

УДК 541(64+49):547.39

## ИНТЕРПОЛИМЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ СОПОЛИМЕРОВ ПРОСТЫХ ВИНИЛОВЫХ ЭФИРОВ С ПОЛИАКРИЛОВОЙ И ПОЛИМЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТАМИ

Е.М. Шайхутдинов, Н.Ж. Сейткалиева, А.Ж. Женисова, С.Х. Хусаин, А.А. Турганбаева

КазНТУ им. К.И. Сатпаева. г. Алматы, Казахстан, [sarah\\_khussain@mail.ru](mailto:sarah_khussain@mail.ru)

*Исследованы межмакромолекулярные взаимодействия сополимеров на основе простых виниловых эфиров (винилового эфира моноэтаноламина и винилбутилового эфира) и 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновой кислоты с полиакриловой и полиметакриловой кислотой, а также изучено влияние интерполимерных взаимодействий на адсорбцию полимеров на границе раздела водный раствор-воздух. Наблюдаемое синергетическое увеличение поверхностной активности макромолекул в смесях полиэлектролитов объяснено образованием интерполимерных комплексов сополимер-поликислота.*

Одним из уникальных свойств полиэлектролитов является способность к кооперативному взаимодействию с другими химически комплементарными макромолекулами с образованием интерполимерных комплексов. Как известно, для модификации свойств полимеров и расширения возможностей их практического применения все чаще используют интерполимерные реакции, приводящие к образованию полимер-полимерных комплексов (поликомплексов). Полиэлектролитные комплексы являются весьма перспективными для практического использования, в частности, в качестве структурообразователей почв, стабилизаторов коллоидных систем, в медицине и т.д. /1, 2/.

Знание закономерностей изменения свойств полимеров в ходе интерполимерных реакций открывает широкую перспективу целенаправленного регулирования их физико-химических и поверхностных свойств и получения высокомолекулярных соединений с новыми свойствами, не характерными для индивидуальных полимеров /3/. С этой точки зрения интерполимерные реакции, приводящие к образованию нового класса ПАВ являются перспективными для создания эффективных высокомолекулярных поверхностно-активных веществ (ВМПАВ), которые могут найти широкое практическое применение.

В настоящей работе исследованы межмакромолекулярные взаимодействия сополимеров на основе простых виниловых эфиров (винилового эфира моноэтаноламина и винилбутилового эфира) и 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновой кислоты и её натриевой соли с полиакриловой и полиметакриловой кислотой. Определены поверхностно-активные свойства синтезированных поликомплексов путем изучения их адсорбции на границе раздела водный раствор-воздух.

### Экспериментальная часть

Методика синтеза сополимеров винилового эфира моноэтаноламина (ВЭМЭА) с 2-акриламидо-2-метилпропансульфонатом натрия (Na-АМПС) и винилбутилового эфира (ВБЭ) с 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновой кислотой (Н-АМПС) описаны в работах /4,5 /.

Составы синтезированных сополимеров найдены из данных элементного анализа и потенциометрического титрования.

Поверхностное натяжение ( $\sigma$ ) водных растворов полимеров определяли модифицированным методом Вильгельми /6/.

Потенциометрическое титрование растворов проводили в термостатированной с точностью  $\pm 0,2^{\circ}\text{C}$  стеклянной ячейке с помощью рН-метра Testo 230.

Вязкость растворов полимеров определяли в вискозиметре Убеллоде при 298 К.

Полиакриловую кислоту (ПАК) (Япония) с молекулярной массой  $4,5 \cdot 10^5$  использовали без дополнительной очистки.

Полиметакриловая кислота (ПМАК) синтезирована из метакриловой кислоты методом радикальной полимеризации и использована фракция с молекулярной массой  $1,7 \cdot 10^5$ .

