

Для цитирования:

Смирнова Н.Н. Интерполиэлектродитное комплексообразование сульфатсодержащих ароматических поли- и сополиамидов в органической и водно-органической средах. *Иzv. вузов. Химия и хим. технология.* 2016. Т. 59. Вып. 7. С. 23–28.

For citation:

Smirnova N.N. Interpolyelectrolyte complexation of sulfonate-containing aromatic poly- and copolyamides in organic and aqueous-organic media. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2016. V. 59. N 7. P. 23–28.

УДК 678.675

Н.Н. Смирнова

Наталья Николаевна Смирнова (✉)

Кафедра химии, Владимирский государственный университет им. А.Г. и Н.Г. Столетовых,
ул. Горького, 87, Владимир, Российская Федерация, 600000

E-mail: smirnovann@list.ru (✉)

**ИНТЕРПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНОЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ
СУЛЬФОНАТСОДЕРЖАЩИХ АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИ- И СОПОЛИАМИДОВ
В ОРГАНИЧЕСКОЙ И ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКОЙ СРЕДАХ**

Изучено комплексообразование сульфатсодержащих ароматических поли- и сополиамидов с сополимерами акрилонитрила с N,N-диметил-N,N-диаллиламмоний-хлоридом и N,N-диэтиламиноэтил-метакрилатом в органической и водно-органической средах. Определены значения степеней превращения в интерполимерных реакциях. Показано, что природа и состав растворителя оказывают существенное влияние на кинетику комплексообразования. Установлено, что фазовое состояние и состав образующихся интерполиэлектродитных комплексов главным образом определяются плотностью заряда вдоль макромолекулярной цепи сополиамида и составом растворителя.

Ключевые слова: интерполимерные реакции, интерполиэлектродитные комплексы, сульфатсодержащие ароматические поли- и сополиамиды

N.N. Smirnova

Nataliya N. Smirnova (✉)

Department of Chemistry, Vladimir State University named after A.G. and N.G. Stoletovs (VlSU), Gorky str.,
87, Vladimir, 600000, Russia

E-mail: smirnovann@list.ru (✉)

**INTERPOLYELECTROLYTE COMPLEXATION OF SULFONATE-CONTAINING AROMATIC
POLY- AND COPOLYAMIDES IN ORGANIC AND AQUEOUS-ORGANIC MEDIA**

Complex formation of sulfonate-containing aromatic poly- and copolyamides with copolymers of acrylonitrile with N,N-dimethyl-N,N-diallylammonium chloride and N,N-diethylaminoethyl methacrylate was studied in organic and aqueous-organic media. The values of

conversion degree for interpolymer reactions were determined. At optimal conditions in the presence of poly-4,4'-(2-sodium sulfonate)diphenylaminoisophthalamide and poly-4,4'-(2-sodium sulfonate)diphenylaminoterephthalamide the degree of conversion was equal to ~0.80 and 0.78, respectively. The reduction of number of sulfonate containing units in the polymer chain to 10% leads to its decrease to ~0.18. It was shown that the nature and composition of the solvent affects the kinetics of interpolymer reactions due to the different ratio of reaggregation during the interacting of function groups in water medium with considerable force of hydrophobic interactions and in organic solvent where these forces dramatically reduce. The phase state and the composition of formed interpolyelectrolyte complexes depends on charge density along macromolecule chain of copolyamide and on the composition of the solvent used. The reduction of the number of sulfonate containing units in the macromolecule leads to polycation component increase in the complex. The formation of stoichiometric interpoly-electrolyte complexes takes place in the solvent with the same composition as that when the most significant unfolding of the polyanion chain was observed. The phase separation during the complex formation by the interpolymer reaction with copolyamide containing 5% of units with sulfonate groups or copolymer of acrylonitrile with N,N-diethylaminoethyl methacrylate is not observed.

