

УДК 541(64+49):547.8

ТРЕХКОМПОНЕНТНЫЙ ИНТЕРПОЛИМЕРНЫЙ КОМПЛЕКС НА ОСНОВЕ ПОЛИАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ, ПОЛИФОСФАТА НАТРИЯ И ПИПЕРАЗИНА¹

© 1999 г. О. В. Каргина, Е. Ю. Бадина, О. В. Праздничная, И. Д. Юргенс

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

Поступила в редакцию 24.12.98 г.

Принята в печать 15.06.99 г.

Получен интерполимерный комплекс на основе пиперазина, полиакриловой кислоты и полифосфата натрия. Установлено, что взаимодействие полифосфата Na₄, полиакриловой кислоты и пиперазина в интервале pH 0.7–5.8 приводит к образованию индивидуального химического соединения (тройного интерполимерного комплекса с низкомолекулярным посредником пиперазином), а не смеси двух солей. Показано, что трехкомпонентные комплексы с низкомолекулярным посредником могут образовываться с участием не только ароматических, но и алифатических аминов.

Трехкомпонентные интерполимерные комплексы с низкомолекулярным посредником (**ИПКП**) – это комплексы, образованные макромолекулами двух различных поликислот и низкомолекулярным диоснованием. Принципиальное отличие этих поликомплексов от известных ранее [1–3] связано с присутствием в их составе низкомолекулярного соединения в качестве обязательного компонента, а также одноименным зарядом высокомолекулярных компонентов.

В одной из предыдущих работ, посвященных этим интерполимерным соединениям, был описан ИПКП на основе полифосфата натрия (**ПФ**), ПАК и 4,4'-дипиридила (**ДП**) – (ИПКП-1) [4]. Этот ИПКП единственный к сегодняшнему времени изучен достаточно подробно. Низкомолекулярным диоснованием в его составе было ароматическое гетеросоединение – дипиридил.

Цель настоящей работы заключается в получении и исследовании ИПКП на основе тех же двух поликислот (**ПФ** и **ПАК**) и алифатического диамина – пиперазина (ИПКП-2).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ПАК получали полимеризацией акриловой кислоты в диоксане при 60°C с перекисью бензоила в

качестве инициатора. Отделяли ПАК от реакционной смеси, переосаждали ацетоном, разбавляли водой и сушили лиофильно. ММ, определенная вискозиметрически в 0.5N растворе NaCl, рассчитанная по соотношению $[\eta] = 2.9 \times 10^{-4} M^{0.5}$ [5], составила 6.0×10^5 .

ПФ получали конденсацией NaH₂PO₄ в расплаве при 800°C в течение 24 ч. Вязкость измеряли в 0.0035 M растворе NaBr. ММ, рассчитанная по уравнению $[\eta] = 1.76 \times 10^{-5}$ [6], составила 2.2×10^4 .

Пиперазин объединения “Олайнфарм” использовали в виде кристаллогидрата с 6H₂O, $T_{\text{пл}} = 44^\circ\text{C}$.

Все ИПКП получали смешением водных растворов соли **ПФ** и пиперазина с раствором ПАК. Реакцию проводили при комнатной температуре и интенсивном перемешивании с последующим выдерживанием осадка в надосадочной жидкости в течение 3 суток. Продукт реакции – не растворимый в воде при определенном значении pH ИПКП – самопроизвольно осаждался из раствора; его отделяли, сушили в вакууме при комнатной температуре.

Определение C, H, N проводили на автоматическом анализаторе “EA-1108 Elemental Analyzer” фирмы “Carlo Erba Instruments”.

Содержание Р в образцах определяли калориметрически в продуктах сгорания [7].

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 97-03-32672a).

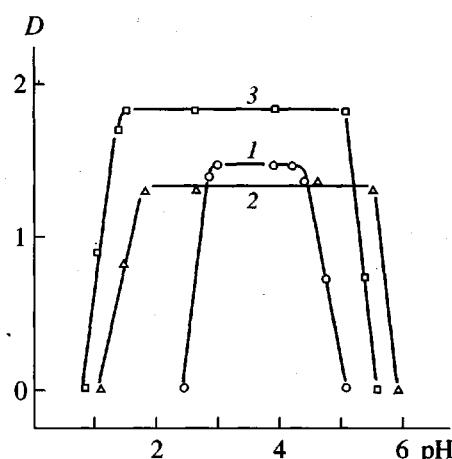


Рис. 1. Зависимость оптической плотности D от pH среды в водных растворах: 1 – соль ПАК–пиперазин; 2 – соль ПФ–пиперазин; 3 – ПАК–пиперазин–ПФ. Соотношение компонентов эквивалентное, $c = 0.025$ моль/л.

