

## ВЛИЯНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ С ПОЛИМЕРАМИ НА ПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА СОПОЛИМЕРОВ 2-АКРИЛАМИДО-2-МЕТИЛПРОПАНСУЛЬФОНОВОЙ КИСЛОТЫ С ПРОСТЫМИ ВИНИЛОВЫМИ ЭФИРАМИ

Исследовано влияние комплексообразования с другими полимерами на поверхностные свойства сополимеров 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновой кислоты (Н-АМС) и простых виниловых эфиров (ПВЭ). Рассчитаны поверхностные активности и стандартные свободные энергии адсорбции ( $D_{\text{ads}}^0 G_{298}^0$ ) сополимеров и их поликомплексов с другими полимерами на границе раздела вода-воздух при 298 К. Установлено, что комплексообразование с другими полимерами приводит к росту поверхностной активности и уменьшению  $D_{\text{ads}}^0 G_{298}^0$  сополимеров.

Водорастворимые сополимеры на основе 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновой кислоты (Н-АМС) нашли широкое применение в качестве флокулянтов [1], регуляторов устойчивости дисперсных систем [2], адгезивов, антистатических агентов [3], загустителей [4], комплексообразователей [5] и т.д. Однако, несмотря на это коллоидно-химические свойства данных сополимеров и влияние различных факторов на них изучены недостаточно.

В данной работе рассмотрено влияние комплексообразования с другими полимерами на поверхностные свойства, в частности на адсорбцию, сополимеров Н-АМС с простыми виниловыми эфирами (ПВЭ) на границе раздела вода-воздух.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методика синтеза, очистки, определения мольного состава потенциометрическим титрованием водных растворов и элементного анализа сополимера Н-АМС с винилбутиловым эфиром (ВБЭ), сополимеров Na-АМС с виниловым эфиром моноэтаноламина (ВЭМЭА) и виниловым эфиром моноэтиленгликоля (ВЭМЭГ) представлены в работах [6, 7]. В работе использованы сополимеры со следующими мольными составами и характеристическими вязкостями в растворе 0.1 мас. % NaCl: 1) Н-АМС–ВБЭ (70:30 мол. %) и  $[\eta]=0.35$  дл/г; 2) Na-АМС–ВЭМЭА (61:39 мол. %) и  $[\eta]=2.10$  дл/г; 3) Na-АМС–ВЭМЭГ (70:30 мол. %) и  $[\eta]=6.2$  дл/г.

Полиметакриловая кислота (ПМАК) синтезирована и очищена по известной методике [8]. Молекулярная масса фракции ПМАК определена вискозиметрически при 298 К в метаноле по уравнению  $[\eta]=24.2 \times 10^{-4} M^{0.51}$  [9]. В работе использована фракция ПМАК с молекулярной массой  $3 \cdot 10^5$ .

Полиакриловая кислота (ПАК) (Япония) с молекулярной массой  $4.5 \cdot 10^5$  (степень чистоты 98 мас. %) использована без дополнительной очистки.

Поли-N,N-диметил-N,N-диаллиламмоний хлорид (ПДМДААХ) производства АО «Каустик» (г. Стерлитамак, Россия) с молекулярной массой  $7 \cdot 10^4$  очищен путем переосаждения ацетоном из водного раствора и последующим высушиванием под вакуумом при 303 К.

Поверхностное натяжение ( $\sigma$ ) водных растворов полимеров и их смесей определено модифицированным методом Вильгельми [10], используя платиновую пластинку с шероховатой поверхностью.

Интерполимерные комплексы сополимеров получали путем постепенного добавления водного раствора одного полимера в водный раствор другого при интенсивном перемешивании [11]. Растворы отдельных полимеров готовили накануне исследования и использовали в течение последующих двух дней. При расчете концентрации полимера в растворе за молекулярную массу брали массу мономерного звена макромолекулы (осново-моль/л).

