

УДК 541(64+49)

О СТРОЕНИИ ТРЕХКОМПОНЕНТНОГО ИНТЕРПОЛИМЕРНОГО КОМПЛЕКСА

© 2002 г. О. В. Каргина, О. П. Комарова, Г. Н. Бондаренко

Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчева Российской академии наук
119991 Москва, Ленинский пр., 29

Поступила в редакцию 27.03.2002 г.
Принята в печать 08.08.2002 г.

Исследовано строение трехкомпонентного интерполимерного комплекса с низкомолекулярным посредником на основе двух поликислот (полиакриловой и полифосфата натрия) и органического диоснования (4,4'-дипиридила). Реакция образования поликомплекса состоит во взаимодействии раствора соли полифосфата с раствором полиакриловой кислоты. Установлено, что соль полифосфата с дипиридилом является кристаллизующимся соединением; при взаимодействии с полиакриловой кислотой ее кристаллический порядок разрушается и возникает новое высокоупорядоченное трехкомпонентное интерполимерное соединение. Структура последнего, однако, не несет в себе черт структуры соли полифосфата с дипиридилом.

Трехкомпонентные интерполимерные комплексы с низкомолекулярным посредником (**ИПКП**) – недавно обнаруженный и еще крайне мало изученный класс интерполимерных соединений. ИПКП являются продуктами взаимодействия двух одноименно заряженных полиэлектролитов (в нашем случае – поликислот) и противоположно заряженного низкомолекулярного соединения-посредника (здесь – диоснование). ИПКП принципиально отличаются от известных ранее полиэлектролитных комплексов (**ПЭК**) [1–3], образованных двумя противоположно заряженными полиэлектролитами, присутствием в них низкомолекулярного компонента и одноименным зарядом полимерных компонентов. Одним из наиболее существенных вопросов, встающих при исследовании любого интерполимерного соединения, служит вопрос о его строении. Изучение строения ИПКП является достаточно сложной задачей хотя бы потому, что в его состав входит большее число компонентов, чем в ПЭК, а значит, существует больше вариантов их взаимного пространственного расположения.

Настоящая работа посвящена впервые проводимому изучению строения ИПКП на основе полифосфата Na (**ПФ**), полиакриловой кислоты (**ПАК**) и 4,4'-дипиридила (**ДП**).

E-mail: tips@ips.ac.ru (Каргина Ольга Валентиновна).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ПАК получали полимеризацией акриловой кислоты в диоксане при 60°C. В качестве инициатора использовали перекись бензоила. ММ образовавшейся ПАК определяли вискозиметрически в 0.5 N растворе NaCl. ММ находили по соотношению $[\eta] = 2.9 \times 10^{-4} M^{0.5}$ [4], она равна 6.3×10^5 .

ПФ был синтезирован поликонденсацией $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в расплаве при 800°C в течение 24 ч. Вязкость измеряли в 0.0035 M водном растворе NaBr. ММ рассчитывали по формуле $[\eta] = 1.76 \times 10^{-5} M$ [5], она составила 2.0×10^4 .

ДП фирмы “Chemapol” (Praha) использовали без дополнительной очистки.

Состав ИПКП рассчитывали на основании данных элементного анализа образцов ИПКП, высущенных в вакууме при комнатной температуре до постоянной массы. Определение C, H и N проводили на C-, H-, N-анализаторе EA 1108 – Elemental Analyzer фирмы “Carlo Erba Instruments”. Содержание фосфора в образцах поликомплексов устанавливали калориметрически в продуктах сгорания образцов.

УФ-спектры образцов снимали в водных растворах при комнатной температуре на приборе “Specord M-40” фирмы “Carl Zeiss, Jena”.

ИК-спектры регистрировали на спектрофотометре "Specord M-82".

Рентгеноструктурные исследования проводили на дифрактометре "Rigaku D_{max}-RC" ($\text{Cu}K\alpha$, Ni-фильтр).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Трехкомпонентные поликомплексы получают смешением водных растворов соответствующих компонентов [6]. В настоящей работе изучали строение ИПКП, образующегося при pH 2.5 слиянием раствора ПФ и ДП с раствором ПАК при соотношении ПФ : ДП = 1 : 1 осново-моль/моль и концентрации растворов $[\text{ПФ}] = [\text{ПАК}] = 0.1$ моль/л. Поскольку водный раствор ПАК смешивают с заранее приготовленным водным раствором ПФ с ДП при pH 2.5, необходимо было прежде всего рассмотреть, каким образом взаимодействуют ПФ и ДП друг с другом в их смеси. Очевидно, что в кислой среде протонированный положительно заряженный ДП будет выступать в качестве противоиона полианиона ПФ и адсорбироваться на цепи этого полианиона.

