

*C.X.ХУСАИН*

## ИНТЕРПОЛИМЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ СОПОЛИМЕРОВ ВИНИЛОВОГО ЭФИРА МОНОЭТАНОЛАМИНА С ПОЛИАКРИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ

Получены интерполимерные комплексы(ИПК) сополимера винилового эфираmonoэтаноламина и 2-акриламидо-2-метилпропансульфоната натрия с полиакриловой кислотой..

Показано, что образование ИПК преимущественно происходит в результате возникновения водородной связи между макромолекулами.

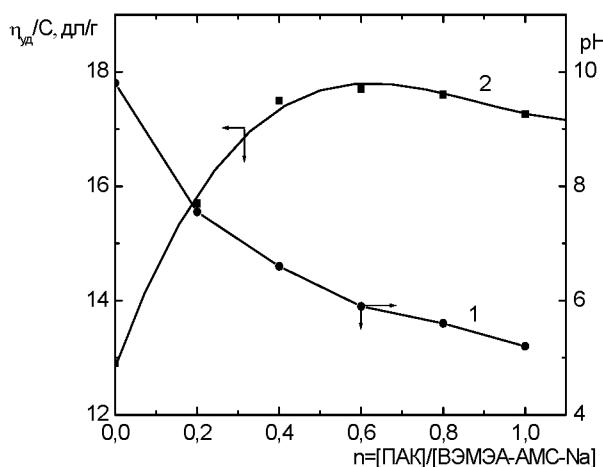
Для модификации свойств полимеров и расширения возможностей их практического применения все чаще используют интерполимерные реакции, приводящие к образованию полимер-полимерных комплексов (поликомплексов) [1]. Знание закономерностей изменения свойств полимеров в ходе интерполимерных реакций открывает широкую перспективу целенаправленного регулирования их физико-химических и поверхностных свойств, и тем самым получить высокомолекулярные соединения с уникальными свойствами, нехарактерными для индивидуальных полимеров. Из-за специфических свойств и простоты получения полиэлектролитные комплексы являются весьма привлекательными для практического использования, в частности, в качестве

структурообразователей почв, стабилизаторов коллоидных систем, в медицине и т.д. [2]. Поэтому представляет несомненный интерес исследование взаимодействия синтезированного нами ранее [3] сополимера винилового эфира monoэтаноламина (ВЭМЭА) и 2-акриламидо-2-метилпропансульфоната натрия (Na-АМС) с различными полиэлектролитами.

В настоящей работе исследован механизм комплексообразования сополимера ВЭМЭА – Na-АМС с полиакриловой кислотой (ПАК).

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Мономеры 2-акриламидо-2-метилпропансульфокислоту (Н-АМС) производства фирмы «Avocado» Research Chemicals Ltd (Швейцария), использовали без дополнительной очистки.



[ВЭМЭА – Na-AMC]= $5 \cdot 10^{-3}$  осново-моль/л. Т=298 К  
Рис. 1 – Изменение pH (1) и приведенной вязкости (2) водного раствора сополимера ВЭМЭА – Na-AMC при добавлении ПАК

Виниловый эфирmonoэтаноламина с содержанием основного продукта 99,5% в течение недели сушили свежепрокаленным поташом и дважды перегоняли в вакууме.  $T_{\text{кип}} = 390\text{K}/92\text{ кПа}$ ,  $n_D^{20} = 1.4382$ .

Полиакриловую кислоту (Япония) с молекулярной массой  $4.5 \cdot 10^5$  использовали без дополнительной очистки.

Методика проведения реакции сополимеризации винилового эфира monoэтаноламина (ВЭМЭА) с 2-акриламидо-2-метилпропансульфонатом натрия (Na-AMC) подробно описана в [3].

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

Интерполимерные комплексы получали путем постепенного добавления водного раствора одного полимера в водный раствор другого полимера при интенсивном перемешивании [3-5]. При расчете концентрации полимера в растворе за молекулярную массу брали массу мономерного звена макромолекулы (осново-моль/л).

Вязкость водных растворов полимеров определяли в вискозиметре Убеллоде с точностью  $\pm 0.5^\circ\text{C}$ .

Потенциометрическое титрование растворов проводили в терmostатированной стеклянной ячейке с точностью  $\pm 0.5^\circ\text{C}$ .

pH растворов контролировали с помощью pH-метра Testo 230. Точность измерения pH согласно паспорту фирмы-изготовителя  $\pm 0.01$ .

ИК-спектры поверхностных пленок полимеров и интерполимерных комплексов сняты на спектрометрах Satellite FTIR (Mattson, США) и «Avatar 370 CsJ» с Фурье-преобразователем в диапазоне частот (волновых чисел) 400-4000  $\text{cm}^{-1}$ .

