

УДК 541.64:547(39+99.3)

ОСОБЕННОСТИ ИНТЕРПОЛИМЕРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЛИГНОСУЛЬФОНАТА НАТРИЯ И ПОЛИАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ В ВОДНЫХ СРЕДАХ

© 1997 г. Г. М. Шульга*, Г. М. Тельшева*, А. Б. Зезин**

*Государственный институт химии древесины
LV-1006, Латвия, Рига, Дзерженес, 27

**Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова. Химический факультет
119899 Москва, Воробьевы горы

Поступила в редакцию 19.12.96 г.
Принята в печать 18.02.97 г.

Изучено взаимодействие одноименно заряженных лигносульфоната натрия и полиакриловой кислоты в водных средах при различных условиях смешения растворов. Методами поверхностного натяжения Вильгельми, вискозиметрии и УФ-спектроскопии установлено образование интерполимерных ассоциатов, которое является причиной совместимости лигносульфоната натрия и полиакриловой кислоты в кислых средах. Смещение равновесия интерполимерной реакции в сторону диссоциации макромолекулярных ассоциатов при $\text{pH} > 5$ приводит к резкому понижению поверхностно-активных свойств реакционных смесей и к ухудшению совместимости полизелектролитов в водных средах вплоть до ее полной потери.

Известно, что соли лигносульфоновых кислот представляют собой полимерные анионы, способные образовывать интерполиэлектролитные комплексы с линейными синтетическими поликарбонатами в водных средах [1, 2]. В то же время взаимодействие лигносульфоната со слабыми полимерными карбоновыми кислотами в водных средах практически не изучено. Естественно предположить, что характер и интенсивность взаимодействия в таких системах будут определяться главным образом величиной заряда макромолекул слабого полизелектролита.

Создание композиций на основе взаимодействующих в водной среде полизелектролитов разного химического строения предоставляет широкие возможности для создания новых поколений флокулянтов, связующих дисперсных систем, мембранных покрытий, а также носителей лекарственных средств и других полимерных материалов с заданными физико-химическими свойствами.

Настоящая работа посвящена изучению взаимодействия в водных средах лигносульфоната натрия с полиакриловой кислотой в зависимости от условий проведения интерполимерной реакции и влиянию этого взаимодействия на совместимость полизелектролитов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали лигносульфонат натрия (ЛС-На), выделенный из технического концентрата по методу Цыпкиной [3]. На основании данных элементного и функционального анализа получена следующая брутто-формула лигносульфоната

$\text{C}_9\text{H}_{6.54}\text{O}_{2.57}(\text{OCH}_3)_{0.71}(\text{SO}_3\text{Na})_{0.35}(\text{OH}_{\text{фен}})_{0.68}(\text{CO})_{0.36}$. Средняя молекулярная масса ЛС-На, рассчитанная по данным вискозиметрии в 0.1 N NaCl, составляла 2.8×10^4 . ПАК представляла собой 30%-ный водный раствор (НИИ полимеров, Дзержинск) и была очищена от низкомолекулярных примесей продолжительным диализом против дистиллированной воды с последующей сушкой. Молекулярная масса ПАК, определенная вискозиметрическим методом в 0.025 N NaBr, равна 2.0×10^5 .

Реакционные смеси готовили смешением водных растворов полизелектролитов при 291 ± 2 К в интервале массовых соотношений ПАК : ЛС-На от 1 : 50 до 1 : 1, т.е. состав реакционных смесей Z изменялся от 0.02 до 1.00. Кислотность смесей регулировали добавлением 0.1 N HCl или 0.1 N NaOH. Время смешения растворов полизелектролитов 30 мин.

