

УДК 541.64:678.744

Е. М. ШАЙХУТДИНОВ, К. Б. МУСАБЕКОВ, К. Ж. АБДИЕВ,
С. Х. ХУСАИН, Н. Ж. СЕЙТКАЛИЕВА, А. Ж. ЖЕНИСОВА

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА СВОЙСТВА СОПОЛИМЕРА 2-АКРИЛАМИДО-2-МЕТИЛПРОПАНСУЛЬФОНАТА НАТРИЯ И ВИНИЛОВОГО ЭФИРА МОНОЭТАНОЛАМИНА И ЕГО ПОЛИКОМПЛЕКСОВ

Изучено влияние температуры на свойства водных растворов сополимера натриевой соли 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновой кислоты с виниловым эфиром моноэтанолamina и его интерполимерных комплексов с полиакриловой кислотой и поли-N,N-диметил-N,N-диаллиламмоний хлоридом методами измерения поверхностного натяжения, потенциметрического и вискозиметрического титрования растворов. Установлено, что повышение температуры приводит к усилению гидрофобных взаимодействий между углеводородными радикалами и тем самым к компактизации макромолекул поликомплексов.

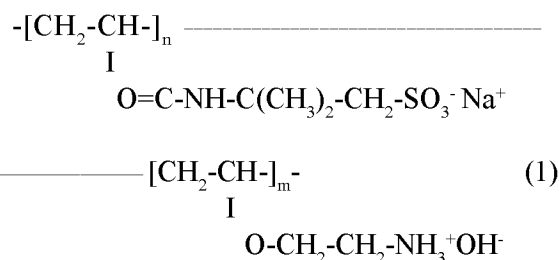
Сополимеры на основе 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновой кислоты и их поликомплексы представляют большой теоретический и практический интерес, так как они могут применяться в качестве сгустителей, флокулянтов, флотореагентов и стабилизаторов дисперсных систем [1–3]. При этом на физико-химические и поверхностные свойства указанных сополимеров и их поликомплексов существенно влияют мольный состав, качество растворителя, температура и межмакромолекулярные реакции [4–6].

В работе [7] исследовано влияние температуры на поверхностное натяжение водных растворов комплексов поликарбонных (полиакриловой (ПАК) и полиметакриловой (ПМАК)) кислот с поли-N-винилпирролидоном (ПВП). Обнаружен рост поверхностной активности макромолекулярных комплексов с повышением температуры, что свидетельствует о положительном влиянии температуры на интерполимерные взаимодействия и адсорбцию макромолекул полимеров на границе раздела фаз.

Целью данной работы является исследование влияния температуры на поверхностное натяжение водных растворов сополимера натриевой соли 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновой кислоты и винилового эфира моноэтанолamina (СП Na-АМС-ВЭМЭА) и комплексов сополимера с полиакриловой кислотой (ПАК) и поли-N,N-диметил-N,N-диаллиламмоний хлоридом (ПДМДААХ).

Экспериментальная часть

Объекты исследования. Методика синтеза и очистки СП Na-АМС-ВЭМЭА



описана в работе [8].

Для исследования использован сополимер, полученный путем сополимеризации эквимольной смеси мономеров. Состав сополимера, определенный методом элементного анализа, соответствовал $[\text{Na-АМС}] : [\text{ВЭМЭА}] = 83:17$ (мол. %).

ПДМДААХ с молекулярной массой $7 \cdot 10^4$ производства ПО “Каустик” (г. Стерлитамак, Россия) очищен переосаждением из водного раствора ацетоном.

Фракция ПАК промышленного производства (г. Дзержинск, Россия) (степень чистоты не менее 98 мас. %) использована без дополнительной очистки. Молекулярная масса равна $4 \cdot 10^5$.

Методы исследования. Поверхностное натяжение в водных растворах полимеров определяли модифицированным методом погружения пластинки Вильгельми [9], используя платиновую пластинку с шероховатой поверхностью и размером (0,015x0,015x0,0005) м.