Key words: interpolymer reactions, interpolyelectrolyte complexes, sulfonate-containing aromatic poly- and copolyamides

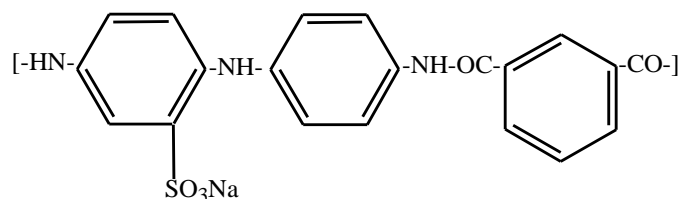
Известно, что электростатическое взаимодействие между макромолекулами, содержащими противоположно заряженные функциональные группы, в водных средах приводит к образованию интерполиэлектrolитных комплексов (ИПЭК), стабилизированных главным образом интерполимерными солевыми связями [1]. Такие соединения обладают уникальными свойствами, определившими их применение в качестве высокоэффективных флокулянтов, носителей биологически активных макромолекул, биосовместимых покрытий, полупроницаемых мембран и т.д. [2-5].

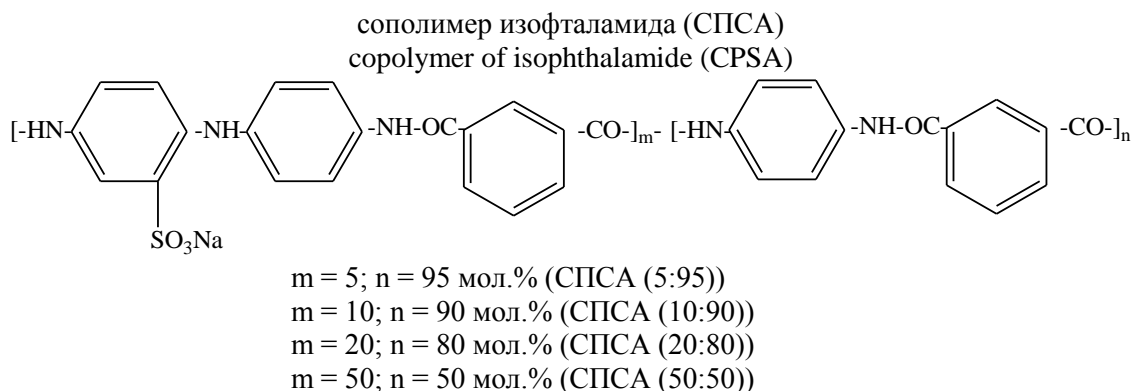
Простейший способ получения ИПЭК заключается в смешении водных растворов, включающих полианионный и поликатионный компоненты [3, 6]. В случае эквимольного соотношения их ионогенных групп и при доведении степени превращения (θ) в интерполимерной реакции (ИПР) до значения близкого к единице, в системе образуются нерастворимые в воде стехиометрические ИПЭК [3]. Эффективными инструментами контроля процесса интерполиэлектrolитного

комплексообразования в водных растворах, а также структуры и свойств образующихся продуктов, являются ионная сила растворов и их pH. Полярность растворителя определяет как силу электростатического, так и интенсивность гидрофобного взаимодействия полимерных компонентов, и поэтому может оказывать существенное влияние на ИПР [6, 7]. Однако переход от водных к органическим средам для большинства известных полиэлектролитов сопровождается потерей растворимости. Перечень систем, способных к комплексообразованию в органических средах, может быть значительно расширен за счет сополимеров, содержащих звенья с ионогенными группами. Наличие в их цепях фрагментов, не участвующих в комплексообразовании, не лишает макромолекулы способности к кооперативному взаимодействию [8].

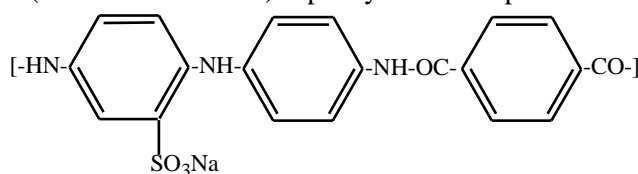
В настоящей работе изучено комплексообразование в интерполимерных системах, включающих сульфатсодержащие поли- и сополиамиды (ОАО «Полимерсинтез» Россия):

поли-4,4'-(2-сульфонат натрия)-дифениламиноизо-фталамид (ПСА-1)
poly-4,4'-(2-sodium sulfonate)-diphenylaminoiso-phthalamide (PSA-1)