Основной метод изучения реакционных смесей ЛС-На–ПАК – метод поверхностного натяжения ввиду его чувствительности к изменению характера взаимодействия полизелектролит–растворитель. Поверхностное натяжение σ на границе раздела вода–воздух измеряли по методу Вильгельми [4] после установления в течение 24 ч при 291 ± 2 К адсорбционного равновесия. Для нахождения температурной зависимости σ растворы реакционных смесей после установления равновесия дополнительно термостатировали в течение 2 ч в интервале 313–331 К. Поверхностную активность G находили из изотерм поверхностного натяжения реакционных смесей при 291 К согласно работе [5].

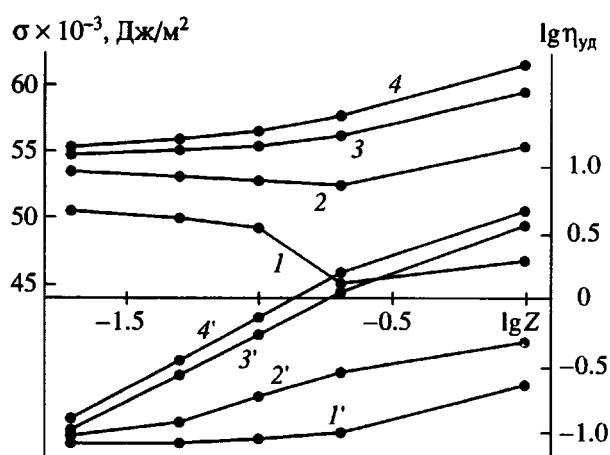


Рис. 1. Зависимость σ на границе вода–воздух ($1\text{--}4$) и $\lg \eta_{\text{уд}}$ ($1'\text{--}4'$) растворов реакционных смесей ЛС-На–ПАК от их состава Z при $\text{pH } 1$ ($1, 1'$), 5 ($2, 2'$), 7 ($3, 3'$) и 12 ($4, 4'$). Концентрация смесей 1.0 г/дл , $T = 291 \text{ К}$.

Коэффициент экстинкции ϵ водных растворов реакционных смесей и исходных полиэлектролитов определяли при длине волны $\lambda = 280 \text{ нм}$ на приборе "Specord UV-VIS" в кварцевых кюветах толщиной 1 см.

Гидрофильно-гидрофобный баланс полиэлектролитов и продуктов взаимодействия оценивали по величине константы их распределения K_p в системе органический растворитель–вода в соответствии с методикой [6]. Органическим растворителем служил n -гептан.

Удельную вязкость $\eta_{\text{уд}}$ водных растворов полиэлектролитов и их смесей измеряли на вискозиметре Уббелоде при $291 \pm 2 \text{ К}$.

Совместимость полиэлектролитов в реакционных смесях определяли с помощью метода Добри и Бойер-Кавеноки [7]. Пленки полимеров, отлитые из водных растворов смесей ЛС-На–ПАК, сушили при комнатной температуре. Прозрачность пленок оценивали визуально.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно рис. 1, смешение полиэлектролитов при $\text{pH } 5$ не приводит к сколько-нибудь заметному изменению поверхностного натяжения вплоть

Характеристики водных растворов ЛС-На и ПАК (концентрация 1.0 г/дл)

pH раствора	$\sigma \times 10^{-3}$, Дж/м ²		$\eta_{\text{уд}}$	
	ЛС-На	ПАК	ЛС-На	ПАК
1	52.0	66.2	0.086	0.85
5	53.1	67.6	0.092	3.73
7	54.3	70.5	0.100	9.16
12	54.2	68.3	0.098	7.43

до состава $Z = 0.2$ (кривая 2). При этом значения σ равноконцентрированных растворов свободного ЛС-На, приведенное во второй строке таблицы, и реакционных смесей оказались близкими. При последующем добавлении ПАК ($Z > 0.2$) поверхностная активность смесей падает. Вязкость слабокислых смесей ЛС-На–ПАК монотонно возрастает с увеличением Z (кривая 2'). Однако неаддитивный характер изменения поверхностного натяжения с увеличением Z указывает на взаимодействие макромолекул ЛС-На и ПАК в таких реакционных смесях.