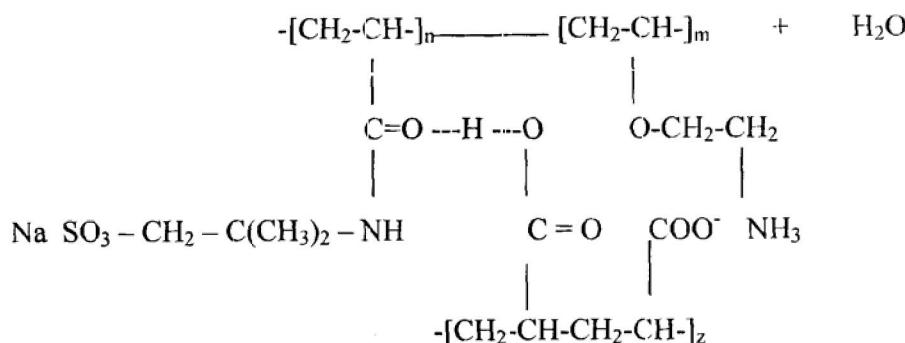
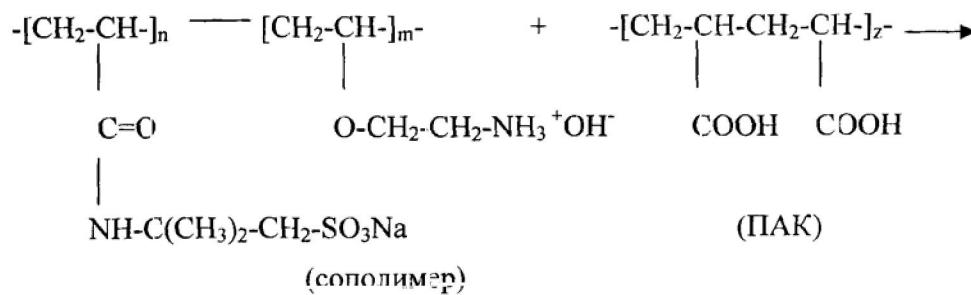
## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рисунке 1 представлены результаты потенциометрического и вискозиметрического титрования раствора сополимера ВЭМЭА-На-AMC раствором ПАК. Как видно из рисунка, 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, что приводит к снижению pH (кривая 1, рис.1). Увеличение приведенной вязкости раствора сополимера с ростом относительной концентрации ПАК в смеси (кривая 2, рис.1) 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 данного сополимера мольное содержание сульфонатных групп (83 мол. %) в несколько раз превышает количество аминогрупп (17 мол. %), макромолекулы сополимера в целом заряжены отрицательно.

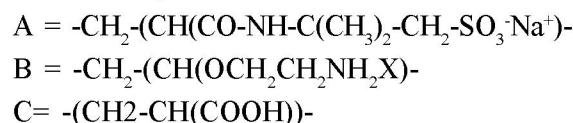
Как отмечалось выше, при добавлении ПАК в раствор сополимера ВЭМЭА – Na-AMC возможно конкурентное взаимодействие карбоксильных групп поликислоты с аминогруппами сополимера. В результате внутримолекулярные солевые связи в макромолекулах сополимера разрушаются, и вместо этого появляются межмакромолекулярные солевые связи между аминогруппами сополимера и карбоксильными группами поликислоты, что ведет к росту доли свободных отрицательно заряженных сульфонатных групп вдоль макроцепи сополимера. Это приводит к разворачиванию макромолекулярного клубка сополимера и к увеличению вязкости раствора. А свободные от интерполимерных взаимодействий сульфонатные группы обеспечивают растворимость поликомплекса в воде.

На образование полимерных комплексов между полиэлектролитами указывают также данные ИК-спектроскопии. Порошковые образцы для спектра комплекса ПАК – сополимер получены путем выпаривания водного раствора смеси полиэлектролитов с мольным составом  $n = [\text{ПАК}]/[\text{ВЭМЭА} - \text{Na-AMC}] = 0.5$  при комнатной температуре под вакуумом. В спектре ПАК обнаруживается характерная полоса поглощения C=O групп при частоте колебания  $1712 \text{ cm}^{-1}$  и широкая полоса поглощения в области частот  $2670 - 3135 \text{ cm}^{-1}$ , характерная для гидроксидных групп кислоты. А в спектре смеси ПАК с сополимером характерная полоса поглощения C=O групп смешена в сторону более высоких частот ( $1715 \text{ cm}^{-1}$ ) и кроме этого, присутствует широкая полоса поглощения в области частот  $1218 - 1044 \text{ cm}^{-1}$ , характерная для S=O групп. Эти данные свидетельствуют о взаимодействии сополимера ВЭМЭА – Na-AMC с ПАК.