поли-4,4'-(2-сульфонат натрия)-дифениламинтерефталамид (ПСА-2)
poly-4,4'-(2-sodium sulfonate)-diphenylaminoterephthalamide (PSA-2)



и сополимеры акрилонитрила с N,N-диметил-N,N-диаллиламмонийхлоридом (ПАН/ДМДААХ) (ОАО «Каустик» Россия) и N,N-диэтиламиноэтил-метакрилатом (ПАН/ДЭАЭМ) (ОАО НИИ «Яр-синтез» Россия), содержащие соответственно 25 и 70 мол.% звеньев с аминогруппами. Молекулярная масса полианионов равна $(3,0 - 4,0) \cdot 10^4$, поликатионов $\sim 10^5$. Значение pK_a аминогрупп сополимера акрилонитрила с ДЭАЭМ составило 6,9.

Особенность рассматриваемых в работе функционализированных полифениленфталамидов заключается в широких возможностях варьирования химического строения макромолекулярной цепи и плотности заряда вдоль нее, что позволяет в рамках решаемой задачи проводить исследования как индивидуального, так и суммарного влияния на процессы межмакромолекулярного взаимодействия характеристик исходных полиэлектролитов и полярности среды.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИПЭК получали смешением в различных соотношениях при интенсивном перемешивании растворов полиэлектролитов в осушенном ДМФА или его смеси с водой.

Для характеристики состава ИПЭК использовали величину φ , рассчитываемую как отношение молярных концентраций соответствующих функциональных групп взаимодействующих полиэлектролитов $\varphi = [N^+]/[SO_3^-]$.

Изменение электропроводности, наблюдаемое при кондуктометрическом титровании растворов полиэлектролитов, фиксировали с помо-

щью кондуктометра ИИ 8733N. Концентрация титруемых растворов равна 0,005 моль/л, концентрация титранта – 0,1 моль/л. Эксперименты проводили при комнатной температуре.

Изменение кажущейся оптической плотности в растворах полиэлектролитов фиксировали с помощью фотометра ЛМФ-72.М.1 и фотоэлектродетектора КФК-3. Концентрация растворов равна 0,005 моль/л. Исследования проводили при длине волны 520 нм, при которой исходные полимеры практически не поглощают.

Для измерения размеров частиц в растворах полиэлектролитов и ИПЭК использовали лазерный дифракционный микроанализатор HORIBA LB-550 с источником излучения в виде лазерного диода с $\lambda = 650$ нм, фотоэлектронным умножителем и Фурье преобразованием. Концентрация растворов составляла 0,001 моль/л. До проведения измерений растворы ИПЭК выдерживали при температуре 25 °С в течение 1 ч. Измерение проводили с использованием кварцевых кювет с длиной оптического пути 1 см.

Пленочные образцы получали из растворов полимерных композиций в растворителе ДМФА – вода или ДМФА – вода – хлорид лития. Предварительно высушенные при комнатной температуре и отмытые в дистиллированной воде пленки досушивали при температуре 110 °С в термощкафу. Толщина полученных образцов составляла 10-45 мкм.

Степень превращения в ИПР как отношение числа солевых связей между полианионами к их максимально возможному расчетному числу

определяли методом элементного анализа по натрию:

$$\theta = (c_0 - c_k) / c_0,$$

где c_0 – концентрация натрия в моносульфонатсодержащем ароматическом поли- или сополиамиде, мг/л; c_k – концентрация натрия в ИПЭК, мг/л.

Количество натрия в образцах определяли после сжигания их навески массой 0,5–1,0 г в муфельной печи при температуре 800 °С. Образующийся сухой остаток растворяли в бидистиллированной воде.

Для определения концентрации ионов натрия в растворе использовали атомно-абсорбционный спектрометр «КВАНТ-Z.ЭТА» или иономер И-500 с ионселективным электродом ЭЛИС-112Na.