Нами установлено, что реакции образования интерполимерных комплексов ЛС-На–ПАК обратимы. Химическое равновесие в таких системах контролируется условиями проведения реакции. В настоящей работе равновесие интерполимерной реакции смещали, варьируя pH реакционной смеси, качество растворителя и температуру.

Из рис. 1 видно, что повышение pH до 7–12 приводит к возрастанию поверхностного натяжения реакционных смесей ЛС-На–ПАК (кривые 3, 4) по сравнению с σ раствора ЛС-На – наиболее поверхности-активного компонента, для которого значения σ приведены в таблице. Удельная вязкость таких смесей, как видно из кривых 3' и 4', оказывается высокой.

В сильнокислых средах (pH 1) зависимость поверхностного натяжения водных растворов смесей ПЭ от их состава носит экстремальный характер. Увеличение Z смеси с 0.02 до 0.20 сопровождается заметным ростом адсорбции полимеров на межфазной границе вода–воздух (рис. 1, кривая 1). Дальнейшее увеличение Z лишь незначительно уменьшает способность реакционных смесей понижать свободную поверхностную энергию системы. Видно, что удельная вязкость сильнокислых растворов смесей ЛС-На–ПАК практически не зависит от их состава ($\eta_{\text{уд}}$ смесей в интервале $Z = 0.02\text{--}0.20$ изменяется в пределах 0.087–0.110) и несколько повышается при значении $Z = 1$ (рис. 1, кривая 1'). Следует отметить, что значения поверхностного натяжения и удельной вязкости смесей полимеров в кислых средах значительно меньше значений σ и $\eta_{\text{уд}}$ смесей тех же составов в нейтральных и щелочных средах.

Наблюдаемые закономерности поведения реакционных смесей при различных pH можно объяснить в терминах конформационного состояния полиэлектролитов. Известно, что ПАК благодаря гибкости полимерной цепи способна к значительным конформационным превращениям при изменении pH. В нейтральных и щелочных средах макромолекулы ПАК несут значительный отрицательный заряд и сильно развернуты. С уменьшением степени нейтрализации в слабокислых средах их степень разворачивания уменьшается, а в сильнокислых средах, в которых диссоциация

карбоксильных групп ПАК практически подавлена, ее макромолекулы имеют конформацию статистического клубка.

В отличие от ПАК макромолекулы ЛС-На не способны к сколько-нибудь значительным конформационным превращениям при изменении pH среды. Они компактны как в кислых, так и в нейтральных и в щелочных средах. Однако благодаря присутствию фенольных гидроксильных и сульфогрупп макромолекулы лигносульфоната в сильнокислых средах, в которых степень диссоциации этих групп очень мала [8], склонные, как и макромолекулы ПАК, образовывать гомо- и гетероассоциаты.

По аналогии с этими явлениями можно представить, что в реакционных средах при pH 1–3 почти неионизованные макромолекулы ПАК и лигносульфоната образуют интерполимерные ассоциаты, стабилизированные водородными связями между протонодонорными и протоноакцепторными группами обоих полимеров.

Участие фенольных гидроксильных групп лигносульфоната в такой интерполимерной ассоциации проявляется в заметном увеличении оптической плотности реакционных смесей при составе $Z=0.2$ (рис. 2, кривая 1) по сравнению с исходным ЛС (кривая 2). Значения коэффициентов мольной экстинкции реакционных смесей и исходных полиэлектролитов в сильнокислых средах даны ниже.

