

УДК 541.64+547.992.3

В. Н. МАРЦУЛЬ, Л. А. ШИБЕКА

**ИНТЕРПОЛИМЕРНЫЕ РЕАКЦИИ МЕЖДУ ПОЛИ-N,N-ДИМЕТИЛ-N,
N-ДИАЛЛИЛАММОНИЙХЛОРИДОМ И ГЕТЕРОФУНКЦИОНАЛЬНЫМ
ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОМ — ЛИГНОСУЛЬФОНАТАМИ НАТРИЯ**

Одним из уникальных свойств полиэлектролитов является способность к кооперативному взаимодействию с другими химически комплементарными макромолекулами с образованием устойчивых интерполимерных (полиэлектролитных) комплексов. Интерполимерные реакции с участием природных и синтетических полимеров являются объектом пристального внимания исследователей не только в области химии полимеров, но и в биохимии, иммунологии, коллоидной химии и др. В силу специфических свойств и простоты получения полиэлектролитные комплексы (ПЭК) являются весьма привлекательными для практического использования. Известно использование ПЭК в качестве структурообразователей почв, стабилизаторов коллоидных систем, в медицине и др. [1]. Весьма перспективным направлением использования интерполимерных реакций и ПЭК может быть разделение дисперсных систем, сорбция из растворов.

Одна из основных характеристик интерполимерной реакции и самого ПЭК — степень превращения. Степень превращения (Q) представляет собой долю функциональных групп полимеров, задействованных в многоточечном кооперативном межмолекулярном взаимодействии. Такое многоточечное взаимодействие в зависимости от свойств макромолекул может быть реализовано благодаря образованию солевых и/или водородных связей. Если один из полиэлектролитных компонентов представляет собой слабую поликислоту или слабое полиоснование, а второй — соответственно соль какого-либо полиоснования или поликислоты (т. е. сильный полиэлектролит), то образование поликомплексов сопровождается освобождением протонов или гидроксил-ионов. Это, наряду с образованием дисперсной фазы, которая имеет место при образовании ПЭК, позволяет исследовать интерполимерные реакции с использованием простых методов — потенциометрии и турбодиметрии [2–4].

Определив по результатам потенциометрического титрования концентрацию протонов или гидроксил-ионов, выделившихся в раствор при образовании ПЭК, степень превращения можно рассчитать по уравнениям [2, 3]:

$$Q = C_c/C_0 = (q_{\text{ш}}/V + [\text{H}^+])/C_0, \quad (1)$$

$$Q = C_c/C_0 = (q_{\text{к}}/V + [\text{OH}^-])/C_0, \quad (2)$$

где C_0 — исходная концентрация функциональных групп любого из полиэлектролитов; C_c — концентрация солевых связей; $q_{\text{ш}}$, $q_{\text{к}}$ — количество введенного титранта (щелочи и кислоты соответственно); $[\text{H}^+]$, $[\text{OH}^-]$ — концентрация протонов и гидроксил-ионов в растворе; V — объем реакционной смеси.

Относительная простота определения Q по вышеописанному методу в определенной степени объясняет то, что большинство исследований в области интерполимерных реакций посвящено изучению полиэлектролитных комплексов, образованных парой сильный — слабый полиэлектролит или слабыми полиэлектролитами, для которых характерно существование ПЭК в диапазоне рН, который соответствует наибольшей степени ионизации слабого полиэлектролита [5, 6]. Однако такая методика определения Q неприемлема для интерполимерных реакций с участием сильных полиэлектролитов, которые, как правило, в растворах присутствуют в солевой форме.

Объектом исследований при изучении интерполимерных реакций чаще всего являются гомофункциональные полиэлектролиты [7–8], для которых можно однозначно интерпретировать результаты определения степени превращения. Для гетерофункциональных полиэлек-

тролитов, содержащих функциональные группы с различной способностью к ионизации, степень превращения имеет смысл определять по отдельным функциональным группам. Такие ПЭК могут существовать в широком диапазоне рН и представляют интерес как ионообменные материалы.