Комплексообразование между сополимером и поликислотой исследовали методами потенциометрии и вискозиметрии в водном растворе. Поликомплексы получали путем постепенного добавления в раствор сополимера различного объема раствора ПАК и ПМАК при интенсивном перемешивании. При этом концентрация сополимера ВБЭ- Н-АМПС и ВЭМЭА- Na-АМПС в смеси

поддерживалась постоянной ( $5 \cdot 10^{-3}$  осново-моль/л). При расчете концентрации раствора полимеров за молярную массу брали молярную массу мономерного звена.

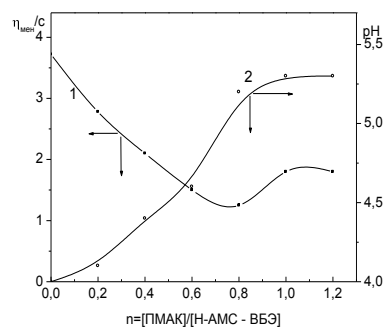
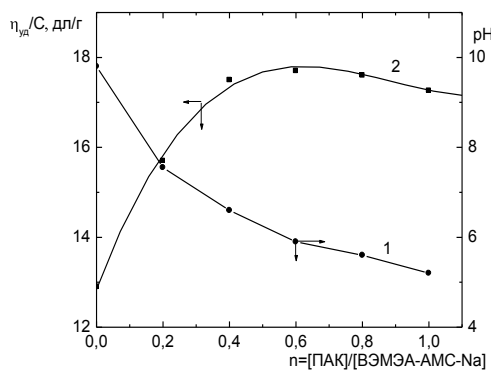
### Результаты и их обсуждение

На рисунке 1,2 представлены результаты потенциометрического и вискозиметрического титрования раствора сополимера ВЭМЭА – Na-АМПС и ВБЭ-Н-АМПС при добавлении ПАК и ПМАК.

Как видно из рисунка 1, водный раствор сополимера имеет щелочную среду ( $\text{pH}=9.8$ ), что обусловлено присутствием основных аминогрупп в составе сополимера. При добавлении поликислоты в раствор сополимера, аминогруппы последнего взаимодействуют с карбоксильными группами ПАК по кислотно-основному механизму. Это приводит к снижению  $\text{pH}$  (кривая 1, рисунок 1) вследствие уменьшения концентрации гидроксид-ионов и к увеличению вязкости раствора сополимера (кривая 2, рисунок 1). Увеличение приведенной вязкости раствора сополимера с ростом относительной концентрации ПАК в смеси можно объяснить тем, что макромолекула сополимера в своем составе имеет как положительно заряженные (аминогруппы), так и отрицательно заряженные (сульфонатные) функциональные группы. В водной среде эти группы могут взаимодействовать между собой, блокируя друг друга (внутримолекулярные солевые связи).

Так как в составе сополимера молярное содержание сульфонатных групп (83 мол. %) в несколько раз превышает количество аминогрупп (17 мол.%), макромолекулы сополимера в целом заряжены отрицательно. При добавлении ПАК в раствор сополимера ВЭМЭА – Na-АМС из-за взаимодействий карбоксильных групп поликислоты с аминогруппами сополимера внутримолекулярные солевые связи в макромолекулах сополимера разрушаются, и вместо этого появляются межмакромолекулярные солевые связи между аминогруппами сополимера и карбоксильными группами поликислоты, что ведет к росту доли свободных отрицательно заряженных сульфонатных групп вдоль макроцепи сополимера. Следовательно, это приводит к разворачиванию макромолекулярного клубка сополимера и к увеличению вязкости раствора.

Рост относительной концентрации ПМАК в ее смеси с сополимером повышает  $\text{pH}$  и уменьшает приведенную вязкость раствора последнего (рисунок 2). Это можно объяснить взаимодействием макромолекул сополимера с макромолекулами поликислоты путем образования водородных связей между сульфоновыми и карбоксильными группами полиэлектролитов.



