

A 2010
3862

24.05.10

УДК 5444.77+544.777

На правах рукописи

АБДИЕВ КАЛДИБЕК ЖАМШАЕВИЧ

47 (177)

**Коллоидно-химические аспекты создания высокомолекулярных
поверхностно-активных веществ на основе некоторых виниловых
мономеров и интерполимерных реакций**

02.00.11- коллоидная химия и физико-химическая механика

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени доктора
химических наук

Акаев

Республика Казахстан
Алматы, 2010

544.77

Работа выполнена на кафедре химии Казахского национального технического университета имени К.И. Сатпаева и на кафедре естественных дисциплин Высшего учебного заведения «УНАТ».

Научные консультанты:

академик НАН РК,
доктор химических наук,
профессор Шайхутдинов Е.М.;

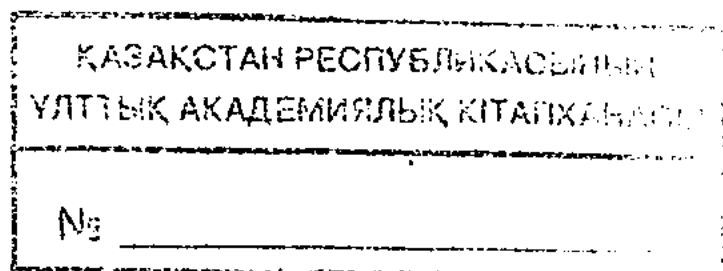
доктор химических наук,
профессор Мусабеков К.Б.

Официальные оппоненты:

доктор химических наук,
профессор Хамраев С.С.;

доктор химических наук,
профессор Вапаев С.Ф.;

доктор технических наук,
профессор Бейсенбаев О.К.



Ведущая организация:

Ташкентский фармацевтический институт

Защита состоится 17 июня 2010 г. в 14⁰⁰ на заседании диссертационного совета Д14А.01.02 при Казахском национальном университете имени аль-Фараби по адресу: 050012, Алматы, ул. Карасай батыра 95а, химический факультет, зал заседаний Ученого совета.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Казахского национального университета имени аль-Фараби по адресу: 050012, Алматы, ул. Масанчи 39/47.

Автореферат разослан 17 мая 2010 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
Д 14А. 01.02, д.х.н., профессор

Оспанова А.К.

ВВЕДЕНИЕ

Общая характеристика работы. Диссертационная работа посвящена коллоидно-химическим аспектам создания новых высокомолекулярных поверхностно-активных веществ (ВМПАВ) на основе промышленных мономеров и интерполимерных комплексов.

Актуальность темы исследования. Водорастворимые ВМПАВ благодаря удачному сочетанию физико-химических свойств высокомолекулярных соединений и поверхностно-активных веществ нашли широкое применение в различных областях промышленности в качестве регуляторов устойчивости дисперсных систем, структурообразователей, деэмульгаторов, сгустителей, пенообразователей, флото-реагентов и т.д. Однако ныне известные ВМПАВ не всегда соответствуют требованиям, предъявляемым к ним, из-за низкой эффективности их применения и дороговизны. Создание новых эффективных ВМПАВ с управляемыми коллоидно-химическими свойствами на базе доступных промышленных мономеров, полимеров и ПАВ является важной и актуальной задачей.

Данная проблема может быть решена целенаправленным синтезом новых ВМПАВ с регулируемым гидрофильно-липофильным балансом (ГЛБ) на базе промышленных мономеров и разработкой методов регулирования поверхностно-активных свойств ВМПАВ с помощью реакций интерполимерного комплексообразования.

Особый интерес представляет создание новых ВМПАВ на основе промышленных мономеров: 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновой кислоты (Н-АМС), винилбутилового эфира (ВБЭ), кротонового альдегида (КА) (или кротоновой кислоты (КК)) и 2-метил-5-винилпиридина (2М5ВП).

Синтез ВМПАВ, состоящих из гидрофобного и гидрофильного сомономеров, позволит эффективно регулировать ГЛБ макромолекул, за счет изменения состава образующихся сополимеров, что даст возможность управлять их коллоидно-химическими свойствами.

Продукты интерполимерных реакций - полимер-полимерные комплексы (поли-комплексы), обладающие совокупностью новых, не присущих их индивидуальным компонентам свойств, представляют собой новые полимерные ПАВ. В связи с этим установление основных закономерностей изменения коллоидно-химических и поверхностно-активных свойств полимеров в ходе интерполимерных реакций комплексообразования открывает широкие перспективы эффективного регулирования поверхностных свойств ВМПАВ.

Степень разработанности проблемы. Синтез и исследование физико-химических свойств сополимеров Н-АМС с акриламидом, винилпирролидоном и акрилонитрилом исследовано в работах В.Ф. Куренкова с сотрудниками. Весомый вклад в установление закономерностей радикальной сополимеризации простых виниловых эфиров (ПВЭ) с другими мономерами внесли работы М.Ф. Шостаковского и А.М. Хомутова, Б.А. Жубанова и Е.М. Шайхутдинова с сотрудниками. Методом γ -инициированной (со)полимеризации Е.М. Шайхутдиновым, З.С. Нуркеевой, Г.А. Муном с сотрудниками получен широкий круг новых анионных, катионных и амфотерных полимеров на основе гидрофильных (виниловый эфир этиленгликоля (ВЭ-ЭГ), виниловый эфир диэтиленгликоля (ВЭДЭГ), виниловый эфир моноэтаноламина (ВЭМЭА)) и гидрофобных ПВЭ (винилбутиловый эфир (ВБЭ), винилизобутиловый

эфир (ВиБЭ)). Однако поверхностно-активные свойства полимеров на основе простых виниловых эфиров почти не изучены.

В исследовании свойств интерполимерных комплексов большой вклад внесли ученые дальнего (А. Michaels, В. Philipp, К. I. Linow, Н. Dautzenberg, Е. Tsuchida, Y. Osada, А. Nakajima, К. Abe и др.), ближнего (В.А. Кабанов, Б.А. Зезин, И.М. Папилов, В.Б. Рогачева, В.А. Касаикин, Р.И. Калюжная, В.А. Изумрудов и др.) зарубежья и Казахстана (Е.А. Бектуров, Л.А. Бимендина, С.Е. Кудайбергенов, З.С. Нуркеева, Г.А. Мун, К.Б. Мусабеков, Ж.А. Абилов, С.Б. Айдарова, К.И. Омарова, М.К. Бейсебеков и др.).

В литературе практически отсутствуют сведения о возможности получения водорастворимых ВМПАВ на основе сополимеров Н-АМС с простыми виниловыми эфирами (ПВЭ), и КК с 2М5ВП. Невыясненными и слабо освещенными являются вопросы о влиянии гидрофобности и конформации макромолекул полимеров, участвующих в реакции комплексообразования, а также ионной силы, рН среды и температуры на поверхностно-активные свойства интерполимерных комплексов. Открытыми остаются также вопросы относительно движущей силы адсорбции интерполимерных комплексов на межфазных границах раздела фаз.

Научно-технический уровень разработок и метрологическое обеспечение научно-исследовательской работы. В работе использована совокупность классических и современных физико-химических методов исследования, такие как элементный анализ, методы измерения поверхностного натяжения растворов и двумерного давления нанесенных слоев Вильгельми, потенциометрическое, кондуктометрическое и вискозиметрическое титрование, спектроскопия с использованием современных приборов (ИК-спектрофотометр «Avatar 370 CsJ» с Фурье-преобразователем; рН-метр Testo 230, Германия; кондуктометр Testo 240, Германия; спектрофотометр СФ-46 и др.), которые проходили ежегодный метрологический контроль в отделе метрологии и стандартизации Казахского национального технического университета им. К.И. Сатпаева.

Цель и задачи исследования. Целью настоящей работы является создание новых ВМПАВ с регулируемыми поверхностно-активными свойствами на основе доступных промышленных мономеров, а также систематическое исследование коллоидно-химических и поверхностных свойств их интерполимерных комплексов.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- разработка оптимальных условий получения новых ВМПАВ с регулируемыми физико-химическими и поверхностно-активными свойствами радикальной сополимеризацией Н-АМС с ВБЭ и КК с 2М5ВП;

- изучение основных физико-химических и поверхностно-активных свойств новых ВМПАВ – сополимеров Н-АМС-ВБЭ и КК-2М5ВП;

- выяснение особенности комплексообразования сополимеров Н-АМС-ВБЭ и КК-2М5ВП с водорастворимыми функциональными полимерами и влияния на этот процесс различных факторов (рН и ионной силы среды, температуры, гидрофобности и конформации макромолекул);

- установление основных закономерностей изменения поверхностно-активных свойств синтетических полимеров в ходе интерполимерных реакций и влияния на них вышеуказанных факторов;

- определение термодинамических параметров (свободной поверхностной энергии Гиббса и энтропии) формирования адсорбционных слоев сополимеров Н-АМС-ВБЭ, КК-2М5ВП и интерполимерных комплексов на границе раздела вода-воздух;
- обоснование возможности и перспективности практического применения синтезированных новых ВМПАВ и интерполимерных комплексов для оптимизации различных технологических процессов.

Научная новизна полученных результатов состоит в следующем:

- Радикальной сополимеризацией Н-АМС с ВБЭ и КК с 2М5ВП синтезированы новые ВМПАВ и установлены их физико-химические и поверхностно-активные свойства. Показано, что указанные сополимеры обладают ярко выраженными поверхностно-активными свойствами по сравнению с соответствующими гомополимерами. С увеличением содержания гидрофобного мономера (ВБЭ и КК) в составах соответствующих сополимеров Н-АМС-ВБЭ и КК-2М5ВП наблюдается рост их поверхностной активности.

- Оценены значения стандартной свободной энергии адсорбции ($\Delta_{\text{ads}}G^{\circ}_{298}$) полимеров на границе раздела вода-воздух. Абсолютные значения $\Delta_{\text{ads}}G^{\circ}_{298}$ в расчете на моль метиленовых (метильных) групп указанных сополимеров составили 3.0÷3.8 кДж/моль, что больше стандартной свободной энергии адсорбции одной $\sim\text{CH}_2\sim$ группы ионогенных и неионогенных ПАВ на границе раздела вода-воздух. При этом увеличение содержания гидрофобного мономера в составе соответствующих сополимеров приводит к росту выигрыша стандартной свободной энергии адсорбции полимеров.

- Впервые показано, что интерполимерные комплексы сополимеров Н-АМС-ВБЭ и КК-2М5ВП, поликарбоновых кислот [полиметакриловая (ПМАК) и полиакриловая (ПАК) кислоты] с различными полиэлектролитами обладают повышенной поверхностной активностью по сравнению с индивидуальными полимерами. На поверхностную активность самих поликомплексов существенное влияние оказывают гидрофобность и конформационное состояние макромолекул, температура, рН и ионная сила среды. Компактная конформация макромолекул полимера (например, ПМАК), стабилизированная водородными связями и гидрофобными взаимодействиями, ограничивает степень их связывания с другими полимерами, что отражается в некотором уменьшении поверхностной активности макромолекул поликомплекса.

- Обнаружен синергетический эффект увеличения поверхностной активности полимеров в ходе интерполимерного комплексообразования ПМАК с поли-N-винилпирролидоном (ПВП) и полипропиленгликолем (ППГ), а также сополимера Н-АМС-ВБЭ с поли-N,N-диметил-N,N-диаллиламмоний хлоридом (ПДМДААХ) и ПМАК на границе раздела вода-воздух.

- Установлена отличительная особенность интерполимерного комплексообразования ПМАК с ППГ, которое осуществляется в данной системе за счет гидрофобных взаимодействий между углеводородными радикалами, что отличает ее от системы поликислота-полиэтиленгликоль (ПЭГ), где в реакцию комплексообразования свой вклад вносят водородные связи между карбоксильными группами поликислоты и атомами кислорода ПЭГ и гидрофобные взаимодействия между углеводородными радикалами.

