

УДК 541(49+64)

ВОДОРАСТВОРИМЫЕ ТРЕХКОМПОНЕНТНЫЕ ИНТЕРПОЛИМЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ С НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫМ ПОСРЕДНИКОМ¹

© 1996 г. О. В. Каргина, О. В. Праздничная, И. Д. Юргенс, Е. Ю. Бадина

Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчева Российской академии наук
117912 Москва, Ленинский пр., 29.

Поступила в редакцию 26.12.95 г.

Обнаружены водорастворимые интерполимерные комплексы, образованные двумя поликислотами (полиакриловой кислотой и полифосфатом натрия) и низкомолекулярным основанием (4,4'-дицирдилином), играющим роль посредника. Заключение об образовании растворимого комплекса при pH 6 сделано на основе вискозиметрических и седиментационных исследований растворов солей поликислот и растворов, содержащих поликислотные компоненты и посредник.

Недавно обнаружен новый класс интерполимерных комплексов – трехкомпонентные интерполимерные комплексы с низкомолекулярным посредником (ИПКП), образованные двумя одинаково заряженными полимерными цепями и противоположно заряженным низкомолекулярным соединением. Не растворимые в воде поликомплексы были получены в кислых водных средах при pH от 1 до 5, где они самопроизвольно осаждаются из реакционного раствора [1, 2].

Настоящая работа посвящена выяснению вопроса о том, что происходит с ИПКП в водных средах при pH > 5, т.е. в той области pH, где осадок не образуется. В этой области в связи с изменением состояния протонирования компонентов, вызванным ростом pH среды, ИПКП может либо разрушаться, либо переходить в водорастворимую форму.

Вопрос о том, существуют ли водорастворимые ИПКП, мы изучали на примере системы, где поликислотными компонентами служили ПАК и полифосфат натрия (ПФ), а низкомолекулярным посредником – 4,4'-дицирдилил (ДП).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ПАК получали полимеризацией акриловой кислоты в диоксане при 60°C с $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ в качестве инициатора. ПАК осаждали в ацетоне, затем растворяли в воде и сушили лиофильно. ММ полученной ПАК составляла 2.3×10^5 .

ПФ получали термической поликонденсацией NaH_2PO_4 при 800°C в течение 24 ч. ММ полимера, определенная вискозиметрически, составляла 3.2×10^4 .

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 95-03-09803а) и Международного научного фонда (грант NG4 000).

ДП фирмы "Chemapol" (Praha) использовали без дополнительной очистки.

Соль ПФ и ДП, а также соль ПАК и ДП готовили смешением водных растворов компонентов в соответствующих концентрациях с последующим доведением pH до 6. ДП растворяли в водной среде при pH 2.5–3.0.

ИПКП получали смешением водных растворов соли ПФ и ДП с раствором ПАК, все компоненты брали в эквимольных соотношениях. Реакцию проводили при фиксированном pH.

Растворы, содержащие ПФ, ПАК и ДП, для каждого заданного мольного соотношения поликислот готовили отдельно. При этом предварительно смешивали растворы ПФ и ДП, доводили pH до 6, а затем к полученному раствору добавляли раствор ПАК с pH 6. Растворы солей ПАК и ПФ с разными концентрациями готовили аналогично.

Седиментограммы растворов ПАК, соли ПАК и ДП и смеси ПАК–ДП–ПФ в 0.03 N NaCl снимали на ультракентрифуге фирмы "Spectra".

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При исследовании вопроса о существовании водорастворимых ИПКП мы использовали вискозиметрический подход, развитый для двухкомпонентных водорастворимых стехиометрических поликомплексов, образованных двумя противоположно заряженными полизелектролитами. В рамках этого подхода вопрос об образовании интерполимерного комплекса решают на основании сопоставления экспериментальной и теоретической зависимостей относительной вязкости $\eta_{\text{отн}}$ от соотношения полимерных компонентов. Теоретическую зависимость получают, предполагая, что для невзаимодействующих полимер-

ных соединений $\eta_{отн}$ является аддитивной величиной

$$\eta_{отн} = \eta_{отн1} + \eta_{отн2},$$

где $\eta_{отн}$ – вязкость раствора, содержащего оба полимерных компонента, $\eta_{отн1}$ и $\eta_{отн2}$ – вязкости растворов, содержащих только один компонент. Отклонение экспериментальной зависимости от расчетной и служит свидетельством образования интерполимерного комплекса [3].