Раствор	ϵ , дL/g см ($\lambda = 280$ нм)
Исходный ЛС-На	12.30
Исходная ПАК	0
Смесь ЛС-На–ПАК состава Z:	
0.05	12.35
0.10	12.40
0.20	12.70
1.00	11.65

Приведенные данные показывают отсутствие гиперхромного эффекта только у реакционной смеси с наибольшим содержанием поликарбоновой кислоты. О компактизации макромолекул в результате образования в сильнокислых средах

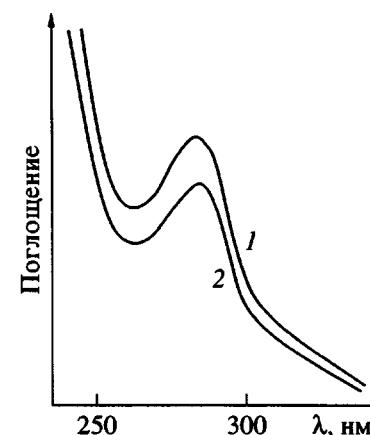
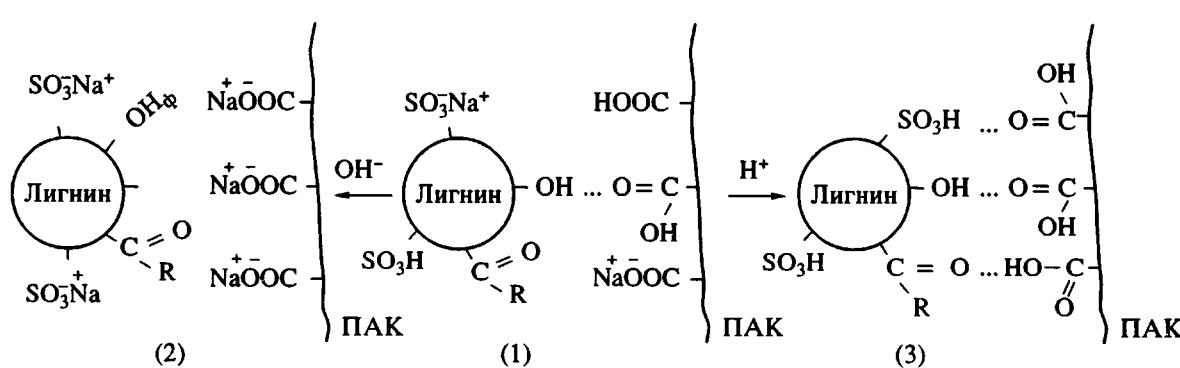


Рис. 2. УФ-спектры реакционной смеси ЛС-На–ПАК состава $Z = 0.2$ (1) и ЛС-На (2). pH 2, концентрация смеси 0.006 г/дл.

интермолекулярных ассоциатов свидетельствуют низкие значения удельной вязкости реакционных смесей при составах $Z \leq 0.2$ (рис. 1, кривая 1'). Такие ассоциаты более гидрофобны по сравнению с исходными полимерами, что отражает увеличение константы распределения K_p смесей ЛС-На–ПАК в системе *n*-гептан–вода, а также повышение их поверхностной активности. Согласно полученным нами данным, значения K_p сильнокислых смесей составов $Z = 0.02$ – 0.20 находятся в пределах 0.55–0.68 и на 10–40% превышают значения константы распределения щелочных и нейтральных реакционных смесей.

Это значит, что в щелочных и нейтральных средах, в которых между заряженными макромолекулами ЛС-На и ПАК-На действуют силы электростатического отталкивания, равновесие интерполимерной реакции (1) полностью смещено в сторону диссоциации интерполимерных ассоциатов (2), а в сильнокислых средах, в которых макромолекулы полиэлектролитов практически не заряжены, равновесие реакции смещено в сторону образования интерполимерных ассоциатов (3):



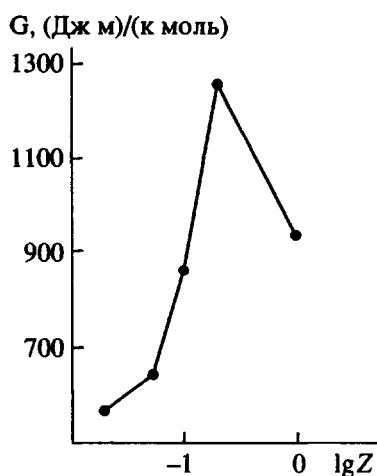


Рис. 3. Зависимость G на межфазной границе вода–воздух растворов реакционных смесей ЛС-На–ПАК от их состава Z , $pH 2$, $T = 291$ К, $G_{\text{ЛС-На}} = 530$, $G_{\text{ПАК}} = 370$ Дж/моль.