Для каждого раствора σ измеряли вначале в течение первых трех часов после погружения пластинки и после этого, не вытаскивая пластинку, раствор оставляли на сутки, затем измеряли равновесные значения поверхностного натяжения при заданной температуре. Из трех измерений σ выбирали среднее значение. Погрешность измерения поверхностного натяжения не превышала $\pm 0,3$ мН/м.

Потенциометрическое титрование растворов проводили в термостатированной с точностью $\pm 0,2^\circ\text{C}$ стеклянной ячейке с помощью рН-метра Testo 230. Точность измерений рН $\pm 0,1$.

Вязкость растворов полимеров определяли в вискозиметре Убеллоде с висязим уровнем, термостатированном с точностью $\pm 0,2^\circ\text{C}$. Время истечения воды 110 с.

Методика получения комплексов. Комплексы полимеров получали путем постепенного добавления водного раствора одного полимера в раствор другого при заданной температуре и интенсивном перемешивании. Растворы отдельных полимеров готовили накануне исследования и использовали в течение последующих двух дней. При расчете осново-мольной концентрации (со-)полимера в растворе за молярную массу брали среднюю массу структурных единиц макромолекулы (осново-моль/л). Осново-мольное соотношение полиэлектролитов в смесях составило $n = [\text{ПАК}]/[\text{СП Na-AMC-ВЭМЭА}] = 0,5$ и $n = [\text{ПДМДААХ}]/[\text{СП Na-AMC-ВЭМЭА}] = 0,4$. Растворы полимеров готовили в дистиллирован-

ной воде с удельной электропроводностью $3,4 \times 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \text{ м}^{-1}$ при 298 К.

Результаты и их обсуждение

В ранней работе [10] нами было исследовано комплексобразование в водных растворах смесей СП Na-AMC-ВЭМЭА с ПАК и ПДМДААХ. Показано, что в смеси сополимера с ПАК комплексобразование осуществляется силами электростатических взаимодействий между аммониевыми катионами сополимера и карбоксилатанионами ПАК, а в смеси сополимера с ПДМДААХ – в результате взаимодействия сульфонат анионов сополимера с аммониевыми катионами второго полиэлектролита. Образующиеся при этом поликомплексы имеют составы $[\text{СП Na-AMC-ВЭМЭА}] : [\text{ПАК}] = 1,0 : 0,5$ и $[\text{СП Na-AMC-ВЭМЭА}] : [\text{ПДМДААХ}] = 1,0 : 0,4$ в расчете на моль мономерных звеньев полимеров.

На рис. 1, а, б представлена кинетика снижения σ водных растворов смесей СП Na-AMC-ВЭМЭА с ПАК и ПДМДААХ. Из рисунка следует, что равновесные значения поверхностного натяжения растворов сополимера и его смесей с полиэлектролитами устанавливаются в течение нескольких часов, что характерно для высокомолекулярных ПАВ [4]. При этом с ростом температуры наблюдается некоторое замедление установления равновесного значения поверхностного натяжения растворов в системе сополимер-ПАК.