Кроме того, существует большая вероятность взаимодействия макромолекулы ПАК, кроме аммониевых групп, еще и с карбонильной группой мономерного звена сополимера Na-AMC. В результате этого взаимодействия образование водородной связи между OH- карбоксильной группы ПАК и -C=O амидной группы сополимера Na-AMC-ВЭМЭА схематически можно представить следующим образом:



Для подтверждения предположения об образовании интерполимерного H-комплекса был применен **квантово-химический метод РМЗ** [6]. Полимеры моделировались тремя звенями, причем концевые CH<sub>2</sub>-группы заменялись на CH<sub>3</sub>. Сополимер был обозначен BAB, а полиакриловая кислота – CCC, где



где X = 1) аминогруппа сополимера не гидратирована; 2) аминогруппа сополимера гидратирована

Интерполимерный комплекс строился так, чтобы между фрагментом «A» и средним «C» была водородная связь. Это достигалось фиксацией длин связей C=O...H-O и дальнейшей предварительной оптимизацией методом молекулярной механики (ММ). Далее проводился квантово-химический расчет методом РМЗ молекул BAB, CCC и комплекса [BAB...CCC]. Ион натрия в расчете заменялся «спарклом» – частицей имеющей заряд +1 и радиус, равным ионному радиусу натрия, но не имеющему атомных волновых функций, т.е. взаимодействие спаркла с молекулами чисто кулоновское. Расчет интерполимерного комплекса проводился в двух вариантах: 1) с группами NH<sub>2</sub> (BAB), 2) с гидратиро-