ИК спектры пропускания воздушно-сухих пленочных образцов полиэлектролитов и ИПЭК снимали на ИК-спектрометре ФСМ 1202 с Фурье преобразованием.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследования гидродинамического поведения растворов моносульфонатсодержащих ароматических поли- и сополиамидов в ДМФА и смесях ДМФА – вода различного состава показали, что полиэлектролитные свойства макромолекул проявляются при введении в полиамидную цепь минимально 5 мол.% звеньев, содержащих ионогенные группы. На характер зависимости приведенной вязкости раствора $\eta_{уд}/c$ от его концентрации c не оказывает столь существенного влияния строение кислотного фрагмента ароматического полиамида, как это наблюдалось в случае водных растворов поли-4,4'-(2,2'-дисульфат натрия)-дифениленизофталамида и поли-4,4'-(2,2'-дисульфат натрия)-дифенилентерефталамида [9], что может быть обусловлено относительно большей гибкостью макромолекулярных цепей ПСА-1 и ПСА-2. Значения параметра α в уравнении Куна-Марка-Хаувинка составляют 0,90 для ПСА-1 и 0,96 для ПСА-2.

Процесс комплексообразования во всех рассматриваемых интерполимерных системах сопровождается снижением $\eta_{уд}/c$ полианионов при введении противоположно заряженного полиэлектролита. На кривых кондуктометрического титрования наблюдается излом, положение которого определяется составом сополиамида и природой поликатиона. Снижение в полиамидной макромолекуле доли звеньев с сульфатными группами приводит к увеличению содержания в комплексе

поликатионного компонента. Однако, если при взаимодействии СПСА (50:50) с сополимером акрилонитрила с ДМДААХ образуется ИПЭК состава $\varphi = 2,5$, то замена поликатиона на сополимер акрилонитрила с ДЭАЭМ приводит к формированию комплекса с $\varphi = 4,0$. Большинство авторов [8] сходятся во мнении, что основной причиной отклонения состава образующихся комплексов от стехиометрического в случае участия в ИПР сополимеров является взаимная доступность их ионогенных групп.

Фазовое состояние образующихся ИПЭК определяется линейной плотностью заряда полианионного компонента и величиной pK_a аминогрупп соответствующего полиоснования. В случае участия в ИПР СПСА (5:95) или сополимера акрилонитрила с ДЭАЭМ фазового разделения в процессе комплексообразования не наблюдается.

Т.к. для моносульфонатсодержащих ароматических поли- и сополиамидов состав растворителя (за счет изменения диссоциирующей способности, с одной стороны, и термодинамического качества по отношению к изученным системам – с другой) является основным фактором, оказывающим влияние на конформацию их макромолекул в растворе (рис. 1), закономерным является его значительное влияние на состав образующихся ИПЭК (рис. 2).

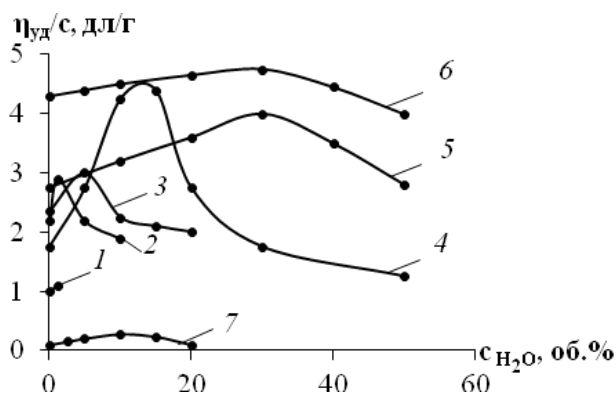


Рис. 1. Влияние концентрации воды в ДМФА на приведенную вязкость растворов поли-м-фениленизофталамида (1), СПСА (5:95) (2), СПСА (10:90) (3), СПСА (50:50) (4), ПСА-1 (5), ПСА-2 (6), ПАН/ДМДААХ (7); $c_{ПСА} = 0,5$ г/дл, $c_{ПАН/ДМДААХ} = 0,4$ г/дл, $T = 25^\circ\text{C}$

Fig. 1. The effect of water content in DMF on reduced viscosity of poly-m-phenyleneisophthalamide solutions (1), CPSA (5:95) (2), CPSA (10:90) (3), CPSA (50:50) (4), PSA-2 (6), PSA-1 (5), PAN/DMDAACh (7); $c_{ПСА} = 0.5$ g/dl, $c_{ПАН/ДМДААХ} = 0.4$ g/dl, $T = 25^\circ\text{C}$

Формирование стехиометрических ИПЭК наблюдается в растворителе того же состава, при

котором фиксировали наибольшее разворачивание цепей полианиона, что указывает на доминирующую роль доступности ионогенных групп рассматриваемых полимеров в определении состава ИПЭК.