Из равновесных значений поверхностного

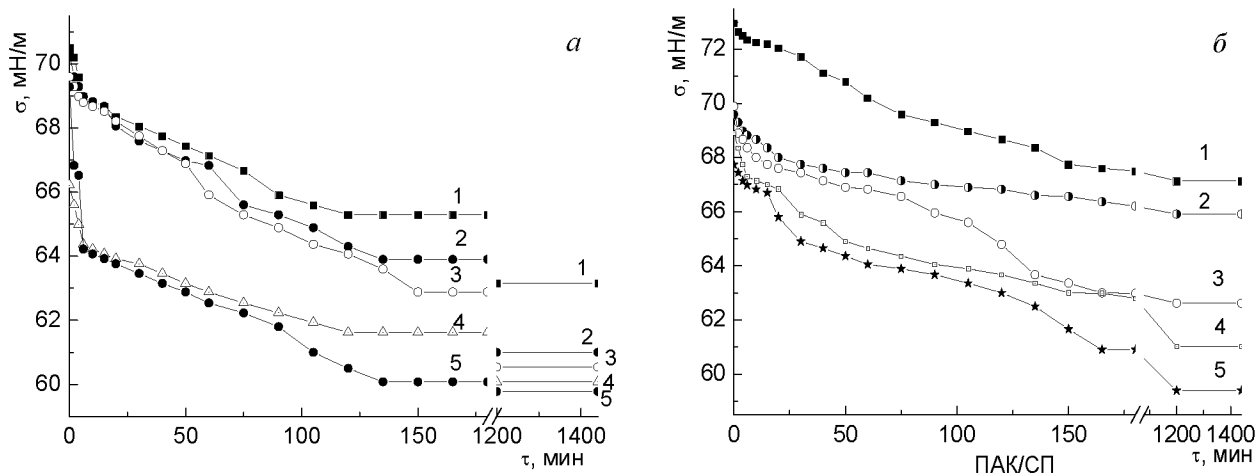


Рис. 1. Кинетика снижения поверхностного натяжения водных растворов смесей СП Na-AMC-ВЭМЭА с ПДМДААХ и ПАК при различных температурах (К): 288 (1); 293 (2); 303 (3); 313 (4) и 323 (5). $[\text{СП Na-AMC-ВЭМЭА}] = 5 \cdot 10^{-3}$ осново-моль/л. В смеси: а – $n = [\text{ПДМДААХ}]/[\text{СП Na-AMC-ВЭМЭА}] = 0,4$; б – $n = [\text{ПАК}]/[\text{СП Na-AMC-ВЭМЭА}] = 0,5$

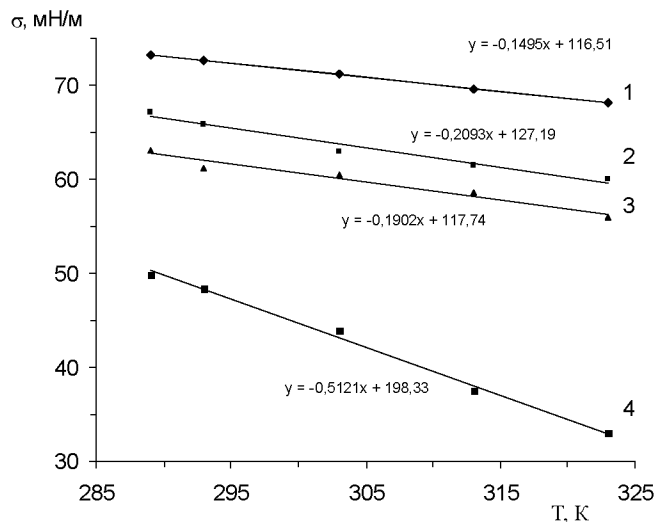


Рис. 2. Температурные зависимости поверхностного натяжения воды (1), водных растворов СП Na-АМС-ВЭМЭА (2) и его смесей с ПДМДААХ (3) и ПАК (4).

В смесях $n = [\text{ПДМДААХ}] / [\text{СП Na-АМС-ВЭМЭА}] = 0,4$ и $n = [\text{ПАК}] / [\text{СП Na-АМС-ВЭМЭА}] = 0,5$.
 $[\text{СП АМС-Na-ВЭМЭА}] = 5 \cdot 10^{-3}$ осново-моль/л

натяжения (после 24 ч) были построены изобары $s=f(T)$ (рис. 2). На этом рисунке также представлены литературные данные влияния температуры на поверхностное натяжение воды [11]. Из изобар видно, что с повышением температуры линейно уменьшается поверхностное натяжение воды и водных растворов сополимера и его смесей с ПАК и ПДМДААХ. Следует отметить, что в системе СП Na-АМС-ВЭМЭА – ПАК с повышением температуры s раствора снижается более резко, чем в растворах индивидуального сополимера или его смеси с ПДМДААХ.

На рис. 3 представлены кривые зависимости pH водных растворов сополимера и его смесей с полиэлектролитами от температуры. При повышении температуры для растворов СП Na-АМС-ВЭМЭА и его смеси с ПДМДААХ наблюдается некоторое уменьшение, а в смеси с ПАК, наоборот, увеличение pH среды.