- Впервые определены энергетические параметры (удельная поверхностная энтропия (S_s) и полная (внутренняя) поверхностная энергия (U_s)) формирования адсорбционных слоев сополимера Н-АМС-ВБЭ и его интерполимерных комплексов с

ПДМДААХ и ПМАК, поликомплексов поликарбоновых кислот (ПМАК и ПАК) с ПВП и ПАА. Показано, что весомый вклад (более половины) в полную поверхностную энергию формирования адсорбционных слоев сополимера Н-АМС-ВБЭ и интерполимерных комплексов на границе раздела вода-воздух вносит энтропийная составляющая, что указывает на значительную роль гидрофобных взаимодействий между углеводородными радикалами при адсорбции макромолекул на межфазной границе раздела фаз.

- Впервые предпринята попытка применения постулата И. Пригожина для интерпретации процесса адсорбции макромолекул полимеров и интерполимерных комплексов на границе раздела фаз. Определено изменение энтропии системы, обусловленное адсорбцией макромолекул полимеров и интерполимерных комплексов (производство энтропии) на границе раздела вода-воздух.

Практическая значимость работы заключается в создании новых ВМПАВ с регулируемыми поверхностно-активными свойствами на основе промышленных мономеров (Н-АМС, ВБЭ, КК и 2М5ВП), а также в возможности применения синтезированных новых ВМПАВ и интерполимерных комплексов в качестве флокулянтов для очистки сточных вод, загрязненных дисперсными частицами, а также в качестве комплексообразователя с ионами кадмия для извлечения его из водных растворов. Способы получения и практическая значимость новых ВМПАВ и интерполимерных комплексов защищены 1 патентом, 6 предпатентами, 1 инновационным патентом РК, 1 авторским свидетельством СССР и 3 актами испытаний.

На защиту выносятся следующие положения:

- новые комплексообразующие ВМПАВ с заданной поверхностной активностью получены на основе промышленных мономеров (Н-АМС, ВБЭ, КК и 2М5ВП) путем их радикальной сополимеризации и создания дифильных макромолекул с регулируемым соотношением гидрофильных и гидрофобных свойств;

- синтезированные дифильные сополимеры (Н-АМС-ВБЭ, КК-М5ВП) способны к интерполимерному комплексообразованию в водных растворах с поликислотами (ПАК, ПМАК) и полимерными солями четвертичных оснований (ПДМДААХ) за счет электростатических, гидрофобных и водородных связей, возникающих при межмолекулярном взаимодействии;

- экспериментально найденные и рассчитанные характеристики поверхностных свойств: поверхностная активность (g), стандартная свободная энергия адсорбции (ΔG°_{298}), двумерное давление нанесенных поверхностных слоев (π), внутренняя поверхностная энергия (U_s) и энтропия (S_s) существенно изменяются в результате реакции комплексообразования; при этом значительное увеличение поверхностной активности наблюдается с повышением гидрофобной составляющей в структуре сополимера;

- поверхностные свойства интерполимерных комплексов можно регулировать не только варьированием химического состава сополимера, но и путем изменения конформации макромолекул, температуры, рН и ионной силы раствора;

- синтезированные новые ВМПАВ и интерполимерные комплексы являются перспективными полимерными реагентами в качестве флокулянтов для очистки сточных вод, загрязненных различными дисперсными частицами, а также эффективными комплексообразователями для извлечения ионов кадмия из водных растворов.

Связь с планом основных научных работ. Диссертационная работа выполнена на кафедре химии Казахского национального технического университета им. К.И. Сатпаева и на кафедре естественных дисциплин Высшего учебного заведения «УНАТ» МОН РК в соответствии с программой фундаментальных исследований НАН РК и МОН РК по теме: «Разработка новых функциональных полимеров на основе сырьевых ресурсов РК» (номер госрегистрации 0197 РК 00831, 1997-1999 гг.), а также грантов Фонда науки МОН, НАН РК по темам «Новые полифункциональные полимеры на основе сырьевых ресурсов Республики Казахстан» (номер госрегистрации 0101 РК 00693, 2001-2003 г.) и «Разработка научных основ синтеза полиэлектролитов линейного и сетчатого строения и получения на их основе новых полимерных материалов с комплексом ценных свойств» (номер госрегистрации 0103 РК 00383, 2003-2005 г.).

Личный вклад автора заключается в определении научного направления, постановке цели и задач исследования, разработке экспериментальных и теоретических подходов при выполнении экспериментов и обобщении полученных результатов.

Апробация работы. Материалы работы апробированы на «5-Международном симпозиуме ученых тюркоязычных стран по полимерам и полимерным материалам» (Алматы, 6-9 Сентября 1999 г.), на Международном симпозиуме «Физика и химия углеродных материалов» (Алматы, 10-12 октября 2000 г.), на Международной конференции «Молодые ученые - 10-летию независимости Казахстана» (Алматы, 2001 г.), на Международной научно-практической конференции «Инженерная наука на рубеже XXI века» (Алматы, 2001 г.), на Международной научно-практической конференции «Химия: наука, образование, промышленность. Возможности и перспективы развития», посвященной 100-летию А.Б. Бектурова (Павлодар, 2001 г.), на Региональной научно-практической конференции «Физико-химические проблемы в химии и металлургии», посвященной 60-летию профессора М.Ш. Шарипова (Караганда, 12 апреля 2002 г.), на 2-Международной научно-практической конференции молодых ученых (Алматы, 2002 г.), на Международной научно-практической конференции «Проблемы гидрогеологии, инженерной геологии и геоэкологии на рубеже веков» (Алматы, 2002 г.), на Международной конференции «Инженерное образование и наука в XXI веке», посвященной 70-летию Каз НТУ им. К.И. Сатпаева (Алматы, 2004 г.), на III-международной научно-практической конференции «Экологияның өзекті мәселелері» (Караганда, 2-3 декабря 2004 г.), на Международной научно-практической конференции «Состояние и перспективные направления развития углекислотной химии» (Караганда, 2004 г.), на Международной конференции «Академик Е.А. Букетов-ученый, педагог, мыслитель» (Караганда, 2005 г.), на Международной научно-практической конференции «Химия – XXI век: Новые технологии, новые продукты» (Россия. Кемерово, 16-17 мая 2006 г.), на V-Международном Беремжановском съезде по химии (Алматы, 7-9 декабря 2006 г.), на XVIII Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Россия. Москва, 23-28 сентября 2007 г.), на Международной конференции «Актуальные проблемы химической науки и образования», посвященной 75-летию со дня рождения академика Е.М. Шайхутдинова (Алматы, 22-23 мая 2008 г.) и 2-Международной научно-практической конференции «Проблемы инновационного развития нефтегазовой индустрии» (Алматы, 26-27 февраля, 2009 г.).

Публикации. По результатам исследований опубликовано 54 работы, из них 30

статей в научных изданиях, рекомендованных Комитетом по контролю в сфере образования и науки МОН РК, в том числе 10 статей без соавторов, 5 статей в международных научных журналах; 13 статей в трудах и материалах международных конференций и симпозиумов. Опубликовано 2 тезиса докладов на международной конференции. Получены 1 патент, 6 предпатентов, 1 инновационный патент РК и 1 авторское свидетельство СССР.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, восьми глав, выводов, списка использованных источников, включающего 482 наименования и приложения; она изложена на 261 странице текста и содержит 108 рисунков и 43 таблиц.

ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

Во введении обоснована актуальность и практическая значимость данного исследования, сформулированы цель, научная новизна и задача работы.

В первой главе систематизированы и критически проанализированы литературные данные по синтезу, исследованию физико-химических и комплексообразующих свойств (со)полимеров на основе Н-АМС, ПВЭ и КК, а также возможность получения гидрофильных пленок на основе композиций (со)полимеров ПВЭ и адсорбционных слоев интерполимерных комплексов на легкоподвижных границах раздела фаз.

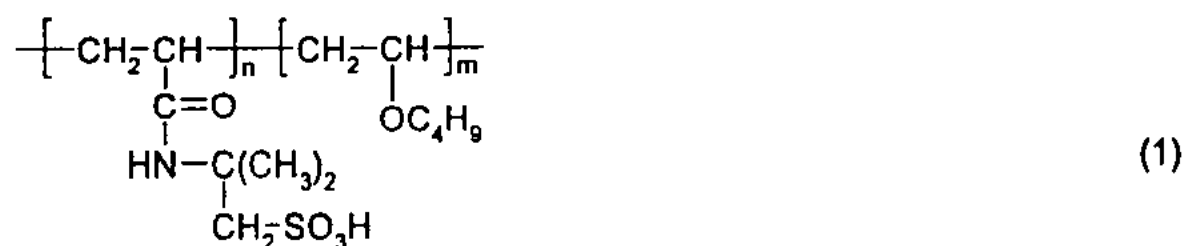
Во второй главе представлены методы синтеза и очистки мономеров, гомо- и сополимеров, а также описаны основные методы исследования физико-химических и поверхностно-активных свойств полимеров и интерполимерных комплексов.

В главах 3-8 обсуждены и систематизированы основные результаты работы.

3 СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ И ПОВЕРХНОСТНЫХ СВОЙСТВ СОПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ 2-АКРИЛАМИДО-2-МЕТИЛПРОПАНСУЛЬФОНОВОЙ И КРОТОНОВОЙ КИСЛОТ

3.1 Сополимер 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновой кислоты с винилбутиловым эфиром

С целью получения ВМПАВ с регулируемыми поверхностно-активными свойствами методом радикальной сополимеризации синтезирован сополимер 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновой кислоты с винилбутиловым эфиром (Н-АМС-ВБЭ):



Радикальную сополимеризацию Н-АМС с ВБЭ осуществляли в диметилсульфоксиде (ДМСО) при 333 К в присутствии ДАК (0.05 мас.% от массы мономеров), затем сополимер очищали высаживанием из реакционной среды ацетоном. Составы сополимеров, полученных при различных мольных соотношениях мономеров в исходной смеси, определены методами потенциометрического титрования, ИК-спектроскопии и элементного анализа (таблица 1). Установлено, что в реакции радикальной сополимеризации мономер Н-АМС является более активным и вследствие

этого сополимер Н-АМС-ВБЭ обогащен звеньями Н-АМС. При этом содержание мономера ВБЭ в составе сополимера не превышает 30 мол. %. В водных растворах сополимера Н-АМС-ВБЭ с ростом концентрации полимера приведенная вязкость ($\eta_{пр}$) уменьшается, в то же время в водно-солевых (0.1 мас. % NaCl) растворах наблюдается обратная зависимость – с ростом концентрации сополимера наблюдается увеличение $\eta_{пр}$. Эти данные свидетельствуют о полиэлектролитной природе сополимера Н-АМС-ВБЭ.

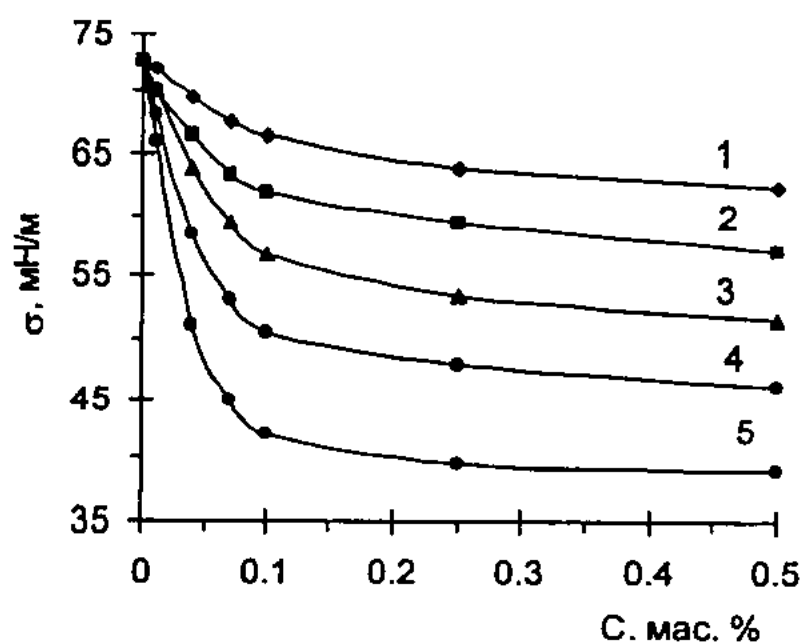
Таблица 1 - Влияние мольного состава исходной мономерной смеси на состав и выход сополимера Н-АМС-ВБЭ

Обозначение сополимера	Мольное соотношение мономеров в исходной смеси, %		Выход сополимера, %	Состав сополимера, мол. %		[η], дл/г*
	Н-АМС	ВБЭ		Н-АМС	ВБЭ	
СП-1	75	25	66	98	2	0.95
СП-2	60	40	68	84	16	0.62
СП-3	50	50	67	70	30	0.35
-	35	65	Реакция сополимеризации ВБЭ с Н-АМС приостанавливается			
-	25	75				

*Характеристическая вязкость определена в водном растворе 0.1 мас. % NaCl.