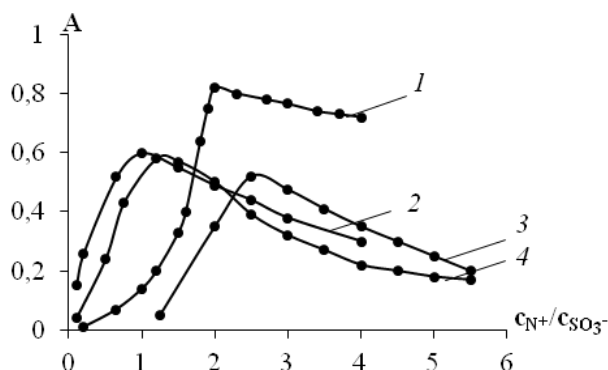


Рис. 2. Влияние концентрации воды в ДМФА на характер кривых турбидиметрического титрования растворов ПСА-1 (1, 2) и СПСА (50:50) (3, 4) сополимером акрилонитрила с ДМДААХ; $c_{\text{ПСА}}=0,005$ моль/л, растворитель ДМФА – вода 95:5 об.% (1, 3), 85:15 об.% (4), 70:30 об.% (2)

Fig. 2. The effect of water content in DMF on turbidimetric titration curves of PSA-1 (1, 2) and CPSA (50:50) (3, 4) solutions by copolymer of acrylonitrile with DMDAACH; $c_{\text{PSA}}=0,005$ mol/l, solvent -DMF – water 95:5 vol.% (1, 3), 85:15 vol.% (4), 70:30 vol.% (2)

Введение сополимера акрилонитрила с ДМДААХ в растворы ПСА-1 и ПСА-2 приводит к формированию структурных образований ИПЭК в виде частиц со средним размером $\sim 248,1$ нм в случае ПСА-2 и $\sim 217,7$ нм для ПСА-1. Образование более крупных частиц (по сравнению с комплексообразующими системами на основе поли-4,4'-(2,2'-дисульфат натрия)-дифениленизофталамида и поли-4,4'-(2,2'-дисульфат натрия)-дифенилентерефталамида [10]) по всей видимости обусловлено различной интенсивностью гидрофобных взаимодействий в водных растворах и в среде органического растворителя.

При оптимальных условиях проведения ИПР (состав растворителя, соотношение взаимодействующих полимерных компонентов) степень превращения θ в случае участия в реакции гомополимеров ПСА-1 и ПСА-2 и сополимера акрилонитрила с ДМДААХ составляет $\sim 0,80$ и $0,78$ соответственно. Снижение в полимере содержания звеньев с сульфатными группами до 10 мол.% приводит к уменьшению θ до $\sim 0,29$, а при концентрации «активного» компонента в макромолекулярной цепи 5 мол.% θ составляет $\sim 0,18$.

Сравнительный анализ ИК спектров пленочных образцов, полученных на основе поли-м-фениленизофталамида, ПСА-1 и ИПЭК ПСА-1 – сополимер акрилонитрила с ДМДААХ, позволил установить наличие в них полос поглощения

Амид I и Амид II (~ 1654 cm^{-1} и ~ 1541 cm^{-1}). Положение этих полос во всех рассматриваемых спектрах не претерпевает существенных изменений. В образцах из ПСА-1 и ИПЭК присутствуют полосы поглощения асимметричных и симметричных валентных колебаний SO_2 в группе $-\text{SO}_3\text{Na}$ (~ 1200 cm^{-1} и $\sim 1030, 1077$ cm^{-1}). Введение в композицию на основе ПСА-1 сополимера акрилонитрила с ДМДААХ приводит к смещению полосы, соответствующей асимметричным валентным колебаниям SO_2 , с 1189 cm^{-1} до 1181 cm^{-1} и ее расщеплению в результате превращения плеча ~ 1204 cm^{-1} в пик с координатой соответствующего максимума 1207 cm^{-1} (рис. 3). Подобный характер спектральных изменений наблюдается при электростатическом взаимодействии сульфатных групп полианиона с противоположно заряженными группами полиоснования [11].

