAMIDE-2-METHYLPROPANE SULFONIC ACID AND OF ITS COPOLYMERS WITH ACRYLAMIDE

Summary

Molecular characteristics ($\overline{M}_w$, A_2, $\langle R^2 \rangle_\omega^{1/2}$, Kuhn segment A, $[\eta]$) of poly-2-acryiamide-2-methylpropane sulfonic acid and its copolymers with acrylamide in water-salt solutions have been studied by light scattering and viscometry methods. Viscosity was measured for various values of the ionic strength I and pH of the medium. Content of SO_3^- groups in polyanion ranged from 21 to 95 weight %. For $I = 1$ mol/l the obtained molecular characteristic were shown to be analogous to those of uncharged flexible polymers. $[\eta]$ values in the $2 \leq pH \leq 12$ range ($I = 0.01$ mol/l) were constant. In copolymers the additional intra- and intermolecular interactions between amide and sulfo-group were found being explained by the electrostatic nature.