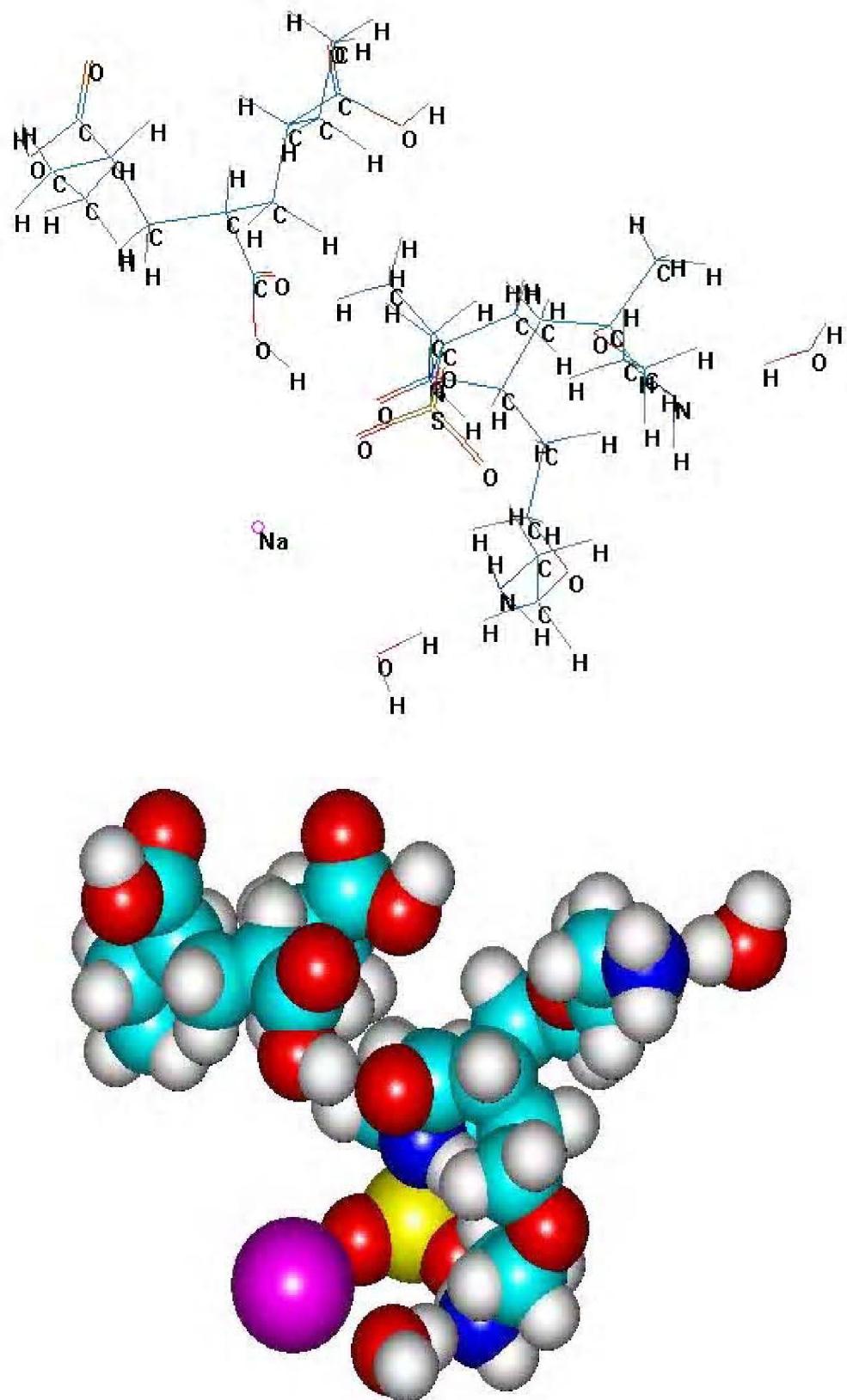


Рис.2 Структурная модель интерполимерного H- комплекса между сополимером ВЭМЭА-На-АМС(ВАВ2-CCC) и ПАК

**Таблица 1. Теплоты образования  $\Delta H_f$ , полные энергии  $E_{tot}$  и потенциалы ионизации IP комплексов и их компонент**

Система	$\Delta H_f$ кДж/моль	$E_{tot}$ эВ	IP эВ
BAB	-1609,17	-4712,34935	8.04
CCC	-1314,78	-3495,51170	11.28
BAB-CCC	-2948,46	-8208,11535	8.95
BAB2	-2099,07	-5362,62566	8.07
BAB2-CCC	-3442,05	-8858,41127	8.93

1 эВ = 96,521 кДж/моль

**Таблица 2. Энергетические характеристики образования интерполимерного комплекса**

Система	$\Delta E_{tot}$ , эВ	$\Delta E_{tot}$ , кДж/моль	$\Delta \Delta H_f$ , кДж/моль
BAB-CCC	-0,2543	-24,52	-24,52
BAB2-CCC	-0,27391	-26,40	-28,20

ванными группами:  $\text{NH}_3^+$  $\text{OH}^-$  (BAB2). Во всех случаях рассчитываемые системы были нейтральны и синглетны. Результаты квантово-химического расчета приведены в таблице 1.

Энергию и теплоту образования комплекса можно вычислить следующим образом:

$$\Delta E_{tot} = E_{tot}(\text{BAB-CCC}) - E_{tot}(\text{BAB}) - E_{tot}(\text{CCC})$$

$$\Delta \Delta H_f = \Delta H_f(\text{BAB-CCC}) - \Delta H_f(\text{BAB}) - \Delta H_f(\text{CCC})$$

и при подстановке данных из таблицы 1 получим величины, которые приведены в таблице 2.

Из данных таблицы 2 видно, что гидратированный комплекс (рис.2) стабильнее не гидратированного комплекса на ~4 кДж/моль.

#### ЛИТЕРАТУРА

1 Бимендина Л. А., Яшкарова М. Г., Кудайбергенов С. Е., Бектуров Е. А. Полимерные комплексы. Семипалатинск: СГУ, 2003. С. 285.

2. Кабанов В.А. Паписов И.М. // Высокомолек. соед. 1979. А21, № 2. С. 243 – 261.

3. Шайхутдинов Е.М., Хусайн С.Х., Абдиев К.Ж., Сейткалиева Н.Ж. // Высокомолек. соед. 2007, А49, №5, С.874

4. Кабанов В.А., Зезин А.Б. // Итоги науки и техники ВИНИТИ АН СССР. «Органическая химия». М.: 1984. Т. 5. С. 189.

5. Досева В., Шенков С., Барановский В.Ю. // Коллоид. журн. 1993. Т. 55. № 6. С. 16 – 20.

6.. Yamamura T., Suzuki K., Yamaguchi T., Nishiyama T. // Bull. Chem. Soc. Japan. 1997. V.70. P. 413-419.

#### Резюме

Моноэтаноламиннің винил эфирі мен 2-акриламід-2-метилпропансульфон қышқылының натрий тұзы сополимерінің полиакрил қышқылымен полимерарапалық комплексі алынды. Бұл полимерарапалық комплексе түзілуі мақромолекулалар арасында сутектік байланыс пайды болуы нәтижесінде іске асатыны көреетілді

Казахский национальный технический университет им. К.И.Саппаева,

г. Алматы

Поступила 13.03.2008 г.