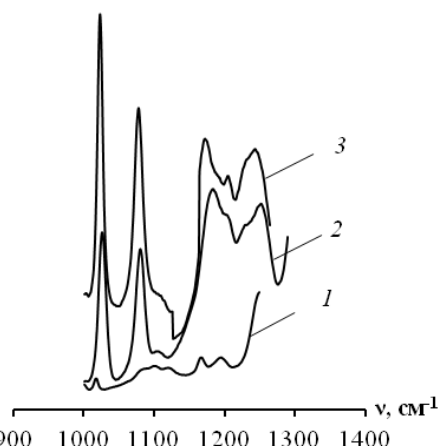


Рис. 3. ИК спектры поли-м-фениленизофталамида (1), поли-4,4'-(2-сульфонат натрия)-дифениламинизофталамида (2) и ИПЭК (3)

Fig. 3. IR spectra of poly-m-phenyleneisophthalamide (1), poly-4,4'-(2-sulfonate) diphenyleneaminisophthalamide (2) and ИПЕС (3)

Снижение степени превращения в ИПР с участием моносульфонатсодержащих ароматических полиамидов (по сравнению с ИПР водорастворимых бисульфатсодержащих полифениленфталамидов и ПДМДААХ) и ослабление гидрофобных взаимодействий между формирующими комплексы макромолекулами, приводит к уменьшению их устойчивости. Такие комплексы могут быть переведены в раствор путем повышения его ионной силы. В ИПЭК на основе ПСА-1 изменение фазового состояния наблюдалось при $c_{\text{LiCl}} \sim 0,25$ моль/л, для СПСА (50:50) – при $c_{\text{LiCl}} \sim 0,20$ моль/л, а для СПСА (10:90) – при $c_{\text{LiCl}} \sim 0,10$ моль/л.

Природа растворителя оказывает значительное влияние на кинетику ИПР (рис. 4), что,

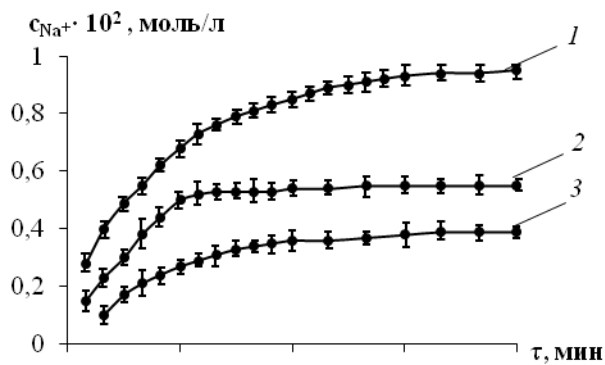


Рис. 4. Изменение концентрации ионов натрия в ходе ИПР в водном растворе (1) и в смеси ДМФА – вода (95:5 об.%) (2, 3) в системах: поли-4,4'-(2,2'-дисульфонат натрия)-дифенилизофталамид – ПДМДААХ (1), ПСА-1 – сополимер акрилонитрила с ДМДААХ (2), СПСА (50:50) – сополимер акрилонитрила с ДМДААХ (3); $c_{\text{PSA}}=0,005$ моль/л, $T=25$ °C

Fig. 4. Concentration change in sodium ions during IPR in water solution (1) and in DMF – water (95:5 vol.%) mixture (2, 3) for systems: poly-4,4'-(2,2'-sodium disulfonate) diphenyleneisophthalamide – PDMDAACH (1), PSA-1 – copolymer of acrylonitrile with DMDAACH (2), CPSA (50:50) – copolymer of acrylonitrile with DMDAACH (3); $c_{\text{PSA}}=0,005$ mol/l, $T=25$ °C

прежде всего, может быть обусловлено разной скоростью перегруппировок, происходящих при взаимодействии сульфонатных и четвертичных аммониевых групп полиэлектролитов в водной среде (рис. 4 кр. 1), при значительной силе гидрофобных взаимодействий, и – в водно-органическом растворителе (рис. 4 кр. 2, 3), при их существенном ослаблении.