3.1.1 Адсорбция сополимера Н-АМС-ВБЭ на границе раздела вода-воздух

На основании равновесных значений (после 24 часов) поверхностного натяжения (σ) водных растворов гомо- и сополимеров Н-АМС (рисунок 1), определены значения поверхностной активности (g) полимеров по Ребиндеру в расчете на моль мономерного звена и метиленовых (метильных) групп (таблица 2). Число метиленовых групп сополимеров рассчитано с учетом их мольных составов. Поверхностная активность повышается в ряду: поли-Na-АМС < поли-Н-АМС < сополимер Н-АМС-ВБЭ, что может быть объяснено ростом гидрофобности макромолекул полимеров в данном ряду. При этом с ростом содержания ВБЭ в составе сополимера Н-АМС-ВБЭ также обнаруживается увеличение его g . Таким образом, с ростом мольного количества мономера ВБЭ в составе сополимера Н-АМС-ВБЭ усиливается взаимное влияние углеводородных групп сополимера, благодаря чему повышается их поверхностная активность.



СПЛ-1 (3); СПЛ-2 (4) и СПЛ-3 (5).

Рисунок 1 - Изотермы поверхностного натяжения водных растворов поли-Na-АМС (1), поли-Н-АМС (2), и сополимера Н-АМС-ВБЭ (3-5) с различным составом при 298 К

Для выявления механизма проявления поверхностной активности полимеров рассчитаны значения стандартной свободной энергии адсорбции ($\Delta_{ads}G^0_{298}$) по известному уравнению:

Для выявления механизма проявления поверхностной активности полимеров рассчитаны значения стандартной свободной энергии адсорбции ($\Delta_{ads}G^0_{298}$) по известному уравнению:

$$\Delta_{ads}G^0_{298} = -RT \ln g, \quad (2)$$

Величина $\Delta_{\text{ads}}G^{\circ}_{298}$ сополимеров меньше, чем гомополимеров (таблица 2), что указывает на термодинамическую выгодность процесса адсорбции сополимеров Н-АМС-ВБЭ на границе раздела фаз по сравнению с указанными гомополимерами. При этом с ростом содержания гидрофобного мономера (ВБЭ) в составе сополимера наблюдается увеличение абсолютного значения $\Delta_{\text{ads}}G^{\circ}_{298}$.

Таблица 2 – Физико-химические параметры адсорбционных слоев гомополимеров Н-АМС и сополимера Н-АМС-ВБЭ при 298 К.

Вещество	$g \cdot 10^{-3},$ $мН \cdot м^{-1}$	Число метиленовых групп	$g \cdot 10^{-3},$ $мН \cdot м^{-1}$	$\Delta_{\text{ads}}G^{\circ}_{298},$ кДж	$\Delta_{\text{ads}}G^{\circ}_{298},$ кДж
	$осн. - кмоль \cdot м^{-3}$		$осн. - кмоль \cdot м^{-3}$ на CH_2 -группу	$осн. - моль$	$осн. - моль$ на CH_2 -группу
Поли- На-АМС	1.5 ± 0.3	6.0	0.3 ± 0.3	-18.0 ± 0.1	-3.0 ± 0.1
Поли- Н-АМС	2.6 ± 0.3	6.0	0.4 ± 0.3	-19.4 ± 0.1	-3.2 ± 0.1
СПЛ-1	4.8 ± 0.3	6.0	0.8 ± 0.3	-21.0 ± 0.1	-3.5 ± 0.1
СПЛ-2	7.1 ± 0.2	6.0	1.2 ± 0.2	-22.0 ± 0.1	-3.7 ± 0.1
СПЛ-3	10.5 ± 0.3	6.0	1.8 ± 0.3	-22.9 ± 0.1	-3.8 ± 0.1

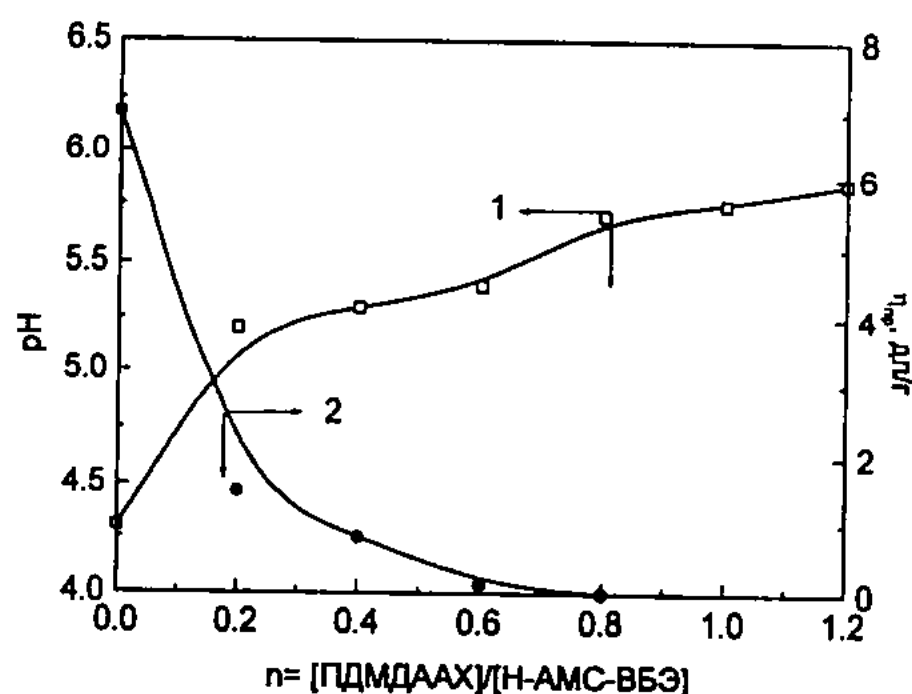
Абсолютные значения $\Delta_{\text{ads}}G^{\circ}_{298}$, в расчете на моль метиленовых (метиленных) групп гомополимеров Н-АМС и сополимеров Н-АМС-ВБЭ (таблица 2), больше таковых для $\sim CH_2 \sim$ группы ионогенных ($1.6 \div 1.7$ кДж/моль) и неионогенных (~ 2.5 кДж/моль) ПАВ на границе раздела вода-воздух. Столь заметное по сравнению с ПАВ увеличение выигрыша стандартной свободной энергии адсорбции для полимеров может быть объяснено полимерной природой последних, т.е. кооперативным характером адсорбции мономерных звеньев полимеров на границе раздела фаз.

3.1.2 Комплексообразование сополимера Н-АМС-ВБЭ с водорастворимыми полимерами

С целью определения эффективных путей регулирования физико-химических и поверхностно-активных свойств сополимера Н-АМС-ВБЭ исследовано его комплексообразование с другими полимерами. Снижение вязкости и увеличение рН водных растворов сополимера Н-АМС-ВБЭ при титровании их раствором ПДМДААХ (рисунок 2) свидетельствуют о взаимодействии сополимера с частично гидролизованной полиаммониевой солью по кислотно-основному механизму. Экранизация функциональных групп сополимера вызывает рост гидрофобности макроцепей, что в конечном итоге приводит к компактизации макромолекул.

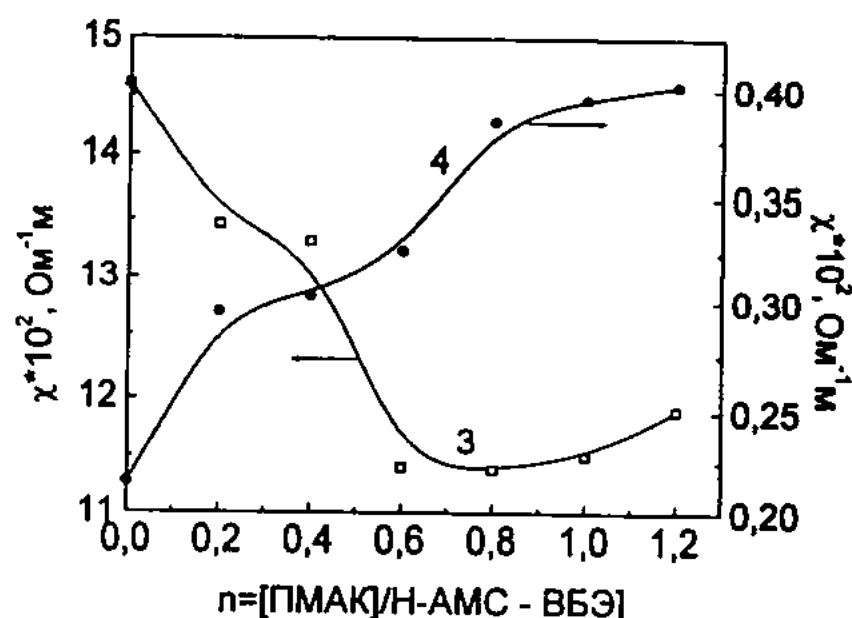
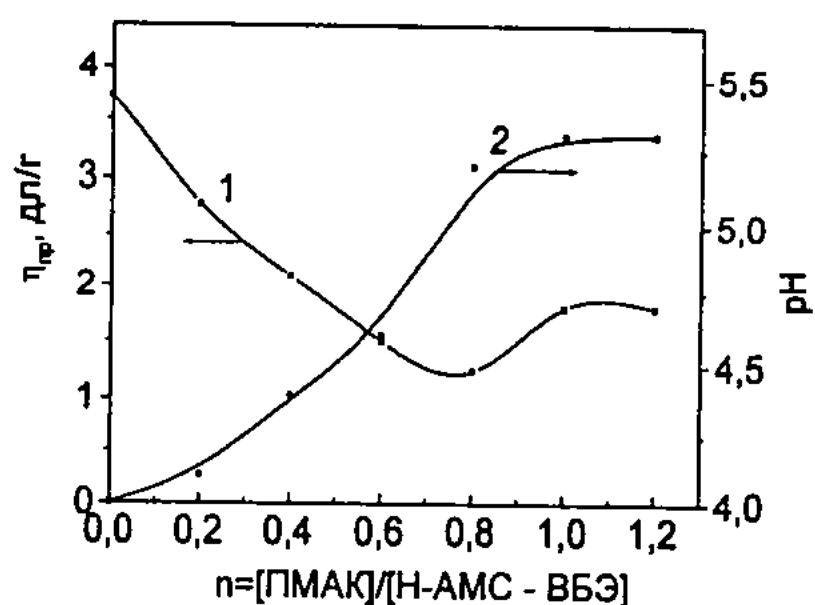
Введение ПМАК в раствор сополимера также сопровождается ростом рН, снижением вязкости и удельной электропроводности раствора (рисунок 3). Наблюдаемое явление может быть объяснено взаимодействием сополимера с поликислотой с образованием водородных связей между сульфоновыми группами сополимера и карбоксильными группами поликислоты. В результате этого подавляется ионизация сульфоновых групп сополимера и уменьшается концентрация свободных ионов гидроксония в растворе. Взаимодействие сополимера Н-АМС-ВБЭ с ПМАК по указанному механизму подтверждено также результатами ИК-спектроскопии: в спек-

трах ПМАК и сополимера Н-АМС-ВБЭ интенсивное колебание карбонильных групп обнаруживается при частотах 1698 см^{-1} и 1649 см^{-1} , соответственно. В спектре смеси этих полимеров наблюдается сдвиг полосы, принадлежащей карбонильным группам, в коротковолновую область (1708 см^{-1}), что является следствием интерполимерного взаимодействия.