Ранее нами было обнаружено [10], что рост pH среды в системе СП Na-АМС-ВЭМЭА – ПАК происходит тогда, когда в раствор поликислоты постепенно добавляют сополимер, а при изменении порядка добавления, наоборот, отмечается падение pH среды. Такое изменение кислотности раствора полимера в ходе добавления второго полиэлектролита можно объяснить взаимодействием карбоксильных групп поликислоты

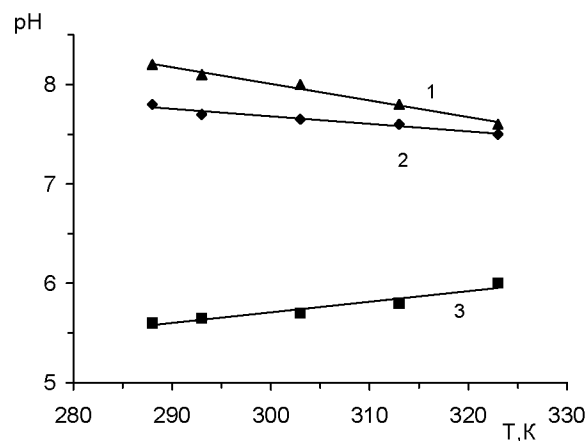
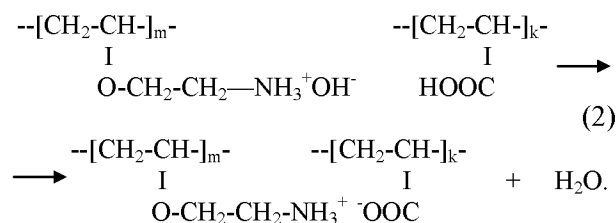


Рис. 3. Влияние температуры на pH водных растворов СП Na-АМС-ВЭМЭА (1) и его смесей с ПАК (2) и ПДМДААХ (3).

В смесях $n = [\text{ПДМДААХ}] / [\text{СП Na-АМС-ВЭМЭА}] = 0,4$ и $n = [\text{ПАК}] / [\text{СП Na-АМС-ВЭМЭА}] = 0,5$.
 $[\text{СП Na-АМС-ВЭМЭА}] = 5 \cdot 10^{-3}$ осново-моль/л

ты и аммониевых групп сополимера по кислотно-основному механизму. Например, водный раствор СП Na-АМС-ВЭМЭА имеет щелочную среду благодаря ионизации его аммониевых групп по основному механизму. При добавлении ПАК в раствор сополимера карбоксильные группы поликислоты взаимодействуют с аммониевыми группами сополимера по кислотно-щелочному механизму.



В результате этого концентрация гидроксид-анионов в растворе сополимера уменьшается – pH среды падает:

Водный раствор ПАК имеет кислую среду вследствие ионизации карбоксильных групп по кислотному механизму. При добавлении СП Na-АМС-ВЭМЭА в раствор поликислоты карбоксильные группы также взаимодействуют с аммониевыми группами, в результате чего концентрация водород-ионов в растворе поликислоты сокращается – pH среды растет.

В системе СП Na-АМС-ВЭМЭА – ПДМДААХ pH среды уменьшается тогда, когда в ра-

створ сополимера добавляют полиоснования. Следовательно, принимая во внимание эти сведения и анализируя данные рис. 3, можно констатировать, что повышение температуры усиливает электростатические взаимодействия между полиэлектролитами в системах СП АМС-Na-ВЭМЭА – полиэлектролит.