Таким образом, в случае участия в процессе комплексообразования моносulfонатсодержащих ароматических полиамидов, плотность заряда вдоль макромолекулярной цепи и состав растворителя являются основными факторами, определяющими степень превращения в ИПР, фазовое состояние и состав формирующихся ИПЭК.

Полученные результаты послужили теоретической основой для разработки полупроницаемых мембран с направленно регулируемыми свойствами на основе ИПЭК.

ЛИТЕРАТУРА

- Smid J., Fish D. In: Encyclopedia of Polymer Science and Engineering. N.Y.: Wiley. 1988. V. 11. P. 720-739.
- Kabanov V.A. In: Multilayer Thin Films. Weinheim: Wiley-VCH. 2003. P. 47-83.
- Kabanov V.A. *Усп. химии*. 2005. Т. 74. № 1. С. 5-24.
- Izumrudov V.A. *Усп. химии*. 2008. Т. 77. № 4. С. 401-415.
- Смирнова Н.Н., Федотов Ю.А. *Мембраны*. 2002. № 14. С. 60-67.
- Tsuchida E., Abe K. *Adv. Polym. Sci.* 1982. V. 45. P. 1-125.
- Пергушов Д.В., Ремизова Е.В., Зезин А.Б., Кabanov В.А. *ДАН*. 2006. Т. 406. № 5. С. 642-646.
- Бектуров Е.А., Бимендина Л.А. *Вестн. АН КазССР*. 1989. № 10. С. 43-49.
- Смирнова Н.Н., Кулагина А.Ю., Федотов Ю.А. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2010. Т. 53. Вып. 4. С. 75-78.
- Смирнова Н.Н., Ширкин Л.А. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2012. Т. 55. Вып. 4. С. 79-83.
- Цундель Г. Гидратация и межмолекулярное взаимодействие. М.: Мир. 1972. 430 с.

REFERENCES

- Smid J., Fish D. In: Encyclopedia of Polymer Science and Engineering. N.Y.: Wiley. 1988. V. 11. P. 720-739.
- Kabanov V.A. In: Multilayer Thin Films. Weinheim: Wiley-VCH. 2003. P. 47-83.
- Kabanov V.A. *Usp. Khimiyi*. 2005. V. 74. N 1. P. 5-24 (in Russian).
- Izumrudov V.A. *Usp. Khimiyi*. 2008. V. 77. N 4. P. 401-415 (in Russian).
- Smirnova N.N., Fedotov Yu.A. *Membrany*. 2002. N 14. P. 60-67 (in Russian).
- Tsuchida E., Abe K. *Adv. Polym. Sci.* 1982. V. 45. P. 1-125.
- Pergushov D.V., Remizova E.V., Zezin A.B., Kabanov V.A. *Dokl. Akad. Nauk*. 2006. V. 406. N 5. P. 642-646 (in Russian).
- Bekturov E.A., Bimendina L.A. *Vestn. Akad. i Nauk KazSSR*. 1989. N 10. P. 43-49 (in Russian).
- Smirnova N.N., Kulagina A.Yu., Fedotov Yu.A. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2010. V. 53. N 4. P. 75-78 (in Russian).
- Smirnova N.N., Shirkin L.A. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2012. V. 55. N 4. P. 79-83 (in Russian).
- Zundel G. Hydration and Intermolecular Interaction. Infrared Investigations with Polyelectrolyte Membranes. N.Y.: Academic. 1969. 430 p.

Поступила в редакцию 25.04.2016
Принята к опубликованию 18.05.2016

Received 25.04.2016
Accepted 18.05.2016