В растворе 0.1 мас. % NaCl для сополимера СПЛ-3 $[\eta]=0.35 \text{ дл/г.}$
 $[\text{H-АМС-ВБЭ}]=5 \cdot 10^{-3} \text{ осново-моль/л.}$
 $T=298 \text{ К.}$

Рисунок 2 – Зависимости рН (1) и приведенной вязкости (2) водного раствора сополимера Н-АМС-ВБЭ (СПЛ-3) от относительной концентрации добавленного ПДМДААХ



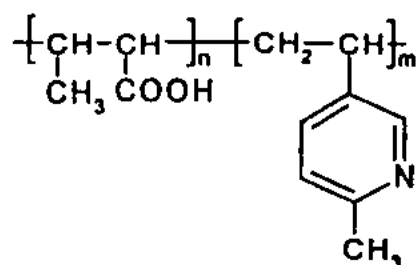
$[\text{H-АМС-ВБЭ}]=5 \cdot 10^{-3} \text{ осново-моль/л, } T=298 \text{ К;}$
 В растворе 0.1 мас. % NaCl для СПЛ-3 $[\eta]=0.35 \text{ дл/г. } M_n(\text{ПМАК})=1.5 \cdot 10^4.$

Рисунок 3 – Зависимости приведенной вязкости (1), рН (2) и удельной электропроводности (3) растворов сополимера Н-АМС-ВБЭ (СПЛ-3) от относительной концентрации добавленной ПМАК. 4-зависимость удельной электропроводности раствора ПМАК от концентрации

Мольные составы поликомплексов сополимера Н-АМС-ВБЭ с ПДМДААХ и ПМАК, определенные по изломам кривых вискозиметрического и кондуктометрического титрования (рисунки 2 и 3), равнялись Н-АМС-ВБЭ : ПМАК (ПДМДААХ) = 1: (0.7÷0.8), а в расчете на моль сульфоновых групп сополимера указанные поликомплексы имеют эквимольный состав.

3.2 Сополимер кротоновой кислоты и 2-метил-5-винилпиридина

Радикальной сополимеризацией получен новый ВМПАВ - сополимер кротоновой кислоты и 2-метил-5-винилпиридина (КК-2М5ВП) – с регулируемыми поверхностно-активными свойствами:



(4)

Реакция сополимеризации проведена в среде диоксана при 333 К в присутствии ДАК (0.15 мас. % от массы мономеров) в течение 3 часов. Полученный сополимер высаживается из диоксанового раствора водой и высушен до постоянной массы при комнатной температуре под вакуумом. Составы сополимеров КК-2М5ВП определены методами ИК-спектроскопии и потенциометрического титрования (таблица 3).

Таблица 3 - Влияние мольного состава исходной мономерной смеси на состав и выход сополимера КК-2М5ВП

Обозначение сополимера	Мольное соотношение мономеров в исходной смеси, %		Выход сополимера, %	Состав сополимера, мол. %		[η], дл/г*
	2М5ВП	КК		2М5ВП	КК	
СПЛ-4	75	25	62	80	20	2.7
СПЛ-5	60	40	61	78	22	2.6
СПЛ-6	50	50	64	74	26	2.5
-	40	60	Реакция сополимеризации КК с 2М5ВП приостанавливается			
-	25	75				

*Характеристическая вязкость определена в водном растворе 0.1 н НСℓ.

Показано, что в реакции радикальной сополимеризации мономер 2М5ВП является более активным по сравнению с мономером КК и вследствие этого сополимер КК-2М5ВП обогащен звеньями 2М5ВП. При этом содержание мономера КК в составе сополимера КК-2М5ВП не превышает 26 мол. %. Установлено, что в разбавленном (0.01 н) водном растворе НСℓ с ростом концентрации сополимера КК-2М5ВП (СПЛ-6) приведенная вязкость раствора падает, в то время как, в растворе 0.1 н соляной кислоты наблюдается обратная зависимость - с ростом концентрации сополимера вязкость раствора линейно повышается. Характеристическая вязкость сополимеров соответствует вязкости растворов сильно заряженных полиэлектролитов, что обусловлено протонизацией атома азота пиридиновых циклов сополимера в кислой среде.

3.2.1 Комплексообразование сополимера КК-2М5ВП с ПАК

Титрование раствора сополимера КК-2М5ВП раствором полиакриловой кислоты (ПАК) сопровождается существенным снижением (до ~0.1 дл/г) приведенной вязкости и рН среды, ростом оптической плотности раствора (рисунок 4). Эти изменения свидетельствуют об образовании интерполимерного комплекса по электростатическому механизму. Экранизация функциональных групп сополимера и ПАК в ходе комплексообразования приводит к снижению плотности заряда вдоль полимерной цепи и увеличению гидрофобности макромолекул. Это является причиной ухудшения растворимости ПЭК, что выражается в росте оптической плотности. Мольный состав ПЭК, определенный по минимумам кривых вискозиметрического и потенциометрического титрования и максимуму кривой оптической плотности, составил [КК-2М5ВП]:[ПАК] = 1.0:(3.0÷3.5). На основании этих данных можно предположить, что в реакции интерполимерного комплексообразования, наряду с пири-

диниевыми группами 2М5ВП, участвуют также карбонильные группы элементарного звена КК сополимера, путем образования водородных связей с карбонильными группами ПАК.

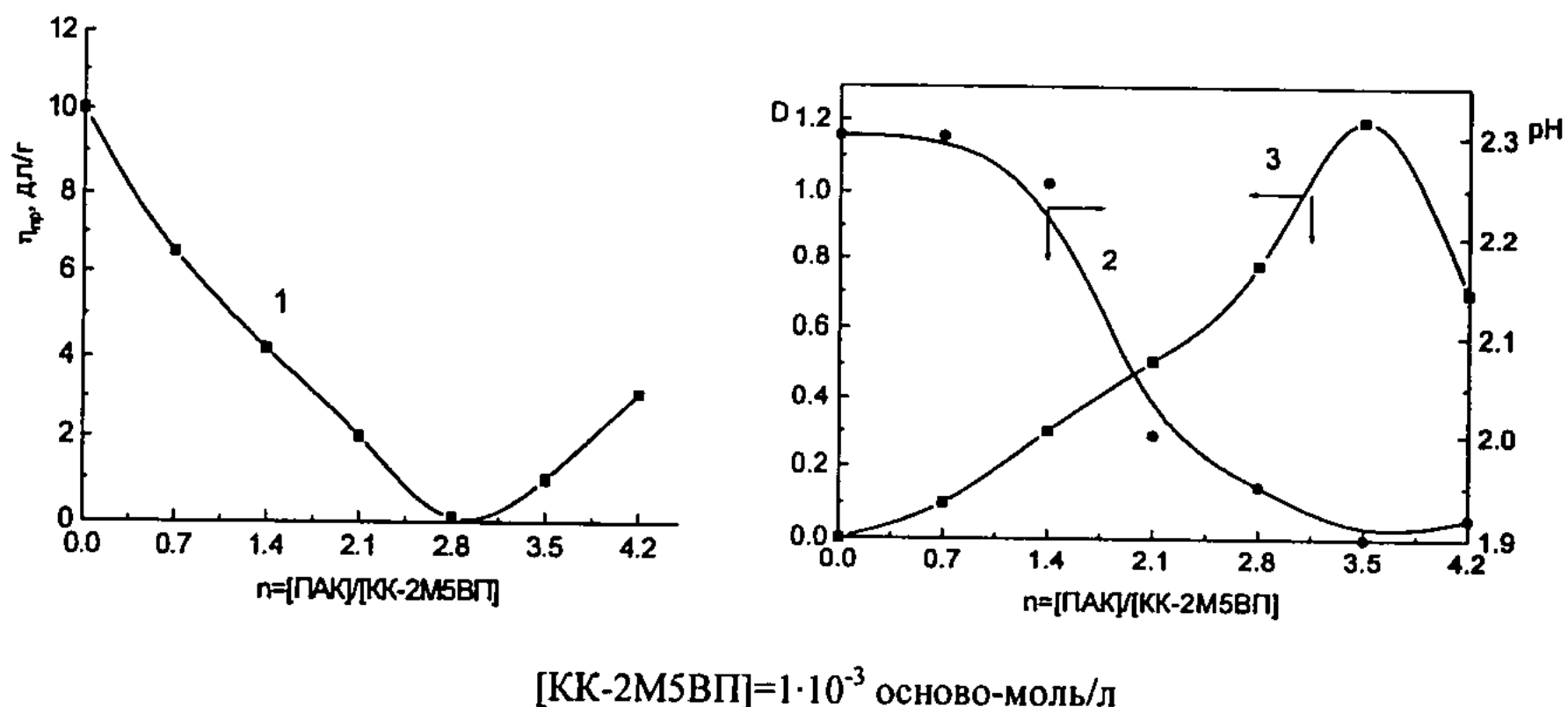
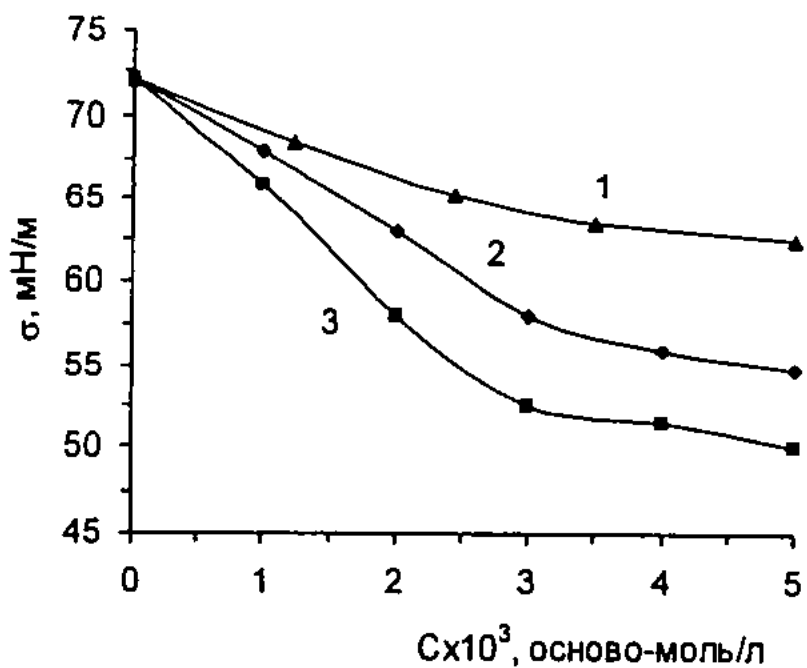


Рисунок 4 – Зависимости приведенной вязкости (1), рН (2) и оптической плотности (3) водного раствора сополимера КК-2М5ВП (СПЛ-6) от относительной концентрации добавленной ПАК

Таким образом, сополимер КК-2М5ВП проявляет свойства полиамфолита, взаимодействуя как с поликислотой, так и с полиоснованием.

3.2.2 Адсорбция сополимера кротеновой кислоты и 2-метил-5-винилпиридина на границе раздела вода-воздух

С целью определения адсорбционных характеристик изучено поверхностное натяжение (σ) водных растворов поли-2М5ВП и сополимера КК-2М5ВП. Из изотерм σ (рисунок 5) рассчитаны значения поверхностной активности и стандартной свободной энергии адсорбции при 298 К (таблица 4).



СПЛ-4 (2) и СПЛ-6 (3)

Рисунок 5 - Изотермы поверхностного натяжения водных растворов поли-2М5ВП (1) и сополимера КК-2М5ВП (2 и 3) различного состава в 0.01 н растворе НСІ

Поверхностная активность у сополимера КК-2М5ВП больше чем у гомополимера (поли-2М5ВП). При этом с ростом мольного содержания мономера КК в составе сополимера КК-2М5ВП наблюдается увеличение g и уменьшение стандартной свободной энергии адсорбции в расчете на моль сополимера и метиленовых (метильных) групп мономерных звеньев, что может быть объяснено с позиции взаимного

влияния углеводородных групп сополимера в ходе адсорбции, благодаря чему повышается их поверхностная (адсорбционная) активность.