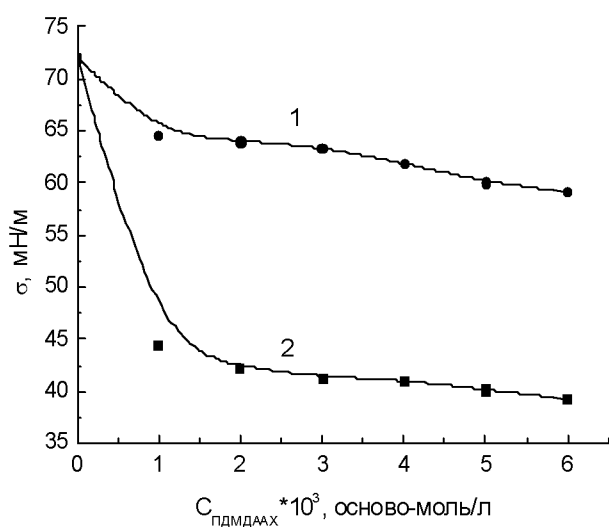


Рис. 1. Изотермы поверхностного натяжения водных растворов ПДМДААХ (1) и его смесей с сополимером Н-АМС-ВЭЭ (70:30 мол. %) (2).  $[\text{Н-АМС-ВЭЭ}]=0.092$  мас. %.  $T=298$  К.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В работах [7,12] изучены поверхностные свойства сополимеров Н(На)-АМС с ПВЭ и установлено, что эти сополимеры обладают повышенной поверхностной активностью по сравнению с гомологическим аналогом –поли-Н-АМС.

Как известно [13], в ходе интерполимерных реакций взаимодействия наблюдается изменение гидрофильно-липофильного баланса макромолекул в сторону увеличения гидрофобности, благодаря экранизации полярных функциональных групп макроцепей. Следовательно, интерполимерные реакции комплексообразования можно использовать в качестве инструмента для регулирования коллоидно-химических свойств сополимеров на основе Н-АМС.

На рисунках 1-4 представлены изотермы поверхностного натяжения водных растворов ПДМДААХ, ПМАК, ПАК и их смесей с сополимерами на основе Н-АМС. Как видно из рисунков, изотермы поверхностного натяжения растворов смесей сополимеров с полиэлектролитами всегда лежат ниже изотерм отдельных полиэлектролитов. Из изотерм  $\sigma = f(c)$  были рассчитаны поверхностные активности (со)полимеров и их смесей согласно Ребиндеру [14]:

$$G_{\text{Re}} = \lim_{c \rightarrow 0} \left( -\frac{d\sigma}{dc} \right)_{c \rightarrow 0}, \quad (1)$$

Далее рассчитаны стандартные свободные энергии адсорбции ( $\Delta_{\text{ads}} G_{298}^{\circ}$ ) (со)полимеров и их

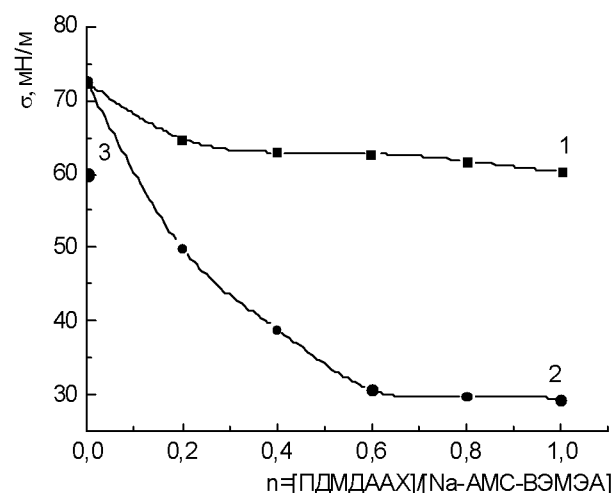


Рис. 2. Изотермы поверхностного натяжения водных растворов ПДМДААХ (1) и его смесей с сополимером Na-АМС-ВЭМЭА (61:39 мол. %) (2). 3 - поверхностное натяжение  $5 \cdot 10^{-3}$  осново-моль/л водного раствора сополимера Na-АМС-ВЭМЭА.  $[\text{Na-АМС-ВЭМЭА}] = 5 \cdot 10^{-3}$  осново-моль/л.  $T=298$  К