Концентрация сополимера в растворе  $5 \cdot 10^{-3}$  осново-моль/л

Рисунок 1 - Изменение  $\text{pH}$  (1) и приведенной вязкости (2) водного раствора сополимера ВЭМЭА – Na-АМПС при увеличении концентрации ПАК

Рисунок 2 - Изменение  $\text{pH}$  (1) и приведенной вязкости (2) водного раствора сополимера ВБЭ-Н-АМПС при увеличении концентрации ПМАК

Из равновесных значений  $\sigma$  растворов (рисунки 3,4) построены изотермы поверхностного натяжения ПАК и ПМАК и ее смесей с сополимером, которые представлены на рисунках 5,6, из которых очевидно, что поверхностное натяжение растворов смесей полиэлектролитов во всех случаях меньше, чем  $\sigma$  индивидуальных растворов сополимера, ПМАК и ПАК соответствующей концентрации.

Из изотерм поверхностного натяжения рассчитаны значения поверхностной активности по Ребиндеру макромолекул сополимеров и смеси с поликислотой (таблица 1). В таблице 1 также

представлены значения стандартной свободной энергии адсорбции этих же веществ, рассчитанные из значений поверхностной активности макромолекул.

Таблица 1 – Физико-химические параметры адсорбционных слоев сополимеров Н-АМС-ВБЭ, ВЭМЭА - Na-АМПС и их смесей с ПМАК и ПАК при 298 К

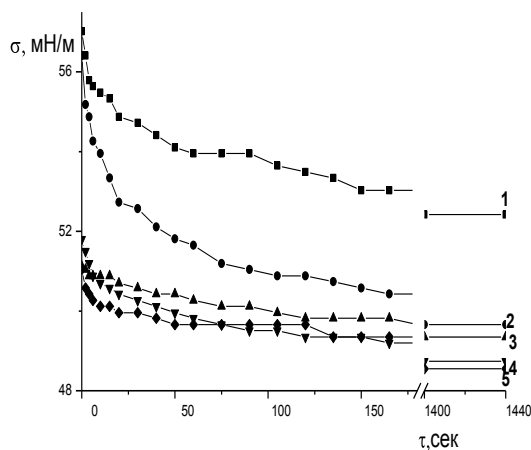
Вещество	$\frac{\Delta_{\text{ads}}G_{298}^0}{\hat{\epsilon} \hat{A} \hat{\epsilon}}$ $\hat{m} \hat{i} - \hat{i} \hat{\epsilon} \hat{u}$	$G_{\text{Re}} \times 10^{-3}$ , $\text{мН} \cdot \text{м}^{-1} / \text{кмоль} \cdot \text{м}^{-3}$
ПМАК	-21.7±0.1	6.4±0.3
Н-АМПС–ВБЭ	-22.9±0.1	10.5±0.3
Поликомплекс Н-АМПС–ВБЭ с ПМАК	-24.7±0.1	21.3±0.3
ПАК	-21,4±0.1	5,6±0.3
Na-АМПС -ВЭМЭА	-21,9±0.1	6,9±0.3
Поликомплекс ВЭМЭА - Na-АМПС с ПАК	-24,7±0.1	22,0±0.3

Вышеприведенные результаты свидетельствуют о том, что поверхностная активность макромолекул в смесях полиэлектролитов всегда больше, чем в растворах индивидуальных полиэлектролитов. Причем при добавлении к раствору сополимера раствора другого полиэлектролита имеет место синергетическое увеличение  $G_{\text{Re}}$  макромолекул, т.е. поверхностная активность макромолекул в смесях больше суммы поверхностных активностей макромолекул в растворах индивидуальных полиэлектролитов:

$$G_{\text{Re}}(\text{ВЭМЭА} - \text{Na-АМПС} - \text{ПАК}) > G_{\text{Re}}(\text{ВЭМЭА} - \text{Na-АМПС}) + G_{\text{Re}}(\text{ПАК}).$$

$$G_{\text{Re}}(\text{Н-АМПС–ВБЭ} - \text{ПМАК}) > G_{\text{Re}}(\text{Н-АМПС–ВБЭ}) + G_{\text{Re}}(\text{ПМАК}).$$