В данной работе исследовался полиэлектролитный комплекс, образованный поли-N,N-диметил-N, N-диаллиламмонийхлоридом и натриевыми солями лигносульфоновой кислоты, которые являются сильными полиэлектролитами.

Поли-N, N-диметил-N, N-диаллиламмонийхлорид (ПДМДААХ), представляет собой четвертичную аммонийную соль — продукт радикальной полимеризации мономеров хлористого аллила и диметиламина в щелочной среде при нагревании. Это линейный полимер, который состоит из последовательно соединенных пятичленных гетероструктурных единиц, степень циклизации более 90%. Возможно наличие небольшого количества линейных разветвлений. Молекулярная масса образцов полиэлектролита, используемых в работе, по данным вискозиметрии составляет около 100000.

Лигносульфонаты натрия (ЛС-Na) — нелинейные гетерофункциональные полимеры, макромолекулы которых имеют трехмерную сетчатую структуру. Это поперечно сшитые набухающие полиэлектролиты. Помимо сильнополярных сульфокислых групп, они содержат карбоксильные, гидроксильные (фенольные и алифатические) группы. Среднемассовая молекулярная масса ЛС-Na, определенная методом гель-хроматографии (гель Sephadex G-75, колонка 594 × 18 мм, элюент 0,1*n* раствор NaCl), составляет 34500.

Содержание свободных функциональных групп, способных участвовать в ионном обмене, определяли методом потенциометрического титрования, который используется для определения сорбционной (обменной) емкости ионов [9]. По кривым потенциометрического титрования, полученным для растворов хлорида натрия в присутствии и в отсутствии полиэлектролитного комплекса (или полиэлектролита) производили расчет содержания функциональных групп (ионообменной емкости) по соотношению:

$$a = (c(V_1 - V_0)) / m, \quad (3)$$

где a — ионообменная емкость полиэлектролитного комплекса (полиэлектролита), мг-экв/г; V_1 — объем титрованного раствора щелочи (кислоты), соответствующий данному значению рН раствора в присутствии ПЭК (полиэлектролита), мл; V_0 — объем титрованного раствора щелочи (кислоты), соответствующий данному значению рН раствора без ПЭК (полиэлектролита), мл; c — концентрация раствора щелочи (кислоты), мг-экв/мл; m — навеска сухого ПЭК или полиэлектролита, г.

Степень превращения для интерполимерной реакции рассчитывали по формуле

$$Q = 1 - (a^1 / (s \cdot w)), \quad (4)$$

где a^1 — содержание свободных функциональных групп одного из полиэлектролитов в ПЭК (по данным потенциометрического титрования ПЭК), мг-экв/г; s — содержание функциональных групп в полиэлектролите (по данным потенциометрического титрования полиэлектролита), мг-экв/г; w — массовая доля полиэлектролита в ПЭК.

Полиэлектролитные комплексы получали путем смешения водных растворов ПДМДААХ и ЛС-Na. Исследования проводили для поликомплексов, полученных из растворов, содержащих полиэлектролиты (ПДМДААХ: ЛС-Na) в концентрациях (моль-экв/л), находящихся в соотношениях 1:1, 1:0,75 и 1:0,5 соответственно. Условные грамм-эквиваленты ПДМДААХ и ЛС-Na, которые использовали для пересчета массовой концентрации полиэлектролитов в растворе в моль-экв/л, определены по результатам потенциометрического титрования и составили 178,6 и 556 соответственно. Принятые соотношения полиэлектролитов в ПЭК обеспечивают получение стехиометричного ПЭК, а также ПЭК, образованных в условиях избытка лиофилизующего компонента (ПДМДААХ) и недостатка блокирующего (ЛС-Na) [3]. Полученные комплексы представляли собой водные суспензии, седиментационная способность которых зависела от концентрации исходных реагентов. Как показали исследования, они стойки к действию кислот и щелочей, практически не растворяются в широком диапазоне рН (2—12).