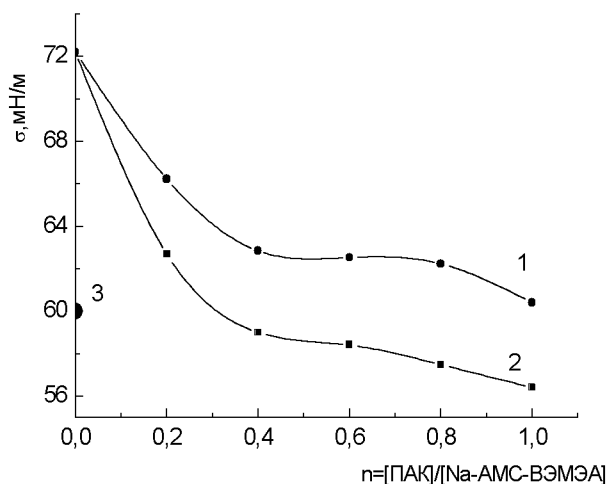


Рис. 3. Изотермы поверхностного натяжения водных растворов ПАК (1) и ее смесей с сополимером Na-AMC-VEMZA (61:39 мол. %) (2). 3-поверхностное натяжение  $5 \cdot 10^{-3}$  осново-моль/л водного раствора сополимера Na-AMC-VEMZA.  $[Na-AMC-VEMZA] = 5 \cdot 10^{-3}$  осново-моль/л.  $T=298K$

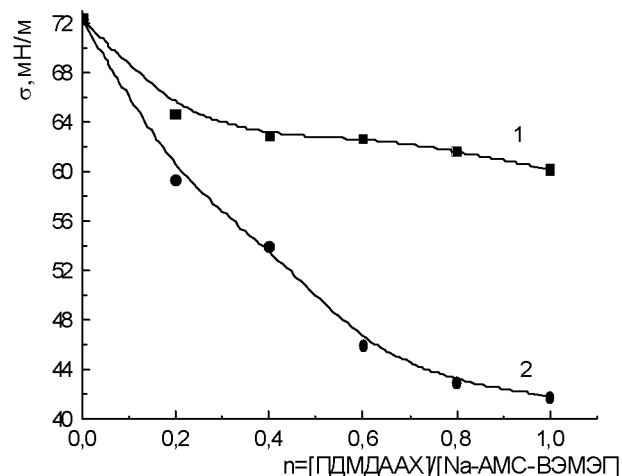


Рис. 4. Изотермы поверхностного натяжения водных растворов ПДМДААХ (1) и его смесей с сополимером Na-AMC-VEMZG (70:30 мол. %) (2).  $[Na-AMC-VEMZG] = 5 \cdot 10^{-3}$  осново-моль/л.  $T=298 K$

Таблица 1. Параметры адсорбционных слоев ПДМДААХ, ПМАК, сополимера Н-АМС-ВБЭ [12] и их комплексов.  $T= 298 K$

Компоненты	$G_{Re} \cdot 10^{-3}$ , ( $мН \cdot м^{-1}$ ) / (осново-кмоль $\cdot м^{-3}$ )	$\Delta_{ads} G_{298}^0$ , кДж /осново-моль
ПДМДААХ	$10.6 \pm 0.3$	$-23.0 \pm 0.1$
ПМАК	$6.4 \pm 0.3$	$-21.7 \pm 0.1$
Сополимер Н-АМС-ВБЭ	$10.5 \pm 0.3$	$-22.9 \pm 0.1$
Смесь сополимера Н-АМС-ВБЭ с ПДМДААХ	$42.5 \pm 0.3$	$-26.4 \pm 0.1$
Смесь сополимера Н-АМС-ВБЭ с ПМАК	$21.3 \pm 0.3$	$-24.7 \pm 0.1$