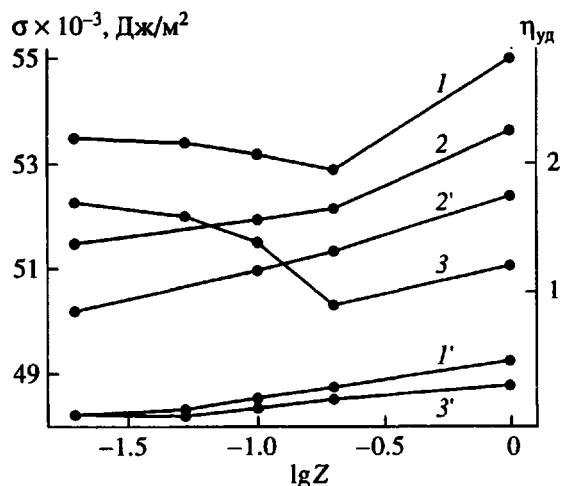


Рис. 4. Зависимость σ (1–3) и $\eta_{\text{уд}}$ (1'–3') растворов реакционных смесей ЛС-На–ПАК от их состава Z в дистиллированной воде (1, 1'), 20%-ном метанольно-водном растворе (2, 2') и 0.1 N NaCl (3, 3'). Концентрация смесей 1.0 г/дл, pH 5, $T = 291$ К.

где R – алкил, H; OH_φ – OH фенольный.

Наличие экстремальных точек, соответствующих составу $Z = 0.2$, на кривых зависимости поверхностного натяжения (рис. 1, кривые 1 и 2) и поверхностной активности (рис. 3) от состава смеси указывает на критическое значение этого состава ($Z_{kp} = 0.2$). Критический состав реакционной смеси, выраженный в терминах осново-мольного соотношения карбоксильных групп ПАК к сульфо-, фенольным гидроксильным и карбонильным группам ЛС, составляет 0.5. Наблюдающееся отклонение от эквимольного соотношения

может быть обусловлено как конформационным несоответствием реагирующих макромолекул, так и высокой степенью гидратации части сульфогрупп лигносульфонатов, не вовлеченных в образование интерполимерных водородных связей и придающих интерполимерным ассоциатам способность растворяться в воде вне зависимости от состава реакционной смеси.

Влияние природы растворителя на равновесие интерполимерной реакции ЛС-На–ПАК демонстрирует рис. 4, на котором представлены зависимости поверхностного натяжения и удельной вязкости реакционных смесей от их состава в воде (кривые 1, 1'), в водно-органическом растворителе (вода – 20 об. % метилового спирта) (кривые 2, 2') и в 0.1 N NaCl (кривые 3, 3' при pH 5). Из рис. 4 следует, что водно-солевые растворы реакционных смесей имеют заметно меньшие значения поверхностного натяжения и удельной вязкости по сравнению с бессолевыми растворами. Это, очевидно, объясняется тем, что такие среды являются худшими растворителями как для ионизированной ПАК, так и для ЛС-На. В результате усиливается склонность макромолекул ПАК и ЛС-На к межмолекулярной ассоциации.