Таблица 4 – Физико-химические параметры адсорбционных слоев поли-2М5ВП и сополимеров КК-2М5ВП на границе раздела вода-воздух при 298 К

Вещество	$g \cdot 10^{-3},$ $мН \cdot м^{-1}$	Число метиленовых групп	$g \cdot 10^{-3},$ $мН \cdot м^{-1}$	$\Delta_{ads}G^0_{298},$ $кДж$	$\Delta_{ads}G^0_{298},$ $кДж$
	<i>осн. – кмоль · м⁻³</i>		<i>осн. – кмоль · м⁻³</i> на CH ₂ -группу	<i>осн. – моль</i>	<i>осн. – моль</i> на CH ₂ -группу
Поли-2М5ВП	2.8±0.3	8.0	0.4±0.3	-19.7±0.1	-2.5±0.1
СПЛ-4	3.6±0.3	7.0	0.5±0.3	-20.4±0.1	-2.9±0.1
СПЛ-6	6.9±0.2	6.7	1.0±0.2	-21.9±0.1	-3.3±0.1

Абсолютные значения $\Delta_{ads}G^0_{298}$, в расчете на моль метиленовых (метильных) групп, для поли-2М5ВП и сополимера КК-2М5ВП больше таковых для низкомолекулярных неионогенных (~2.5 кДж/моль) и ионогенных (1.6÷1.7 кДж/моль) ПАВ.

Существенный выигрыш в стандартной свободной энергии адсорбции по сравнению с ПАВ может быть объяснен кооперативным характером адсорбции элементарных звеньев макромолекул полимеров на границе раздела фаз, в результате которого усиливается адсорбционная активность сегментов макромолекул.

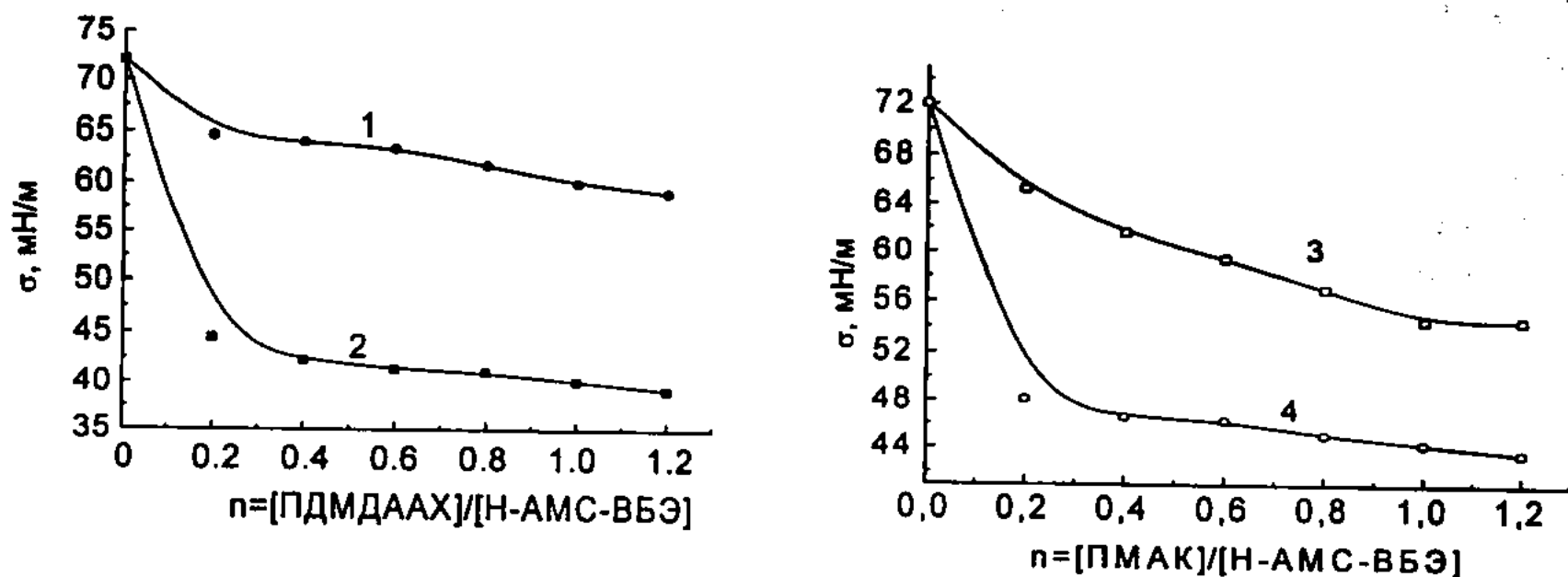
4 АДСОРБЦИЯ ИНТЕРПОЛИМЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ВОДА-ВОЗДУХ

Одним из перспективных методов регулирования поверхностных свойств и получения ВМПАВ с заданной поверхностной активностью могут служить интерполимерные реакции. В связи с этим установление общих закономерностей изменения поверхностных свойств полимеров в ходе интерполимерных реакций комплексообразования открывает широкие перспективы целенаправленного регулирования поверхностных свойств ВМПАВ.

4.1. Интерполимерные комплексы сополимера Н-АМС-ВБЭ с полиэлектролитами

На рисунке 6 показаны изотермы поверхностного натяжения водных растворов ПДМДААХ, ПМАК и их смесей с сополимером Н-АМС-ВБЭ. Как видно из рисунка в присутствии сополимера с ростом концентрации ПДМДААХ и ПМАК поверхностное натяжение растворителя снижается сильнее, чем в растворах индивидуальных полимеров. Из изотерм $\sigma=f(c)$ определены значения поверхностной активности по Ребиндеру и $\Delta_{ads}G^0_{298}$ для индивидуальных полимеров и их смесей (таблица 5). Из таблиц видно, что в растворах смесей полимеров g заметно выше, чем у каждого из отдельных полимеров (в расчете на моль вещества и метиленовых (метильных) групп). При этом обнаруживается уменьшение $\Delta_{ads}G^0_{298}$ полимеров и синергетическое увеличение поверхностной активности макромолекул в смесях, т.е.

$$g [\text{Н-АМС-ВБЭ+ПМАК(ПДМДААХ)}] > g (\text{Н-АМС-ВБЭ})+g (\text{ПМАК(ПДМДААХ)}).$$



[H-AMC-VBZ] = $5 \cdot 10^{-3}$ осново-моль/л; T=298 К.

Рисунок 6 – Изотермы поверхностного натяжения водных растворов ПДМДААХ (1), ПМАК (3) и их смесей с сополимером Н-АМС – ВБЭ (СПЛ-3) (2 и 4)

Таблица 5 – Физико-химические параметры адсорбционных слоев сополимера Н-АМС-ВБЭ (СПЛ-3), ПДМДААХ, ПМАК и их смесей на границе раздела вода-воздух при 298 К

Вещество	$g \cdot 10^{-3},$ $мН \cdot м^{-1}$	Число мети- лено- вых групп	$g \cdot 10^{-3},$ $мН \cdot м^{-1}$	$\Delta_{ads} G^0_{298},$ кДж	$\Delta_{ads} G^0_{298},$ кДж
	осн. – кмоль $\cdot м^{-3}$		осн. – кмоль $\cdot м^{-3}$ на CH_2 -группу	осн. – моль	осн. – моль на CH_2 -группу
ПДМДААХ	10.6 ± 0.3	8.0	1.3 ± 0.3	-23.0 ± 0.1	-2.9 ± 0.1
ПМАК	6.4 ± 0.3	3.0	2.1 ± 0.3	-21.7 ± 0.1	-7.2 ± 0.1
СПЛ-3	10.5 ± 0.2	6.0	1.8 ± 0.2	-22.9 ± 0.1	-3.8 ± 0.1
Поликом- плекс СПЛ-3 с ПМАК	21.3 ± 0.3	8.3	2.6 ± 0.3	-24.7 ± 0.1	-3.0 ± 0.1
Поликомпл- екс СПЛ-3 с ПДМДААХ	42.5 ± 0.3	12.0	3.5 ± 0.3	-26.4 ± 0.1	-2.2 ± 0.1

Изменение поверхностно-активных свойств макромолекул сополимера Н-АМС – ВБЭ в смеси с ПДМДААХ и ПМАК можно объяснить образованием поликомплексов (рисунки 2 и 3). Благодаря экранизации полярных функциональных групп полимеров при образовании поликомплексов за счет электростатических взаимодействий и возникновения водородных связей повышается гидрофобность макромолекул, что, в конечном итоге, приводит к изменению ГЛБ, а следовательно и росту поверхностной активности, и уменьшению стандартной свободной энергии адсорбции макромолекул. При этом следует отметить, что поверхностная активность поликомплекса Н-АМС-ВБЭ – ПДМДААХ значительно больше g поликомплекса Н-АМС-ВБЭ–ПМАК. Это может быть объяснено с точки зрения гидрофобности и конформации макромолекул полиэлектролитов в водных растворах.

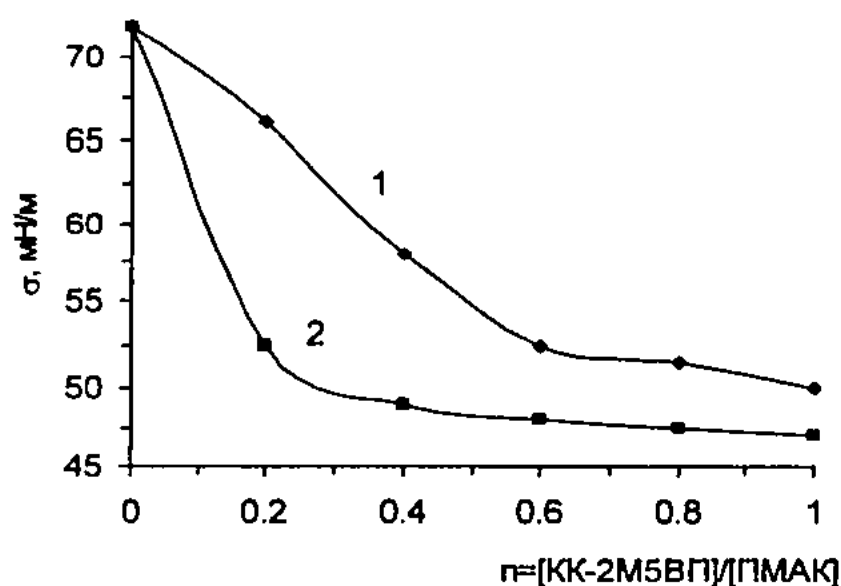
Мономерное звено ПДМДААХ в своем составе имеет 8 метиленовых (метиленых) групп, в то время как в составе мономерного звена ПМАК их всего 3. В водных растворах макромолекулы ПДМДААХ несут положительный заряд и сильно развернуты, а макромолекулы ПМАК в нейтральных и кислых водных растворах име-

ют компактную конформацию, стабилизированную внутримолекулярными водородными связями и гидрофобными взаимодействиями.

Следовательно, можно предположить, что относительно большая гидрофобность и более развернутая конформация макромолекул ПДМДААХ создают благоприятное условие для взаимодействия с макромолекулами сополимера и тем самым усилению поверхностной активности макромолекул, в результате экранизации полярных функциональных групп полимеров в ходе интерполимерных реакций комплексообразования.

4.2 Поликомплекс сополимера КК-2М5ВП с полиметакриловой кислотой

Из изотерм поверхностного натяжения (рисунок 7) рассчитаны значения поверхностной активности и стандартной свободной энергии адсорбции сополимера и его поликомплекса с ПМАК (таблица 6).



[ПМАК] = $5 \cdot 10^{-3}$ осново-моль/л.

Рисунок 7 - Изотермы поверхностного натяжения растворов сополимера КК-2М5ВП (СПЛ-6) в 0.01 н водном растворе HCl (1) и его смеси с ПМАК (2) при 298 К

Из таблицы следует, что интерполимерное комплексообразование с ПМАК приводит к повышению поверхностной активности и уменьшению стандартной свободной энергии адсорбции макромолекул полимеров, в расчете на моль мономерных звеньев. Однако если расчет вести на один моль метиленовых (метильных) групп, то обнаруживается некоторое снижение абсолютных значений g и $\Delta_{ads}G^{\circ}_{298}$ макромолекул полимеров в смесях по сравнению с соответствующими значениями для растворов индивидуальных полимеров.