Таблица 2. Параметры адсорбционных слоев ПДМДААХ, ПАК, сополимеров Na-AMC-VEMZA, Na-AMC-VEMZG [7] и их комплексов.  $T= 298 K$

Компонент	$G_{Re} \times 10^{-3}$ , $мН \cdot м^{-1}$ /осново-кмоль $\cdot м^{-3}$	$\Delta_{ads} G_{298}^0$ , кДж/осново-моль
ПАК	$5.6 \pm 0.3$	$-21.4 \pm 0.1$
ПДМДААХ	$8.0 \pm 0.3$	$-22.0 \pm 0.1$
Сополимер Na-AMC-VEMZA	$6.9 \pm 0.3$	$-21.9 \pm 0.1$
Сополимер Na-AMC-VEMZG	$5.2 \pm 0.3$	$-21.2 \pm 0.1$
Смесь сополимера Na-AMC-VEMZA с ПАК	$22.0 \pm 0.3$	$-24.7 \pm 0.1$
Смесь сополимера Na-AMC-VEMZA с ПДМДААХ	$23.7 \pm 0.3$	$-24.8 \pm 0.1$
Смесь сополимера Na-AMC-VEMZG с ПДМДААХ	$10.8 \pm 0.3$	$-23.0 \pm 0.1$

комплексов, т.к. она является одной из важных характеристик самопроизвольного процесса накопления вещества на границе раздела фаз и служит мерой стремления поверхностно-активных макромолекул к адсорбции [15]:

$$\Delta_{ads} G_{298}^0 = -RT \ln G_{Re}. \quad (2)$$

Значения  $G_{Re}$  и  $\Delta_{ads} G_{298}^0$  представлены в таблицах 1 и 2.

Из табличных данных следует, что макромолекулы в смесях сополимеров с ПДМДААХ

и поликислотой обладают большей поверхностной активностью и меньшей стандартной свободной энергией адсорбции на границе водный раствор-воздух по сравнению с адсорбцией из растворов индивидуальных полимеров. Следовательно, можно утверждать, что с точки зрения термодинамики адсорбция макромолекул из водных растворов смесей сополимеров с полиэлектролитами более выгодный процесс, чем адсорбция макромолекул из водных растворов индивидуальных полиэлектролитов. При этом обнаруживается синергетическое увеличение поверхностной активности макромолекул в растворах смесей полимеров (кроме системы Na-АМС-ВЭМЭГ-ПДМДААХ), т.е. поверхностная активность макромолекул в смесях больше суммы поверхностных активностей макромолекул в растворах индивидуальных полиэлектролитов:  $G_{Re}(смеси) > G_{Re}(полиэлектролит) + G_{Re}(сополимер)$ .

Изменения адсорбционных свойств сополимеров в смесях с полимеров можно объяснить межмакромолекулярным взаимодействием. Ранее нами было изучено комплексообразование указанных сополимеров с поликислотой (ПМАК или ПАК) и ПДМДААХ в водных растворах [7,12]. В частности было установлено, что в смеси сополимера Na-АМС-ВЭМЭА с поликислотой комплексообразование осуществляется за счет электростатических сил притяжения между положительно заряженными аммониевыми группами сополимера и отрицательно заряженными карбоксильными группами поликислоты.

В смесях сополимеров Na-АМС-ВЭМЭА, Na-АМС-ВЭМЭГ и H-АМС-ВБЭ с ПДМДААХ электростатические взаимодействия происходят между сульфонат анионами сополимеров и четвертичными аммониевыми катионами ПДМДААХ. А в растворах смеси H-АМС-ВБЭ с ПАК комплексообразование осуществляется путем установления водородных связей между карбонильными группами поликислоты и сульфоновыми группами сополимера. Благодаря межмакромолекулярным взаимодействиям блокируются полярные функциональные группы полиэлектролитов, что в конечном итоге приводит к увеличению гидрофобности и, тем самым, к росту поверхностной активности макромолекул.