Как известно, лигносульфоновые кислоты и их соли содержат до 10 видов кислотных групп, отличающихся значениями pK_a . Это SO_3H^- , OSO_3H^- группы с $pK_a \leq 6,00$ [9]; $COOH$ -группа с $pK_a \leq 4,70$ [10] и $COOH$ -группа с $pK_a = 6,05$ [11]; сильноокислые с $pK_a \approx 7,00$ и слабоокислые с $pK_a > 10,00$ фенольные группы [11]. Существуют определенные трудности как в

идентификации, так и в количественном определении содержания каждой из групп, что делает проблематичным определение степени превращения в ПЭК по каждой функциональной группе ЛС-Na. Поэтому в работе на основе данных потенциометрического титрования по уравнению Гендерсона—Гассельбаха [9] получены константы диссоциации функциональных групп исследуемых ЛС-Na и определено их содержание в зависимости от значения pK_a для трех диапазонов. В табл.1 приведены данные по содержанию функциональных групп лигносульфонатов.

Т а б л и ц а 1. Содержание функциональных групп в лигносульфонатах

Функциональная группа	Содержание функциональных групп, мг-экв/г	Значение pK_a
SO_3H- , $COOH-$ группы	0,60	3,95—5,00
$COOH-$, $OH-$ группы	0,45	5,00—7,80
$OH-$ группы	0,31	7,80 и более
Общее содержание	1,36	3,95—10,00

Различные значения pK_a для гидроксильных групп объясняются особенностями их месторасположения в алифатической цепи и положением в фенольной группировке.

Содержание четвертичных аммонийных групп в поли-N, N-диметил-N, N-диаллиламмонийхлориде по результатам потенциометрического титрования составило 5,6 мг-экв/г.

На рис. 1 приведена типичная кривая потенциометрического титрования для исследуемых ПЭК. Данные о содержании свободных функциональных групп ЛС-Na в ПЭК в зависимости от pH системы представлены на рис. 2. Как видно из рис. 2 с увеличением pH существенно уменьшается содержание свободных функциональных ЛС-Na в ПЭК, что обусловлено их участием в образовании межмолекулярных связей. Точки перегиба на полученных кривых в диапазонах pH 3—4 и 6—7 соответствуют ионизации карбоксильных и фенольных гидроксильных групп, что свидетельствует о том, что эти группы активно участвуют в кооперативном взаимодействии.

На основании данных о содержании свободных функциональных групп была определена степень превращения по функциональным группам ЛС-Na в ПЭК различного состава (табл. 2). Как видно из данных таблицы, ПЭК, полученный из реакционной смеси нестехиометричного состава (избыток ПДМДААХ), характеризуется более высокой степенью превращения по группам гетерофункционального кооперативного партнера. То есть, для гетерофункционального полиэлектролита степень превращения, рассчитанная по всем функциональным группам,

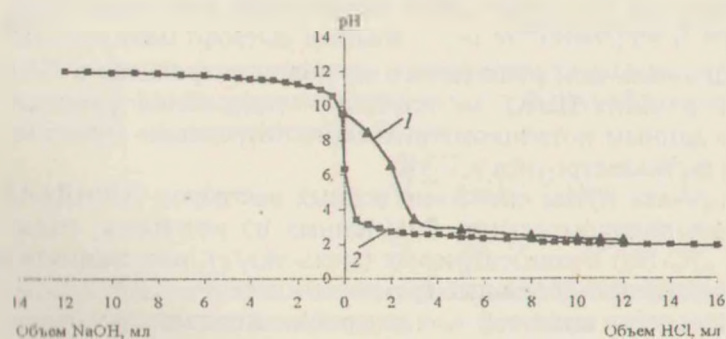


Рис. 1. Кривая потенциометрического титрования ПЭК: 1 — раствор NaCl, 2 — раствор NaCl с ПЭК состава ПДМДААХ: ЛС-Na = 1:0,5