В исследуемом растворе могут находиться либо соли ПФ и ПАК с противоионом, протонированным в кислой среде ДП, либо трехкомпонентный поликомплекс, образованный ПФ, ПАК и ДП, либо все названные соединения одновременно. Из рис. 1 видно, что введение ДП в раствор двух поликислот (ПФ и ПАК) кардинально изменяет зависимость $\eta_{отн}$ от относительного содержания поликислот в растворе. Причина падения $\eta_{отн}$ в этом случае очевидна, так как введение протонированного ДП увеличивает ионную силу раствора. Кроме того, в водных средах молекулы ДП склонны к ассоциации. Это может приводить к образованию спирок как внутри макромолекул поликислот, так и между ними, поскольку в результате противоионной конденсации часть молекул ДП адсорбируется этими макромолекулами. Однако экспериментальная кривая 2 на рис. 1 имеет максимум, который двумя перечисленными причинами не объясняется.

Чтобы понять, образование каких соединений приводит к экстремальной зависимости $\eta_{отн}$ от мольного соотношения ПФ и ПАК, сравним экспериментальную кривую 2 на рис. 1 с теоретической кривой 3, которая получена на основе концентрационных зависимостей $\eta_{отн}$ для растворов солей ПФ + ДП и ПАК + ДП. Теоретическая кривая соответствует раствору двух невзаимодействующих друг с другой солей, ПФ + ДП и ПАК + + ДП. Экспериментальная кривая отличается от теоретической. Следовательно, в реальном растворе смесь солей ПФ и ПАК с ДП не обнаруживается.

Поскольку именно такая смесь должна была бы образовываться при разрушении ИПКП, полученные данные свидетельствуют о том, что в условиях проведения эксперимента этот процесс не наблюдается. Следовательно, при pH 6 в растворе, содержащем ПФ, ПАК и ДП, присутствует водорастворимый комплекс, а положение максимума на кривой 2 (рис. 1) соответствует мольному соотношению поликислот, включенных в комплекс.

Если считать строение водорастворимых ИПКП достаточно близким к строению не растворимых в воде поликомплексов, то растворимость ИПКП при pH > 5 следует, вероятно, объяснить диссоциацией не связанных с ДП участков ПАК.

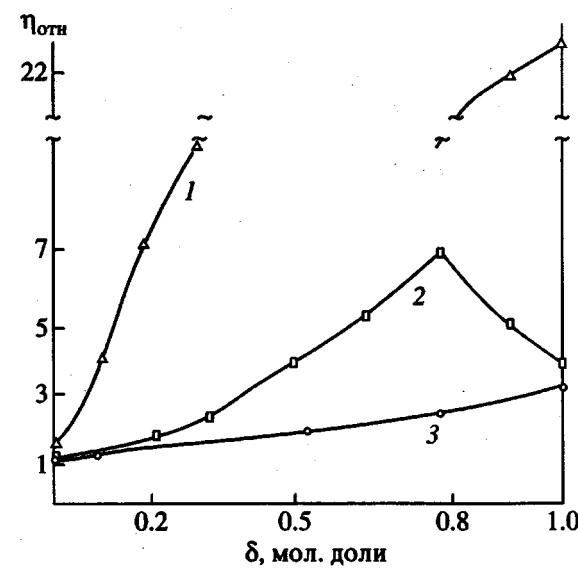


Рис. 1. Расчетные (1, 3) и экспериментальная (2) зависимости $\eta_{отн}$ от мольной доли δ ПАК в смеси поликислот ПАК-ПФ для раствора ПАК и ПФ (1), раствора ПАК, ПФ и ДП (2) и раствора невзаимодействующих солей ПАК + ДП и ПФ + + ДП (3). pH 6, [ПАК] + [ПФ] = 0.1 моль/л, концентрация ДП 0.05 моль/л, $T = 25^\circ\text{C}$.