Из данных таблицы 1 очевидно, что в смесях сополимера с другим полиэлектролитом стандартная свободная энергия адсорбции макромолекул всегда меньше, чем  $\Delta_{\text{ads}}G_{298}^0$  в растворах отдельных полиэлектролитов. Следовательно, с точки зрения термодинамики, адсорбция макромолекул из растворов смесей указанных полиэлектролитов идет предпочтительнее, чем адсорбция из растворов индивидуальных полиэлектролитов.



Концентрация сополимера в растворе  $5 \cdot 10^{-3}$  осново-моль/л

Рисунок 3– Тензиограммы водных растворов в смесях сополимера ВЭМЭА - Na-АМПС с ПАК при различных соотношениях полиэлектролитов (n, осново-моль):  $n = [\text{ПАК}] / [\text{ВЭМЭА} - \text{Na-АМПС}]$ : 0,2 (1); 0,4 (2); 0,6 (3); 0,8 (4); 1,0 (5)

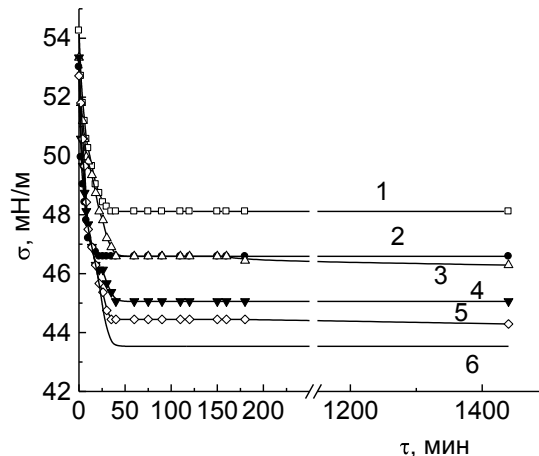
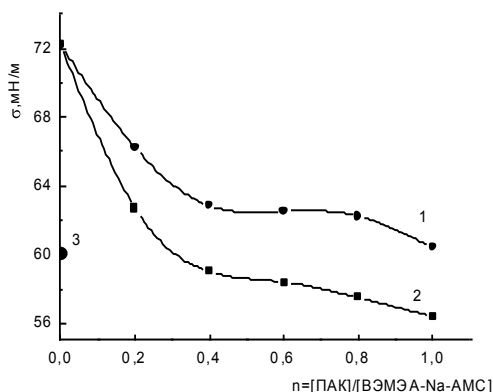


Рисунок 4 – Тензиограммы водных растворов в смеси сополимера ВБЭ -Н-АМПС (1) и его смесей с ПМАК при различных относительных концентрациях полиэлектролитов(n, осново-моль):  $n = [\text{ПМАК}] / [\text{ВБЭ-НАМПС}]$ : 0.2(1); 0.4(2); 0.6(3); 0.8(4); 1.0(5); 1.2(6).



Концентрация сополимера в растворе  $5 \cdot 10^{-3}$  осново-моль/л

Рисунок 5 - Изотермы поверхностного натяжения водных растворов ПАК (1) и ее смесей с сополимером ВЭМЭА - Na-АМПС (2), поверхностное натяжение водного раствора сополимера ВЭМЭА – Na- АМПС (3) .

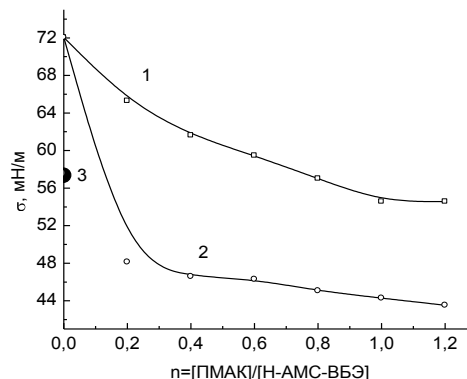


Рисунок 6– Изотермы поверхностного натяжения водных растворов ПМАК (1) и ее смесей с сополимером ВБЭ -Н-АМПС (2), поверхностное натяжение водного раствора сополимера ВБЭ -Н-АМПС (3) .