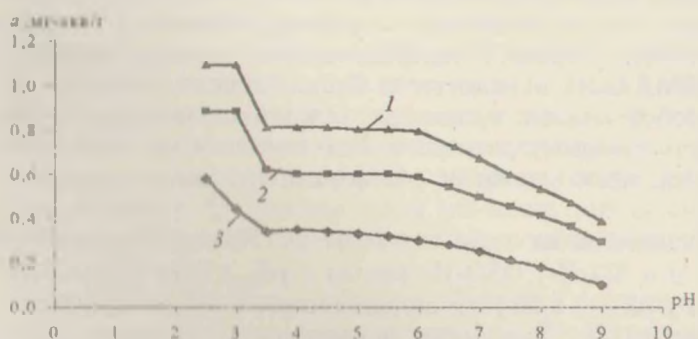


Рис. 2. Содержание свободных функциональных групп в полиэлектролитных комплексах состава ПДМДААХ: ЛС-Na = 1:1 (1), ПДМДААХ: ЛС-Na = 1:0,75(2), ПДМДААХ: ЛС-Na = 1:0,5 (3)

может убывать при приближении к стехиометрическому ПЭК, чего не наблюдается при использовании гомополимеров. Следует отметить, что при стехиометричном соотношении ПДМДААХ: ЛС-На выход ПЭК по отношению к массе реагентов в растворе был максимальным. Для ПЭК состава 1:0,75 и 1:0,5 выход по массе составил соответственно 0,86 и 0,64 от максимального. При этом часть реагентов находилась в растворе, участвовала в образовании растворимых нестехиометричных ПЭК и не входила в состав дисперсной фазы, которая подвергалась исследованию. Поэтому в табл. 2 данные по содержанию функциональных групп для лигносульфонатов в комплексах состава (ПДМДААХ: ЛС-На) 1:0,75 и 1:0,5 приведены с учетом потерь, которые имеют место при отмывании ПЭК.

Степень превращения для функциональных групп с pK_a 3,95—5,0 уменьшается с увеличением содержания ЛС-На в реакционной смеси и изменяется незначительно для функциональных групп с pK_a больше 5,00. Вероятно, в силу особенностей нерегулярного трехмерного строения лигносульфонатов при увеличении их содержания существенное влияние на степень превращения оказывают стерические факторы. Максимальная степень превращения по сильноокислотным функциональным группам наблюдается при недостатке лигносульфонатов в реакционной смеси для получения ПЭК, что обусловлено минимальным влиянием стерических факторов и доступностью четвертичных аммонийных групп для взаимодействия прежде всего с сульфогруппами лигносульфонатов и образования солевых связей. С увеличением содержания лигносульфонатов в реакционной смеси и вследствие некомплементарности макромолекул исследуемых полимеров не все сильноокислотные функциональные группы доступны для взаимодействия и образования солевых связей с четвертичными аммонийными группами ПДМДААХ по причине экранирования последних макромолекулами лигносульфонатов. Это создает условия для образования дополнительных солевых связей в ПЭК с участием карбоксильных и гидроксильных групп ЛС-На в щелочной области рН.

Т а б л и ц а 2. Содержание функциональных групп и степень превращения по функциональным группам лигносульфатов

Состав ПЭК (ПДМДААХ: ЛС-На)	Содержание в ПЭК и степень превращения для функциональных групп со значениями pK_a							
	3,95—5,00*		5,00—7,80*		7,80—10,00*		3,95—10,00	
	содержание, мг-экв/г	степень превращения	содержание мг-экв/г	степень превращения	содержание, мг-экв/г	степень превращения	содержание, мг-экв/г	степень превращения**
1:1	0,48	0,58	0,36	0,31	0,25	0,92	1,09	0,57
1:0,75	0,39	0,72	0,29	0,21	0,20	0,95	0,88	0,60
1:0,50	0,26	0,92	0,19	0,42	0,13	0,92	0,58	0,75

* Приведены значения степени превращения для конечного значения pK_a диапазона.

** По всем функциональным группам.

Обращает на себя относительно высокое значение степени превращения по функциональным группам лигносульфонатов, что обычно характерно для стереорегулярных, химически комплементарных полимеров. Возможно это связано с высокой полидисперсностью и значительным содержанием низкомолекулярных фракций в ЛС-На, а также гетерофункциональностью этого полиэлектролита, содержащего широкий спектр (по pK_a и особенностям расположения в структуре ЛС-На) функциональных групп.