УФ-спектроскопическое исследование растворов, содержащих ПФ и ДП, обнаружило существенный гипохромный эффект, наблюдающийся при введении ПФ в раствор ДП. При этом величина оптической плотности раствора ДП снижается на 43.7% при $\lambda = 246$ нм. Наличие столь интенсивного гипохромного эффекта свидетельствует о том, что молекулы ДП образуют в водных растворах ПФ стопки различной длины, где ароматические циклы ориентированы параллельно по отношению друг к другу. А поскольку ДП – двухосновное функциональное соединение, каждая последовательность молекул ДП в достаточно кислой водной среде означает существование двух линейных последовательностей положительно заряженных атомов азота. Факт протонирования циклов ДП в твердой высущенной соли ПФ с ДП, полученной при pH 2.5, следует из рассмотрения ее ИК-спектров. Интенсивные полосы 3100 и 2400–2580 cm^{-1} однозначно указывают на наличие групп $\geqslant \text{NH}_2^+$.

Каждая линейная последовательность положительных зарядов ДП должна быть связана с полианионом ПФ подобно тому, как взаимодействуют друг с другом полиоснования и поликислоты с образованием полиэлектролитных ком-

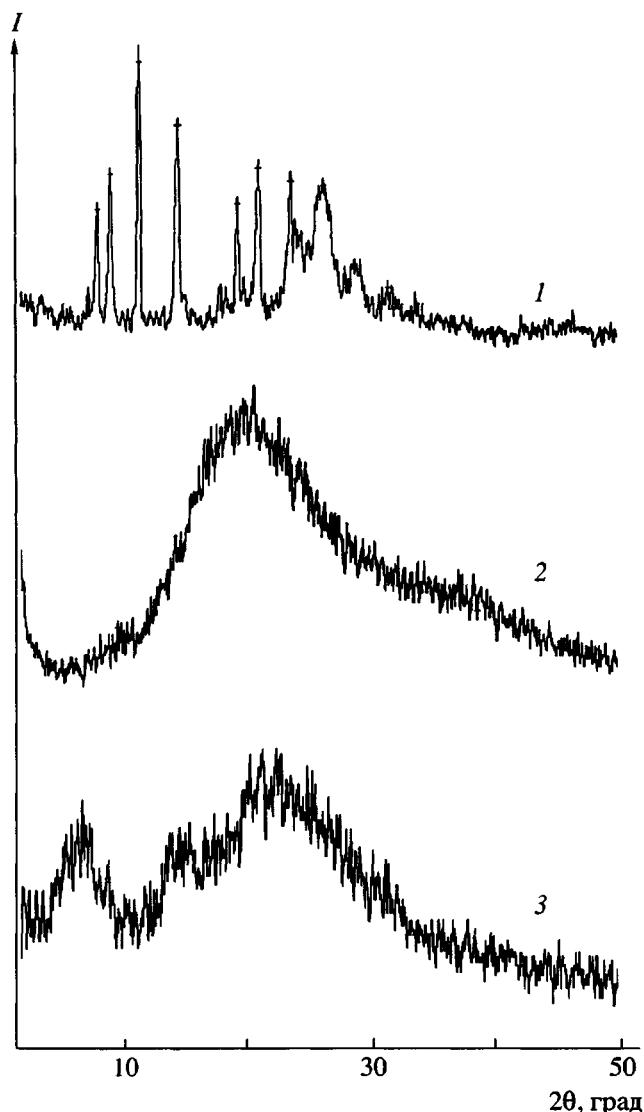


Рис. 1. Дифрактограммы соли ПФ с ДП (1), соли ПАК с ДП (2) и тройного поликомплекса ПФ-ПАК-ДП (3).

плексов. Иными словами, линейная последовательность молекул ДП должна быть связана либо с двумя цепочками ПФ, либо с двумя различными участками одной и той же цепи ПФ, т.е. соль ПФ и ДП в кислой области pH должна представлять собой двутяжную структуру, где молекулы ДП заключены между двумя цепями ПФ.

О высокой степени взаимного упорядочения не только молекул ДП, но и звеньев цепи ПФ по отношению друг к другу и молекулам ДП в твердой высущенной соли ПФ и ДП свидетельствуют данные ее рентгеновского исследования¹. Эта

¹ Исследование проведено в лаборатории физико-химических исследований ИНХС РАН.