Оптическую плотность растворов контролировали с помощью прибора ФЭК-56.

Потенциометрическое титрование проводили на приборе $\text{pH}-150$ (Гомель). Исследуемые соединения предварительно выделяли, сушили в вакууме при комнатной температуре. Для титрования готовили соответствующие растворы.

Термограммы регистрировали на приборе DSK-30 фирмы "Mettler" (Швейцария).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Проведенное ранее исследование ИПКП с ДП показало, что он представляет собой единое трехкомпонентное соединение, самопроизвольно осаждающееся при смешении водных растворов компонентов ИПКП при $\text{pH} 1.0\text{--}4.9$ и имеющее постоянный состав при определенном pH [4].

ИПКП на основе ПФ, ПАК и пиперазина получают таким же образом, как и ИПКП на основе ДП. Был исследован продукт реакции, в которой предварительно смешанные ПФ и пиперазин взаимодействовали с раствором ПАК. Образование ИПКП фиксировали по возрастанию мутности реакционного раствора, связанного с тем, что из реакционной смеси в области $\text{pH} 0.7\text{--}5.8$ самопроизвольно выпадает осадок белого цвета. В указанном интервале pH он нерастворим, но медленно растворяется за пределами этой области pH , а также при нагревании выше 60°C .

Как и в случае ИПКП на основе ДП, прежде всего необходимо убедиться, что осаждающийся продукт взаимодействия ПФ, ПАК и пиперазина

является единственным интерполимерным соединением, а не смесью солей пиперазин–ПФ и пиперазин–ПАК. С этой целью было предпринято сравнительное исследование зависимости мутности растворов от pH реакционной среды при взаимодействии друг с другом всех трех компонентов, а также пиперазин и ПАК, пиперазин и ПФ (рис. 1). Из данных рисунка видно, что область pH осаждения продукта взаимодействия ПФ, ПАК и пиперазина отлична как от области осаждения соли ПАК–пиперазин, так и от области осаждения соли ПФ–пиперазин. Следовательно, кривая осаждения конечного полипродукта не может быть кривой, соответствующей механической смеси солей ПАК–пиперазин и ПФ–пиперазин. Индивидуальной солью пиперазина и одной из поликислот продукт реакции между ПФ, ПАК и пиперазином быть не может, поскольку в его состав, по данным элементного анализа, входят все три компонента.

Кроме того, образование полипродукта, содержащего все три исходных компонента, в том числе и ПАК, наблюдается при взаимодействии водных растворов соли пиперазина с ПАК и в тех же областях pH , в которых соль пиперазина с ПАК вообще не осаждается, а именно, при $\text{pH} 0.75\text{--}2.5$ и $5.4\text{--}5.8$. Это также свидетельствует об образовании в указанных областях pH полипродукта, который в принципе не может быть смесью солей ПФ–пиперазин и ПАК–пиперазин.

Различие кривых ДСК солей ПФ–пиперазин, ПАК–пиперазин и продукта взаимодействия ПФ, ПАК и пиперазина также свидетельствует о том, что этот продукт нельзя рассматривать как механическую смесь соответствующих солей (рис. 2).

Таким образом, можно заключить, что взаимодействие двух таких поликислот, как ПФ и ПАК и низкомолекулярного алифатического диамина (пиперазина) приводит к образованию единого интерполимерного соединения – ИПКП-2.

Было определено, что при исходных соотношениях $[\text{ПФ}] = [\text{пиперазин}] = [\text{ПАК}] = 0.1$ моль/л и $\text{pH} 3.5$ компоненты входят в состав ИПКП-2 в соотношениях $[\text{ПФ}] : [\text{пиперазин}] : [\text{ПАК}] = 2.7 : 1 : 2.1$, т.е. как и в случае ИПКП-1, в количестве несколько большем, чем двукратный избыток поликислот по отношению к низкомолекулярному компоненту.