Таблица 6 – Физико-химические параметры адсорбционных слоев сополимера КК-2М5ВП (СПЛ-6) и его поликомплекса с ПМАК на границе раздела вода-воздух при 298 К

Вещество	$g \cdot 10^{-3},$ $мН \cdot м^{-1}$	Число метиленовых групп	$g \cdot 10^{-3},$ $мН \cdot м^{-1}$	$\Delta_{ads}G^{\circ}_{298},$ $кДж$	$\Delta_{ads}G^{\circ}_{298},$ $кДж$
	осн. – $кмоль \cdot м^{-3}$		осн. – $кмоль \cdot м^{-3}$ на CH_2 -группу	осн. – моль	осн. – моль на CH_2 -группу
СПЛ-6	6.9 ± 0.3	6.7	1.0 ± 0.3	-21.9 ± 0.1	-3.3 ± 0.1
ПМАК	6.4 ± 0.3	3.0	2.1 ± 0.3	-21.7 ± 0.1	-7.2 ± 0.1
Поликомплекс СПЛ-6 с ПМАК	10.0 ± 0.4	16.5	0.6 ± 0.4	-22.8 ± 0.1	-1.4 ± 0.1

Рост поверхностной активности и уменьшение $\Delta_{ads}G^{\circ}_{298}$ макромолекул сополимера КК-2М5ВП при добавлении в его раствор поликислоты является результатом

взаимодействия полимеров между собой. В результате этого растут гидрофобность и поверхностная активность, уменьшается $\Delta_{\text{ads}}G^{\circ}_{298}$ макромолекул.

4.3 Интерполимерные комплексы поликислот с водорастворимыми полимерами

При исследовании влияния комплексообразования поликарбоновых кислот (ПАК и ПМАК) с поли-N-винилпирролидоном (ПВП) и полиакриламидом (ПАА) установлен рост γ макромолекул и уменьшение $\Delta_{\text{ads}}G^{\circ}_{298}$ формирования адсорбционного слоя на границе раздела вода-воздух в расчете на моль мономерных звеньев полимеров (таблица 7).

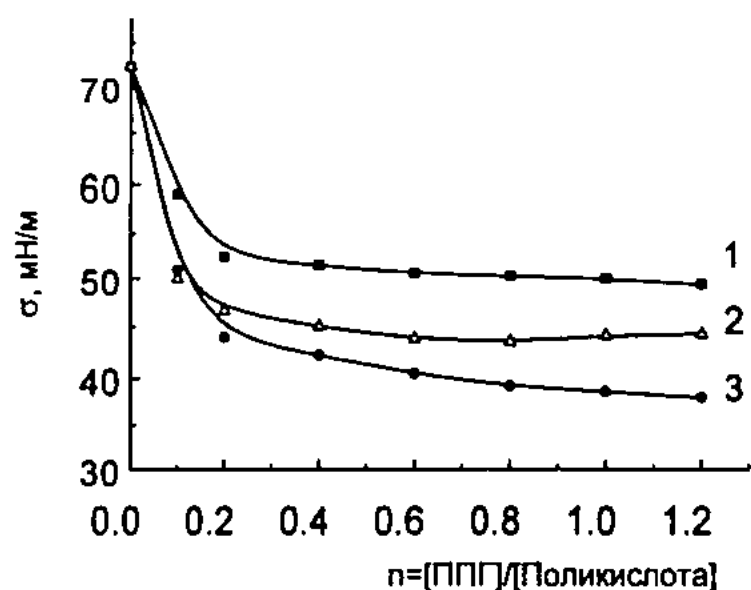
Таблица 7 – Физико-химические параметры адсорбционных слоев полимеров и комплексов поликислот с ПВП и ПАА при 293 и 298 К

Вещество	$g \cdot 10^{-3},$ $мН \cdot м^{-1}$	Число метиленовых групп,	$g \cdot 10^{-3},$ $мН \cdot м^{-1}$	$\Delta_{\text{ads}}G^{\circ}_{298},$ кДж	$\Delta_{\text{ads}}G^{\circ}_{298},$ кДж
	<i>осн. – кмоль · м⁻³</i>		<i>осн. – кмоль · м⁻³ на CH₂-группу</i>	<i>осн. – моль</i>	<i>осн. – моль на CH₂- группу</i>
ПВП	6.7±0.2	5.0	1.3±0.2	-21.8±0.1	-4.4±0.1
ПМАК	2.5±0.2	3.0	0.8±0.2	-19.4±0.1	-6.5±0.1
ПАА	2.5±0.1	2.0	1.3±0.1	-19.1±0.1	-9.6±0.1
ПАК	6.7±0.2	2.0	3.4±0.2	-21.8±0.1	-10.9±0.1
Поликомплекс ПМАК - ПВП	13.4±0.3	8.0	1.7±0.3	-23.5±0.1	-2.9±0.1
Поликомплекс ПАК - ПВП	26.8±0.4	7.0	3.8±0.4	-25.3±0.1	-3.6±0.1
Поликомплекс ПАК - ПАА	12.7±0.3	4.0	3.2±0.3	-23.0±0.1	-5.8±0.1
Поликомплекс ПМАК - ПАА	5.9±0.2	5.0	1.2±0.2	-21.2±0.1	-4.2±0.1

Определены при 293 К.

Поверхностная активность поликомплексов уменьшается в ряду: ПАК-ПВП > ПАК-ПАА > ПМАК-ПВП > ПМАК > ПАА. При этом наблюдается синергетическое увеличение поверхностной активности полимеров в ходе интерполимерного комплексообразования. Большая поверхностная активность поликомплекса поликислота-ПВП по сравнению с поликомплексом поликислота-ПАА может быть объяснена тем, что гидрофобность ПВП (число метиленовых групп 5) в несколько раз больше гидрофобности ПАА (число метиленовых групп 2). Следует отметить, что поверхностная активность поликомплексов ПМАК с ПВП, ПАА и ППГ меньше, чем у поликомплексов ПАК с названными полимерами соответственно. Это, по всей видимости, связано со специфической компактной конформацией макромолекул ПМАК, стабилизированной внутримолекулярными водородными связями и гидрофобными взаимодействиями, что ограничивает доступ к карбоксильным группам. Это предположение подтверждается относительно большим (в 2÷3 раза) значением степени связывания ПАК с ПАА, по сравнению со степенью связывания ПМАК с ПАА. Более того, степень связывания ПАК с ПВП в 8÷9 раз превышает степень связывания ПМАК с ПВП.

Поликомплекс поликислота-полипропиленгликоль (ППГ). Интерес к реакциям комплексообразования с участием ППГ обусловлен особым поведением данного полиэфира в таких реакциях. В данной работе изучено комплексообразование ППГ с поликислотами и его влияние на поверхностные свойства полимеров. Из изотерм поверхностного натяжения водных растворов ППГ и его смесей с ПАК и ПМАК (рисунок 8) рассчитаны g и $\Delta_{\text{ads}}G^{\circ}_{298}$ ППГ и его смесей с поликислотами (таблица 8).



В смеси [поликислота] = $5 \cdot 10^{-3}$ осново-моль/л.
 $M_n(\text{ПАК}) = 1.5 \cdot 10^5$, $M_n(\text{ПМАК}) = 3.0 \cdot 10^5$ и
 $M(\text{ППГ}) = 1.2 \cdot 10^3$

Рисунок 8 – Изотермы поверхностного натяжения водных растворов ППГ (1) и его смесей с ПМАК (2) и ПАК (3) при 298 К

Таблица 8 – Физико-химические параметры адсорбционных слоев ППГ и его смесей с поликислотами на границе раздела вода-воздух. $M_n(\text{ПАК}) = 1.5 \cdot 10^5$, $M_n(\text{ПМАК}) = 3.0 \cdot 10^5$ и $M(\text{ППГ}) = 1.2 \cdot 10^3$. $T = 298$ К

Вещество	$g \cdot 10^{-3}$, $\text{мН} \cdot \text{м}^{-1}$	Число метиленовых групп	$g \cdot 10^{-3}$, $\text{мН} \cdot \text{м}^{-1}$	$\Delta_{\text{ads}}G^{\circ}_{298}$, кДж	$\Delta_{\text{ads}}G^{\circ}_{298}$, кДж
	осн. – кмоль $\cdot \text{м}^{-3}$		осн. – кмоль $\cdot \text{м}^{-3}$ на CH_2 -группу	осн. – моль	осн. – моль на CH_2 -группу
ППГ	23.0 ± 0.2	3.0	7.7 ± 0.2	-24.9 ± 0.1	-8.3 ± 0.1
ПМАК	6.4 ± 0.2	3.0	2.1 ± 0.2	-21.7 ± 0.1	-7.2 ± 0.1
ПАК	6.7 ± 0.3	2.0	3.4 ± 0.3	-21.8 ± 0.1	-10.9 ± 0.1
Поликомплекс ПМАК-ППГ	47.2 ± 0.3	6.0	7.9 ± 0.3	-26.7 ± 0.1	-4.5 ± 0.1
Поликомплекс ПАК-ППГ	68.2 ± 0.4	5.0	13.6 ± 0.4	-27.6 ± 0.1	-5.5 ± 0.1

Из таблицы следует, что в растворах смесей ППГ с поликислотами наблюдается синергетическое увеличение g и уменьшение $\Delta_{\text{ads}}G^{\circ}_{298}$ макромолекул полимеров. Методами вискозиметрического, потенциометрического и турбидиметрического титрования было установлено, что комплексообразование в системе поликислота-ППГ происходит благодаря гидрофобным взаимодействиям между углеводородными группами поликислоты и ППГ. При этом поликомплекс имеет состав, близкий к эквимольному: $[\text{ППГ}]:[\text{поликислота}] = 1:(1.1 \div 1.2)$. Это является основным отличием данной системы от системы поликислота-полиэтиленгликоль (ПЭГ), где комплексообразование осуществляется в результате наличия водородных связей между атомами кислорода ПЭГ и карбоксильными группами поликислоты и гидрофобных взаимодействий между углеводородными группами полимеров. Сравнение значений поверхностной активности комплексов поликислот с ППГ и ПЭГ показало, что нали-

чие метильной группы в составе ППГ обеспечивает большую поверхностную активность его поликомплексов по сравнению с поликомплексами поликислота-ПЭГ.

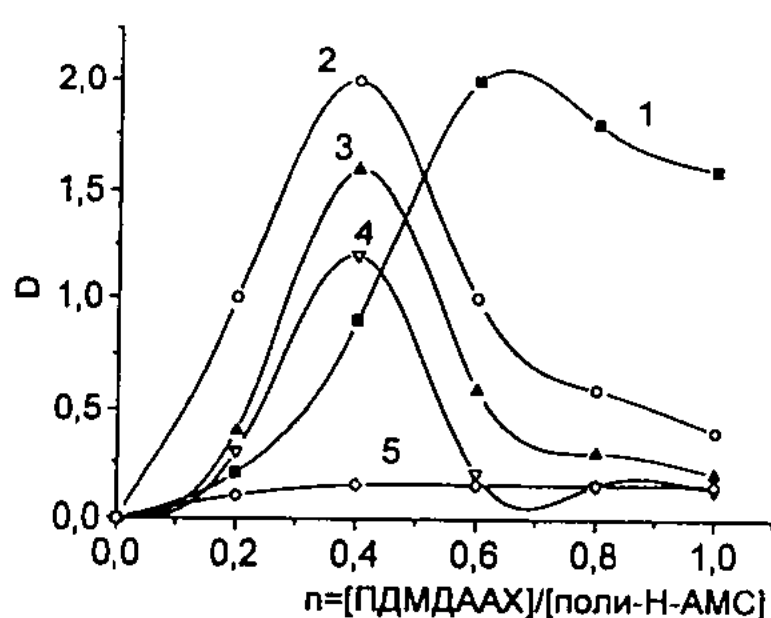
Таким образом, можно сделать следующее заключение: в ходе интерполимерных реакций комплексообразования образуются более поверхностно-активные (по сравнению с индивидуальными полимерами) макромолекулы. Однако, как показывают данные g и $\Delta_{ads}G^0_{298}$ в расчете на моль метиленовых групп мономерных звеньев, чрезмерное усиление внутри- и межмакромолекулярных гидрофобных взаимодействий и вследствие этого образование компактной структуры в ходе реакций комплексообразования несколько ограничивает переориентацию сегментов (разворачивание) макромолекул поликомплексов по полярности на границе раздела фаз. По этой причине макромолекулы поликомплексов не могут полностью проявлять поверхностно-активные свойства на границе раздела вода-воздух.