Введение метанола в воду, как и следовало ожидать, понижает значение σ на межфазной границе вода–воздух (с 73.05×10^{-3} до 54.80×10^{-3} Дж/м²). Нами установлено, что макромолекулы ЛС-На в таком растворителе поверхностно малоактивны ($\sigma = 50.5 \times 10^{-3}$ Дж/м²). Согласно кривой 2 на рис. 4, водно-метанольные растворы реакционных смесей характеризуются более высоким поверхностным натяжением на межфазной границе, чем раствор свободного ЛС-На. При этом с увеличением Z значения σ растворов смесей приближаются к значению поверхностного натяжения водно-метанольного раствора полиакриловой кислоты ($\sigma = 58.7 \times 10^{-3}$ Дж/м²), имеющей отрицательную адсорбцию на межфазной границе вода–воздух в присутствии метанола. Очевидно, что такое поведение реакционных смесей обусловлено значительной ионизацией слабых кислых групп полизлектролита в смешанном растворителе, в результате чего равновесие интерполимерной реакции смещается в сторону разрушения межмакромолекулярных ассоциатов. Это также подтверждают сравнительно высокие значения удельной вязкости водно-метанольных растворов реакционных смесей (кривая 2'), значительно превышающие значения $\eta_{\text{уд}}$ этих же смесей в водных растворах (кривые 1', 3').

На рис. 5 представлены температурные зависимости поверхностного натяжения растворов реакционных смесей ЛС-На–ПАК различного состава (кривые 3–6) и составляющих полизлектролитов (кривые 1, 2). Согласно рисунку, возрастание температуры приводит к понижению поверх-

ностного натяжения на межфазной границе как у растворов реакционных смесей, так и у растворов свободных полиэлектролитов. В то же время наклон кривых температурной зависимости σ в интервале обратных температур $1/T = 3.2\text{--}3.4$ заметно больше у растворов смесей, за исключением смеси с избытком ПАК. При этом усиление способности к понижению свободной поверхностной энергии с повышением температуры наиболее явно выражено у смеси состава $Z = Z_{kp}$ (кривая 6).

Полученные нами результаты могут быть объяснены с позиции конформационных эффектов, которые претерпевают макромолекулы полиэлектролитов на границе раздела фаз с повышением температуры, переходя из менее в более свернутую форму. В то же время частичная потеря заряда макромолекулами ПАК и ЛС-На в результате конформационных превращений может усиливать гидрофобные взаимодействия. Очевидно, что такие конформационные изменения макромолекул полиэлектролитов приводят к смещению равновесия интерполимерной реакции в сторону ассоциации. Точки излома при $1/T = 3.2$ на зависимостях (рис. 5) могут быть обусловлены температурной активизацией процессов разрушения внутри- и инtermакромолекулярных водородных связей, разрыхляющих конформацию макромолекул и повышающих их заряд.

Полимерные смеси, в которых характер и силу взаимодействия между компонентами можно изменять, варьируя степень диссоциации полиэлектролитов, представляют несомненный интерес с точки зрения изучения совместимости полимерных систем.

Нами обнаружено, что реакционные смеси ЛС-На-ПАК состава $Z > 0.2$ являются несовместимыми, поскольку полученные из таких смесей воздушно-сухие пленки оказываются мутными. Изменение степени интерполимерной ассоциации между макромолекулами вызывает изменение пределов совместимости полиэлектролитов в реакционных смесях. Введение 0.1 N NaCl в смеси увеличивает совместимость ЛС-На и ПАК, на что указывает прозрачность пленок, полученных из таких растворов при $Z > 0.2$. Ослабление инtermакромолекулярной ассоциации при добавлении 20 об.% метанола к водным смесям сопровождается значительным ухудшением совместимости полиэлектролитов. Полимерные пленки, полученные из водно-метанольных растворов реакционных смесей, оказываются гетерогенными даже при малых добавках ПАК ($Z \leq 0.02$).