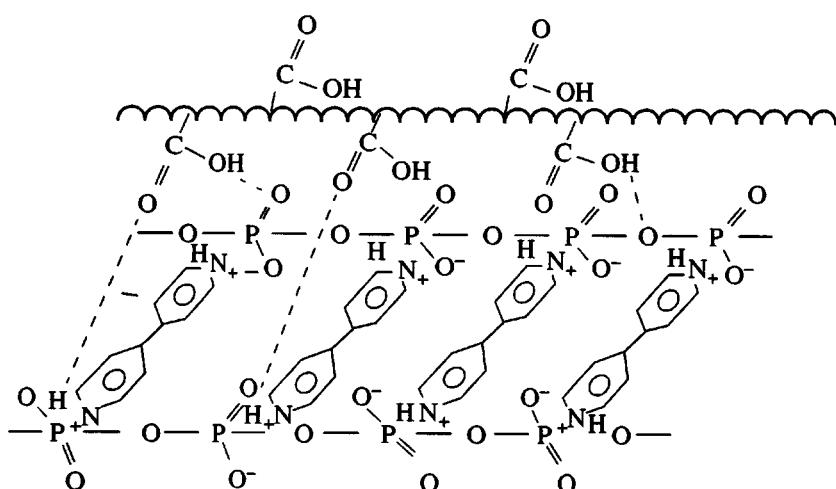


Рис. 2. Схематическое строение трехкомпонентного комплекса, образованного ПФ, ПАК и ДП.

соль представляет собой высококристаллическое вещество, характеризующееся дальним порядком в расположении образующих ее молекул ДП и звеньев ПФ (рис. 1).

Таким образом, из сказанного выше следует, что при получении ИПКП водный раствор ПАК вступает во взаимодействие с водным раствором, содержащим упорядоченную соль ПФ с ДП.

Продуктом реакции является не растворимый в воде при pH 2.5 ИПКП, содержащий все три компонента – ПФ, ДП и ПАК.

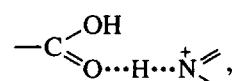
На дифрактограмме этого ИПКП обнаруживаются три отчетливых рефлекса при 6.1, 5.1 и 3.95 Å, отличные от тех, которые присутствуют на дифрактограмме соли ПФ с ДП. На дифрактограмме наблюдается также интенсивный рефлекс при малых углах с $d = 13.6$ Å. Эту величину мы относим к диаметру ИПКП как к единому макромолекулярному соединению (рис. 1).

Следовательно, при образовании трехкомпонентного комплекса порядок во взаимном расположении звеньев ПФ и ДП, существовавший в соли ПФ и ДП, каким-то образом нарушается. Вместе с тем возникает новое взаимное упорядочение всех структурных элементов, образующих ИПКП, и этот ИПКП можно рассматривать как высокоупорядоченный трехкомпонентный комплекс.

Соответственно встает вопрос о том, каким образом и с каким из компонентов двутяжной соли ПФ с ДП взаимодействует ПАК. В кислой водной среде ПАК способна образовывать водород-

ные связи как с атомами кислорода ПФ, так и с протоном протонированного ДП. Данные ИК-спектроскопии это подтверждают.

Сочетание полос 2450, 1900, 1700, 1269 см⁻¹ относится к группе



где протон является общим для двух изображенных функциональных групп, а смещение сложных и интенсивных полос 1276 и 1096 см⁻¹ до 1250 и 1076 см⁻¹ свидетельствует об образовании водородной связи ПАК с фосфатной группой ПФ.

На основе приведенных данных по ИК-спектроскопии было сделано заключение о возможности ПАК образовывать водородные связи как с цепочкой ПФ, так и с ДП. Тогда схема строения ИПКП в общем виде будет иметь вид, приведенный на рис. 2.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Michaels A.S., Mickka R.G. // J. Phys. Chem. 1961. V. 65. P. 1765.
2. Kabanov V.A. // Pure Appl. Chem. 1973. V. 8. P. 121.
3. Зезин А.Б.// Макромолекулярные реакции. М.: Химия, 1977. Гл. 7. С. 63.
4. Кабанов В.А., Каргина О.В., Ульянова М.В. // Высокомолек. соед., А. 1980. Т. 22. № 5. С. 1038.

5. Гвоздецкий А.Н., Ким В.О., Сметанюк В.И., Кабанов В.А., Каргин В.А. // Высокомолек. соед. А. 1971. Т. 13. № 11. С. 2409.
6. Каргина О.В., Праздничная О.В., Авраменко Н.В., Фролова М.Н., Давыдова С.Л. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 10. С. 1610.

The Structure of a Three-Component Interpolymer Complex

O. V. Kargina, O. P. Komarova, and G. N. Bondarenko

*Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences,
Leninskii pr. 29, Moscow, 119991 Russia*

Abstract—The structure of the three-component interpolymer complex with a low-molecular-mass mediator based on two polyacids (poly(acrylic acid) and sodium polyphosphate) and an organic base (4,4'-dipyridyl) was studied. The reaction of polycomplex formation occurs through the interaction between solutions of the polyphosphate salt and poly(acrylic acid). It was shown that the dipyridyl polyphosphate salt is a crystallizable compound; its interaction with poly(acrylic acid) results in the deterioration of the crystalline order and yields a new highly ordered three-component interpolymer complex. However, the structure of the resulting complex shows no features of the dipyridyl polyphosphate salt.