5 ВЛИЯНИЕ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ НА СВОЙСТВА ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫХ КОМПЛЕКСОВ

На физико-химические свойства полиэлектролитных комплексов (ПЭК) существенное влияние оказывают электролиты. Кроме того, в промышленности многие технологические процессы, протекающие с участием ВМПАВ, осуществляются в солевых растворах. В связи с этим изучено влияния низкомолекулярных электролитов на физико-химические и поверхностные свойства ПЭК является актуальным.

5.1 Интерполимерные комплексы поли-2-акриламидо-2-метилпропансульфоновой кислоты с ПДМДААХ

Исследование влияния минеральных солей ($NaCl$, $CaCl_2$ и $AlCl_3$) на адсорбцию макромолекул из смеси поли-2-акриламидо-2-метилпропансульфоновой кислоты (поли-Н-АМС) с ПДМДААХ на границе раздела вода-воздух показало, что хлорид натрия повышает поверхностную активность и уменьшает стандартную свободную энергию адсорбции макромолекул ПЭК. Это обусловлено улучшением растворимости макромолекул ПЭК (рисунок 9) благодаря диссоциации не вступивших в реакции образования солевых связей сульфонатных групп поли-Н-АМС, что, в свою очередь, способствует образованию клубков нестехиометричного ПЭК (н-ПЭК) с более гибкой структурой.



$C(NaCl, \text{ моль/л})$: 2 – 0,025;
3 – 0,05; 4 – 0,1 и 5 – 0,2;
 $[поли-Н-АМС] = 5 \cdot 10^{-3}$ осново-
моль/л; $T = 298 \text{ К}$.

Рисунок 9 - Зависимость оптической плотности водного раствора поли-Н-АМС от относительной концентрации ПДМДААХ в отсутствии (1) и в присутствии $NaCl$ (2-5)

Образование клубков макромолекул н-ПЭК с более гибкой структурой обеспечивает максимальную переориентацию отдельных сегментов макроцепи по поляр-

ности на границе раздела фаз. В результате этого увеличивается поверхностная активность макромолекул ПЭК. Наоборот, в присутствии CaCl_2 (или AlCl_3) в растворах смесей полиэлектролитов обнаруживается разрушение ПЭК поли-Н-АМС-ПДМДААХ ввиду того, что катионы Ca^{2+} и Al^{3+} сильнее связываются с сульфат-анионами по сравнению с ионами Na^+ . В результате этого резко уменьшается концентрация сульфат-анионов в растворе сополимера.

5.2 Поверхностные свойства полиэлектролитного комплекса ПМАК - ПДМДААХ

Значения поверхностной активности, рассчитанные из изотерм поверхностного натяжения водно-солевых растворов ПДМДААХ и его смесей с ПМАК и $\Delta_{\text{ads}}G^0_{298}$ на границе раздела вода-воздух показывают, что рост концентрации электролита способствует снижению σ воды (рисунок 10, кривые 1-3), увеличению поверхностной активности макромолекул и снижению стандартной свободной энергии адсорбции. Изменение свойств смесей макромолекул на границе раздела фаз может быть объяснено изменением состава и растворимости образующегося ПЭК, о чем свидетельствуют данные оптической плотности растворов (рисунок 10, кривые 4-6).

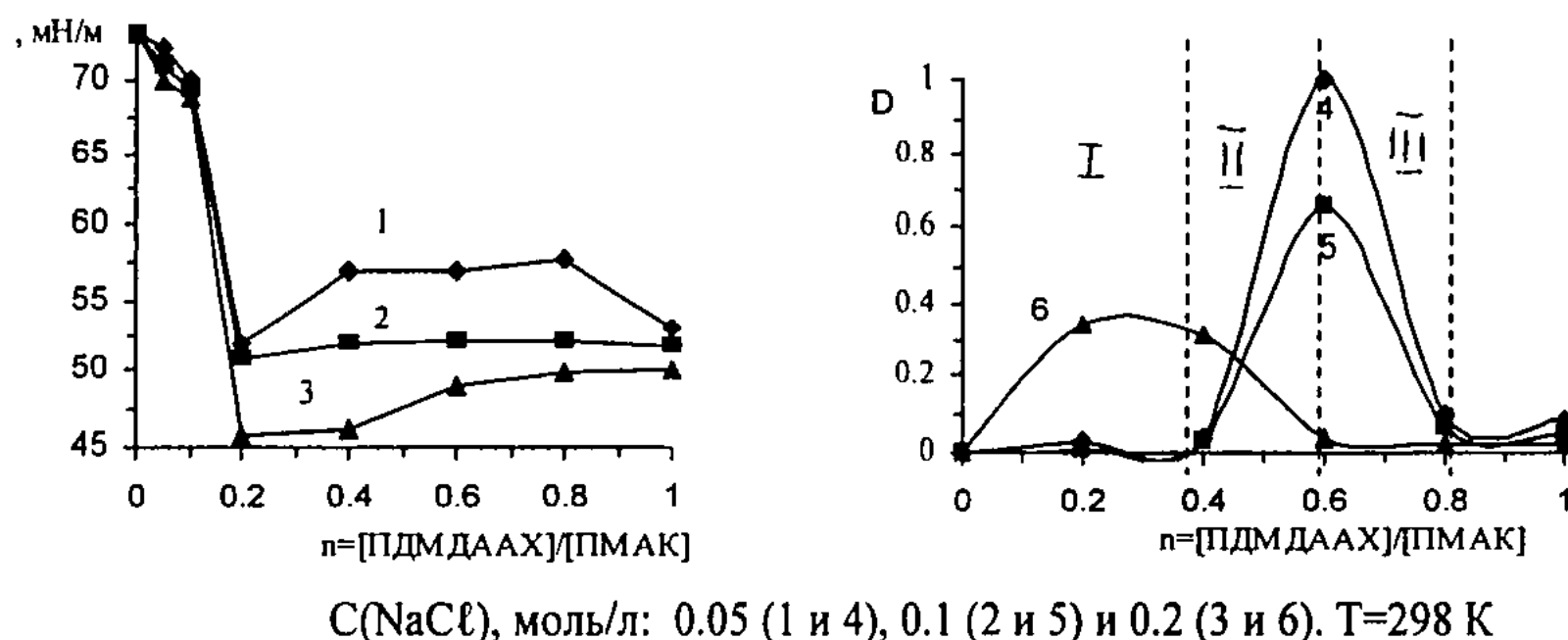


Рисунок 10 - Изотермы поверхностного натяжения (1-3) и оптической плотности (4-6) водных растворов смеси ПМАК с ПДМДААХ при различной концентрации NaCl

Кривые изменения оптической плотности смеси полиэлектролитов в присутствии $0.05 \div 0.10$ моль/л NaCl , можно условно разделить на три области. В области I ($n=[\text{ПДМДААХ}]/[\text{ПМАК}] < 0.4$) образуется водорастворимый н-ПЭК. В области II ($0.4 < n \leq 0.6$) наблюдается резкое увеличение оптической плотности, свидетельствующее о фазовом разделении в системе. Дальнейшее увеличение концентрации ПДМДААХ (область III) приводит к резкому падению оптической плотности, и при $n=[\text{ПДМДААХ}]/[\text{ПМАК}]=0.8$ система становится практически прозрачной. Помутнение водно-солевых растворов ПК в области II свидетельствует об образовании агрегатов частиц с-ПЭК. Снижение D растворов в области III обусловлено выпадением в осадок частиц с-ПЭК. В присутствии 0.2 моль/л NaCl (рисунок 10, кривая 6) начальная гомогенная область отсутствует. Добавление даже незначительного количества ПДМДААХ в раствор поликислоты сопровождается повышением оптической плотности системы. При этом увеличение D происходит до $n=0.3$, а затем она падает, достигая своего минимального значения при $n=0.6$.

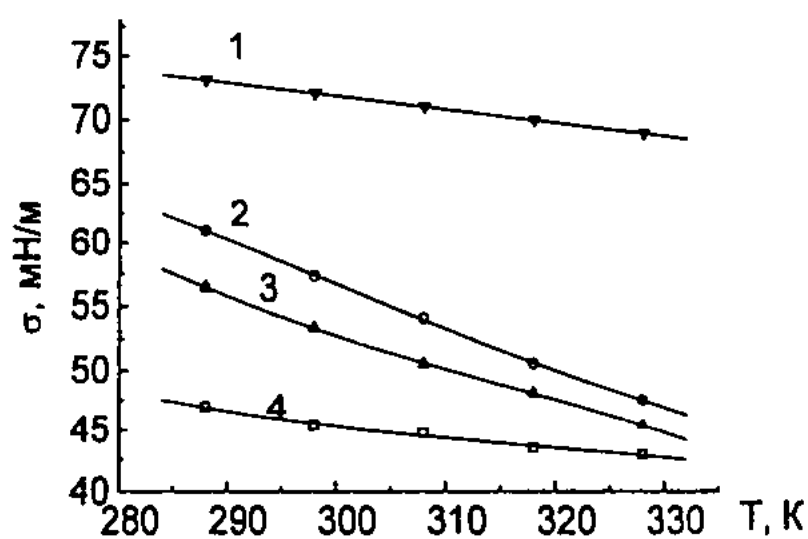
Как видно из рисунков, образование частиц с-ПЭК происходит в смесях полиэлектролитов неэквивимольного состава, т.е. когда $n = [\text{ПДМДААХ}]/[\text{ПМАК}] < 1.0$. Следовательно, можно предположить, что после выпадения в осадок частиц с-ПЭК в верхней части раствора могут присутствовать либо макромолекулы ПМАК, не участвовавшие в комплексообразовании, либо частицы н-ПЭК. Однако сравнение изотерм поверхностного натяжения растворов смесей данных полиэлектролитов показывает, что значение поверхностного натяжения смеси в области образования с-ПЭК (в интервале $n = 0.4 \div 0.8$) намного ниже значения σ растворов отдельных ПМАК и ПДМДААХ. Это дает основание предположить, что в области II в верхней части раствора (над осадком с-ПЭК) присутствуют частицы н-ПЭК, которые обладают определенной поверхностной активностью. При этом поверхностная активность частиц н-ПЭК в свою очередь зависит от концентрации присутствующего электролита в растворе: с ростом концентрации NaCl наблюдается увеличение g частиц н-ПЭК, что может быть объяснено экранирующим отрицательные заряды макромолекул ПЭК действием ионов натрия.

6 РАСЧЕТ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ АДсорбЦИОННЫХ СЛОЕВ ПОЛИМЕРОВ И ПОЛИКОМПЛЕКСОВ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ВОДА-ВОЗДУХ

Исследование влияния температуры на поверхностное натяжение водных растворов полимеров и поликомплексов позволит выяснить роль гидрофобных взаимодействий в формировании адсорбционных слоев на границе раздела фаз. На рисунке 11 представлены изобары $\sigma = f(T)$ водных растворов сополимера Н-АМС-ВБЭ и его смесей с ПМАК и ПДМДААХ. Из прямолинейных участков зависимостей $\sigma = f(T)$ водных растворов согласно уравнению Гиббса-Гельмгольца

$$U_s = \sigma - T \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_p, \quad (4)$$

рассчитаны значения удельной поверхностной энтропии ($S_s = -(\partial \sigma / \partial T)_p$) и полной поверхностной энергии (U_s) сополимера Н-АМС и поликомплексов (таблица 9).



$n = [\text{ПЭ}]/[\text{Н-АМС-ВБЭ}] = 1.0;$
 $[\text{Н-АМС-ВБЭ}] = 5 \cdot 10^{-3}$ осново-моль/л

Рисунок 11 – Температурные зависимости поверхностного натяжения воды (1), водных растворов сополимера Н-АМС-ВБЭ (СПЛ-3) (2) и его смесей с ПДМДААХ (3) и ПМАК (4)

(Индекс s означает отнесение потенциалов к единице площади поверхности.) Из общего количества энтропии, согласно постулату И. Пригожина, рассчитаны значения энтропии, обусловленной теплообменом с окружающей средой ($S_{s(e)}$) (перенос энтропии) и адсорбцией макромолекул на границе раздела вода-воздух $S_{s(i)}$ (производство энтропии).