Было установлено, что при равной мольной концентрации трех исходных компонентов ИПКП реакция образования поликомплекса протекает, начиная с некоторого граничного значения их концентрации, а именно 2.5×10^{-3} моль/л. Образование ИПКП при более низких концентрациях не наблюдается. Этот факт, по-видимому, свидетельствует о том, что для образования ИПКП необходима

достаточно высокая локальная концентрация ионов низкомолекулярного основания вблизи полияиона более сильной поликислоты (ПФ), участвующей в реакции образования тройного поликомплекса (речь идет о полияионе именно ПФ, поскольку ИПКП-1, исследуемый в предыдущей работе, получали смешением соли именно сильной кислоты ПФ со слабой кислотой ПАК). Это, вероятно, связано с тем, что низкомолекулярное основание должно быть способно образовывать в пределах ИПКП определенной длины последовательности, необходимые для стабилизации всего поликомплекса в целом. Соответственно для низкомолекулярных оснований, отличающихся различной способностью к ассоциации в водной среде, величины граничных концентраций должны также различаться. Действительно, для ассоциирующего в водных растворах ДП эта величина оказывается существенно более низкой (2×10^{-4} моль/л), чем для менее склонного к ассоциации в воде пиперазина.

Ранее было показано, что рентгенограммы ИПКП-2 не обнаруживают элементов упорядочения таких структурных единиц, как пиперазин и звенья цепей ПФ и ПАК. На рентгенограмме ИПКП-2 присутствует интенсивный рефлекс при 6.9 \AA . Его мы относим к диаметру всего ИПКП [8]. Кроме того, рентгенограммы ИПКП в целом и соли ПФ-пиперазин оказываются практически идентичны в отличие от рентгенограммы соли ПАК-пиперазин. Это позволяет предположить, что соль ПФ-пиперазин при взаимодействии с ПАК не претерпевает каких-либо существенных структурных перестроек, приводящих к образованию ИПКП-2.

Об этом же свидетельствуют данные о составах ИПКП-2 и соли ПФ-пиперазин, полученные при разных соотношениях исходных компонентов (таблица). Хорошо видно, что, независимо от начальных соотношений ПФ, ПАК и пиперазина, соотношение ПФ-пиперазин оказывается практически одинаковым как в соли ПФ-пиперазин, так и в ИПКП-1. Это также дает возможность предположить, что, как и в случае рентгеноископических исследований, взаимодействие соли ПФ-пиперазин с ПАК не приводит к каким-либо значительным ее перестройкам. На основании перечисленных данных можно предположить, что соль ПФ-пиперазин формирует структурную основу всего ИПКП-2.

Сравнительное рассмотрение кривых титрования пиперазина и ИПКП-1 показало, что ступени титрования пиперазина оказываются практически полностью сглажены на кривой титрования ИПКП-2, т.е. пиперазин, включенный в комплекс, титруется по типу низкомолекулярного, а полимерного основания (рис. 3).

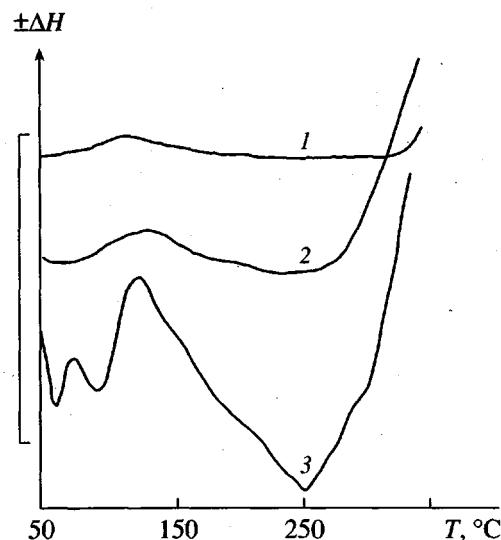
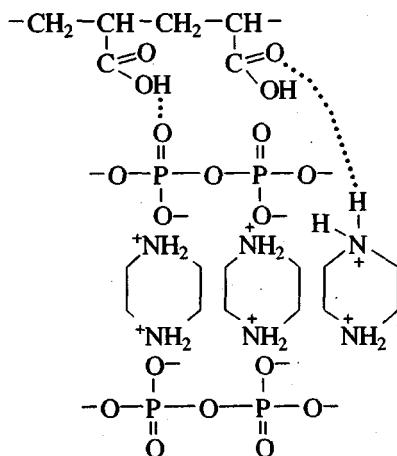


Рис. 2. ДСК-термограммы: 1 – соль ПФ-пиперазин; 2 – соль ПАК-пиперазин, 3 – продукт взаимодействия ПФ, ПАК, пиперазина при рН 3.5.