Данные о содержании свободных функциональных групп, помимо информации о степени превращения, позволяют оценить потенциальную ионообменную емкость исследуемого ПЭК. Наиболее высокую катионообменную емкость следует ожидать от стехиометричного ПЭК в диапазоне рН 2,5—7,0.

Степень превращения по четвертичным аммонийным группам ПДМДААХ рассчитывали исходя из предположения, что только они (со стороны ПДМДААХ) принимали участие в образовании всех солевых связей с функциональными группами лигносульфонатов. Для стехиометричного комплекса максимальная степень превращения по четвертичным аммонийным группам ПДМДААХ составила 0,55, для ПЭК состава (ПДМДААХ: ЛС-На) 1:0,75—0,44 и 1:0,5—0,37. Как и следовало ожидать, для гомополимера наибольшая степень превращения наблюдается для стехиометричного ПЭК.

Таким образом в работе показано, что для определения степени превращения в интерполимерной реакции с участием сильных полиэлектролитов может быть использован метод потенциометрического титрования, который применяется для определения сорбционной (обмен-

ной) емкости ионитов. Степень превращения для ПЭК, образованного хотя бы одним гетерофункциональным полиэлектролитом, целесообразно определять по отдельным функциональным группам, что дает представление об особенностях кооперативного взаимодействия полиэлектролитов в широком диапазоне рН.

Для гетерофункционального кооперативного партнера суммарная степень превращения в исследуемом ПЭК уменьшается при приближении к стехиометричному соотношению реагентов.

Полиэлектролитный комплекс, образованный поли-N,N-диметил-N,N-диаллиламмонийхлоридом и натриевыми солями лигносульфоновой кислоты, существует в широком диапазоне рН и характеризуется высокой (до 0,75) степенью превращения по функциональным группам лигносульфонатов. Стехиометричный ПЭК на основе ПДМДААХ и лигносульфонатов натрия может рассматриваться в качестве перспективного ионообменного материала.

Summary

The transformation degree for homopolymer, poly-N,N-dimethyl-N,N-diallylammoniumchloride, and heterogenic polyelectrolyte, sodium lignosulfonate, in the interpolymeric reaction has been estimated. It was shown that the degree of sodium lignosulfonates transformation is various for the functional groups with the different pKa value and increases with the pH rising. The insoluble complex formed under sodium lignosulfonate deficiency is characterized by the higher degree of transformation in comparison with the stoichiometric polyelectrolyte complex.

Литература

1. Капориков В. П., Марцунь В. Н. // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук. 2001. № 2. С. 15—18.
2. Практикум по высокомолекулярным соединениям / Под ред. В. А. Кабанова. М., 1985.
3. Зезин А. Б., Кабанов В. А. // Успехи химии. 1982. Т. 51, № 9. С. 1447—1483.
4. Кабанов В. А. // Высокомолекулярные соединения. Серия А и Серия Б. Т. 36, № 2. С. 183—197.
5. Шульга Г. М., Можейко Л. Н., Сергеева В. Н. // Химия древесины. 1986. № 1. С. 58—62.
6. Шульга Г. М., Зезин А. Б., Калюжная Р. И., Можейко Л. Н., Рекнер Ф. В. // Химия древесины. 1981. № 2. С. 63—67.
7. Харенко О. А., Харенко А. В., Калюжная Р. И., Изумрудов В. А., Касаикин В. А., Зезин А. Б., Кабанов В. А. // Высокомолекулярные соединения. Т. (А) 21, № 12. С. 2719—2725.
8. Интерполимерные комплексы: Тез. докл. 2-й Всесоюз. конф. Рига, 1989.
9. Басаргин Н. Н., Салихов В. Д., Дорофеев Д. Н., Салихов Д. В., Розовский Ю. Г. // Химия и химическая технология. 2000. Т. 43. № 1. С. 63—67.
10. Закис Г. Ф. Функциональный анализ лигнинов и их производных. Рига, 1987.
11. Синтез и свойства ионообменных материалов / Под ред. К. В. Чмутова. М., 1968.

Белорусский государственный
технологический университет

Поступила в редакцию
05.03.2002