Существенное превалирование процессов ассоциации макромолекул ЛС-На и ПАК над процессами распада интерполимерных ассоциатов приводит к их неограниченной совместимости в сильнокислых средах, в то время как в нейтраль-

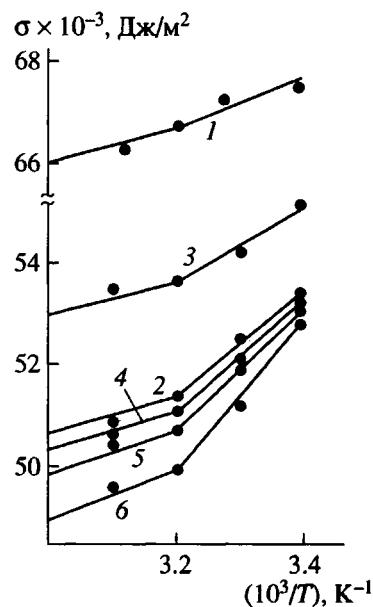


Рис. 5. Температурная зависимость σ на границе вода–воздух растворов ПАК (1), ЛС-На (2) и реакционных смесей ЛС-На–ПАК состава Z : 1.0 (3), 0.05 (4), 0.1 (5) и 0.2 (6). pH 5, концентрация смесей и полиэлектролитов 1.0 г/дл.

ных и щелочных реакционных смесях, в которых преобладает электростатическое отталкивание между макромолекулами, ЛС-На и ПАК не совмещаются.

Таким образом, в водных средах между макромолекулами лигносульфоната натрия и поликарболовой кислоты протекает обратимая интерполимерная реакция ассоциации, приводящая к образованию полимерных ассоциатов. Понижение pH, присутствие низкомолекулярного электролита и повышение температуры смещают равновесие интерполимерной реакции в сторону усиления ассоциации макромолекул ЛС-На и ПАК, тогда как повышение pH реакционных смесей выше 5 или введение метанола способствуют диссоциации интерполимерных ассоциатов. Усиление ассоциации между макромолекулами способствует возрастанию совместимости полиэлектролитов, в то время как диссоциация полимерных ассоциатов сопровождается ограничением их совместимости вплоть до ее полной потери.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зезин А.Б., Кабанов В.А. // Успехи химии. 1982. Т. 51. № 9. С. 1447.
2. Шульга Г.М., Калюжная Р.И., Можейко Л.Н., Рекнер Ф.В., Зезин А.Б., Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 7. С. 1516.

3. Ципкина М.Н., Балашова И.М. // Журн. прикл. химии. 1959. Т. 32. № 1. С. 166.
4. Адамсон А. Физическая химия поверхностей. М.: Мир, 1979.
5. Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии. Л.: Химия, 1984.
6. Афанасьев Н.И. Дис. ... канд. хим. наук. Рига: Ин-т химии древесины АН ЛатССР, 1988.
7. Тагер А.А. Физикохимия полимеров. М.: Химия, 1978. С. 78.
8. Kontturi A.K. // J. Chem. Soc., Faraday Trans I. 1988. V. 84. № 11. P. 4043.

Specific Features of the Interpolymer Interaction between Sodium Lignosulfonate and Poly(acrylic acid) in Aqueous Media

G. M. Shul'ga*, G. M. Telysheva*, and A. B. Zezin**

* State Institute of Wood Chemistry,
Dzerbenes 27, Riga, LV-1006 Latvia

** Department of Chemistry, Moscow State University,
Vorob'evy gory, Moscow, 119899 Russia

The interaction between equally charged sodium sulfonate and poly(acrylic acid) was studied in aqueous media under different conditions of solution mixing. It was established by surface tension measurements using the Wilhelmy plate method, viscometry, and UV spectroscopy that interpolymer associates are formed in this system. Due to this association, sodium lignosulfonate and poly(acrylic acid) become compatible in the acidic media. At pH > 5, the equilibrium of the interpolymer reaction is shifted to the dissociation of macromolecular associates, the surface-active properties of the reaction mixtures deteriorate dramatically, and the compatibility of polyelectrolytes in aqueous solutions is decreased or may be lost completely.