Учитывая перечисленное выше, можно предложить следующую схему строения ИПКП-1:



(... водородные связи).

Зависимость соотношения ПФ и пиперазина в соли ПФ-пиперазин и в ИПКП-1 от исходного соотношения этих компонентов в реакциях образования соли и поликомплекса при рН 3.5

| Мольное соотношение ПФ : пиперазин | | |
|------------------------------------|---------------------|-------------|
| исходное | в соли ПФ-пиперазин | в ИПКП-1* |
| 1 : 0.25 | Не выпадает | Не выпадает |
| 1 : 0.3 | То же | То же |
| 1 : 0.4 | 1 : 3.1 | 1 : 3.1 |
| 1 : 0.5 | 1 : 2.6 | 1 : 2.9 |
| 1 : 1 | 1 : 2.7 | 1 : 2.7 |
| 1 : 1.5 | 1 : 2.7 | 1 : 2.65 |

* В реакции получения ИПКП-1 соотношение ПАК : ПФ сохраняется постоянно эквимольным, $[\text{ПФ}] = 0.1$ моль/л.

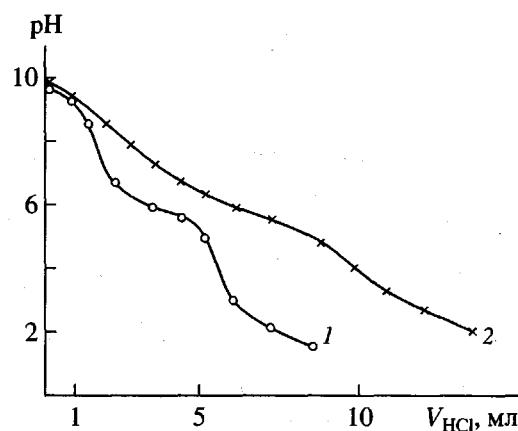


Рис. 3. Кривые потенциометрического титрования: 1 – пиперазин; 2 – продукт взаимодействия ПФ, ПАК, пиперазина; концентрация пиперазина в каждом растворе 0.05 моль/л; $c_{\text{HCl}} = 0.05 \text{ моль/л}$.

Таким образом, в работе показано, что трехкомпонентный интерполимерный комплекс, высокомолекулярными компонентами которого являются две поликислоты, может быть сформирован с

участием не только ароматического, но и алифатического низкомолекулярного диоснования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Зезин А.Б., Кабанов В.А. // Успехи химии. 1982. Т. 51. № 9. С. 1447.
- Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. 1994. Т. 36. № 2. С. 183.
- Tsuchida E., Abe K. // Adv. Polym. Sci. 1982. V. 45. P. 1.
- Каргина О.В., Праздничная О.В., Авраменко Н.В., Фролова М.Н., Давыдова С.Л. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 10. С. 1611.
- Кабанов В.А., Каргина О.В., Ульянова М.В. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 5. С. 1038.
- Гвоздецкий А.Н., Ким В.О., Сметаник В.И., Кабанов В.А., Каргин В.А. // Высокомолек. соед. А. 1971. Т. 13. № 11. С. 2409.
- Шанина Т.Н., Гельман Н.Э. // Журн. аналит. химии. 1968. Т. 23. № 3. С. 468.
- Праздничная О.В., Юргенс И.Д., Кораблева С.В., Кузьмин Н.Н., Каргина О.В. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 8. С. 1316.

Ternary Interpolymer Complex Based on Poly(acrylic acid), Sodium Polyphosphate, and Piperazine

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

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

Abstract—The interpolymer complex based on piperazine, poly(acrylic acid), and sodium polyphosphate was synthesized. It was shown that the interaction of polyphosphate, poly(acrylic acid), and piperazine in the pH interval ranging from 0.7 to 5.8 leads to formation of the individual chemical compound (ternary interpolymer complex with a low-molecular-mass mediator, piperazine) rather than the mixture of two salts. It was demonstrated that not only aromatic amines but aliphatic amines can also be involved in the formation of ternary complexes with the low-molecular-mass mediator.