Таблица 9 - Энергетические параметры поверхностей воды, водных растворов сополимера Н-АМС-ВБЭ и поликомплексов при 298 К

Вещество	$S_s,$ $\frac{\text{мДж}}{\text{м}^2 \cdot \text{К}}$	$S_{s(e)},$ $\frac{\text{мДж}}{\text{м}^2 \cdot \text{К}}$	$S_{s(i)},$ $\frac{\text{мДж}}{\text{м}^2 \cdot \text{К}}$	$U_s,$ $\frac{\text{мДж}}{\text{м}^2}$	$\sigma,$ $\frac{\text{мДж}}{\text{м}^2}$	$T \cdot S_s,$ $\frac{\text{мДж}}{\text{м}^2}$
H ₂ O	0.15	0.15	-	118.2	72.0	46.2
Сополимер СПЛ-3	0.34	0.15	0.19	158.6	57.3	101.3
Поликомплекс СПЛ-3-ПМАК	0.20	0.15	0.05	105.0	45.4	59.6
Поликомплекс СПЛ-3-ПДМДААХ	0.27	0.15	0.12	133.9	53.4	80.5
Поликомплекс ПАК-ПВП	0.21	0.15	0.07	118.5	55.6	62.9
Поликомплекс ПМАК-ПВП	0.28	0.15	0.13	148.5	64.1	84.4

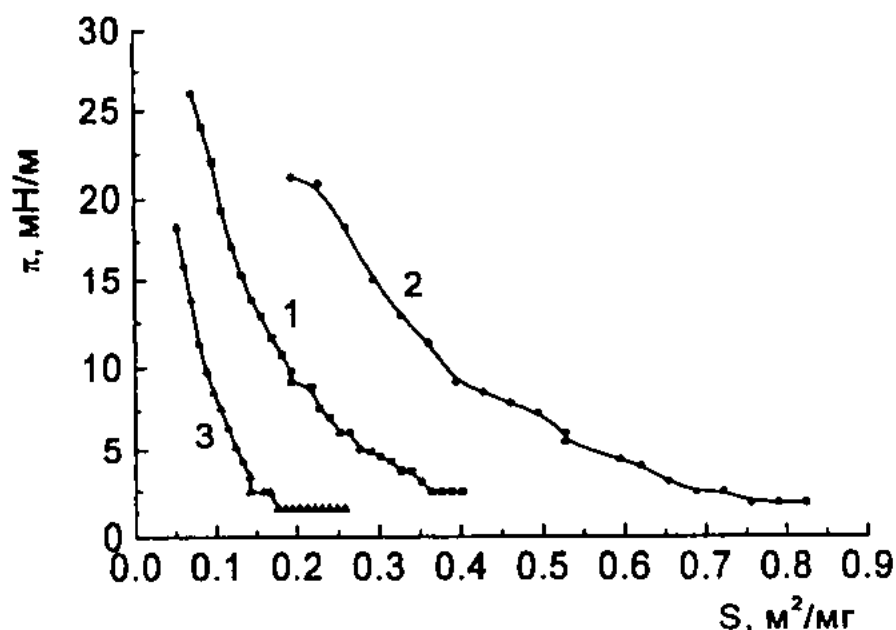
Показано, что вклад $S_{s(i)}$ в общую энтропию системы составляет 25÷55 %. Из таблицы 9 следует, что растворение сополимера и поликомплексов в воде приводит к увеличению энтропии образования межфазных слоев. По сравнению с водой в водных растворах сополимера Н-АМС-ВБЭ и поликомплексов значительный вклад (более половины) в полную поверхностную энергию вносит энтропийная составляющая, что указывает на значительную роль гидрофобных взаимодействий при формировании адсорбционных слоев сополимера и поликомплексов на границе раздела вода-воздух. Это согласуется с известным представлением о том, что движущей силой адсорбции макромолекул полимеров и поликомплексов является, в основном, разрушение структуры воды при переносе углеводородных радикалов, находящихся в воде, на межфазную поверхность.

7 ПОВЕРХНОСТНОЕ ДАВЛЕНИЕ НАНЕСЕННЫХ СЛОЕВ ИНТЕРПОЛИМЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ

С целью получения дополнительных информации о влиянии интерполимерного комплексообразования на конформацию макромолекул в адсорбционном слое и на физико-химические свойства поверхностных слоев исследовано поверхностное давление нанесенных на поверхность воды слоев сополимера Н-АМС-ВБЭ, поликислот, ПВП, ПДМДААХ и их смесей, а также влияние на них различных факторов (исходной поверхностной концентрации полимеров, рН подложки и концентрации электролита (NaCl) в подложке). Показано, что комплексообразование в системах сополимер Н-АМС-ВБЭ-ПДМДААХ и поликислота-ПВП сопровождается образованием частиц ПЭК с компактной конформацией, благодаря чему наблюдается уменьшение площади, занимаемой макромолекулами в поверхностном слое и повышение модуля упругости поверхностных слоев полимеров (рисунок 12). При этом на конформацию макромолекул полиэлектролитов и поликомплексов и на физико-химические параметры их поверхностных слоев существенное влияние оказывают исходная поверхностная концентрация вещества, рН и присутствие электролита в подложке.

В зависимости от степени сжатия (площади растекания) слоя могут образоваться жидко-расширенные и жидко-конденсированные поверхностные слои. С ростом рН подложки в интервале 2.5÷9.0 наблюдается расширение поверхностного слоя сополимера Н-АМС-ВБЭ и сжатие поверхностного слоя смеси сополимера Н-АМС-ВБЭ с ПДМДААХ. Расширение поверхностного слоя сополимера может быть

объяснено возрастанием степени ионизации сульфоновых групп в его составе в щелочной области, в результате чего увеличивается плотность отрицательных зарядов вдоль макроцепи сополимера. Это приводит к усилению электростатического отталкивания между сегментами сополимера Н-АМС-ВБЭ в поверхностном слое, и тем самым к увеличению площади, занимаемой одним мономерным звеном сополимера в поверхностном слое.



$$n = [\text{ПДМДААХ}] / [\text{Н-АМС-ВБЭ}] = 0.4;$$

$$pH = 9; T = 293 \text{ K}$$

Рисунок 12 - Зависимость поверхностного давления нанесенных слоев сополимера Н-АМС-ВБЭ (1), ПДМДААХ (2) и их смесей (3) от площади растекания

В то же время увеличение степени ионизации сульфоновых групп сополимера Н-АМС-ВБЭ в щелочной области усиливает комплексообразование между макромолекулами сополимера и ПДМДААХ в смеси за счет электростатических сил притяжения. Благодаря этому растет количество солевых связей между аммониевыми группами ПДМДААХ и сульфоновыми группами сополимера. Это в конечном итоге приводит к компактизации макромолекул и тем самым к уменьшению площади, занимаемой макромолекулой ПЭК в поверхностном слое. Компактная структура в свою очередь обеспечивает рост модуля упругости и «эффективной» поверхностной активности макромолекул, а также уменьшение сжимаемости поверхностных слоев.

Добавление электролита (NaCl) в водную подложку вызывает сжатие поверхностного слоя сополимера, расширение поверхностного слоя смеси сополимера Н-АМС-ВБЭ с ПДМДААХ и увеличение «эффективной» поверхностной активности макромолекул. Изменение физико-химических параметров монослоев сополимера Н-АМС-ВБЭ в присутствии электролита может быть объяснено экранизацией сульфоновых групп сополимера противоионами Na^+ . В результате этого повышается гидрофобность полимеров, что в конечном итоге приводит к компактизации макромолекул и уменьшению площади, занимаемой ими в поверхностном слое. Расширение поверхностного слоя неэквивалентных смесей указанных полиэлектролитов в присутствии электролита в подложке, по-всей видимости, обусловлено образованием ПЭК нестехиометричного состава (н-ПЭК). н-ПЭК по сравнению с ПЭК стехиометричного состава (с-ПЭК), обладает более развернутой конформацией, благодаря наличию в своем составе свободных сульфоновых групп, не вступивших в реакции образования солевых связей с ПДМДААХ. В результате этого увеличиваются площадь, занимаемая макромолекулой в поверхностном слое, и «эффективная поверхностная активность». Образование н-ПЭК вызывает уменьшение сжимаемости и модуля упругости поверхностного слоя ПЭК, вследствие роста сил отталкивания между макромолекулами поликомплекса. А компактная конформация макромолекул с-ПЭК обеспечивает относительно меньшую площадь, занимаемую единицей массы вещества, и низкую «эффективную» поверхностную активность макромолекул ПЭК.

8 ПУТИ ПРАКТИЧЕСКОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ РАБОТЫ

8.1 Флокуляция частиц гидрозоля $\text{Fe}(\text{OH})_3$ сополимером Н-АМС-ВБЭ

В лабораторных условиях сополимер Н-АМС-ВБЭ испытан в качестве флокулянта для очистки воды от коллоидных частиц $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Показано, что применение сополимера позволяет увеличить степень очистки воды до 95% при совсем небольшом расходе этого реагента (0.06 г/л гидрозоля) по сравнению с известными способами, где на очистку 1 л гидрозоля $\text{Fe}(\text{OH})_3$ расходуется 7.20 г ацетата натрия или 0.21 г негидролизованного ПАА при степени очистки 85 и 89 % соответственно. Высокое флокулирующее действие сополимера Н-АМС-ВБЭ обусловлено оптимальным дифильным строением его макромолекул. Путем расчета установлено, что флокуляция частиц происходит по мостичному механизму. Предлагаемый способ очистки воды от коллоидных частиц $\text{Fe}(\text{OH})_3$ защищен предпатентом РК.

8.2 Очистка промышленных стоков флотационного обогащения интерполимерными комплексами

Интерполимерный комплекс сополимера Н-АМС-ВБЭ (СПЛ-3) с ПДМДААХ в качестве флокулянта для очистки сточных вод испытан в лабораторных условиях. Объектом исследования служила сточная вода, загрязненная хвостами процесса пенного флотационного обогащения полиметаллической руды Артемовского месторождения. Установлено, что добавление в суспензию поочередно эквимольных количеств ПДМДААХ (0.035 г/л) и Н-АМС-ВБЭ (0.038 г/л) приводит к ускорению процесса осаждения частиц суспензии примерно, в 2 раза (время для полного осаждения частиц уменьшается от 50 до 25 минут). Предлагаемый способ очистки сточных вод подтвержден Актом укрупненнолабораторных испытаний, проведенных в лаборатории Кентауской обогатительной фабрики ТОО «Шалкияцинк ЛТД».

Другой интерполимерный комплекс: негидролизованный ПАА-ПМАК испытан в качестве флокулянта для очистки сточной воды, загрязненной хвостами пенного флотационного обогащения полиметаллической руды Белоусовского месторождения. Установлено, что применение поликомплекса ПМАК с ПАА в качестве флокулянта для очистки стоков позволяет увеличить степень очистки воды на 11 % по сравнению с известным способом, где очистка осуществляется применением одного ПАА, и достичь 93 мас. %. Максимальная степень очистки достигается при эквимольном соотношении полимеров в смеси ($c(\text{ПАА})=5.8$ г/т и $c(\text{ПМАК})=7.0$ г/т).

8.3 Очистка сточных вод от биологических отходов

Путем применения ПДМДААХ, его комплексов с поликислотами (ПАК и ПМАК) и поликомплекса сополимера КК-2М5ВП с ПАК разработаны способы очистки воды от биологических отходов животных и птиц. Показано, что разработанный способ позволяет увеличить степень очистки воды на 2÷7 %, значительно снизить расход реагентов, в 4÷5 раз сократить длительность процесса очистки, по сравнению с известным способом, где на очистку 1 м³ жидкого навоза расходуется 3÷8 л формалина и 10÷30 кг дефеката (отход сахарного производства), а длительность процесса составляет примерно 5 часов. Предлагаемые способы очистки сточных вод