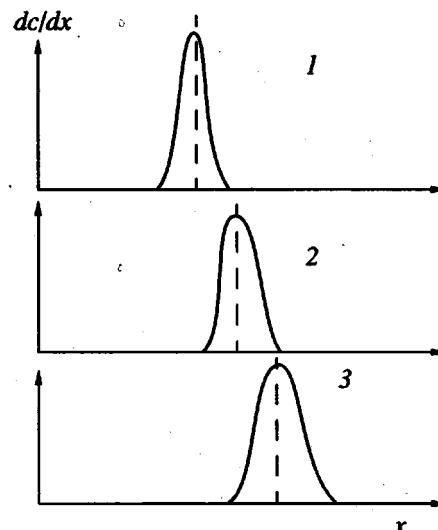


Рис. 2. Седиментограммы растворов ПАК (1), ПАК + ДП (2) и ПАК-ДП-ПФ (3). Концентрация каждого из компонентов в 0.03 N водном NaCl 0.015 моль/л; комнатная температура.

Факт образования растворимого в водной среде ИПКП при pH > 5 подтверждается и результатами исследования растворов, включающих ПФ, ПАК и ДП, методом скоростной седиментации.

Были получены растворы ПАК, ПФ, соли ПАК и ДП, а также раствор, содержащий все три компонента. Из рис. 2 видно, что в ряду растворов ПАК, ПАК + ДП, ПАК + ПФ + ДП растет скорость седиментации и площадь под седиментограф-

мой. На всех седиментограммах, в том числе и в случае раствора, содержащего ПФ, ПАК и ДП, присутствует лишь один пик. Отсюда следует, что в данном растворе отсутствуют не связанные друг с другом соль ПАК + ДП и соль ПФ + ДП, так как в этом случае каждая из солей дала бы свой седиментационный пик. В растворе присутствует только одно соединение, т.е. ИПКП. Последовательность образования этого соединения видна на представленных седиментограммах: введение ДП в раствор ПАК приводит к увеличению скорости седиментации и уширению пика, т.е. к образованию соли ПАК и ДП. При последующем введении в раствор ПФ снова увеличивается площадь пика и возрастает скорость седиментации. Очевидно, что ПФ включается в ИПКП.

В работе [4] предложена следующая схема строения не растворимых в воде ИПКП:



Мы полагаем, что аналогичное строение может иметь и водорастворимый ИПКП. Различие состоит лишь в том, что степень ионизации ПАК, входящей в его состав, выше, чем в ИПКП, не растворимом в воде.

Таким образом, можно заключить, что в водных растворах при $\text{pH} > 5$, как и в кислой области ($\text{pH} < 5$), образуется трехкомпонентный интерполимерный комплекс с низкомолекулярным посредником.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Каргина О.В., Праздничная О.В. // Высокомолек. соед. Б. 1993. Т. 35. № 4. С. 212.
2. Каргина О.В., Праздничная О.В., Авраменко Н.В., Фролова М.Н., Давыдова С.Л. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 10. С. 1611.
3. Будтова Т.В., Бельникович Н.Г., Беляев В.М., Панов Ю.Н., Френкель С.Я. // Высокомолек. соед. Б. 1991. Т. 33. № 7. С. 520.
4. Праздничная О.В., Юргенс И.Д., Кораблева С.В., Кузьмин Н.Н., Каргина О.В. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 8. С. 1316.

Water-Soluble Three-Component Interpolymer Complexes with a Low-Molecular-Mass Mediator

O. V. Kargina, O. V. Prazdnichnaya, I. D. Yurgens, and E. Yu. Badina

*Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences
Leninskii pr. 29, Moscow, 117912 Russia*

Abstract—Water-soluble interpolymer complexes formed by two polyacids (polyacrylic acid and sodium polyphosphate) and a low-molecular-mass base (4,4-dipyridyl) acting as a mediator were studied. A soluble complex is formed at pH 6 as suggested by viscometric and sedimentation studies of the solutions of polyacid salts and the solutions containing the polyacids and the mediator.