На рис. 4 представлены кривые зависимости приведенной вязкости водных растворов СП Na-АМС-ВЭМЭА, ПАК и их смесей от температуры. Как видно из рисунка, при повышении температуры вязкость растворов отдельных полиэлектролитов и их комплексов уменьшается,

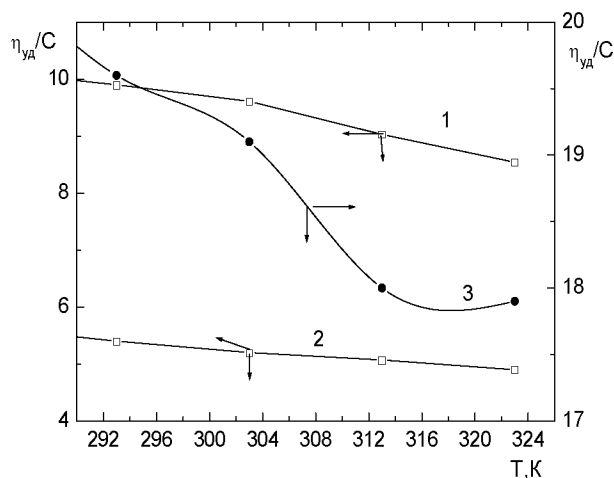


Рис. 4. Температурные зависимости приведенной вязкости водных растворов СП Na-АМС-ВЭМЭА (1), ПАК (2) и их смесей (3).

В смеси $n = [\text{ПАК}] / [\text{СП Na-АМС-ВЭМЭА}] = 0,5$.
 $[\text{СП Na-АМС-ВЭМЭА}] = 5 \cdot 10^{-3}$ осново-моль/л

причем в системе сополимер – ПАК вязкость снижается более резко, чем в растворах отдельных полимеров.

В работе [12] исследовано влияние температуры на удельную вязкость, удельную электропроводность и концентрацию водородных ионов водных растворов полиметакриловой кислоты (ПМАК) и ее Na-солей различной степени нейтрализации в интервале температур от 20 до 60°C. При этом при температуре 35°C существует конформационный переход макромолекулы ПМАК из менее свернутой в более свернутую форму.

Влияние температуры (в интервале от 20 до 80°C) на свойства водных растворов ПАК, ПМАК, сополимера метакриловой кислоты и бутилметакрилата (СП МАК-БМА), гидрохлоридов поли-2-метил-5-винилпиридина (ПМВП) и

сополимера 2-метил-5-винилпиридина с БМА (СП МВП-БМА) в присутствии 0,1 n NaCl изучено в [13]. Обнаружено, что если с ростом температуры в растворах ПАК характеристическая вязкость увеличивается, то в растворах остальных указанных полиэлектролитов, наоборот, уменьшается. Это свидетельствует о компактизации клубков полиэлектролитов благодаря усилению гидрофобных взаимодействий.

Известно [14, 15], что большой вклад в стабилизацию поликомплексов вносят гидрофобные взаимодействия между углеводородными радикалами полимеров. Гидрофобные взаимодействия – эндотермический процесс, и в результате таких взаимодействий макромолекулы приобретают более компактную структуру, что приводит к снижению вязкости водных растворов. Снижение вязкости в данном случае свидетельствует об усилении гидрофобных взаимодействий между углеводородными радикалами в макромолекулах СП Na-АМС-ВЭМЭА, ПАК и их комплексов.

Существенное влияние температуры на вязкости водных растворов комплекса СП Na-АМС-ВЭМЭА – ПАК становится понятным, если учесть экранирование полярных функциональных групп в ходе интерполиэлектролитных взаимодействий. В результате этого частицы интерполимерных комплексов становятся более гидрофобизированными по сравнению с макромолекулами отдельных полиэлектролитов, входящих в его состав.

Согласно второму началу термодинамики полная поверхностная энергия конденсированных систем (U_s) равна сумме энергии Гиббса (G_s) и теплоты образования (q_s) поверхности [11]:

$$U_s = G_s + q_s = G_s + T S_s, \quad (3)$$

где индекс s означает отнесение потенциалов к единице площади поверхности; S_s – удельная энтропия поверхности; T – абсолютная температура.

Учитывая, что при постоянном давлении

$$G_s = s \quad \text{и} \quad S_s = -\left(\frac{\partial G_s}{\partial T}\right)_p = -\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p, \quad (4)$$

из уравнения (3) получаем уравнение Гиббса–Гельмгольца:

$$U_s = s - T \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p. \quad (5)$$

Таким образом, согласно уравнению (5) для определения полной (внутренней) поверхностной энергии необходимо знать температурную зависимость поверхностного натяжения.