Таким образом можно заключить, что сополимеры ВБЭ- Н-АМС и ВЭМЭА- Na-АМС в водных растворах способны взаимодействовать с анионными полиэлектролитами по кислотно-основному механизму и путем образования водородных связей. При этом из-за усиления внутри- и межмакромолекулярных гидрофобных взаимодействий в ходе интерполимерных реакций взаимодействия образуются частицы поликомплекса с компактной структурой.

Следует отметить, что интерполимерные комплексы ВЭМЭА- Na-АМС –ПАК и ВБЭ- Н-АМПС- ПМАК мало отличаются по значениям поверхностной активности и стандартной свободной энергией адсорбции.

#### Литература

- 1 Зезин А.Б., Кабанов В.А. // Успехи химии. – 1982. - Т. 56. - С. 1447 - 1452.
- 2 Бектуров Е.А., Бимендина Л.А. Интерполимерные комплексы. - Алма-Ата: Наука, 1977. - 264 с.
- 3 Khutoryanskiy V.V., Staikos G. - 2009. World Scientific/ ISBN 978-981-270-785-7. - 376 pp.
- 4 Е.М.Шайхутдинов, С.Х.Хусаин, К.Ж.Абдиев, Н.Ж.Сейткалиева. // Высокомолек. соединения. А, Т.49, №5. 2007. - С.874-883.
- 5 А.Ж.Женисова. Диссертация канд. хим. наук. Алматы: КазНУ. 2006.
- 6 Пчелин В.А., Кульман Р.А. // Высокомолек. соединения. - 1961. - Т. 3А, № 5. - С. 768 - 773.

#### ЖӘЙ ВИНИЛ ЭФИРЛЕРІНІҢ ПОЛИАКРИЛ ЖӘНЕ ПОЛИМЕТАКРИЛ ҚЫШҚЫЛДАРЫМЕН ИНТЕРПОЛИМЕРЛІК КОМПЛЕКСТЕРІ

**Е.М. Шайхутдинов, Н.Ж. Сейткалиева, А.Ж. Женисова, С.Х. Хусаин, А.А. Тұрғанбаева**

Жәй винил эфирлерінің (моноэтаноламиннің винил эфирі, винилбутил эфирі) және 2-акриламид-2-метилпропансульфон қышқылының негізінде алынған сополимерлердің полиакрил және полиметакрил қышқылдарымен макромолекулааралық әрекеттесулері зерттелді. Интерполимерлік әрекеттесулердің сулы ертінді-ауа бөліну шекарасындағы полимерлердің адсорбциясына әсері зерттелді. Макромолекулалардың беттік активтіліктерінің синергетикалық артуы сополимер-қышқыл арасында интерполимерлік комплекс түзілуімен түсіндіріледі.

#### INTERPOLYMER COMPLEXES OF VINYL ETHER COPOLYMER WITH POLYACRYLIC AND POLYMETHACRYLIC ACIDS.

**E.M. Shaikhutdinov, N.Zh. Seitkaliyeva, A.Zh. Zhenisova, S.Kh. Khussain, A.A. Turganbaieva.**

The interactions between macromolecules of copolymers based on vinyl ethers (vinyl ether of monoethanolamine and vinyl buthyl ether) and 2-acryloilamido-2-methylpropanesulphonic acid with polyacrylic and polymethacrylic acid and, as well as study the effect of interpolymer interactions in the adsorption of polymers at the aqueous solution-air interface were investigated. The observed synergistic increase in surface activity of macromolecules into polyelectrolyte mixtures explained by the formation of interpolymer complexes polyacid - copolymer.