Таким образом, можно заключить, что интерполимерные реакции комплексообразования

могут быть использованы в качестве инструмента для регулирования поверхностных свойств сополимеров на основе H-АМС.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Проскурина В.Е., Мягченков В.А. // Журн. прикл. химии. 2000. Т. 73. Вып. 3. С. 499-504.
2. Куренков В.Ф., Надеждин И.Н., Желонкина Т.А., Хартан Х.Г., Лобанов Ф.И. // Журн. прикл. химии. 2006. Т. 79. Вып. 1. С. 144-147.
3. Шевцова С.А., Борханова Т.А., Желонкина Т.А., Куренков В.Ф. // Материалы конф. «Ш Кирпичниковские чтения». Казань: КГТУ, 2003. С. 308-311.
4. Куренков В.Ф., Сироткин Р.О., Берячкова Е.А., Хайруллин М.Р. // Журн. прикл. химии. 1998. Т. 71. № 9. С. 1533-1537.
5. Лисовцев В.В., Ростокин Г.А., Куликова А.Е. // Хим. пром.-сть. Серия «Акрилаты и поливинилхлорид». М.: НИИТЭХИМ. 1984. С. 1-20.
6. Женисова А.Ж., Абдиев К.Ж., Шайхутдинов Е.М., Хусаин С.Х., Идрисова Р. //Поиск. 2005. № 1. С. 5-9.
7. Сейткалиева Н.Ж. Новые сополимеры на основе 2-акриламидо-2-метилпропан-сульфоната натрия и простых виниловых эфиров. Дис.....канд. хим.наук. Алматы: Каз НУ. 2006. 124 с.
8. Некрасова Т.Н., Габриэлян А.Г., Птицын О.Б. // Высокомолекулярное соединение. 1968. Т.10. № 7. С. 297-301.
9. Wiederhorn N.W., Brown A. E. //J. Polym. Sci. 1952. V. 8. № 3. P. 652-657.
10. Пчелин В.А. //Заводск. лаборатория. 1973. № 11. С.1359-1362.
11. Кабанов В.А., Зезин А.Б. // Итоги науки и техники ВИНТИ АН СССР. «Органическая химия». Москва, 1984. Т. 5. С.189.
12. Женисова А.Ж. Синтез и исследование физико-химических свойств сополимеров на основе 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновой кислоты. Дис..... канд. хим. наук (на казахском языке). Алматы: Каз НУ. 2006. 114с.
13. Кабанов В.А., Паписов И.М. //Высокомолекулярное соединение. 1979. Т. 21. № 2. С. 243-261.
14. Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии. Ленинград: Химия. 1984. С. 78.
15. Бабак В.Г., Анчиоловский М.А., Вихорева Г.А., Луккина И.Г. //Коллоид. журн. 1996. Т. 58. № 2. С. 155-162.

#### Резюме

Бұл жұмыста 2-акриламид-2-метилпропансульфон қышқылы мен жай винил эфирлері (H-АМС-ПВЭ) сополимерлерінің басқа полимерлермен комплекс түзуінің олардың беттік қасиеттеріне әсері зерттелген. Сополимерлер мен олардың басқа полимерлермен комплекстерінің 298 К температурадағы беттік-активтіктері және стандартты еркін адсорбция энергиялары ( $D_{ads}G^0_{298}$ ) анықталды. Сонда поликомплекс түзілу барысында H-АМС-ПВЭ сополимерлерінің беттік-активтіктері жоғарылып, ал  $D_{ads}G^0_{298}$  шамасы кемитіндігі анықталды.

Казахский национальный технический университет им. К.И.Сатпаева Поступила 05.06.2007 г.