В данной работе из тангенса угла наклона температурных зависимостей поверхностного натяжения водных растворов исследованных полиэлектролитов и их интерполимерных комплексов (см. рис. 2) рассчитаны значения удельной поверхностной энтропии [11] S_s , мДж/м² К: H₂O – 0,15; СП Na-АМС-ВЭМЭА – 0,21; СП Na-АМС-ВЭМЭА – ПДМДААХ – 0,19; СП Na-АМС-ВЭМЭА – ПАК – 0,51.

Значения полной поверхности энергии систем приведены в таблице.

Энергетические параметры (мДж/м ²) поверхностей воды [11], водных растворов сополимера Na-АМС-ВЭМЭА и его комплексов с ПДМДААХ и ПАК при 298 К			
Вещество	U_s	s	$T\chi S_s$
H ₂ O	118,2	72,0	46,2
СП Na-АМС-ВЭМЭА	127,5	64,5	63,0
СП Na-АМС-ВЭМЭА – ПАК	198,0	46,0	152,0
СП Na-АМС-ВЭМЭА – ПДМДААХ	117,5	61,3	56,6

Из приведенных данных следует, что присутствие сополимера и его интерполимерных комплексов в воде приводит к увеличению поверхностной энтропии системы. Очевидно, что по сравнению с чистой водой в водных растворах сополимера и его интерполимерных комплексов с ПАК и ПДМДААХ весомый вклад в полную поверхностную энергию вносит энтропийная составляющая – теплота образования поверхности. Это указывает на значительную роль гидрофобных взаимодействий в процессе адсорбции СП Na-АМС-ВЭМЭА и его комплексов с ПАК и ПДМДААХ на границе раздела водный раствор–воздух. С ростом температуры гидрофобные взаимодействия усиливаются, что, в свою очередь, приводит к дальнейшему скручиванию (компактизации) макромолекул. Усиление гидрофобных взаимодействий вызывает рост электростатических сил взаимодействия между противоположно заряженными полярными группами полиэлектролитов из-за уменьшения расстояния между ними. Все это в совокупности приводит к повышению поверхностной активности макромолекул СП Na-АМС-ВЭМЭА и его поликомплексов с ПАК и ПДМДААХ.

Для оценки вклада гидрофобных взаимодействий в образование и стабилизацию комплексов сополимеров на основе 2-акриламидо-2-метил-пропансульфоновой кислоты и простых ви-

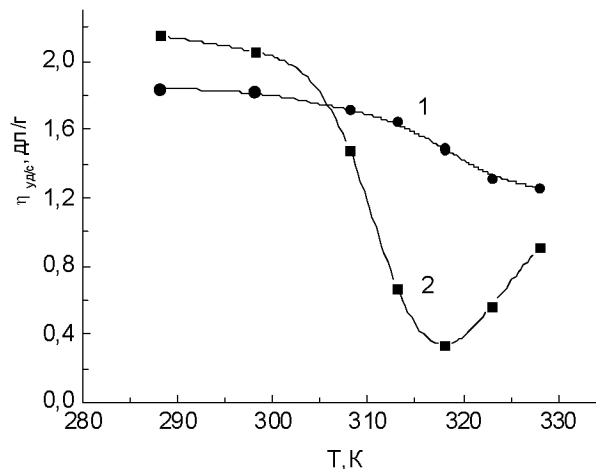


Рис. 5. Температурные зависимости приведенной вязкости водных растворов смесей СП Na-АМС-ВЭМЭА с ПДМДААХ в присутствии 8 М мочевины (1) и без нее (2). [СП Na-АМС-ВЭМЭА] = 5·10⁻³ осново-моль/л. В смеси $n = [\text{ПДМДААХ}]/[\text{СП Na-АМС-ВЭМЭА}] = 0,5$

ниловых эфиров с другими полиэлектролитами нами изучено влияние температуры на приведенную вязкость водных растворов смесей сополимера 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновой кислоты и винилбутилового эфира (СП Na-АМС-ВЭМЭА) с ПДМДААХ в присутствии 8 М мочевины – реагента, разрушающего гидрофобные взаимодействия [16,17] (рис. 5).

Из рис. 5 следует, что в присутствии мочевины компактизирующее действие температуры на макромолекулы поликомплексов действительно снижается. Это подтверждает заключение о вкладе гидрофобных взаимодействий в образование и адсорбции интерполимерных комплексов сополимеров на основе производных акриламида и простых виниловых эфиров.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мягченков В.А., Проскурина Г.В., Булидорова Г.В. // Химия и технология воды. 2001. Т. 23, № 3. С. 285.
2. Куренков В.Ф., Снегирев С.В., Чурикова Ф.И. // Журн. прикл. хим. 2001. Т. 74, № 3. С. 435.
3. Шайхутдинов Е.М., Абдиев К.Ж., Хусаин С.Х., Сейткалиева Н.Ж. Способ флокуляции гидрозолей. Полож. решение Казпатента от 13.08.2002 по заявке № 2001/1632.1 от 11.12.2001.
4. Мусабеков К.Б., Жубанов Б.А., Измайлова В.Н., Сумм Б.Д. Межфазные слои полиэлектролитов. Алма-Ата: Наука, 1987. 112 с.
5. Шайхутдинов Е.М., Абдиев К.Ж., Женисова А.Ж., Хусаин С.Х., Толендина А.К. // Докл. НАН РК. 2005. № 2. С. 39-46.
6. Шайхутдинов Е.М., Абдиев К.Ж., Сейткалиева Н.Ж.,

Хусаин С.Х., Кайназарова Р.Н. // Вестн. НАН РК. 2005. №4. С. 66-69.

7. Абдиев К.Ж., Журсумбаева М.Б., Шайхутдинов Е.М., Хусаин С.Х. // Изв. МОН, НАН РК. Сер. химич. 2002. № 2. С. 30-34.

8. Сейткалиева Н.Ж., Хусаинова С.Х., Абдиев К.Ж. // Труды междунард. конференции «Молодые ученые – 10-летию независимости Казахстана». Алматы, 2001. Ч. 1. С. 762-765.

9. Пчелин В.А. // Заводская лаборатория. 1973. № 11. С. 1359-1362.

10. Шайхутдинов Е.М., Абдиев К.Ж., Хусаин С.Х., Сейткалиева Н.Ж., Идрисова Р. // Докл. НАН РК. 2005. № 2. С. 13-21.

11. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. М.: Химия. 1982. С. 27-30.

12. Уразовский С.С., Слюсарев И.Т. // Высокомолек. соед. 1961. Т. 3, № 3. С. 420-425.

13. Айдарова С.Б., Мусабеков К.Б. // Изв. АН КазССР. Сер. хим. 1980. № 4. С. 81-86.

14. Зезин А.Б., Кабанов В.А. // Успехи химии. 1982. Т.

51, вып. 9. С. 1447-1483.

15. Бектуров Е.А., Бимендина Л.А. Интерполимерные комплексы. Алма-Ата: Наука, 1978.

16. Пчелин В.А. Гидрофобные взаимодействия в дисперсных системах. М.: Химия. 1971. 120 с.

17. Измайлова В.Н., Ямпольская Г.П., Сумм Б.Д. Поверхностные явления в белковых системах. М.: Химия, 1988. 240 с.

Резюме

Ерітіндінің беттік керілуін өлшеу, потенциометрлік және вискозиметрлік титрлеу әдістері арқылы 2-акриламид-2-метилпропансульфон қышқылының натрий тұзы мен моноэтанол-аминнің винил эфирімен сополимерінің және оның полиакрил қышқылымен, N,N-полидиметилдиаллиламмоний хлоридімен поликомплекстерінің судағы ерітінділерінің қасиеттеріне температураның әсері зерттелді.

Summary

In this paper the influence of temperature on the surface properties of polyelectrolyte complexes of copolymer 2-acryloilamido-2-methylpropanesulphonate sodium – vinyl ether of monoethanolamine with polyacrylic acid and polydymethylallylammonychloride were studied by methods of surface tension measurement and viscosity of mixtured polymers solutions.